

## DIE MÖSSBAUER- UND NMR-UNTERSUCHUNG VON PENTAKOORDINIERTEN STANNATRANEN

A. TZSCHACH, K. PÖNICKE, L. KORECZ und K. BURGER

*Sektion Chemie der Martin-Luther Universität, Halle (D.D.R.), Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Institut für Atomphysik der L. Eötvös Universität, Budapest (Ungarn)*

(Eingegangen den 15. Januar 1973)

### SUMMARY

NMR investigation and molecular weight determinations of the stannatranes, types I and II, have shown unequivocally the pentacoordination of tin and different stabilities of the Sn–N bonds.

Mössbauer studies of the compounds show that this method is not suitable for the unequivocal determination of the coordination number in tin complexes.

### ZUSAMMENFASSUNG

In den Stannatranen des Typs I und II wurden durch Molmassebestimmungen und NMR-Untersuchungen eindeutig Pentakoordination und eine unterschiedliche Stabilität der Sn–N-Bindung nachgewiesen. Aus mössbauerspektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass diese Methode zur eindeutigen Bestimmung der Koordinationszahl in Zinnkomplexen nicht geeignet ist.

---

Die Mössbauer Parameter—besonders die Quadrupolaufspaltungen—von Metallkomplexen, die ein Mössbaueratom als Zentralatom enthalten können Informationen über die Symmetrie und so indirekterweise auch über die Koordinationszahl in den Komplexen liefern<sup>1–3</sup>. Mehrere Forschungsgruppen<sup>4–8</sup> befassten sich daher mit der Untersuchung von Organozinnverbindungen mit dem Ziel klar zu machen, inwieweit aus den Mössbauer Parametern auf die Symmetrie des Zinns in diesen Verbindungen geschlossen werden kann. Die elektrischen Feldgradienten am Zinnkern wurden in Komplexen verschiedener Geometrie berechnet. Diese Untersuchungen vermitteln relative Grössen der Quadrupolaufspaltung in Systemen verschiedener Symmetrie. So konnten die Quadrupolaufspaltungen von Zinnkomplexen verschiedener Koordinationszahl voraus gesagt werden<sup>6</sup>. Diese Untersuchungen befassten sich aber nur mit Komplexen tetraedrischer- oder oktaedrischer Symmetrie, d.h., mit Zinnverbindungen der Koordinationszahlen 4 und 6.

Herber und Mitarbeiter<sup>9</sup> verwendeten den Quotienten ( $\rho$ ) der Quadrupolaufspaltung ( $e$ ) und Isomerieverschiebung ( $\delta$ ) zur Bestimmung der Koordinationszahl des Zinns. Sie geben an, dass in Verbindungen, in denen der Quotient grösser als 2.1 ist, die Koordinationszahl des Zinns höher als 4 sein soll.

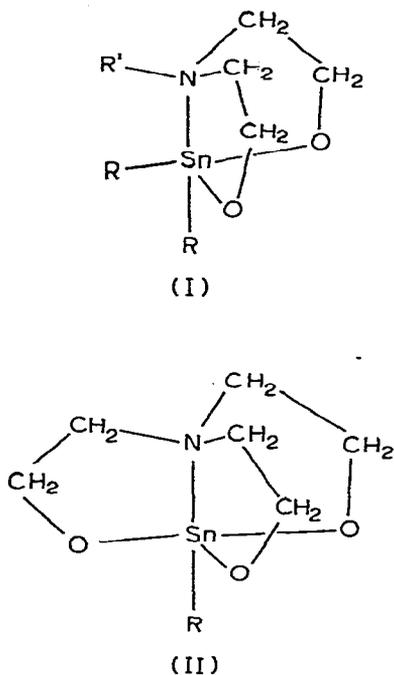


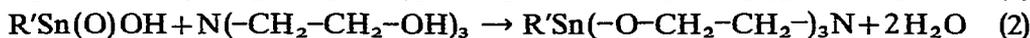
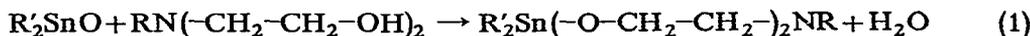
Fig. 1. Die Struktur von 1,1-Diorgano-5-organo-stannatranen (I) und 1-Monorganostannatranen (II).

Diese Annahme kann aber im Lichte neuerer Untersuchungen nicht eindeutig akzeptiert werden. Da die Isomerieverschiebungen der meisten zinnorganischen Verbindungen in einen relativ engen Geschwindigkeitsbereich fallen, wird die Quadrupolaufspaltung die Grösse des Quotienten  $\rho$  bestimmen. Nach theoretischen Überlegungen und auch nach den relativ wenigen experimentellen Untersuchungen an pentakoordinierten Zinnkomplexen<sup>7,10-14</sup> zeigt sich, dass die Pentakoordination nicht immer eine grosse Quadrupolaufspaltung verursacht.

Zum näheren Studium dieses Problems haben wir eine Reihe neuer pentakoordinierter Organozinnverbindungen hergestellt, die Pentakoordination mit verschiedenen Untersuchungsmethoden bewiesen und danach die Substanzklassen mössbauerspektroskopisch untersucht. Im Einzelnen wurden 1,1-Diorgano-5-organostannatranen (I) und 1-Monorganostannatranen (II) (siehe Fig. 1) bearbeitet. Mössbauer Daten einiger dieser Komplexe wurden kürzlich von Davies und Mitarbeitern<sup>15</sup> publiziert. Die Parameter—ausgenommen die des Phenylderivatives—sind im Rahmen der Fehlergrenze gleich (Davies gibt als Fehlergrenze  $\pm 0.08$  mm/s an, unser Fehler beträgt  $\pm 0.03$  mm/s). Die von Davies bestimmten Mössbauer Parameter des Monophenylstannatrans sind kleiner als die von uns bestimmten und fallen aus der Reihe der anderen Stannatranen heraus. Diese Abweichung ist offensichtlich auf eine Zersetzung oder auf eine fehlerhafte Präparation durch Davis zurückzuführen. Darauf deuten auch die angegebenen Analysendaten (gef. N, 3.3; ber. N, 4.1%) hin.

#### EXPERIMENTELLES

Die Stannatranen wurden gemäss Gleichungen (1) und (2) hergestellt:



Für die Umsetzung war die Verwendung katalytischer Mengen von Alkalilauge vorteilhaft. Das in der Reaktion entstehende Wasser wurde durch azeotrope Destillation mit Toluol oder Xylol entfernt.

Monoorganostannatane (II) sind auch aus  $R'_2SnO$  und Triethanolamin gemäss Gl. (3) nach Katalyse mit KOH zugänglich:



Das nach Gl. (3) gebildete Kohlenwasserstoff R'H konnte gaschromatographisch eindeutig nachgewiesen werden.

Tabelle 1 vermittelt die Analysendaten der synthetisierten Verbindungen.

TABELLE 1

Verbindung	Molmasse		Analysen-Werte gef. (ber.)			
	Gef.	Ber.	C	H	N	Sn
1-Methylstannatran	281.0	281.0	29.98 (30.04)	5.47 (5.40)	5.07 (5.00)	42.30 (42.21)
1-Äthylstannatran	295.6	293.9	32.71 (32.69)	6.02 (5.83)	4.64 (4.77)	40.20 (40.38)
1-Butylstannatran	323.8	322.0	37.30 (37.30)	6.68 (6.57)	4.38 (4.35)	36.90 (36.86)
1-Phenylstannatran	334.0	334.0	43.20 (43.16)	5.18 (5.13)	4.10 (4.19)	35.42 (35.54)
1,1-Diäthyl-5-äthylstannatran	308.6	308.0	39.04 (39.00)	7.47 (7.53)	4.68 (4.55)	38.41 (38.54)
1,1-Dibutylstannatran	340.0	336.0	42.92 (42.89)	8.06 (8.10)	4.25 (4.17)	35.50 (35.32)
1,1-Dibutyl-5-tolylstannatran	432.6	426.5	53.38 (53.50)	7.92 (7.89)	3.33 (3.28)	27.60 (27.83)

Die Molmassebestimmungen der Dialkylstannatane wurden kryoskopisch in Benzol und Cyclohexan durchgeführt<sup>16</sup> und die der Monoalkylstannatane ebullioskopisch bestimmt (Tabelle 1).

Die NMR-Untersuchung erfolgte mit einem Varian HA-100 Spektrometer im Temperaturbereich zwischen  $-50$  und  $+80^\circ$  bei 100 MHz, in 10%-iger  $CH_2Cl_2$  Lösung.

Die Aufnahme der Mössbauer Spektren erfolgte bei 78 K in gleicher Weise, wie es bereits in einer unserer früheren Veröffentlichungen<sup>17</sup> angegeben wurde.

Als Quelle diente Bariumstannat. Die angegebenen Isomeriewerschiebungen beziehen sich auf eine Zinnfolie bei Raumtemperatur. Ihre Fehlergrenze beträgt etwa  $\pm 0.03$  mm/s. Typische Mössbauer-Spektren zeigt Fig. 2.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(1) Die kryoskopischen und ebullioskopischen Molmassebestimmungen—

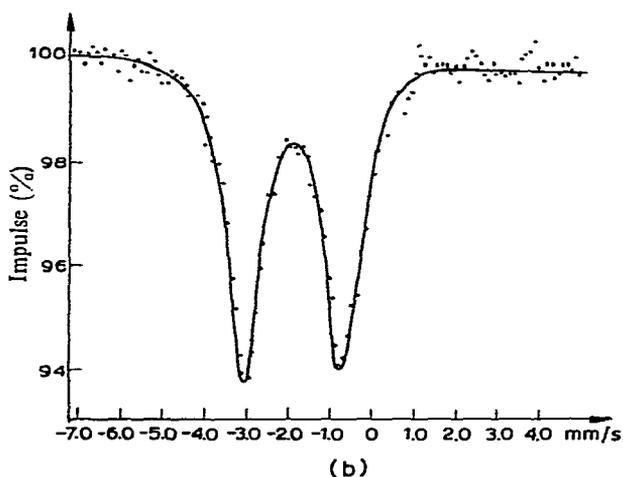
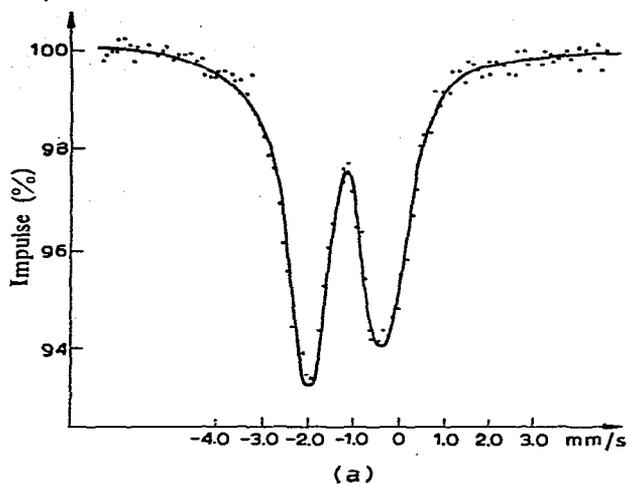


Fig. 2. Die Mössbauer Spektren des (a) 1-Phenylstannatrans und des (b) 1,1-Dibutyl-5-tolyl-stannatrans.

wie aus Tabelle 1 ersichtlich—zeigen eindeutig den monomeren Bau der Stannatrane (I) und (II). Dies konnte auch durch massenspektrometrische Untersuchungen bewiesen werden<sup>18</sup>.

Stannatrane (II) konnten aus starken Lewis-Basen (Pyridin, Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid) umkristallisiert werden, ohne dass eine Adduktbildung mit diesen Solventien auftritt.

Diese Tatsachen beweisen, dass das Stickstoffatom im Komplex intramolekular koordiniert vorliegt.

(2) Zur eindeutigen Klärung der Koordination des Stickstoffatoms haben wir die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe aufgenommen. Es war zu erwarten, dass die Signale der dem Stickstoffatom benachbarten Methylenprotonen Informationen über die Koordination des Stickstoffatoms liefern. Die Signale der dem Stickstoffatom benachbarten Methylenprotonen sollten im Falle der Ausbildung einer koor-

dinativen Bindung nach niederem Feld verschoben werden, da die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zu einer Verringerung der Abschirmung der Methylenprotonen führt. Als Bezugsverbindungen diene *N*-Methylmorpholin, da in dieser Verbindung das freie Elektronenpaar am Stickstoff nicht durch andere Wechselwirkung beansprucht ist.

Wie Tabelle 2 demonstriert, sind die N-CH<sub>2</sub>-Signale in den Organostannatranen im Vergleich zu der Bezugsverbindung nach niederem Feld verschoben. Das beweist eindeutig die Existenz einer N-Sn Bindung in den Stannatranen.

Die den Sauerstoffatomen benachbarten Methylenprotonen werden weniger beeinflusst. Die Verschiebungen können auf sterische Einflüsse oder auf  $\pi$ -Bindungen zurückgeführt werden.

Die Werte (Tabelle 2) zeigen darüber hinaus, dass die Stärke der Zinn-Stickstoffbindungen in den Monoorganoverbindungen grösser ist, als in den Diorganoverbindungen.

Zum Vergleich haben wir auch ein Triorganostannatran vermessen. Hier ist die Stärke der koordinativen Sn-N Bindung noch weiter herabgesetzt, wie die chemische Verschiebung der N-CH<sub>2</sub>-Protonen Signale erkennen lässt. Die beobach-

TABELLE 2

## CHEMISCHE VERSCHIEBUNG DER RINGPROTONEN (ppm)

Verbindung	$\delta(OCH_2)$	$\delta(NCH_2)$
Ph-Sn[OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> N	3.98	2.95
Me-Sn[OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> N	3.93	2.88
Et-Sn[OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> N	3.88	2.86
Bu-Sn[OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> N	3.91	2.89
Et <sub>2</sub> Sn[OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N-Et	3.69	2.61
Bu <sub>2</sub> Sn[SCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N-Prop		2.67
O[CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N-Me	3.58	2.28

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER Sn-CH<sub>3</sub>-PROTONEN DES 1-METHYLSTANNATRANS

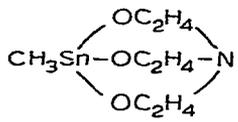
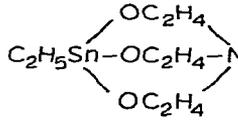
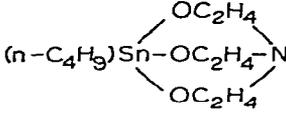
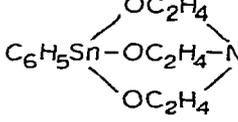
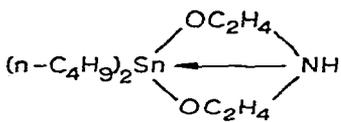
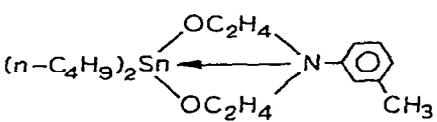
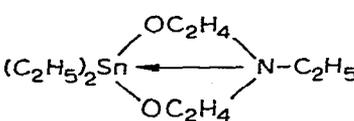
	Konformere <sup>a</sup>			
	A	A'	B	B'
$\delta$ (ppm)	0.42	0.54	0.80	0.72
$J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ (Hz)	99	103	112	
$J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ (Hz)	101	105	115	
MeSn(OEt) <sub>3</sub>				
$J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ (Hz)	72			
$J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ (Hz)	74			

<sup>a</sup> 1-Methylstannatran bildet in Lösung 4 Konformere<sup>21</sup>.

tete Verringerung der Sn-N Bindungsstärke in der Reihe Mono-, Di-, und Triorganostannatran entspricht den Erwartungen, da die Lewis-Säure Acidität in der Reihe  $R\text{SnX}_3 > R_2\text{SnX}_2 > R_3\text{SnX} \gg R_4\text{Sn}$  stark abnimmt wie es aus umfangreichen Untersuchungen mit Donatormolekülen hervorgeht<sup>19</sup>.

TABELLE 4

## DIE MÖSSBAUER PARAMETER DER STANNATRANE

Verbindung	Isomerie Verschiebung (mm/sec, $\delta$ )		Quadrupole Aufspaltung, (mm/s, $\epsilon$ )	$\rho = \delta/\epsilon^2$
	Auf $\beta\text{-Sn}$ bezogen	Auf $\text{SnO}_2$		
	-1.61	1.04	1.64	1.58
	-1.45	1.20	1.72	1.43
	-1.74	0.91	1.74	1.91
	-1.71	0.94	1.66	1.77
	-1.74	0.91	2.20	2.42
	-1.80	0.85	2.23	2.62
	-1.69	0.96	2.16	2.25

\*  $\delta$  auf  $\text{SnO}_2$  bezogen.

Das Vorliegen der Zinn-Stickstoffbindungen in den Stannatranen beweist eindeutig eine Koordinationszahl 5 am Zinnatom.

(3) Dieselben Ergebnisse resultierten aus Untersuchungen der Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$  und  $J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$  (Tabelle 3). Bei Erhöhung der Koordinationszahl wird eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten beobachtet<sup>20-22</sup>.

Die Erhöhung der Kopplungskonstanten im Falle des Methylstannatrans im Vergleich zu  $\text{CH}_3\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  zeigt auch das Vorliegen pentakoordinierter Strukturen.

(4) Die Mössbauer-Parameter der Stannatranen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie aus den Daten zu ersehen fallen die Isomerieverschiebungen in einen ziemlich schmalen Geschwindigkeitsbereich, was eine analoge Elektronendichte am Zinnkern in den verschiedenen Komplexen zeigt.

Die Quadrupolaufspaltungen der Verbindungen lassen zwei Gruppen erkennen. Die Monoorganoverbindungen zeigen eine Quadrupolaufspaltung von 1.6-1.7 mm/s, und die der Diorganoverbindungen eine von etwa 2.2 mm/s. Die Quadrupolaufspaltungen sind daher kleiner als sie für pentakoordinierte Zinnkomplexe zu erwarten waren. Auf Grund der in der Einleitung zitierten Untersuchungen<sup>6</sup> könnte gefolgert werden, dass alle von uns untersuchten Komplexe eine Koordinationszahl von 4 aufweisen, was aufgrund der vorher diskutierten Untersuchungen völlig auszuschliessen ist.

Der Quotient  $\rho$  der Quadrupolaufspaltungen und der Isomerieverschiebungen\* würde für die Monoorganoverbindungen im Bereich der Tetrakoordination und für die Diorganoverbindungen im Bereich einer höheren Koordinationszahl liegen (Tabelle 4). Die NMR-Untersuchungen zeigen aber, dass gerade in den Monoorganostannatranen die Zinn-Stickstoffbindung am stärksten ist und wir hier den Prototyp einer pentakoordinierten Verbindung vor uns haben.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass aus Mössbauer-Daten von Zinnkomplexen allein nicht auf die Koordinationszahl dieser Komplex gefolgert werden darf.

#### LITERATUR

- 1 V. I. Goldanskii und R. H. Herber, *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1968.
- 2 N. N. Greenwood und T. S. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, Ltd., London, 1971.
- 3 K. Burger, *Coordination Chemistry: Experimental Methods*, Butterworths, London, 1973.
- 4 J. J. Zuckerman, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 21.
- 5 B. W. Fitzsimmons, N. J. Seeley und A. W. Smith, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 143.
- 6 R. V. Parish und R. H. Platt, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2145.
- 7 R. V. Parish und R. H. Platt, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 65.
- 8 N. N. Greenwood und J. N. R. Ruddick, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1679.
- 9 R. H. Herber, H. A. Stöckler und W. T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
- 10 R. H. Herber und R. Barbion, *Gazz. Chim. Ital.*, 101 (1971) 149.
- 11 R. C. Poller und J. N. R. Ruddick, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2273.
- 12 D. Petridic, F. P. Mullins und C. Curran, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1270.
- 13 B. A. Goodman, N. N. Greenwood, K. L. Jaura und K. K. Shorma, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1865.
- 14 J. Emsling, P. H. Gütlich, K. M. Hasselbach und B. W. Fitzsimmons, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1940.

\* Zu diesem Zwecke wurden die  $\delta$ -Werte auf  $\text{SnO}_2$  bezogen.

- 15 A. G. Davies, L. Smith und P. J. Smith, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 279.
- 16 K. Issleib, A. Tzschach und H. O. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 298 (1959) 172.
- 17 K. Burger, L. Korecz, P. Mag. U. Belluco und L. Busetto, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 362.
- 18 K. Pönicke, *Dissertation*, M. Luther Universität, Halle, 1972.
- 19 R. C. Poller, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 321.
- 20 N. A. Matwiyoff und R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 337.
- 21 A. Zschunke, A. Tzschach und K. Pönicke, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 22 M. L. Maddox, N. Flitcroft und H. D. Kaesz, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 50.