

VORTRÄGE

gehalten in der öffentlichen Sitzung am 19. November 1982

Struktur und Reaktivität ausgewählter anorganischer Moleküle

Von MICHAEL VEITH (Braunschweig)

Träger des Akademie-Preises für Chemie 1982

Herr Präsident, meine Damen und Herren!

Das Wort „Reaktion“ ist sicher einer der meist gebrauchten Ausdrücke in der chemischen Sprache. Im allgemeinen verstehen wir darunter den Vorgang, bei dem Moleküle Atome oder Atomgruppierungen untereinander austauschen. Wir sagen, „die Moleküle reagieren miteinander“. Während wir aus dem Vergleich der Ausgangsstoffe mit den Produkten einer Reaktion die Veränderungen an den Molekülen genau feststellen können, wissen wir meist gar nichts darüber, wie sie zustande gekommen sind. Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, einen zeitabhängigen und dynamischen Vorgang, wie den der Reaktion, auf beliebigen Stufen anzuhalten, um den augenblicklichen Zustand der Moleküle untersuchen zu können (wie etwa bei einem Film, den man von Normalgeschwindigkeit auf Zeitlupe bzw. Standbild umschaltet). Gerade eine solche Information wäre aber dem Chemiker sehr willkommen. Einerseits könnte er seine Vorstellungen über den Reaktionsweg überprüfen, andererseits könnte er hieraus wichtige Schlüsse für neue, effektivere Synthesen ziehen.

Wir haben mit unseren Arbeiten im Bereich der Anorganischen Molekülchemie versucht, einen bescheidenen Beitrag zu obigem Fragenkomplex zu liefern. Wie jeder Chemiker weiß, kann man durch einfache Temperaturniedrigung die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch verringern. Das kann unter anderem auch dazu führen, daß Zwischenstufen der Reaktion unter den veränderten Bedingungen stabil werden, sich isolieren und direkt untersuchen lassen. Oft gelingt es sogar, diese Zwischenstufen auszukristallisieren und sie damit einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich zu machen. Wichtige Bedingung ist nur, daß man sämtliche Manipulationen bei tiefen Temperaturen (etwa -90° bis -160° C) durchführt.

Im folgenden möchte ich Ihnen einige Aspekte dieser Methode an Hand einer speziellen Reaktion exemplarisch darstellen. Niederwertige Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe (in Abb. 1 symbolisiert mit El:) oder

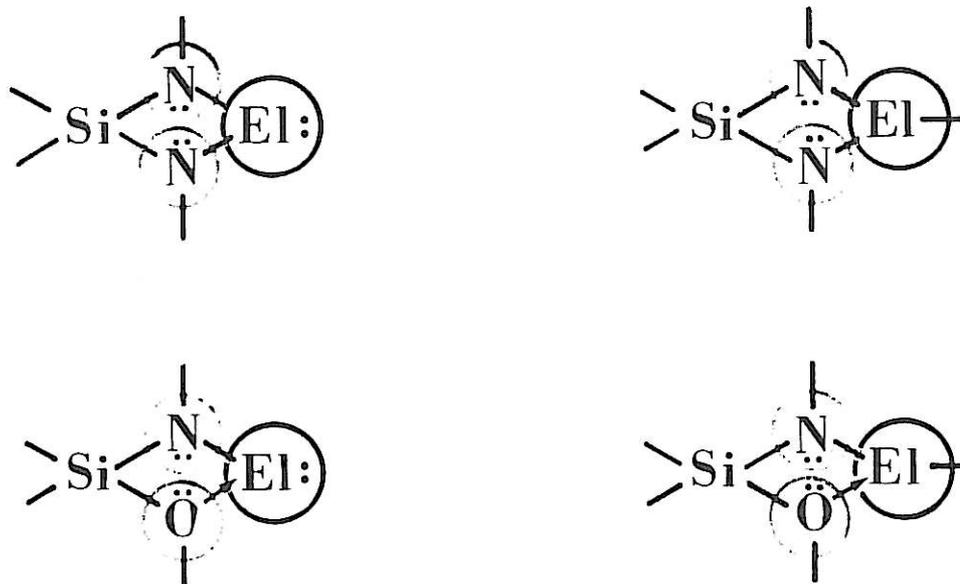


Abb. 1

Elemente der zweiten und dritten Hauptgruppe, die jeweils noch einen weiteren Liganden besitzen (symbolisiert als El-), können an Stickstoff- oder Sauerstoffatome gebunden in viergliedrige Ringsysteme eingebaut werden. Diese Systeme stellen insofern eine Besonderheit dar, da nebeneinander ein Elektronenacceptor (El: bzw. El-) neben zwei Elektronendonoren (N,O) vorliegen. Solche Moleküle vereinigen also „unterschiedliche Polaritäten“ in sich. Setzt man als Element in den Ring ein zweiwertiges Zinnatom ein und sorgt durch sperrige Liganden an den übrigen Ringatomen dafür, daß die Moleküle nicht bereits untereinander reagieren, so entsteht eine sehr reaktive, rote Verbindung, die bei Zimmertemperatur flüssig ist. Sie kann unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Glasampullen unter Schutzgas unbegrenzt gelagert werden. Kristalle dieser Substanz erhält man bei tieferen Temperaturen aus gesättigter Lösung. Wie die Röntgenstrukturanalyse an diesem Feststoff (Abb. 2) zeigt, liegen im Kristall unter anderem definierte Moleküle mit zweibindigen Zinnatomen vor. In der Abbildung sind die Wasserstoffatome an den endständigen Kohlenstoffatomen, wie bei allen folgenden Darstellungen, nicht gezeichnet. Die Analyse der strukturellen Gegebenheiten dieses cyclischen Bis-(amino)stannylens gestattet es, sich Vorstellungen von den möglichen Bindungsverhältnissen zu machen. In Abb. 3 ist eine solche Übertragung von

icke
den
an-
äh-
iner
nen,
Der
yna-
lten,
men
Zeit-
wäre
stel-
raus

ole-
plex
era-
Das
tion
irekt
ukri-
n zu
onen

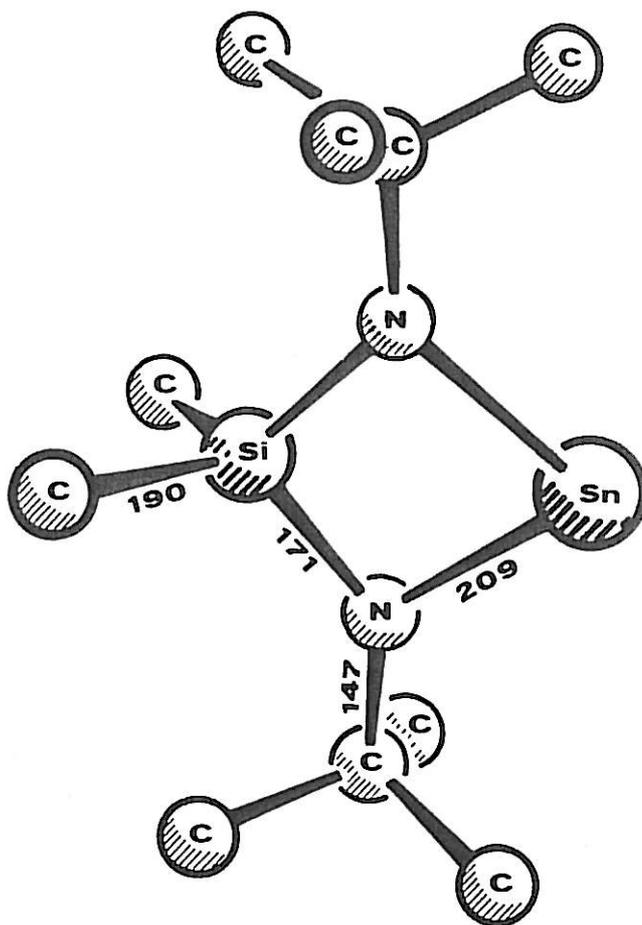


Abb. 2

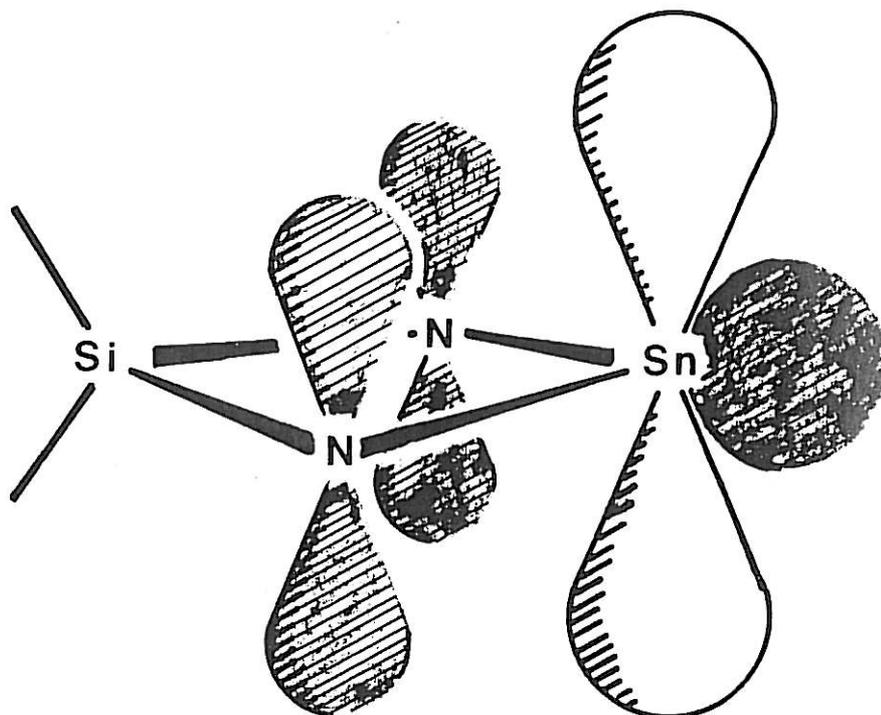


Abb. 3

Strukturdaten in ein chemisches Bindungsmodell dargestellt. Formal liegen im skizzierten Molekül gleich ausgerichtete, leere p-Orbitale am Zinnatom neben gefüllten p-Orbitalen an den Stickstoffatomen vor. Wechselwirkungen mit den Elektronen dieses Systems können daher nur orthogonal zur Ebene des Vierringes erfolgen.

Diese Modellvorstellungen vor Augen wenden wir uns in Abb. 4 der Reaktion des Bis(amino)stannylens mit dem Molekül tert-Butylamin zu.

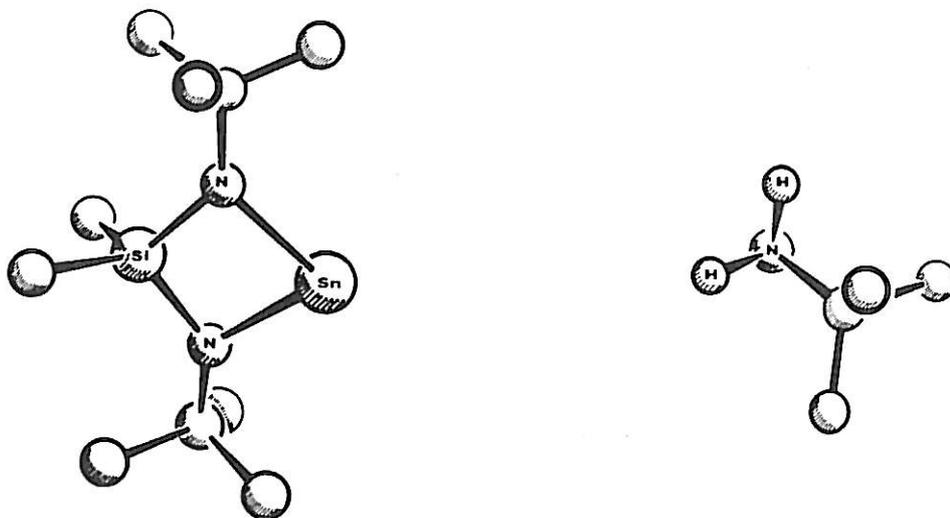


Abb. 4

Die Struktur des Reaktionspartners unserer Ringverbindung ist auf der rechten Seite der Abbildung wiedergegeben. Im Gegensatz zum Ring, in dem das elektropositive Zinnatom von den beiden elektronegativen Stickstoffatomen eingerahmt wird, steht im tert-Butylamin das elektronegativere Stickstoffatom zwischen den beiden positiveren Wasserstoffatomen. Zudem ist das zentrale Stickstoffatom im tert-Butylamin ein potentieller Elektronendonator, während das Zinnatom im Vierring einem starken Elektronenacceptor gleichkommt (formales Elektronensextett). Von der Reaktivität aus gesehen verhalten sich demnach die beiden Moleküle wie Positiv- und Negativ-Form. Bei einer Reaktion erwarten wir also die Ankopplung der beiden Moleküle, wobei sich die NH_2 -Atomgruppe des Amins über den SnN_2 -Teil des Vierringes legen sollte.

Die Erwartung wird durch das Experiment glänzend bestätigt. In Abb. 5 ist das „ausgefrorene“ Primäraddukt zwischen den beiden Reaktionskomponenten in einer Draufsicht dargestellt, wie es sich aus Röntgenbeugungsexperimenten bei -100°C am Einkristall ergibt. Diese Zwischenstufe ist nur bis -40°C haltbar und zerfällt oberhalb dieser Temperatur. Wir haben hier sozusagen die Momentaufnahme einer Reaktion im Bild festge-

halten. Neben dem strukturellen Beweis der Zwischenstufe gibt uns diese Darstellung auch Hinweise auf den weiteren Reaktionsweg. Wir brauchen nur die Wasserstoffatome entlang der gestrichelt gezeichneten Linien, die die Brückenbindungen wiedergeben, in Richtung auf die Ringstickstoffatome verschieben und gleichzeitig, zumindest gedanklich, die Bindungen

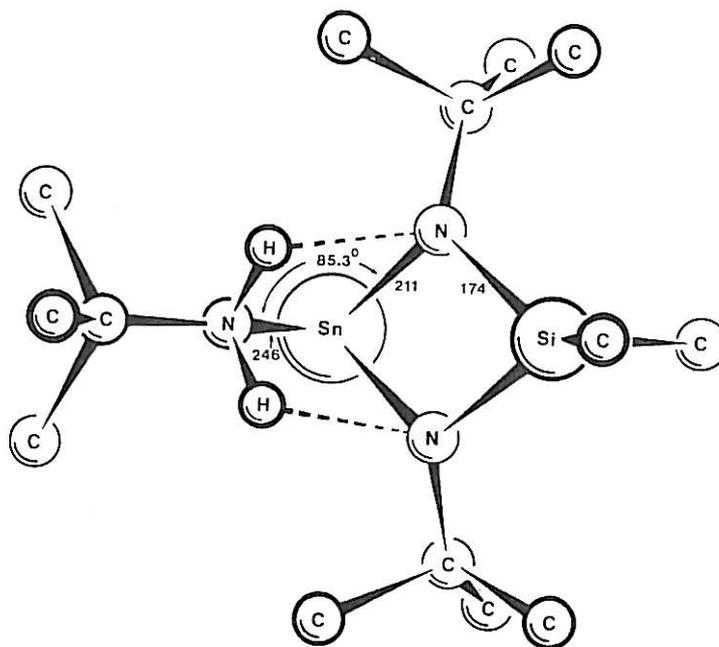


Abb. 5

letzterer Atome an das Zinnatom öffnen. Als Resultat erhalten wir das Bis(tert-butylamino)dimethylsilan, das eines der Produkte darstellt. Das zurückbleibende Bruchstück, das an die tert-Butyliminogruppe gebundene Zinnatom, ist außergewöhnlich instabil und reagiert unter bestimmten Bedingungen mit sich selber: vier dieser Fragmente treten zusammen und bilden ein hochsymmetrisches Molekül. Wie aus Abb. 6 zu ersehen, besetzen die vier Zinn- und vier Stickstoffatome alternierend die Ecken eines verzerrten Würfels.

Diese zunächst überraschende Struktur kann mit chemischen Modellvorstellungen befriedigend erklärt werden: jedes der Atome kommt in dieser Anordnung zu einer stabilen Edelgaselektronenkonfiguration. Es ist nun relativ einfach, bei Kenntnis des Reaktionsverlaufs, durch Variation der Moleküle andere verwandte Verbindungen darzustellen. Ohne auf die genaue Synthese einzugehen, möchte ich Ihnen noch kurz zwei Beispiele vorstellen.

In Abb. 7 ist ein Molekül gezeichnet, dessen beherrschendes Strukturelement ein Polyeder aus fünf Atomen darstellt. Drei Sauerstoffatome span-

diese
schen
n, die
stoff-
ingen

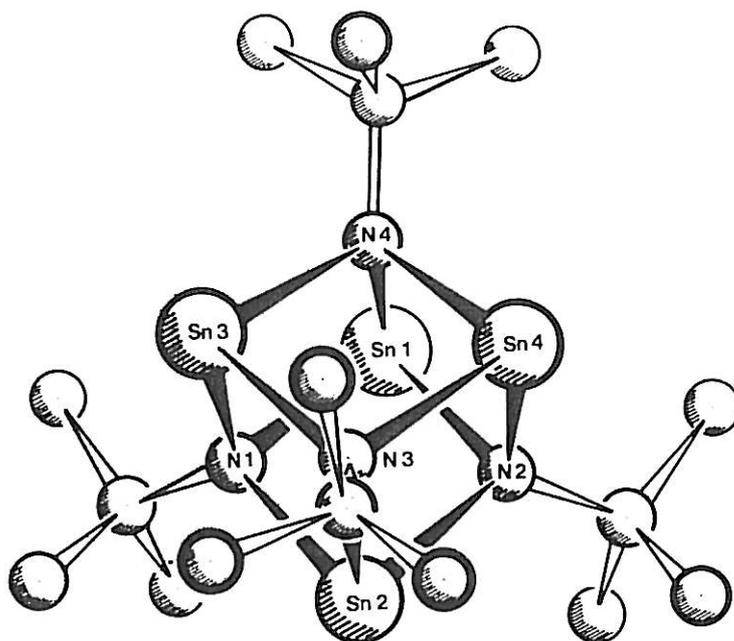


Abb. 6

r das
Das
idene
nten
und
reset-
eines

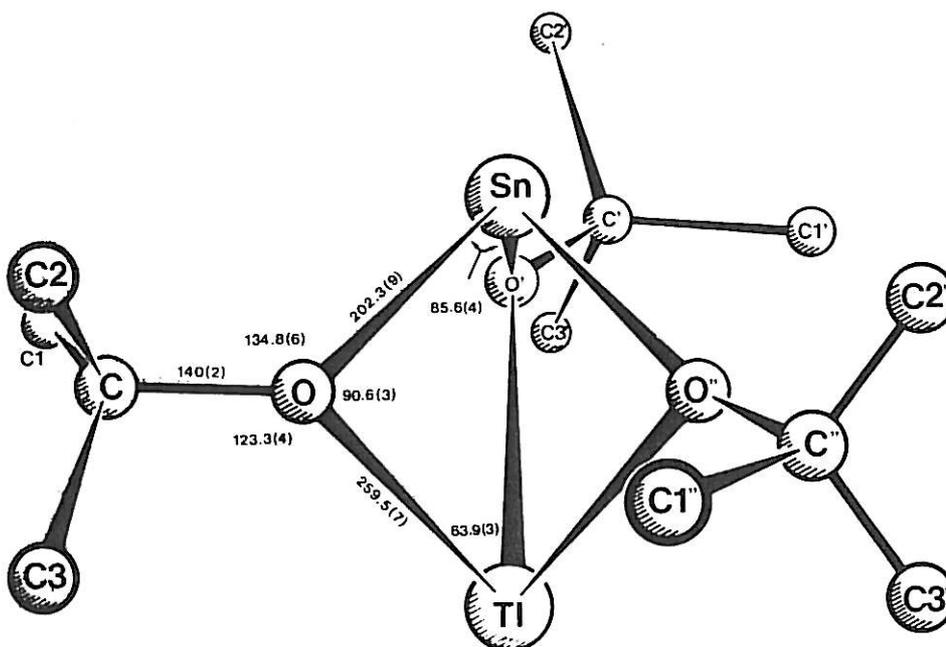


Abb. 7

modell-
nt in
Es ist
ation
f die
piele

irrele-
span-

JAHRBUCH
DER AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN
IN GÖTTINGEN

1982



VANDENHOECK & RUPRECHT IN GÖTTINGEN