

DIE KRISTALLSTRUKTUR VON OCTAMETHYLCYCLOTETRASILAN BEI 87 K

CHRISTOPH KRATKY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz (Österreich)

HANS GEORG SCHUSTER und EDWIN HENGGE*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 16. Dezember 1982)

Summary

The crystal structure of octamethylcyclotetrasilane was determined at 87 K by X-ray diffraction methods: $C_8H_{24}Si_4$, monoclinic, $P2_1/n$, a 7.650(2), b 7.452(1), c 13.320(10) Å, β 103.48(2)°, $Z = 2$, d_x 1.046 g cm⁻³. In the crystal, Si_4Me_8 molecules are located at crystallographic inversion centers, which constrains the Si_4 -ring to be planar.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Octamethylcyclotetrasilan wurde bei 87 K mit Röntgenbeugungsmethoden bestimmt: $C_8H_{24}Si_4$, monoklin, $P2_1/n$, a 7.650(2), b 7.452(1), c 13.320(10) Å, β 103.48(2)°, $Z = 2$, d_x 1.046 g cm⁻³. Die Si_4Me_8 Moleküle sind im Kristall an kristallographischen Inversionszentren lokalisiert, womit der Si_4 -Ring im Kristall planar beobachtet wird.

Cyclotetrasilanderivate sind in geringer Anzahl seit langem bekannt. Bereits 1921 fand Kipping [1] bei der Reaktion von Diphenyldichlorsilan u.a. Octaphenylcyclotetrasilan, die Struktur der Verbindung wurde jedoch erst später richtig erkannt [2]. Kristallstrukturdaten dieser Verbindung wurden kürzlich publiziert [3], es zeigte sich ein gefalteter Ring mit einem Faltungswinkel von 12°.

Strukturdaten liegen auch für 1,2,3,4-Tetra(t-butyl)tetramethylcyclotetrasilan vor. West [4] zeigte, dass für diese Verbindung der ungewöhnlich grosse Faltungswinkel von 36.8° vorliegt.

Dagegen ergaben Untersuchungen von Gaspar an einem Octa(trimethylsilyl)cyclotetrasilan [5] einen planaren Si_4 -Ring. Die unterschiedlichen Faltungswinkel bei den verschiedenen Derivaten legen es nahe, dass im wesentlichen die Liganden für

den unterschiedlichen Faltungswinkel verantwortlich sind. Nach den vorliegenden sporadischen Ergebnissen scheinen grosse sperrige Liganden die Ausbildung eines ebenen Si_4 -Ringes zu begünstigen. Die nur vier *t*-Butylgruppen im 1,2,3,4-Tetra(*t*-butyl)tetramethylcyclotetrasilan erlauben eine starke Faltung, im Phenylderivat wird die Faltung kleiner und ist schliesslich in einem Derivat mit Trimethylsilylgruppen null und der Ring ist eben. Es ist daher von grossem Interesse, die Struktur eines Rings mit kleinen Substituenten zu untersuchen. Da Si_4H_8 bisher unbekannt ist, wäre Octamethylcyclotetrasilan ein geeignetes Derivat. Diese Verbindung war bisher jedoch nur in kleinsten Mengen aus photochemischen Umsetzungen bekannt.

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet des Cyclotetrasilans beschreiben die Synthese und die Eigenschaften von perhalogenierten Cyclotetrasilanderivaten [6]. Aus diesen Verbindungen gelang kürzlich durch Umsatz mit Zinkdimethyl die Synthese des permethylierten Cyclotetrasilans [7]. Dadurch stehen ausreichende Mengen der Verbindung zur Bildung brauchbarer Kristalle zur Verfügung, die für die vorliegende Untersuchung durch Sublimation ($41^\circ\text{C}/0.0015$ Torr) erhalten wurden.

Bestimmung der Kristallstruktur

Infolge der hohen Reaktivität von Octamethylcyclotetrasilan mussten sämtliche im Zuge der Kristallstrukturanalyse nötigen Manipulationen unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit erfolgen. Ein farbloser, ca. $0.35 \times 0.3 \times 0.15$ mm grosser Einkristall wurde in einem Handschuhkasten (Luftfeuchte besser -60°C Taupunkt) von einem grösseren Kristall abgetrennt und mittels Paraffinöl an die Spitze eines Glasfadens geklebt. Der Kristall wurde hierauf am Goniometerkopf eines modifizierten Stoe 4-Kreis Diffraktometers (Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit Monochromator) befestigt und sofort auf -186°C (angezeigte Temperatur) abgekühlt (Nonius Tieftemperatureinrichtung). Die Zelldimensionen ergaben sich durch "least-squares" Anpassung an die Einstellungswinkel von 23 Reflexen, deren Positionen im Zuge einer systematischen Reflexsuche erhalten worden waren. Integrierte Reflexintensitäten wurden für alle Reflexe mit $2\theta \leq 60^\circ$ ($\sin \theta/\lambda \leq 0.704$) mittels Omega-scans (scan-Breite 1.6°) gemessen.

Die Datenreduktion (LP-Korrektur, aber keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 3.6 cm^{-1}) lieferte 1700 als signifikant gewertete Reflexe ($|F_0| > 3\sigma(F_0)$), aus denen sich die Struktur mittels direkter Methoden problemlos bestimmen und in üblicher Weise verfeinern liess [8]. Neben Atompositionen und anisotropen Vibrationstensor-komponenten für Silicium und Kohlenstoff konnten auch sämtliche Wasserstoffatome isotrop verfeinert werden. Die Verfeinerung konvergierte bei einem Güteindex von $R = 0.054$ (1700 Beobachtungen, 103 Parameter Gewichtssystem $w_i = 1/\sigma^2(F_0) + 0.0038F_0^2$). Eine nach Abschluss der Verfeinerung durchgeführte Differenz-Fouriersynthese zeigte Maxima bis ca. 1 eÅ^{-3} , wobei die höchsten Maxima entlang Si-Si und Si-C Bindungen beobachtet wurden.

Diskussion der Kristallstruktur

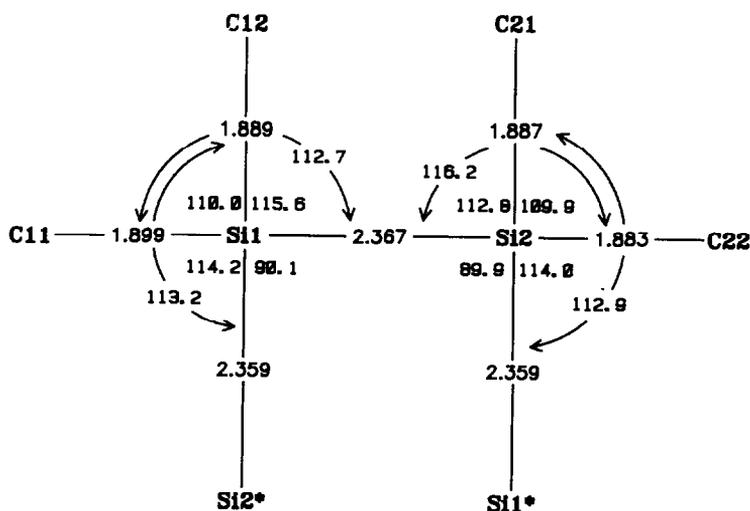
Tabelle 1 gibt die Atomkoordinaten sowie äquivalente (C und Si) bzw. isotrope (H) Vibrationstensor-komponenten mit ihren respektiven Standardabweichungen. Intramolekulare Bindungsabstände und -winkel zwischen Nicht-Wasserstoffatomen sind in Fig. 1 abgebildet, Fig. 2 zeigt eine Ortep-Zeichnung eines Moleküls mit den

TABELLE I

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE LIBRATIONSTENSORKOMPONENTEN

($\times 10^4$, U -Werte in \AA^2). Standardabweichungen in Klammern. Si und C Atome wurden anisotrop verfeinert; die angegebenen äquivalenten isotropen U_{eq} Werte wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-\{8\pi^2 \times u \times \sin^2\theta / \lambda^2\})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U bzw. U_{eq}
Si(1)	8822(1)	1907(1)	9859(1)	157(3)
C(11)	7288(3)	2677(4)	8599(2)	239(12)
H(1)-C(11)	7443(52)	1830(54)	8085(31)	335(94)
H(2)-C(11)	7704(43)	3758(44)	8387(25)	178(72)
H(3)-C(11)	6251(52)	2838(48)	8672(29)	254(83)
C(12)	8789(3)	3598(4)	10910(2)	207(11)
H(1)-C(12)	9498(64)	3229(63)	11484(37)	475(118)
H(2)-C(12)	7654(53)	3698(50)	11009(28)	306(89)
H(3)-C(12)	9163(71)	4640(75)	10709(42)	666(147)
Si(2)	11709(1)	1059(1)	9668(1)	165(3)
C(21)	11945(4)	1245(4)	8293(2)	258(12)
H(1)-C(21)	11002(50)	689(49)	7774(28)	259(83)
H(2)-C(21)	13134(65)	640(66)	8253(36)	555(123)
H(3)-C(21)	11887(62)	2399(67)	8134(36)	511(129)
C(22)	13675(3)	2177(4)	10566(2)	265(13)
H(1)-C(22)	13485(54)	2246(56)	11263(35)	379(101)
H(2)-C(22)	13670(65)	3214(70)	10516(38)	502(121)
H(3)-C(22)	14653(58)	1558(56)	10490(33)	425(104)

Fig. 1. Bindungsabstände und -winkel in der Kristallstruktur von Si_4Me_8 .

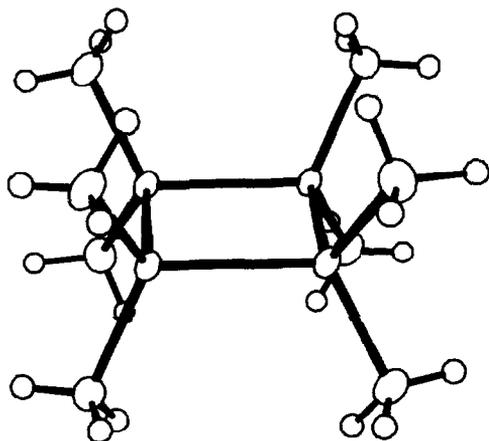


Fig. 2. Projektion eines Moleküls von Si_4Me_8 . Für C und Si wurden die Librationsellipsoide durch ihre 50% Umhüllende dargestellt. Wasserstoffatome sind willkürlich als Kugeln mit Radius 0.1 Å gezeichnet.

beobachteten anisotropen Vibrationstensorskomponenten (50% Wahrscheinlichkeit) für Si und C. Ein stereoskopisches Packungsdiagramm findet sich in Fig. 3.

Es ist evident, dass die vorliegende Kristallstruktur infolge der günstigen Messbedingungen (Tiefemperatur, gutes Verhältnis Observable zu Parameter) als sehr genau bezeichnet werden kann. Dies manifestiert sich in kleinen Standardabweichungen (Bindungslängen: Si-Si, $\sigma \sim 0.001$ Å; Si-C, $\sigma \sim 0.002$ – 0.003 Å; C-H, $\sigma \sim 0.03$ – 0.05 Å) sowie im Umstand, dass sämtliche Wasserstoffatome problemlos verfeinert werden konnten. Die hierbei beobachteten C-H Bindungslängen liegen zwischen 0.78 und 1.02 Å (Mittelwert 0.91 Å) und zeigen somit die bei der Verfeinerung von Röntgenintensitäten erwartete "Verkürzung" zufolge der Deformation der Wasserstoff-Elektronendichte. Sowohl die endocyclischen Si-Si Bindungen als auch die exocyclischen Si-C Bindungen sind, gegenüber ungespannten Systemen, um einige hundertstel Ångström verlängert.

Das herausstehende Merkmal der Kristallstruktur von Si_4Me_8 ist die Planarität des permethylierten Vierringes. Die Planarität ist bereits durch die Wahl der Raumgruppe vorgegeben, indem das Molekül auf einem kristallographischen In-

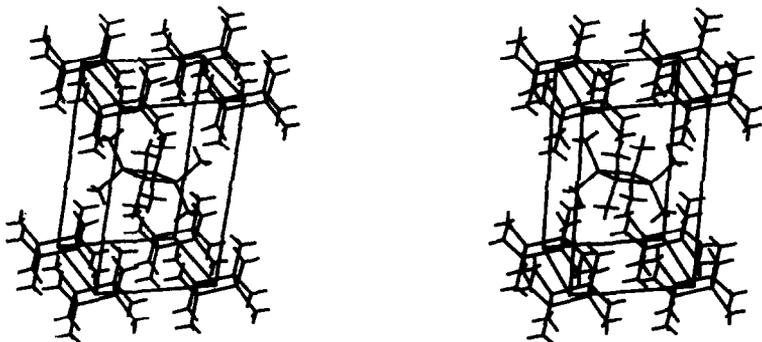


Fig. 3. Stereoskopisches Packungsdiagramm der Kristallstruktur von Si_4Me_8 .

versionszentrum lokalisiert ist. Dies ist im Hinblick auf die bisher bekannten Kristallstrukturen von Cyclotetrasilanen sicherlich überraschend und es ist zu prüfen, ob die im Kristall beobachtete Planarität das Resultat von Fehlordnung ist, indem zwei oder mehrere nicht-planare Konformere statistisch verteilt vorliegen. Im vorliegenden Fall ist diese Möglichkeit im Hinblick auf die Messtemperatur, auf Grösse und Form der Librationsellipsoide (Fig. 2) und auf das gute Konvergenzverhalten bei der Verfeinerung wohl weitgehend auszuschliessen.

Die anfängliche Vermutung, dass planare Strukturen beim Si_4 -Ring nur dann auftreten, wenn grössere Gruppen am Silicium eine solche ebene Anordnung erzwingen, kann somit nicht aufrecht erhalten werden. Andererseits bleibt die Frage unbeantwortet, welche Rolle die im Kristall herrschenden Packungskräfte für die ebene Struktur spielen und es ist somit von Interesse, ob in der Gasphase ebenfalls eine ebene Struktur vorliegt. Geplante Elektronenbeugungsuntersuchungen an Si_4Me_8 und Strukturuntersuchungen an halogenierten Si_4 -Ringsystemen sollen Klarheit in dieser Richtung schaffen.

Literatur

- 1 F.S. Kipping und J.E. Sands, *J. Chem. Soc.*, 119 (1921) 830.
- 2 A.W.P. Jarvie, H.S. Winkler, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1921.
- 3 L. Parkanyi, K. Sasvari und J. Barta, *Acta Cryst.*, (1978) 883/7.
- 4 C.J. Hurt, J.C. Calabrese und R. West, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 273.
- 5 Y. Cheu, P.P. Gaspar, St.R. Lefetow, E. Arnold und J. Clardy, *Organometallics*, 1 (1982) 1410.
- 6 E. Hengge und D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 163.
- 7 E. Hengge, H.G. Schuster und W. Peter, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) C45.
- 8 Verwendete Computerprogramme: XRAY (G.M. Stewart, Univ. of Maryland, USA), SHELX (G.M. Sheldrick, Univ. of Cambridge, England), MULTAN (P. Main, Univ. of York, England), PLUTO (S. Motherwell, Univ. of Cambridge, England).