

Hubert Schmidbaur und Jürgen Adlkofer

Komplexe der Alkalisilanolat-Cluster

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 4. Februar 1972)

Die je nach Aggregatzustand und Lösungsmittel in verschiedenen cluster-artigen Oligomeren vorkommenden Alkali-trimethylsilanolate Li-, Na- oder K-OSi(CH₃)₃ bilden mit Trimethylphosphinoxid tetramere Komplexe (1–3), denen auf Grund von analytischen Daten, Molekulargewichtsbestimmungen und spektroskopischen Befunden eine Kuban-Struktur mit tetraedrisch koordinierten Metallatomen zugeschrieben wird. Die Beständigkeit der Koordinationsverbindungen nimmt mit der Größe des Metallatoms rasch ab.

Complexes of the Alkali Silanolate Clusters

The various cluster-type oligomers of the alkali trimethylsilanolates Li-, Na-, and K-OSi(CH₃)₃ were found to form tetrameric 1:1 complexes with trimethylphosphine oxide (1–3). These compounds are assigned a cubane structure, with the metals being in a tetrahedral coordination sphere, on the basis of molecular weight measurements and analytical and spectroscopic data. The stability of the complexes is shown to decrease with increasing radius of the metals.

I. Alkalisilanolat-Cluster

Die Alkali-triorganosilanolate des Typs R₃SiOLi(Na,K,Rb,Cs) stellen in vieler Hinsicht bemerkenswerte Verbindungen dar¹⁾. Zu ihren ungewöhnlichsten Eigenschaften gehören eine anomal hohe Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln und eine überraschend hohe Flüchtigkeit²⁾. So zeigen LiOSi(CH₃)₃ und NaOSi(CH₃)₃ in Toluol Löslichkeiten von 2.5 bzw. 1.9 Mol/l, die jene der entsprechenden Alkalitert.-butylate im letzteren Fall um das Tausendfache (!) übersteigen (1.5 mMol/l)³⁾. Natrium-trimethylsilanolat ist darüber hinaus bereits ab 140° i. Vak. unzersetzt sublimierbar und destilliert beim Erhitzen unter Normaldruck ab ca. 300° als farblose Flüssigkeit über⁴⁾.

Eine vorläufige Erklärung dieser Phänomene erbrachten die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln^{2,3)}, die klar eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Bildung cluster-artiger Aggregate zeigen. Die Größe

1) W. Noll, „Chemie und Technologie der Silikone“, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

2) H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia und H. S. Arnold, Z. anorg. allg. Chem. 328, 105 (1964).

3) R. Baney, Dow Corning Corp., Midland, Michigan, USA, persönliche Mitteil. (1968).

4) H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

dieser Aggregate schwankt mit der Natur des Alkalimetalls und des Lösungsmittels. In diesen Clustern werden zahlreiche Siloxygruppen durch Wechselwirkung mit mehreren Metallatomen so zusammengehalten, daß große kompakte Gebilde entstehen, an deren Peripherie ausschließlich die organischen Reste angesiedelt sind. Dies führt zu einer fast völligen Abschirmung der polaren Gruppen im Inneren des Clusters.

Das alkali-ähnliche Thallium(I)-Ion bildet eine Trimethylsilanolat-Verbindung, die in Benzol als Tetrameres vorliegt⁵⁾. Sie entspricht darin den Tl^I -Alkoholaten, für die röntgenographisch eine Kuban-Struktur gesichert ist⁶⁾. Daraus und aus der Struktur der Alkali-tert.-butylate⁷⁾ ergaben sich erste Hinweise auf den räumlichen Bau der Alkali-triorganosilanolate. Die erst kürzlich publizierte Röntgenstrukturanalyse zeigte schließlich eindeutig, daß neben Kalium- auch Rubidium- und Cäsium-trimethylsilanolat, über deren Darstellung kurz vorher berichtet worden war²⁾, die genannte Kuban-Struktur besitzen⁸⁾. Die Ähnlichkeit der Debye-Scherrer-Aufnahmen von $TiOC(CH_3)_3$ und $TiOSi(CH_3)_3$ hatte für dieses Verbindungspaar schon früher eine Strukturanalogie nahegelegt⁵⁾.

Eine Strukturanalyse der Lithium- und Natriumverbindungen liegt dagegen noch nicht vor, so daß hierfür vorläufig nur spektroskopische Daten^{2,3)} zu Rate gezogen werden können, deren Aussagekraft aber beschränkt ist. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen ihrerseits, daß die in Lösung gefundenen hohen Assoziationsgrade im Gaszustand nicht erhalten bleiben⁸⁾. Die höchsten Ionenmassen entsprechen nämlich in beiden Fällen den Hexameren. (Diese Oligomerie wird für $LiOSi(CH_3)_3$ nur in CCl_4 gefunden, für $NaOSi(CH_3)_3$ wurde sie bisher noch gar nicht beobachtet.) Zusätzlich tauchen aber noch mit großer Häufigkeit die Ionenmassen der Tetrameren und Dimeren auf⁸⁾. $KOSi(CH_3)_3$, $RbOSi(CH_3)_3$ und $CsOSi(CH_3)_3$ erscheinen im Gaszustand offenbar ausschließlich als Tetramere und Dimere.

In Fortsetzung früherer Arbeiten über Metallsilanolate und Heterosiloxane wurde jetzt versucht, die bekannten Silanolat-Cluster als komplexbildende Einheiten für „harte“ Donatoren zu verwenden, die die z. B. im Kuban zunächst lückenhafte Koordinationssphäre der Alkalimetalle zu ergänzen und zu stabilisieren vermögen. Jedes der Alkalimetalle von $KOSi(CH_3)_3$ ist nur von drei Sauerstoffatomen umgeben, so daß je eine vierte Position noch unbesetzt ist! Es sollte möglich sein, diese Koordinationsstellen so zu besetzen, daß der Alkalimetall-Sauerstoff-Cluster dabei nicht gebzw. zerstört wird.

II. Ergebnisse

Kalium-trimethylsilanolat-trimethylphosphinoxid (1)

Das in Benzol nur wenig lösliche Trimethylphosphinoxid wird von einer benzolischen Lösung von (tetramerem!) $KOSi(CH_3)_3$ rasch aufgenommen, und aus der

⁵⁾ H. Schmidbauer, M. Bergfeld und F. Schindler, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 73 (1968).

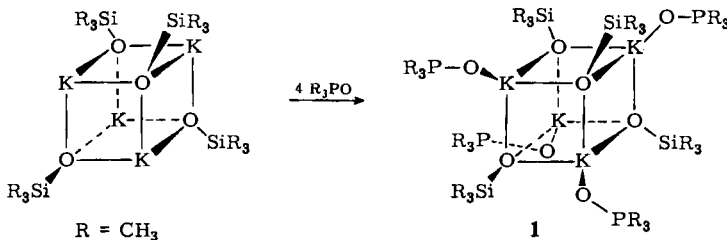
⁶⁾ L. F. Dahl, G. L. Davies, D. L. Wampler und R. West, J. inorg. nucl. Chem. **24**, 357 (1962).

⁷⁾ E. Weiß, H. Alsdorf, H. Kühn und H. F. Grützmaker, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968).

⁸⁾ E. Weiß, K. Hoffmann und H. F. Grützmaker, Chem. Ber. **103**, 1190 (1970).

erkalteten Reaktionsmischung kristallisiert beim Stehenlassen eine farblose Substanz der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ (**1**). Sie ist unlöslich in Diäthyläther; in Benzol ist die Löslichkeit jedoch so hoch, daß kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen möglich sind. Dabei wird *vierfaches* Formelgewicht gefunden. **1** gibt im Vakuum erst ab 115° wieder Phosphinoxid ab, während reines $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ bei gleichem Druck schon ab 60° sublimiert (0.1 Torr).

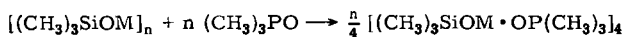
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der benzolischen Lösung zeigt wie erwartet ein 1:1-Dublett und ein Singulett gleicher Fläche. $|^2J(\text{HCP})|$ ist von dem Wert des reinen Phosphinoxids nur wenig verschieden. Das Infrarotspektrum ist zwar keine Superposition der Spektren der Komponenten, sondern weist klar einige Veränderungen auf; diese sind aber ebenfalls gering (Abbild. s. Versuchsteil). Die reversible Bildung des neuen Cluster-Komplexes läßt sich demnach wie folgt formulieren:



Die Wechselwirkung zwischen den Komponenten ist allerdings offenbar nur verhältnismäßig schwach. Mit abnehmendem Radius des Metallatoms mußte diese Tendenz zur Komplexbildung am Cluster aber stark zunehmen und erst beim Lithiumsilanolat ihr Maximum erreichen. Weitere Versuche galten daher bevorzugt dem $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ und dem $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$.

Natrium- und Lithium-trimethylsilanolat-trimethylphosphinoxid (**2** und **3**)

Sowohl $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ als auch $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ -Lösungen in Diäthyläther oder Benzol nehmen $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ auf, und beim Einengen und Abkühlen erscheinen die kristallinen 1:1-Komplexe **2** bzw. **3** in hohen Ausbeuten. Die Produkte sind noch besser löslich als **1**, so daß wieder kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol möglich waren. In beiden Fällen wurden eindeutig Werte für die *Tetrameren* gefunden. Für diese Tetrameren zeigen NMR-Spektren die Strukturäquivalenz der vier $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - bzw. der vier $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Einheiten an. Die IR-Spektren beweisen durch starke Veränderungen einer ganzen Reihe charakteristischer Banden eine gegenüber **1** wesentlich verstärkte Wechselwirkung der Komponenten, die vor allem $\nu(\text{PO})$, $\nu(\text{SiO})$ und $\nu(\text{MO})$, und somit das Cluster-Gerüst selbst betreffen (s. u.).



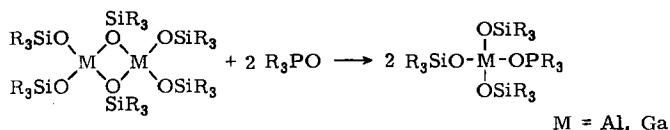
2: M = Na

3: M = Li

Die genannten Befunde lassen für **2** und **3** eine zu **1** analoge voll-symmetrische Kuban-Struktur vermuten, in der Lithium bzw. Natrium tetrakoordiniert umgeben von Sauerstoffatomen auftreten. Dieser Kuban-Cluster wird jetzt aber gebildet, obwohl er in den beiden Ausgangsmaterialien nicht von vorneherein bereitstand, sondern erst aus den Bauelementen anderer Aggregate zusammengesetzt werden mußte!

Das angelagerte Phosphinoxid wird von **2** ab 135°, von **3** erst ab 145° abgegeben. Die gefundenen Schmelzpunkte sind daher ebenfalls Zersetzungstemperaturen.

Die jetzt an den Alkalimetallen gefundene Phosphinoxid-Koordination hat Parallelen in der Aluminiumreihe, wo schon früher stabile Komplexe nach folgendem Schema erhalten werden konnten⁹⁾:



Hier gelingt auf Grund der veränderten Stöchiometrie die tetraedrische Koordination der Metalle, ohne daß Silanolatreste wie in **1–3** a's polyfunktionelle Liganden Brückenfunktionen zu übernehmen haben.

Die Koordination von Phosphinoxiden an Lithiumatome selbst ist nicht ohne Präzedenzfälle. So bildet z. B. Lithiumjodid mit Triphenylphosphinoxid ein Addukt der Zusammensetzung $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_5\text{Li}\}\text{J}$, in dem die Sauerstoff-Funktionen direkt an das Metall-Ion gebunden sind¹⁰⁾. Derartige Phänomene der Lithiumkoordination sind kürzlich auch theoretisch untersucht worden¹¹⁾. In unmittelbarem Zusammenhang mit den oben beschriebenen Ergebnissen sind im übrigen noch die Beobachtungen von Interesse, daß die Alkalisilanolate *untereinander* Verbindungen etwa des Typs $\text{Na}\{\text{Li}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}$ aufzubauen vermögen, in denen nach spektroskopischen Untersuchungen der Einfluß der Lithiumatome auf die Silanolatreste überwiegt¹²⁾.

Kuban-artige Metallsilanolat-Cluster sind nunmehr von den Alkalien, von Beryllium¹³⁾, Zink, Cadmium¹⁴⁾ und Quecksilber^{15,16)}, sowie von Thallium⁵⁾ bekannt.

⁹⁾ F. Schindler und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **101**, 1656 (1968).

¹⁰⁾ H. M. Powell, zitiert bei T. S. Cameron und C. K. Prout, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 2289.

¹¹⁾ P. A. Kollman, J. F. Liebman und L. C. Allen, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1142 (1970).

¹²⁾ H. Schmidbaur und S. Waldmann, Angew. Chem. **76**, 753 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 697 (1964).

¹³⁾ F. Schindler, H. Schmidbaur und U. Krüger, Angew. Chem. **77**, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 876 (1965).

¹⁴⁾ H. Schmidbaur und F. Schindler, Angew. Chem. **77**, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 876 (1965).

¹⁵⁾ H. Schmidbaur, M. Bergfeld und F. Schindler, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 73 (1968).

¹⁶⁾ D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. **81**, 398 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 378 (1969).

Für erstere⁸⁾ und zwei weitere (Be¹³⁾ und Hg¹⁷⁾) ist die Struktur röntgenographisch gesichert, so daß sich dieses Bauprinzip immer mehr als charakteristisch für Silanolate niederwertiger Metalle herausstellt.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Luftfeuchtigkeit wurden alle Experimente unter trockenem N₂ ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

$[(CH_3)_3SiOK \cdot OP(CH_3)_3]_4$ (**1**): 0.954 g ($(CH_3)_3PO$ (10.36 mMol) werden in 20 ccm Benzol suspendiert und unter Rühren mit 7.7 ccm einer 1.35 *n* äther. $KOSiMe_3$ -Lösung (10.36 mMol) versetzt. Beim Erwärmen entsteht eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen das Produkt ausfällt. Nach Trocknen i. Vak., wobei viel Kristallbenzol abgegeben wird, verbleibt ein farbloses Pulver, Ausb. 2.01 g (88%), Zers.-Temp. 128°, löslich in Benzol und Toluol.

$(C_6H_{18}KO_2PSi)_4$ (880.6) Ber. C 32.7 H 8.2 K 17.75
Gef. C 32.9 H 9.0 K 18.11 (acidimetr.)
Mol.-Gew. 910 (kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR (Benzol, TMS ext., 60 MHz): δCH_3P -16 Hz, 9H, $J(HCP)$ 13 Hz; δCH_3Si +15 Hz, 9H.

$[(CH_3)_3SiONa \cdot OP(CH_3)_3]_4$ (**2**) und $[(CH_3)_3SiOLi \cdot OP(CH_3)_3]_4$ (**3**): 0.978 g ($(CH_3)_3PO$ (10.63 mMol) werden in ca. 10 ccm Diäthyläther suspendiert und mit 8.57 ccm einer 1.24 *n* äther. $NaOSi(CH_3)_3$ -Lösung versetzt (10.63 mMol). Dabei geht $(CH_3)_3PO$ in Lösung. Bei Zusatz von Petroläther (40/60°) und anschließendem Kühlen auf -40° kristallisiert das Produkt aus, wird filtriert und i. Vak. getrocknet. Zur Reinigung kann nochmals auf diese Weise rekristallisiert werden. Ausb. 2.04 g (94%). Zers.-Temp. 171°.

$(C_6H_{18}NaO_2PSi)_4$ (816.1) Ber. C 35.1 H 8.8 Na 11.27
Gef. C 36.2 H 8.6 Na 11.12 (acidimetr.)
Mol.-Gew. 804 (kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR (s. o.): δCH_3P -33 Hz, 9H, $J(HCP)$ 13 Hz; δCH_3Si +2 Hz, 9H.

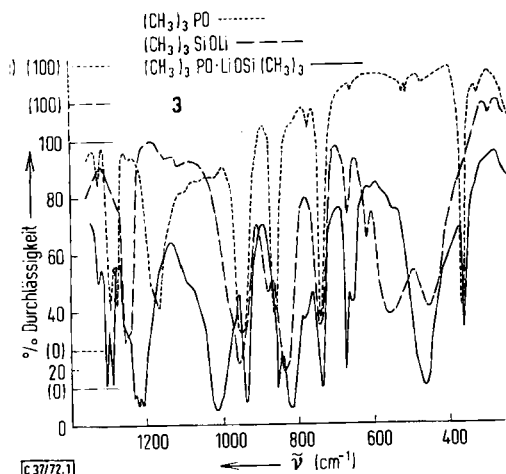
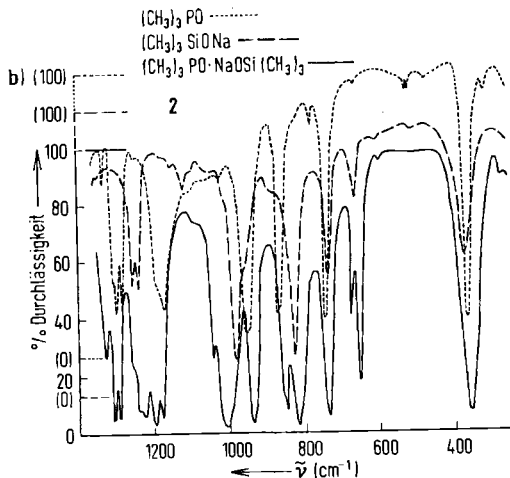
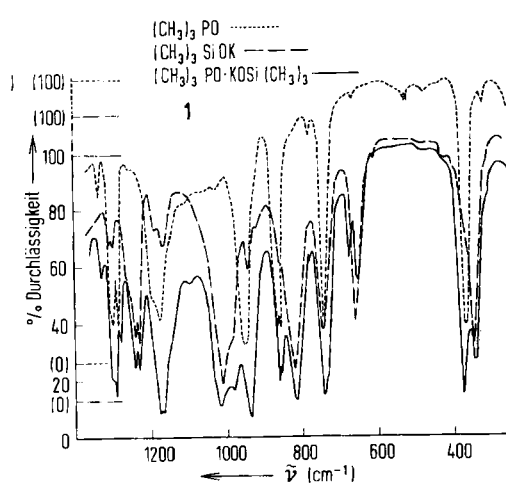
3 entsteht analog aus 1.068 g ($(CH_3)_3PO$ (11.6 mMol) und 7.85 ccm einer 1.48 *n* Lösung von $LiOSi(CH_3)_3$ in insgesamt 18 ccm Äther. Ausb. 1.98 g (91%), farblose Blättchen, Zers.-Temp. 169°.

$(C_6H_{18}LiO_2PSi)_4$ (751.9) Ber. C 38.3 H 9.58 Li 3.69
Gef. C 37.9 H 10.5 Li 3.78 (acidimetr.)
Mol.-Gew. 725 (kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR (s. o.): δCH_3P -34 Hz, 9H, $J(HCP)$ 12.5 Hz; δCH_3Si +11 Hz, 9H.

Die *Infrarotspektren* von **1**–**3** sowie von $(CH_3)_3PO$ und Li-, Na- bzw. $KOSi(CH_3)_3$ gibt die Abbild. wieder. Dort ist das Gebiet von 250–1400/cm dargestellt, ohne daß auf die Ordinaten der Einzelspektren Rücksicht genommen wurde. Vielmehr sind die direkt zu vergleichenden Spektren so übereinandergeschoben, daß dieser Vergleich ohne weiteres möglich wird. Die grobe Zuordnung der Banden ist mit ganz wenigen Ausnahmen problemlos und ergibt sich aus den bekannten Teilspektren der jeweiligen Komponenten. Die übliche Abfolge ist für $(CH_3)_3SiO$ und $(CH_3)_3PO$ wie folgt: δCH_3E , νEO , $\rho_1 CH_3E$, $\rho_2 CH_3E$, $\nu_{as} EC_3$, $\nu_s EC_3$; νMO , δEC_3 (E = P, Si; M = Li, Na, K).

¹⁷⁾ C. Dittmar und E. Hellner, *Angew. Chem.* **81**, 707 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 679 (1969).



Abbild. IR-Spektren der Komplexe 1–3, des $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ und der zugehörigen Alkalisilanolate (in Nujol zwischen CsJ).

- a) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ (1),
 b) $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ (2) und
 c) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOLi} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ (3).

In den Ordinaten der Abbildungen ist der Maßstab für die gestrichelten Linien um den jeweils angegebenen Betrag nach oben verschoben

[C37/72.1]

[37/72]