

## DIE MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON THALLIUM-TRIS(BISTRIMETHYLSILYLAMIN), $\text{TI}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

RUDOLF ALLMANN \*, WOLFGANG HENKE, PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH \*

*Fachbereiche Geowissenschaften und Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550  
 Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Juni 1978)

### Summary

The molecular and crystal structure of tris(bistrimethylsilylamin)thallium was determined by means of single-crystal X-ray spectroscopy: in the space group  $P\bar{3}1c$  with  $a = 16.447(7)$ ,  $c = 8.456(7)$  Å and  $D_c = 1.149 \text{ g cm}^{-3}$  two molecules are located in the unit cell. The compound is isomorphous to the analogues  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  or  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , respectively, which show a propeller-twist of the  $\text{Si}_2\text{N}$ -groups versus the plane of the metal atom and the three nitrogen atoms:  $\text{TI}(\text{N})_3/\text{Si}_2\text{N}$   $49.1^\circ$ ;  $\text{SiNSi}$   $122.6^\circ$ ;  $\overline{\text{NSiC}}$   $111.8^\circ$ ;  $\overline{\text{CSiC}}$   $107.1^\circ$ ;  $\text{TI}-\text{N}$   $2.089$  Å;  $\text{Si}-\text{N}$   $1.738$  Å;  $\text{Si}-\text{C}$   $1.889$  Å.

### Zusammenfassung

Die Molekül- und Kristallstruktur von Thallium-tris(bistrimethylsilylamin) wurde durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt: in der Raumgruppe  $P\bar{3}1c$  mit  $a = 16,447(7)$  Å,  $c = 8,456(7)$  Å und  $D_{\text{ber}} = 1.149 \text{ g cm}^{-3}$  befinden sich zwei Moleküle pro Elementarzelle. Die Verbindung ist isomorph zu dem analogen  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  bzw.  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , die jeweils eine propellerartige Verdrillung der  $\text{Si}_2\text{N}$ -Gruppierung gegen die vom Metallatom und den drei Stickstoffatomen gebildete Ebene aufweisen:  $\text{TI}(\text{N})_3/\text{Si}_2\text{N}$   $49.1^\circ$ ;  $\text{SiNSi}$   $122.6^\circ$ ;  $\overline{\text{NSiC}}$   $111.8^\circ$ ;  $\overline{\text{CSiC}}$   $107.1^\circ$ ;  $\text{TI}-\text{N}$   $2.089$  Å;  $\text{Si}-\text{N}$   $1.738$  Å;  $\text{Si}-\text{C}$   $1.889$  Å.

### A. Strukturbestimmung

Die Darstellung und Reaktionen von  $\text{TI}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  sind bereits beschrieben [1]. Einkristalle der Verbindung wurden aus etherische Lösung bei tiefen Temperaturen als schwach gelbliche Nadeln vom Fp.  $152^\circ\text{C}$  erhalten. Die Raumgruppe der Kristalle ergab sich eindeutig als  $P\bar{3}1c$  mit  $a = 16.447(7)$  Å,

TABELLE 1  
 ATOMKOORDINATEN VON  $\text{TiN}(\text{SiMe}_3)_3$

Atom	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$	$\bar{\sigma}(B)$
Ti	1/3	2/3	1/4	3,00	$B_{11}$	1,29	$1/2 B_{11}$	0	0	0,07
N	0,2601(12)	-0,2601(12)	1/4	3,66	$B_{11}$	2,86	3,27	-0,91	$B_{13}$	1,19
Si	0,1695(4)	0,4613(4)	0,1136(7)	3,90	4,35	3,78	1,74	-0,90	-0,53	0,26
C(1)	0,0469(15)	0,4068(18)	0,2064(25)	4,16	7,47	4,50	1,08	0,64	-0,09	1,15
C(2)	0,1789(19)	0,3654(17)	0,0064(36)	8,13	6,34	8,22	4,06	-2,67	-3,79	1,44
C(3)	0,1760(20)	0,5486(17)	-0,0416(28)	8,07	6,47	5,37	3,60	-1,66	1,41	1,36

$c = 8,456(7) \text{ \AA}$  und  $Z = 2$  Moleküle pro Elementarzelle (berechnete Dichte  $D_{\text{ber}} = 1.149 \text{ g cm}^{-3}$ ). Ein nach  $[001]$  nadelförmiger Kristall mit ca.  $0.43 \text{ mm}$  Durchmesser wurde auf einem Philipps-Vierkreis-Diffraktometer PW 1100 vermessen (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$  Scan, Scanbreite in  $\theta = 1.5^{\circ}$ ); 669 unabhängige Reflexe konnten bis  $\theta_{\text{max}} = 24^{\circ}$  gemessen werden, davon lagen 97 unterhalb der Beobachtungsgrenze  $I_{\text{min}} = \sigma(I)$ .

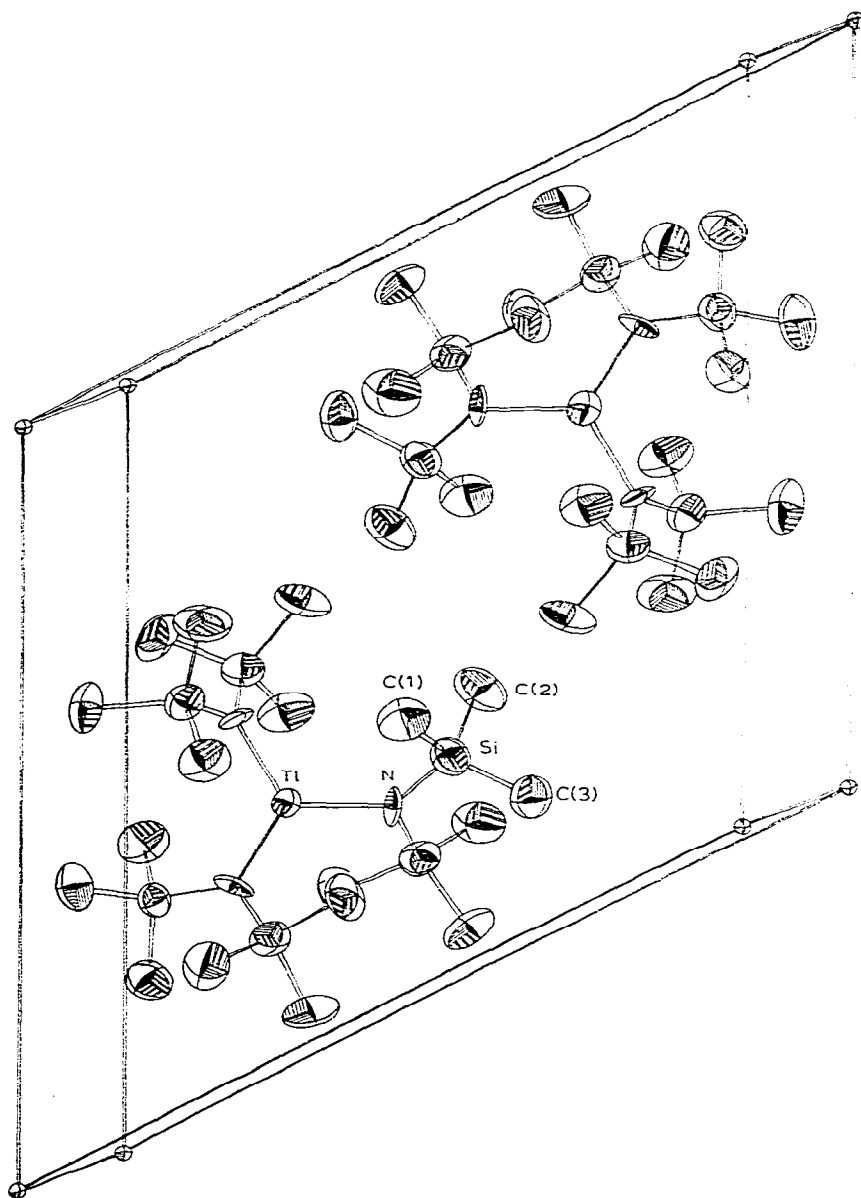


Fig. 1. Perspektivische Projektion des Inhalts einer Elementarzelle von  $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ; die Schwingungsellipsoide geben mit 50% Wahrscheinlichkeit den Aufenthaltsort der Atome an. Die Projektion erfolgt ungefähr auf die  $x, y$ -Ebene (IRTEP-Programm).

Die Lagen der Thallium- und Siliziumatome wurden mit Hilfe einer Patterson-Synthese bestimmt; eine anschliessende Differenzen-Fourier-Synthese ergab auch die Lagen der Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatome. Einige diffuse Fourier-Maxima in der Nähe der nichtbesetzten dreizähligen Achse 00z lassen nicht ausschliessen, dass dort statistisch Lösungsmittelmoleküle eingebaut sind, wie es auch bei der entsprechenden Eisenverbindung  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [2] angenommen wurde.

Mit isotropen Temperaturfaktoren wurde ein Strukturvorschlag bis zu einem  $R$ -Wert von 0.145 gerechnet; mit anisotropen Temperaturfaktoren konnte er bis zu  $R = 0.069$  verfeinert werden.

Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 1 angegeben; Fig. 1 gibt eine Abbildung der perspektivischen Projektion.

## B. Strukturdiskussion

Aus den Parametern der Tabelle 1 ergeben sich die Tabelle 2 aufgeführten Atomabstände und Bindungswinkel. Der Diederwinkel  $\text{Tl}(\text{N})_3/\text{NSi}$  beträgt  $49.1^\circ$ . Alle Werte bis auf den Metall-Stickstoff-Abstand stimmen gut mit denen der bisher bestimmten isomorphen Strukturen [2,3] überein.

Während die Eisen- bzw. Aluminiumatome in den isomorphen Derivaten exakt in der Ebene der drei Stickstoffatome liegen, scheinen sich die Lagen der Scandium- bzw. Europiumatome im Mittel um  $0.6 \text{ \AA}$  gleich häufig über oder unterhalb dieser Ebene zu befinden. Aus den grossen  $B_{33}$ -Temperaturfaktoren kann man ein dynamisches Verhalten der betreffenden Atome ableiten; für das Thalliumatom lässt sich ein solcher dynamischer Effekt nicht postulieren, so dass der gefundene Wert  $\text{Tl}-\text{N} = 2.089 \text{ \AA}$  dem tatsächlichen Thallium-Stickstoff-Bindungsabstand in einer Verbindung des formal dreiwertigen Thalliums entspricht. Andere vergleichbare Thallium-Stickstoff-Bindungsabstände in Stickstoffkoordinationsverbindungen von Thallium(III) sind in der Literatur nicht beschrieben: in einer Thallium(III)-Porphyrinverbindung [5] ist das Thalliumatom durch vier Stickstoffatome des Ringes und ein Chloratom effektiv fünffach koordiniert; man findet einen mittleren  $\text{Tl}-\text{N}$ -Abstand von  $2.21 \text{ \AA}$ , wobei das Thalliumatom um  $0.67 \text{ \AA}$  über die durch die vier Stickstoffatome gebildete Ebene zu liegen kommt.

Die Methylgruppen C(2) und C(3) bilden in  $z \approx 0$  bzw.  $1/2$  ziemlich dicht gepackte Schichten, während die C(1) ungefähr in Höhe der Tl-Atome liegen, so dass das zentrale Thalliumatom weitgehend von anderen Einflüssen abge-

TABELLE 2  
ATOMABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL IN  $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (IN  $\text{Å}$ )

$\text{Tl}-\text{N}$ (3x)	2.089(18)	$\text{N}-\text{Tl}-\text{N}'$	$120^\circ$	$\text{C}(1)-\text{Si}-\text{C}(2)$	108.2
$\text{N}-\text{Si}$ (2x)	1.738(19)	$\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$	$122.5^\circ$	$\text{C}(1)-\text{Si}-\text{C}(3)$	106.3
$\text{Si}-\text{C}(1)$	1.918(26)	$\text{Tl}-\text{N}-\text{Si}$	$118.8^\circ$	$\text{C}(2)-\text{Si}-\text{C}(3)$	107.6
$\text{Si}-\text{C}(2)$	1.890(31)	$\text{N}-\text{Si}-\text{C}(1)$	113.2		
$\text{Si}-\text{C}(3)$	1.909(29)	$\text{N}-\text{Si}-\text{C}(2)$	112.2		
		$\text{N}-\text{Si}-\text{C}(3)$	109.0		

TABELLE 3

VERGLEICH DER ATOMABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) IN METALL-TRIS(BISTRIMETHYLSILYLAMIDEN)  $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$

M	M-N	N-Si	$\overline{\text{Si-C}}$	$\angle \text{Si-N-Si}$	$\overline{\angle \text{N-Si-C}}$	$\overline{\angle \text{C-Si-C}}$	M(N) <sub>3</sub> / NSi <sub>2</sub>	Lit.
Tl	2.089	1.738	1.889	122.6	111.8	107.1	49.1	Diese Arbeit
Fe	1.917(4)	1.731(3)	1.887	121.2	111.7(4)	107.1	49.2	2
Al	1.78(2)	1.75(1)	1.90(2)	118	112(2)	?	50	3
Sc	1.963 <sup>a</sup>	1.73	1.88	121	?	?	?	4
Eu	2.168 <sup>a</sup>	1.68	1.88	129.4	?	?	?	4

<sup>a</sup> Bei Berücksichtigung des dynamischen Verhaltens vergrössern sich diese Längen auf Sc 2.049 und Eu 2.259 Å.

schirmt ist. Diese Überlegung sollte auch für das Molekül in Lösung gelten: das Thalliumatom ist echt dreibindig nicht in der Lage, zusätzliche Valenzen zu anderen Atomen auszubilden.

## Dank

Die vorliegenden Untersuchungen wurden aus Fachbereichsmitteln der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Gefördert wurden diese Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (für W.H. und P.K.) sowie durch den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V. (für J.L.). Beiden Institutionen danken wir für grosszügige Forschungsbeihilfen.

## Literatur

- 1 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 415.
- 2 M.B. Hursthouse und P.F. Rodesiler, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2100.
- 3 G.M. Sheldrick und W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2279.
- 4 J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 669.
- 5 P.L. Cullen und E.F. Meyer, *ACA Spring Meeting 1974, Berkely*, (2) 111.