

Modellreaktionen von Metalloxiden an Silicium-Sauerstoff-Oberflächen

Herbert W. Roesky*, Detlev Hesse, Rakesh Bohra und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 8. Februar 1991

Key Words: Metal oxides / Model compounds of metaloxides for silica surfaces / Rhenium(VII) compounds

Model Reactions of Metal Oxides at Silicon-Oxygen Surfaces

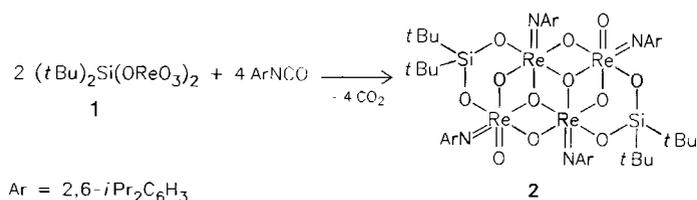
Reaction of $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OREO}_3)_2$ (**1**) with ArNCO ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) leads to the novel compound $[(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2]_2(\mu_2\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_2$

$[\text{ReO}(\text{NAr})]_2[\text{Re}(\text{NAr})]_2$ (**2**). The X-ray structure of **2** containing two molecules of deuterated benzene ($2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$) is reported.

Übergangsmetalle auf Siliciumdioxid-Trägermaterialien finden in der petrochemischen Industrie als Katalysatoren breite Anwendung^{1–4}. So wird Rhenium(VII)-oxid zur Olefin-Metathese eingesetzt⁵. Zum besseren Verständnis der Reaktionsprozesse an der Oberfläche eines Katalysators kann die strukturelle Charakterisierung von Übergangsmetall-Komplexen, die an SiO_2 -Einheiten gebunden sind, von Nutzen sein. Das von uns synthetisierte und strukturell aufgeklärte $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OREO}_3)_2$ (**1**)⁶ bietet sich als Modellsbstanz für weitere Umsetzungen an. Um diese relativ luftempfindliche Substanz in eine stabilere Form zu überführen, ist der teilweise Austausch der Sauerstoff-Atome in **1** von besonderem Interesse. Als Reaktionspartner eignet sich 2,6-Diisopropylphenylisocyanat, das mit Metalloxiden⁷ und Metalloxoverbindungen^{8–10} unter CO_2 -Abspaltung reagiert.

Ergebnisse und Diskussion

Um Sauerstoff aus der ReO_3 -Gruppe gegen den 2,6-Diisopropylphenylimido-Liganden auszutauschen, wurde $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OREO}_3)_2$ (**1**) mit einem Überschuß an 2,6-Diisopropylphenylisocyanat ohne Lösungsmittel umgesetzt. Unter CO_2 -Abspaltung bildete sich der Rhenium(VII)-Cluster **2** als sehr feinkristalliner, orangefarbener Feststoff.



Nach der Umkristallisation aus C_6H_6 fällt **2** in dunkelroten, luftstabilen Kristallen als $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ mit eingebautem Lösungsmittel in 42proz. Ausbeute an. $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ zersetzt sich ab 178°C .

Im FD-Massenspektrum beobachtet man bei $m/z = 1922$ den Molekülpeak minus der Lösungsmittelmoleküle mit 14proz. Intensität.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhielten wir aus C_6D_6 . Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **2**

als Cluster aus vier verzerrt oktaedrisch koordinierten Rhenium-Atomen aufgebaut ist, wobei die Koordinationssphäre jeweils aus einem endständigen, zwei zweifach- und einem dreifach-verbrückenden Sauerstoff-Atom, einem am Silicium gebundenen Sauerstoff-Atom und einer 2,6-Diisopropylphenylimido-Funktion besteht.

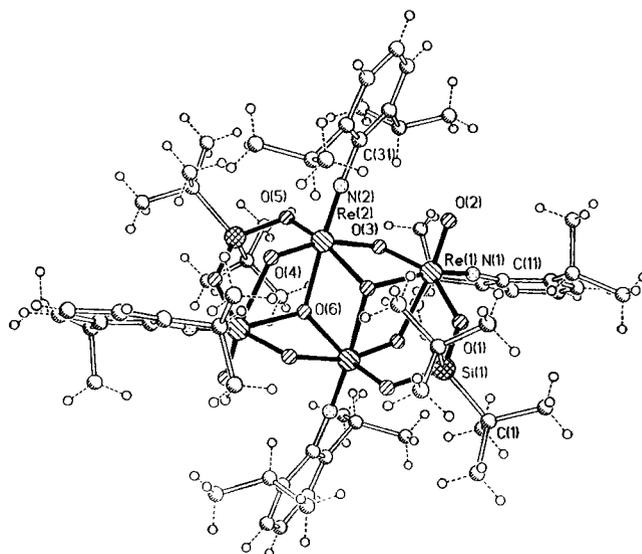


Abb. 1. Molekülstruktur von $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ im Kristall

Die μ_3 -Sauerstoff-Atome weisen einen mittleren $\text{Re}-\text{O}$ -Bindungsabstand von 208.7 pm auf. Zwischen den zweifach-verbrückenden Sauerstoff-Atomen und den Rhenium-Atomen wurde im Mittel ein Abstand von 194.8 pm gemessen. Dieser Wert stimmt annähernd mit dem für das μ_2 -Sauerstoff-Atom in $\text{Re}_3(\text{N}t\text{Bu})_4\text{O}_5(\text{OSiMe}_3)_3$ [192 pm]¹¹ gefundenen überein.

Überraschend für uns ist der Befund, daß im Edukt **1** die Rhenium-Atome annähernd tetraedrische ReO_4 -Einheiten bilden, während in $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ oktaedrisch koordinierte Rhenium-Atome vorliegen. Offensichtlich sind die Energieunterschiede zwischen tetraedrischer und oktaedrischer Koordination am Rhenium(VII)-Atom gering, denn in der Reihe

der Verbindungen **1**, Re_2O_7 ¹²) und $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ wird dieser Übergang deutlich. Re_2O_7 besitzt sowohl tetraedisch als auch oktaedrisch koordinierte Rhenium-Atome. In diesem System sollte es deshalb möglich sein, in einer Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur diesen Übergang zu beobachten. Der Wechsel tetraedrisch-oktaedrisch könnte für die katalytischen Eigenschaften des Rhenium-Sauerstoff-Systems entscheidend sein.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$

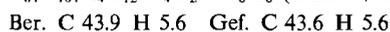
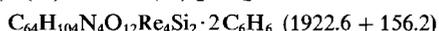
Re(1)-N(1)	172.3(7)	O(6) - Re(2a)	196.8(4)
Re(1)-O(2)	171.3(5)	Re(1) - O(3)	187.8(4)
O(3)-Re(2)	201.7(5)	Re(2) - O(5)	189.4(4)
Re(2)-O(4)	177.3(5)	O(4) - Re(1a)	225.3(5)
Re(2)-O(6)	217.0(5)	O(6) - Re(1a)	212.4(5)
O(5)-Si(1a)	166.3(5)		
N(1)-Re(1)-O(1)	98.8(2)	Re(2)-O(6) - Re(1a)	99.6(2)
O(1)-Re(1)-O(2)	96.7(2)	Re(1a)-O(6) - Re(2a)	99.1(2)
O(1)-Re(1)-O(3)	151.2(2)	N(1)-Re(1) - O(2)	103.6(3)
N(1)-Re(1)-O(4a)	90.4(2)	N(1)-Re(1) - O(3)	99.5(2)
O(2)-Re(1)-O(4a)	165.8(2)	O(2)-Re(1) - O(3)	100.4(2)
O(1)-Re(1)-O(6a)	81.3(2)	O(1)-Re(1) - O(4a)	78.5(2)
O(3)-Re(1)-O(6a)	74.3(2)	O(3)-Re(1) - O(4a)	79.3(2)
O(4a)-Re(1)-O(6a)	71.2(2)	N(1)-Re(1) - O(6a)	161.2(2)
Re(1)-O(1)-Si(1)	140.1(3)	O(2)-Re(1) - O(6a)	95.0(2)
O(1)-Si(1)-O(5a)	108.3(3)	Re(1)-O(3) - Re(2)	106.2(2)
N(2)-Re(2)-O(6)	175.0(2)	Re(2)-O(5) - Si(1a)	126.9(3)
Re(2)-O(4)-Re(1a)	108.6(2)	Re(2)-O(6) - Re(2a)	104.9(2)
Re(2)-N(1)-C(11)	173.7(6)		

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Volkswagenstiftung* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach Standardmethoden getrocknet und unter N_2 destilliert. — MS: Finnigan MAT 8230. — IR: BIO RAD FTS7. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

$[(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2]_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2[\text{ReO}(\text{NAr})]_2[\text{Re}(\text{NAr})]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ ($2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃): 1.30 g (2.0 mmol) $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OReO}_3)_2$ ⁴) (**1**) werden mit 1.90 g (9.3 mmol) ArNCO versetzt und 12 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Der rotbraune, viskose Rückstand wird mit 10 ml Hexan versetzt, zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. durch eine Glasfilternutsche filtriert. Der feinkristalline, orangefarbene Rückstand **2** wird mit wenig Hexan gewaschen, getrocknet und anschließend aus C_6H_6 umkristallisiert. Man erhält 0.86 g (42%) dunkelrote Kristalle von $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$, das sich ab 178 °C zersetzt. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1363 \text{ cm}^{-1}$ (Re=N), 934 sst (Re=O), 677 sst (Re-O-Re). — FD-MS: m/z (%) = 1922 (14) [M^+].



Kristall-Strukturanalyse von $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ ¹³: **2** kristallisiert aus C_6D_6 mit zwei Molekülen C_6D_6 zu $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$, monoklin, $P2_1/n$; $a = 13.842(3)$, $b = 13.332(3)$, $c = 24.264(5)$ Å; $\beta = 105.96(3)^\circ$; $V =$

$4305.3(16)$ Å³; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.60 \text{ Mgm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.76 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Es wurde eine semi-empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (min./max. Transmission 0.3268/0.4855). 5584 unabhängige Reflexe wurden bis $2\theta = 45^\circ$ mit einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer gemessen ($2\theta - \omega$ -Scan; Index ranges $-14 \leq h \leq 14$, $-13 \leq k \leq 14$, $-25 \leq l \leq 26$), davon wurden 4885 mit $F > 3.0\sigma(F)$ in der Verfeinerung verwendet (SHELXTL PLUS, PC Version): $R = 4.03\%$, wR 4.20%, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von $2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	4548(1)	8746(1)	5792(1)	39(1)
N(1)	3752(5)	8760(5)	6227(2)	50(2)
C(11)	3103(6)	8888(6)	6582(3)	49(3)
C(12)	3331(6)	8328(7)	7087(3)	62(3)
C(13)	2715(8)	8480(9)	7434(4)	84(5)
C(14)	1905(9)	9108(9)	7287(5)	95(5)
C(15)	1678(7)	9641(8)	6783(4)	82(4)
C(16)	2268(6)	9542(7)	6407(3)	59(3)
C(17)	4212(7)	7607(8)	7231(4)	73(4)
C(18)	4609(9)	7378(11)	7864(4)	123(6)
C(19)	3938(9)	6638(9)	6899(5)	102(5)
C(20)	1999(7)	10030(8)	5835(4)	76(4)
C(21)	1442(8)	9319(9)	5378(4)	98(5)
C(22)	1442(9)	11030(9)	5823(5)	113(6)
O(1)	5811(4)	8895(4)	6375(2)	48(2)
Si(1)	6899(2)	9436(2)	6474(1)	55(1)
C(1)	7199(8)	9952(9)	7220(4)	87(5)
C(2)	7314(12)	9103(10)	7673(4)	146(8)
C(3)	8170(10)	10582(11)	7393(5)	133(7)
C(4)	6332(11)	10632(12)	7240(5)	141(8)
C(5)	7837(7)	8581(8)	6283(5)	78(4)
C(6)	7977(15)	7655(13)	6609(8)	264(17)
C(7)	8810(11)	9062(14)	6359(10)	250(16)
C(8)	7505(11)	8282(13)	5683(7)	192(11)
O(2)	4672(4)	7496(4)	5663(2)	50(2)
O(3)	3640(3)	9135(3)	5097(2)	43(2)
Re(2)	4434(1)	9179(1)	4514(1)	38(1)
N(2)	4411(4)	7898(5)	4394(2)	48(2)
C(31)	4374(6)	6859(5)	4325(3)	51(3)
C(32)	3539(7)	6338(6)	4419(3)	61(4)
C(33)	3537(8)	5321(7)	4350(4)	77(4)
C(34)	4309(10)	4839(8)	4199(4)	92(5)
C(35)	5091(9)	5362(7)	4110(4)	81(5)
C(36)	5160(8)	6381(6)	4167(3)	66(4)
C(37)	2717(7)	6897(6)	4581(4)	65(4)
C(38)	2310(10)	6331(9)	5010(6)	118(7)
C(39)	1880(8)	7181(9)	4045(5)	104(5)
C(40)	6013(8)	6982(7)	4069(4)	78(4)
C(41)	7006(10)	6447(10)	4252(7)	144(9)
C(42)	5773(11)	7283(12)	3445(5)	150(9)
O(4)	5305(3)	9573(4)	4142(2)	44(2)
O(5)	3243(3)	9579(4)	3961(2)	46(2)
O(6)	4553(3)	10759(3)	4737(2)	41(2)
C(51)	5569(12)	9668(12)	1710(8)	308(14)
C(52)	5943	8693	1808	224(9)
C(53)	5833	8029	1351	215(9)
C(54)	5350	8340	794	191(8)
C(55)	4976	9315	696	398(21)
C(56)	5086	9979	1153	423(20)
D(1)	5645	10124	2025	80
D(2)	6276	8479	2191	80
D(3)	6090	7358	1419	80
D(4)	5274	7883	480	80
D(5)	4643	9529	313	80
D(6)	4829	10650	1085	80

CAS-Registry-Nummern

1: 130933-27-6 / 2: 133495-40-6 / 2 · 2 C₆D₆: 133576-17-7 / 2,6-iPr₂C₆H₃NCO: 28178-42-9 / Siliciumdioxid: 7631-86-9

- ¹⁾ Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, New York 1981.
- ²⁾ T. Setyama, K. Tanabe (Eds), *New Horizons in Catalysis*, Elsevier, New York 1980.
- ³⁾ F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3850.
- ⁴⁾ F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1741.
- ⁵⁾ W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **100** (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 394.
- ⁶⁾ H. W. Roesky, A. Mazzah, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **124** (1991) 519.
- ⁷⁾ J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1642.
- ⁸⁾ H. W. Roesky, D. Hesse, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **124** (1991) 757.
- ⁹⁾ W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **9** (1990) 489.
- ¹⁰⁾ A. D. Horton, R.R. Schrock, *Polyhedron* **7** (1988) 1841.
- ¹¹⁾ W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1105.
- ¹²⁾ B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* **82** (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 463; *Inorg. Chem.* **10** (1971) 2795.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55178, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[78/91]