Ungewöhnliche Struktureinheiten in gemischten Metall-Alkoxid-Chloriden

Unusual Structural Units in Mixed Metal Alkoxide Chlorides

Michael Veith*, Holger Wolfanger, Volker Huch

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken

Z. Naturforsch. **50b**, 1130–1134 (1995); eingegangen am 12. Oktober 1994

Tin(II)-Aluminium-Alkoxide-Chlorides, Cage Compounds (Clusters) with Tin, Aluminium, Chlorine and Oxygen, X-Ray

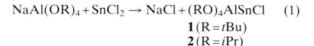
As found by X-ray structure analysis $(tBuO)_4AlSnCl$ (1) is monomeric in the crystal and has a central AlO_2Sn four-membered ring $(Sn-O\ 2,153(5)\ \mathring{A},\ Al-O\ 1,807(7)\ \mathring{A})$. The corresponding iso-propyl derivative 2 reacts with $SnCl_2$ to yield a coordination polymer $(iPrO)_4AlSn_2Cl_3$ incorporating a new trigonal bipyramidal $Sn_2Cl_3^+$ cation [angles at tin from $67,18(5)-83,90(5)^\circ$]. 3 reacts with moisture to give the compound $[(iPrO)_5Cl_2Al_2]_2O_2Sn_4Cl_2$ (4) which has a central $O_2Sn_4Cl_2$ -cluster of approximately D_{2h} symmetry with four-coordinate η^4 -bridging chlorine atoms.

Einleitung

Quaternäre Systeme des Typs $\mathrm{MM'}(\mathrm{OR})_n X_m$ (M, M' = metallische Elemente, R = Alkylrest, X = Halogen) sind für einige Metallkombinationen (hauptsächlich aus dem Übergangsmetallbereich) bekannt [1]. Ihre Strukturen und Reaktivitäten wurden jedoch nur vereinzelt und unzureichend untersucht. Wir möchten im folgenden Reaktionen eines Systems genauer beschreiben, das Zinn(II), Aluminium, Chlor und *tert*-Butyloxibzw. *iso*-Propyloxi-Gruppen [2] enthält.

Ergebnisse und Diskussion

Gemäß Gl. (1) erhält man derartige Verbindungen aus der Umsetzung des Natriumsalzes von Al(OR)₄⁻ [3] und Zinn(II)chlorid (für alternative Darstellung von **2** vergl. auch Lit. [2]).



Die Verbindungen 1 und 2 sind mäßig in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol löslich. 1 weist im ¹H-NMR-Spektrum in Toluollösung erst bei tieferen Temperaturen drei unterschiedliche Signale für die tert-Butoxi-Gruppen im Integralverhältnis von 1:1:2 auf, die oberhalb 305 K zu einem Signal entarten. Eine Spektrenserie unterschiedlich konzentrierter Lösungen von 1 legt nahe, daß die Temperaturabhängigkeit des Signalbildes auf Bindungsfluktuationen im Molekül zurückzuführen ist. Nach Kristallstrukturanalyse (Tab. I) enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle von 1 zwei unabhängige Moleküle, die strukturell sehr ähnlich sind. Die intermolekularen Kontakte (z. B. kürzeste $Cl \cdots Sn = 3.82 \text{ Å}$) lassen auf ein Molekülgitter schließen, das weitgehend von van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt wird. Das monomere Molekül (Abb. 1, Symmetrie annähernd C_s) enthält einen SnO₂Al-Vierring mit erwarteten Sn-O bzw. Al-O-Abständen [4,5]. Die unterschiedliche Bindigkeit der Sauerstoffatome spie-

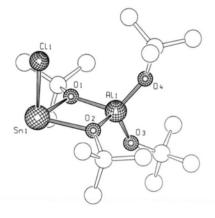


Abb. 1. Zeichnerische Wiedergabe eines der beiden in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Moleküle $(OtBu)_4AlSnCl$ (1). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn(1)-O(1) 2,152(7), Sn(1)-O(2) 2,154(7), Sn(1)-Cl(1) 2,452(4), Al(1)-O(1) 1,815(7), Al(1)-O(2) 1,800(7), Al(1)-O(3) 1,682(8), Al(1)-O(4) 1,668(7), O(1)-Sn(1)-O(2) 69,2(2), O(1)-Sn(1)-Cl(1) 92,8(2), O(2)-Sn(1)-Cl(1) 94,4(2), O(2)-Al(1)-O(1) 85,1(3), O(4)-Al(1)-O(3) 115,0(4). Wie in den folgenden Abbildungen [9] sind die Kohlenstoffatome als einfache Kreise dargestellt.

 $0932 - 0776/95/0700 - 1130\ \$06.00 \quad \circledcirc \ 1995\ Verlag\ der\ Zeitschrift\ f\"{u}r\ Naturforschung}.\ All\ rights\ reserved.$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.

Notizen 1131

Tab. I.	Kristallogra	phische Dater	n und Strukturbe	stimmung.
---------	--------------	---------------	------------------	-----------

Verbindung	1	3	4
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ AlClO ₄ Sn	$C_{12}H_{28}AlCl_3O_4Sn_2$	$C_{30}H_{70}Al_4Cl_6O_{12}Sn_4$
Molmasse	473,58	607,11	1418,24
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pbca
a(A)	17,400(9)	13,498(7)	19,255(9)
b (Å)	9,052(8)	8,991(5)	14,457(8)
c (Å)	31,18(3)	18,348(9)	20,367(9)
β (°)	90,27(7)	90,98(4)	_
$V(\text{nm}^3)$	4.911(7)	2,227(2)	5,670(5)
Z	8	4	4
$D_{\rm r} ({\rm Mg \ m^{-3}})$	1,281	1,811	1,662
Kristallgröße (mm) ³	$0.5 \times 0.3 \times 0.15$	$0.7 \times 0.3 \times 0.2$	$0.4 \times 0.3 \times 0.3$
Abs. Koeff. μ (mm ⁻¹)	1,198	2,653	2,131
Abs. Korr.	empirisch	empirisch	empirisch
Meßbereich $(2\theta)^{\circ}$	3-45	3 - 50	3-46
Unabhängige Reflexe	5972	3922	3949
Beob. Reflexe $(I>2\delta_1)$	3354	3133	2892
Parameter	301	306	256
R_1	0,058	0,025	0.033
R_{w2}	0,16	0,06	0,08

gelt sich in den unterschiedlichen Al-O-Bindungslängen wieder (exocyclisch 1,67(1)Å, im Ring 1,81(1)Å). Es gelang bisher nicht, entsprechende Derivate mit Ge(II) oder Pb(II) darzustellen.

Wir haben **1** und **2** mit der Lewis-Säure SnCl₂ umgesetzt (Gl. (2)), um zu untersuchen, ob sich die Moleküle zu (RO)₄AlSn⁺SnCl₃⁻ oder zu Sn₂Cl₃⁺Al(OR)₄⁻ abbauen lassen. Während **1** nicht reagiert, entsteht aus **2** die Verbindung **3**, die sich im übrigen auch aus Na(*i*PrO)₄Al und zwei Äquivalenten Zinn(II)chlorid unter Natriumchlorid-Abspaltung bildet.

$$(i\text{PrO})_4\text{AlSnCl} + \text{SnCl}_2$$

$$\longrightarrow (i\text{PrO})_4\text{AlSn}_2\text{Cl}_3 \ (2)$$

$$\text{Na}(i\text{PrO})_4\text{Al} + 2\text{SnCl}_2$$

3 löst sich gut in Toluol, wobei in den NMR-Spektren zwei unterschiedliche, aber intensitätsgleiche Resonanzen für die *iso-*Propylgruppen auftreten. Dies weist auf eine Assoziation des Sn₂Cl₃ an den Al(O*i*Pr)₄-Tetraeder in Lösung hin. Im Kristall (Tab. I) entsteht ein Koordinationspolymer (Abb. 2), das man formal als eindimensionale Verknüpfung trigonal bipyramidaler Sn₂Cl₃⁺ Kationen mit tetraedrisch aufgebauten Al(O*i*Pr)₄⁻-Anionen beschreiben kann.

Die O-Sn-Kontakte sind in dem helikalen Kettenmolekül (2₁-Achse) deutlich länger als in **1** mit

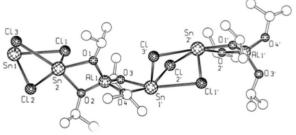


Abb. 2. Die Kettenstruktur von Al(OiPr)₄Sn₂Cl₃ (3) im Festkörper nach Röntgenstrukturanalyse [8]. Die mit Strichen markierten Atome entstehen aus den ungestrichenen über eine 2₁-Symmetrieoperation.

zwei Sorten von Abständen (kurze: Sn-O = 2,249(3) und 2,274(2) sowie lange: Sn-O =2,441(3) und 2,419(3) Å). Die Zinnatome sind verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, wobei die zum Oktaeder fehlende freie Stelle vom nicht bindenden Elektronenpaar eingenommen wird. In quasi trans-Stellung zu den kurzen O-Sn-Abständen findet man lange Sn-Cl-Abstände und umgekehrt. Die Sn₂Cl₃+-,,Bipyramide" ist demnach stark verzerrt, wobei das mit Cl(2) bezeichnete Atom als einziges eine symmetrische Sn-Cl-Sn-Brücke bildet (vgl. gesonderte Darstellung von Sn₂Cl₃⁺ in Abb. 3). Im Unterschied zum Sn₂Cl₅⁻-Anion sind die längeren Abstände in den asymmetrischen Brücken mit Cl(1) und Cl(3) jedoch um etwa 0.5 Å verkürzt und um den selben Betrag kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien Notizen

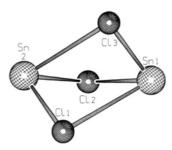


Abb. 3. Die Sn_2Cl_3 -Einheit als Ausschnitt der Kristallstruktur von **3.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn(1)-Cl(1) 3,395(2), Sn(1)-Cl(2) 2,807(2), Sn(1)-Cl(3) 2,442(2), Sn(2)-Cl(1) 2,443(2), Sn(2)-Cl(2) 2,732(2), Sn(2)-Cl(3) 3,341(2), Cl(1)-Sn(1)-Cl(2) 67,18(5), Cl(3)-Sn(1)-Cl(2) 83,56(5), Cl(1)-Sn(1)-Cl(3) 77,00(4), Cl(1)-Sn(2)-Cl(2) 83,90(5), Cl(2)-Sn(2)-Cl(3) 69,74(4), Cl(1)-Sn(2)-Cl(3) 78,09(5).

von Sn und Cl [6]. Eine alternative Beschreibung der Sn₂Cl₃-Teilstruktur von 3 wäre eine einfache gewinkelte Sn(1)-Cl(2)-Sn(3)-Brücke mit terminalen Cl(1)- und Cl(3)-Liganden. In diesem Zusammenhang ist es aufschlußreich, 3 und $\eta^6(C_6Me_6)SnCl(AlCl_4)$ zu vergleichen, das aus dimeren [SnCl(C₆Me₆)]₂²⁺-Dikationen und zwei AlCl₄--Anionen aufgebaut ist [7]. In dieser Struktur findet man Sn-Cl-Bindungslängen in den Sn-Cl-Sn-Brücken des Dikations von 2,586(1) und 2,643(1) Å, sowie sekundäre Sn-Cl-Kontakte zu den AlCl₄⁻-Anionen von 3,125(1)-3,625(2) Å. Entsprechend der geringeren Ladung im Sn₂Cl₃⁺-Monokation ergeben sich demnach auch längere Sn-Cl-Bindungslängen in den symmetrischen Brücken oder stark asymmetrische "Brücken".

Zusammenfassend berechtigen die kurzen und nahezu gleichen vier Al-O-Abstände (1,726(3)–1,765(3)Å) und die C₂-Symmetrie der Sn₂Cl₃-Einheit nicht nur formal dazu, **3** im Festkörper als Ionen-Koordinationspolymer zu beschreiben.

3 ist unter Schutzgas monatelang haltbar. In Diethylether-Lösung von 3 hingegen bilden sich, besonders beim Kontakt mit Luft, nach längerer Zeit reproduzierbar schwerlösliche Kristalle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Tab. I) dieses Produktes 4, dem die Summenformel Al₄Sn₄O₂Cl₆(O-i-Pr)₁₀ zukommt, ist in Abb. 4 wiedergegeben (Abstände und Winkel in Tab. II).

4 besitzt ein Inversionszentrum, um das eine rechteckige Bipyramide Sn₄Cl₂ (Sn-Cl: 2,998(2) – 3,219(2)Å) angeordnet ist. Jeweils zwei der zweiwertigen Zinnatome sind über Sauerstoff miteinander verbunden (Sn-O: 2,073(3), 2,075(3)Å). Dieser verbrückende Sauerstoff (O(6)) hat noch

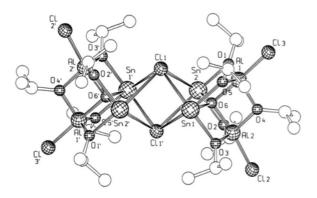


Abb. 4. $[(iPrO)_5Cl_2Al_2]_2[O_2Sn_4Cl_2]$ (4) nach Röntgenstrukturanalyse [8]. Die Punktsymmetrie des Moleküls ist C_i , die Abweichung von C_{2h} [2-zählige Achse senkrecht zu $Cl(1)\cdots Cl(1')$] bzw. – unter Vernachlässigung der iso-Propylgruppen und der "Schiefe" des zentralen Cl_2Sn_4 -Käfigs- von D_{2h} ist aber nur unbedeutend. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. II wiedergegeben.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Verbindung 4.

Sn(1) - O(6)	2,073(3)	O(6)-Sn(1)-O(5)	67,94(13)
Sn(1) - O(5)	2,237(4)	O(6)-Sn(1)-O(3)	67,34(13)
Sn(1) - O(3)	2,254(4)	O(5)-Sn(1)-O(3)	96,49(14)
Sn(1)-Cl(1)	2,998(2)	O(6)-Sn(1)-Cl(1)	75,25(10)
Sn(1) - Cl(1)#1	3,204(2)	O(5)-Sn(1)-Cl(1)	89,51(10)
Sn(2) - O(6)	2,075(3)	O(3)-Sn(1)-Cl(1)	136,28(10)
Sn(2) - O(1)	2,234(4)	O(6)-Sn(1)-Cl(1)#1	73,66(10)
Sn(2) - O(2)	2,243(4)	O(5)-Sn(1)-Cl(1)#1	138,90(10)
Sn(2)-Cl(1)	3,060(2)	O(3)-Sn(1)-Cl(1)#1	81,47(11)
Sn(2) - Cl(1)#1	3,219(2)	Cl(1)-Sn(1)-Cl(1)#1	66,60(6)
Al(1) - O(5)	1,806(4)	O(6)-Sn(2)-O(1)	68,43(13)
Al(1) - O(1)	1,811(4)	O(6)-Sn(2)-O(2)	67,90(13)
Al(1) - O(4)	1,847(4)	O(1)-Sn(2)-O(2)	95,54(14)
Al(1) - O(6)	1,917(4)	O(6)-Sn(2)-Cl(1)	73,76(9)
Al(1)-Cl(3)	2,196(3)	O(1)-Sn(2)-Cl(1)	88,39(11)
Al(2) - O(3)	1,810(4)	O(2)-Sn(2)-Cl(1)	136,66(10)
Al(2) - O(2)	1,814(4)	O(6)-Sn(2)-Cl(1)#1	73,31(10)
Al(2) - O(4)	1,849(4)	O(1)-Sn(2)-Cl(1)#1	138,54(11)
Al(2) - O(6)	1,912(4)	O(2)-Sn(2)-Cl(1)#1	84,21(11)
Al(2)-Cl(2)	2,194(3)	Cl(1)-Sn(2)-Cl(1)#1	65,72(5)
O(5) - Al(1) - O((1) 128,6(2	O(6)-Al(2)-Cl(2)	173,4(2)
O(5) - Al(1) - O((4) 110,9(2	O(4)-Al(2)-Cl(2)	106,2(2)
O(1) - Al(1) - O((4) 112,8(2	O(2)-Al(2)-Cl(2)	97,3(2)
O(5) - Al(1) - O((6) 80,7(2) $Al(2)-O(2)-Sn(2)$	104,1(2)
O(1) - Al(1) - O(1)	(6) 81,2(2	Al(2)-O(3)-Sn(1)	104,4(2)
O(4) - Al(1) - O((6) 80,3(2	Al (1) – O (4) – Al (2)	102,0(2)
O(5)-Al(1)-Cl	(3) 98,4(2		104,4(2)
O(1)-Al(1)-Cl	(3) 98,0(2		97,2(2)
O(4)-Al(1)-Cl	(3) 101,7(2	Al(2)-O(6)-Sn(1)	107,8(2)
O(6)-Al(1)-Cl	(3) 177,93(14) $Al(1)-O(6)-Sn(1)$	106,8(2)
O(3) - Al(2) - O(3)	(2) 135,3(2		107,2(2)
O(3) - Al(2) - O(3)	(4) 109,4(2	Al(1)-O(6)-Sn(2)	106,3(2)
O(2) - Al(2) - O(2)	(4) 106,8(2		127,4(2)
O(3) - Al(2) - O(3)	(6) 80,4(2		
O(2) - Al(2) - O(2)			103,9(4)
O(4) - Al(2) - O(4)			
O(3)-Al(2)-Cl	(2) 96,8(2	(1)	

1133

weitere Kontakte (Al-O: 1,917(4); 1,912(4)Å) zu zwei Aluminiumatomen, so daß er insgesamt tetraedrisch koordiniert ist. Fünf der Kanten des verzerrten Al₂Sn₂-Tetraeders werden von *iso*-Propylat-Gruppen überbrückt und jedes Aluminiumatom besitzt noch ein terminales Chloratom. Die Aluminiumatome sind demnach trigonal bipyramidal koordiniert, wobei kurze Al-O-Abstände in den äquatorialen Positionen gefunden werden (1,806(4)–1,847(4)Å) und lange Al-O- bzw. Al-Cl- (2,195(3)Å) Abstände in den axialen Lagen.

Die "Hydrolyse" von 3 führt demnach zum vollständigen Abbau des Moleküls und zur Umverteilung von Liganden an den Metallatomen. Der ungewöhnliche, zentrale $O_2Sn_4Cl_2$ -Cluster wird durch die sterische Abschirmung der *iso*-Propylat-Gruppen und die Einbindung der Zinn- und Sauerstoffatome in die $Cl_2Al_2(O-i-Prop)_5$ -Einheiten stabilisiert. Die Zinnatome besitzen wie in 3 eine ψ -oktaedrische Koordination.

Experimentelles

Alle Manipulationen wurden in Vakuumapparaturen unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren erhielten wir auf einem Bruker WP 80 (80 MHz) Gerät; angegeben sind δ -Werte (Lösungsmittel D₈-Toluol). Die C-, H-, N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch. Die Röntgendaten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2 mit Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, θ - ω -Scan) erhalten. Zur Lösung der Strukturen wurdie Programmpakete SHELXS-86 und SHELXL-93 benutzt [8], Zeichnungen wurden mit SCHAKAL-88 [9] erstellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401727 (4), 401728 (3), 401729 (1) angefordert werden.

Darstellung von $Al(OtBu)_4SnCl$ (1) und $Al(OiPr)_4SnCl$ (2)

3 mmol Na(AlOR)₄ [3] werden mit 0,575 g (3,0 mmol) Zinn(II)chlorid in 50 ml Diethylether 48 h

refluxiert. Nach Trennung von ausgefallenem Natriumchlorid wird das Lösungsmittel abkondensiert, wobei ein kristalliner (1) oder wachsartiger (2) Feststoff erhalten wird. Umkristallisation aus 5 ml Toluol, Ausbeuten: 1: 1,41 g (99%), 2: 1,21 g (97%). Fp. (°C): 1: 84, 2: 166. 1 H-NMR (D₈-Toluol): 1 (308 K): δ = 1,42 (s) ppm; 1 (260 K) δ = 1,62 (9H), 1,52 (9H), 1,39 (18H) ppm; 2 (298 K): δ = 1,31 (m, 24H), 4,39 (Septett, J = 6,2 Hz, 4H).

1: C₁₆H₃₆AlClO₄Sn, 473,58 g/mol Ber. C 40,60 H 7,66%, Gef. C 39,75 H 7,25%.

2: C₁₂H₂₈AlClO₄Sn, 417,5 g/mol Ber. C 34,52 H 6,76 Sn 28,43%, Gef. C 33,75 H 6,72 Sn 28,35%.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 1: siehe Tab. I.

Synthese von $Al(OiPr)_4Sn_2Cl_3$ (3)

1,108 g (3,9 mmol) NaAl(O*i*Pr)₄ und 1,47 g (7,7 mmol) Zinn(II)chlorid werden in 25 ml Diethylether über 5 Tage gerührt. Danach wird vom Feststoff abgetrennt, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand bei 120 °C/0,001 Torr sublimiert, wobei 1,71 g (72%) farblose nadelförmige Kristalle, Fp: 116 °C, entstehen. 1 H-NMR (Toluol): 1,16 (d, J=6,9 Hz, 12H), 1,24 (d, J=6,9 Hz, 12H), 3,27 ppm (Septett, J=6,9 Hz, 4H).

C₁₂H₂₈AlCl₃O₄Sn₂, 607,11 g/mol Ber. C 23,74 H 4,65 Sn 39,11%, Gef. C 23,38 H 4,57 Sn 39,44%.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 3: siehe Tab. I.

Darstellung von $Al_4Sn_4O_2Cl_6(O-i-Pr)_{10}$ (4)

Setzt man 3 einer mit Wasser gesättigten Lösung von Diethylether aus oder setzt eine Diethylether-Lösung feuchter Luft aus, so fallen nach 24–48 h Kristalle von 4 an (Ausbeute etwa 40%), die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind. 4 wird über Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 4: siehe Tab. I.

- [1] a) K. C. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, Chem. Rev. 80, 969 (1990);
 - b) S. Mathur, A. Singh, R. C. Mehrotra, Polyhydron 11, 341 (1992).
- [2] S. Mathur, A. Singh, R. C. Mehrotra, Polyhedron 12, 1073 (1993).
- [3] N Turova, Koord. Khim. 3(9), 1299 (1977).
- [4] M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, Z. Naturforsch. 44b, 1067 (1989).
- [5] J. Lamotte, O. Oideberg, L. Dupont, P. Durbut, Cryst. Str. Comm. 10, 59 (1981).
- [6] M. Veith, B. Gödicke, V. Huch, Z. Anorg. Allg. Chem. 99, 579 (1989).
- [7] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 365, 53 (1989).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programm for Crystal Structures Determination, Universität Göttingen (1988).
- [9] E. Keller, SCHAKAL-88, Universität Freiburg (1988).