

Polyol-Metall-Komplexe. 35 [1]

Diolato-silicat- und -germanat-Ionen aus wäßrig-alkalischer Lösung

Klaus Benner, Peter Klüfers* und Jörg Schuhmacher

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1998.

Polyol Metal Complexes. 35 [1]

Diolato Silicate and Germanate Ions from Aqueous Solution

Abstract. Hydrated lithium salts of monoanionic bis(diolato)-hydroxo complexes of silicon and germanium have been crystallized from alkaline aqueous solutions. The isotopic compounds $\text{Li}[\text{E}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, E = Si (1) or Ge (2), AnErytH_{-2} = anhydroerythritol dianions, were obtained in the form of pseudomeroedric twins, a fact that may be traced back to orthorhombic pseudosymmetry of the

monoclinic crystals. With potassium as the counterion, anhydrous crystals of $\text{K}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ were grown by evaporating the solvent almost entirely from the aqueous mother liquors.

Keywords: Silicate; Germanate; Diolato Complexes; Anhydroerythritol

Mobilisierung und Mineralisation schwerlöslicher anorganischer Festkörper werden in Organismen meist durch besondere Transportformen des jeweiligen Elements vermittelt. In der Regel sind dies Komplexe mit besonders hohen Bildungskonstanten. Gut untersuchte Beispiele sind für den Eisenstoffwechsel beschrieben [2]. Auch für die Mobilisierung von Silicium werden Komplexe mit speziellen Liganden als Transportformen in Betracht gezogen [3]. Hierüber besteht jedoch keine Einigkeit; in einer Übersichtsarbeit favorisiert *Birchall* Orthokieselsäure als Silicium-Transportform [4]. Kohlenhydrat-Anionen werden von *Birchall* als potentielle Liganden in wäßrig-neutralen Lösungen abgelehnt, da die Hydrolyseneigung von Polyolatosilicaten als so groß eingestuft wird, daß sich keine Analogie zum Beispiel zu den bekannten Catecholosilicaten auf tun sollte. Tatsächlich können Ethandiolato-Komplexe des Siliciums, die in aprotischem Medium synthetisiert werden können, zu Silicagel hydrolysiert werden [5]. Die Dianionen des Ethandiols (Ethylenglycol) bilden mit anderen Elementen als Silicium allerdings deutlich instabilere Komplexe als günstig konfigurierte Diolat-, Triolat- oder höhere Hydroxylgruppenmuster eines Kohlenhydrats. Unter den Diolen bilden vor allem Furanose-Derivate hydrolyse stabile Komplexe mit oxophilen Metall-Ionen; das von Substituenten befreite Grundgerüst furanoider Diole ist Anhydroerythritol (*meso*-Oxolan-3,4-diol; Formelzeichen: AnEryt), das hinsichtlich der Komplexbildungseigenschaften mit den Ribofuranosiden übereinstimmt [6]. Anhydroerythritol bildet auch mit Silicium und Germanium in wäßrig-alkalischer Lösung Komplexe. Mit KOH, RbOH und CsOH als Basen entstehen kristalline Diolatosi-

licat erst beim Eintrocknen der Lösungen, mit LiOH jedoch können Kristalle aus wäßrigen Silicatlösungen gezüchtet werden. Wir berichten in dieser Arbeit über die strukturanalytische Charakterisierung der neuen Diolatosilicate sowie eines homologen Diolatogermanats; auf spektroskopische Untersuchungen wird in einem ausführlicheren Bericht eingegangen.

Bei der Umsetzung von Tetramethoxysilan oder Tetramethoxygerman mit Anhydroerythritol und Lithiumhydroxid (Molverhältnis 1:3:2) in Wasser entstehen klare Lösungen, aus welchen beim Einengen wasserhaltige, monokline, pseudorhombische Nadeln von $\text{Li}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) oder $\text{Li}[\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kristallisieren. Die Strukturanalyse [7] der isotypen Kristalle zeigt Ketten, die abwechselnd aus Aqua-lithium-Kationen und Bis(diolato)-hydroxo-silicat oder -germanat-Monoanionen aufgebaut sind (Abb. 1). Silicium und Germanium sind quadratisch-pyramidal koordiniert (2% Abweichung auf einer Berry-Pseudorotations-Koordinate), die apikale Position ist vom Hydroxo-Ligand besetzt. Die Koordinationsfigur ist durch die Packung im Kristall bedingt: Wird anstelle des Lithiumhydroxids Kaliumhydroxid eingesetzt, so entstehen beim Eintrocknen der Lösungen orthorhombische Kristalle der wasserfreien Verbindung $\text{K}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (3), in der die Umgebung der Silicium-Atome (Abb. 2) eher trigonal-bipyramidal ist (37,3% Abweichung). Auch bei den Chelatringen in 3 liegen die O-Si-O-Winkel etwas unterhalb von 90°, so daß sich für den Hydroxoligand hier eine äquatoriale Position ergibt. In 1 und 2 sind auch die Lithium-Ionen quadratisch-pyramidal koordiniert. Die apikale Position ist von einem Aqualigand belegt, der Wasserstoffbrückenbindungs-donor in zwei Bindungen zu benachbarten Hydroxoliganden als Akzeptoren ist (die Hydroxoliganden sind selbst Donoren zu Oxolan-Sauerstoffatomen). Die nahezu planar umgebenen Alkoxo-O-Atome gehen keine weiteren Bindungen ein als die in Abb. 1 dargestellten. Dieselbe Situation liegt

* Prof. Dr. P. Klüfers
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45
D-76128 Karlsruhe

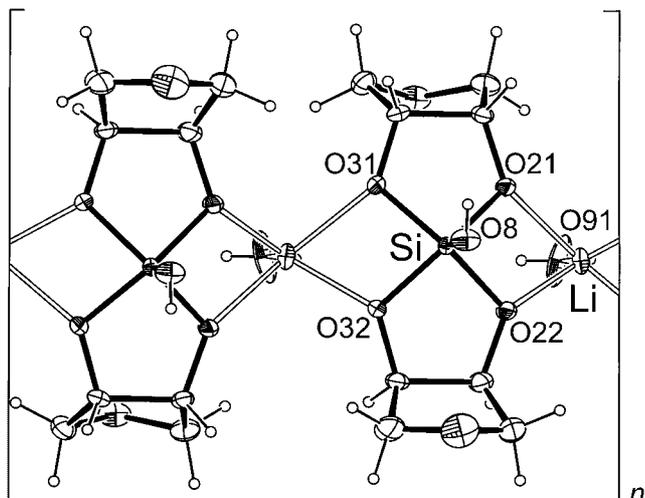


Abb. 1 Die polymeren Stränge aus quadratisch-pyramidalen Bis(diolato)-hydroxo-silicat-Anionen und Aqua-lithium-Kationen in **1**. ORTEP-Darstellung (40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) einer Identitätsperiode entlang [001]. Abstände (Å) und Winkel (°): von Si zu: O8 1,646(2), O22 1,702(2), O32 1,703(2), O31 1,703(2), O21 1,705(2) (Mittelwert: 1,692); O21–Si–O31 88,53(6), O22–Si–O32 88,37(6). Abstände und Winkel in **2**: von Ge zu: O8 1,772(3), O31 1,823(3), O21 1,824(3), O22 1,824(3), O32 1,828(3); O21–Ge–O31 87,65(11), O22–Ge–O32 87,17(11). Li–O-Abstände im Mittel 1,989 (**1**) und 2,036 (**2**).

bei **3** für die äquatorialen Alkoxogruppen vor. Bei den weiter vom Siliciumatom entfernten axialen Alkoxo-O-Atomen dagegen ist die Umgebung durch zwei Kalium-Ionen (O22) beziehungsweise durch ein Kalium-Ion und eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung (O21; O81–H als Donorgruppe) zum Tetraeder ergänzt.

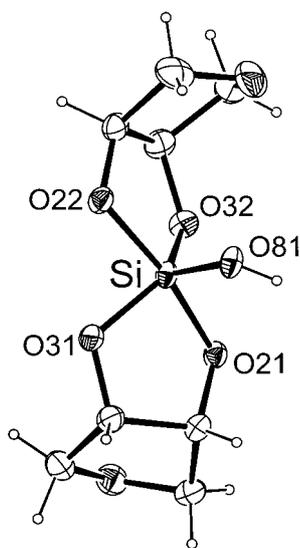


Abb. 2 Das Anion in **3** (ORTEP-Darstellung, 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände (Å) und Winkel (°): von Si zu: O81 1,654(2), O32 1,695(2), O31 1,702(2), O22 1,746(2), O21 1,759(2) (Mittelwert: 1,711); O21–Si–O31 88,12(11), O22–Si–O32 89,32(11). Mittlerer Abstand von Kalium zu den sechs nächsten O-Nachbarn: 2,837.

Kristalle von **1** und **2** fallen als pseudomeroedrische Wachstumszwillinge an. Die Symmetrie der Strukturen läßt sich näherungsweise auch im orthorhombischen Kristallsystem beschreiben, und zwar in der minimalen Obergruppe $P2_1/c$ ($Pbcm$) der gefundenen Raumgruppe $P12_1/c1$ ($P2_1/c$). Der Verlust der Punktsymmetrieelemente 2 und m führt zur Zwillingsbildung; die Rechnungen wurden unter der Annahme von Achsenzwillingen nach [100] ausgeführt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Polyole in wäßriger Lösung durchaus Siliciumkomplexe bilden. Es bleibt zu prüfen, ob sich unter den Kohlenhydraten Liganden finden, die hierzu auch im physiologischen pH-Bereich in der Lage sind.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert (Kl624/4-1).

- [1] 34. Mitteilung: A. Geißelmann, M. T. Kelemen, P. Klüfers, B. Pilawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [2] B. F. Matzanke in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Vol. 4, Wiley, **1994**, S. 1915–1932.
- [3] G. Bavestrello, A. Arillo, U. Benatti, C. Cerrano, R. Cattaneo-Vietti, L. Cortesogno, L. Gaggero, M. Giovine, M. Tonetti, M. Sarà, *Nature* **1995**, 378, 374–376. Die Autoren vermuten bei Schwämmen eine Mobilisierung von Kieselsäure durch Ascorbat; vergleiche auch: C. W. Sullivan in *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Everet, M. O'Connor), Wiley, Chichester **1986**, S. 59–89; J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford **1991**, S. 449–451.
- [4] J. D. Birchall, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 351–357.
- [5] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 283–285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 287–289.
- [6] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1740–1748.
- [7] **1**: $C_8H_{15}LiO_8Si$, $M_r = 274,226$, monokliner, pseudorhombischer Zwillingskristall ($0,74 \times 0,16 \times 0,08$ mm, Volumenanteil der Zwillingskomponente: 0,43), $P2_1/c$, $a = 5,545(1)$, $b = 18,635(3)$, $c = 10,848(2)$ Å, $\beta = 90,07(2)^\circ$, $V = 1121,0(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{calc} = 1,6249(4)$ g cm⁻³, $T = 200(3)$ K, $\mu(Mo-K\alpha) = 0,240$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur, Stoe-IPDS, θ -Bereich: 2,17–28,02°, 9101 Reflexe, 2536 unabhängig, 1979 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{int} = 0,0359$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0,0370$, gemeinsamer Temperaturfaktor für alle H, H an C in berechneter Lage, H an O frei verfeinert, 174 Parameter, $R(F)_{obs} = 0,0352$, $R_w(F^2) = 0,0879$, $S = 0,943$, max./min. Restdichte: 0,418/–0,240 e Å⁻³. — **2**: $C_8H_{15}GeLiO_8$, $M_r = 318,75$, monokliner, pseudorhombischer Zwillingskristall ($0,24 \times 0,19 \times 0,05$ mm, Volumenanteil der Zwillingskomponente: 0,47), $P2_1/c$, $a = 5,6387(5)$, $b = 19,042(2)$, $c = 11,089(1)$ Å, $\beta = 90,014(11)^\circ$, $V = 1190,62(18)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{calc} = 1,7783(3)$ g cm⁻³, $T = 200(3)$ K, $\mu(Mo-K\alpha) = 2,602$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur, θ -Bereich: 2,13–27,88°, 10034 Reflexe, 2780 unabhängig, 2330 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{int} = 0,0643$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0,0538$, H-Atome wie bei **1**, außerdem gemeinsamer O–H-Abstand, 175 Parameter, 3 geome-

trische Einschränkungen, $R(F)_{\text{obs}} = 0,0369$, $R_w(F^2) = 0,0876$, $S = 0,973$, max./min. Restdichte: $1,165/-1,055 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. — **3**: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{KO}_7\text{Si}$, $M_r = 288,38$, orthorhombischer Kristall ($0,25 \times 0,12 \times 0,08 \text{ mm}$), $Pbca$, $a = 9,974(10)$, $b = 11,936(5)$, $c = 19,303(8) \text{ Å}$, $V = 2298(3) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1,667(2) \text{ g cm}^{-3}$, $T = 293(3) \text{ K}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,588 \text{ mm}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur, θ -Bereich: $2,86-25,00^\circ$, 10015 Reflexe, 1963 unabhängig, 1513 mit

$I \geq 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0,0546$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0,0317$, gemeinsamer Temperaturfaktor für alle H, Lageparameter der H-Atome frei verfeinert, 194 Parameter, $R(F)_{\text{obs}} = 0,0378$, $R_w(F^2) = 0,0967$, $S = 1,090$, max./min. Restdichte: $0,364/-0,273 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Kristallographische Daten der Strukturen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt unter CCDC-114159 (**1**), -114160 (**2**) und -114161 (**3**).