

Preliminary communication

Synthese und Struktur eines neuartigen molekularen λ^5 -Organospirosilikats und dessen dynamisches Verhalten in Lösung ¹

Michael Veith ^{*}, Andreas Rammo

Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66041 Saarbrücken, Germany

Eingegangen den 26. Februar 1996

Abstract

A novel λ^5 -organospirosilicate **12** has been synthesized which is neutral, molecular and has no ionic charges. One of the four oxygen atoms still displaces a hydrogen atom, which cannot be withdrawn by adding triethylamine. The X-ray structure characterization of **12** reveals a spirocyclic structure with three short Si–O bonds (1.61–1.66 Å) and a fourth very long Si–O bond (2.74 Å) due to a covalently bonded hydrogen atom on oxygen (O–H 0.91 Å). In solution the molecule **12** displays bond fluctuation, as is deduced from NMR spectra.

Keywords: λ^5 -Organospirosilicate, interaction of an alcohol group with silicon

1. Einführung

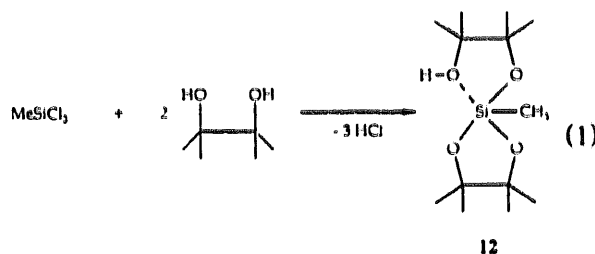
In den vergangenen Jahren wurde in zahlreichen Publikationen über die Synthese, Struktur und Eigenschaften von λ^5 -Spirosilikaten berichtet [1,2]. Diese Spiroverbindungen mit pentakoordiniertem Silicium konnten bisher nur *ionisch* [3–6] oder *zwitterionisch* [7–9] erhalten werden.

Sie sind über Amine als intra- bzw. intermolekulare Protonenakzeptoren darstellbar und zeichnen sich alle durch eine signifikante Verlängerung einer Si–O-Bindung aus, die durch Wechselwirkung mit dem auf die Base übertragenen Proton zustande kommt. Nachfolgend sind einige Vertreter dieser λ^5 -Spirosilikate aufgeführt (Abb. 1).

Wir berichten hier über die Darstellung, Struktur und Eigenschaft eines neutralen und molekular aufgebauten "Spirosilikats", welches durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie in Lösung und im Festkörper charakterisiert ist.

2. Darstellung des λ^5 -Spirosilikats **12**

Die Verbindung **12**, mit pentakoordiniertem Silicium, läßt sich in einfacher Weise durch Umsetzen von Trichlormethylsilan und Pinakol darstellen (Glg. (1)).



Der nach Glg. (1) freiwerdende Chlorwasserstoff kann durch Erhitzen der Reaktionslösung ausgetrieben oder durch eine Base (Triethylamin) gebunden werden. Erstaunlicherweise ist – im Gegensatz zu den oben aufgeführten Verbindungen – auch bei einem hohen molaren Überschuß des HCl-Fängers keine Abstraktion des verbleibenden hydroxylichen Protons zu beobachten. Verbindung **12** stellt einen farblosen, kristallinen Feststoff dar, der bei niedriger Temperatur (35°C/10⁻³ Torr) durch Sublimation isolierbar ist. Ein auf diese Weise erhaltener Kristall von **12** wurde zur

^{*} Corresponding author.

¹ Dedicated to Professor R.J.P. Corriu in recognition of his outstanding contributions to organosilicon chemistry.

röntgenographischen Strukturbestimmung herangezogen.

3. Strukturelle Charakterisierung von 12

Die Verbindung **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den am Diffraktometer bestimmten Gitterkonstanten $a = 12.186(12) \text{ \AA}$, $b = 6.629(6) \text{ \AA}$ und $c = 20.38(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 104.24(8)^\circ$. 2804 Reflexe, davon 2514 unabhängige Reflexe, wurden auf einem Röntgen-Vierkreisdiffraktometer (Typ AED-2, Stoe/Siemens) im Bereich von $1.72^\circ < \theta <$

24.00° unter Verwendung von Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphit Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung führte zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von 0.0385. Nach Bestimmung der Lageparameter der Nichtwasserstoffatome und Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren konnten auch die Lageparameter des Wasserstoffatoms der OH-Gruppen ermittelt werden. Die restlichen Wasserstoffatome wurden als Bestandteil von CH_3 -Gruppen (Tetraedersymmetrie, gestaffelte Konformation) berücksichtigt. Nach der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese ergab sich ein Reflex-Parame-

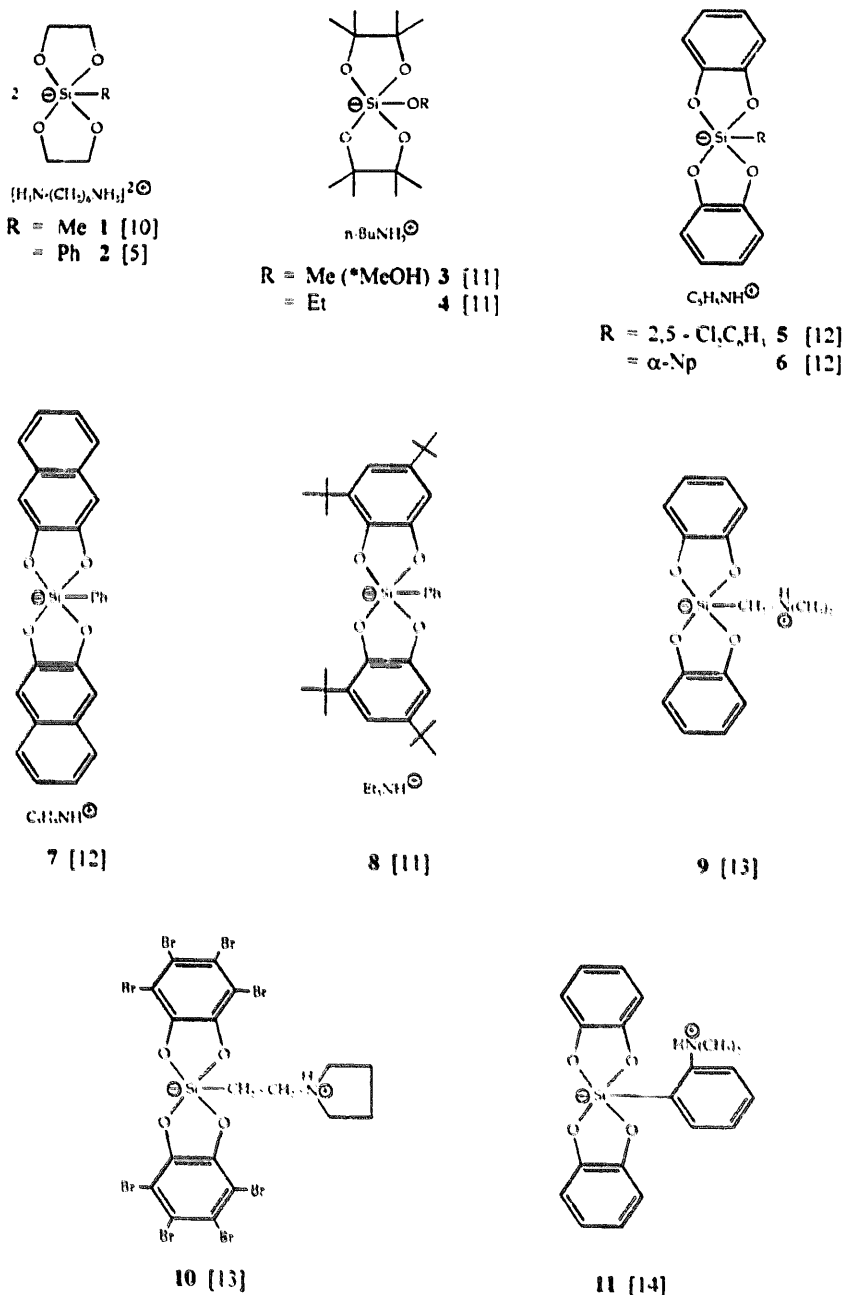


Abb. 1. λ^5 -Spirosilikate.

ter-Verhältnis von 15.24. Die Restelektronendichte betrug 0.272 \AA^{-3} [15]. Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

4. Beschreibung der Molekülstruktur von 12

Allgemein können Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 zwei ideale geometrische Anordnungen einnehmen: Die Form einer trigonalen Bipyramide oder eine quadratische Pyramide.

In Verbindung 12 kann die Koordinationsfigur des Siliciumatoms unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn eher als verzerrt trigonal bipyramidal bezeichnet werden. Der axiale Bindungswinkel O4–Si–O2 beträgt 166.54° , der äquatoriale O1–Si–O3 118.2° . Der Unterschied zwischen den ausgezeichneten Winkeln, der für die ideale trigonale Bipyramide 60° (180° – 120°) und für die quadratische Pyramide 0° beträgt, ist somit in 12 48.24° .

Es fällt auf, daß die drei kürzeren Si–O-Bindungslängen in 12 mit 1.643 \AA (Si–O1), 1.665 \AA

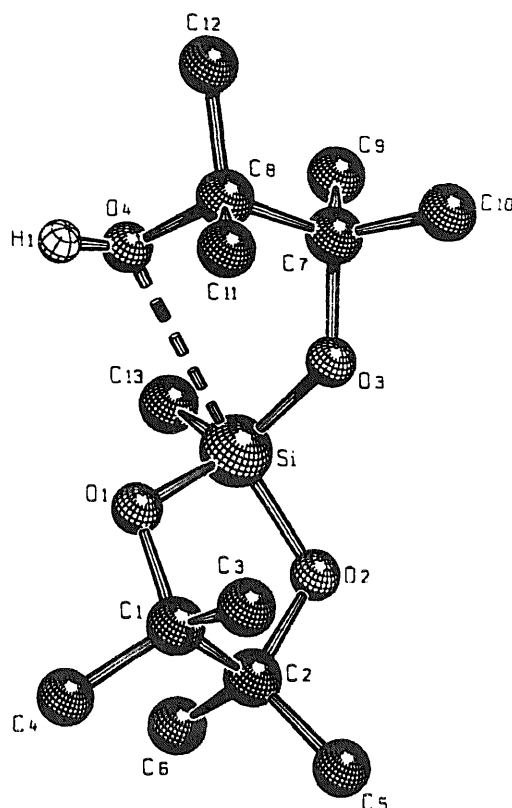


Abb. 2. Molekülstruktur des λ^5 -Spirosilikats 12.

Tabelle 1

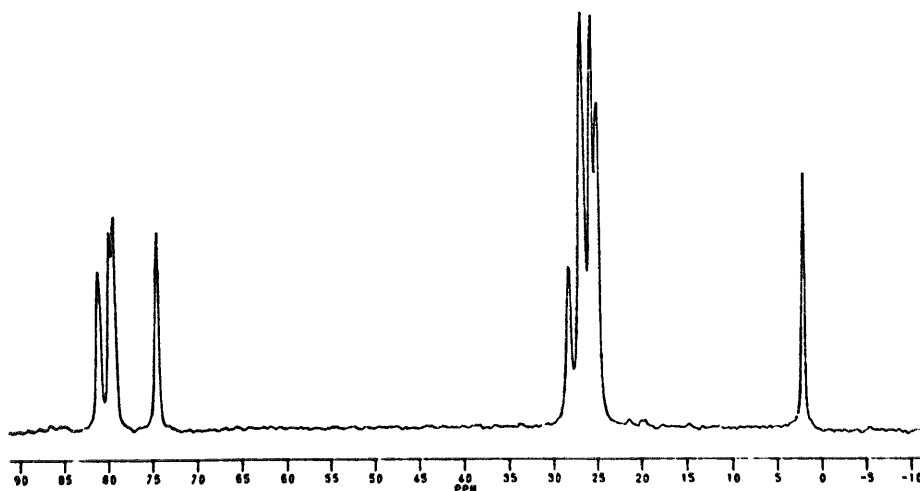
Abstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) von 12

Si–O(3)	1.616(2)	C(1)–C(4)	1.517(3)
Si–O(1)	1.643(2)	C(1)–C(3)	1.523(3)
Si–O(2)	1.665(2)	C(1)–C(2)	1.551(3)
Si–C(13)	1.839(3)	C(2)–C(5)	1.518(4)
Si–O(4)	2.736(3)	C(2)–C(6)	1.519(4)
O(1)–C(1)	1.443(2)	C(7)–C(10)	1.519(3)
O(2)–C(2)	1.452(3)	C(7)–C(9)	1.523(3)
O(3)–C(7)	1.439(2)	C(7)–C(8)	1.545(3)
O(4)–C(8)	1.429(3)	C(8)–C(12)	1.519(3)
O(3)–Si–O(1)	118.20(9)	O(3)–C(7)–C(10)	105.4(2)
O(3)–Si–O(2)	101.91(8)	O(3)–C(7)–C(9)	109.5(2)
O(1)–Si–O(2)	95.55(9)	O(3)–C(7)–C(8)	108.0(2)
O(3)–Si–C(13)	115.32(12)	C(10)–C(7)–C(9)	109.7(2)
O(1)–Si–C(13)	112.55(11)	C(10)–C(7)–C(8)	112.3(2)
O(2)–Si–C(13)	110.47(11)	C(9)–C(7)–C(8)	111.7(2)
C(1)–O(1)–Si	111.36(13)	O(4)–C(8)–C(12)	109.3(2)
C(2)–O(2)–Si	110.95(12)	O(4)–C(8)–C(11)	109.0(2)
C(7)–O(3)–Si	133.70(12)	O(4)–C(8)–C(7)	104.0(2)
		C(12)–C(8)–C(11)	110.0(2)
O(1)–C(1)–C(4)	108.1(2)	C(12)–C(8)–C(7)	112.3(2)
O(1)–C(1)–C(3)	107.0(2)	C(11)–C(8)–C(7)	112.0(2)
C(4)–C(1)–C(3)	109.9(2)		
O(1)–C(1)–C(2)	105.4(2)	O(3)–Si–O(4)	69.33(6)
C(3)–C(1)–C(2)	112.3(2)	O(1)–Si–O(4)	80.54(8)
		O(2)–Si–O(4)	166.54(7)
		C(13)–Si–O(4)	82.84(10)
O(2)–C(2)–C(5)	108.1(2)		
O(2)–C(2)–C(6)	107.5(2)		
C(5)–C(2)–C(6)	110.4(2)		
O(2)–C(2)–C(1)	104.1(2)		
C(5)–C(2)–C(1)	113.8(2)		
C(6)–C(2)–C(1)	112.6(2)		

(Si–O2) und 1.616 \AA (Si–O3) weit unter den Si–O-Bindungslängen in den zitierten anionischen und zwitterionischen Literaturbeispielen, die Abstände zwischen 1.706 \AA und 1.821 \AA aufweisen, liegen. Die drei Si–O-Bindungslängen entsprechen damit den für Si–O-Bindungen zu erwartenden kovalenten Abständen [16,17].

Die Si–O2-Bindung ist die längste der drei Bindungen, was man mit ihrer "axialen" Ausrichtung in der trigonalen Bipyramide erklären kann. Die *trans* hierzu stehende Si–O4-Wechselwirkung liegt mit 2.736 \AA um rund 1 \AA über dem bisher längsten bekannten Si–O-Bindungsabstand von 1.855 \AA einer anionischen λ^5 -Spezies [18]. Sie liegt damit zwischen der Summe der unkorrigierten kovalenten Radien von Si und O mit 1.91 \AA und der Summe der van der Waals Radien mit 3.60 \AA [19].

Die Aufweitung des Si–O4-Abstandes gegenüber dem üblichen Wert ist zum einen mit dem Wasserstoffatom am Sauerstoff O(4) zu erklären, der die Koordinationszahl am Sauerstoff heraufsetzt und damit auch einen längeren Abstand nach sich ziehen sollte. In den weiter oben aufgeführten Literaturbeispielen beobachtet man ebenso eine Dilatation von Si–O-Bindungen bei Wechselwirkung des Sauerstoffs mit einem Proton, was auf die vom Sauerstoffatom abgezogene und zur Ausbildung von $\text{O} \cdots \text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen benötigte Elektronendichte zurückgeführt wird [5,12].

Abb. 3. ^{13}C -CP/MAS-Spektrum der Verbindung 12.

Bei allen bisher bekannten Beispielen (Verbindungen 1–11) handelt es sich um Wasserstoffbrücken des Typs $\text{N-H}\cdots\text{O}$, wobei die $\text{O}\cdots\text{H}$ Abstände zwischen 1.451 Å [14] und 2.069 Å [13] liegen. In der Verbindung 12 ist der O-H -Abstand 0.91 Å und damit rein kovalent. Weder intra- noch intermolekular (Kristallgitter) findet man Wasserstoffbrücken bei 12, die vom Typ $\text{O-H}\cdots\text{O}$ sein müßten. Damit ist weder am Silicium- noch am Sauerstoffatom eine Ladungsanhäufung, so daß ein Si-O4 Abstand gefunden wird, wie man ihn für ein einfaches Lewis-Säure-Base Addukt erwarten würde. Die beiden SiO_2C_2 -Ringe liegen aufgrund der sterischen Abstoßung der vicinalen Methylgruppen in der Twist-Konformation vor und weisen starke Abweichungen von der Planarität auf.

5. NMR-spektroskopische Untersuchungen von 12 im Festkörper und in Lösung

Die Molekülstruktur von 12 wird durch ein ^{13}C -Festkörperspektrum (CP-MAS Technik) bestätigt (Abb. 3).

Wie erwartet werden 9 getrennte Kohlenstoffresonanzsignale beobachtet. Die chemische Verschiebung der Methylsilylgruppe liegt bei 2.2 ppm. Die vier primären Kohlenstoffatome weisen literaturübliche Resonanzen im Bereich von 25.2 bis 28.4 ppm auf, die vier quartären Kohlenstoffatome im Bereich von 75.5 bis 81.2 ppm.

In Lösung zeichnet sich die Verbindung 12 durch eine hohe Dynamik aus, was NMR-spektroskopisch zu beobachten ist. Das Proton der Hydroxylgruppe fluktuiert intramolekular oder intermolekular über alle vier Sauerstoffatome (Abb. 4), wodurch sich die Flüssigkeitsspektren im Vergleich zu den Festkörperspektren vereinfachen.

So ergeben im ^1H -NMR-Spektrum die Methylgruppen der Etylengruppen nur noch ein Singulett bei 1.18 ppm, während die Methylgruppe des Siliciums bei 0.33 ppm erscheint. Das Integrationsverhältnis entspricht erwartungsgemäß 8 : 1. Versuche, durch Tieftemperaturmessungen die Protonenwanderung zu verlangsamen bzw. "einzufrieren", scheiterten an den Löslichkeitseigenschaften der kristallinen Verbindung von 12 bei tiefen Temperaturen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum in Lösung reduziert sich im Vergleich zum ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum die Anzahl der Peaks von neun auf drei: man findet ein Signal für die Methylsilylgruppe bei -1.0 ppm, ein Signal für die primären Kohlenstoffatome bei einer Resonanzfrequenz von 25.6 ppm, während für die quartären Kohlenstoffatome ein Signal bei 80.8 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 40 Hz erscheint.

Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur von 12 wird weiterhin durch die Ergebnisse der ^{29}Si CP/MAS-NMR- und ^{29}Si -NMR-Messungen in Lösung bestätigt. Die isotrope chemischen Verschiebungen von ^{29}Si liegen bei -35.5 ppm im CP/MAS-Spektrum bzw. bei -30.3 ppm in Benzen Lösung. Die Differenz der ^{29}Si -Resonanzen läßt sich auf die stärkere Pentakoordination des Siliciumatoms im Festkörper – im Gegensatz zur Lösung, hier erfolgt eine Fluktuation des Protons über alle Sauerstoffatome – zurückführen, was einen Shift zu höheren ppm-Werten nach sich zieht.

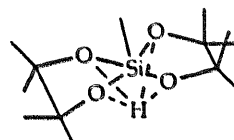


Abb. 4. Andeutung der intramolekularen Protonenwanderung in Molekül 12.

Im Vergleich zu Literaturangaben liegen die ^{29}Si -Resonanzen für pentakoordinierte Siliciumspezies tiefelfeldverschoben [5,10–14] und gegenüber tetrakoordinierten Siliciumverbindungen mit elektronegativen Liganden [20] jedoch hochelfeldverschoben. Verbindung **12** ist aufgrund dieser NMR-Daten zwischen einer tetrakoordinierten und pentakoordinierten Siliciumverbindung einzuordnen, wie es aus der Molekülstruktur von **12** folgt.

6. Experimenteller Teil

Die Bestimmung des Schmelzpunkts wurde an einer Probe in einer abgeschmolzenen Glaskapillare in einer Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (Schweiz) vorgenommen. Die Molmassenbestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzen. Die C-, H-, N-Analyse führte das Mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen durch. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **12** erfolgten mit Hilfe der Programme SHELX-86 und SHELX-93 [21]. Zur graphischen Darstellung der Molekülstruktur von **12** diente das Programm SCHAKAL [22]. ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR (Lösemittel Benzen, bzw. [D₆]-Benzen; interner Standard TMS ($\delta = 0,00$ ppm)): AC 200 P, Gerät der Firma Bruker. Die Aufnahmen des ^{13}C - und ^{29}Si -Spektrums erfolgten mittels der refokussierenden INEPT-Pulsfrequenz [23]. Die CP/MAS-Spektren wurden mit dem Gerät MSL 200 S der Firma Bruker aufgenommen (^{13}C : sek. Standard Adamantan; ^{29}Si : sek. Standard Q_8M_8 [24]). Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösemitteln unter Stickstoff durchgeführt. Pinakol und Trichlormethylsilan standen als Handelsprodukte zur Verfügung.

6.1. Darstellung der Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{H}]/\text{SiCH}_3$ **12**

6.1.1. Methode a

Zu einer Lösung von 8,6 ml (45,18 mmol) Trichlormethylsilan und 12,6 ml (90,90 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol werden langsam 5,339 g (45,18 mmol) Pinakol in 50 ml Toluol getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Vom ausgefallenen Triethylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert und das Lösemittel abdestilliert. Der feste, farblose Rückstand wird bei $35^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr im Vakuum sublimiert. Ausbeute 3,245 g (52%).

6.1.2. Methode b

2,465 g (20,78 mmol) Pinakol und 1,2 ml (10,39 mmol) Trichlormethylsilan werden in 25 ml Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum sublimiert. Ausbeute 1,896 g (66%). Farblose Kristalle; Schmp. 52°C . Subl.:

35°C (10^{-3} Torr) ^1H -NMR: $\delta = 0,33$ ppm (s, 3H; Si-CH₃), 1,18 ppm (s, 24H; C-CH₃). ^{13}C -NMR: $\delta = -1,0$ ppm (s, 1C; Si-CH₃), 25,6 ppm (s, 8C; C(CH₃)₂), 80,8 ppm (s, 4C; C(CH₃)₂); $b_1/2 = 40$ Hz). ^{29}Si -NMR: $\delta = -30,3$ ppm. CP/MAS-Experimente. ^{13}C -CP/MAS: $\delta = 2,2$ ppm (s, 1C; Si-CH₃), 25,2 ppm (s, 2C; C(CH₃)₂), 25,9 ppm (s, 2C; C(CH₃)₂), 27,0 ppm (s, 2C; C(CH₃)₂), 28,4 ppm (s, 2C; C(CH₃)₂), 74,5 ppm (s, 1C; C(CH₃)₂), 79,5 ppm (s, 1C; C(CH₃)₂), 79,9 ppm (s, 1C; C(CH₃)₂), 81,2 ppm (s, 1C; C(CH₃)₂). ^{29}Si -CP/MAS: $\delta = -35,5$ ppm. Elementaranalyse: gef. C, 56,73; H, 10,29. C₁₃H₂₈O₄Si (276,45) ber. C, 56,48; H, 10,21%. Kryoskopie (Benzen): gef. 281 g mol⁻¹.

Literatur und Bemerkungen

- [1] R.R. Holmes, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 17.
- [2] C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye und J.C. Young, *Chem. Ber.*, 93 (1993) 1371.
- [3] F.P. Boer, J.J. Flynn und J.W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6973.
- [4] J.J. Harland, R.O. Day, J.F. Vollano, A.C. Sau und J.R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5269.
- [5] R.R. Holmes, R.O. Day, J.J. Harland, A.C. Sau und J.M. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 341.
- [6] R. Müller und L. Heinrich, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1943.
- [7] C. Strohmman, R. Tacke, G. Mattern und W.F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 63.
- [8] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmman, B. Frank und G. Mattern, *Z. Kristallogr.*, 199 (1992) 91.
- [9] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich und G. Mattern, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1370.
- [10] D.Z. Schomburg, *Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, 37B (1982) 195.
- [11] R.R. Holmes, R.O. Day und J.S. Payne, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 42 (1989) 1.
- [12] R.R. Holmes, R.O. Day, J.J. Harland und J.M. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 347.
- [13] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmman, W.F. Kuhs, G. Mattern und A. Seebald, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 851.
- [14] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras und J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) 1.
- [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404988, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] M. Veith und J. Böhnlein, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 603.
- [17] M. Veith, J. Böhnlein und V. Huch, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 841.
- [18] K.C. Kumara Swamy, V. Chandrasekhar, J.J. Harland, J.M. Holmes, R.O. Day und R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2341.
- [19] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Berlin, 1988.
- [20] H.C. Marsmann, *Chemiker-Zeitung*, 97 (3) Jahrgang (1973).
- [21] G. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Vers. SHELX-86 and SHELX-93, Göttingen, Germany.
- [22] E. Keller, SCHAKAL-88, Universität Freiburg, 1988.
- [23] D.D. Buium und R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, 39 (1980) 163.
- [24] E. Lippmaa, M. Mögi, A. Samoson, G. Engelhardt und A.B. Gmitter, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4889.