

Kristallstrukturen der Alkali-isopropoxide des Kaliums, Rubidiums und Caesiums

Thomas Greiser und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Mai 1978

Die Isopropoxide des Kaliums, Rubidiums und Caesiums sind isostrukturell (tetragonale Raumgruppe $P4/nmm-D_{4h}^2$). Ihre Zellkonstanten wurden ermittelt und die Struktur des Caesium-isopropoxids anhand eines Einkristalls röntgenographisch bestimmt und bis $R = 0.069$ verfeinert. Die Alkoxide bilden Schichtgitter vom Typ des Lithium- bzw. Natriummethoxids^{1, 2)}. Dabei liegen die Metallatome in einer Ebene und sind beiderseits von O-Atomen koordiniert, indem jedes O-Atom von vier Metallatomen und einem sec. C-Atom umgeben ist. Die Methyl-C-Atome sind statistisch auf zwei Lagen verteilt, welche sich durch Drehung der $(CH_3)_2CH$ -Gruppe um 90° unterscheiden.

Crystal Structures of the Isopropoxides of Potassium, Rubidium, and Cesium

Potassium-, rubidium- and cesium isopropoxide are isostructural (tetragonal space group $P4/nmm-D_{4h}^2$). Their cell constants have been determined. Using a single crystal the structure of cesium isopropoxide has been determined by X-ray analysis and refined to $R = 0.069$. The alkoxides form layer structures of the type of lithium respectively sodium methoxide^{1, 2)}. The metal atoms are arranged in one plane and are coordinated on both sides by O-atoms, each O-atom being surrounded by four metal atoms and one sec. C-atom. The methyl-C-atoms are distributed statistically between two positions differing by a 90° rotation of the $(CH_3)_2CH$ -group.

Nach bisherigen Untersuchungen bilden die Alkalimethoxide CH_3OM ($M = Li$ ¹⁾, Na ²⁾, K ³⁾, Rb und Cs ⁴⁾) Schichtstrukturen, während es bei großvolumigen Alkylgruppen zur Ausbildung von oligomeren Assoziaten kommt ($(tBuONa)_6$ und $(tBuONa)_9$ ⁵⁾ sowie $(tBuOM)_4$ mit $M = K, Rb$ und Cs ⁶⁾).

In Fortführung dieser Arbeiten untersuchten wir nun die Isopropoxide, um festzustellen, ob diese Schichtgitter oder oligomere Assoziate bilden. Dabei zeigte sich, daß die Titelverbindungen Schichtgitter bilden und sich dem Lithium- bzw. Natriummethoxid-Typ zuordnen lassen^{1, 2)}.

Röntgenuntersuchungen

Die Zellkonstanten von $(CH_3)_2CHOM$ ($M = K, Rb$ und Cs) wurden mit Hilfe der Schwenk- und Weissenberg-Technik bestimmt. Während beim Caesium-isopropoxid eine vollständige Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt wurde, konnten bei den Isopropoxiden des Kaliums und Rubidiums aufgrund ihrer minderen Kristallqualität nur die Gitterkonstanten bestimmt werden (Tab. 1).

Tab. 1. Gitterkonstanten von $(\text{CH}_3)_2\text{CHOM}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs)

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOM}$	a (pm)	c (pm)	c/a	$V \cdot 10^9$ (pm ³)	$\rho_{\text{röntg.}}$ (gcm ⁻³)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOK}$	516.5	902.0	1.740	0.243	1.38
$(\text{CH}_3)_2\text{CHORb}$	541.7	905.6	1.672	0.266	1.81
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCs}$	565.81 (31)	914.16 (61)	1.616	0.293	2.178

Die Verbindungen kristallisieren tetragonal (Raumgruppe $P4/nmm-D_{4h}^7$, Laue-Klasse $4/mmm$) und besitzen zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Metallatome bilden ein Untergitter (Pseudoauswahlregel: hkl mit $h+k=2n$) und besitzen die Punktsymmetrie $\bar{4}2m$. Die Zellkonstanten und ihre Standardabweichungen*) sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Caesium-isopropoxid

Caesium-isopropoxid bildet aus Benzol Kristalle mit quadratischem Querschnitt. Vermessen wurde ein Einkristall von $0.4 \times 0.4 \times 0.45 \text{ mm}^3$ auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer. Zur Strukturaufklärung wurden alle 298 symmetrieunabhängigen Daten ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik; θ bis 30° ; Mo- K_α -Strahlung) herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde trotz des großen $\mu_r = 1.3$ verzichtet. Die Lagen der Cs-Atome wurden unter Zuhilfenahme von Patterson-Synthesen⁷⁾ bestimmt. Mittels dreidimensionaler Fourier-Synthesen⁷⁾ konnten die Lagen der restlichen Atome (mit Ausnahme der H-Atome) ermittelt werden. LSQ-Verfeinerungsrechnungen⁸⁾ ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren einen R -Wert

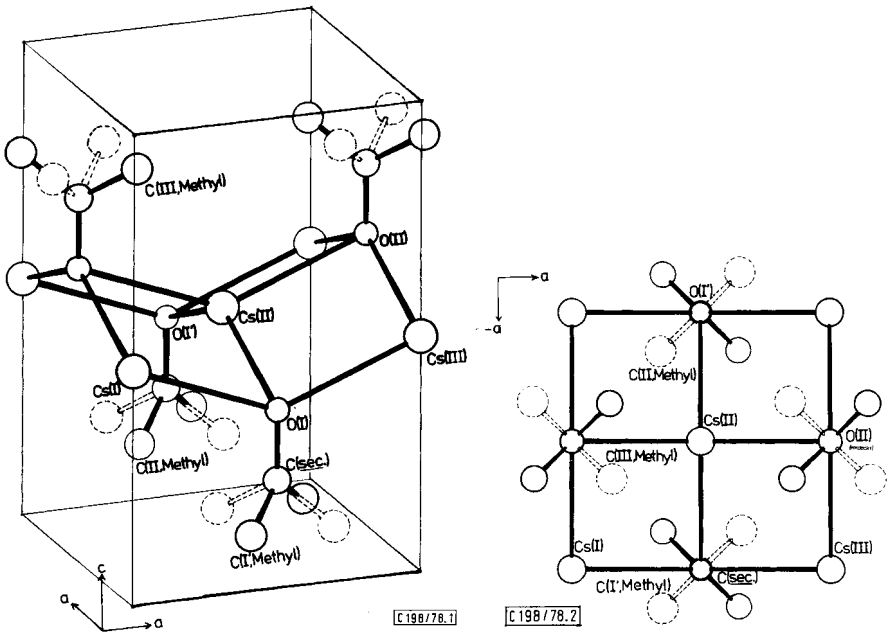


Abb. 1. Elementarzelle von Caesium-isopropoxid (Bezeichnung der Atome wie in Tab. 3)

Abb. 2. Elementarzelle von Caesium-isopropoxid (Aufsicht auf die a, a -Ebene)*) Nur für $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCs}$.

Tab. 2. Atomparameter und Temperaturfaktoren von $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCS}$.
 Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \cdot 10^{-4}$

Atom	x	y	z	$\beta_{11} = \beta_{22}$	β_{33}	$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$
Cs	0,0 (0)	0,0 (0)	0,5 (0)	169 (8)	175 (4)	0,0
O	0,0 (0)	0,5 (0)	0,3804 (25)	203 (86)	95 (27)	0,0
C (sec.)	0,0 (0)	0,5 (0)	0,2310 (58)	1020 (596)	107 (64)	0,0
C (Methyl)	0,147 (13)	0,353 (13)	0,1520 (38)	556 (270)	111 (43)	0,0

Tab. 3. Abstände und Winkel in $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCS}$

Atome	Abstände (pm)	Atome	Winkel (°)
Cs(I) - Cs(II)	400,1 (3)	O(I) - Cs - O(I')	137,7 (8)
Cs(I) - Cs(III)	565,8 (3)	O(I) - Cs - O(II)	97,5 (3)
Cs - O	303,3 (8)	Cs(I) - O - Cs(III)	137,7 (8)
O(I) - O(II)	455,9 (4)	Cs(I) - O - Cs(II)	82,5 (3)
O - C (sec.)	136,6 (55)	Cs - O - C (sec.)	111,1 (4)
C (sec.) - C (Methyl)	137,7 (50)	O - C (sec.) - C (Methyl)	121,6 (25)
C(I, Methyl) - C(I', Methyl)	234,4 (106)	C(I, Methyl) - C (sec.) - C(I', Methyl)	116,7 (50)
C(I, Methyl) - C(II, Methyl)	433,0 (106)		
C(I, Methyl) - C(III, Methyl)	706,1 (106)		

von 0.205. Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte $R = 0.069$ (ungewichtet ($W = 1$), bezogen auf 298 F -Werte).

Die Atomparameter, ihre thermischen Schwingungsparameter sowie die Atomabstände und -winkel sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Die sich auf einem Untergitter befindenden Metallatome liegen in einer Ebene und sind beiderseits alternierend von den Alkoxid-Gruppen umgeben. Dabei ist jedes O-Atom quadratisch-pyramidal von vier Cs- und einem sec. C-Atom koordiniert (Valenzwinkel am O-Atom $137.7(8)^\circ$ für Cs(I)–O–Cs(III) bzw. $82.5(3)^\circ$ für Cs(I)–O–Cs(II) und $111.1(4)^\circ$ für den Cs–O–C-Winkel).

Die Cs–O-Abstände ($303.3(8)$ pm) entsprechen der Summe der Ionenradien, der O–C(sec.)-Abstand liegt erwartungsgemäß bei $136.6(55)$ pm.

Die Methyl-C-Atome sind nicht eindeutig fixiert. Die beobachtete Raumgruppe ist in Übereinstimmung mit einer statistisch verteilten Besetzung zweier Orientierungen der Methylgruppen, welche sich durch eine 90° -Drehung der Isopropylgruppen unterscheiden (Abb. 1 und 2; zweite Lage jeweils gestrichelt).

Die Lokalisierung der Methylgruppen war aus diesem Grund und wegen der extrem großen Streukraft des Caesiums problematisch. Abschließende LSQ-Verfeinerungsrechnungen⁸⁾ ließen den R -Wert gegen 0.069 konvergieren, wobei der Abstand vom sec. C-Atom zum Methyl-C-Atom $137.7(50)$ pm betrug. Die Winkel am sec. C-Atom betragen $121.6(25)^\circ$ für O–C(sec.)–C(Methyl) und $116.7(50)^\circ$ für C(Methyl)–C(sec.)–C(Methyl).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel. Für die Massenspektren danken wir Herrn Prof. Dr. *W. A. König* und Herrn *D. Bloß*.

Experimenteller Teil

Dargestellt wurden die Isopropoxide nach bekannter Methode⁹⁾ durch Auflösen der Metalle in $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ in Gegenwart von Hexan. Nach beendeter Reaktion werden die trüben Lösungen i. Vak. bis zur Trockene eingengt und die farblosen Rückstände zweimal sublimiert. Farblose Kristalle aus warmem Benzol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOCS}$)^{*)}.

- | | | |
|---|-------------------------------------|------------------------------|
| a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CsO}$ (192.0) | Ber. C 18.76 H 3.66 Cs 69.25 | Gef. C 18.45 H 2.90 Cs 69.20 |
| | Subl.-P. $170^\circ\text{C}/1$ mbar | |
| b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{ORb}$ (144.6) | Ber. C 24.92 H 4.88 Rb 59.15 | Gef. C 25.30 H 3.80 Rb 60.10 |
| | Subl.-P. $200^\circ\text{C}/1$ mbar | |
| c) $\text{C}_3\text{H}_7\text{KO}$ (98.2) | Ber. C 36.72 H 7.19 K 39.82 | Gef. C 37.80 H 5.10 K 39.20 |
| | Subl.-P. $210^\circ\text{C}/1$ mbar | |

Massenspektren

Aufgrund der Sublimierbarkeit der Titelverbindungen erschien es naheliegend, daß in der Gasphase oligomere Assoziate wie im Fall der Alkali-*tert*-butoxide^{5,10)} auftreten könnten. Diese Vermutung ließ sich nicht beweisen. Massenspektroskopisch waren mit der sehr schonenden CI-Methode (C_4H_7^+ -Radikal) in der Gasphase nur vom Kalium-isopropoxid Fragmente des Monomeren nachweisbar, während Rubidium- und Caesium-isopropoxid nur Fragmente des Alkoxid-Anions lieferten.

*) Zur Bestimmung der Zellkonstanten von $(\text{CH}_3)_2\text{CHORb}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHOK}$ dienten Kristalle des Sublimats.

Tab. 4. Isotopenbereinigtes CI-Massenspektrum von Kalium-isopropoxid (Massenspektrometer MAT 311 A der Firma VARIAN. Basispeak bei $m/e = 79$, Quelltemperatur 180°C)

m/e	Intensität (%)	Fragment-Ion ⁺
83	28.8	KOCH(CH ₃)
85	44.7	(CH ₃) ₂ COC(CH ₃)
87	61.1	(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃)
97	4.7	KOC(CH ₃) ₂
99	17.2	KOHCH(CH ₃) ₂
101	67.0	(CH ₃) ₂ CHOC(CH ₃) ₂
103	93.9	(CH ₃) ₂ CHOHCH(CH ₃) ₂

Tab. 5. Isotopenbereinigte CI-Massenspektren von Rubidium- und Caesium-isopropoxid (Basispeaks bei $m/e = 79$, Quelltemperatur für Rb 200°C und für Cs 220°C)

m/e	Intensität (%)		Fragment-Ion ⁺
	Rb	Cs	
85	32.3	26.2	(CH ₃) ₂ COC(CH ₃)
87	42.5	63.6	(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃)
101	26.3	29.2	(CH ₃) ₂ CHOC(CH ₃) ₂
103	56.8	69.7	(CH ₃) ₂ CHOHCH(CH ₃) ₂

Literatur

- 1) 1a) P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1960**, 4270. — 1b) H. Dunken und J. Krause, Z. Chem. **1**, 27 (1961).
- 2) E. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 197 (1964).
- 3) E. Weiss, Helv. Chim. Acta **46**, 2051 (1963).
- 4) E. Weiss und H. Alsdorf, Z. Anorg. Allg. Chem. **372**, 206 (1970).
- 5) Th. Greiser und E. Weiss, Chem. Ber. **110**, 3388 (1977).
- 6) 6a) E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr und H.-F. Grützmaier, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968). — 6b) E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühr, Angew. Chem. **79**, 816 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 801 (1967).
- 7) ACFROUPAT. Unveröffentlichtes Programm, J. Kopf, Univ. Hamburg 1976.
- 8) ORXFLS-Rechenprogramm nach W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, J. A. Ibers, R. D. Ellison, C. K. Johnson, W. A. Thiessen und W. C. Hamilton, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.
- 9) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- 10) 10a) E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr und H.-F. Grützmaier, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968). — 10b) E. Weiss, K. Hoffmann und H.-F. Grützmaier, ebenda **103**, 1190 (1970).

[198/78]