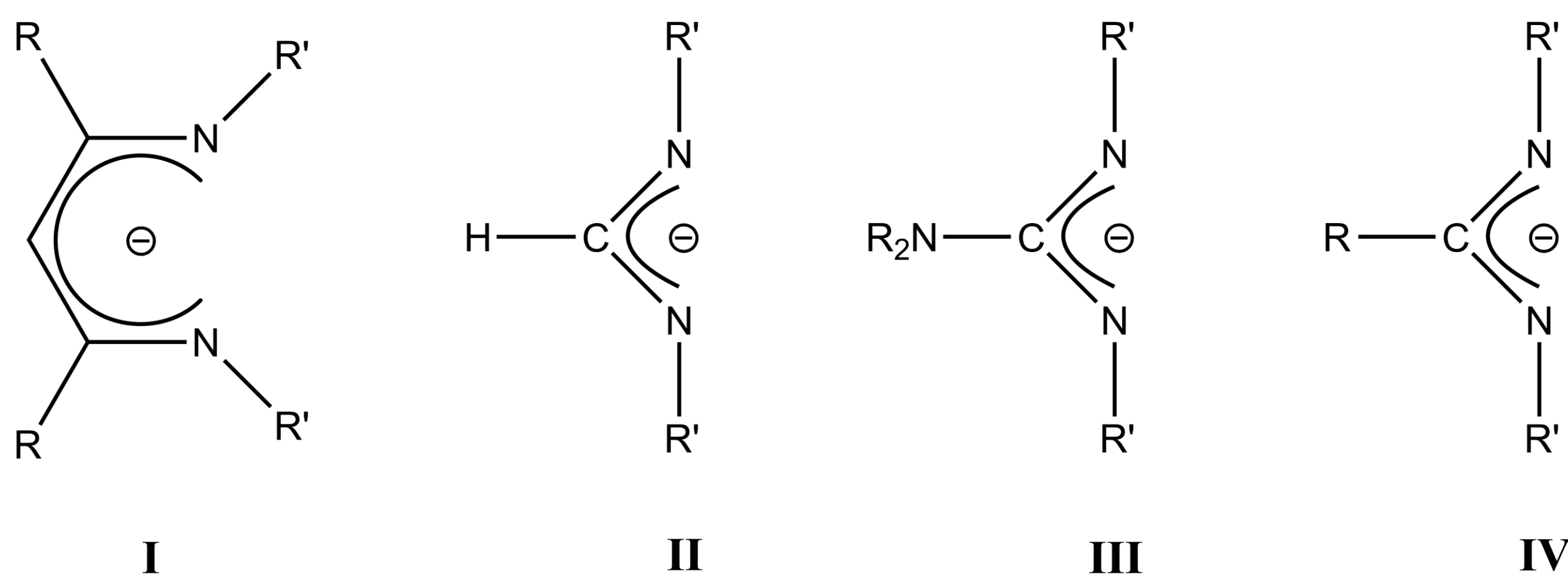


Synthese neuartiger Antimon- und Bismutverbindungen unter Verwendung *N,N'*-chelatisierender Liganden

Benjamin Lyhs und Stephan Schulz
Fakultät für Chemie, Anorganische Chemie

Einleitung

N,N'-chelatisierende organische Liganden wie die β -Diketiminat- **I**,^[1] Formamidinat- **II**,^[2] Guanidinat- **III**^[2, 3] und Amidinat-Liganden **IV**^[2, 4, 5] (siehe Abbildung 1) werden schon seit vielen Jahren zur Synthese metallorganischer Komplexe von s-, p-, d- und f-Blockmetallen verwendet. Ihre vergleichsweise einfache Synthese sowie die effektive Einstellung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften über die Variation der Liganden R und R' lassen diese Verbindungen für vielfältige Anwendungen interessant erscheinen. Neben eher akademischen Fragestellungen wie der Synthese niedrig-kordinierter Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen, wie sie schon z.B. von den Metallen Germanium,^[6] Gallium,^[7] Arsen^[8] und Magnesium^[9] bekannt sind, werden zunehmend technische Anwendungen in den Materialwissenschaften (Stichwort: CVD-Verfahren, Materialfilme) und der Katalyse untersucht. Für die letztgenannten Forschungsbereiche ist die Kontrolle der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe essentiell.



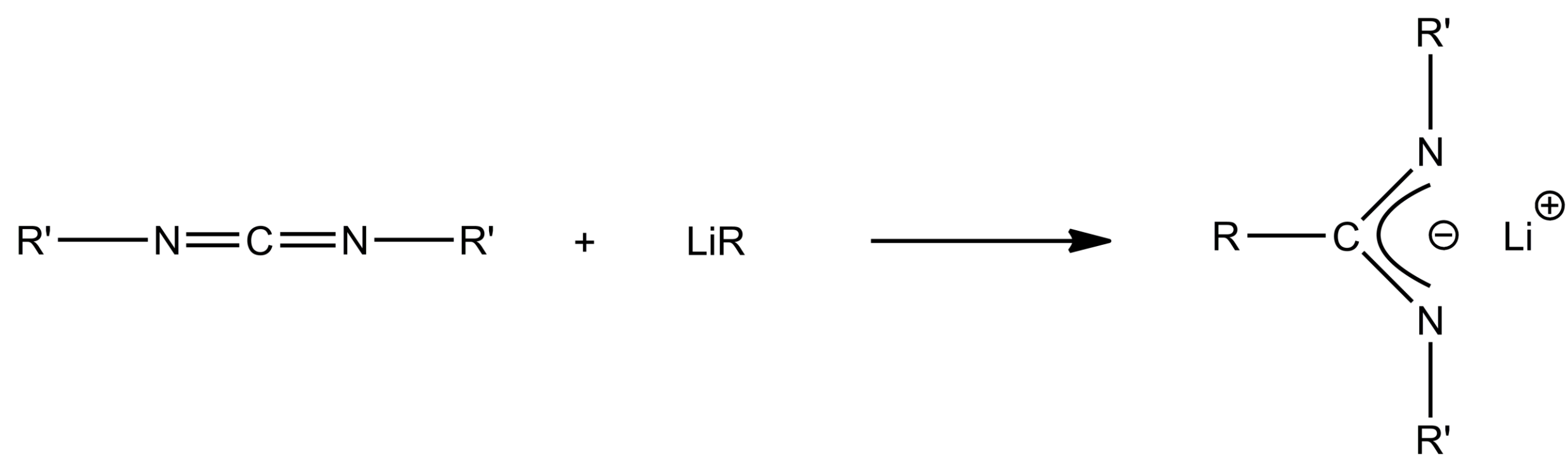
R = Alkyl, Aryl
R' = Alkyl, Aryl, Trimethylsilyl

Abb. 1: Struktur von β -Diketiminat- **I**, Formamidinat- **II**, Guanidinat- **III** und Amidinat-Liganden **IV**.

Synthese

Überraschend gibt es bis heute nur sehr wenige Arbeiten über Gruppe-15-Element-Komplexe mit *N,N'*-chelatisierenden organischen Liganden, insbesondere solche der schweren Homologen Antimon und Bismut. Der Grund ist die abnehmende Stabilität der Antimon/Bismut-Stickstoff-Bindung. Amidinat-Komplexe können leicht durch Insertionsreaktionen von Carbodiimiden mit Metallalkylverbindungen MR_n oder durch Salz-eliminierungsreaktion von Lithiumamidinat-Komplexen mit Metall-halogeniden synthetisiert werden.

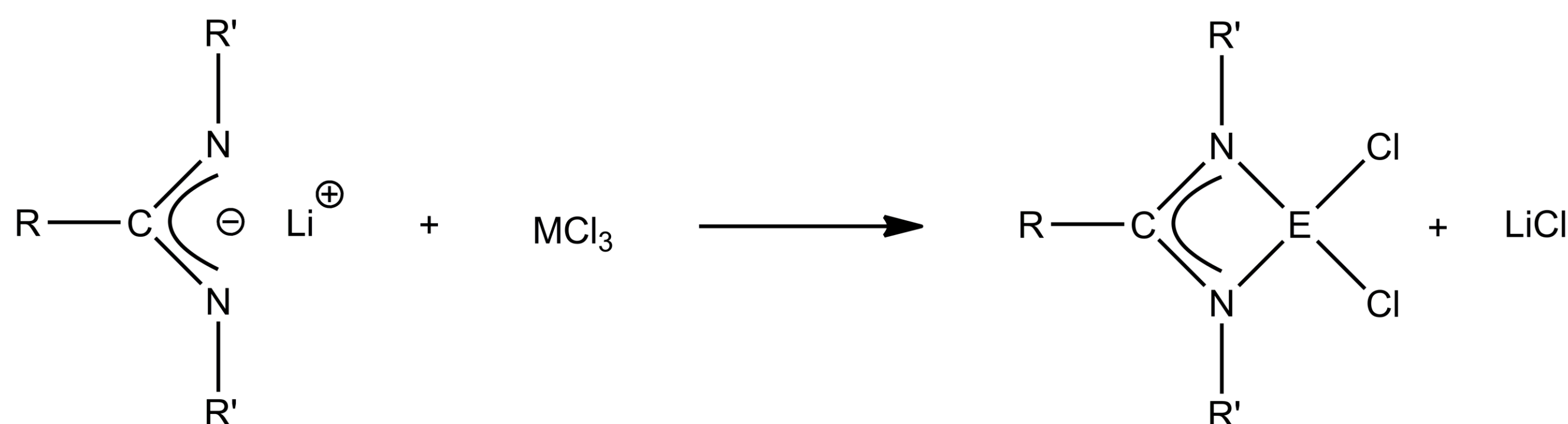
Die Lithiumamidinat-Komplexe wurden durch die Reaktion verschiedener Lithiumorganyle mit Carbodiimiden erhalten.



R = ^tBu, ⁿBu
R' = ⁱPr, Cy, Dipp

Abb. 2: Synthese von Lithiumamidinat-Komplexen.

Anschließend wurden durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Antimontrichlorid bzw. Bismuttrichlorid mit den Lithiumamidinat-Komplexen die Verbindungen **1-6** des generellen Typs [RC(NR')₂]ECl₂ (E = Sb, Bi; R = ^tBu, ⁿBu; R' = ⁱPr, Cy, Dipp) mittels Salzeliminierungsreaktion dargestellt.^[10]



M = Sb, R = ^tBu, R' = ⁱPr **1**, Cy **2**, Dipp **3**

M = Sb, R = ⁿBu, R' = ⁱPr **4**

M = Bi, R = ^tBu, R' = ⁱPr **5**, Dipp **6**

Abb.3: Synthese der monosubstituierten Metallamidinat-Komplexe **1-6**.

Antimon- bzw. Bismutamidinat-Komplexe im Festkörper

Die Verbindungen **1-6** zeigen im Festkörper unterschiedliche Koordinationsgeometrien. Diese werden **a)** durch das verwendete Lösungsmittel (koordinative Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls), **b)** durch den Amidinat-Liganden (sterischer Anspruch) und **c)** durch das zentrale Metall (Sb, Bi) beeinflusst. [BuC(NⁱPr)₂]SbCl₂ **1** bildet z.B. ein eckenverbrücktes Polymer im Festkörper, während [BuC(NⁱPr)₂]BiCl₂ **5** ein kantenverknüpftes Polymer bildet. Dieser Unterschied kann durch das stereochemisch aktivere freie Elektronenpaar der Verbindung **1** erklärt werden.

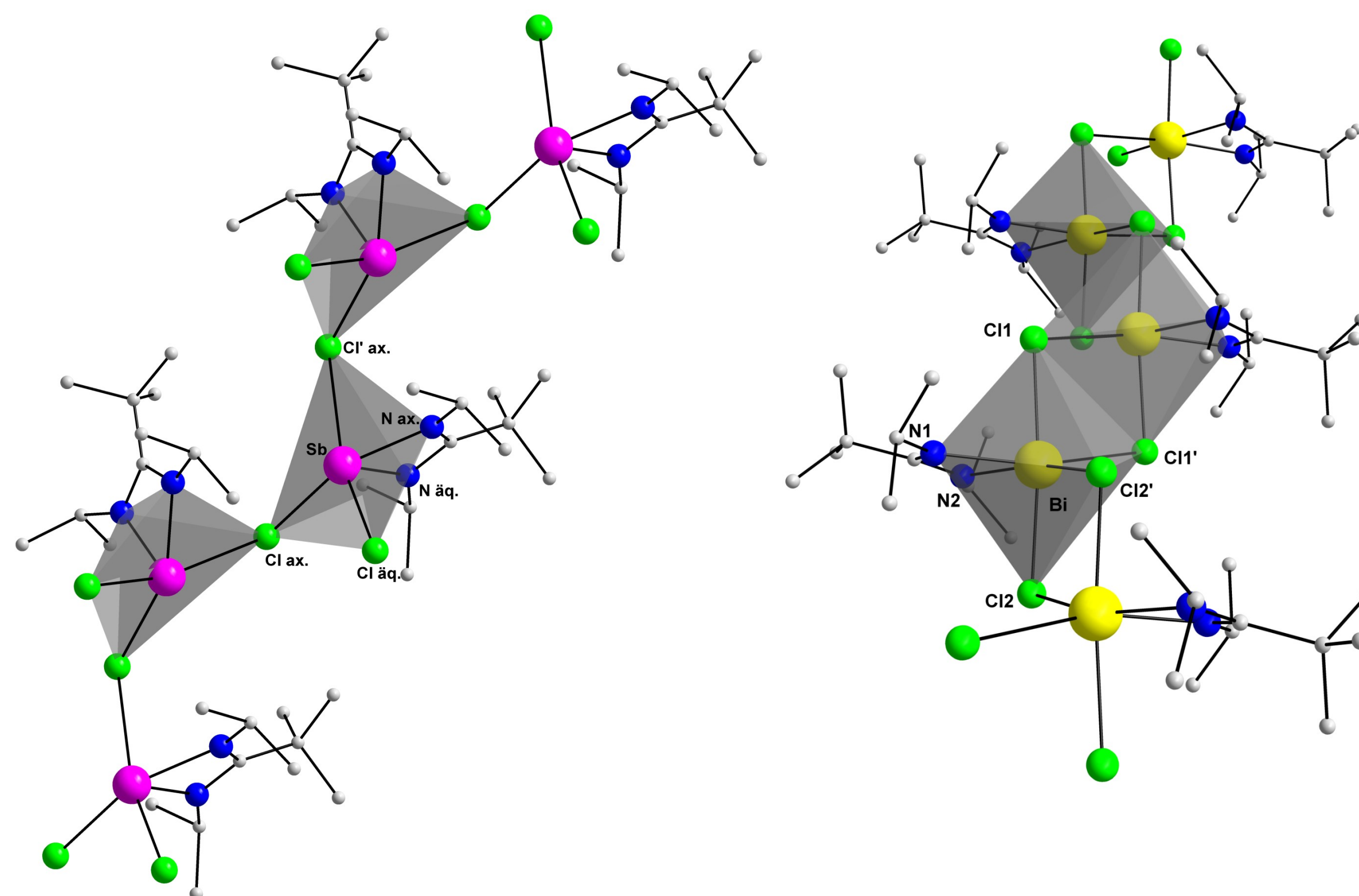
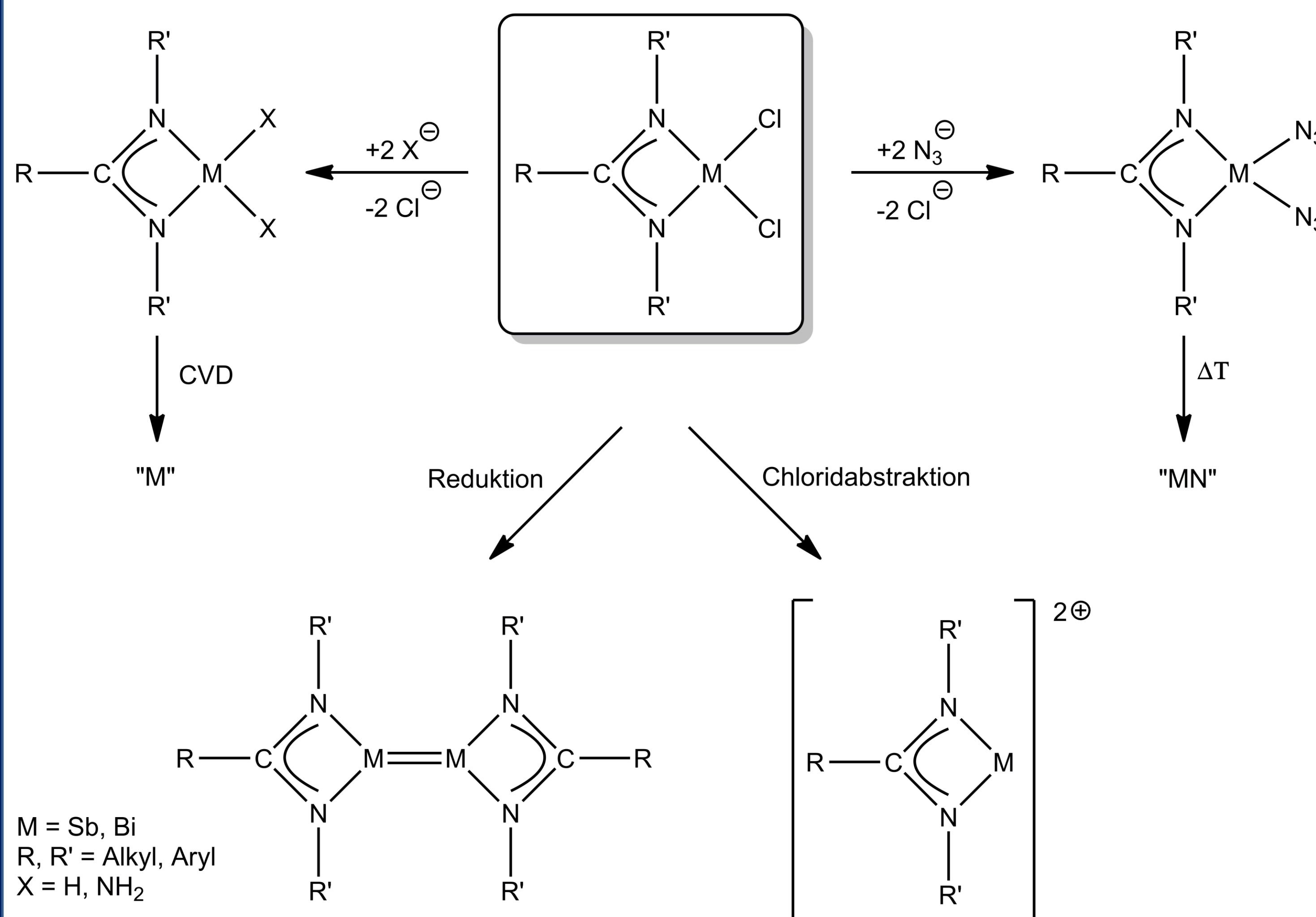


Abb. 4: Gemischte Kugel-/ Stab-/ Polyeder-Darstellungen von [BuC(NⁱPr)₂]SbCl₂ **1** und [BuC(NⁱPr)₂]BiCl₂ **5** (Wasserstoffatome sind zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Ausblick

Die Metallamidinat-Komplexe **1-6** sind potentielle Startverbindungen für die Synthese kationischer Komplexe des Typs LMCl⁺ bzw. LM²⁺. Weiterhin sollen molekulare Amidinatmetallhydride, -diamide und -diazide durch Ligandenaustauschreaktion synthetisiert sowie die reduktive Kupplung der Amidinatmetalldichloride zu niedervalenten Metallverbindungen mit M=M-Doppelbindung untersucht werden. Die Hydride und Amide sollen anschließend hinsichtlich ihrer potentiellen Eignung zur Abscheidung der entsprechenden Metalle mittels CVD (*Chemical Vapor Deposition*) geprüft werden, während die Metallazide zu den entsprechenden binären Metallnitriden thermolysiert werden sollen.



M = Sb, Bi
R, R' = Alkyl, Aryl
X = H, NH₂

Abb. 5: Übersicht der geplanten Synthesen.

Literatur

- [1] L. Bourget-Merle, M. F. Lippert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031-3065.
- [2] A. Hill, M. J. Fink, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, 57, 183-352.
- [3] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141.
- [4] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 403-481.
- [5] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219-300.
- [6] S. P. Green, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2006**, 3978-3980.
- [7] G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, A. Stasch, W. D. Woodul, *New J. Chem.* **2008**, 32, 835-842.
- [8] S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8-10.
- [9] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754-1757.
- [10] B. Lyhs, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2247-2253.