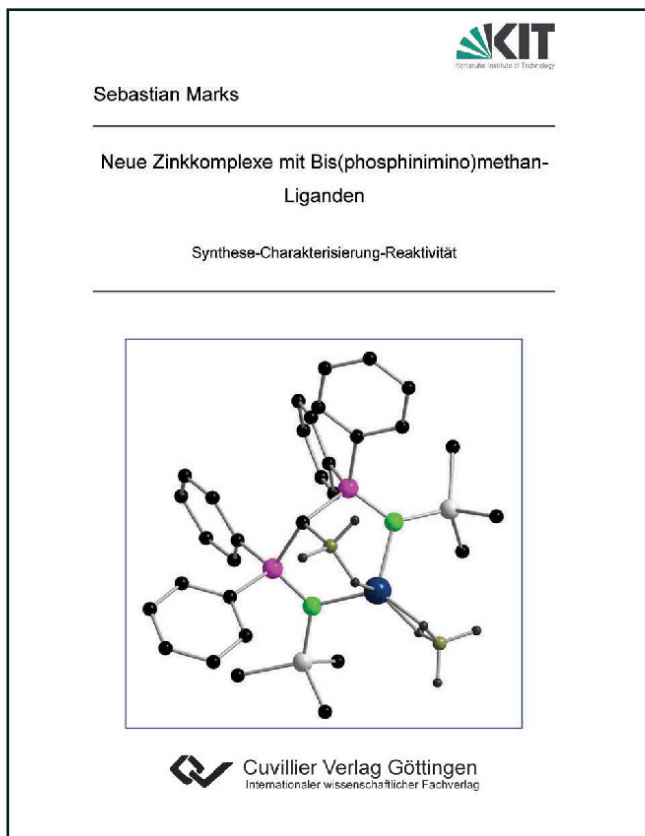




Sebastian Marks (Autor)  
**Neue Zinkkomplexe mit Bis(phosphinimino)methan-  
Liganden**  
Synthese-Charakterisierung-Reaktivität



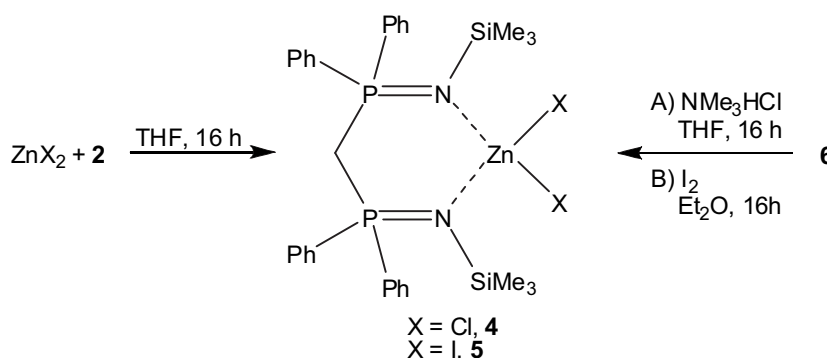
<https://cuvillier.de/de/shop/publications/840>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

### 3.1.2. Bis(phosphinimino)methan-Zink-Halogenide

#### 3.1.2.1. Versuche zur Synthese von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}ZnCl]_2$

Ausgehend von **2** und  $ZnCl_2$  sollte  $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}ZnCl]_2$  (**3**) über eine Salzmetathesereaktion dargestellt werden. Nach erfolgter Aufarbeitung und Kristallisation wurde stattdessen ein Addukt von **1** an  $ZnCl_2$  ( $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2\}ZnCl_2]$ , (**4**)) mit einer Ausbeute von etwa 40 % erhalten, sodass zunächst von einer Hydrolyse von **2** ausgegangen wurde. Wiederholte Ansätze lieferten jedoch dasselbe Ergebnis. Durch einen Wechsel des Zinksalzes zu  $ZnI_2$  konnte ebenfalls nur ein Addukt des Neutralliganden an das Zinksalz ( $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2\}ZnI_2]$ , (**5**)) erhalten werden. Deshalb wurde ein alternativer Synthesansatz durchgeführt, welcher vor kurzem durch *Schulz et al.* für die Darstellung von  $[(BDI)ZnX]$  ( $X = Cl, I$ ) vorgestellt wurde. Hierfür wurde der literaturbekannte Komplex  $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}ZnMe]$  (**6**) als Startverbindung eingesetzt.<sup>[13]</sup> **6** wurde zum einen mit Trimethylammoniumhydrochlorid ( $NMe_3HCl$ ) als Chloridquelle (A), zum anderen mit elementarem Iod als Iodidquelle umgesetzt (B).<sup>[44]</sup> Anstelle der erhofften Verbindungen des Typs  $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}ZnX]_2$  ( $X = Cl, I$ ) konnten auf diese Weise ebenfalls nur die zuvor erhaltenen Verbindungen **4** und **5** isoliert werden (Abb. 3.2).



**Abbildung 3.2:** Versuche zur Synthese von  $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}ZnX]_2$ .

Als weitere Methode für die Synthese von **3** steht die Umsetzung von **1** mit Ethylzinkchlorid ( $EtZnCl$ ) zur Verfügung.<sup>[6],[26]</sup> Dazu wurde  $EtZnCl$  mit **1** in Toluol umgesetzt. Es ist eine heftige Gasentwicklung zu beobachten und nach ca. 45 minütigem Rühren bildet sich schlagartig ein farbloser Niederschlag. Dieser wird

sofort abfiltriert. Bei dem Niederschlag handelt es sich um die Verbindung **4**, während das Produkt **3** aus dem Filtrat isoliert werden konnte (Abb. 3.3).

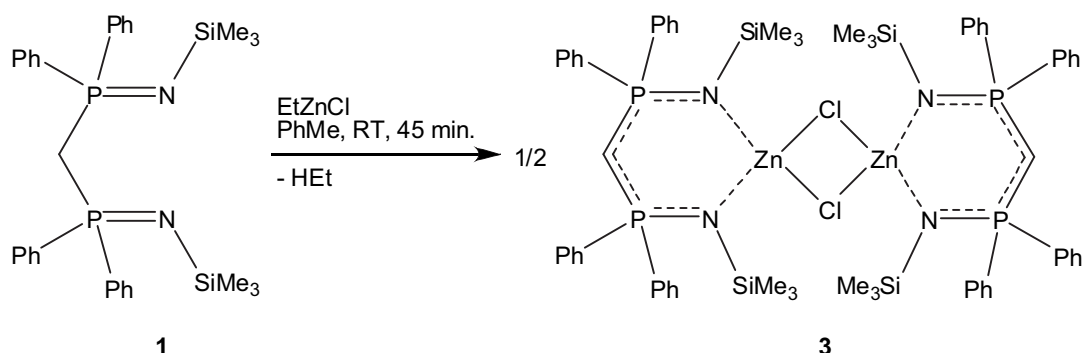


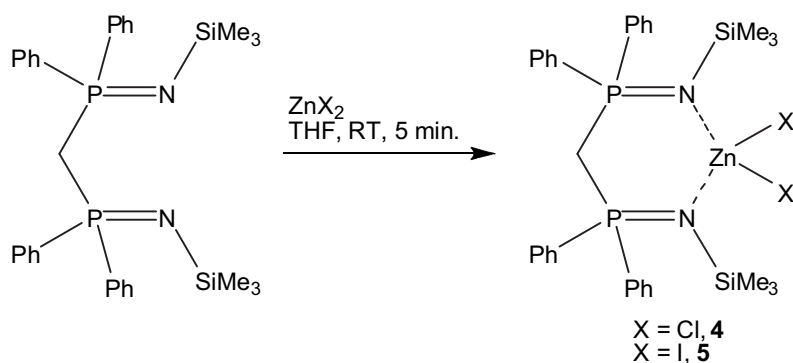
Abbildung 3.3: Darstellung von **3**.

Der Komplex **3** wird als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 57 % erhalten und konnte über NMR-Spektroskopie und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man für **3** ein Singulett bei 26.1 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt ein für das Brückenmethinproton des monoanionischen Liganden charakteristisches Triplett bei 2.05 ppm vor. Beide Signale liegen im Bereich der für **6** bekannten Werte.<sup>[13]</sup> Im Massenspektrum wird der Molekülpeak von **3** bei  $m/z = 658$  detektiert.

Versuche **3** zu kristallisieren führen immer zu der Isolierung von **4**. Nach mehrwöchiger Lagerung einer NMR-Probe von **3** kann die Bildung eines grauen Feststoffs beobachtet werden, bei welchem es sich wahrscheinlich um elementares Zink handelt. Zudem lassen sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehrere neue Signale erkennen. Es ist davon auszugehen, dass in den vorherig beschriebenen Syntheseversuchen die Verbindung **3** kurzzeitig vorliegt, sich aber in einer Red-Ox-Reaktion zersetzt. Die Zersetzung erfolgt dabei in THF wesentlich schneller als in Toluol.

### 3.1.2.2. Synthese von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2)_2\text{CH}_2]\text{ZnX}_2$

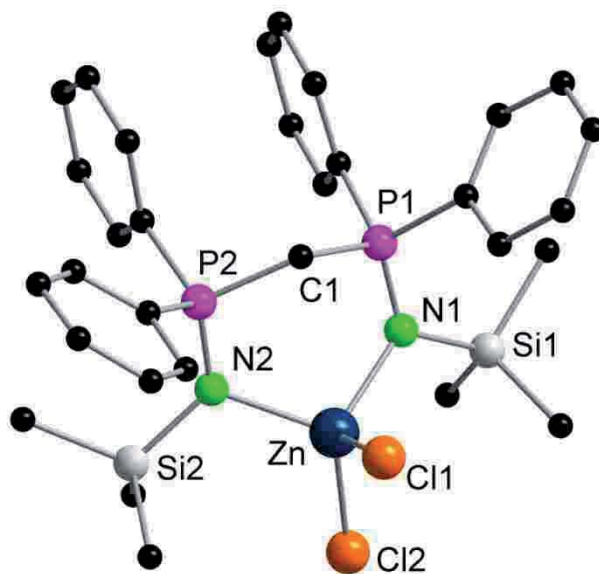
Die Verbindungen **4** und **5** lassen sich rational über die Umsetzung von **1** mit den Zinkdihalogeniden  $\text{ZnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) in THF darstellen. Nach ca. fünfminütigem Rühren fallen die Produkte als farblose Feststoffe aus (Abb. 3.4).



**Abbildung 3.4:** Synthese von **4** und **5**.

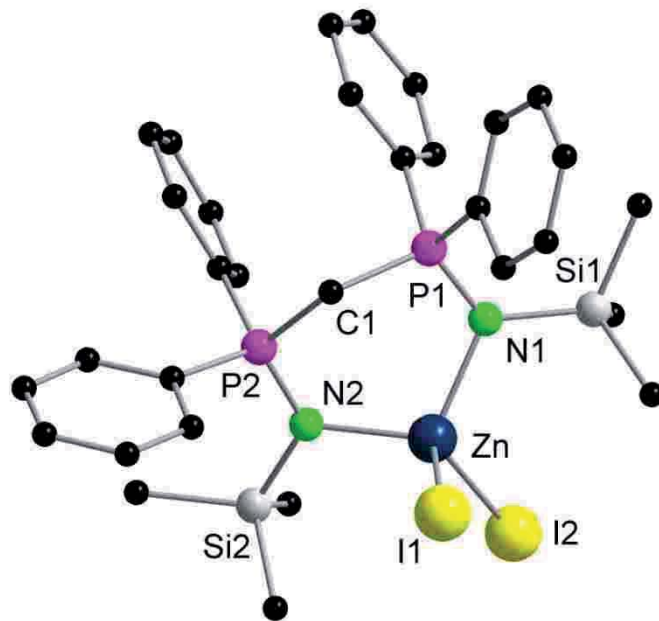
**4** und **5** werden in Ausbeuten von 95 % bzw. 92 % erhalten. Beide Verbindungen weisen eine geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln (THF, Et<sub>2</sub>O, Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) auf. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum lassen sich für **4** und **5** Signale bei 24.5 ppm bzw. 23.2 ppm zuordnen. Sie sind gegenüber dem freien Neutralliganden **1** um etwa 20 ppm tieffeldverschoben. Das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakteristische Triplet der Methylenbrückenprotonen des Liganden ist im Vergleich zu **1** ebenfalls um etwa 0.75 ppm tieffeldverschoben. Das Signal für **4** liegt bei 4.20 ppm, das für **5** bei 4.25 ppm.<sup>[42]</sup> In den Massenspektren beider Verbindungen können keine Molekülpeaks detektiert werden. Stattdessen wird in beiden Fällen die Abspaltung eines HX-Fragments beobachtet ( $m/z = 658$  für **4**,  $m/z = 748$  für **5**).

Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, können für **4** aus einer heißgesättigten Toluol-Lösung erhalten werden (Abb. 3.5). **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen Komplex und drei Toluolmolekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom wird verzerrt tetraedrisch von den zwei Chloroliganden sowie beiden Phosphinimineinheiten koordiniert und bildet einen sechsgliedrigen Metallazyklus (Zn-N1-P1-C1-P2-N2) in der für Bis(phosphinimino)methan-Komplexe typischen Wannenkongformation. Die Zn-N1- und Zn-N2-Bindungen liegen mit etwa 206.0 pm in dem für (BDI)-Zn-Komplexe und **6** bekannten Bereich und bilden einen Winkel N1-Zn-N2 von 104.0°.<sup>[8]-[13]</sup> Die Zn-Cl-Bindungen sind mit 229.5 pm (Zn-Cl1) und 223.7 pm (Zn-Cl2) leicht unterschiedlich, und liegen in dem für [(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]NiCl<sub>2</sub>] (Ni-Cl1 226.6 pm, Ni-Cl2 227.5 pm) ermittelten Bereich.<sup>[41]</sup>



**Abbildung 3.5:** Struktur von **4** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Zn-N1 205.02(5), Zn-N2 206.82(7), Zn-Cl1 229.46(8), Zn-Cl2 223.70(8), N1-P1 158.61(5), P1-C1 182.36(4), P2-C1 181.02(4), N2-P2 158.59(5), Zn $\cdots$ C1 311.72(10); N1-Zn-N2 103.97(5), Cl1-Zn-N1 106.13(9), Cl2-Zn-N2 113.94(6), P1-C1-P2 119.42(8), N1-P1-C1 111.06(9), N2-P2-C1 109.88(4).

Von **5** können für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Abb. 3.6). **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen Komplex und acht Molekülen THF in der Elementarzelle. Analog zu **4** wird das Zinkatom verzerrt tetraedrisch von den zwei Iodoliganden und beiden Phosphinimineinheiten koordiniert. Dabei wird ein sechsgliedriger (Zn-N1-P1-C1-P2-N2)-Metallazyklus in Wannenkongformation gebildet. Die Zn-N-Bindungslängen sind mit 206.1 pm (Zn-N1) und 203.3 pm (Zn-N2) mit denen von **4** nahezu identisch. Der N1-Zn-N2-Bindungswinkel ist mit  $107.9^\circ$  um  $4^\circ$  leicht aufgeweitet. In **5** unterscheiden sich die Zn-I-Bindungen mit 266.8 pm (Zn-I1) und 258.9 pm (Zn-I2) ebenfalls geringfügig. Die Bindungslängen und -winkel sind mit denen für  $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)(\text{HNPPH}_2)\text{CH}_2]\text{NiI}_2\}$  gefundenen vergleichbar.<sup>[41]</sup>



**Abbildung 3.6:** Struktur von **5** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Zn-N1 206.06(6), Zn-N2 203.30(5), Zn-I1 266.75(4), Zn-I2 258.91(4), N1-P1 159.62(2), P1-C1 179.65(3), P2-C1 183.16(3), N2-P2 159.23(3), Zn $\cdots$ C1 318.27(5); N1-Zn-N2 107.92(6), I1-Zn-N1 107.67(4), I2-Zn-N1 112.48(3), I1-Zn-N2 105.47(3), I2-Zn-N2 115.26(9), I1-Zn-I2 107.52(1), N1-P1-C1 111.19(1), N2-P2-C1 110.74(8), P1-C1-P2 120.07(2), Zn-N1-P1 116.87(8), Zn-N2-P2 117.42(2).