

NOVA ACTA LEOPOLDINA

Abhandlungen der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina

Im Auftrage des Präsidiums herausgegeben von

JOACHIM-HERMANN SCHARF

Director Ephemeridum der Akademie

NEUE FOLGE

NUMMER 264

BAND 59

Leopoldina-Symposion Chemie der Hauptgruppenelemente — Stand und Erwartung

9. bis 12. Oktober 1985 in Halle (Saale)

Wissenschaftliche Vorbereitung:

Gerhard FRITZ (Karlsruhe), Mitglied der Akademie

Rudolf HOPPE (Gießen), Mitglied des Senates der Akademie

Kurt ISSLEIB (Halle), Mitglied des Senates der Akademie

Redaktion: Gerhard Fritz
Rudolf Hoppe
Kurt Issleib

Die Zeitschrift erscheint im Kommissionsverlag Johann Ambrosius Barth,
DDR-7010 Leipzig, Postschließfach 109, Telefon 7 01 31.
Jedes Heft ist einzeln käuflich!

Lizenzträger: Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina Halle (Saale)
Chefredakteur und Herausgeber: Prof. Dr. Dr. Dr. h.c. *J.-H. Scharf*, DDR-4010 Halle (Saale),
Postschließfach 302

Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1393 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates
der DDR
Printed in the Federal Republic of Germany
Gesamtherstellung: Johannes Illig, Göppingen

Niederwertige Elemente und Metalle als Molekülbausteine

M. Veith

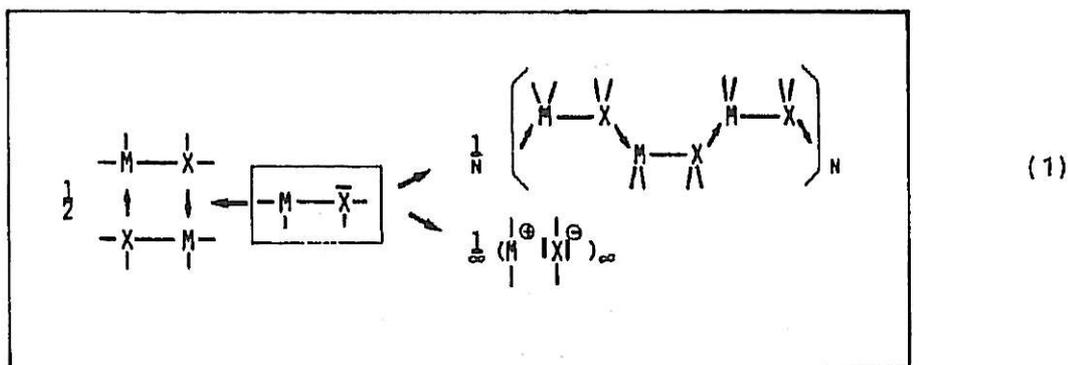
Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken, BRD

SUMMARY

Electropositive elements of main group I-III and low-valent elements of group III and IV bonded to nitrogen, oxygen or the halogenes can be used as components of inorganic molecules. These M-X species (M = metal, X = non metal) are peculiar in the sense that they combine an electron deficient and electron rich center in the same molecule. Synthetic as well as structural consequences rely on this special property.

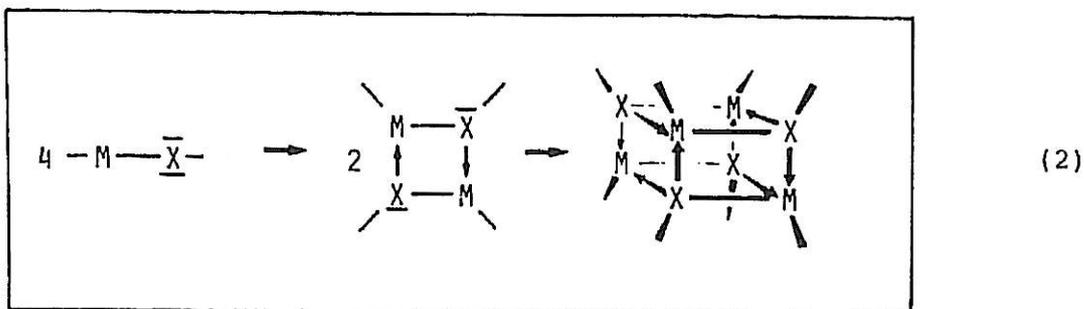
EINLEITUNG

Bindet man ein Hauptgruppenmetall M an ein Element X, das über ein nicht-bindendes Elektronenpaar verfügt, und sorgt durch die Anzahl der Substituenten dafür, daß das Metallatom koordinativ nicht abgesättigt ist, so bieten sich mehrere Möglichkeiten der Stabilisierung an (Formelschema (1)). Neben einer intramolekularen Wechselwirkung, die die Ausbildung einer polaren π -Bindung zur Folge hätte, muß man vor allem intermolekulare Lewis-Säure-Base-Reaktionen diskutieren, die zu Polymeren, Oligomeren oder Dimeren führen sollten. Es ist auch denkbar, daß sich die polare M-X Bindung soweit verschiebt, daß Ionen resultieren,



die Bestandteile eines festen kristallinen Körpers darstellen. Die Erfahrungen der anorganischen Molekülchemie der letzten fünfundzwanzig Jahre lehren, daß voluminöse, sterisch anspruchsvolle Liganden an den

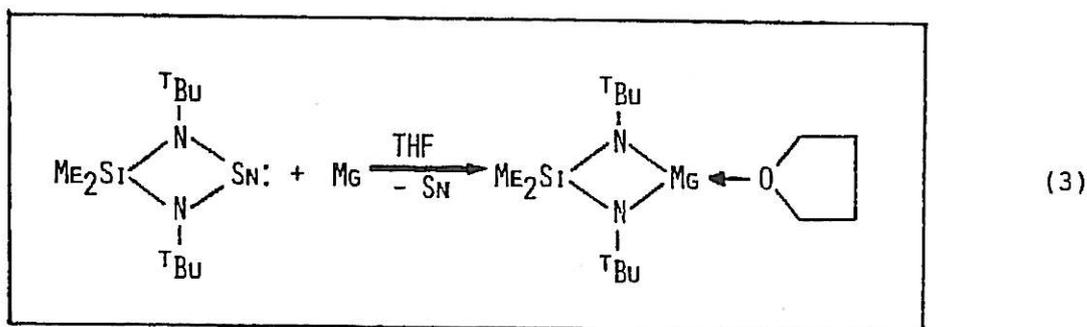
Atomen M und X sowohl eine Polymerisation als auch ein Auseinanderbrechen der M-X-Bindung in Ionen (Käfigeffekt) verhindern können. Will man also Verbindungen mit polaren M-X-Bindungen der Molekülchemie zugänglich machen, so ist die richtige Auswahl von Liganden von entscheidender Bedeutung. Im Schema (2) ist gezeigt, daß sehr nieder koordinierte Metalle natürlich mehrere intermolekulare Säure-Base-Bindungen betätigen können und somit im Falle sterisch anspruchsvoller Substituenten zu polycyclischen, dreidimensionalen Baueinheiten abreagieren.



Im folgenden soll an ausgesuchten Beispielen gezeigt werden, welche strukturellen und synthetischen Konsequenzen sich durch die Wahl des Metallatoms ergeben.

MG, AL UND GA ALS BESTANDTEILE VON MOLEKÜLEN

Im Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan [1] lassen sich die beiden Wasserstoffatome einfach durch die niederwertigen Elemente Ge(II), Sn(II) und Pb(II) [2,3] austauschen. Die Zinnverbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$, die über eine große Reaktionsvielfalt verfügt [4], kann als Ausgangsstufe für eine Magnesiumverbindung verwendet werden, in der (wie in Gleichung (3) wiedergegeben) das Magnesiumatom an zwei Stickstoffatome und koordinativ an das Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans gebunden ist.



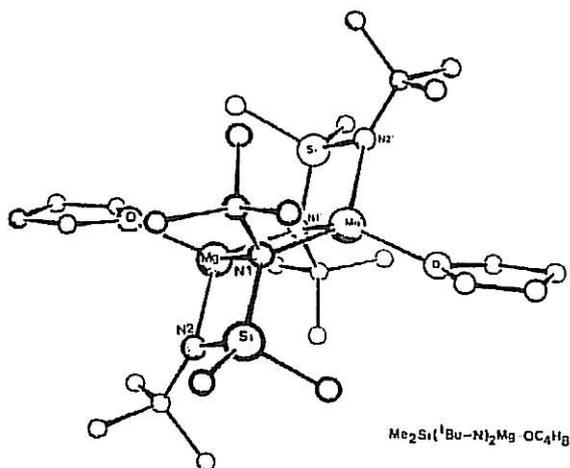
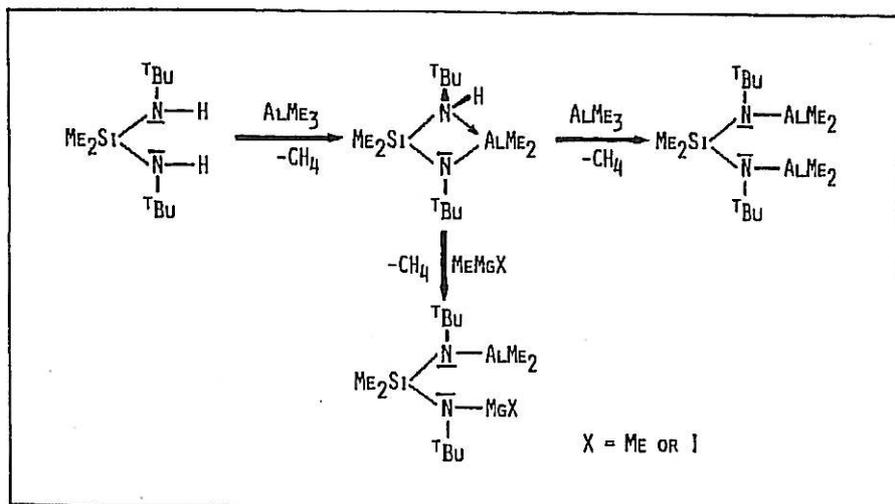


Abb. 1: Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}-\text{OC}_4\text{H}_8]_2$

nimmt, während der THF-Ligand durch die Methylgruppe ersetzt ist.

Im Reaktionsschema (4) sind verschiedene Moleküle aufgeführt, die aus dem Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Aluminiumdimethyl- [7] oder Magnesiummethyl- bzw. Magnesiumjodid-Gruppen [8] hervorgehen. Wird nur ein Wasserstoffatom durch eine



Aluminiumdimethylgruppe ersetzt, so erfolgt intramolekularer Ringschluß zu einem Vierring, der durch die Koordination des Stickstoffatoms an das niedrig substituierte Aluminiumatom zustande kommt. Über temperaturabhängige NMR-Spektren kann man zeigen [6], daß diese koordinative Bindung aufgebrochen werden kann.

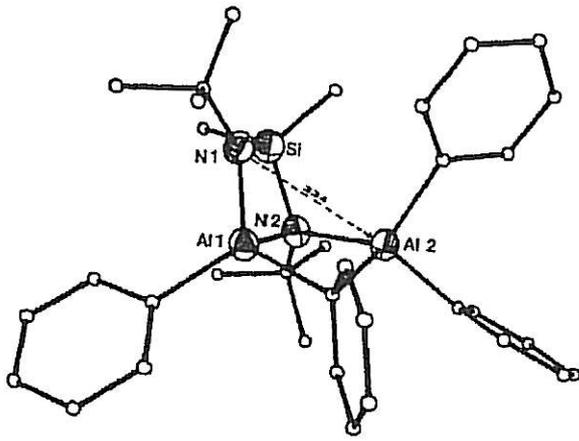


Abb. 2: Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{tBu})(\text{AlPh}_2))_2$

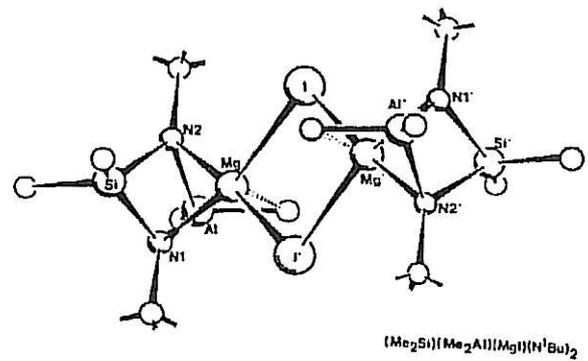


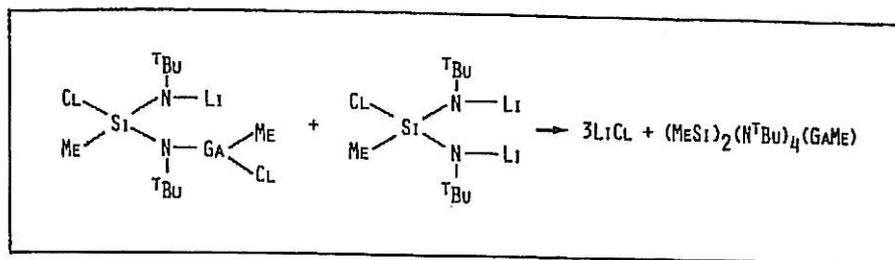
Abb. 3: Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{tBu})\text{AlMe}_2)(\text{N}(\text{tBu})\text{MgI})]_2$. Die *tert*-Butylgruppen sind nicht voll ausgezeichnet.

Ersetzt man beide Wasserstoffatome im ursprünglichen Bis(amino)silan (Gleichung (4)) durch Aluminiumdimethylgruppen, so erhält man eine Verbindung, in der zwei koordinativ ungesättigte Aluminiumatome zwei Stickstoffatomen gegenüberstehen. Nach NMR-spektroskopischem Befund handelt es sich hier um ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen [6]; auf Grund der "globularen" Struktur kristallisiert die Verbindung in einer "plastischen Phase" [6]. Durch Ersatz der Methylgruppen an den Aluminiumatomen durch Phenylgruppen wird der kugelige Aufbau des Moleküls gestört, so daß nun die Verbindung in einer "normalen" Molekülpackung kristallisiert. Wie das Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung beweist (Abb. 2) [6], wird ein Aluminiumatom über ein Stickstoffatom koordinativ abgesättigt (N2-Al1), während das zweite an einer Zwei-Elektronen-Dreizentren-Bindung beteiligt ist (weitere Diskussion siehe [6]).

Die Substitution der beiden Wasserstoffatome im Bis(amino)silan durch eine Aluminiumdimethylgruppe und eine Magnesiummethylgruppe (Gleichung (4)) führt zu einem Molekül, in dem die sterische Hinderung der Substituenten an den Metallatomen reduziert ist. Als Folge können in diesem Molekül die beiden Metallatome durch die Stickstoffatome jeweils intramolekular zusätzlich gebunden werden, so daß das Aluminiumatom die KZ = 4 und das Magnesiumatom zunächst die KZ = 3 erreicht [8]. Eine Methylgruppe des Aluminiumatoms fungiert wieder als Zwei-Elektronen-Dreizentren-Brücke; somit ist auch das Magnesiumatom vierfach koordiniert. Die Substitution der Methylgruppe in diesem Molekül durch ein Jodatome führt zur Dimerisierung des gesamten Moleküls, wie in Abb. 3

dargestellt (Röntgenstrukturanalyse [8]). Wie in der Abbildung zu erkennen, bilden die Atome Mg, Al, Si ein Dreieck, das bipyramidal durch zwei Stickstoffatome überspannt ist. Das Magnesiumatom ist hier durch zwei koordinative Bindungen, ausgehend von einem Stickstoffatom und einem Jodatom, abgesättigt. Im übrigen sind drei Nachbarelemente des Periodensystems an zwei gemeinsame Stickstoffatome geknüpft!

Setzt man Lithiumsalze des Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilans mit GaCl_3 um, so finden nicht nur Gallium-Stickstoffbindungen unter Abspaltung von Lithiumchlorid statt, sondern Chloratome am GaCl_3 tauschen mit Methylgruppen am Siliciumatom aus [9]. Als Hauptprodukt erhält man bei dieser Reaktion in hohen Ausbeuten (>60 %) die Verbindung $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\text{GaMe})$. Nach der vorläufigen Analyse der Produkte kann man den in Gleichung (5) wiedergegebenen Reaktionsschritt zur Er-



(5)

klärung der Bildung von $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\text{GaMe})$ heranziehen. Wie die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4) ausweist, baut sich das Skelett des Mole-

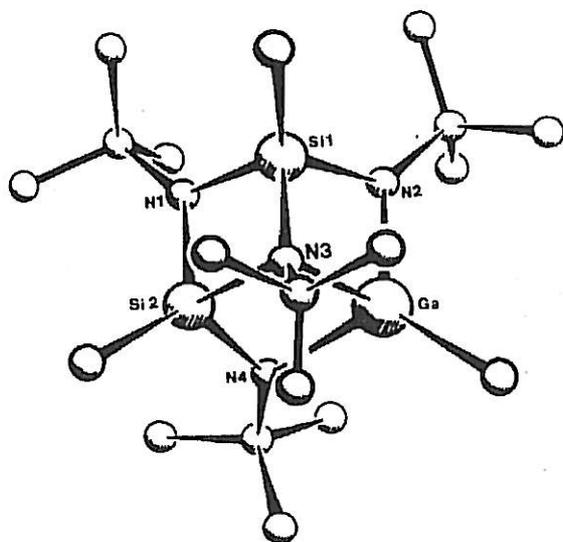
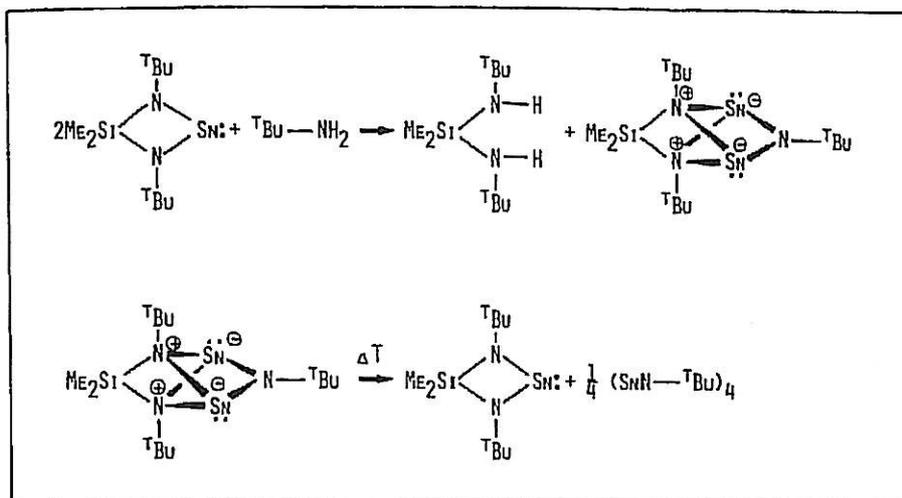


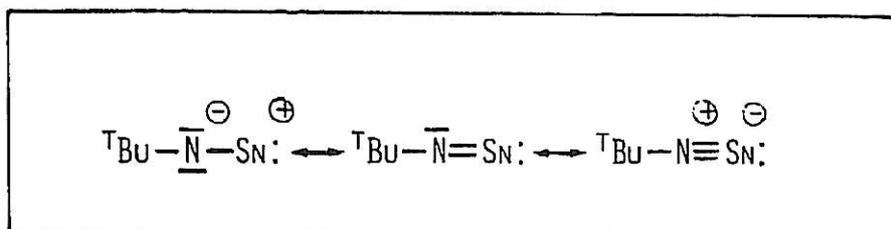
Abb. 4: Die Molekülstruktur von $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\text{GaMe})$.

küls aus zwei Silicium-, vier Stickstoff- und einem Galliumatom auf - ein Tricyclus, der seco-norcubanartige Struktur besitzt [9]. Das Galliumatom ist über zusätzliche intramolekulare Koordination durch ein Stickstoffatom vierfach koordiniert. Die Darstellung von $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\text{GaMe})$ ist insofern bemerkenswert, als in einer "Eintopfreaktion" ein so kompliziert erscheinendes Molekül entsteht. Aus $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\text{GaMe})$ läßt sich durch Einwirkung von Methanol das Galliumatom in Form von



(7)

schenstufe eine Verbindung auftreten, der man folgende mesomere Grenzstrukturen zuschreiben kann (8):

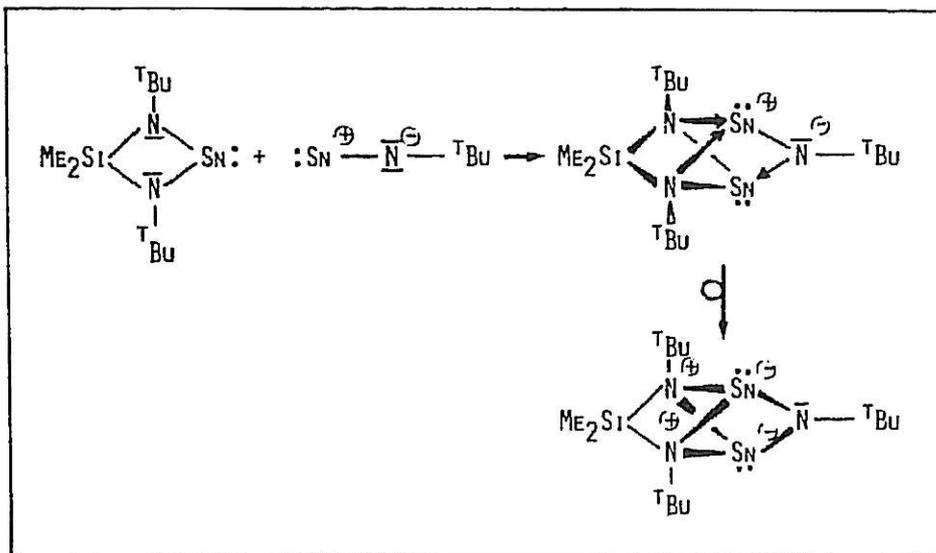


(8)

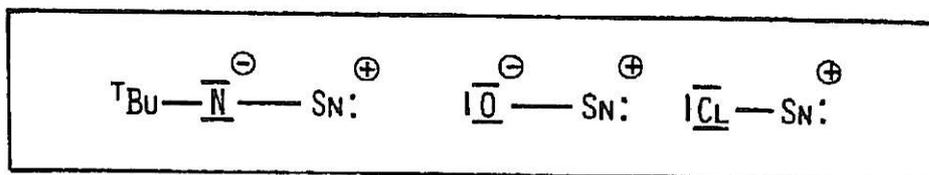
Die Elektronegativitätsunterschiede zwischen den Elementen Zinn und Stickstoff und die Größe des Elements Zinn sprechen dafür, daß von diesen Formeln die linke sicher der wirklichen Elektronenverteilung am nächsten kommt.

Ebenso wie bei der Zersetzung läßt sich auch bei der Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^{\text{tBu}})_2\text{Sn}_2(\text{N}^{\text{tBu}})$ annehmen, daß eine solche Zwischenstufe auftritt. Entsprechend Gleichung (9) könnte das cyclische Bis(amino)stannylen, das über zwei basische und ein saures Zentrum verfügt, als doppelte Base sowie einfache Säure gegenüber SnN^{tBu} wirken. Im gebildeten Polycyclus erreichen alle Zinnatome Edelgaskonfiguration. Die in den Gleichungen formulierten Ladungen sind als formal zu betrachten!

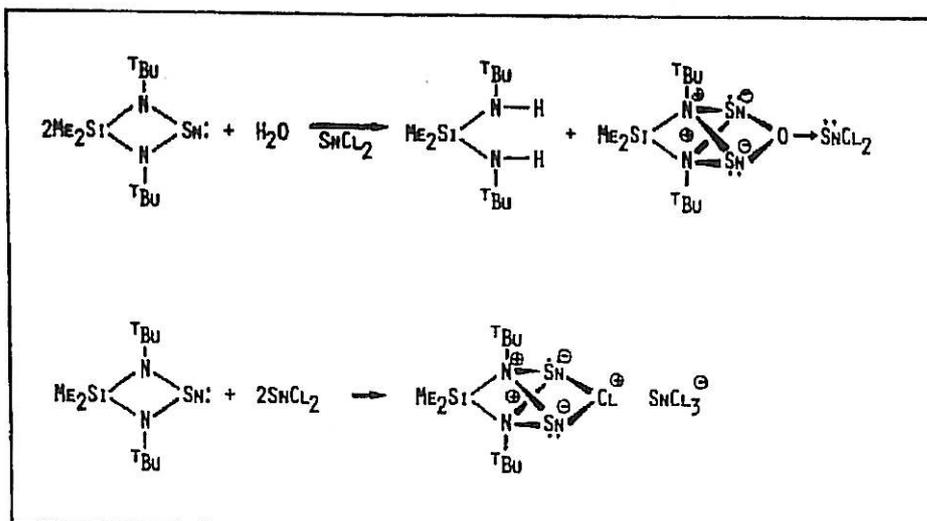
Wir haben versucht, dieses Reaktions-Modell chemisch dadurch zu testen, daß wir dem cyclischen Bis(amino)stannylen anstatt SnN^{tBu} andere elektronisch verwandte, nur zwischenzeitlich stabile, "Bausteine"



angeboten haben. So läßt sich entsprechend (10), zumindest rein theoretisch, der $t\text{Bu-N}^-$ -Teil durch O^- - bzw. Cl^- - austauschen, ohne daß sich etwas an der äußeren Elektronenverteilung ändert (erweitertes Isosterieprinzip).

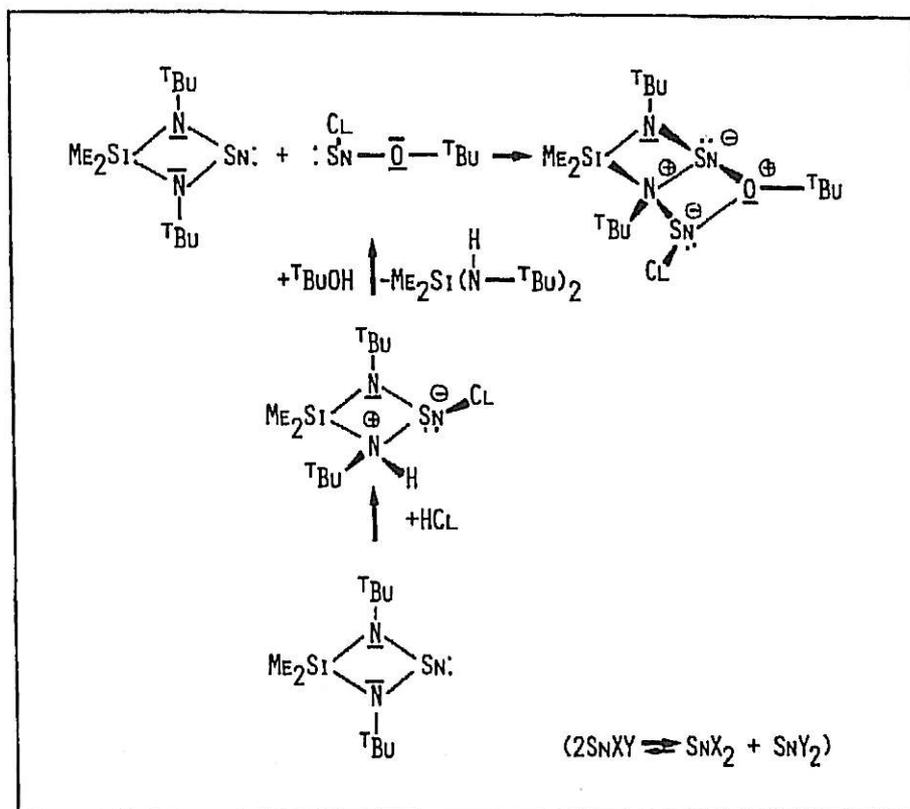


Präparativ sind wir, wie in den Gleichungen (11) wiedergegeben, vorgegangen. Der Zusatz von SnCl_2 im ersten Falle ist nur zur Darstellung



von Einkristallen nötig [11], während im Falle der Umsetzung des Bis-(amino)stannylens mit SnCl_2 , ein zweites Moläquivalent zur Bildung des Anions SnCl_3^- notwendig ist. Über Röntgenstrukturanalysen [11, 12] kann gezeigt werden, daß die beiden gebildeten Polycyclen strukturell eng miteinander verwandt sind und in ihrem Aufbau $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}_2(\text{N}^t\text{Bu})$ voll entsprechen.

Nun kann man zur Erklärung der Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}_2\text{Cl}^+$ verschiedene Mechanismen formulieren: SnCl^+ kann sich zunächst bilden und dann mit dem Bis(amino)stannylen reagieren oder SnCl_2 koordiniert zunächst an das Bis(amino)stannylen und Cl^- wird durch einen zweiten Angriff von SnCl_2 abgespalten. Um diesen Sachverhalt etwas zu untersuchen, haben wir versucht, als Reaktiv eine Zinn(II)verbindung einzusetzen, die über zwei unterschiedliche Liganden mit verschiedener Basenstärke verfügt. Die Darstellung einer derartigen Verbindung in Form des $^t\text{BuO-Sn-Cl}$ und die Umsetzung mit dem Bis(amino)stannylen ist in Gleichung (12) wiedergegeben.



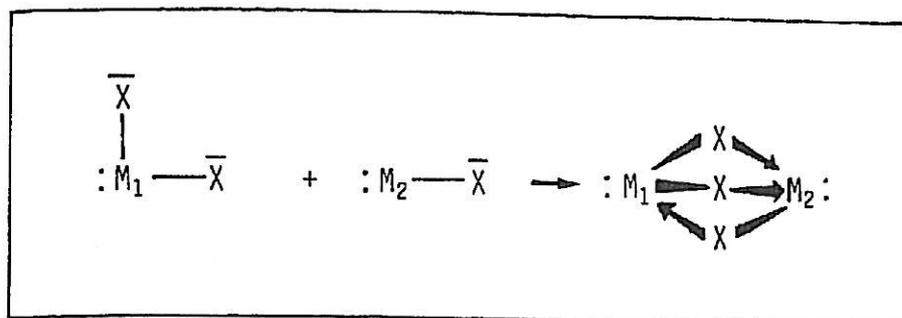
Die Darstellung von ${}^t\text{BuO-Sn-Cl}$ erfolgt in zwei Schritten, ausgehend von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$: zuerst wird HCl an die polare Sn-N -Bindung addiert [13] (Röntgenstrukturanalyse [12]), anschließend erfolgt die Umsetzung mit *tert*-Butanol [14]. Verbindungen des Typs SnXY neigen im allgemeinen zur Symmetrisierung, wie in Klammern in Gleichung (12) angegeben [15]. Das Ausbleiben einer solchen Reaktion führen wir auf die chelatisierende Wirkung des Bis(amino)silanliganden in der Zwischenstufe zurück.

Wie die Strukturanalyse am Produkt der Umsetzung von ${}^t\text{BuO-Sn-Cl}$ mit dem Bis(amino)stannylen zeigt, erfolgt das Aneinanderketten der beiden Verbindungen in der Weise, daß die Zinnatome jeweils dreifach koordiniert werden, und daß neben dem Stickstoffatom das Sauerstoffatom als Base auftritt [12]. Das an das Chlor gebundene Zinnatom ist nur 290 pm vom $\lambda^3\text{-N}$ -Atom entfernt. Zur Ausbildung eines molekularen Käfigs sollte man gelangen, wenn man das Chloratom über einen Chloridakzeptor entfernt, was die Bildung einer Sn-N -Bindung zur Folge hätte. Die strukturelle Charakterisierung des entstehenden Kations $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}_2\text{O-}{}^t\text{Bu}^+$ steht allerdings noch aus. Im Sinne des weiter vorne besprochenen, scheint uns aber die Charakterisierung einer Zwischenstufe gelungen zu sein.

ALKALI- UND ERDALKALI-ELEMENTE SOWIE TL(I) ALS MOLEKÜLBESTANDTEILE

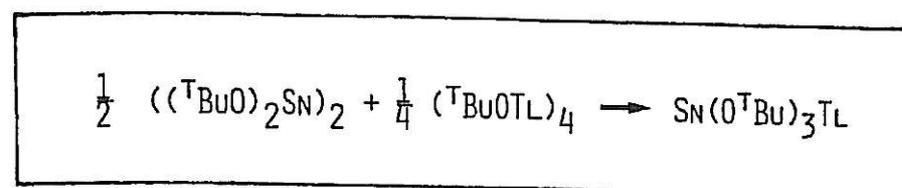
Wie im vorgehenden Kapitel erläutert, kann man durch einfache Kombination von stabilen Säure-Base-Systemen (wie z.B. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$) mit instabilen, ungesättigten und daher hoch reaktiven Säure-Base-Systemen (wie z.B. SnO) polycyclische käfigartige Moleküle mit Metallatomen nach einem Baukastenprinzip aufbauen. Es bleibt die Frage zu klären, inwieweit von stabilen Systemen ausgegangen werden muß, bzw. ob auch "in situ" instabile Teilchen zu stabilen Molekülen rekombinieren können. Beispielhaft sei dieses Prinzip an Alkoxyverbindungen des Zinns einerseits und der Alkali- und Erdalkali-Elemente sowie des einwertigen Thalliums andererseits gezeigt.

In Gleichung (13) ist die Reaktion einer Verbindung $\text{M}(1)\text{X}_2$, die über ein Metallatom mit einfacher Elektronenlücke verfügt, mit einer Verbindung $\text{M}(2)\text{X}$, die ein zweifach ungesättigtes Metallatom besitzt, aufgeführt. Die Kombination der beiden Moleküle sollte einen Polycyclus ergeben, in dem sämtliche Metallatome koordinativ gesättigt sind.



(13)

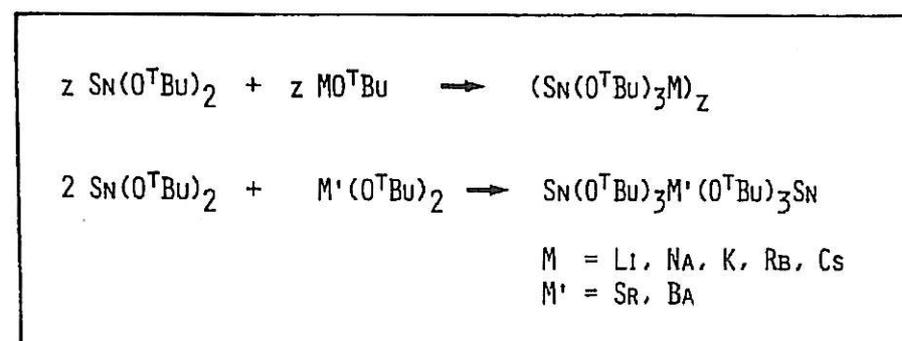
Setzt man dieses Gedankenspiel in die Praxis um, so lehrt Gleichung (14) in der Tat, daß das erwartete Molekül gebildet wird, auch wenn die Ausgangsverbindungen nicht als Monomere vorliegen. Das Zinndi-



(14)

tert-butoxid ist in Lösung wie im Festkörper dimer [16]; das Thallium-*tert*-butoxid ist tetramer mit einer cubanartigen Struktur [17]. In beiden Ausgangsmolekülen sind die Metallatome demnach bereits koordinativ gesättigt; dennoch setzen sie sich bei erhöhter Temperatur zu $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Tl}$ um, einer Verbindung, deren Atomgerüst aus drei Sauerstoffatomen besteht, die bipyramidal von Zinn(II)- und Thallium(I)-atomen überspannt sind [18].

Läßt man das Zinndi-*tert*-butoxid mit Alkali-*tert*-butoxiden reagieren, so ist von vornherein zu erwarten, daß die entstehenden Moleküle, wegen des im Vergleich zum Thallium fehlenden Elektronenpaares am Alkalimetall, andere Strukturen aufweisen (Gleichung (15)).



(15)

Die Verbindungen besitzen alle die Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$), haben aber unterschiedliche Strukturen [16]. Wie in Abbildung 5 zu erkennen, bilden die Verbindungen mit $\text{M} = \text{Li}$ oder Na in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Dimere des Formeltyps (siehe oben), die als besonderes Merkmal vierfache koordinierte Li- bzw. Na-Atome besitzen. Die übliche Tetraedergeometrie an den Metallatomen ist allerdings stark verzerrt. Steht für $\text{M} = \text{K}$, Rb oder Cs , so handelt es sich um Koordinationspolymere, die an den Festkörper gebunden sind (siehe Abb. 6). In beiden Fällen (Abb. 5 und 6) besitzen die Zinnatome

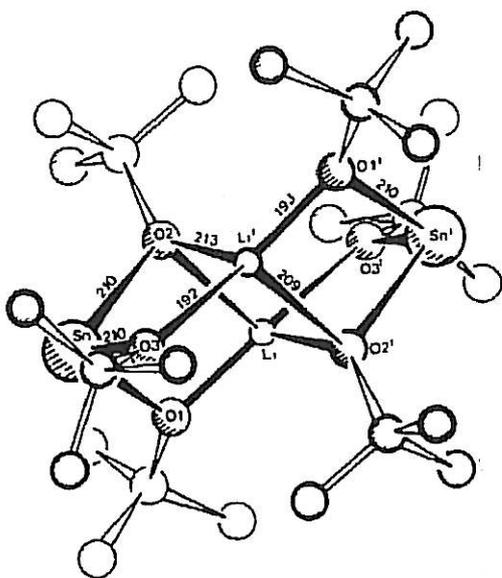


Abb. 5: Die Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$. Die Natriumverbindung ist strukturgleich (Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [16], Längenangaben in pm).

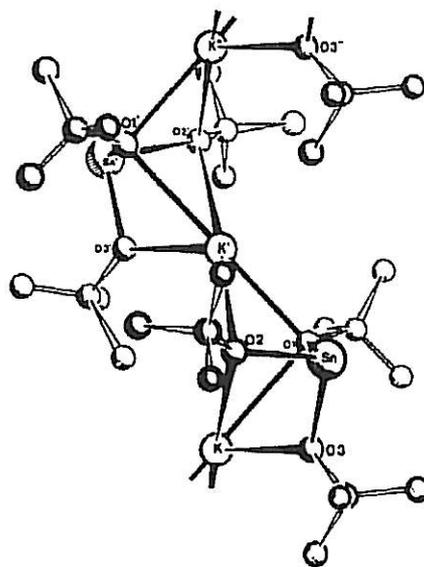


Abb. 6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_\infty$. Das Rb- und Cs-Derivat ist isotyp [16].

immer dreifache Koordination. Erwartungsgemäß streben die schweren Alkaliatome eine höhere Koordinationszahl an, die nur in einem Polymeren realisiert werden kann.

Abschließend sei jedoch gezeigt, daß hohe Koordinationszahlen an Metallatomen auch in Molekülen realisiert werden können. Setzt man entsprechend Gleichung (15) Erdalkalidi-*tert*-butoxide mit $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ im Molverhältnis 1:2 um, so bildet sich im Falle $\text{M}' = \text{Sr}$, Ba eine Verbin-

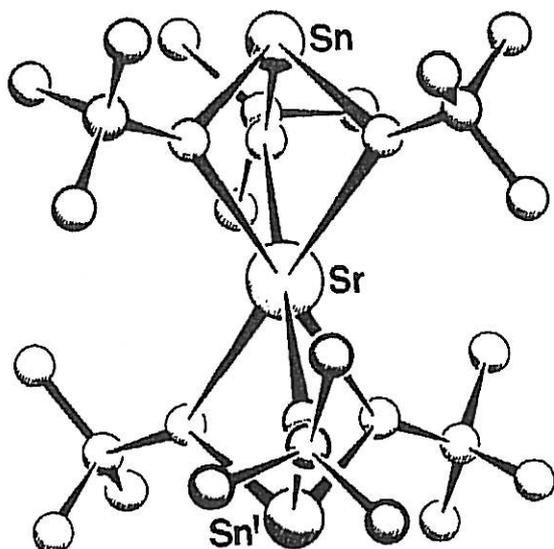


Abb. 7: Die Molekülstruktur von $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sr}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$.

SCHLUSSBEMERKUNG

Den gezeigten Beispielen von Molekülen, die Metallatome als Bausteine beinhalten, lassen sich noch weitere zur Seite stellen [4, 15]. Einige der Verbindungen zeigen in Lösung fluktuierendes Verhalten, und zwar immer dann, wenn mehrere basischen Atome um ein elektrophiles Zentrum konkurrieren können. Die Ausbeuten der Synthesen sind in den meisten Fällen nahezu quantitativ, wobei die sterische Wechselwirkung sowie der "Chelateffekt" der Liganden eine große Rolle spielen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- [1] W.Fink, *Helv.Chim.Acta* 47 (1964) 498.
- [2] M.Veith, *Angew.Chem.* 87 (1975) 287; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 14 (1975) 263.
- [3] M.Veith und M.Grosser, *Z.Naturforsch.* 37b (1982) 1375.
- [4] M.Veith, *Nachr.Chem.Tech.Lab.* 30 (1982) 940.
- [5] F.Töllner, *Dissertation*, TU Braunschweig 1985.

dung, die in Benzol gut löslich und relativ leicht sublimierbar ist [19]. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt [12], kommt dem Molekül im Kristall die hohe Symmetrie $\bar{3}$ (S_6) zu. Das zentrale Strontiumatom ist sechsfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Die Zinnatome weisen wieder die typische Koordinationszahl drei auf. Das Metallatom im Inneren ist durch *tert*-Butylgruppen stark abgeschirmt.

- [6] M.Veith, H.Lange, O.Recktenwald und W.Frank, J.Organomet.Chem.,
im Druck.
- [7] M.Veith, H.Lange, A.Belo und O.Recktenwald, Chem.Ber. 118 (1985)
1600.
- [8] W.Frank, Dissertation, TU Braunschweig 1985.
- [9] M.Veith und F.Goffing, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] M.Veith, M.L.Sommer und D.Jäger, Chem.Ber. 112 (1979) 2581.
- [11] M.Veith, Chem.Ber. 111 (1978) 2536.
- [12] M.Veith und V.Huch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] M.Veith und M.Jarczyk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] M.Veith und P.Hobein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] M.Veith und O.Recktenwald, Top.Curr.Chem. 104 (1982) 1.
- [16] R.Rösler, Dissertation, TU Braunschweig 1984.
- [17] L.F.Dahl, G.L.Davis, D.L.Wampler und R.West, J.Inorg.Nucl.Chem.
24 (1962) 357.
- [18] M.Veith und R.Rösler, Angew.Chem. 94 (1982) 867; Angew.Chem.
Int.Ed.Engl. 21 (1982) 858.
- [19] M.Veith und D.Käfer, unveröffentlichte Ergebnisse.