

Die Kristall- und Molekülstruktur von Tetrakis(trimethylstannyl)methan

K.W. Klinkhammer, S. Kühner, B. Regelman, J. Weidlein *

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart, Germany

Eingegangen den 19. Januar 1995

Abstract

The title compound crystallizes in the cubic space group $Pa\bar{3}$ with the lattice constants $a = 1326.9(1)$ pm and $Z = 4$. The $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ groups are fivefold disordered and the tin atoms occupy the edges of a nearly regular pentagon-dodecahedron statistically. The average $\text{C}_z\text{-Sn}$ bond length is 216.2 pm and the average Sn-C_p bond length is 208.8 pm. The structure was refined to R_1 and wR_2 values of 0.043 and 0.070, respectively

Zusammenfassung

Die Titelverbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit den Zellkonstanten $a = 1326.9(1)$ pm und $Z = 4$. Die $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ Gruppen sind fünffach fehlgeordnet, dabei besetzen die Zinnatome statistisch die Ecken eines nahezu regulären Pentagondodekaeders. Der Mittelwert der $\text{C}_z\text{-Sn}$ Bindungslängen beträgt 216.2 pm, der Mittelwert der Sn-C_p Bindungen 208.5 pm. Die Struktur wurde bis zu einem R_1 - bzw. wR_2 -Wert von 0.043 bzw. 0.070 verfeinert.

Keywords: Tin; Tetrakis(trimethylstannyl)methane; X-ray diffraction

1. Einleitung

Elementorganische Verbindungen der Zusammensetzung $\text{E}^1(\text{E}^2(\text{CH}_3)_3)_4$ sind mit Elementen der 14. Gruppe in sehr vielen E^1/E^2 -Varianten bekannt und spektroskopisch auch erschöpfend charakterisiert. Über Strukturuntersuchungen dieser kugelsymmetrischen Spezies wird dagegen nur selten berichtet; sie beschränken sich auf die Gas-Elektronenbeugungen an $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$ [1] sowie $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$ [2], denen T_d - bzw. T -Symmetrie [3] zugeordnet wird; außerdem sind das 1:1 THF-Solvat des erstgenannten Silylsilans und Mischkristalle der Form $[\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4] + 2[(\text{THF})_3\text{Li-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]$ mit isolierten Einheiten röntgenstrukturanalytisch erfaßt worden [4].

2. Experimenteller Teil und Ergebnisse

Für die Röntgenstrukturanalyse eines weiteren Vertreters dieser Verbindungsklasse synthetisierten wir Tetrakis(trimethylstannyl)methan gemäß den geringfügig abgewandelten Vorschriften von Dimmel et al.

[5], aus CCl_4 , Li und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in THF, die Reinigung erfolgte durch eine Sublimation bei 120°C und ca. 10^{-3} hPa mit anschließender Umkristallisation aus Chloroform. Diese Prozedur lieferte nicht nur für die Messung geeignete, lösungsmittelfreie sondern auch große, quaderförmige, stark lichtbrechende, luftstabile Einkristalle von mehr als 1 cm Kantenlänge. Den literaturbekannten, verifizierten Kernresonanzdaten (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn [6]) ist nur noch die $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante mit 128 Hz hinzuzufügen. Auch das bandenarme Schwingungsspektrum (IR und Raman) kristalliner wie gelöster Proben ist bereits ausgewertet (allerdings ohne Auflistung der Schwingungsfrequenzen) und für Kraftkonstantenrechnungen genutzt worden ($f(\text{SnC}_3) = 2.15$; $f(\text{CSn}_4) = 1.79 \text{ N cm}^{-1}$ [7]). Unsere zur Kontrolle wiederholten IR- und Ramanmessungen (Lösung in CHCl_3) an dieser Molekülverbindung der idealisierten Symmetrie T_d sowie die Berechnung von Symmetriekraftkonstanten F_{ij} und Symmetrieenergieverteilungen nach einem etwas modifizierten [8] Kopplungsstufenverfahren von Becher und Mattes [9] zeigten, daß nur die totalsymmetrische, im Raman polarisierte CSn_4 -Skelettvibration bei 160 cm^{-1} in ausgeprägter Weise eine Kopplung mit der symmetrischen SnC_3 -Deformationsbewegung bei 141 cm^{-1} eingeht

* Corresponding author.

(Verteilung 63/36.6%), während alle übrigen Gerüstschwingungen ($\nu_{as}CSn_4$ bei 615 cm^{-1} (F_2), $\delta_{as}CSn_4$ bei 95 cm^{-1} (F_2) und δ_sCSn_4 bei 75 cm^{-1} (E)) stets mit Anteilen von ca. 90% als weitestgehend unbeeinflusste, "reine" Bewegungen anzusehen sind. Unsere Symmetriekraftkonstanten F_{ij} der Moden $\nu_{as}CSn_4$ (F_2) und ν_sCSn_4 (A_1) liegen mit 1.89 und 1.95 N cm^{-1} knapp 10% über den Literaturwerten [7].

Alle röntgenographischen Messungen wurden an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$ (Graphitmonochromator, $Mo\ K\alpha$) bei ca. -100°C durchgeführt. Mit der anhand von 30 Reflexen im Bereich von $19^\circ < 2\theta < 27^\circ$ bestimmten Orientierungsmatrix wurden die Intensitätsdaten gesammelt. Weitere Angaben zur Messung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die systematischen Auslöschungen und die Verteilung der E -Werte in den ermittelten Intensitätsdaten wiesen auf die zentrosymmetrische, kubische Raumgruppe $Pa\bar{3}$ hin. Mit direkten Methoden konnten in dieser Raumgruppe die Phasen einiger Reflexe ermittelt werden. Eine Fourier-Synthese mit den erhaltenen Struktur Faktoren wies vier symmetrieunabhängige Maxima der Elektronendichte auf, die fehlgeordneten Zinnatomen zuzuordnen waren. Die Symmetrieeoperationen der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ erzeugen aus diesen Lagen ein nahezu reguläres Pentagondodekaeder mit einer Kantenlänge von ca. 155 pm, dessen 20 Ecken statistisch von den Zinnatomen des Tetrakis(trimethylstannyl)methans besetzt sind (Abb. 1). Das nächst höhere Maximum liegt im Zentrum des Dodekaeders und entspricht dem zentralen Kohlenstoffatom (C_z) der Molekülverbindung. Nach Verfeinerung der Ortskoordinaten und

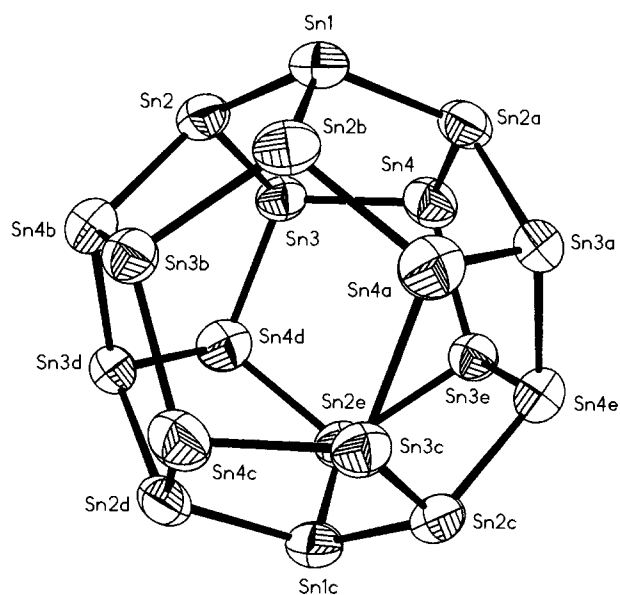


Abb. 1. Polyeder der fehlgeordneten Zinnatome.

isotropen Auslenkungsparameter ließen sich in einer Differenz-Fourier-Synthese weitere Elektronendichte-Maxima lokalisieren, die den gemittelten Lagen der peripheren Methyl-Kohlenstoffatome (C_p) angehören. Diese überkappen die Flächen des Dodekaeders und bilden dessen Komplementärkörper, ein Icosaeder aus. In diesem Stadium ließen sich zwar alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinern, die Ausrichtung und Form der Schwingungsellipsoide für die C_p -Atome war jedoch, wie auch einige ihrer Abstände zu Zinnatomen, physikalisch nicht sinnvoll, weshalb für eine plausible Beschreibung alle C_p -Atome auf fünf

Tabelle 1
Kristalldaten sowie Angaben zur Messung und zur Strukturbestimmung

Formel, Molmasse	$C_{13}H_{36}Sn_4$; 667.18 g mol $^{-1}$
Kristallgestalt und -abmessungen	Quader; $0.4 \times 0.3 \times 0.6\text{ mm}^3$
Kristallsystem; Raumgruppe	Kubisch; $Pa\bar{3}$ (Nr. 205[10])
a	1326.9(1) pm
Volumen	$2336.2(3) \times 10^6\text{ pm}^3$
Z ; d_{R0}	4; 1.897 g cm $^{-3}$
$F(000)$; μ	1256; 4.214 mm $^{-1}$
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$
Abtastmodus und -breite	Wyckoff; 2.0°
Abtastgeschwindigkeit	Variabel; 3.0 bis 29.3° min $^{-1}$ in ω
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-14 \leq h \leq 16$; $-12 \leq k \leq 16$; $-16 \leq l \leq 7$
Gemessene Reflexe	2620
Symmetrieunabhängige Reflexe	770
Meßwerte N_o mit $F_o^2 > -3\sigma(F_o^2)$	769
Anzahl der verfeinerten Parameter N_p	74 (kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix)
$R_1[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$; wR_2^a	0.043; 0.070
N_o/N_p	10.4
Min./max. Differenzelektronendichte	$-0.4/0.23\text{ e \AA}^{-3}$
GOF ^b	1.063

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum (w(F_o^2)^2))^{1/2}$.

^b $GOF = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p))^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$.

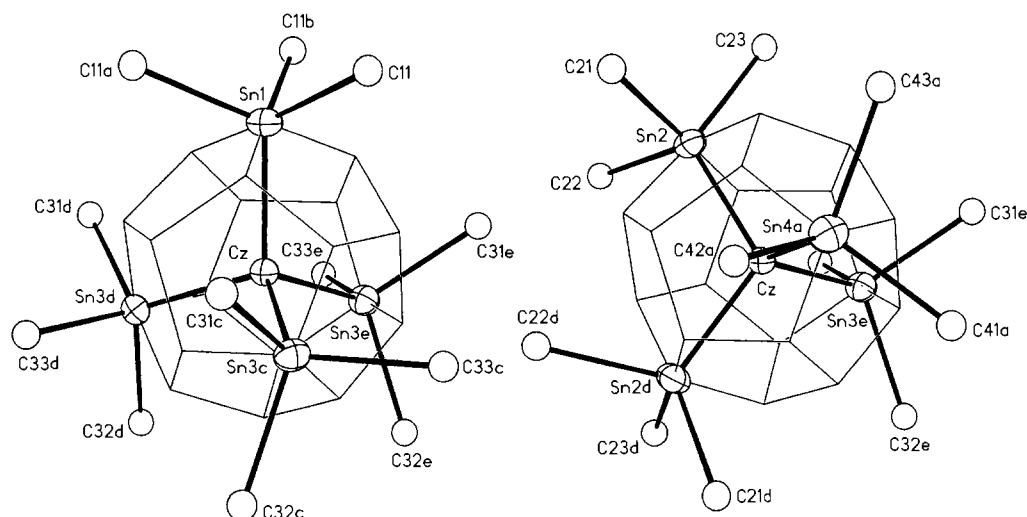


Abb. 2. Alternative Orientierungen von $C(Sn(CH_3)_3)_4$ -Molekülen. Ausgewählte Abstände und Winkel, linkes Beispiel: $Sn1-C_z$ 215.5; $Sn3c-C_z$ 216.7, ebenso $Sn3d-C_z$ und $Sn3e-C_z$; $Sn1-C11$, $Sn1-C11a$ und $Sn1-C11b$ 209.2 pm; $C_z-Sn1-C11$ 113.6°; $C11-Sn1-C11a$ 105.0°; rechtes Beispiel: $Sn2-C_z$ 215.2; $Sn2d-C_z$ 215.2; $Sn4a-C_z$ 217.5; $Sn2-C21$ 208.6; $Sn2-C22$ 209.7; $Sn2-C23$ 208.5 pm; $C_z-Sn2-C22$ 113.3°; $C22-Sn2-C23$ 104.5°.

Lagen gesplittet und unter Berücksichtigung folgender "restraints" [11] verfeinert wurden: (a) gleiche $Sn-C_p$ Abstände (1 pm Standardabweichung); (b) gleiche C_z-Sn-C_p -Winkel; (c) gleiche C_p-Sn-C_p Winkel. Wasserstoffatome wurden nach dem "Reitermodell" auf idealen Positionen berücksichtigt; für weitere Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse sei abschließend auf [12] verwiesen. Abb. 2 veranschaulicht zwei alternative Orientierungen des Moleküls für eines der möglichen Fehlordnungsmodelle.

Der gemittelte Abstand der Zinnatome zum einzigen, von der Fehlordnung nicht betroffenen Zentralatom C_z wurde zu 216.2 pm, die entsprechende $Sn-C$ -Distanz zu den peripheren Methylkohlenstoffatomen C_p zu 208.8 pm bestimmt. Während die $Sn-C_z-Sn$ -Valenzwinkel erwartungsgemäß geringfügig um den Idealwert für ein Tetraeder streuen (109.7°), sind die C_z-Sn-C_p Winkel im Mittel mit 113.9° deutlich stumpfer, als die C_p-Sn-C_p -Winkel mit 104.7°. Diese Unterschiede können ebenso wie die längere Bindung zum Kohlenstoffatom C_z als Folge einer sterischen Überladung am Zentralatom verstanden werden. Es sei aber noch erwähnt, daß die hier ermittelten Molekülparameter auf einem von mehreren möglichen Fehlordnungsmodellen fußen und daher einer Verifizierung durch andere Methoden bedürfen.

Es ist durchaus denkbar, daß auch andere Tetraakis(trimethylelement)-Verbindungen eine ebenso ausgeprägte, wenn auch nicht identische, "hochsymmetrische" Fehlordnung im Kristall aufweisen (s. dazu [4]) und evtl. unternommene Röntgenstrukturanalysen nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten und daher unveröffentlicht blieben.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Sachbeihilfe sowie Herrn Mark Klein von der Witco Corporation (Hanville, USA) für die großzügige Überlassung diverser Methylchlorostannane.

Literatur und Bemerkungen

- [1] L.S. Bartell, F.B. Clippard, Jr., und T.L. Boates, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2436.
- [2] B. Beagley, R.G. Pritchard und J.O. Titiloye, *J. Mol. Struct.*, 176 (1988) 81.
- [3] B. Beagley, R.G. Pritchard und J.O. Titiloye, *J. Mol. Struct.*, 212 (1989) 323.
- [4] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick und D. Stalke, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2694.
- [5] D.R. Dimmel, C.A. Wilkie und P.L. Lamothe, *Org. Mass Spectrom.*, 10 (1975) 18.
- [6] D.W. Hawker und P.R. Wells, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 37.
- [7] C. Stangl, D.K. Breitingering und J. Mink, *J. Mol. Struct.*, 175 (1988) 171.
- [8] B. Kainz, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1989; PC-taugliche Version des Rechenverfahrens [9]: SCHWAN.
- [9] H.J. Becher und R. Mattes, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2449.
- [10] Th. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Bd. A, Space Group Symmetry*, 2. Aufl., Reidel, Dordrecht, 1984.
- [11] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.
- [12] Alle Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401594, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.