

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN TRIALKYLMETALLNITRONATEN $R_3M-ON(O)CR_1R_2$ DER ELEMENTE ZINN UND BLEI

ERGEBNISSE DER SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE UND DER ^{119}Sn - MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE

JÖRG LORBERTH, JÜRGEN PEBLER und GERHARD LANGE

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (BRD)

(Eingegangen den 5. Oktober 1972)

SUMMARY

IR and Raman spectra of compounds $R_3M-ON(O)CR_1R_2$ (with $M = \text{Sn, Pb}$; $R = \text{Alkyl}$; $R_1 = R_2 = \text{H, Me}$) yield information confirming a local D_{3h} -symmetry for the R_3M moiety and of C_{2v} -symmetry for the ligands $-ON(O)CR_1R_2$ in the solid state; tentative vibrational assignments for representative compounds have been made.

^{119}Sn -Mössbauer data of organotin nitronates $R_3\text{Sn}-ON(O)CR_1R_2$ ($R = \text{Me, Et, n-Bu}$; $R_1 = R_2 = \text{H, Me}$) reveal the existence of pentacoordinate organotin derivatives with axially symmetrical arrangement of the ligands of a trigonal bipyramid. Tetrahedral and non-axially symmetrical structures can be excluded on the basis of semi-empirical calculations using estimated "partial quadrupole splittings" $\Delta(L)$ of the ligands.

ZUSAMMENFASSUNG

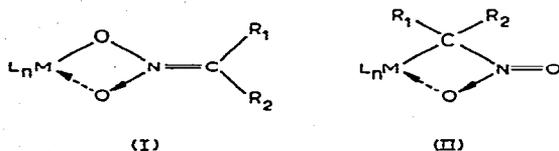
IR- und Ramanspektren der Verbindungen $R_3M-ON(O)CR_1R_2$ (für $M = \text{Sn, Pb}$; $R = \text{Alkyl}$; $R_1 = R_2 = \text{H, Me}$) ergeben als Information für den festen Zustand das Vorliegen von D_{3h} -Symmetrie für die R_3M -Gruppierung und von C_{2v} -Symmetrie für die Liganden $-ON(O)CR_1R_2$; einigen typischen Vertretern dieser Verbindungsklasse wurden Schwingungsspektren versuchsweise zugeordnet.

Die Ergebnisse der ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie an Organozinn-nitronaten $R_3\text{Sn}-ON(O)CR_1R_2$ ($R = \text{Me, Et, n-Bu}$; $R_1 = R_2 = \text{H, Me}$) konnten das Vorliegen fünffach koordinierter Derivate mit axialsymmetrischer Anordnung der Liganden in einer trigonalen Bipyramide bestätigen. Tetraedrische und nicht-axialsymmetrische Strukturen konnten anhand von halbempirischen Rechnungen mit abgeschätzten "partiellen Quadrupolaufspaltungen" $\Delta(L)$ für die Liganden ausgeschlossen werden.

EINLEITUNG

Organometall-nitronate der allgemeinen Formel $R_3M-ON(O)CR_1R_2$ der

Elemente Zinn und Blei sowie Quecksilber, bei letzterem vom Typ $RHg-ON(O)-CR_1R_2$, wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie und der Kernresonanzspektroskopie hinreichend beschrieben¹. Von mehreren theoretisch denkbaren Möglichkeiten der Struktur dieser Verbindungen legten beide Methoden einen Strukturvorschlag nahe, der mit (I) bzw. (II) sinnvoll wiedergegeben wird:



Zur genaueren Untersuchung, welche der beiden Strukturen im festen Zustand für Organometall-nitronate zutrifft, eignen sich zwei weitere physikalische Messmethoden: Schwingungsspektroskopie und ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie.

Organoquecksilber-nitronate erwiesen sich unter den gewählten Versuchsbedingungen (Spektren bei ca. 35°) als zu labil, um vernünftig interpretierbare Schwingungsspektren zu ergeben; hier müssen Experimente mit Kühlzellen und -küvetten die Ergebnisse noch vervollständigen. Es werden hiermit nur Untersuchungen über Organozinn- und Organoblei-nitronate mitgeteilt.

SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN TRIALKYLZINN- UND TRIALKYLBLEI-NITRONATEN

Zur sicheren Einordnung der Organometall-nitronate in die Reihe der Nitronsäureester oder der am α -C-Atom metallorganisch substituierten Nitroalkane sollten sich insbesondere IR- und Ramanspektren eignen; aus Symmetriebetrachtungen kann u.a. auf die Koordination am Metallatom und die Konfiguration des Liganden geschlossen werden.

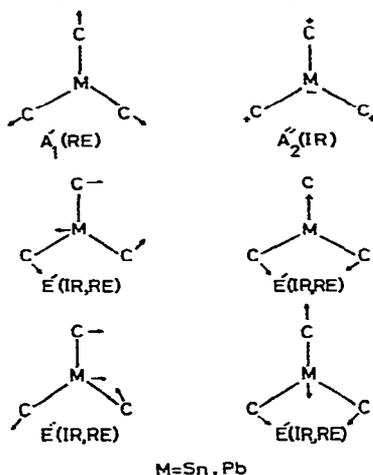
Über Organometallderivate der 4. Hauptgruppe existiert umfangreiches Datenmaterial bezüglich ihrer Schwingungsspektren (hauptsächlich IR-Spektren, wenig Ramanspektren); die Literatur gibt Zuordnungen für $\text{Sn}-\text{C}$ -, $\text{Sn}-\text{O}$ -, $\text{Sn}-\text{N}$ - und andere Zinn-Heteroatombindungen an, wobei charakteristische Bereiche für die Valenzschwingungen angegeben werden: z.B. finden sich die Valenzschwingungen für das Zinn-Kohlenstoffgerüst in Trialkylzinnverbindungen im Bereich von 512 bis 570 cm^{-1} für die asymmetrische und symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung. Analoge Betrachtungen stellte Tanaka² für Bleiderivate an, wobei die Strukturchemie des Zinns zugrundegelegt wurde.

Die Nitroalkanliganden können sowohl über ein α -C-Atom als auch über ein Sauerstoffatom (aus der Nitronatform reagierend) gebunden werden: die Schwingungsspektren der Nitroalkane und der jeweiligen Nitronate wurden vermessen und sind in der Literatur ausführlich diskutiert³. Zuordnungen für Nitroalkane beziehen sich in erster Linie auf die NO_2 -Absorptionen, während in den Nitronatspektren typische Absorptionen für die $-\text{C}=\text{N}$ -Einheit gefunden werden. Beide Absorptionen unterscheiden sich deutlich in ihren Frequenzlagen und sollten daher eindeutig zu identifizieren sein.

Systematisch wird folgendermassen vorgegangen: Man untersucht die Spektren der Ausgangsverbindungen — Nitroalkane, Natrium-nitronate — und trifft

dort Zuordnungen für die erwähnten Absorptionen. Danach erfolgt eine Analyse des Organometallrestes für den gewisse Symmetrieanahmen gemacht werden und ordnet dessen Gerüstschwingungen zu, so dass letztlich aus einer Kombination beider Einzelbetrachtungen das Gesamtspektrum eines Organometall-nitronats zuzuordnen ist. In einer Organometallverbindung $R_3M-O-Y(O)X_1X_2$ nehmen wir für die Organometallgruppe eine lokale Symmetrie D_{3h} an; der Ligand soll ähnlich wie im Natrium-nitronat C_{2v} -Symmetrie besitzen: Danach ist die R_3M -Gruppe planar gebaut, ebenso der Ligand $O-Y(O)X_1X_2$. Für zahlreiche verschiedene Reste R, M, Y und X ergibt sich daraus das wohlbekannte Strukturbild einer fünffach koordinierten Zinn-Verbindung, in der die Liganden in einer trigonalen Bipyramide um das Zinnatom angeordnet sind. Im Fall der Organometall-nitronate ist $Y = N$, $X_1 = CH_2, CHCH_3$ und $C(CH_3)_2$; X_2 entfällt hier wegen der $N=C$ -Doppelbindung.

Für ein planares SnC_3 -Gerüst mit D_{3h} -Symmetrie würden sich die nachstehend abgebildeten Schwingungsrasen im IR- bzw. Ramanspektrum ergeben:



Durch Vergleich von IR- und Ramanspektren sollte man erkennen, ob tatsächlich planare R_3M -Gruppierungen vorliegen: Die sowohl infrarot- als auch ramanaktiven Schwingungen der Rasse E' sollten mit beiden Effekten gefunden werden, während die $\nu_s(SnC_3)$ (A'_1)-Schwingung nur im Ramanspektrum beobachtet wird. Die Deformationsschwingungen der Rasse A'_2 fallen nicht mehr in den Messbereich des IR-Spektrometers.

IR-SPEKTREN VON 2-NITROPROPAN UND DESSEN NATRIUMSALZ

Die Fig. 1 und 2 beider IR-Spektren geben die echten Intensitätsverhältnisse am besten wieder; $(CH_3)_2CHNO_2$ wurde auf KBr-Platten in kapillarer Schichtdicke aufgenommen, $Na^+[O_2N=C(CH_3)_2]^-$ wurde als Verreibung in Nujol auf CsJ-Scheiben und als KBr-Pressling untersucht; die Fig. 1 zeigt allerdings nur das Nujol-Spektrum.

In $(CH_3)_2CHNO_2$ (Tabelle 1) findet sich eine starke, breite Absorption bei 1549 cm^{-1} für die asymmetrische NO_2 -Valenzschwingung, die im Natriumsalz fehlt. Die beiden Bandenzüge bei 1470 cm^{-1} sind Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen, die im Na-Salz nur schwach vorhanden sind. Eine sehr starke Ab-

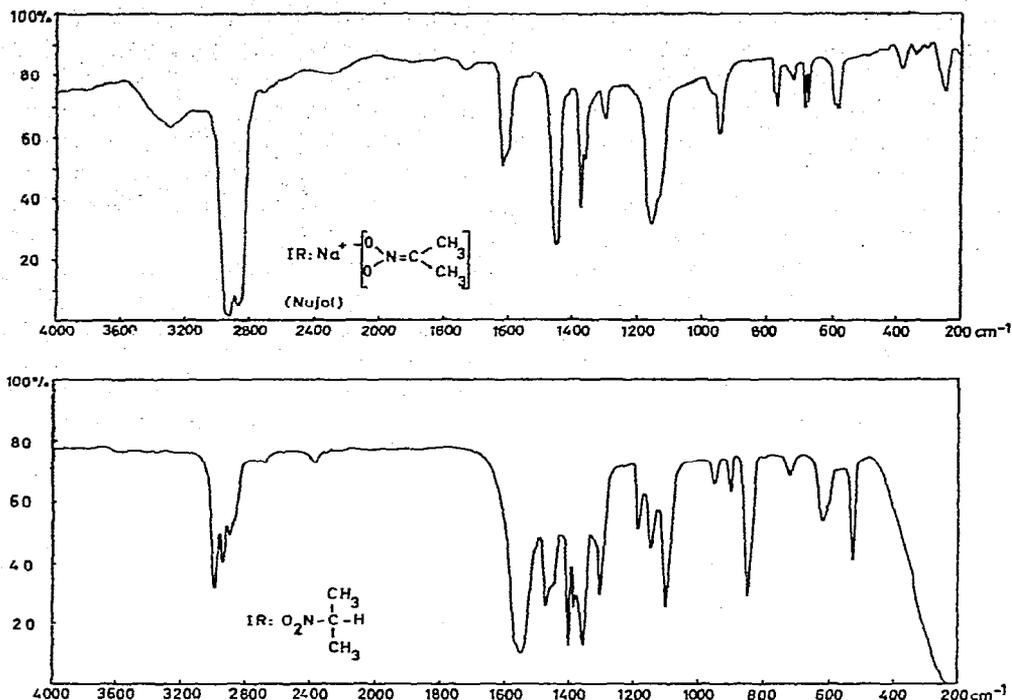


Fig. 1 und 2. IR-Spektren von 2-Nitropropan und dessen Na-Salz.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON 2-NITROPROPAN, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2^a$ UND DESSEN SALZ $\text{Na}^+ \text{O}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^-b$ IN CM^{-1}

$\text{Na}^+ \text{O}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$		$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	
3340 schw, br ^c		2990 m	
2905 schw	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2940 schw	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1610 m	$\nu(\text{C}=\text{N})$	2895 sschw	
1380 sschw	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1549 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1360 sschw		1470 m, br	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1298 schw	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})$	1400 m	
1160 sst	$\nu_s(\text{NO})$	1373 sschw	$\delta_s(\text{CH}_3)$
945 m		1360 m	$\nu_s(\text{NO}_2)$
774 m	$\nu_s(\text{CCC})$	1305 m	
720 sschw	$\delta(\text{NO}_2)$	1180 schw	
680 schw	$\omega(\text{C}=\text{NO}_2)$	1137 m	
672 schw		1100 st	
630 schw		940 schw	
585 m	$\delta(\text{NO}_2)$	900 schw	
382 schw		850 sst	$\nu(\text{C}-\text{N})$
340 sschw		720 schw	
240 m		620 m	$\delta(\text{NO}_2)$
		526 m	$\rho(\text{NO}_2)$

^a Gemessen in kapillarer Schichtdicke. ^b Gemessen als KBr-Pressling und Verreibung mit Nujol. ^c Intensitäten: sschw, sehr schwach; schw, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark; br = breit.

sorption findet man erwartungsgemäss für die C–N-Valenzschwingung bei 850 cm^{-1} , die mit einer starken Änderung des Dipolmomentvektors verbunden ist. Unterhalb 800 cm^{-1} finden sich nur noch schwache Absorptionen, von denen eine bei 620 cm^{-1} einer symmetrischen Knickschwingung und eine bei 526 cm^{-1} einer NO_2 -rocking-Schwingung zugeordnet werden kann.

Im Natrium-nitronat (Tabelle 1) findet man als charakteristische Schwingung bei 1608 cm^{-1} die $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingung, die nach Literaturwerten zugeordnet wurde. Bei 1298 cm^{-1} findet man schwache Absorptionen für die asymmetrische N–O-Valenzschwingung und bei 1160 cm^{-1} die dazugehörige symmetrische Schwingung, die in günstigen Fällen in mindestens zwei Banden aufspaltet. Eine Bande mittlerer bis starker Intensität findet sich für $\nu_s(\text{CCC})$ bei 774 cm^{-1} , die im Spektrum von 2-Nitropropan fehlt. Bei 680 cm^{-1} und 672 cm^{-1} werden Banden mittlerer Intensität für die C=NO₂-wagging-Schwingung zugeordnet. Einige schwache Absorptionen im längerwelligen Teil des Spektrums, die wahrscheinlich verschiedene Deformations-schwingungen darstellen, können nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

Aus diesen Befunden ergeben sich für Nitroalkane und Nitronate in typischen Bereichen ihrer Spektren deutliche Unterschiede, die auch die Zuordnung der organometallsubstituierten Derivate ermöglichen sollten.

IR- UND RAMANSPEKTREN VON $\text{Me}_3\text{SnON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ UND $\text{Me}_3\text{PbON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$

In den Tabellen 2 und 3 sowie in den folgenden Fig. 3 und 4 bzw. 5 und 6 sind die Schwingungsspektren für je ein Organozinn- und ein Organobleinitronat wieder-

TABELLE 2

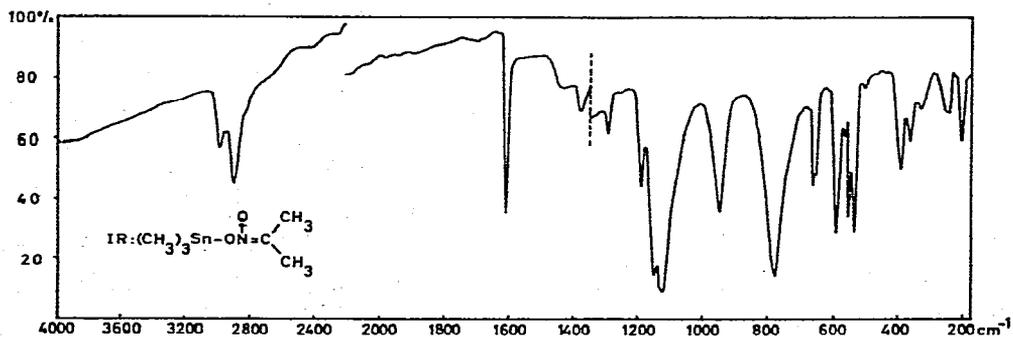
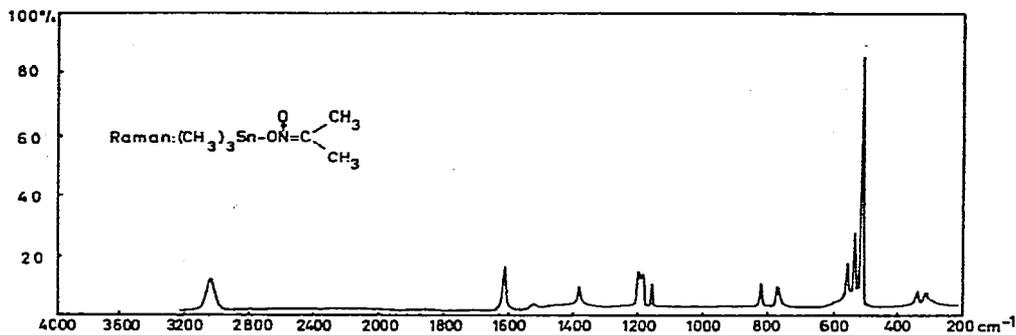
IR- UND RAMANSPEKTRUM VON $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, IN CM^{-1}

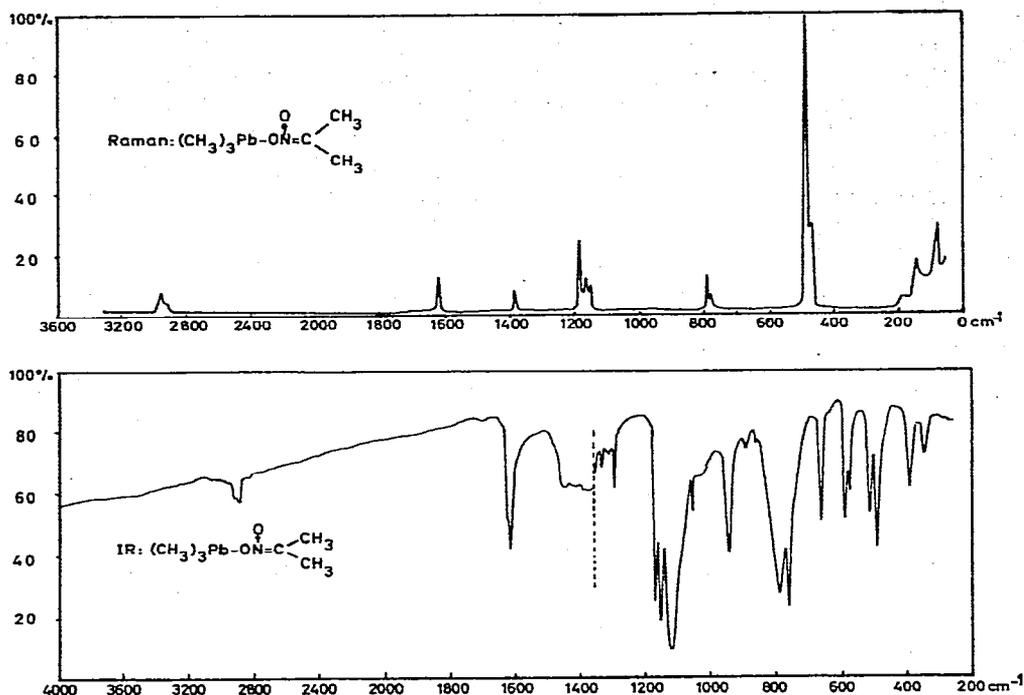
IR	Zuordnung	Raman
2985 schw		
2912 m	$\nu_{\text{as},s}(\text{CH}_3)$	2920 schw, br
1612 st	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1614 m
1380 schw		1380 schw
1296 schw	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})$	
1188 schw	$\delta_s(\text{SnCH}_3)$	1196 m
1150 schw		1185 m-schw
1124 st	$\nu_s(\text{NO})$	1162 st
946 m		
		815 schw
770 sst, br	$\rho(\text{SnCH}_3), \nu_s(\text{CCC})$	775 schw
665 m	$\omega(\text{C}=\text{NO}_2)$	
595 st	$\delta(\text{NO}_2)$	
555 m		558 m-schw
540 st	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	545 m
	$\nu_s(\text{SnC}_3)$	518 sst
390 m		
360 schw		
330 sschw		337 schw
240 schw		322 sschw
200 m		

TABELLE 3

IR- UND RAMANSPEKTRUM VON $\text{Me}_3\text{PbON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$, IN CM^{-1}

IR		Zuordnung	Raman	
2915	schw	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2944	schw, br
1615 (V)	m	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1624	schw
1605 (N)				
1375	schw		1387	schw
1325	sschw			
1310	sschw			
1292	schw	$\nu_{as}(\text{NO})$		
1164	schw		1185	m
1158	m	$\delta_s(\text{PbCH}_3)$	1160	schw
1118	st		1155	sschw
1058	schw			
942	m			
790	st	$\rho(\text{PbCH}_3), \nu_s(\text{CCC})$	790	schw
764	st		760	schw
662	m	$\omega(\text{C}=\text{NO}_2)$		
588	m	$\delta(\text{NO}_2)$		
575	schw			
507	m	$\nu(\text{PbO})?$		
490	m	$\nu_{as}(\text{PbC}_3)$	$\nu_s(\text{PbC}_3)$	485 sst
387	schw			470 ssschw
340	schw			
			145	schw
			92	m

Fig. 3 und 4. IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SnON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$.


 Fig. 5 und 6. IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{PbON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

gegeben; die Diskussion soll hier stellvertretend für alle übrigen in oben erwähnter Arbeit¹ dargestellten metallorganischen Nitronate geführt werden.

Die IR-Spektren wurden im Bereich $4000\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ als Verreibungen in Voltalev und von $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ in Nujol auf CsJ-Platten registriert. Ramanspektren wurden an polykristallinen Proben in Kapillarröhrchen unter Schutzgasatmosphäre erhalten.

In beiden Spektren finden sich charakteristische Absorptionen für die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingung, für Zinn bei 1612 cm^{-1} , für Blei bei 1615 cm^{-1} (Voltalev), 1605 cm^{-1} (Nujol). Dieser Befund passt sehr gut zu $\nu(\text{C}=\text{N})$ im Natriumsalz des 2-Nitropropan, die bei 1608 cm^{-1} erscheint⁴. Für die $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ -Valenzschwingung findet man im Natrium-nitronat eine schwache Bande bei 1298 cm^{-1} ³, im Zinn-derivat bei 1296 cm^{-1} und in der Bleiverbindung bei 1292 cm^{-1} . Die symmetrische Schwingung $\nu(\text{CCC})$ ⁴ im Natriumnitronat bei 774 cm^{-1} erscheint in den Organo-metallderivaten verdeckt mit im Bandenzug für die Metall- CH_3 -rocking-Schwingung: Zinn 770 cm^{-1} , Blei (aufgespalten) 790 cm^{-1} und 764 cm^{-1} ⁵⁻⁷.

Im Natriumnitronat erscheinen zwei scharfe Banden für $\omega(\text{C}=\text{NO}_2)$, 680 cm^{-1} und 673 cm^{-1} ⁴, die in der Zinnverbindung bei 665 cm^{-1} und in der Bleiverbindung bei 662 cm^{-1} zu finden sind; in beiden Spektren fehlen die entsprechenden Banden im Ramaneffekt.

Eine für den Nitronatliganden, z.B. im Na-Salz, charakteristische Deformationsschwingung der NO_2 -Gruppe, $\delta(\text{NO}_2)$ findet man in $\text{Na}^+[\text{O}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]^-$

bei $585/595\text{ cm}^{-1}$, in $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bei 595 cm^{-1} und in $\text{Me}_3\text{PbO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bei $588/575\text{ cm}^{-1}$.

Für die jeweiligen Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen findet man in Übereinstimmung mit der Annahme einer D_{3h} -Symmetrie für das MC_3 -Gerüst sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum zwei Banden für die $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ -Valenzschwingung bei $555\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ (IR) und $558\text{--}545\text{ cm}^{-1}$ (Raman) sowie für eine $\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$ -Valenzschwingung bei 490 cm^{-1} (IR) und $485\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ (Raman)⁶⁻¹⁰.

Die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{SnC}_3)$ tritt als sehr starke Bande nur im Ramaneffekt bei 518 cm^{-1} ^{7,8} auf, ein Befund, der eindeutig für die oben gemachten Annahmen spricht; Voraussetzung ist allerdings Aufnahme des Spektrums als KBr-Pressling: Schon Verreibungen in Nujol (siehe Fig. 4!), die als Lösungsspektren aufzufassen sind, können im Fall der Zinnverbindung das intensitätsarme Auftreten von $\nu_s(\text{SnC}_3)$ im IR-Spektrum hervorrufen. In der Bleiverbindung ist diese Frequenz wiederum nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben, sie liegt für $\nu_s(\text{PbC}_3)$ bei 485 cm^{-1} ^{11,12}.

Die noch im längerwelligen Teil der Spektren beobachteten Absorptionen werden durch Deformationsschwingungen der Liganden und Gerüstdeformationen hervorgerufen; da ihre Zuordnung nicht mit Sicherheit erfolgen kann, soll hierauf nicht näher eingegangen werden. Eine erheblich Unsicherheit—und oftmals auch sehr widersprüchliche und willkürliche Zuordnung—für Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen, die ebenfalls in diesem Bereich zu suchen wären, wird in zahlreichen Literaturzitierten festgestellt^{8,12-14}.

In $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ wird bei 508 cm^{-1} eine Pb-O-Valenzschwingung zugeordnet¹²; diese wird oftmals verdeckt unter der $\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$ -Valenzschwingung vermutet^{8,12}. Eine mögliche Zuordnung der im IR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{PbO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ beobachteten Bande bei 507 cm^{-1} zu einer Pb-O-Valenzschwingung ist daher nicht auszuschließen.

Fasst man die bisher erwähnten Befunde zusammen, so bestätigt sich das Bild planarer Trialkylmetall-Gruppen und ebenfalls planarer Nitronatliganden in den untersuchten Organometall-nitronaten; das Argument soll noch anhand der ¹¹⁹Sn-Mössbauerspektren erhärtet werden.

¹¹⁹SN-MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE AN TRIALKYLZINN-NITRONATEN $\text{R}_3\text{SnON}(\text{O})\text{CR}_1\text{R}_2$

Die an den Trialkylzinn-Nitronsäureestern gefundenen Messwerte der Isomerieverschiebung δ_{IS} (bezogen auf BaSnO_3 bei Raumtemperatur), der Quadrupolaufspaltung ΔE^{Q} und der Halbwertsbreiten Γ_i der Absorptionslinien sind in Tabelle 4 aufgeführt. Alle Substanzen zeigen infolge einer Quadrupolwechselwirkung Liniendoublets, wie es z.B. für $(\text{CH}_3)_3\text{SnON}(\text{O})\text{CH}_2$ in Fig. 7 dargestellt wird.

DISKUSSION

Die wesentlichen Parameter zur Interpretation von Molekülverbindungen sind Isomerieverschiebung δ_{IS} und Quadrupolaufspaltung ΔE^{Q} . Die Isomerieverschiebung ist ein Mass für die effektive s-Elektronendichte am ¹¹⁹Sn-Kern; sie ist proportional zur Abweichung des Mössbauerspektren-Schwerpunkts von der Quellengeschwindigkeit $v=0$. (vgl. Abb. 7)

TABELLE 4

 DATEN DER ^{119}Sn -MÖSSBAUERSPEKTREN VON ORGANOZINN-NITRONATEN

Verbindungen	R'	δ_{IS} mm s^{-1}	ΔE^Q mm s^{-1}	Γ_1 mm s^{-1}	Γ_2 mm s^{-1}	ρ	$\Delta(L)$ mm s^{-1}
(VII) $\text{Me}_3\text{SnON(O)CH}_2$	CH_2	1.130(20)	3.345(10)	0.85	0.87	2.95	0.605
(VIII) $\text{Me}_3\text{SnON(O)CHCH}_3$	CHCH_3	1.150(20)	3.377(10)	0.97	0.93	2.93	0.610
(IX) $\text{Me}_3\text{SnON(O)C(CH}_3)_2$	$\text{C(CH}_3)_2$	1.215(20)	3.395(10)	1.09	1.09	2.79	0.617
(X) $\text{Et}_3\text{SnON(O)CH}_2$	CH_2	1.255(20)	3.406(10)	1.05	1.30	2.71	0.620
(XI) $\text{Et}_3\text{SnON(O)CHCH}_3$	CHCH_3	1.273(20)	3.445(10)	1.27	1.38	2.70	0.660
(XII) $\text{Et}_3\text{SnON(O)C(CH}_3)_2$	$\text{C(CH}_3)_2$	1.330(20)	3.462(10)	0.83	0.87	2.69	0.660
(XIX) $\text{Bu}_3\text{SnON(O)CH}_2$	CH_2	1.253(20)	3.419(10)	0.92	0.94	2.72	0.625
(XX) $\text{Bu}_3\text{SnON(O)CHCH}_3$	CHCH_3	1.280(20)	3.414(10)	1.08	1.06	2.67	0.620
(XXI) $\text{Bu}_3\text{SnON(O)C(CH}_3)_2$	$\text{C(CH}_3)_2$	1.316(20)	3.473(10)	0.82	0.86	2.64	0.635

Me = CH_3 ; Et = C_2H_5 ; Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$; δ_{IS} = Isomerieverschiebung; ΔE^Q = Quadrupolaufspaltung; Γ_i = Halbwertsbreite; $\rho = E^Q/\delta_{IS}$; $\Delta(L) = (\text{ON(O)R}') =$ partielle Quadrupolaufspaltung.

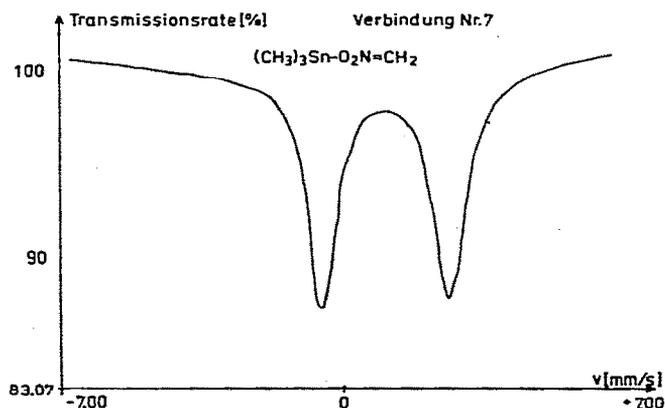


Fig. 7. ^{119}Sn -Mössbauerspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SnON(O)CH}_2$. Darstellung der Transmissionsrate als Funktion der Ba $^{119}\text{SnO}_3$ -Quellengeschwindigkeit bei $T = 78\text{ K}$.

Die beobachteten Isomerieverschiebungen der untersuchten Trialkylzinn-nitronate fallen in den Geschwindigkeitsbereich von δ_{IS}

1.13 mm s^{-1} bis $\delta_{IS}\ 1.33\text{ mm s}^{-1}$ (vgl. Tabelle 4)

Verschiebungen dieser Größenordnung (gemessen gegen BaSnO_3 bzw. SnO_2) werden für Sn^{IV} -Verbindungen mit vorwiegend kovalentem Bindungscharakter beobachtet (sp^3 -Hybridisierung). Es fällt auf, dass der effektive Beitrag zur s -Elektronendichte offensichtlich bei den Methylverbindungen geringer ist als bei den Äthyl- und Butylderivaten. Ausserdem ergeben die Messwerte, dass bei gleichen Alkylgruppen am Zinnatom die s -Elektronendichte in der Reihenfolge für die Liganden $\text{CH}_2 < \text{CHCH}_3 < \text{C(CH}_3)_2$ leicht ansteigt. Unterschiede in der Isomerieverschiebung können einmal durch unterschiedlichen Anteil an $5\ s$ -Elektronen im Hybrid, zum anderen durch dessen $5\ p$ - bzw. $5\ d$ -Elektronenanteil herbei-

geführt werden, der die s -Elektronendichte am Zinnkern durch Abschirmeffekte beeinflusst.

Dieser Abschirmeffekt durch die 5 d -Elektronen ist gering¹⁵, so dass man vermuten darf, dass der Unterschied in den Isomerieverschiebungen auf Donorwirkungen der Liganden zurückzuführen ist. Diese geringe Beeinflussung der s -Elektronendichte durch die 5 d -Elektronen hat auch zur Folge, dass die Isomerieverschiebung keinen unmittelbaren Hinweis auf mögliche Strukturen von Sn^{IV} -Derivaten liefert, da im Vergleich zur tetraedrischen sp^3 -Konfiguration der Unterschied der s -Elektronendichte im Fall der oktaedrischen sp^3d^2 - bzw. der trigonal-bipyramidalen sp^3d -Struktur gering ist.

Im Gegensatz zur Isomerieverschiebung ist die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q zur Analyse der Strukturen metallorganischer Sn^{IV} -Verbindungen geeignet.

Die elektrische Quadrupolaufspaltung, um die sich die beiden Resonanzlinien im ^{119}Sn -Mössbauerspektrum unterscheiden, kann im Hauptachsensystem in der Form (1) dargestellt werden:

$$\Delta E^Q = \frac{1}{2}eQV_{zz}(1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

wobei eQ das Kernquadrupolmoment des 23.8 keV-Niveaus von ^{119}Sn , $V_{zz} = eq$ den elektrischen Feldgradienten in Richtung der Quantisierungsachse z und $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ den Asymmetrieparameter bedeuten. Im Falle von kovalenten Sn^{IV} -Verbindungen wurde gezeigt, dass der elektrische Feldgradient in erster Linie durch asymmetrische Ladungsverteilung der Valenzelektronen hervorgerufen wird.

Beim Punktladungsmodell, bei dem die Ladungsverteilungen in Richtung der Bindungsachsen in erster Näherung durch Punktladungen ersetzt werden, nimmt man an, dass jeder Ligand einen partiellen Feldgradienten $[L]$ liefert, der unabhängig von der Struktur des Moleküls ist, in dem er auftritt¹⁶. Hat man eine von der jeweiligen Struktur eines Moleküls unabhängige Information über den Beitrag des partiellen Feldgradienten und damit über die partielle Quadrupolaufspaltung $\Delta(L)$, so können die Hauptkomponenten des Feldtensors V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} bzw. die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q nach Vorgabe der Bindungswinkel ϑ_L , φ_L und den Zinn-Liganden-Abstandsparametern \bar{r}_L (in Polarkoordinaten) für eine spezielle Struktur berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Delta E^Q &= \frac{1}{2}eQV_{zz}(1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (2) \\ &= \frac{1}{2}eQ \left\{ \sum_L [L] (3 \cos^2 \vartheta_L - 1) \right\} (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

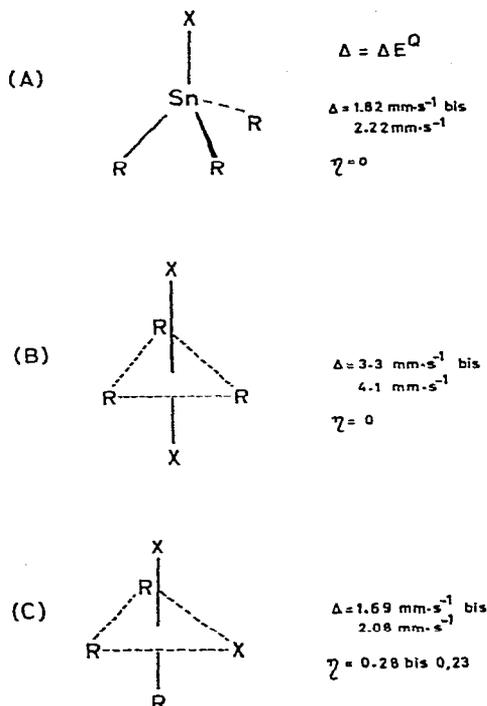
mit

$$\eta = \sum_L \frac{3 \sin^2 \vartheta_L \cos 2\varphi_L}{3 \cos^2 \vartheta_L - 1}$$

Wir haben die partielle Quadrupolaufspaltung $\Delta(L) = 1/2 eQ [L]$ für eine Reihe über Sauerstoffgebundener Liganden der Form $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ aus metallorganischen Zinn(IV)-Verbindungen^{17,18} mit bekannter Quadrupolaufspaltung ΔE^Q und tetraedrischer bzw. trigonal-bipyramidalen Struktur nach Gl.(2) abgeschätzt. Hierzu wurde der Einfachheit halber angenommen, dass die Zinn-Liganden-Bindungsabstände $|\bar{r}|$ konstant sind. Die partiellen Quadrupolaufspaltungen $\Delta(L = \text{OC}(\text{O})\text{R}')$ liegen in dem Bereich zwischen $\Delta(L) = 0.6 \text{ mm s}^{-1}$ bis 0.80 mm s^{-1} . Diesen Be-

rechnungen wurden die von Parish *et al.*¹⁶ angegebenen partiellen Quadrupolaufspaltungen für die Alkylgruppen, z.B. Me, Et von $\Delta(\text{R}) = -0.31 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta(\text{Ph}) = -0.20 \text{ mm s}^{-1}$ zugrundegelegt.

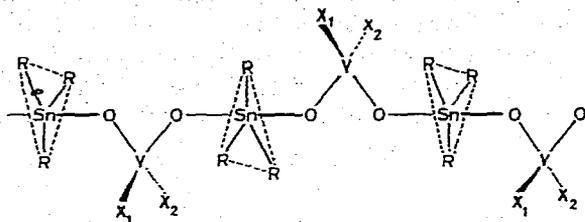
Es ergibt sich, dass die abgeschätzten Quadrupolaufspaltungen $\Delta(\text{L})$ für $-\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ -Liganden, die aus tetraedrischen Verbindungen gewonnen wurden, um etwa 0.1 mm s^{-1} bis 0.2 mm s^{-1} höhere Beiträge zeigen als für die gleichen Liganden in trigonal-bipyramidalen Strukturen. Dieser Befund mag entgegen der vereinfachenden Annahme zur Berechnung der partiellen Quadrupolaufspaltungen auf strukturelle Effekte zurückzuführen sein.



Gehen wir mit den ermittelten partiellen Quadrupolaufspaltungen unter der Annahme $\Delta(\text{OC}(\text{O})\text{R}') \cong \Delta(\text{ON}(\text{O})\text{R}')$ und mit den jeweils für bestimmte Strukturen bekannten Bindungsparametern ϑ_i, φ_i in Gl. (2) ein, so ergeben sich für verschiedene Strukturtypen charakteristische Quadrupolaufspaltungsbereiche: im Fall tetraedrischer R_3SnX -Strukturen mit $\text{L} = \text{ON}(\text{O})\text{R}'$ und $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ und $n\text{-Bu}$ (vgl. Abb. A) ist eine Streubreite von $\Delta_{\text{tetr.}} = 1.82 \text{ mm s}^{-1}$ bis $\Delta_{\text{tetr.}} = 2.20 \text{ mm s}^{-1}$ bei $\eta = 0$ zu erwarten; im Fall trigonal-bipyramidalen Strukturen R_3SnX_2 (bei axialer Symmetrie, d.h. $\eta = 0$) eine Streubreite von $\Delta_{\text{trig. bip.}} = 3.30 \text{ mm s}^{-1}$ bis $\Delta_{\text{trig. bip.}} = 4.10 \text{ mm s}^{-1}$ (vgl. Abb. B), sowie bei nicht-axialer Symmetrie—für den Fall, dass die Alkylgruppen mit Ausnahme eines Liganden R in der äquatorialen Ebene liegen,—eine Streubreite von $\Delta_{\text{trig. bip.}} = 1.69 \text{ mm s}^{-1}$ bis $\Delta_{\text{trig. bip.}} = 2.08 \text{ mm s}^{-1}$ (mit $\eta = 0.28$ bzw. $\eta = 0.23$), vgl. Abb. C.

Auf Grund dieser Zuordnung von Struktur und Quadrupolaufspaltung kann angenommen werden, dass die von uns untersuchten Trialkylzinn-nitronsäureester

alle durch Assoziation zu Koordinationspolymeren eine fünffache Koordination am Zinnatom erreichen, und zwar in Form einer trigonalen Bipyramide, in der die Alkylgruppen in der äquatorialen Ebene koplanar um das Zinnatom angeordnet sind:



Zum besseren Vergleich der in Tabelle 4 aufgeführten Messergebnisse wurde in Abb. 8 die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q als Funktion der Isomerieverschiebung δ_{IS} dargestellt. Bemerkenswert an dieser Auftragung ist die im Mittel geringe Zu-

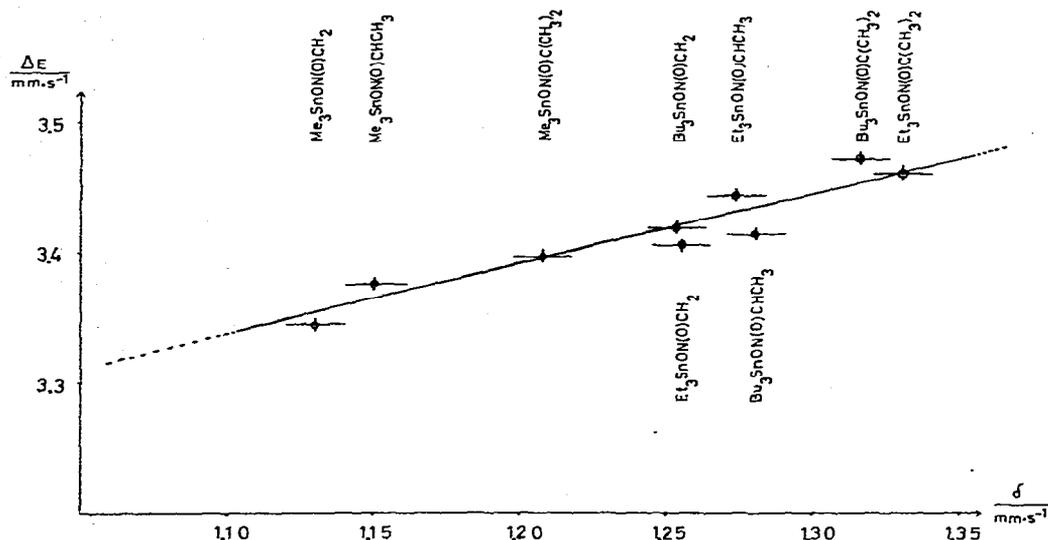


Fig. 8. Auftragung Isomerieverschiebung δ_{IS} gegen die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q (mm s⁻¹).

nahme der Quadrupolaufspaltung bei steigender *s*-Elektronendichte am Zinnkern; denn *s*-Elektronen liefern aufgrund ihrer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung keinen Beitrag zu ΔE^Q und die Erhöhung der *s*-Elektronendichte infolge einer Verminderung des Abschirmeffektes durch *p*- bzw. *d*-Elektronen sollte vielmehr die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q reduzieren.

EXPERIMENTELLES

(a) Mössbauerspektroskopie

Die Messungen des Mössbauereffekts an Trialkylzinn-nitronsäureestern wurden mit Hilfe einer ¹¹⁹Sn (BaSnO₃)-Quelle durchgeführt, die während der Dauer

der einzelnen Messungen auf $T=297$ K konstant gehalten und mittels eines sägezahnförmigen Geschwindigkeitsverlaufs mit konstanter Beschleunigung gegen den Absorber bewegt wurde; die Temperatur des Absorbers konnte mit einem Verdampfer-Kryostatensystem im Temperaturbereich zwischen $T=78$ K und $T=300$ K variiert werden.

Die rückstossfrei emittierten und absorbierten γ -Quanten registrierte ein Xe-Proportionalitätszählrohr, die Impulse wurden in einem Vielkanalanalysator (im MCS-Betrieb) abgespeichert. Ein 0.05 mm dicker Pd-Filter zwischen Quelle und Absorber eliminierte die 25.2 KeV Röntgenstrahlung von Zinn.

An die gemessenen Mössbauerspektren wurden Lorentzkurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, die Variation wurde mittels eines Drei-Parameter-Parabel-Fits durchgeführt. Die drei gemeinsam variierten Parameter waren Lage, Amplitude und Halbwertsbreite einer Mössbauerlinie.

(b) Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren wurden auf selbstregistrierenden Perkin-Elmer Geräten PE 457 und PE 225 aufgenommen, wobei im Bereich $4000-700$ cm^{-1} NaCl-Platten, im langwelligeren Bereich CsJ-Scheiben Verwendung fanden. Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film, Festsubstanzen als Verreibungen in Nujol bzw. Hostafon oder als Pressling in wasserfreiem KBr-CsJ vermessen. Die Registrierung von Raman-Spektren wurde mit einem Gerät der Fa. Coderg, Paris-Clichy, Typ PH 1, vorgenommen; als Anregung dienten Laser der Fa. Spectra Physics, Typ 125 und 141.

(c) Trialkylzinn-nitronsäureester

Die Darstellung der Verbindungen Nr. 7 bis 12 wird in einer vorhergehenden Arbeit über die präparativen Aspekte der Chemie metallorganischer Nitronate beschrieben. Butylzinnerivate $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-ON(O)CR}_1\text{R}_2$ wurden nach völlig analogen Verfahren in vergleichbaren Ausbeuten erhalten. Analysen wurden von der Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, BRD, durchgeführt.

Die physikalische Daten der Verbindungen (XIX), (XX) und (XXI) sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

TABELLE 5

PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN NR. (XIX), (XX) UND (XXI)

	$n\text{-Bu}_3\text{SnON(O)CH}_2$	$n\text{-Bu}_3\text{SnON(O)CHCH}_3$	$n\text{-Bu}_3\text{SnON(O)C(CH}_3)_2$
Fp. (Sdp.) °C	hellgelbe Festsubstanz ca. 0–5°C	hellgelbe Kristalle ca. 5–10°C	hellgelbe Flüssigkeit (90–93°C/0.1 mm)
C gef. (ber.) (%)	45.52 (44.60)	46.53 (46.20)	49.31 (47.60)
H gef. (ber.) (%)	8.34 (8.30)	8.48 (8.53)	9.0 (8.72)
N gef. (ber.) (%)	3.76 (4.01)	3.52 (3.85)	3.31 (3.70)
Sn gef. (ber.) (%)	33.64 (33.93)	32.25 (32.65)	30.20 (31.40)

DANK

Die beschriebenen Experimente wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Herr Dr. R. Schmitt führte

dankenswerterweise die Raman-Messungen durch. Zusätzliche Unterstützung wurde uns zuteil durch den VCI "Fonds der Chemischen Industrie e.V." (für J.L.) und durch die Schering AG, Werk Bergkamen (für G.L.); beiden sei hiermit herzlich gedankt.

LITERATUR

- 1 J. Lorberth und G. Lange, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 165.
- 2 T. Tanaka, *Organometal. Chem. Rev., A*, 5 (1970) 1.
- 3 Z. Buckowski und T. Urbanski, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1187.
- 4 N. Jonathan, *J. Mol. Spectrosc.*, 7 (1961) 105.
- 5 L. I. Winters und D. T. Hill, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1433.
- 6 R. Okawara und H. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16 (1961) 204.
- 7 K. Licht, H. Geissler, P. Koehler, K. Hottmann, H. Schnorr und H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 285.
- 8 R. E. Hester, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 123.
- 9 R. Hönigschmid-Grossich und E. Amberger, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3589.
- 10 W. Beck und E. Schuierer, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3517.
- 11 W. Steingross und W. Zeil, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 109.
- 12 E. Amberger und R. Hönigschmid-Grossich, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3795.
- 13 H. C. Clark und R. G. Goel, *Inorg. Chem.*, 23 (1970) 123.
- 14 R. A. Cummins und J. V. Evans, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1016.
- 15 M. G. Clark, A. G. Maddock und R. H. Platt, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1972) 287.
- 16 R. V. Parish und R. H. Platt, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 65.
- 17 B. F. E. Ford, B. V. Liengme und J. R. Sams, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 53.
- 18 A. G. Maddock und R. H. Platt, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 1191.