

Heterosiloxane¹⁾: Spektroskopische und magnetische Studien an ein- und zweikernigen Eisen-siloxanen

Hubert Schmidbaur* und Wolfgang Richter

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland²⁾

Eingegangen am 25. Februar 1974

Durch magnetische Messungen an den dimeren Tris(trialkylsiloxyl)isen(III)-Verbindungen **1** und **2** sowie an einkernigen Vergleichssubstanzen (**3**, **4**) wurde in ersteren eine schwache antiferromagnetische Metall-Metall-Wechselwirkung nachgewiesen. Das Austauschintegral beträgt für **1** $J = -8.5 \text{ cm}^{-1}$. In den einkernigen Komplexen wird für das magnetische Moment der einfache Spin-only-Wert von 5.92 B. M. gefunden. **1** und die analoge Aluminiumverbindung **5** liegen nach Gl. (2) mit einem gemischt-zweikernigen Komplex **6** im Gleichgewicht. Mit $\Delta G = +2.3 \text{ kcal/mol}$ sind jedoch die symmetrischen Verbindungen bevorzugt. — Die Farbe der Eisen(III)-siloxane wird durch eine starke Charge-Transfer-Bande im Elektronenspektrum hervorgerufen. Die spin-verbotenen d^5 -Übergänge für Eisenatome in der ungewöhnlichen tetraedrischen Umgebung von Sauerstoffatomen sind dagegen nur außerordentlich schwach.

Heterosiloxane Chemistry¹⁾: Spectroscopic and Magnetic Studies on Mono- and Binuclear Iron-siloxanes

A weak antiferromagnetic metal-metal interaction was found by magnetic measurements in the dimeric tris(trialkylsiloxyl)iron(III) species **1** and **2**. The exchange integral was determined to be $J = -8.5 \text{ cm}^{-1}$ for **1**. The mononuclear reference compounds **3** and **4** show a simple spin-only value of 5.92 B. M. **1** and the analogous aluminium-siloxane **5** are in equilibrium with a mixed dinuclear compound **6** (eq. (2)); however, with $\Delta G = +2.3 \text{ kcal/mole}$ the symmetrical dinuclear siloxanes are favoured. According to the electronic spectra the colour of the iron-siloxanes has its origin in a strong charge-transfer band. The spin-forbidden d^5 -transitions of iron in the unusual tetrahedral oxygen environment are only of very low intensity.

Dreiwertiges Eisen ist Bestandteil vieler natürlich vorkommender *Silicate* und bevorzugt in den zugehörigen Gitterstrukturen eine *oktaedrische* Umgebung von sechs Sauerstoffatomen³⁾. Dies entspricht den Befunden an den bekannten Strukturen der Oxide des Eisens in dieser Oxidationsstufe³⁾.

Nur ganz selten wird für dreiwertiges Eisen die *tetraedrische* Umgebung mit vier Sauerstoffatomen gefunden. Sie ist in der Regel nur durch Einbau von Fe^{III} -Ionen in andere Wirtsgitter zu erzwingen, in denen die Koordinationszahl 4 vorgegeben ist⁴⁾.

¹⁾ Siehe dazu die Übersichtsartikel bei ^{1a)} H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 201 (1965); — ^{1b)} F. Schindler und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **79**, 697 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 683 (1967).

²⁾ Neue Adresse: Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

³⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., S. 788 bzw. S. 457, Clarendon, Oxford 1962.

⁴⁾ B. D. McNicol und G. T. Pott, *Chem. Commun.* **1970**, 438.

Werden Eisenatome jedoch in das silicatische Grundgerüst von *Organosiloxanen* eingeführt, so ist – vermutlich auf Grund sterischer Effekte – die Vierfachkoordination sogar begünstigt und sowohl für neutrale als auch für anionische Bauelemente charakteristisch^{5,6)}. Typische Beispiele sind die dimeren Tris(trialkylsiloxy)eisen(III)-Verbindungen **1**, **2**⁵⁾ und die Anionen der Alkali- bzw. der Tetramethylstibonium-tetrakis(trialkylsiloxy)ferrate(III) **4**⁶⁾.

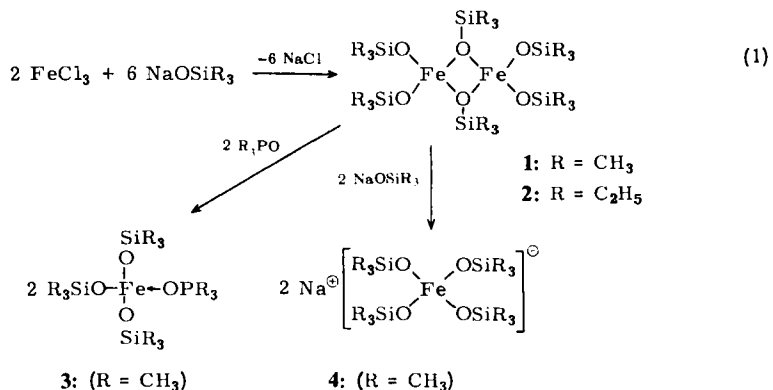
In den ersteren liegen zwei kantenverknüpfte FeO₄-Tetraeder vor, in letzteren isolierte FeO₄-Bauelemente. Solche Strukturelemente tauchen u. a. auch in Siliconölen auf, wenn von der Synthese her oder aus Gefäßmaterialien vom Produkt Eisen aufgenommen wurde, und bedingen deren gelbe Farbe.

In Fortführung früherer Arbeiten⁵⁻⁷⁾ haben wir jetzt spektroskopische Untersuchungen an diesen Verbindungen ausgeführt, die die Effekte der ungewöhnlichen Sauerstoffvierfachkoordination näher charakterisieren sollten. Aus magnetischen Untersuchungen waren daneben Aussagen über eine mögliche Metall-Metall-Wechselwirkung in den Dimeren des Typs **1** zu erwarten, in denen die beiden Eisenatome sehr nahe benachbart sind. Dazu wurde auch die homologe Äthylverbindung **2** dargestellt, in der die sterischen Effekte stärker ausgeprägt sein sollten. Versuche zum Nachweis von Dimeren, in denen neben einem Eisen- auch ein Aluminiumatom vorliegt, lieferten die gewünschten Vergleichsmöglichkeiten.

Das anomale magnetische Verhalten von dimeren Tris(trialkylsiloxy)eisen(III)-Verbindungen **1** und **2**

1. Synthese

Die schon früher angegebene Darstellungsmethode nach Gl. (1) konnte durch Senken der Reaktionstemperatur und sorgfältige Reinigung des FeCl₃ soweit optimiert werden, daß jetzt 85- anstatt früher 35proz. Ausbeuten erhalten werden. Erstmals wurde auch die peräthylierte Verbindung **2** dargestellt:



⁵⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **97**, 836 (1964).

⁶⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **97**, 842 (1964).

⁷⁾ F. Schindler und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **101**, 1656 (1968).

1 stellt das Ausgangsmaterial für die einkernigen Vergleichssubstanzen (Trimethylphosphinoxid)tris(trimethylsiloxo)eisen(III) (3) und Natrium-tetrakis(trimethylsiloxo)ferrat(III) (4) dar^{5,6)}.

2. Magnetische Messungen

Zur Bestimmung des magnetischen Moments μ_{eff} der Verbindungen in Lösung bei Raumtemperatur wurde das NMR-spektroskopische Verfahren^{8,9)} benützt, das einfach und schnell relativ genaue Werte liefert.

Nach einem Test mit Substanzen bekannter Suszeptibilität wurde zunächst der einkernige Komplex 3 in Benzol vermessen und eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für eine d^5 -Verbindung nach der Spin-only-Formel gefunden (Tab.). Ein ebenso zufriedenstellendes Ergebnis brachte die Bestimmung von μ_{eff} für das Silicoferrat 4 in Aceton.

Tab. Suszeptibilitäten und Magnetische Momente der Eisensiloxane

Nr.	Formel	Methode	Probe	Temp. (K)	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^4$ (cm ³ /mol)	μ_{eff} (B. M.)
1	[[CH ₃ SiO] ₃ Fe] ₂	NMR	Benzol	304	112.0	5.22 ± 0.03
		Gouy	Kristall	293		5.15 ± 0.1
		Faraday	Kristall	295	109.5	5.10 ± 0.1
2	[[C ₂ H ₅ SiO] ₃ Fe] ₂	NMR	Benzol	304	116.2	5.31 ± 0.03
3	[[CH ₃ SiO] ₃ Fe · OP(CH ₃) ₃	NMR	Benzol	304	143.5	5.9 ± 0.1
4	Na[Fe{OSi(CH ₃) ₃ }] ₄	NMR	Aceton	304	145.9	5.91 ± 0.05

$$\text{Berechneter Wert } \mu = \sqrt{4S(S+1)} \text{ für } S = \frac{5}{2}: 5.92.$$

Bahnmomentbeiträge, die zu einer Abweichung von der alleinigen Spinnmoment-Formel führen könnten, sind in Anbetracht des ⁶S-Terms von Fe³⁺ (im tetraedrischen Feld ⁶A₁) nicht zu erwarten.

Auch für die dreifach koordinierten Fe-Atome im Tris[bis(trimethylsilyl)amino]eisen(III) wurde kürzlich der Spin-only-Wert von 5.91 B. M. gefunden¹⁰⁾. Fe^{III} zeigt somit im einkernigen tri- und tetra-koordinierten Fall „normales“ magnetisches Verhalten.

Die Messungen an 1 und 2 ergaben demgegenüber deutlich reduzierte magnetische Momente. Unter vergleichbaren Bedingungen (benzolische Lösung, 31°C) beträgt μ_{eff} nur 5.22 (1) bzw. 5.31 B. M. (2). Diese Verringerung um 0.7 bzw. 0.6 B. M. deutet bereits eine antiferromagnetische Wechselwirkung im zweikernigen Komplex an. Letztere ist offenbar weitgehend unabhängig vom Aggregatzustand, denn eine Messung an den Kristallen von 1 in einer Gouy-¹¹⁾ sowie in einer Faraday-Waage¹²⁾ ergab bei 20°C 5.15 bzw. 5.10 ± 0.1 B. M.

⁸⁾ D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.

⁹⁾ H. P. Fritz und K. E. Schwarzhan, J. Organomet. Chem. 1, 208 (1964).

¹⁰⁾ E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperwaite und K. D. Sales, Chem. Commun. 1970, 1715.

¹¹⁾ Ausgeführt am Dept. of Chem., Univ. of Edinburgh 1970.

¹²⁾ Ausgeführt am Institut für Radiochemie der Techn. Univ. München 1972 von Dipl.-Phys. K. Eichberger, Abt. Prof. F. Lux.

3. Die Metall-Metall-Wechselwirkung

Das antiferromagnetische Verhalten ist auf die d^5 - d^5 -Wechselwirkung der beiden Eisenatome zurückzuführen, für die theoretische Ansätze existieren^{13,14}), die auch auf andere Beispiele mehrfach angewendet wurden¹⁵⁻²⁰). Um nähere Aussagen über die Stärke dieser Wechselwirkung zu erarbeiten, wurde die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von **1** in einer Faraday-Waage verfolgt. Es ergaben sich die in Abb. 1 dargestellten Werte, die grob einem Curie-Weiß-Gesetz in der Form $\chi_{\text{mol}} = \frac{4.92}{T + 154}$ entsprechen.

Die Anwendung der erwähnten theoretischen Modelle¹⁶) auf dieses magnetische Verhalten ergibt den für die Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkung charakteristischen Austauschintegral-Wert (d^5 - d^5) von $-J = 8.5 \text{ cm}^{-1}$. [Die auf dieser Basis berechnete Kurve liegt zufriedenstellend auf den Meßpunkten (Abb. 1)]. Dieser entspricht damit den an vergleichbaren Systemen gefundenen Beträgen ($-J = 10 \text{ cm}^{-1}$ bei Eisenalkoxiden¹⁵) und $-J = 5 \text{ cm}^{-1}$ bei Eisen-carboxylaten¹⁶) und weist die Existenz einer solchen Wechselwirkung nach. Dabei bleibt zunächst offen, ob diese direkt (transannular) erfolgt oder über die Sauerstoffatome vermittelt wird.

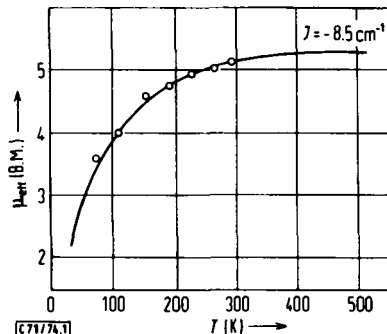


Abb. 1. Gemessene (Punkte) und berechnete (Kurve) Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von **1** (Faraday-Waage, kristalline Probe)

Ein zweikerniges Eisen(III)-aluminium-siloxan

Zum weiteren Vergleich der Resultate der magnetischen Messungen an dem zweikernigen Eisen(III)-siloxan **1** wurden Versuche zur Synthese eines gemischten Eisen(III)-aluminium-siloxans (**6**) unternommen. Seine Darstellung gelingt durch Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen der analogen Aluminiumverbindung (**5**)²¹).

13) A. Earnshaw und J. Lewis, J. Chem. Soc. **1961**, 396; Nature (London) **181**, 1262 (1958).

14) W. Wojciechowski, Inorg. Chim. Acta **1967**, 320.

15) R. Adams, C. Barraclough, R. Martin und G. Winter, Inorg. Chem. **5**, 346 (1966).

16) A. Earnshaw, B. N. Figgis und J. Lewis, J. Chem. Soc. A **1966**, 1656.

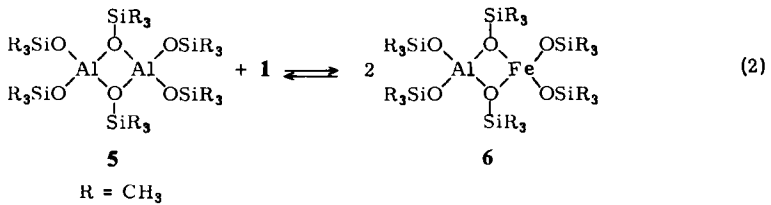
17) P. Ginsberg und M. B. Robin, Inorg. Chem. **2**, 817 (1963).

18) J. Lewis, F. E. Mabbs und A. Richards, J. Chem. Soc. A **1967**, 1014.

19) M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs und A. Richards, Nature (London) **212**, 809 (1966).

20) J. Lewis, F. E. Mabbs und A. Richards, Nature (London) **207**, 855 (1965).

21) H. Schmidbaur, Chem. Ber. **96**, 2692 (1963).



6 ist in dem Reaktionsprodukt nach Gl. (2) leicht massenspektroskopisch nachweisbar, da es sich wie **1** und **5** durch das Auftreten eines Ions ($M - 15$)⁺ in hoher Intensität zu erkennen gibt. Es ist jedoch nicht rein isolierbar, da z. B. bei Sublimationsversuchen eine Verschiebung des Gleichgewichts (2) zu **1** und **5** eintritt und letzteres als leichtestflüchtige Komponente bevorzugt entweicht. Bei Kristallisationsversuchen findet Mischkristallbildung statt.

Das *Magnetische Moment* einer Gleichgewichtsmischung nach (2) beträgt in Benzol bei äquimolarem Ansatz, berechnet pro Eisen(III)-Atom, $\mu_{\text{eff}} = 5.52$ B. M. (bei 31°C).

Da **5** diamagnetisch ist, μ_{eff} für **1** unter diesen Bedingungen 5.22 B. M. beträgt und **6** als nur *einkerniger* Eisenkomplex (wie **3** und **4**) einen berechneten Wert von 5.92 B. M. aufweisen sollte, kann aus dem gefundenen Moment die Gleichgewichtskonstante für Gl. (2) zu $K = 2.07 \cdot 10^{-2}$ berechnet werden. Daraus ergibt sich für Gl. (2) nach $\Delta G = -RT \cdot \ln K$ ein $\Delta G = +2.3$ kcal/mol. Die reinen Metallsiloxane **1** und **5** sind also gegenüber der gemischten Verbindung **6** thermodynamisch bevorzugt.

6 ist neben **1** und **5** auch durch zusätzliche Infrarotabsorptionen zu erkennen.

Die Elektronenspektren der Eisensiloxane

Die zweikernigen Eisensiloxane **1** und **2** fallen durch eine intensive gelbgrüne Farbe auf. **3** und **4** sind demgegenüber fast farblos.

Theoretische Ansätze für d⁵-Ionen in tetraedrischen Kristallfeldern lassen eine bestimmte Zahl von Elektronenabsorptionsbanden erwarten, die für FeO₄-Tetraeder in Ermangelung geeigneter Beispiele aber nur selten beobachtet werden konnte^{4,22}. Die Übergänge des vereinfachten *Orgel*-Diagramms sind überdies spin-verboden und daher meist von geringer Intensität.

In der Tat findet man auch bei **1**, **2** und dem Tetramethylstibonium-Salz des Anions **4** in den UV-Spektren nur wenige schlecht ausgeprägte Maxima, die allerdings auf einem sich bis in den sichtbaren Bereich hinein erstreckenden Absorptionsrücken einer intensiven Charge-Transfer-Bande liegen (Abb. 2). Vor allem letztere ist also für die Farbe der Substanzen verantwortlich, ihre Extinktion liegt mit $\epsilon = 1500$ im erwarteten Bereich. Die Lage der kleinen Maxima ist nur wenig lösungsmittelabhängig, und ihre Intensität zeigt nur Werte um $\epsilon \approx 2$. Eine genauere Zuordnung erscheint wegen der schlechten Lokalisierbarkeit nicht angebracht.

Der Absorptionsbereich der CT-Bande von **4** reicht weit weniger weit in das sichtbare Gebiet, und dadurch erklärt sich die hellere Farbe der ionischen Eisensiloxane⁶).

²² R. C. Mehrotra, Inorg. Chim. Acta Rev. 1, 99 (1967); P. P. Sharma und R. C. Mehrotra, Indian J. Chem. 5, 456 (1967) [C. A. 68, 3865 (1968)].

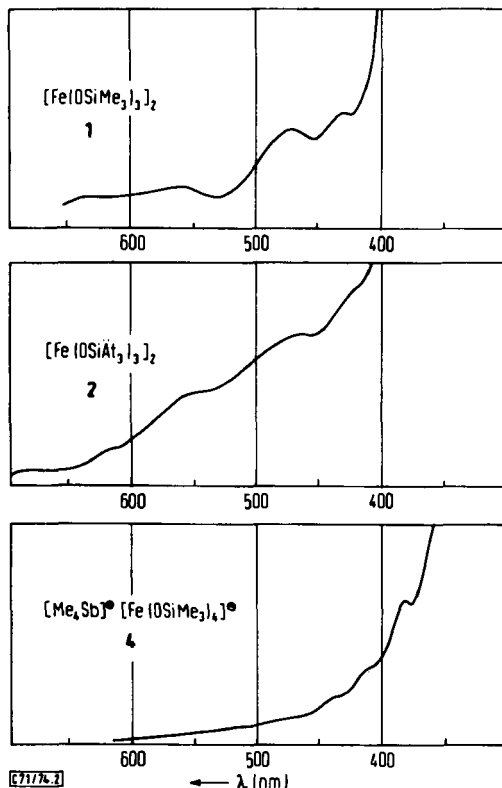


Abb. 2. Elektronenspektren von 1 und 2 (in Cyclohexan) und von $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^+[\text{Fe}\{\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}_4]^-$ (4)

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Industrie*. Der Fa. *Bayer AG* danken wir für Chemikalienspenden. Erste Arbeiten sind, gefördert von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Science Research Council*, London, am Dept. of Chemistry der Universität Edinburgh durchgeführt worden. Wir danken Herrn Prof. *E. A. V. Ebsworth* für zahlreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Bis(μ-trimethylsiloxo)-tetrakis(trimethylsiloxo)dieisen(III) (1): Die Darstellung nach l. c.⁵⁾ wurde dadurch verbessert, daß das Reaktionsgefäß auf -10°C abgekühlt und während der ganzen Umsetzung bei dieser Temperatur gehalten wurde. Es erwies sich auch als notwendig, das verwendete wasserfreie FeCl_3 vorher frisch zu sublimieren. Die Ausbeute steigt dann von nur 35 auf ca. 85% an. Vermutlich werden auf diese Weise die unbeständigen Zwischenstufen $(\text{CH}_3)_3\text{SiOFeCl}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{FeCl}$ stabilisiert.

Bis(μ-triäthylsiloxo)-tetrakis(triäthylsiloxo)dieisen(III) (2): Eine Lösung von 3.93 g Natrium-triäthylsilanolat (22.2 mmol) in 25 ml Diäthyläther wird auf 0°C gekühlt und langsam unter Rühren mit einer Lösung von 1.20 g FeCl_3 (7.39 mmol) in der gleichen Menge Äther versetzt. Nach 5stdg. Rühren bei 20°C wird vom gebildeten Niederschlag filtriert und mit 20 ml Äther

nachgewaschen. Die gesammelten Filtrate ergeben nach Abziehen des Äthers i. Vak. einen braungrünen Rückstand, der bei 120–130°C/0.1 Torr noch etwas Hexaäthylidisiloxan abgibt. Der Rest wird in n-Pentan aufgenommen und durch Kühlen auf –60°C kristallisiert. Ausb. 1.70 g (51%). Gelbgrüne Kristalle, extrem feuchtigkeitsempfindlich, Zers.-Temp. ≈ 180°C, leicht löslich in unpolaren Solventien.

Ausgewählte IR-Banden (Nujol): 1020 u. 995 st (ν SiOFe); 940 sst u. 810 Sch (ν SiOFe₂); 735 st u. 680 sw (ν_{as} SiC₃); 585 sw (ν_s SiC₃), 520 st (ν FeO).

[C₁₈H₄₅FeSi₃O₃]₂ (894.2) Ber. C 48.09 H 10.02 Fe 12.43

Gef. C 47.55 H 9.97 Fe 11.78

Mol.-Masse 855 (kyroskop. in Benzol)

Bis(μ-trimethylsiloxo)-tetrakis(trimethylsiloxo)aluminiumeisen(III) (6): Äquimolare Mengen von **1**⁵⁾ und **5**²¹⁾ ergeben beim Zusammenschmelzen unter Luftausschluß bei 150°C und anschließendem Abkühlen auf 20°C, oder beim Auflösen in Diäthyläther oder Benzol und darauffolgendem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak., ein homogenes, gelbgrünes, wachsartiges Material. Der Versuch einer Vakuumsublimation liefert zunächst eine aluminiumreichere Fraktion (größtenteils **5**) von nur schwach gelber Farbe. Eine Isolierung von **6** ist damit also nicht möglich. Bei Kristallisationsversuchen aus n-Pentan tritt Mischkristallbildung ein, und die analytischen Daten der Kristallisate sind dementsprechend schwankend.

Massenspektren des Produkts zeigen im Bereich der schweren Ionen die Massen der um eine sowie um zwei Methylgruppen verkleinerten Moleküle **1**, **5** und **6**, also M – 15 und M – 30. Bezogen auf ²⁹Al und ⁵⁶Fe beträgt m/e jeweils 631 und 616 (**1**), 573 und 558 (**5**) bzw. 602 und 587 (**6**). Die relativen Intensitäten von M – 15/e betragen dabei etwa 1:1.5:1.

Damit ist gezeigt, daß unter diesen Bedingungen (50°C, 70 eV) alle drei Komponenten der Gleichung (2) nebeneinander vorliegen. Dementsprechend finden sich in den IR-Spektren zusätzliche Banden von **6**, nämlich bei 1021, 593 und 448 cm⁻¹, die weder bei **1** noch bei **5** vorkommen^{5,21)}. Sie entstammen offenbar den Schwingungen des veränderten Metalloxyd-Gerüsts.

Elektronenspektren (Beckman; λ in nm; ε ≈ 1–3)

Nr.	Lösungsmittel	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅
1	Cyclohexan	427	469	560	620	
	n-Pentan	423	472	561	620	
	Diäthyläther	403	453	555	613	
2	Cyclohexan	430	448	555	620	677
4 ^{a)}	Benzol	383	412	440	480	513

^{a)} [(CH₃)₄Sb][⊕][Fe{OSi(CH₃)₃}]₄[⊖].

Anhang: Das ¹H-NMR-Spektrum von Tetramethylstibonium-tetrakis(trimethylsiloxo)alanat

In einer früheren Arbeit wurden die ¹H-NMR-Spektren von [(CH₃)₄Sb][⊕][Al{OSi(CH₃)₃}]₄[⊖] in verschiedenen Lösungsmitteln beschrieben⁶⁾. Während dabei in CCl₄ das erwartete Zweilinien-Spektrum auftrat, wurde in Benzol ein zusätzliches Signal beobachtet, für das keine Erklärung gegeben werden konnte. Diese Spektren wurden jetzt wiederholt und zunächst bestätigt. Eine besonders sorgfältige Reinigung der Substanz ließ uns jedoch eine Abnahme des überzähligen Signals erreichen, so daß kein Anlaß zu einer Spekulation über mögliche Ursachen⁶⁾ dieser Anomalie mehr besteht.