

Journal of Organometallic Chemistry, 166 (1979) 347–352
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

^{119m}Sn-MÖSSBAUER-SPEKTREN VON FUNKTIONELL SUBSTITUIERTEN STANNYLENEN UND IHREN STANNIO-KOMPLEXEN MIT CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-CARBONYL-ACCEPTOREN

W.-W. DU MONT^{*},

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D 1000 Berlin 12 (Deutschland)*

J.L. LEFFERTS und J.J. ZUCKERMAN

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, OK 73019 (U.S.A.)

(Eingegangen den 21. August 1978)

Summary

^{119m}Sn Mössbauer data for a series of base-stabilized, intermolecularly associated tin(II) compounds with O, Cl, P and As atoms bonded to tin are compared with isomer shifts (IS) and quadrupole splittings (QS) of their stannio complex derivatives with Cr, Mo and W carbonyls. Coordination at the tin lone-pair atom decreases IS to ca. $2.1 \pm 0.2 \text{ mm s}^{-1}$ and increases the QS. QS values reflect the highly associated nature of the complexes $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sn}(\text{Cl})\text{E}(\text{t-Bu})_2$ (M = Cr, W; E = P, As) which are bridged through $\mu\text{-E}(\text{t-Bu})_2$ groups.

Zusammenfassung

Die ^{119m}Sn-Mössbauer-Daten einer Reihe von basenstabilisierten bzw. intermolekular assoziierten Zinn(II)-Verbindungen mit O-, Cl-, P- und As-Substituenten am Zinn werden verglichen mit den Isomerieverschiebungen (IS) und Quadrupolaufspaltungen (QS) ihrer Stannio-Komplexderivate mit Pentacarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram. Koordination über das Elektronenpaar am Zinn führt zu erniedrigten IS-Werten von ca. $2.1 \pm 0.2 \text{ mm s}^{-1}$ und zu vergrößerten QS-Beträgen. Die QS spiegeln die hochassozierte Natur der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sn}(\text{Cl})\text{E}(\text{t-Bu})_2$ (M = Cr, W; E = P, As) wieder, die durch $\mu\text{-E}(\text{t-Bu})_2$ -Gruppen verbrückt sind.

Zahlreiche anorganische Zinn(II)-Verbindungen besitzen in festem Zustand Strukturen, die Hinweise liefern auf die stereochemische Aktivität des nichtbindenden Elektronenpaares am Zinn [1,2]. Der Einfluss der Inanspruchnahme dieses Elektronenpaares zur Komplexbildung mit Übergangsmetallacceptoren auf

TABELLE 1

^{119}mSn -MÖSSBAUER-ISOMERIEVERSCHIEBUNGEN VON ZINN(II)-VERBINDUNGEN UND IHREN PENTACARBONYLMETALL(VI)-KOMPLEXDERIVATEN (mm s^{-1})^a

Ligand L	L δ	L—Cr(CO) ₅ δ	L—Mo(CO) ₅ δ	L—W(CO) ₅ δ
t-Bu ₂ P—Sn—Cl	2.96 [9]	2.32	2.28 ^b	2.16
t-Bu ₂ P—Sn—Br	3.08			
t-Bu ₂ As—Sn—Cl	3.03	2.26		2.11
t-Bu ₃ P—SnCl ₂	3.20 [10]			2.05
(THF) _n SnCl ₂	3.34 (n = 2) [13]	2.19 (n = 1)		2.16 (n = 1)
Sn(OH) ₂	2.83 [25]	1.95		1.98
[(Me ₃ Si) ₂ CH] ₂ Sn	2.16 (dimer [15])	2.21 [15]	2.15 [15]	
THF—Sn(t-Bu) ₂		2.11 [8]		
py—Sn(t-Bu) ₂		2.01 [8]		

^a Aufgenommen bei 77 K gegen Ca^{119m}SnO₃ (New England Nuclear Corp.) an einem Ranger Engineering Mössbauer Spektrometer. Die IS ($\pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$) beziehen sich auf CaSnO₃ als Standard. ^b Weiteres schwaches Dublettsignal δ 3.5 mm s^{-1} , Δ ca. 1.9 mm s^{-1} .

Struktur und Eigenschaften von hochassozierten Zinn(II)-Verbindungen wurde bis auf einige anscheinend noch basenhaltige Zinndihalogenidkomplexe noch nicht untersucht, basenfreie Stannio- (Stannylen-) Komplexe sind dagegen bekannt von Stannylenen, die selbst bereits unter Normalbedingungen in unpolaren Lösungsmitteln monomer existenzfähig sind [3–7]. Charakteristische Merkmale der ^{119}mSn -Mössbauerspektren dieser Stanniokomplexe sowie der von Marks hergestellten basenhaltigen Dialkylzinn-Ylidkomplexe mit B-(t-Bu)₂Sn-Liganden [8] (B = Base) sind nahezu lagekonstante Isomerieverschiebungen ($2.1 \pm 0.1 \text{ mm s}^{-1}$, praktisch unabhängig von der Koordinationszahl am Zinn) und herausragend grosse Quadrupolaufspaltungen, die allerdings mit zunehmender Donorfähigkeit des Basenliganden am Zinn etwas kleiner werden.

In Tabelle 1 und 2 sind die Isomerieverschiebungen (IS) und Quadrupolaufspaltungen (QS) einer Reihe von funktionell substituierten bzw. basenstabilisierten Stannylenen [9,10] und ihren Pentacarbonylmetall-Stanniokomplexen (CO)₅M—SnCl₂—B (B = THF, P(t-Bu)₃) und (CO)₅M—SnXY (X = Cl, Y = P(t-Bu)₂, Y =

TABELLE 2

^{119}mSn -MÖSSBAUER-QUADRUPOLAUFSPALTUNGEN VON ZINN(II)-VERBINDUNGEN UND IHREN PENTACARBONYLMETALL(VI)-KOMPLEXDERIVATEN (mm s^{-1})^a

Ligand L	L Δ	L—Cr(CO) ₅ Δ	L—Mo(CO) ₅ Δ	L—W(CO) ₅ Δ
t-Bu ₂ P—Sn—Cl	1.68 [9]	2.12	2.17	2.17
t-Bu ₂ P—Sn—Br	1.61			
t-Bu ₂ As—Sn—Cl	1.69	2.06		2.37
t-Bu ₃ P—SnCl ₂	1.43 [10]			2.07
(THF) _n SnCl ₂	1.68 (n = 2) [13]	2.69 (n = 1)		2.85 (n = 1)
Sn(OH) ₂	2.20 [25]	2.72		2.76
[(Me ₃ Si) ₂ CH] ₂ Sn	2.31 (dimer [15])	4.43 [15]	4.57 [15]	
THF—Sn(t-Bu) ₂		4.14 [8]		
py—Sn(t-Bu) ₂		3.44 [8]		

^a $\pm 0.04 \text{ mm s}^{-1}$.

As(*t*-Bu)₂; X = Y = OH) den Daten einiger bekannten Stannio- bzw. Zinn-Ylid-Komplexe gegenübergestellt.

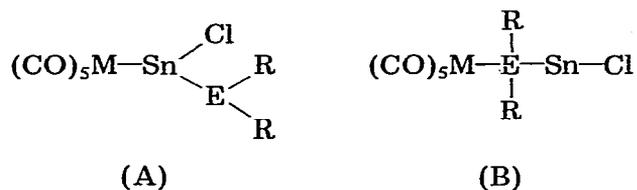
Isomerieverschiebungen (Tab. 1)

Sowohl phosphin-stabilisierte als auch phosphino- oder arsino-substituierte Zinn(II)-Halogenide weisen kleinere ^{119m}Sn-Mössbauer-IS auf als die zugrundeliegenden Zinndihalogenide. Dieser Effekt reflektiert die erniedrigte *s*-Elektronendichte am Kernort aufgrund der verstärkten Abschirmung des Zinnkerns bei zunehmender Besetzung der 5*p*-Niveaus (indirekter Einfluss). Der Vergleich mit den IS von ungeladenen Zinn(II)-Verbindungen verschiedener Koordinationszahlen [1,2] lehrt, dass Aussagen über die Koordinationszahl am Zinn(II) aus den IS allein nicht sinnvoll sind [11], andererseits können für die Phosphino- und Arsinostannylene (Tab. 1) Strukturen mit engem Sn—Sn-Kontakt (wie Sn=Sn in {[Me₃Si]₂CH]₂Sn}₂ [5] oder Sn—Sn in Polystannanen) aufgrund der vorliegenden IS-Daten ausgeschlossen werden. Zinn der Koordinationszahl drei ohne Sn—Sn-Bindungen wurde bei dimerem {[Me₃C]₂P]₂Sn}₂ durch ¹¹⁹Sn- und ³¹P-NMR-Spektren bewiesen [12]. Da in den Schwingungsspektren der gemischten Stannylene (*t*-Bu)₂E—Sn—X typische Valenzschwingungsbanden terminaler Zinn—Halogen-Einheiten auftreten, wird die Formulierung dieser assoziierten Verbindungen als Koordinationspolymere mit Phosphino- bzw. Arsino-Verbrückung wie in dimerem Bis-(di-*t*-butylphosphino)stannylene ihren Eigenschaften am besten gerecht.

Aus der Untersuchung einer Anzahl von Addukten von Zinndihalogeniden mit verschiedenen Donormolekülen wurde abgeleitet, dass eine Beziehung besteht zwischen der Donorfähigkeit der Basenliganden gegenüber Zinn(II) und den ^{119m}Sn-Isomerieverschiebungen der Addukte [13]. Danach ist die Stärke der Arsen-Verbrückung in Di-*t*-butylarsino(chlor)stannylene vergleichbar mit der Phosphorverbrückung in Di-*t*-butylphosphinostannylene. Dies steht im Einklang mit unserem experimentellen Befund, dass das Arsinostannylene auch bei seiner Synthese aus Triethylphosphin-dichlorstannylene selbst assoziiert, statt ein Phosphinaddukt Et₃P—Sn(Cl)As(*t*-Bu)₂ zu bilden [14].

Die Inanspruchnahme des Elektronenpaares am Zinn zur Koordination mit Pentacarbonylmetall(VI)-Acceptoren führt bei allen von uns untersuchten Zinn(II)-Verbindungen zu einer wesentlichen Verringerung der IS. Diese betragen bei allen Stannio- und Zinnylid-Komplexen praktisch unabhängig von der Zahl und Art der Substituenten am Zinn etwa $2.1 \pm 0.2 \text{ mm s}^{-1}$, sind also der IS von α -Zinn sehr ähnlich. Die IS-Daten von Verbindungen mit Zinn—Übergangsmetall-Bindungen erlauben leider weder eine einfache Unterscheidung zwischen formal zwei- oder vierwertigem Zinn noch zwingende Aussagen über die Koordinationszahl am Zinn und die Natur des Übergangsmetalls [8,15]. Die tatsächliche Abschirmung der Zinnkerne in diesen Verbindungen resultiert aus mehreren Teileffekten wie *s*-Elektronenabzug (σ -Donor-Bindung, Umhybridisierung) und zunehmender *p*- und *d*-Niveau-Besetzung (π -Rückbindung). Gegenüber den Liganden stark erniedrigte Isomerieverschiebungen wurden auch bei Übergangsmetallkomplexen von Di(cyclopentadienyl)zinn(II) und Zinn(II)-bis(1,3-diketatonaten) gefunden [7,16]. Die im Gegensatz zu den bei unseren Stanniokomplexen beobachteten Koordinationsverschiebungen nur geringen Verschiebungs-

änderungen bei Bildung der Übergangsmetallkomplexderivate von Di[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall bereits der Stannylene ligand als Dimeres mit Zinn—Zinn-Bildung vorliegt [15]. Im Fall der Phosphino- und Arsinostannylene-Komplexe erlauben die IS vernünftige Aussagen über die Koordinationsweise der Liganden $R_2E-Sn-Cl$. Die Koordination durch freie Elektronenpaare am Phosphor oder Arsen sollte die ^{119m}Sn -



Isomerieverschiebungen nicht wesentlich ändern, die Zinn-MB-Resonanzen wären im Bereich von "typischem Zinn(II)" ($IS > 2.5 \text{ mm s}^{-1}$) zu erwarten. Die Lage der Dublettsignale bei 2.1 mm s^{-1} beweist die Stannio-Komplexstruktur (A) der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sn}(\text{Cl})\text{E}(\text{t-Bu})_2$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$); bei den Molybdänkomplexen zeigen zusätzliche kleinere Dublettsignale ($IS > 3 \text{ mm s}^{-1}$) die Gegenwart nachweisbarer Mengen der isomeren Phosphin- und Arsinkomplexe (B) an.

Quadrupolaufspaltungen (Tab. 2)

Nicht-sphärische Verteilung der Valenzelektronen um den beobachteten Kern ist eine notwendige (aber nur bei entsprechender Grössenordnung hinreichende) Voraussetzung für das Auftreten von auflösbaren QS bei ^{119m}Sn - γ -Resonanzen. Basenstabilisierte und funktionell substituierte Stannylene erfüllen diese Voraussetzung ebenso wie die meisten anderen Zinn(II)-Verbindungen. Geht man von Zindichlorid aus, das in festem Zustand als Koordinationspolymeres mit Chlorbrücken beschrieben werden kann [17] und ein kaum auflösbare QS von 0.6 mm s^{-1} aufweist [18], so führt sowohl der Ersatz der Brücken-Chloratome durch Phosphino- oder Arsinogruppen als auch die Adduktbildung mit tertiären Phosphinen (unter Bildung monomerer Phosphor—Zinn-Ylide) zu vergrösserten Quadrupolaufspaltungen von 1.4 bis 1.7 mm s^{-1} . Für die mehr symmetrischen Trichlorstannate(II) konnten Donaldson et al. auf Basis eines einfachen MO-Modells unter Berücksichtigung des positiven Vorzeichens der Quadrupolkopplungskonstanten eQV_{zz} zeigen, dass der Beitrag des nichtbindenden Elektronenpaares zum elektrischen Feldgradienten mit der IS korrelierbar ist [19] (empirisch: steigende QS bei sinkenden IS [13]).

Komplexbildung mit Übergangsmetallacceptoren führt bei Stannylene und Zinnyliden ebenso wie bei Trichlorstannant(II)-Anionen und Zinn(II)-bis(1,3-diketonaten) [15,16,20] zu weiter vergrösserten QS. Im Gegensatz zu den IS sind die QS-Werte bemerkenswert sensitiv gegenüber Variationen der Substituenten am Zinn: so ist die Aufspaltung in den Tetrahydrofuran-dichlorstannio-Komplexen $M-SnCl_2-THF$ um etwa 1.6 mm s^{-1} kleiner als in dem früher untersuchten Tetrahydrofuran-di-t-butylstannio-Komplex $M-Sn(\text{t-Bu})_2-THF$ [8]. Substitution von Tetrahydrofuran durch stärkere Basen (Pyridin bzw. Tri-t-butylphosphin) führt in beiden Fällen zu deutlich verringerten Aufspaltungen. Insofern ist für eine gegebene Übergangsmetall-Stannylene-Einheit $M-SnX_2-B$ die QS tatsächlich

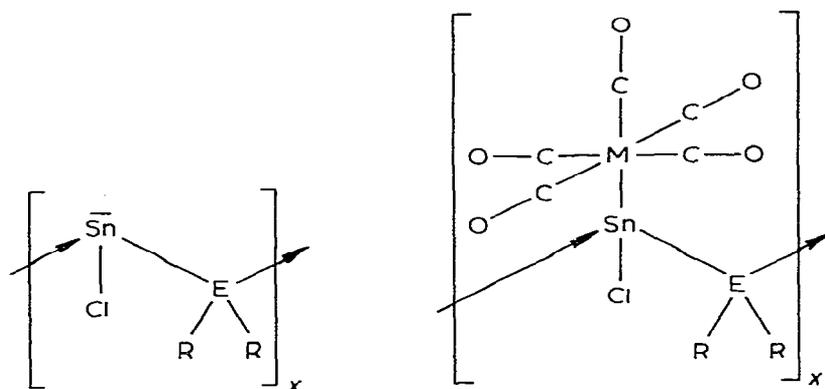


Fig. 1. Strukturvorschlag für Di-*t*-butylelement(chlor)stannylene und -stanniokomplexe.

ein Mass für die Wechselwirkung zwischen komplexgebundenem Zinn(II) und der Base B. Es muss auch noch in Betracht gezogen werden, dass die besonders grossen QS-Beträge der $M-Sn(t-Bu)_2-B$ Komplexe die erhebliche Abweichung der Ligandenanordnung um das Zinnatom von der Tetraedergeometrie widerspiegeln, während von Chlorostannylene-Komplexen noch keine Strukturdaten bekannt sind [21].

Die QS der basenfreien Stannylenekomplexe vom Typ $(CO)_5MSn(Cl)ER_2$ sind sehr ähnlich dem Wert von $(CO)_5W-SnCl_2-P(t-Bu)_3$ (2.1 mm s^{-1}), für das die Koordinationszahl 4 am Zinn durch ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren ($^1J(^{119}Sn^{31}P)$ Dublett, im Zinn-NMR) bewiesen wurde [22]. Offenbar handelt es sich bei den Stannylenekomplexen mit Phosphino- und Arsino-Substituenten am Zinn um einen neuen Typ von Verbindungen zwischen Zinn(II) und Übergangsmetall-acceptoren, nämlich um basen-verbrückte Stannylenekomplexe (Stannio-Komplexe). Die Basenverbrückung liefert anscheinend einen wichtigeren Beitrag zur Stabilisierung der Komplexe vom Typ $(CO)_5M-Sn(Cl)ER_2$ als die bei Carbenkomplexen beobachtete "interne Stabilisierung", die bei unseren Verbindungen $P-Sn-\pi$ -Bindungsverstärkungen implizieren würde. Die QS der Komplexe können ein gewisses Mass für die Stärke der intermolekularen Basenverbrückung darstellen: die $P-Sn$ - bzw. $As-Sn$ -Assoziation in den Komplexen $(CO)_5M-Sn(Cl)ER_2$ (QS 2.06 bis 2.37 mm s^{-1}) ist stärker als die $O-Sn$ -Assoziation in den Komplexderivaten von Zinn(II)hydroxid (QS $2.72-2.76 \text{ mm s}^{-1}$). Letztere sind z.B. im Gegensatz zu den $\mu-PR_2$ - und $\mu-AsR_2$ -verbrückten Stanniokomplexen im Donorsolvens THF löslich.

Eine mehr quantitative Diskussion unserer Beobachtungen setzt die Kenntnis der Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstanten, der Temperaturabhängigkeit des γ -Resonanzeffekts und, am besten, der Kristall- und Molekülstrukturen einiger der hier vorgestellten Modellverbindungen voraus. Diese Untersuchungen sind vorgesehen.

Experimentelles

Die funktionell substituierten Stannylene und ihre Komplexderivate wurden aus Zinndichlorid bzw. $(CO)_5M-SnCl_2-THF$ [3,23] durch Substitutionsreakti-

onen mit Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphin bzw. -arsin hergestellt [9,14,23]. Die Komplexe mit Sn(OH)₂-Liganden wurden entsprechend durch Cl/OH Austausch mit Triphenylzinnhydroxid aus den entsprechenden M—SnCl₂—THF Komplexen hergestellt [24], korrekte Analysendaten liegen vor.

Dank

Unsere Arbeit wurde unterstützt durch das U.S. Office of Naval Research (J.J.Z.) und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (W.-W.D.M.) sowie durch ein Partnerschaftsabkommern Univeristy of Oklahoma/Techn. Universität Berlin (Prof. Dr. H. Schumann).

Literatur

- 1 P.G. Harrison, *Coord. Chem. Rev.*, **20** (1976) 1.
- 2 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, **24** (1978) 251.
- 3 D. Uhlig, H. Behrens und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **401** (1973) 233. H. Behrens, M. Moll und E. Sixtus, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 1105.
- 4 A.B. Cornwell und P.G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1054.
- 5 J.D. Cotton, P.J. Davidson und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2275.
- 6 M.F. Lappert und P.P. Power, in J.J. Zuckerman (Hrsg.) *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*, Adv. Chem. Ser. Nr. 157, Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1976, p. 70.
- 7 A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J.A. Richards, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) 47.
- 8 G.W. Grynkewich, B.Y.K. Ho, T.J. Marks, D.L. Tomaja und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2522.
- 9 W.-W. du Mont und B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **436** (1977) 270.
- 10 W.-W. du Mont und B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **441** (1978) 86.
- 11 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, **21** (1977) L3.
- 12 W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 792.
- 13 J.D. Donaldson und D.G. Nicholson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 145.
- 14 W.-W. du Mont, *Inorg. Chim. Acta*, **29** (1978) L195.
- 15 J.D. Cotton, P.J. Davidson, M.F. Lappert, J.D. Donaldson und J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2286.
- 16 P.G. Harrison und A.B. Cornwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1486.
- 17 J.M. van den Berg, *Acta Crystallogr.*, **14** (1961) 1002.
- 18 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) C52.
- 19 J.D. Donaldson, D.C. Puxley und M.J. Tricker, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (1975) 655.
- 20 M.J. Mays und P.L. Sears, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2254, zit. Lit.
- 21 M.D. Brice und F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4529.
- 22 W.-W. du Mont, *J. Organometal. Chem.*, **153** (1978) C11.
- 23 W.-W. du Mont, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) C37; W.-W. du Mont und B. Neudert, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 2267.
- 24 W.-W. du Mont und B. Neudert, *Veröff. In Vorbereitung*.
- 25 W.D. Honnick und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 3034.