

[Ba₃(OSiPh₃)₆(THF)] · 0.5 THF – Synthese und Struktur eines dreikernigen Bariumsiloxids mit niedrig koordiniertem Barium

Von Kenneth G. Caulton*, Malcolm H. Chisholm,
Simon R. Drake und William E. Streib

Bariumalkoxide sind als molekulare Vorstufen bei der Synthese von Festkörpern wie dem supraleitenden ternären Oxid YBa₂Cu₃O_{7-x}^[1] von Interesse. Kürzlich haben wir gezeigt, daß aus Barium und Alkoholen bzw. Phenolen Bariumoxid-alkoxide bzw. Bariumoxid-aryloxide gebildet werden^[2, 3]. Da der Oxo-Ligand in diesen Verbindungen durch eine Spaltung der C-O-Bindung entsteht, haben wir uns bei den folgenden Synthesen für die Verwendung von Silanolen entschieden, bei denen eine Spaltung der Si-O-Bindung, sei es über einen radikalischen oder kationischen Mechanismus, weniger wahrscheinlich ist^[4]. Triphenylsilanol, von dem Verbindungen mit Alkalimetallen bekannt sind^[5, 6], reagierte jedoch mit Ba-Granalien in THF unter Bedingungen, wie sie schon bei der Synthese von Bariumalkoxiden und -aryloxiden angewandt wurden, nicht. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit noch der Einsatz von Ultraschall zeigten eine signifikante Wirkung. Auch die Zufügung von geringen Mengen HgCl₂ oder I₂ (bekannt für die Aktivierung von Metallocerflächen) oder starken Lewis-Basen wie Me₂NCH₂CH₂NMe₂ oder (Me₂N)₃PO führte nicht zum Erfolg.

Die Auflösung von Erdalkalimetallen in NH₃ unter Bildung von Amido-Komplexen ist lange bekannt^[7]. Obwohl diese Produkte nur unzureichend charakterisiert sind, haben sie als aktive Systeme bei Reaktionen mit organischen, acide Protonen enthaltenden Liganden Eingang gefunden^[8, 9]. Darüber hinaus wurden NH₃-gesättigte Lösungen (im Gegensatz zu flüssigem Ammoniak) in der Synthese verwendet^[10]. Barium-Granalien in THF und Triphenylsilanol beginnen beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung sofort zu reagieren^[11]. Möglicherweise reagiert ein instabiler Amido-Komplex mit Ph₃SiOH zum Siloxid 1, obwohl ein radikalischer Mechanismus nicht ausgeschlossen werden kann. Wie auch immer, die Reaktion zwischen Barium und Ph₃SiOH wird durch Ammoniak katalysiert. Toluol-lösliches 1 kristallisierte bei vorsichtigem Unterschichten der Toluol-Lösung mit n-Pentan. Die Röntgenstrukturanalyse^[12] ergab einige strukturelle Besonderheiten (Abb. 1).

Im Gegensatz zu den kürzlich hergestellten Phenoxido-, tert-Butoxido- und Methoxo-Ethoxo-Komplexen^[2, 3] liegen in 1 weder Hydroxo- noch Oxo-Liganden vor. Dies steht mit einer stärkeren Si-O-Bindung in Einklang^[4]. Bemerkenswert ist der niedrige Gehalt an der Lewis-Base THF in 1, was wohl dem Raumbedarf der Siloxido-Liganden und der Löslichkeit, die diese Liganden dem Komplex verleihen, zuzuschreiben ist.

Die drei Barium-Ionen bilden ein Dreieck, das von zwei μ₃-OSiPh₃-Liganden überdeckt wird, und dessen Kanten von je einer μ₂-OSiPh₃-Einheit verbrückt werden. Für den Ladungsausgleich (Barium in der Oxidationsstufe II) ist ein sechster Triphenylsiloxido-Ligand terminal an Ba3 gebunden. Ein THF-Molekül ist an Ba1 gebunden. Die Koordinationszahl der Barium-Ionen ist trotz ihrer Größe auß

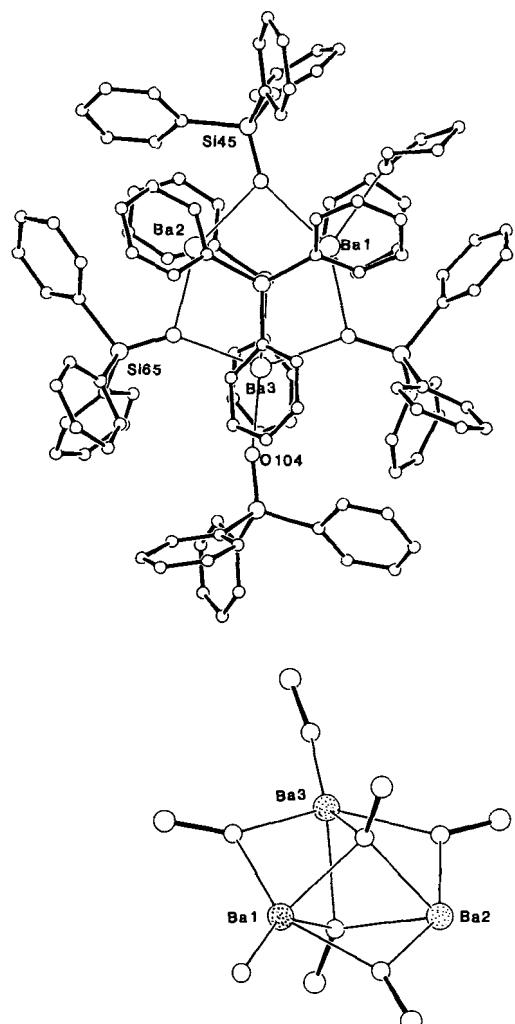


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Oben: Gesamtansicht. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Bindungslängen [Å]: Ba(1–3)-μ₃-OSiPh₃ = 2.69(9), Ba(1–3)-μ₂-OSiPh₃ = 2.64(4), Ba3-O104 = 2.472(4), Ba1-O(THF) = 2.75(1). Unten: Struktur des [Ba₃(OSi)₆O]-Zentrums. ○ = O, Si; ⊖ = Ba.

ordentlich niedrig^[13]. So sind Ba1 und Ba3 fünffach koordiniert, während Ba2 die bisher noch nicht beobachtete Koordinationszahl vier aufweist und zudem alle vier Siloxido-Liganden auf weniger als eine halbkugelförmige Koordinationssphäre beschränkt sind. Der kürzeste Ba2-C(Phenyl)-Abstand beträgt 3.31 Å, und ist damit wesentlich länger als der gemittelte Ba-C-Abstand in Cp₂Ba (Cp* = η⁵-C₅Me₅) mit 2.98 Å^[14]. Ähnliche Ba-C(Phenyl)-Abstände (3.36 Å) werden auch für Ba1 und Ba3 gemessen, was wiederum darauf hinweist, daß keine signifikanten Wechselwirkungen Ba2-Phenyl zu berücksichtigen sind. Die vierfache Koordination eines Barium-Ions in 1 ist präzedenzlos, wie eine Suche in der Cambridge Crystallographic Data Base^[15] bestätigte. Für Barium werden in der Regel Koordinationszahlen von sechs bis neun oder darüber gefunden^[13, 15, 16]. Aufgrund der kurzen Abstände von Ba2 zu den O-Atomen der μ₂- und μ₃-Siloxido-Liganden ragen die benachbarten μ₂-Siloxido-Liganden (mit Si45 und Si65) in den Bereich der „leeren“ Ba2-Hemisphäre. Im Gegensatz zu der kurzen terminalen Ba-O104-Bindung (mit einem fast linearen Winkel Ba-O104-Si von 167.1°) ist die Bindung Ba-O(THF) sehr lang.

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 1 in [D₈]Toluol werden bei Raumtemperatur nur Resonanzsignale für eine Art von Phenylringen beobachtet^[17]. Das gleiche Ergebnis zeigen ¹H-NMR-Spektren bei –60 °C. Dies läßt auf Aus-

[*] Prof. K. G. Caulton, Prof. M. H. Chisholm, Dr. S. R. Drake,
Dr. W. E. Streib
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.
S. R. D. bedankt sich beim St. John's College, Cambridge (England), für ein Stipendium.

tauschprozesse im Molekül schließen, obwohl die Phenyl-Protonen nicht die geeigneten Sonden für die Ba-O-Wechselwirkungen sind. Eine bessere Unterscheidung ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **1** ($[\text{D}_6]$ Toluol) möglich, bei dem zwei Resonanzsignale im Verhältnis 2:4 beobachtet werden^[17]. Eine plausible Erklärung dafür wäre ein selektiver Austausch der terminalen OSiPh_3 -Gruppe mit den $\mu_2\text{-OSiPh}_3$ -Gruppen in der Ba_3 -Ebene. Dieser Austausch würde nicht die $\mu_3\text{-OSiPh}_3$ -Liganden unter und über der Ebene der Barium-Ionen betreffen.

Überraschenderweise ist **1** relativ flüchtig und kann bei 200–220 °C und 10^{-2} Torr sublimiert werden. Dabei entsteht eine THF-freie Verbindung $[\text{Ba}(\text{OSiPh}_3)_2]_n$, die auch beim Eindampfen einer Toluol-Lösung von **1** zur Trockne gebildet wird. Diese Verbindung ist in nicht koordinierenden Lösungsmitteln unlöslich, löslich jedoch in THF, wobei **1** nach dem Kristallisieren aus Toluol wieder gewonnen werden kann.

Eingegangen am 12. Juli 1990 [Z 4065]

CAS-Registry-Nummern:
1. 130168-42-2; 2. 7440-39-3.

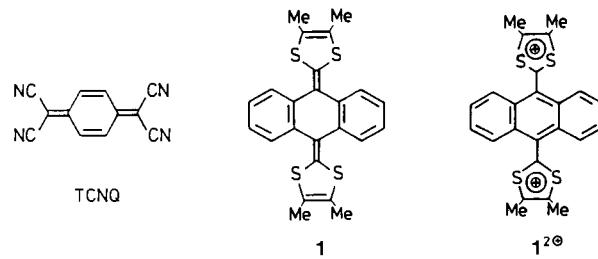
- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Thorng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [2] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1349.
- [3] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, im Druck.
- [4] R. E. Lapointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* 4 (1985) 1810.
- [5] A. B. Goel, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem. Sect. A* 16 (1978) 428; D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978; G. A. Sigel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1773.
- [6] E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1306.
- [7] F. G. Cotrell, *J. Phys. Chem.* 12 (1914) 85; W. Biltz, G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 114 (1920) 241.
- [8] G. R. Stevenson, L. E. Schock, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3742; P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* 122 (1989) 879.
- [9] W. E. Linde in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 155–252.
- [10] P. S. Belton, I. P. Parkin, J. D. Wollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 514.
- [11] Alle Reaktionen wurden unter Argon in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. 1: Ba (1.37 g, 10 mmol) und Ph_3SiOH (5.56 g, 20 mmol) wurden in einer Handschuhkammer in ein Schlenk-Gefäß eingewogen. Nach Entfernen des Schlenk-Gefäßes aus der Handschuhkammer wurden 20 mL THF zugegeben und 7 min lang Ammoniak durch die Reaktionsmischung geleitet. Gasblasen und Rosafärbung der Lösung zeigen den Beginn der Reaktion an. Die Lösung wird weitere 5 h gerührt, wobei das Metall sich vollständig unter Bildung einer trüben, rosaarbenen Lösung umsetzt. Das Lösungsmittel und der Überschuß Ammoniak werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand, ein wachsartiger Festkörper, wird erneut in 20 mL THF gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das weiße, pulvige Produkt in 15 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig mit 15 mL *n*-Pentan unterschichtet und zur Kristallisation bei 20 °C stehen gelassen. Ausbeute 6.15 g, 77% bezogen auf Ba. Von einer geringen Menge (< 30 mg) eines purpurfarbenen Nebenprodukts, das während der Reaktion ausfällt, kann leicht abfiltriert werden.
- [12] Kristallographische Daten für **1** (Meßtemperatur – 169 °C): $a = 16.560(3)$, $b = 22.586(3)$, $c = 15.244(3)$ Å, $\alpha = 104.22(1)$, $\beta = 115.71(1)$, $\gamma = 88.82(1)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.456 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$. 15190 gemessene Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $6 \leq 2\theta \leq 45$), davon 13035 unabhängige, 11213 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ wurden für die Strukturrechnungen verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Im Symmetriezentrum der Elementarzelle befindet sich das THF-Molekül, das deshalb notwendigerweise fehlgeordnet ist. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer des fehlgeordneten THF-Moleküls, wurden in berechneten Positionen lokalisiert und deren isotrope Auslenkungsparameter zusammen mit denen der benachbarten Atome verfeinert. $R = 0.041$, $R_w = 0.045$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54798, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] Siehe zum Beispiel: D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Darke, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 893, zit. Lit.
- [14] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* 29 (1990) 1128.
- [15] Cambridge Crystallographic Data Base; Direktor: Dr. O. Kennard, University of Cambridge.
- [16] Neuere Arbeiten siehe: R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2191.
- [17] Sublimiert langsam bei 230–245 °C, > 250 °C Zers. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 20 °C, $[\text{D}_6]$ Toluol): $\delta = 1.20$ (m, THF), 3.06 (m, THF), 6.95 (m, Ph), 7.09 (m, Ph), 7.48 (s, br, Ph), 7.78 (s, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, 20 °C, $[\text{D}_6]$ Toluol): $\delta = 25.45$ (s, THF), 67.46 (s, THF), 128.29 (s, Ph), 129.66 (s, Ph), 130.31 (s, Ph), 135.44 (s, Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.336 MHz, 20 °C, $[\text{D}_6]$ Toluol, Standard TMS intern): $\delta = -17.51$ (s), – 20.84 im Verhältnis 2:4. – Korrekte C,H-Analyse.

Röntgenstrukturanalyse sowie elektrische und magnetische Eigenschaften eines hoch leitfähigen 4:1-Komplexes aus Tetracyanchinodimethan und einem Tetrathiafulvalen-Homologen**

Von Martin R. Bryce*, Adrian J. Moore, Masihul Hasan, Geoffrey J. Ashwell*, Alexander T. Fraser, William Clegg, Michael B. Hursthouse und A. I. Karaulov

Von mehreren Arbeitsgruppen wurde erkannt, daß Tetrathiafulvalen(TTF)-Derivate mit ausgedehnten konjugierten Systemen vielversprechende Donor-Moleküle für die Bildung neuer organischer Metalle sind^[1–6]. Es ist zu erwarten, daß diese großen Donoren mit 7,7,8,8-Tetracyan-p-chinodimethan (TCNQ) (aufgrund der Größenunterschiede der Moleküle) nichtstöchiometrische Komplexe bilden, und es ist bekannt, daß sie zu stabilen Dikationen oxidiert werden können; damit unterscheiden sie sich deutlich von TTF, bei dem das Dikation durch intramolekulare Coulomb-Abstoßung destabilisiert wird^[7]. Obwohl viele TTF-Derivate mit Alken-, Alkin- und chinoiden Brückengruppen bekannt sind^[1–6], waren Einkristalle der neutralen Donoren und ihrer Salze bisher nur schwer zugänglich. Daher existieren nur sehr wenige Daten aus Festkörperuntersuchungen an diesen Materialien. Wir berichten nun über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Donors 9,10-Bis(4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-yliden-9,10-dihydroanthracen **1**, dessen Synthese



[*] Dr. M. R. Bryce, Dr. A. J. Moore, Dr. M. Hasan
Department of Chemistry, University of Durham
GB-Durham, DH13LE (Großbritannien)

Dr. G. J. Ashwell, A. T. Fraser
Centre for Molecular Electronics, Cranfield Institute of Technology
Cranfield, GB-Bedford, MK43 OAL (Großbritannien)

Dr. W. Clegg
Department of Chemistry, University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

Prof. M. B. Hursthouse, Dr. A. I. Karaulov
Department of Chemistry, Queen Mary College
Mile End Road, GB-London, E1 4NS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom SERC gefördert.