

Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]aluminium(I) $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ —eine siliziumreiche Verbindung mit zentralem tetraedrischem Al_4 -Kern

Andreas Purath, Hansgeorg Schnöckel *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe, Germany

Eingegangen am 26 November 1998

Abstract

The first neutral aluminium(I) compound Al_4Cp_4^* [Angew. Chem. 103 (1991) 594; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 564] was published in 1991. Until now other neutral aluminum polyhedra, e.g. $\text{Al}_4[\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_4$ [Organometallics 17 (1998) 1894], $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ [Angew. Chem. 110 (1998) 2059; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37 (1998) 1952] and $\text{Al}_4\text{Cp}_3^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [J. Organomet. Chem. 561 (1998) 203], could be synthesized and structurally characterized. All of them form Al_4 tetrahedra—obviously a preferred structural unit of aluminium(I) compounds. The reaction of $[\text{AlBr}\cdot\text{NEt}_3]_4$ [Angew. Chem. 106 (1994) 1860; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 1754] with $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}\cdot 3\text{TTHF}]$ leads, in a yield of 25%, to tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]aluminium(I) $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1**, another compound of this type containing an Al_4 tetrahedron in an environment of four distorted tetrahedral Si_4 units: $\text{Al}_4(\text{Si}_4)_4(\text{CH}_3)_{36}$.

Zusammenfassung

Nachdem 1991 mit Al_4Cp_4^* [Angew. Chem. 103 (1991) 594; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 564] die erste neutrale Aluminium(I)—Verbindung publiziert werden konnte, ist es in den folgenden Jahren gelungen, weitere neutrale Aluminiumpolyeder, z. B. $\text{Al}_4[\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_4$ [Organometallics 17 (1998) 1894], $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ [Angew. Chem. 110 (1998) 2059; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37 (1998) 1952] und $\text{Al}_4\text{Cp}_3^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [J. Organomet. Chem. 561 (1998) 203], zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. In allen Fällen haben sich Al_4 -Tetraeder gebildet, welche offensichtlich eine bevorzugte Form für Aluminium(I)-verbindungen sind. Die Reaktion von $[\text{AlBr}\cdot\text{NEt}_3]_4$ [Angew. Chem. 106 (1994) 1860; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 1754] mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}\cdot 3\text{TTHF}]$ führt in einer Ausbeute von 25% zum Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]aluminium(I) $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1**, einer weiteren Verbindung diesen Typs, in der das Al_4 -Tetraeder von vier verzerrt-tetraedrischen Si_4 -Einheiten umgeben ist: $\text{Al}_4(\text{Si}_4)_4(\text{CH}_3)_{36}$. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Al(I) compounds; Tetrahedron; X-ray structure; UV–vis spectra

1. Einleitung

Seitdem 1991 Al_4Cp_4^* aus der Reaktion einer metastabilen 'AlCl'-Lösung in Toluol/Diethylether mit

MgCp_2^* erhalten werden konnte [1], gab es viele Versuche, andere einwertige Verbindungen des Aluminiums zu synthetisieren. Etwa zur gleichen Zeit wie Al_4Cp_4^* wurde durch Umsetzung der 'AlCl'-Lösung mit $\text{NaSi}(t\text{-Bu})_3$ (Supersilylnatrium) erstmals $\text{Al}_4[\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_4$ dargestellt [2], aber erst durch Verwendung der aus AlI-Lösungen mit dem starken Donor NEt_3

* Corresponding author. Tel.: +49-721-608-2981; fax.: +49-721-608-4854.

E-mail address: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de (H. Schnöckel)

kristallisierenden Vierringverbindung $[\text{AlI}(\text{NET}_3)_4]$ als Edukt konnten Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren [3]. Ebenso schlug bisher der Versuch fehl, aus dem THF-Addukt des $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (Hypersilyllithium) und einer AlX-Lösung ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1** in kristalliner Form zu erhalten, obwohl ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen auf das Vorhandensein der Verbindung schließen ließen. Die Kristallisation wurde offensichtlich durch die Anwesenheit höherer Oligomere und interne Disproportionierungsprodukte der entsprechenden Aluminium(I)-halogenide in den metastabilen Lösungen, insbesondere in Lösungen mit schwachem Donor, wie z. B. Diethylether, behindert. Diese reagieren ebenfalls mit dem Edukt MR ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{R} = \text{Ligand}$) und die Produkte dieser Reaktionen stören die Kristallisation der Al_4 -Spezies. Einen Hinweis auf solche internen Disproportionierungsprodukte erhielten wir kürzlich durch die Isolierung der ersten polyedrischen Subhalogenidverbindung des Aluminiums $\text{Al}_{12}(\text{AlBr}_2)_{10} \cdot 12\text{THF}$ [4]. Unter Verwendung von kristallinem $[\text{AlBr}(\text{NET}_3)_4]$ gelang die Reaktion mit $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$ in Toluol bei 60°C und nach wenigen Tagen konnten aus *n*-Hexan Kristalle von **1** erhalten und strukturell charakterisiert werden. Ob der in der Arbeitsgruppe Roesky beschrittene Weg zur Darstellung von Al_4Cp^*_4 [5] und $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ [6] durch Reduktion der entsprechenden RAlX_2 ($\text{R} = \text{Cp}^*$, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) auf die Synthese von **1** zu übertragen ist, bleibt zu untersuchen.

Verbindung **1** kristallisiert in tief blau-violetten Quadern, die sich im Vakuum (10^{-3} mbar) unzersetzt sublimieren lassen. Bei Normaldruck (Argon) zersetzen sie sich unter Sublimation eines weißen Feststoffes zu einer braunen Substanz. Der weiße Feststoff konnte als $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ identifiziert werden. Dieser Befund deckt sich mit dem Massenspektrum, in dem man Tetraakis(trimethylsilyl)silan mit einer relativen Intensität von 32% findet [7]. Den Molpeak $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4^+$ findet man mit einer relativen Intensität von 100%, den Peak für $[\text{M}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ mit einer von 62%. Auch in Lösung läßt sich NMR-spektroskopisch nur das Tetramer nachweisen. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale liegen im erwarteten Bereich (1.25 ppm; 5.33 ppm; -7.90 und -106.15 ppm). Das ^{27}Al -NMR-Signal, das weit tiefelferschieben zu finden sein sollte, läßt sich wie beim $\text{Al}_4[\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_4$ [8,3] nicht detektieren, da es offensichtlich zu stark verbreitert ist.

Die Kristallstrukturbestimmung ergibt für **1** ein näherungsweise unverzerrtes Al_4 -Tetraedergerüst (Abb. 1) [9]. Der mittlere Al–Al-Abstand beträgt 260.2 pm. Er ist damit nahezu identisch mit dem von $\text{Al}_4[\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_4$ (260.4 pm). Die dort vorliegenden Bindungsverhältnisse sind ausführlich diskutiert worden [3,10]. Sie können auf Verbindung **1** übertragen werden, so daß wir auf eine tieferegehende Betrachtung verzichten möchten. Die

deutliche Verkürzung der Al–Al-Abstände gegenüber denen in $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (274 pm) [6] ist auf die geringere Ligandabstoßung zurückzuführen, die sich aus dem längeren Al–Si-Abstand (244.5 pm) gegenüber dem Al–C-Abstand (202.8 pm) ergibt [11]. Die Änderung der elektronischen Verhältnisse, die sich durch den Austausch von Kohlenstoff gegen Silizium am Liganden ergeben, spielen hier sicher eine eher untergeordnete Rolle.

Um den theoretisch vorhergesagten Zusammenhang [8] zwischen HOMO-LUMO-Abstand und 'Bindungsfestigkeit' des Al_4 -Gerüsts zu überprüfen, wurden UV-vis-Spektren aufgenommen. Dabei zeigt eine Lösung von **1** in *n*-Hexan Banden bei 278, 306 und 540 nm. Die langwellige Absorption ist Ausdruck für den kleinen HOMO-LUMO-Abstand des Al_4R_4 -Systems mit seinen kurzen Al–Al-Abständen und der erwarteten hohen Tetramerisierungsenergie (ca. 600 kJ mol^{-1}) [8]. So ist es verständlich, daß weder in der Lösung noch in der Gasphase Monomere oder andere Dissoziationsprodukte von **1** nachzuweisen sind. Für $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ findet man diese Bande bei 418 nm und für Al_4Cp^*_4 sogar bei 372 nm, so daß nur noch die Flanke der Bande in den Bereich des sichtbaren Lichtes fällt und die Lösung deshalb schwach gelb ist. Mit dem deutlich größeren HOMO-LUMO-Abstand sollte eine schwächere Metallbindung in den Tetraedern verbunden sein. Das zeigt sich in der Neigung der Verbindung zu dissoziieren. So findet man im Massenspektrum von $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ keinen Molpeak, dafür aber den Peak

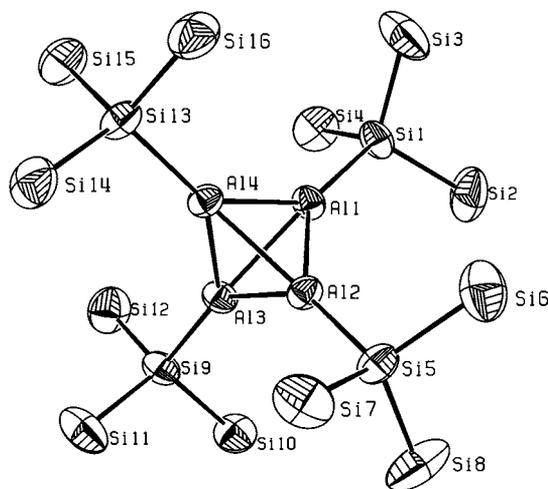


Abb. 1. ORTEP-Bild des Moleküls **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersicht wegen wurden die Methylgruppen der SiR_3 -Reste weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al(1)–Al(2) 2.6116(12), Al(1)–Al(3) 2.5932(13), Al(1)–Al(4) 2.6069(12), Al(2)–Al(3) 2.6062(13), Al(2)–Al(4) 2.592(2), Al(3)–Al(4) 2.6027(13), Al(1)–Si(1) 2.4475(12), Al(2)–Si(5) 2.4433(13), Al(3)–Si(9) 2.4475(13), Al(4)–Si(13) 2.4426(12), Al–Al–Al 59.57(4)–60.31(3), Al–Al–Si 141.46(5)–147.06(5).

für das Monomer mit einer relativen Intensität von 55%. Das Verhalten von $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ in Lösung wurde nicht beschrieben, aber für Al_4Cp_4^* wurde ^{27}Al -NMR-spektroskopisch belegt, daß die Dissoziation in die Monomeren bereits bei einer Temperatur über 30°C beginnt. Da in **1** ein Al_4 -Tetraeder über Ecken verknüpft von vier Si_4 -Gruppen, also 16 Si-Atomen umgeben ist, resultiert eine 'kugelförmige' $\text{Al}_4\text{Si}_{16}$ -Metall-Halbmetail-Einheit, die von 36 Methylgruppen geschützt wird. Diese neutralen 'Kugeln' haben einen Durchmesser von 1.46 nm und liegen im Kristall näherungsweise dicht und damit sehr regelmäßig gepackt. Um Möglichkeiten der Anwendung der Verbindung **1** im Bereich der Nanotechnologie auszuloten, sind physikalische Messungen (z. B. Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven) geplant.

2. Experiment

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre mittels Schlenk-Technik bzw. unter Argon in einer Handschuhbox (MBRAUN 150) mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Massenspektren (EI) wurden an einem Finnigan MS 8230, UV-vis-Spektren an einem L.O.T. Oriol Multispec und NMR-Spektren an einem Bruker AMX 300 (^{27}Al , ^{29}Si) bzw. an einem Bruker AC 250 (^1H , ^{13}C) aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in δ -Einheiten (ppm) angegeben. Referenz: $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ (7.16 ppm, ^1H), ext. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (0.5 M, 0 ppm, ^{27}Al), ext. SiMe_4 (0 ppm, ^{29}Si).

Zu einer Mischung aus 200 mg (0.24 mmol) $[\text{AlBr}\cdot\text{NEt}_3]_4$ und 450 mg (0.96 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}\cdot 3\text{THF}]$ wurden bei Raumtemperatur 5 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich schnell violett. Nach 12 h bei 60°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Feststoff in 10 ml Hexan aufgenommen und die dunkelviolette Lösung vom Rückstand abgetrennt. Nach dem Einengen der Lösung auf 3 ml kristallisierten nach 2 Tagen bei -80°C blau-violette Quader von **1**, die sich als zur Einkristallstrukturanalyse geeignet erwiesen. Nach nochmaligem Einengen der Lösung konnte nach weiteren 2 Tagen bei -30°C eine zweite Fraktion von Kristallen von **1** erhalten werden. Ausbeute aus beiden Fraktionen: 65 mg (0.06 mmol) (25%).

Zers. (unter Argon): $> 250^\circ\text{C}$; MS (473 K, 70 eV):

m/z 1098 (M^+ , 100%), 849 ($\text{M}^+ - \text{Si}[\text{SiMe}_3]_3$, 62%), 777 ($\text{M}^+ - (\text{Si}[\text{SiMe}_3]_3 + \text{SiMe}_3)$, 46%), 289 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, 35%); ^1H -NMR (C_6D_6) 0.47, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) 5.3, ^{29}Si -NMR (C_6D_6) -7.9 und -106.2 ; UV-vis (*n*-Hexan): λ_{max} [nm] 540, 306, 278.

Literatur

- [1] C. Dohmeier, R. Robyl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 103 (1991) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 564
- [2] C. Dohmeier, T. Passler, H. Schnöckel, N. Wiberg, in: A.R. Bassindale, P.P. Gaspar (Eds.), *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, pp. 263–270.
- [3] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* 17 (1998) 1894.
- [4] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* (in press).
- [5] S. Schulz, H.W. Roesky, H.J. Koch, G.M. Sheldrick, D. Stahlke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1729.
- [6] C. Schnitter, H.W. Roesky, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 110 (1998) 2059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1952.
- [7] In den unzersetzten Kristallen kann die Anwesenheit von Tetrakis(trimethylsilyl)silan aufgrund der Ergebnisse der NMR-Untersuchungen ausgeschlossen werden.
- [8] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2402 (Gauss et al haben für $\text{Al}_4[\text{SiH}_3]_4$ eine ^{27}Al -NMR-Verschiebung von etwa 600 ppm berechnet.)
- [9] Kristallstrukturanalyse von **1** · 1/2*n*-Hexan: $\text{C}_{39}\text{H}_{115}\text{Al}_4\text{Si}_{16}$, violetter Quader ($0.6 \times 0.5 \times 0.4$ mm³), $M_r = 1141.67$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1414.1(3)$, $b = 2396.3(5)$, $c = 2388.6(5)$ pm, $\beta = 95.63(3)^\circ$, $V = 8.0549(28)$ nm³, $Z = 4$, $\rho = 0.941$ g cm⁻³, $F(000) = 2500$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.318$ mm⁻¹, STOE IPDS, $T = -70^\circ\text{C}$, Φ -Scans, $3.8 \leq 2\theta \leq 52.1$, 94266 gemessene/15781 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0594$), Restelektronendichte 546/−416 e nm⁻³, $R_1 = 0.0599$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1901$ (alle Daten). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelst (SHELXS) und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93). Für die SiMe_3 -Gruppen am SiI wurde eine Fehlordnung von 0.75/0.25 verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (The Director, CCDC, 12 Union Road) unter CCDC no. 111760 angefordert werden.
- [10] U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* 104 (1992) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 353.
- [11] Der Einfluß der Raumerfüllung des Liganden auf die Länge der Metall–Metall-Bindung ist für tetraedrische Ga_4 -Verbindungen ausführlich diskutiert worden: G. Linti, *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 107.