

Alkyl-Hauptgruppenmetall-Verbindungen: einfache Formeln, komplexe Strukturen

William Clegg*

Dichtefunktionalrechnungen · Festkörperstrukturen ·
Strukturaufklärung · Röntgenkristallographie · Zink

Homoleptische Alkyl-Hauptgruppenmetall-Verbindungen werden zwar durch die scheinbar einfache allgemeine Formel R_xM_y beschrieben, doch ihre Strukturen, besonders im festen Zustand, können sehr viel komplexer sein. Solche Verbindungen sind in der chemischen Forschung seit langem bekannt und waren unter den ersten metallorganischen Verbindungen, die synthetisiert und charakterisiert wurden. Sie haben eine wichtige Stellung in der modernen Chemie als Schlüsselreagentien in verschiedenen organischen und anorganischen Verfahren. Diese Verbindungen liefern außerdem die Grundlagen für die Entwicklung von Bindungs- und Strukturtheorien.

Die kristallographische Charakterisierung von Hauptgruppenmetall-Alkyl-Verbindungen ist und bleibt anspruchsvoll. Diese Verbindungen sind allgemein sehr luftempfindlich, hochreaktiv und häufig flüchtig; einige sind unter Umgebungsbedingungen nicht fest, besonders diejenigen, die die leichtesten Metallatome und kleinsten Alkylgruppen enthalten. Die Kristallstrukturen sind häufig ungeordnet oder werden durch Zwillingsbildung bestimmt, und die Wasserstoffatome, die wegen ihrer möglichen Wechselwirkung mit den Metallzentren von wesentlichem Interesse sind, sind durch Röntgendiffraktion bekanntlich schwer genau zu lokalisieren.

Viele dieser Hindernisse wurden durch wegweisende Arbeiten über Alkyl-Lithiumverbindungen in den Jahren vor 1970 genau beschrieben.^[1] Diese und daran anschließende Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass Alkyl-Lithiumverbindungen im festen Zustand allgemein tetramere oder hexamere Strukturen bilden, in denen die Alkylgruppen terminal gebunden sein können, häufiger jedoch als Brücken fungieren.^[2] Es sollte angemerkt werden, dass bisher keine Molekülstrukturen von Alkylmetallverbindungen im Kristall beschrieben wurden, die die schwereren Alkalimetalle enthalten. Ebenso liegen keine kristallographischen Informationen zu Alkylverbindungen mit Erdalkalimetallen vor, mit Ausnahme einiger Dialkylmagnesiumverbindungen.

Der Aggregationsgrad ist einer der grundlegenden Aspekte, der bei diesen Verbindungen ermittelt werden sollte: Wie viel beträgt n in $[R_xM_y]_n$? Gibt es einzelne Monomere,

kleine Oligomere oder polymere Strukturen in einer oder mehreren Dimensionen? Die Antwort hängt von der Wahl des Metalls und der Alkylgruppe ab, ist aber nicht immer vorhersagbar und einfach, wie durch die $[RLi]_n$ -Tetramere und -Hexamere gezeigt wurde. Ein weiteres Beispiel ist Me_3Al , das tatsächlich als Dimer Me_6Al_2 im festen Zustand auftritt, wogegen die schwereren Kongenere Me_3Ga , Me_3In , Me_3Tl und tBu_3Al alle als Monomere vorliegen. Außerdem enthalten viele Alkylverbindungen der schwereren Hauptgruppenmetalle, wie Sb und Sn, direkte Metall-Metall-Bindungen, die nicht durch verbrückende Alkyl-Liganden gestützt werden. Dieses Aggregations- und Bindungsverhalten ist für den Vergleich der „einfachen“ Alkylverbindungen mit komplexeren Stoffen, in denen andere Liganden vorliegen, besonders interessant und für mögliche Modelle nutzbar. Diese Konzepte könnten auch bei der Verwendung der Alkylmetallverbindungen als Reagentien in Lösung wichtig sein, wenn Lösungsmittelmoleküle mit den Metallzentren und/oder den Alkylgruppen wechselwirken und ihr chemisches Verhalten beeinflussen.

Steiner et al.^[3] präsentierten kürzlich eine wegweisende Arbeit auf diesem schwierigen Gebiet, indem sie exakte Kristallstrukturen für Me_2Zn und Et_2Zn ,^[4] die kleinsten der Alkylzinkverbindungen, vorstellten. Es wurden zwei Polymorphe für Me_2Zn beschrieben, und die experimentelle Kristallographie wurde durch dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Berechnungen und andere rechnerische Interpretationen der Strukturrohdaten ergänzt. Zuvor beschriebene Alkylzinkverbindungen, die größere Alkylgruppen enthalten, sind im Wesentlichen lineare Moleküle der Form $R-Zn-R$; zwei Dialkenylzinkverbindungen liegen hingegen als Kettenpolymere vor, in denen ungesättigte Kohlenstoffatome als Brücken zwischen den Zn-Zentren fungieren. Ermöglichen die kleineren Methyl- und Ethylgruppen in Me_2Zn bzw. Et_2Zn eine Oligomerisierung wie in Me_3Al ? Die einfache Antwort ist nein: Me_2Zn und Et_2Zn sind ebenfalls einzelne lineare Moleküle, zumindest bei einfacher Betrachtung der Molekülstrukturen und ihrer intermolekularen Berührungspunkte (Abbildung 1).

Besonders eindrucksvoll an diesem Bericht ist, wie mehrere relativ neue Entwicklungen in den kristallographischen Verfahren im Zusammenspiel den Erfolg des Experiments ermöglichten. Beide Verbindungen sind flüchtige, reaktive Stoffe mit Schmelzpunkten weit unterhalb der Raumtemperatur, sodass die Kristalle bei niedriger Temperatur unter

[*] Prof. W. Clegg
School of Chemistry, Newcastle University
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)
E-Mail: bill.clegg@ncl.ac.uk

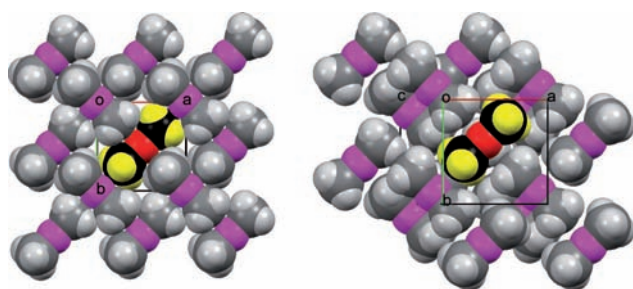


Abbildung 1. Die Molekülstrukturen (Kalottenmodelle) von α - Me_2Zn (links) und β - Me_2Zn (rechts) im Kristall. Zur Verdeutlichung ist ein Molekül in jeder Struktur farblich hervorgehoben. a, b, c, o markieren die Kristallachsen sowie den Ursprung der Elementarzelle.

Temperung in situ gezüchtet wurden, und die Bildung der Feststoffe war mit dem unerwünschten Auftreten von Zwillingsbildung, Unordnung und mehrfachen Kristalldomänen verbunden. Doch diese Schwierigkeiten konnten durch Flächendetektor-Techniken und moderne, effektive Software zur Strukturverfeinerung bewältigt werden.

In Anbetracht der grundlegenden Strukturergebnisse aus diesen Experimenten stellen sich dennoch einige wichtige Fragen, insbesondere, worin sich die beiden Polymorphe von Me_2Zn unterscheiden und wie sicher die Positionen der Wasserstoffatome der Methylgruppen festgelegt werden können. Entsprechende Daten sind für eine vollständige Charakterisierung wesentlich, können jedoch in allen diesen Strukturen nur sehr ungenau bestimmt werden. Eine besondere Schwierigkeit besteht in der Ermittlung dieser Parameter in der Tieftemperaturphase von β - Me_2Zn , die zu Diffraktionsdaten relativ schlechter Qualität führt. Die Autoren lösten dieses Problem durch die Anwendung von zwei recht unterschiedlichen Rechenansätzen: Einer ist eine fortgeschrittene DFT-Rechnung von möglichen Kristallstrukturen für den Vergleich mit experimentellen Befunden, der andere eine umfassende Analyse von intermolekularen Abständen und Wechselwirkungen durch Hirshfeld-Oberflächen,^[5] die die Ermittlung der wahrscheinlichsten Ausrichtungen der Methylgruppen ermöglicht. Die Kombination dieser Rechnungen mit den kristallographischen Befunden bildet die Grundlage für die Beurteilung der relativen Stabilitäten der Me_2Zn -Polymorphe sowie der strukturellen Wechselbeziehungen und des Ausmaßes, in dem die Molekülstrukturen im Kristall durch kleine kovalente Anteile zusätzlich zu den intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert werden.

Aus Sicht der Molekülstruktur besteht der Hauptunterschied zwischen den beiden Polymorphen von Me_2Zn darin, dass die zwei Methylgruppen des einen Polymorphs versetzt stehen, während die Methylgruppen des anderen Polymorphs verdeckt ausgerichtet sind (Abbildung 1). Auch wenn sich die beiden Packungsanordnungen unterscheiden, stehen sie in Beziehung zueinander. Zusätzlich zur Veränderung der molekularen Konformation von versetzter zu verdeckter An-

ordnung erfolgen beim Übergang vom α - zum β -Polymorph beim Abkühlen auf unter 180 K eine annähernde Verdoppelung einer Elementarzellenachse sowie eine Neuausrichtung der Moleküle relativ zueinander. Die hochsymmetrische und eher einfache Festphasenstruktur von Et_2Zn weist hingegen zwei Ethylgruppen in einer *cis*-Stellung zueinander auf (Abbildung 2).

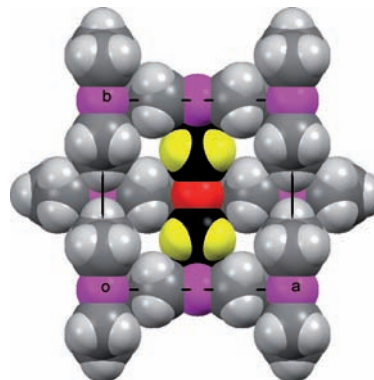


Abbildung 2. Die Molekülstruktur (Kalottenmodell) von Et_2Zn im Kristall. Zur Verdeutlichung ist ein Molekül farblich hervorgehoben.

Die Befunde dieser Arbeit werden, über ihre Bedeutung für die Strukturchemie von Alkylmetall- und allgemeineren Organometallverbindungen hinaus, von großem Nutzen für das Studium der gegenwärtig stark beforschten Polymorphie sowie für die anspruchsvolle Aufgabe der Kristallstrukturvorhersage sein.

Eingegangen am 25. Oktober 2011,
veränderte Fassung am 9. November 2011
Online veröffentlicht am 10. Januar 2012

- [1] a) H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681–689; b) E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265–268.
- [2] Wegen des eingeschränkten Umfangs eines Highlights werden nicht für alle einzelnen Kristallstrukturen Literaturangaben gemacht. Relevante Strukturen wurden durch Datensuche in der Cambridge Structural Database (Version 5.32, November 2010) identifiziert; siehe F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, *58*, 380–388.
- [3] J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11889–11891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11685–11687.
- [4] Obwohl Zn häufig im Zusammenhang mit Übergangsmetallen betrachtet wird, ähnelt seine d^{10} -„Post-Übergangsmetall“-Konfiguration denen der Hauptgruppenmetalle, und sein chemisches Verhalten, besonders in der metallorganischen Chemie, erinnert an das von Mg.
- [5] a) J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3814–3816; b) M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.