

MÖSSBAUER-UNTERSUCHUNGEN AN EINIGEN ORGANOZINN- DERIVATEN NICHT LINEARER PSEUDOHALOGENIDE

L. KORECZ, H. KÖHLER, L. NEEF und K. BURGER

*Institut für Atomphysik und Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
L.Eötvös Universität, Budapest (Ungarn) und Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität,
Halle-Wittenberg, Halle/Saale (DDR)*

(Eingegangen den 6. August 1973)

Summary

The Mössbauer spectra of known and newly prepared organotin derivatives of non-linear pseudohalides prove a polymeric structure for the compounds with tin central atoms of coordination number > 4 .

Zusammenfassung

Mössbauer Spektren bekannter und erstmal dargestellter Organozinn-derivate von nicht linearen Pseudohalogeniden beweisen eine polymere Struktur mit Koordinationszahl grösser als 4 am Zinn (IV).

Frühere Arbeiten zur Chemie nicht-linearer Pseudohalogenide haben gezeigt, dass diese neuen Pseudohalogenid-Liganden durch eine ausgeprägte Tendenz gekennzeichnet sind, in Brückenfunktion mehrzählig aufzutreten [1]. Eine solche Mehrzähligkeit der Pseudohalogenid-Gruppen $C(CN)_3$, $N(CN)_2$ und $NOC(CN)_2$ $CH_3COC(CN)_2^-$ tritt insbesondere in Übergangsmetallkomplexen dieser Liganden in Erscheinung, sie sollte aber auch in Organozinnderivaten zu polymer Strukturen mit Koordinationszahlen am Zinn > 4 führen.

Auf der Grundlage von IR-Untersuchungen wurde bereits früher für das Dimethylzinnbis(dicyanamid) eine polymere Struktur postuliert [2]; sie konnte soeben durch eine Röntgenstrukturuntersuchung eindeutig bestätigt werden [3]. Danach tritt die Dicyanamid-Gruppe in dieser Verbindung zweizählig auf, es liegen Ligand-Zinn-Bindungen ausschliesslich über Cyanostickstoff vor, wobei das Zentralatom eine oktaedrische Umgebung erhält. Hinweise für eine polymere Natur von Organozinnnitrosodicyanmethaniden lassen sich ebenfalls aus den IR-Spektren dieser Verbindungen ablesen [4], während die relativ geringen Differenzen zwischen Lösungs- und Feststoff-IR-Spektren der Triphenylzinn-

dicyanamids und Triphenylzinntricyanmethanids [5,6] eindeutige Aussagen in dieser Richtung nicht zulassen.

Das Auftreten von Koordinationszahlen > 4 im Organozinnverbindungen lässt sich durch Mössbauer-Untersuchungen relativ sicher nachweisen [7]. Daher haben wir die Mössbauer-Spektren einiger Organozinnpseudohalogenide unter Einschluss des in Lösung tetrameren Dibutylzinncarbodiimid [8] aufgenommen.

Experimentelles

Die Darstellung der Triphenylzinnpseudohalogenide und des Dibutylcarbodiimidostannans erfolgte nach bekannten Verfahren [4 - 6] durch Reaktionen der Silberpseudohalogenide mit Triphenylzinnhalogeniden in Benzol oder Acetonitril als Solventien. Die Verbindungen wurden teilweise direkt aus dem Reaktionsmedium mit Hexan gefällt oder aber bei geringerer Löslichkeit aus dem Filtrationsrückstand mit Tetrahydrofuran extrahiert und mit Hexan ebenfalls gefällt. Dimethylzinnbis(dicyanamid) wurde durch Umsetzung von Dimethylzinnchlorid mit Kaliumcyanamid in Wasser erhalten.

Die Darstellung der bisher nicht beschriebenen Verbindungen des Typs $R_n\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_{4-n}$ erfolgte nach folgender allgemeiner Vorschrift: 0.01 Mol Organochlorstannan und 0.01 bzw. 0.02 Mol $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]$ werden in 150 ml trockenem Aceton unter Rühren zum Rückfluss erhitzt in einem Zeitraum von 15 - 30 Stunden. Man filtriert von gebildeten AgCl ab, entfernt das Solvens im Vakuum und reinigt das Reaktionsprodukt durch Umfällen mit Aceton/n-Hexan.

Darstellung von Triphenyl-acetyldicyanmethanidstannan: 0.01 Mol Tetraphenylstannan und 0.01 Mol Dicyanaceton werden in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Rühren und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der sich ausscheidende farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die analytische Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Bestimmung des Zinn- und Stickstoffgehaltes gesichert. Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den neuen Verbindungen geben wir in der Tabelle auch die Schmelzpunkte an.

Die Aufnahme der Mössbauer Spektren erfolgte bei 78K in derselben Weise wie es bereits in unseren früheren Veröffentlichungen angegeben wurde

TABELLE 1

ANALYSENERGEBNISSE DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Sn(%)		N(%)		Fp(°C)
	ber.	gef.	ber.	gef.	
I $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnNCC}(\text{CN})_2$	26.95	26.80	9.55	9.19	
II $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnNCNCN}$	28.53	28.41	10.08	10.15	
III $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnONC}(\text{CN})_2$	26.61	26.40	9.42	9.34	
IV $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{NCNCN})_2$	42.26	42.18	29.93	30.10	
V $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnNCN}]_4$	43.46	43.20	10.25	10.37	
VI $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]$	26.0	26.0	6.13	7.15	195
VII $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]$	37.9	37.4	8.94	9.29	139
VIII $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$	48.64	48.3	22.95	22.38	216
IX $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]_2$	23.03	22.6	10.85	11.13	119 - 121

[10,11]. Als Quelle diente BaSnO_3 . Die angegebenen Isomeriewerschiebungen beziehen sich auf eine Zinnfolie bei Raumtemperatur, ihre Fehlergrenze beträgt etwa ± 0.015 mm/sec.

Ergebnisse und Diskussion

Die Mössbauer Parameter der untersuchten bereits bekannten Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengefasst, die der neuen in Tabelle 3.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind die untersuchten Organozinnverbindungen durch eine hohe Quadrupolaufspaltung gekennzeichnet. Damit deutet sich an, dass auch die Triphenylzinnpseudohalogenide, ähnlich wie Dimethylzinnbis(dicyanamid), polymere Strukturen aufweisen, ermöglicht durch eine Brückenfunktion der Pseudohalogenid-Liganden, sodass damit für Zinn in diesen Verbindungen generell Koordinationszahlen > 4 anzunehmen sind. Auch die ρ -Werte der Verbindungen (Verhältnis Quadrupolaufspaltung: Isomeriewerschiebung, bezogen auf SnO_2) liegen in dem für höher koordinierte Zinnverbindungen allgemein gefundenen Bereich [7]. Eine polymere Struktur ist demnach gleichfalls für das kristalline, in Lösung tetramere Dibutylzinncarbodiimid [8] anzunehmen, hier könnten die Bindungsverhältnisse jenen des Bis(trimethylstannyl)-carbodiimids ähneln [9].

Von Verbindung 2 (in Tabelle 2) wurden unter etwas modifizierten Bedingungen (z.B. Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei der Herstellung von Umkristallisation bzw. Umfällung der Präparate) vier Präparate hergestellt, die chemisch identisch gefunden wurden. Ihre Isomeriewerschiebungswerte waren innerhalb des Experimentfehlers gleich, die Quadrupolaufspaltungen zeigten aber eine Unsicherheit von etwa ± 0.15 mm/sec, die Linienbreiten wiesen auch darauf hin, dass diese Substanzen nicht völlig einheitlich sind.

TABELLE 2

MÖSSBAUER-DATEN DER FRÜHER BESCHRIEBENEN ORGANOZINNPSEUDOHALOGENIDE^a

Verbindung	Isomeriewerschiebung (mm/s)	Quadrupolaufspaltung (mm/s)
I $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnNCC}(\text{CN})_2$	-1.19	3.50
II $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnNCNCN}$	-1.12	3.76
III $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnONC}(\text{CN})_2$	-1.02	3.18
IV $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{NCNCN})_2$	-1.07	4.47
V $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnNCN}]_4$	-1.17	3.12

^aMessungen unter Verwendung von β -Sn als Bezugssubstanz, Messtemperatur: 78K.

TABELLE 3

DIE MÖSSBAUER PARAMETER DER NEUEN ZINNKOMPLEXE^a

Komplex	Isomeriewerschiebung (mm/sec)	Quadrupolaufspaltung (mm/sec)
I $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$	-1.12 -1.96	3.63 1.95
II $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$	-1.19	3.26
III $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]$	-1.08	3.67
IV $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]$	-1.09	4.01

^aBezugssubstanz: β -Sn. Messtemperatur: 78K.

Diese Erscheinung scheint damit erklärbar zu sein, dass der Assoziationsgrad der ansonsten identischen Komplexe von den Herstellungsbedingungen abhängt. Ähnliche Erscheinungen waren in Fällen der anderen Verbindungen nicht bemerkbar.

Die Isomerieverschiebungen der Organozinnverbindungen in Tabelle 1 liegen in einem recht engen Bereich. Die für das Triphenylzinnitrosodicyanmethanid gemessene relativ höhere Isomerieverschiebung deutet eine höhere Elektronendichte am Kernort an, bedingt durch die grössere Elektronegativität eines Haftatoms und bestätigt somit unsere Annahme des Vorliegens von Zinn-Ligand-Bindungen über Sauerstoff in dieser Verbindung [4].

Nach IR-Untersuchungen lassen sich hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse die neuen Organozinnacetyldicyanmethanide zwei Gruppen zuordnen. Wie aus der Lage der $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbänden folgt (Tabelle 4) koordinieren die anionischen Liganden in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]$ über Carbonylsauerstoff und Cyanostickstoff (Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ gegenüber dem freien Ion nach tieferen, der $\nu(\text{CN})$ nach höheren Wellenzahlen). Demgegenüber folgt für die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]_2$ aus der relativen Konstanz der $\nu(\text{CO})$ und der Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ nach höheren Wellenzahlen, dass hier Koordination allein über die beiden Cyanostickstoffatome erfolgen dürfte.

Die Mössbauer Parameter der Zinnkomplexe des $\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3$ -Liganden sind in Tabelle 3 verglichen. Das Mössbauer Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$ zeigt die Anwesenheit von nicht äquivalenten Zinnatomen in dieser Verbindung (Fig. 1). Das Dublett mit der grossen Quadrupolaufspaltung (ΔE 3.63) gehört eindeutig zu einem Zinn(IV)-atom, das eine grössere Koordinationszahl als 4 besitzt. Vom Dublett der kleineren Quadrupolaufspaltung (ΔE 1.96) könnte man annehmen, dass sie zu einem Monomeren gehört, das ein tetrakoordiniertes Zinn(IV)atom enthält. Gegen diese Annahme sprechen aber die Werte der Isomerieverschiebungen. Die Koordination des fünften und sechsten Donoratoms an ein Zinn(IV)-Atom bedeutet, dass Elektronenpaare in die $5d$ Orbitale eingebaut werden (im Falle von Pentakoordination bedeutet das $4sp^35d$ - bei Hexakoordination $4sp^35d^2$ - Elektronenbesetzung). Die Abschirmwirkung der d -Elektronen verursacht die Abnahme der Elektronendichte am Zinnkern, was sich in der Abnahme der Isomerieverschiebungen zeigt.

Von den zwei Dubletts im Mössbauer Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$ gehört zum Dublett mit der kleineren Quadrupolaufspaltung die kleinere Isomerieverschiebung. Das bedeutet, dass diese Linien zum Zinn mit der kleineren Elektronendichte am Kern gehören. So kann dieser Teil des

TABELLE 4
IR-DATEN DER ORGANOZINNACETYLDICYANMETHANIDE

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3$	2206, 2225	1500
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]_2$	2200, 2217	1520
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]$	2206, 2228	1520
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]_2$	2215, 2221	1580
$\text{K}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]$	2190, 2220	1590

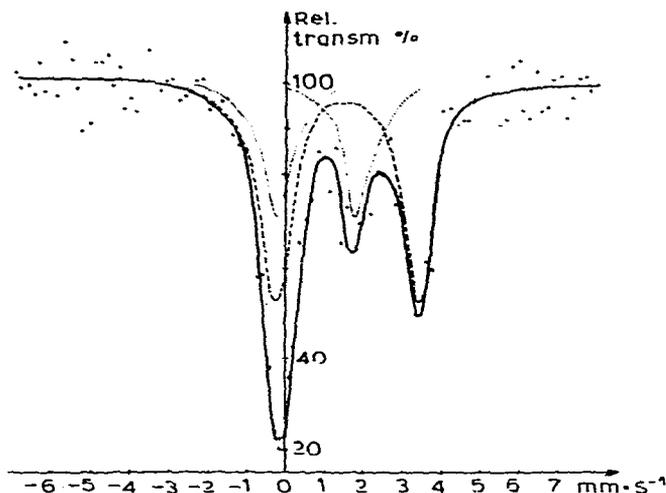


Fig. 1. Das Mössbauer Spektrum von $(C_6H_5CH_2)_2Sn[OCC(CN)_2CH_3]_2$

Spektrums nicht einer tetrakoordinierten monomeren Zinn(IV)-Verbindung zugeordnet werden. Da der elektrische Feldgradient und auch die Elektronendichte am Zinnkern bei dem pentakoordinierten Zinn grösser ist als bei dem hexakoordinierten, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Dublett mit grösserer Quadrupolaufspaltung und höherer Isomerieverschiebung zu pentakoordinierten Zinnatomen gehört und das Linienpaar mit der kleineren Quadrupolaufspaltung und der niedrigen Isomerieverschiebung zu hexakoordinierten Zinnatomen. Die Intensität der zwei Spektrumteile gibt auch Informationen für die relative Konzentration der verschiedenen koordinierten Zinnatome. Die Konzentration der pentakoordinierten Zinnatome ist ca. zweimal so gross, wie die der hexakoordinierten.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass das Mössbauer Spektrum von $(C_6H_5CH_2)_2Sn[C(CN)_2COCH_3]_2$ eindeutig die Polymerstruktur des Komplexes durch Ligandbrücken zeigt. Nach den IR-Spektren erfolgt, wie oben diskutiert, diese Brückenbildung ausschliesslich über die Koordination der Stickstoff-Atome der $C\equiv N$ -Gruppen.

Auf grund der oben diskutierten Zuordnung der Mössbauer-Linien ist auch zu erkennen, dass in den anderen Komplexen dieser Verbindungsgruppe allein polynukleare Verbindungen des pentakoordinierten Zinn(IV) vorliegen.

Literatur

- 1 H. Köhler, *Wiss. Zeitschr. Martin-Luther-Univ.*, XVIII (1969) 33.
- 2 H. Köhler und B. Seifert, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 253.
- 3 Yeh Mei Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1938.
- 4 H. Köhler, U. Lange und B. Eichler, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C17.
- 5 H. Köhler und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 359 (1968) 241.
- 6 W. Beck, H.S. Smedal und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1967) 69.
- 7 I.I. Zuckermann, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1971) 21.
- 8 H. Köhler und U. Lange, *Z. Chem.*, 12 (1972) 146.
- 9 R.A. Forder und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A.*, (1971) 1107.
- 10 K. Burger, L. Korecz, P. Mag, U. Belluco und L. Busetto, *Inorg. Chem. Acta*, 5 (1971) 362.
- 11 A. Tzschach, K. Pönické, L. Korecz und K. Burger, *J. Organometal. Chem.* 59 (1973) 199.