

Struktur- und Stabilitätstendenzen bei Fluor(methyl)plumbanen**

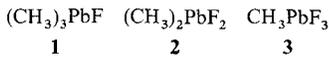
Von Martin Kaupp und Paul von R. Schleyer*

Die drastischen Stabilitätsunterschiede zwischen anorganischen und metallorganischen Pb^{IV} -Verbindungen lassen sich besonders gut anhand des Vergleichs von Tetraalkylplumbanen mit Bleitetrahalogeniden verdeutlichen: Während z.B. Et_4Pb eine relativ stabile Verbindung mit (immer noch) beträchtlicher industrieller Bedeutung ist, zersetzt sich PbCl_4 bereits bei tiefen Temperaturen^[1]. Et_2Pb dagegen ist unbekannt, PbCl_2 jedoch sehr stabil. Diese bemerkenswerten Unterschiede zwischen anorganischen und metallorganischen Verbindungen sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Chemie der schweren Elemente der Gruppen 13 und 14, scheinen jedoch noch nicht voll verstanden zu sein^[2]. Wir beschreiben nun ab-initio-Pseudopotentialberechnungen^[3] der Strukturen der Fluor(methyl)plumbane **1–3** sowie $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ und PbF_4 der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3)_n\text{PbF}_{4-n}$

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, M. Kaupp
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. M. K. bedankt sich für ein Kékulé-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. H. Stoll (Stuttgart) für wichtige Diskussionen und für die Überlassung unveröffentlichter Pseudopotentiale und Basissätze.

($n = 1-3$) und vergleichen die Stabilitäten dieser Verbindungen mit denen der entsprechenden divalenten Spezies ($(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$, CH_3PbF und PbF_2).



Die optimierten Geometrien^[3] von 1–3 zeigt Abbildung 1. Die Bindungswinkel in diesen drei unsymmetrisch substituierten Molekülen weichen stark von idealen Tetraederwinkeln ab^[4]. Während die F-Pb-F-Winkel kleiner als

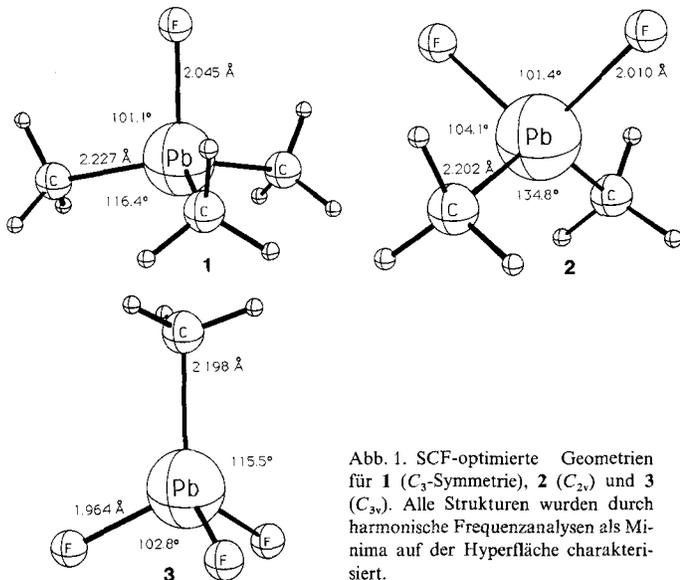
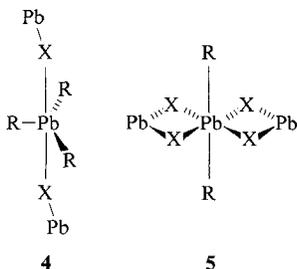


Abb. 1. SCF-optimierte Geometrien für 1 (C_3 -Symmetrie), 2 (C_{2v}) und 3 (C_{3v}). Alle Strukturen wurden durch harmonische Frequenzanalysen als Minima auf der Hyperfläche charakterisiert.

109.5° berechnet wurden, sind die C-Pb-C-Winkel erheblich größer. Dies gilt besonders für 2, das einen C-Pb-C-Winkel von ca. 135° aufweist. Die C_3Pb -Einheit in 1 ist fast planar. Diese Winkeldeformationen haben Konsequenzen für zahlreiche polymere Festkörperstrukturen: R_3PbX - und R_2PbX_2 -Verbindungen (R = Alkyl, Aryl; X elektronegativer Substituent) bilden gewöhnlich Kettenstrukturen des Typs 4 bzw. 5^[1b]. Dabei fällt besonders die planare PbR_3 -



Einheit in 4 (vgl. 1) und die *trans*-Anordnung der Alkylgruppen in 5 (vgl. 2) auf. Die berechneten Pb-C- und Pb-F-Abstände nehmen mit zunehmender Fluorsubstitution ab^[5], in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Untersuchungen an Fluormethanen und Fluorsilanen^[6].

Sowohl die Winkeldeformationen als auch die Bindungsverkürzung lassen sich mit Hybridisierung unter Verwendung nichtorthogonaler Hybridorbitale erklären^[6a, 7]. Abbildung 2 zeigt die über die „natürliche Populations-/Hybridisierungsanalyse“ (NPA) von Weinhold et al.^[8] ermittelten

Partiellladungen auf Blei, die p:s-Verhältnisse n bei Pb-sp^n -Hybridisierung der zur Pb-C- und Pb-F-Bindung verwendeten Hybridorbitale sowie die p:s-Verhältnisse, der durchschnittlichen Pb-Hybridisierung. Mit zunehmender Fluorsubstitution steigt die positive Ladung am Zentralatom, und die p-Orbital-Beiträge zu den bei der Bindung verwendeten Blei-Hybridorbitalen nehmen ab. Die größeren s-Beiträge zu den Bindungen führen zu der beobachteten Bindungsverkürzung. Da die auf die elektronegativen Fluorsubstituenten gerichteten Hybride generell ungefähr doppelt so viel p-Charakter aufweisen als die für die Pb-C-Bindung verwendeten Hybride (Abb. 2), folgen die Abweichungen der Winkel von 109.5° den Erwartungen der Bent-Regel^[9].

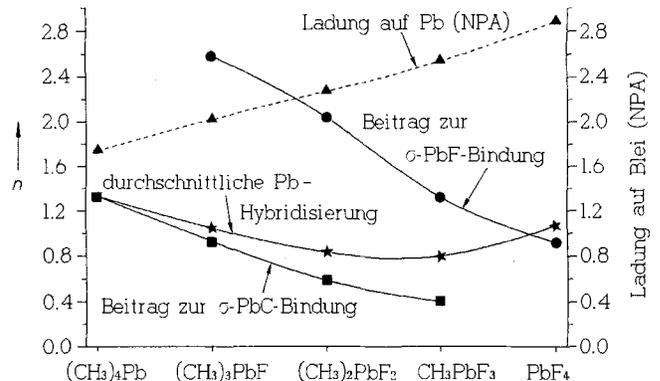


Abb. 2. p:s-Verhältnisse n bei Pb-sp^n -Hybridisierung (basierend auf der „natürlichen Populationsanalyse“, NPA[7]) für die homologe Reihe der Fluor(methyl)plumbane (die durchschnittliche NPA-Hybridisierung am Blei und die p:s-Verhältnisse der Blei-Hybridbeiträge zu den σ -bindenden „natural localized MOs“ (NLMOs)[7] sind angegeben). Die Unterschiede zwischen durchschnittlichem p:s-Verhältnis und dem p:s-Verhältnis der Blei-Beiträge zu den σ -PbF-bindenden NLMOs in PbF_4 sind auf kleine hyperkonjugative Wechselwirkungen zurückzuführen.

Die 1,1-Eliminierung von F_2 , Methylfluorid oder Ethan aus diesen Pb^{IV} -Verbindungen führt zu Pb^{II} -Derivaten. Die Energiebilanzen ΔE für diese Reaktionen sind in Abbildung 3 aufgetragen. Generell werden diese Reaktionen mit zunehmender Zahl von Fluorsubstituenten im Edukt weniger endotherm oder stärker exotherm. So ist z.B. die CH_3F -Eliminierung im Falle von $(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$ 1 *endotherm*, aber für CH_3PbF_3 3 deutlich *exotherm*. Offensichtlich destabilisieren

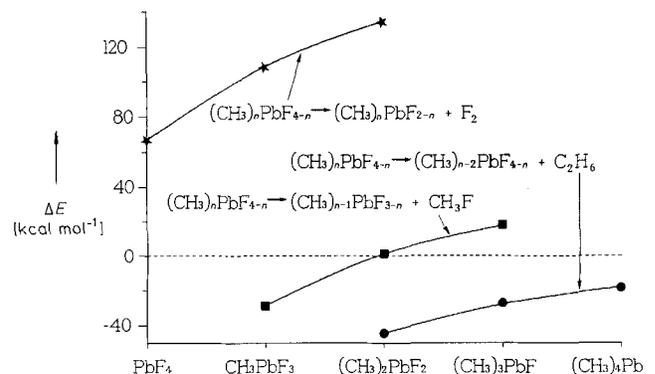


Abb. 3. Berechnete Energiebilanzen ΔE [kcal mol^{-1}] für 1,1-Eliminierungsreaktionen (Abspaltung von F_2 , C_2H_6 oder CH_3F) substituierter Pb^{IV} -Verbindungen $(\text{CH}_3)_n\text{PbF}_{4-n}$ ($n = 0-4$). Diese Reaktionen wandeln Pb^{IV} - in Pb^{II} -Verbindungen um. Die MP4SDTQ-single-point-Rechnungen an den SCF-optimierten Geometrien[2,4] (vgl. Abb. 1) benutzen die gleichen Basissätze wie die Geometrieoptimierungen[2] (die Reaktion $(\text{CH}_3)_4\text{Pb} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Pb} + \text{C}_2\text{H}_6$ wurde auf MP4SDQ-Niveau berechnet).

die Fluorsubstituenten die tetravalenten Bleiverbindungen. Als Folge ist die Disproportionierung $2(\text{CH}_3)_2\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{P}) + (\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ exotherm, die Reaktion $2\text{PbF}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{P}) + \text{PbF}_4$ dagegen deutlich endotherm^[10].

Diese Destabilisierung von Pb^{IV} -Verbindungen durch elektronegative Substituenten läßt sich ebenfalls durch die Hybridisierung verstehen. Die zunehmende Ladung am Metall kontrahiert die Blei-6s-Orbitale stärker als die 6p-Orbitale^[11]. Die ohnedies signifikanten Unterschiede in den radialen Ausdehnungen der s- und p-Orbitale von schweren Hauptgruppenelementen^[7] nehmen also durch die Substitution noch zu. Da eine effiziente Hybridisierung eine ähnliche Größe der beteiligten Orbitale voraussetzt, führen elektronegative Substituenten zu einem Anstieg der Hybridisierungsdefekte^[7] (vgl. Abb. 2), was wiederum weniger effektive Bindungen zur Folge hat. Ein möglicher Energiegewinn durch eine Zunahme der ionischen Bindungsanteile in den Polyhalogenverbindungen wird vermutlich durch die ebenfalls größere elektrostatische Abstoßung der Substituenten kompensiert.

Im Gegensatz zu diesen Pb^{IV} -Verbindungen wirken geminale Fluorsubstituenten in Alkanen und Silanen stabilisierend^[6]. Es wurde gezeigt, daß dies auf negative Hyperkonjugation $n(\text{F}) \rightarrow \sigma^*(\text{AH}, \text{AF})$ zurückzuführen ist ($\text{A} = \text{C}, \text{Si}$)^[6a]. Aufgrund ungünstigerer Orbitalüberlappung tragen diese hyperkonjugativen Wechselwirkungen, die zu einer Delokalisierung der Elektronendichte führen, nicht wesentlich zu einer Stabilisierung von mehrfach fluorsubstituierten Alkylplumbanen bei. Erste vergleichende Rechnungen mit quasirelativistischen und nichtrelativistischen Pseudopotentialen an den entsprechenden Stammverbindungen (H statt Alkyl) deuten an, daß auch relativistische Effekte zu den hier diskutierten Tendenzen beitragen. Wir werden bald detailliertere Analysen einer größeren Zahl von Verbindungen der Gruppe 14 in einer ausführlichen Originalmitteilung vorstellen.

Eingegangen am 9. April 1992 [Z 5295]

CAS-Registry-Nummern:

1, 420-54-2; 2, 23890-85-9; 3, 21986-71-0; $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$, 63588-56-7; CH_3PbF , 142947-24-8; PbF_2 , 7783-46-2.

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, 1985; b) P. G. Harrison in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987, S.183.
- [2] Schwerdtfeger et al, untersuchten kürzlich a) Organothalliumverbindungen (P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, G. A. Bowmaker, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 15) sowie b) eine Reihe von Hydriden und Halogeniden schwerer Elemente (P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck) mit Hilfe von Pseudopotentialrechnungen.
- [3] Vollständige Hartree-Fock-Gradienten-Geometrioptimierungen wurden mit dem Gaussian 90-Programm durchgeführt (Gaussian 90, Revision F, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. J. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. I. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990). Quasirelativistische 4-Valenzelektronenpseudopotentiale für Pb und C sowie ein 7-Valenzelektronenpseudopotential für F wurden mit um eine d-Funktion und für Fluor mit um einen diffusen sp-Satz erweiterten Double-Zeta-Valenzbasissätzen eingesetzt (W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1991, 74, 1245; W. Küchle, A. Bergner, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, unveröffentlicht; M. Dolg, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989; *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, 1984; M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6012). Ein $[4s1p]/(2s1p)$ Wasserstoff-Basissatz wurde verwendet (T. H. Dunning, H. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory* (Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3), (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, 1977, S. 1). Die wichtigsten Geometrieparameter für die divalenten Spezies sind: $\text{RPb-C} = 2.323 \text{ \AA}$, $\angle \text{C-Pb-C} = 93.0^\circ (\text{Me}_2\text{Pb})$; $\text{RPb-C} = 2.300 \text{ \AA}$, $\text{RPb-F} = 2.062 \text{ \AA}$, $\angle \text{C-Pb-F} = 92.9^\circ (\text{MePbF})$; $\text{RPb-F} = 2.027 \text{ \AA}$, $\angle \text{F-Pb-F} = 95.8^\circ (\text{PbF}_2)$.
- [4] Siehe a) P. von R. Schleyer, *Abstract Orgn.* 352, Am. Chem. Soc. Meet. San Francisco, CA, April, 1992, b) R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm,

- M. Nüsse, W. Brett, P. von R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van E. Hommes, *Angew. Chem.* 1992, 104, 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 314.
- [5] Anser für PbF_4 berechneter PbF -Abstand ist 1.924 \AA . Die Pb-C -Bindungslänge in $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ist 2.248 \AA , was in guter Übereinstimmung mit relativistischen Allelektronenrechnungen und dem Experiment ist. Vergleiche J. Almlöf, K. Faegri, Jr., *Theor. Chim. Acta* 1986, 69, 438).
- [6] a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7362; b) D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 86.
- [7] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 1984, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 272; W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1988, 169, 403.
- [8] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 735.
- [9] H. A. Bent, *Chem. Rev.* 1961, 61, 275.
- [10] Die MP4-Energie für die erste Reaktion ist $-18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die für die zweite ist $+90.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, unter Berücksichtigung von Korrekturen für die Nullpunktsschwingungen und die atomare Spin-Bahn-Kopplung für $\text{Pb}(\text{P})$ (vergleiche Lit. [11b]). Siehe Lit. [2b] für QCISD(T)-Ergebnisse zu Bleifluoriden und -hydriden.
- [11] a) Bei einer gegebenen Hauptquantenzahl werden Orbitale mit größerer Nebenquantenzahl generell weniger durch eine Erhöhung der Kernladung beeinflusst. Dies zeigt sich deutlich in den Spin-Bahn-gemittelten experimentellen $s \rightarrow p$ -Anregungsenergien [11b] für Pb^+ ($176 \text{ kcal mol}^{-1}$), Pb^{2+} ($206 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Pb^{3+} ($258 \text{ kcal mol}^{-1}$); b) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circular Nat. Bur. Standards 467, Washington, 1958.