

Etude de l'Environnement Tétraédrique Autour de l'Atome de Silicium dans une Série d'Organosilanes Cycliques

PAR J. P. VIDAL*

*Centre d'Etude de la Dynamique des Etats Ordonnés, U.S.T.L., Place Eugène Bataillon,
34060 Montpellier Cedex, France*

(Reçu le 10 juillet 1974, accepté le 1 octobre 1974)

Studies of the cyclic silane compounds 3-bromo-2,2-diphenyl-2-sila-1,3-tetralone, 2,2-diphenyl-2-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 2,2-diphenyl-2-silaindane and $(-)\alpha$ -2-naphthyl-2-fluoro-2-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, show an important $d\pi$ - $p\pi$ overlap due to π interaction between the π -type d orbitals of the silicon atom and the π orbitals of neighbouring atoms or groups. This shows that the physical and chemical behaviours of the silicon compounds are more like those of the phosphorus than the carbon compounds.

Introduction

La recherche de la conformation autour de l'atome de silicium dans des organosilanes cycliques a été faite en établissant les structures des composés suivants: le diphenyl-2,2 sila-2 1,3 bromo-2 tétralone-1 (Vidal, Galigné & Falgueirettes, 1972); le diphenyl-2,2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (Vidal, Lapasset & Falgueirettes, 1972); le diphenyl-2,2 sila-2 indane (Vidal & Falgueirettes, 1973a); le $(-)\alpha$ -naphthyl-2 fluoro-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (Vidal & Falgueirettes, 1973b) que nous noterons respectivement 1, 2, 3 et 4 (voir Tableau 1).

Ces composés de type nouveau ont été récemment synthétisés dans le laboratoire de M le Professeur Corriu.

Les composés 1, 2 et 3 cristallisent dans le groupe spatial $P2_1/c$, le composé 4 dans le groupe spatial $P2_1$.

Dans le composé 1, l'hétérocycle est plan du fait de la présence des deux doubles liaisons conjuguées avec le carbonyle.

Dans les composés 2, 3 et 4, l'hétérocycle se plie respectivement suivant les directions passant par les carbones 1-4, 1-3 et 1-4 selon des angles de 53,0, 31,0 et 51,0°.

Les résultats que nous rapportons ici font partie d'une étude radiocristallographique plus générale de ces organosilanes cycliques (Vidal, 1974).

Etude des angles de liaison du silicium

Angle entre deux liaisons endocycliques

Dans le composé 1 (voir Tableau 1) le silicium fait partie d'un cycle plan à six carbones hybridés sp^2 . L'angle 1-Si-3 est de 101,30°.

Dans les composés 2 et 4, l'angle 1-Si-3 relie des carbones hybridés sp^3 et fait partie d'un hétérocycle à six chaînons plié suivant la direction des carbones 1-4.

L'angle 1-Si-3 a respectivement pour valeurs 103,27 et 104,82°.

Dans le composé 3, l'angle 1-Si-3 qui relie également des carbones hybridés sp^3 fait maintenant partie d'un hétérocycle à cinq chaînons plié suivant la direction des carbones 1-3. La présence du cycle à cinq chaînons réduit l'angle 1-Si-3 qui vaut 93,56°.

Si l'on prend comme référence la valeur de l'angle du composé 2, pour le composé 1 la présence des paires électroniques non engagées du groupement carbonyle en position endocyclique† contribue à la diminution de l'angle 1-Si-3, tandis que pour le composé 4 la présence des paires électroniques non engagées du fluor en position exocyclique‡ contribue à l'ouverture de l'angle 1-Si-3.

Angle entre deux liaisons exocycliques

Dans les composés 1, 2 et 3 les substituants placés sur les liaisons exocycliques sont des radicaux phényles la valeur de l'angle $A-Si-B$ est proche de la valeur théorique ou légèrement supérieure.

Pour le composé 4, l'angle $A-Si-B$ se ferme légèrement et vaut 106,34°.

Pour les composés 1, 2 et 3 le fait que l'angle des liaisons exocycliques soit proche de la valeur théorique signifie que les phényles n'ont pas d'interaction l'un sur l'autre.

Angle entre une liaison exocyclique et une liaison endocyclique

Afin de respecter l'environnement tétraédrique du silicium la moyenne des valeurs de ces quatre angles est supérieure à 109,50°. Pour un même composé, les différences entre les valeurs de ces quatre angles s'expliquent par le fait que les forces existant en bout de liaisons ne présentent pas une symétrie tétraédrique. Ceci est très marqué pour le composé 4 où les angles

* Ce travail est une partie de la thèse de doctorat soutenue par l'auteur à l'USTL de Montpellier.

† Nous appelons endocycliques les liaisons faisant partie de l'hétérocycle.

‡ Exocycliques les liaisons extérieures au cycle.

$A-Si-1$ et $A-Si-3$ sont très différents des angles $B-Si-1$ et $B-Si-3$. On peut également remarquer, que dans le composé 1 les angles $A-Si-1$ et $B-Si-1$ dont la liaison $Si-1$ est rattachée au carbonyle sont plus faibles que les 2 autres angles $A-Si-3$ et $B-Si-3$, ceci est probablement dû à l'avidité électronique des paires non engagées de l'oxygène.

Remarque

Pour le composé 4, il est à noter que les trois angles de liaison formés par l'atome de fluor avec les trois autres liaisons de valence du silicium sont de l'ordre de 107° que ces liaisons soient exocycliques ou endocycliques. Ces valeurs de 107° sont à rapprocher de celles trouvées (107°) sur l'organosilane acyclique $\alpha-C_{10}H_7-C_6H_5-CH_3-Si-F$ par Okaya & Ashida (1966).

En résumé, bien que la valeur des angles de liaisons dépende beaucoup de la nature du composé et des ligands on peut néanmoins faire un certain nombre de remarques applicables aux corps étudiés.

– L'angle entre deux liaisons endocycliques du silicium pour un cycle à 6 chaînons plan ou non est d'environ 103° et pour un cycle à 5 chaînons de 93° .

– L'angle des deux liaisons exocycliques liant des radicaux phényles au silicium est proche de la valeur théorique $109,50^\circ$.

– La valeur moyenne des angles formés par des liaisons exocycliques et endocycliques est supérieure à $109,50^\circ$.

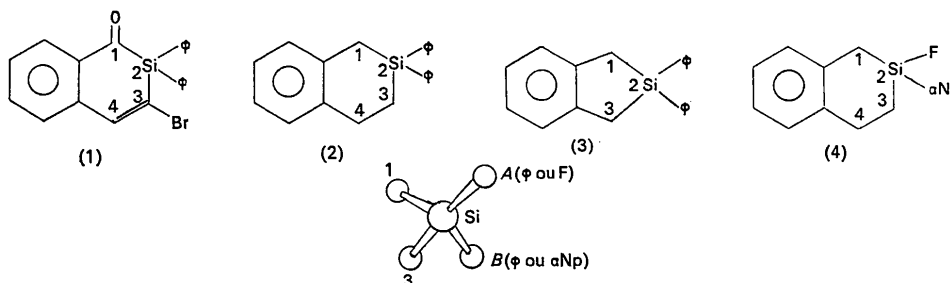
– Quand le silicium est lié à un atome de fluor, que l'organosilane soit cyclique ou acyclique, les angles formés par la liaison $Si-F$ avec les trois autres liaisons $Si-C$ sont voisins de 107° , ces liaisons étant exocycliques ou endocycliques.

Etude des longueurs de liaisons

Pour étudier les longueurs de liaisons, nous les comparerons à une valeur fixe que nous prendrons comme référence. Nous avons choisi pour cela d'utiliser l'équa-

Tableau 1. Angles ($^\circ$) et longueurs de liaison (\AA) du silicium

Ce tableau contient également les valeurs moyennes des liaisons $Si-C$ pour les 4 composés et les valeurs théoriques $Si-C$ et $Si-F$ déduites de l'équation (1).



	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4
Angle de liaison				
1-Si-3	$C(sp^2)-Si-C(sp^2)$ 101,30 (20)	103,27 (14)	$C(sp^3)-Si-C(sp^3)$ 93,56 (18)	104,82 (42)
A-Si-B	113,63 (20)	$C(sp^2)-Si-C(sp^2)$ 109,33 (13)	110,32 (18)	$F-Si-C(sp^2)$ 106,34 (24)
A-Si-1	$C(sp^2)-Si-C(sp^2)$ 108,26 (22)	$C(sp^2)-Si-C(sp^3)$ 109,23 (14)	$C(sp^2)-Si-C(sp^3)$ 111,39 (18)	$F-Si-C(sp^3)$ 107,42 (57)
A-Si-3	110,12 (21)	110,26 (14)	112,54 (18)	107,52 (72)
B-Si-1	109,15 (21)	111,82 (14)	113,06 (19)	114,39 (69)
B-Si-3	113,55 (21)	112,78 (14)	115,05 (18)	115,93 (61)
Liaison				
Si-1	$Si-C(sp^2)$ 1,921 (5)	1,884 (3)	$Si-C(sp^3)$ 1,890 (4)	1,862 (13)
Si-3	1,858 (5)	1,882 (3)	1,882 (4)	1,846 (17)
Si-A	1,862 (5)	$Si-C(sp^2)$ 1,871 (3)	1,875 (4)	$Si-F$ 1,604 (2)
Si-B	1,865 (5)	1,871 (3)	1,876 (3)	1,851 (5)
Valeur moyenne observée Si-carbone				
Si-C	1,877	1,877	1,880	1,853
Valeur $r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 \chi_A - \chi_B $ [équation (1)]				
		Si-C=1,883	Si-F=1,687	

tion semiempirique de Schomaker & Stevenson (1941). Cette équation est relative au calcul des distances des liaisons simples entre deux atomes A et B .

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09|\chi_A - \chi_B| \quad (1)$$

r_A et r_B : rayon atomique des atomes A et B , χ_A , χ_B leurs électronégativités.

Le Tableau 2 donne les rayons atomiques de C, Si, F (Sutton, 1958) ainsi que leurs électronégativités (Pauling, 1960).

Tableau 2. *Rayons atomiques*

Atome	C	Si	F
Rayon atomique	0,772 Å	1,176 Å	0,709 Å
Électronégativité	2,5	1,8	4,0

Diphényl-2,2 sila-2 A3 bromo-3 tétralone-1

Dans ce composé (voir Tableau 1), le silicium est lié à des carbones hybridés sp^2 .

Par rapport à la valeur de référence, la liaison Si-1 est celle qui présente le caractère le moins covalent, le recouvrement des orbitales du silicium et du carbone suivant cette liaison est faible, ceci provient de la présence du groupement carbonyle en 1.

La liaison Si-3 montre que l'atome de Br lié au carbone 3 n'apporte pas de modification importante par rapport aux longueurs Si-phényle (Si-A et Si-B).

En comparant les valeurs des trois liaisons Si-3, Si-A et Si-B à la valeur de référence, on s'aperçoit qu'elles sont plus courtes donc à fort caractère covalent: présence d'électrons π sur ces liaisons.

Diphényl-2,2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène

Dans ce composé, les liaisons Si-C sont de deux types Si-C(sp^2) et Si-C(sp^3). Les longueurs de liaisons sont deux à deux égales suivant que le Si est lié à des carbones hybridés sp^2 ou sp^3 . Les deux liaisons endocycliques Si-C(sp^3) sont égales à la valeur de référence (1,883 Å, équation 1).

Les deux liaisons exocycliques Si-C(sp^2) sont plus courtes que les deux liaisons endocycliques. Ceci est dû au recouvrement $d\pi-p\pi$ des orbitales $p\pi$ peu localisées du carbone avec les orbitales d de type π du silicium.

Diphényl-2,2 sila-2 indane

Ce composé comme le précédent présente des liaisons Si-C(sp^3) et Si-C(sp^2).

Les liaisons exocycliques sont ici également plus courtes que les liaisons endocycliques.

(-)- α -Naphtyl-2 fluoro-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène

Ce composé est remarquable par la présence de la liaison Si-F car le fluor est l'atome le plus électronégatif.

La valeur observée de la longueur Si-F est à rapprocher de celle trouvée (1,61 Å) par Okaya & Ashida (1966) sur l'organosilane acyclique α -C₁₀H₇-C₆H₅-CH₃-Si-F.

La longueur de liaison Si-F est bien plus courte que la valeur de référence. Les deux paires électroniques non engagées du type π du fluor induisent un caractère π à la liaison. Le raccourcissement additionnel observé est dû à l'interaction des électrons π du fluor avec les électrons π ($p \rightarrow d$) du silicium (Griffiths & McAfee, 1961). Les trois liaisons Si-C [C(sp^2) ou C(sp^3)] sont à peu près égales compte tenu du fait que les déviations standard des liaisons endocycliques sont très grandes.

Ces trois liaisons Si-C sont bien plus courtes que la valeur de référence [équation (1)], ce résultat est à rapprocher de celui trouvé pour le composé 1. La présence d'un atome ou d'un groupement très électronégatif lié au Si tend à accroître le caractère π des autres liaisons Si-C, que le carbone soit dans les états d'hybridation sp^2 ou sp^3 .

Nous voyons aussi que la longueur d'une liaison est sensible et à la nature des ligands et à celle du composé.

Variation en fonction du composé

Dans les composés 1, 2 et 3, les valeurs moyennes respectives des liaisons Si-phényle (Si-A et Si-B) sont 1,863, 1,871 et 1,876 Å. Nous notons qu'il n'est pas possible d'attribuer, pour le même type de liaison, une valeur déterminée.

Variation en fonction des ligands

En comparant les longueurs de liaison Si-C à la valeur de référence, on s'aperçoit que ces longueurs s'écartent beaucoup de la valeur de référence quand le silicium est lié à un atome ou un groupement très électronégatif (composé 1 ou 4). En outre, dans les composés 1, 2 et 3, la valeur moyenne des liaisons Si-C est pratiquement constante (1,880 et 1,877 Å) tandis que dans le composé 4, la présence de l'atome de fluor fait apparaître une contraction des orbitales du silicium. Cette contraction marquerait le passage de l'atome de Si à une hybridation à caractère d plus marqué (Cruickshank, 1961).

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus pour cette série d'organosilanes cycliques a pu mettre en évidence:

- l'influence de groupements plus ou moins électronégatifs sur les longueurs et angles de liaisons dans ces divers composés;

- la présence fort probable d'orbitales d de type π de l'atome de Si qui préserve l'environnement tétraédrique du silicium. L'apparition d'orbitales d autour du silicium dans ces composés devrait conférer à ces composés des propriétés physiques et chimiques plus proches de celles du phosphore (groupe V) que de celles du carbone (groupe IV).

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486-5491.
- GRIFFITHS, J. E. & MCAFEE, K. B. (1961). *Proc. Chem. Soc.* pp. 456-460.
- OKAYA, Y. & ASHIDA, T. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 461-471.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37-42.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 11. London: The Chemical Society.
- VIDAL, J. P. (1974). Thèse, A. O. 9343.
- VIDAL, J. P. & FALGUEIRETTES, J. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 263-269.
- VIDAL, J. P. & FALGUEIRETTES, J. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 2833-2838.
- VIDAL, J. P., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3130-3137.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3137-3144.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 978

X-ray Crystallographic Investigation of the Mixed-Valence Hexaamminocobalt(III) Chlorocuprates(I, II). II*

BY PETER MURRAY-RUST

Department of Chemistry, University of Stirling, Stirling, Scotland

(Received 1 November 1974; accepted 4 November 1974)

Cell dimensions and space groups have been determined by single-crystal rotation photography for several mixed-valence hexaamminocobalt(III) chlorocuprates(I,II) with different ratios of Cu^I to Cu^{II}. Intensities for a crystal with a value of Cu^I/total Cu of 0.28 were collected on precession photographs with Mo K α radiation and measured with a microdensitometer. Structure factors were computed for a model simulating a solid solution of Cu^ICl $_3^{2-}$ and Cu^{II}Cl $_3^-$ ions and the parameters were refined to give an *R* of 0.082. There was no evidence for a significant amount of pentanuclear chlorocuprate(I,II) species. The results are in agreement with the data and model given by Day [*J. Chem. Soc. (A)* (1968), pp. 1835-1838].

Introduction

A complex series of crystalline compounds is obtained when mixtures of Cu^I and Cu^{II} in strong hot hydrochloric acid solution are precipitated by the addition of the large hexaamminocobalt(III) or hexaamminochromium(III) cations (Mori, 1960). Further study (Mori, 1961; Mori, Saito & Watanabe, 1961) confirmed that well defined compounds derived from the pure copper halides existed with the stoichiometries M(NH $_3$) $_6$ Cu^{II}Cl $_5$ and [M(NH $_3$) $_6$] $_4$ Cu^I $_5$ Cl $_{17}$ (where M is Co or Cr). Mori showed further that intermediate compounds which contained both Cu^I and Cu^{II} could be prepared and that these showed intense charge-transfer bands in the visible region, being either dark brown or black, in contrast to the two pure-valence compounds which were orange. The ratio of Cu^I to Cu^{II} in these mixed-valence crystals appeared to be capable of taking any arbitrary value, so that the stoichiometries are not fixed. Culpin, Day, Edwards & Williams (1968) showed that they were solid solutions containing both valence states by measurement

of the absorption spectra and conductivity of single crystals. These properties varied smoothly with change in the ratio of valence states, strongly suggesting that discrete phases of fixed stoichiometry did not occur.

The formulae of these solid solutions are not straightforward for not only does the Cu^I/Cu^{II} ratio change but the value of total Cu/Co also varies, changing from 1.0 in the pure Cu^{II} compound to 1.25 in the pure Cu^I compound. We can formulate the intermediate compounds as [M(NH $_3$) $_6$][Cu(II) $_{1-x}$ Cu(I) $_x$]Cl $_{3+2n-nx}$ where *x*, which represents the ratio of Cu^I to total Cu, lies between 0 and 1. The parameter *n*, which is 1 when *x*=0 and 1.25 when *x*=1, defines the ratio Co/total Cu and, if the composition of the crystals is reproducible, is presumably a function of *x*. Day (1968) attempted to find the relationship between *n* and *x* by chemical analysis of the precipitated solids, which he analysed for Co(NH $_3$) $_6$, Cu^I, total Cu and Cl. He gave a relationship for *n* as a function of *x* (here translated from his graphical presentation), with *x*<0.4: *n*=1.0; *x*>0.4: *n*=1.00+0.417(*x*-0.4) although the data could also be represented by more complicated non-linear functions and there is little evidence for a discontinuity of slope at *x*=0.4. Mori noticed that both

* Part I: *Acta Cryst.* **B29**, 2559-2566.