

Einkristallstrukturanalyse von *Bis*(trimethylsilyl)peroxid

D. Königstein und M. Jansen*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, D-53121 Bonn, Germany

Zusammenfassung. *Bis*(trimethylsilyl)peroxid wurde aus Trimethylchlorsilan, Wasserstoffperoxid und 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan dargestellt. Ein Einkristall wurde *in situ* auf einem Vierkreisdiffraktometer gezüchtet und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert ($T = 193(2)$ K, 2522 Reflexe, $P2_1/c$; $a = 606.7(1)$ pm, $b = 1098.5(1)$ pm, $c = 858.2(1)$ pm, $\beta = 101.88(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.045$). Die Konformation des Moleküls im Kristall ist durch C–H \cdots O-Brücken bestimmt.

Crystal Structure of *Bis*(trimethylsilyl)peroxide

Summary. *Bis*(trimethylsilyl)peroxide has been prepared from trimethylchlorosilane, hydrogen peroxide, and 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane. Crystal growth was achieved *in situ* on a diffractometer and characterized by crystal structure analysis ($T = 193(2)$ K, 2522 reflections, $P2_1/c$; $a = 606.7(1)$ pm, $b = 1098.5(1)$ pm, $c = 858.2(1)$ pm, $\beta = 101.88(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.045$). The molecule's conformation in the crystalline solid is determined by C–H \cdots O-bridges.

Keywords. Crystal structure; Silylperoxide; Crystal growth.

Einleitung

Die besonderen Einsatzmöglichkeiten von Silylperoxiden in der Synthese liegen in ihrer Fähigkeit der Monosauerstoffübertragung [1]; sie sind somit effektive Reagenzien für Oxidationsreaktionen. Am verbreitetsten wird *Bis*(trimethylsilyl)peroxid als selektives Oxidationsmittel und Sauerstoffdonor eingesetzt [2, 3]. Die Strukturaufklärung dieser Verbindung in der Gasphase [4] wies Diskrepanzen zur theoretischen Berechnung auf. Weitere zuverlässige experimentelle Daten zur Molekülstruktur wurden von einer Einkristallstrukturanalyse erwartet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von *Bis*(trimethylsilyl)peroxid gelingt wie von *Cookson et al.* [5] beschrieben aus Trimethylchlorsilan, Wasserstoffperoxid und 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan. Das flüssige Produkt wurde zweimal destilliert und die Kristallzucht *in situ* innerhalb 72 h bei 243 K auf einem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt [6].

Es wurden 2522 Reflexe bei 193 K gemessen, von denen 778 unabhängige Reflexe für 74 Parameter zur Strukturlösung [7] und -verfeinerung [8] dienten. Die

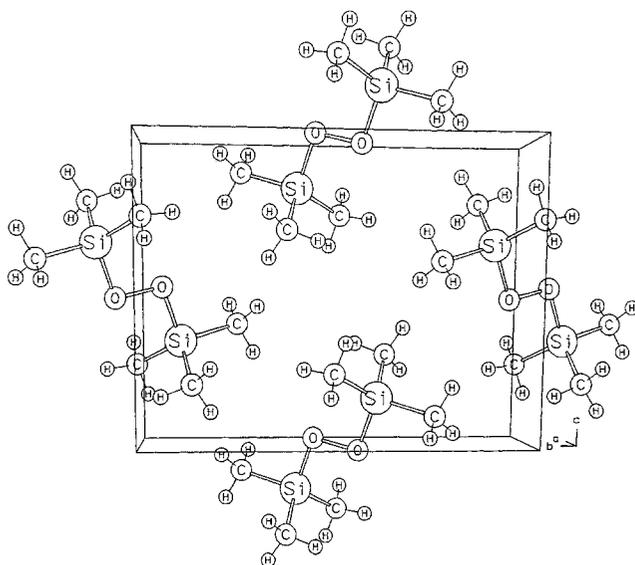


Abb. 1. Elementarzelle von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$

Tabelle 1. Kristallographische Daten zur Struktur von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}_2$
Meßtemperatur	193(2) K
Kristallbeschreibung	farblos, transparent
Strahlung, Monochromator	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.069$ pm), Graphit
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.27$ mm^{-1}
<i>hkl</i> -Bereich	$-1 \leq h \leq 6$ $-12 \leq k \leq 12$ $-9 \leq l \leq 9$
Max. 2θ	46.06
Meßmethode	$\omega/2\theta$ -Scans
Meßzeit/Reflex	120 s
Gemessene Reflexe	2522
Symmetrieunabh. Reflexe	778
Zahl der Parameter	74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; <i>Z</i>	$\text{P}2_1/c$ (14); 2
Zelldimension	
<i>a</i>	606.7(1) pm
<i>b</i>	1098.5(1) pm
<i>c</i>	858.2(1) pm
β	101.88(2)°
Volumen	$559.8(1) \times 10^6$ pm ³
Berechnete Dichte	1.058 g/cm ³
<i>f</i> (000)	196
<i>R</i> (int)	0.0690
<i>R</i> (σ)	0.0540
<i>R</i> 1	0.0454
<i>wR</i> 2	0.1390
Goodness-of-Fit	1.244

Tabelle 2. Bindungsabstände (pm)

Si1	O1	167.7(3)
Si1	C1	183.4(5)
Si1	C3	184.7(4)
Si1	C2	184.7(5)
O1	O1	149.6(5)
O1	Si1	167.7(3)
C1	H11	99(5)
C1	H12	94(6)
C1	H13	90(6)
C2	H21	99(6)
C2	H22	85(6)
C2	H23	86(6)
C3	H31	92(6)
C3	H32	95(6)
C3	H33	86(5)

Tabelle 3. Bindungswinkel (°)

O1	Si1	C1	110.7(2)
O1	Si1	C3	101.7(2)
C1	Si1	C3	112.0(2)
O1	Si1	C2	109.8(2)
C1	Si1	C2	110.6(2)
C3	Si1	C2	111.8(2)
O1	O1	Si1	104.3(2)
Si1	C1	H11	115(3)
Si1	C1	H12	106(3)
H11	C1	H12	110(4)
Si1	C1	H13	110(4)
H11	C1	H13	107(4)
H12	C1	H13	109(5)
Si1	C2	H21	112(3)
Si1	C2	H22	109(4)
H21	C2	H22	114(5)
Si1	C2	H23	110(4)
H21	C2	H23	110(5)
H22	C2	H23	101(5)
Si1	C3	H31	112(3)
Si1	C3	H32	113(3)
H31	C3	H32	104(5)
Si1	C3	H33	113(4)
H31	C3	H33	115(5)
H32	C3	H33	97(5)

Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 1 zeigt die Elementarzelle). Mittels Differenz-Fouriersynthese wurden die Wasserstoffatome lokalisiert und isotrop verfeinert. Der $R1$ -Wert liegt bei 0.045 ($wR2 = 0.139$). Tabelle 1 zeigt die kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse.

Das Molekül besitzt die Lagesymmetrie C_{2h} . Die ermittelten Bindungslängen von Si–O = 167.7(3) pm, O–O = 149.6(5) pm und Si–C = 183.4(5)–184.7(5) pm sowie die Bindungswinkel von O–Si–C = 101–110°, C–Si–C = 110–112° und Si–C–H = 106–115° (Tabellen 2 und 3) entsprechen den erwarteten Werten für Siliciumperoxide [9, 10]. Die C–H-Abstände mit 85–99 pm erscheinen verkürzt, wie dies häufig bei Röntgenbeugungsuntersuchungen beobachtet wird, in deren Verlauf auf Elektronendichtemaxima und nicht auf den Kernort (wie bei der Neutronenbeugung) verfeinert wird. Einen O–O-Abstand von 149(±1) pm ermittelten auch schon *Käss et al.* [4] mittels Elektronenbeugung in der Gasphase, jedoch weicht der dabei gefundene Torsionswinkel für Si–O–O–Si mit 143° erheblich von allen in Einkristallstrukturen gefundenen Werten von 180° ab. Theoretische Berechnungen für ein isoliertes Molekül [4] zeigen ebenfalls das energetische Minimum bei einem Torsionswinkel von 180°. Bisher gibt es keine zufriedenstellende Erklärung für diese Diskrepanz.

Die Titelverbindung weist damit nicht die an sich für Peroxide energetisch günstigere *gauche*-Konformation auf, sondern mit einem Torsionswinkel von 180° eine *trans*-Anordnung. Die Fixierung der gestaffelten Konformation von *Bis*(trimethylsilyl)peroxid wird offensichtlich durch intramolekulare C–H...O-Brücken bewirkt (Tabelle 4 und Abbildung 2).

Generell wird bei C–H...O-Abständen bis 330 pm und C–H...O-Winkeln ab 22° die Wirksamkeit von intramolekularen Wechselwirkungen unterstellt [11, 12]. *Alig et al.* [13] diskutieren in einzelnen Fällen sogar Abstände bis zu 500 pm.

Die Wasserstoffbrücken C3–H33...O1 beziehungsweise C3–H32...O1 weisen einen beachtlich kurzen Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand von 284 und 288 pm auf.

Tabelle 4. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von C–H...O

Atome	Abstand (pm)	Atom	Winkel (°)
O1	C3		273.2(4)
O1	C2		287.5(3)
O1	C1		288.4(5)
O1'	C2		312.2(3)
O1'	C1		315.0(3)
O1	H32	C3	284(4) 64(4)
O1	H33	C3	288(3) 69(2)
O1	H23	C2	298(5) 75(3)
O1	H12	C1	299(5) 58(3)
O1	H13	C1	304(3) 84(4)
O1'	H13	C1	286(5) 164(5)
O1'	H21	C2	299(4) 161(4)

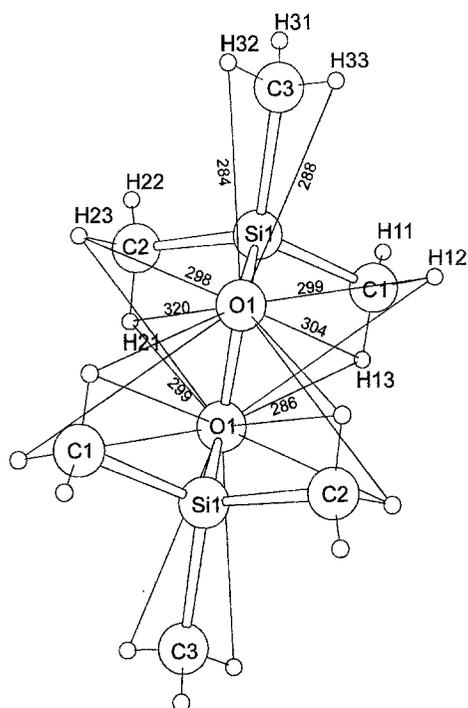


Abb. 2. Molekülstruktur von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$

Nur geringfügig längere Abstände treten bei $\text{C}2\text{-H}23\cdots\text{O}1$, $\text{C}1\text{-H}12\cdots\text{O}1$, $\text{C}1\text{-H}13\cdots\text{O}1$, sowie $\text{C}1\text{-H}13\cdots\text{O}1'$ und $\text{C}2\text{-H}21\cdots\text{O}1'$ mit Werten bis 304 pm auf.

Die entsprechenden intramolekularen Winkel zwischen $\text{C-H}\cdots\text{O}$ liegen in einem Bereich von 64 bis 85° und zwischen $\text{C-H}\cdots\text{O}'$ bei ungefähr $162(\pm 2)^\circ$.

Ein Vergleich mit zuvor synthetisierten einkristallinen Siliciumperoxiden [9, 10] erscheint in diesem Zusammenhang unangebracht, da hier stets Phenylgruppen vorhanden sind, über deren π -Elektronen zusätzliche Wechselwirkungen möglich sind. Auffällig ist des weiteren der kleine O-O-Si -Winkel von 104° . Bei einer vergleichenden Betrachtung von Winkeln am Brückensauerstoff bei Disilicaten und Disiloxanen treten, je nach Anordnung der $\text{Si}(\text{O})_4$ -Tetraeder, Werte mit einem Häufigkeitsmaximum bei ungefähr 140° auf (gestaffelt: $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 150° , ekliptisch: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 180° [14], Hexamethyldisiloxan 148° [15]). Diese Tatsache bestätigt die Auffassung, daß die Silicium-Silicium-Abstoßung (Oxidationsstufe +4 von Silicium) einen weiteren strukturbestimmenden Faktor darstellt.

Experimentelles

Die Titelverbindung wurde nach *Cookson et al.* [5] hergestellt und zweimal bei $27^\circ\text{C}/32\text{mbar}$ destilliert. Ein Teil des Produktes wurde bei 15 mbar ungefähr 8 mm hoch in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0.1\text{ mm}$) einkondensiert und vorsichtig eingeschmolzen.

Die Einkristallzucht erfolgte aus der Schmelze mittels Rotlichtlampe und beweglichem Spiegel (Mechoptronic) über einen Bereich von 10 mm bei 243 K im Kaltgasstrom eines für tiefe Temperaturen ausgerüsteten Diffraktometers (Enraf-Nonius CAD4). Die Lampenleistung wurde so eingestellt, daß die Substanz gerade aufgeschmolzen wurde. Bei einem Spiegelvortrieb von 20 mm/h wurde der Kristall über einen Zeitraum von 72 Stunden gezüchtet.

Tabelle 5. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$

Atom	x	y	z	U_{iso} [10^4 pm^2]
Si1	0.3841(2)	0.39768(9)	0.1581(1)	0.0327(5)
O1	0.5668(6)	0.5573(3)	0.0184(3)	0.056(1)
C1	0.2184(8)	0.5122(4)	0.2390(6)	0.052(1)
H11	0.184(8)	0.492(5)	0.344(6)	0.078
H12	0.08(1)	0.522(5)	0.163(7)	0.078
H13	0.29(1)	0.584(5)	0.250(6)	0.078
C2	0.6541(8)	0.3694(5)	0.2981(7)	0.052(1)
H21	0.731(9)	0.446(5)	0.337(6)	0.078
H22	0.632(9)	0.322(5)	0.371(7)	0.078
H23	0.74(9)	0.326(5)	0.253(7)	0.078
C3	0.224(9)	0.2555(4)	0.1037(6)	0.049(1)
H31	0.203(9)	0.213(5)	0.191(7)	0.074
H32	0.298(9)	0.200(5)	0.047(7)	0.074
H33	0.104(9)	0.266(5)	0.031(7)	0.074

Tabelle 6. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (10^4 pm^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{13}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0384(7)	0.0329(7)	0.0283(7)	0.0018(4)	0.0106(4)	-0.0065(5)
O1	0.088(2)	0.051(2)	0.034(2)	-0.005(1)	0.019(2)	-0.040(2)
C1	0.049(3)	0.046(3)	0.063(3)	-0.005(2)	0.016(2)	-0.002(2)
C2	0.042(3)	0.051(3)	0.062(3)	0.012(2)	0.009(2)	0.002(2)
C3	0.063(3)	0.045(3)	0.042(3)	-0.003(2)	0.015(2)	-0.019(2)

Die Datensammlung erfolgte anschließend bei 193 K. Tabelle 1 faßt die kristallographischen Daten und Details der Datensammlung zusammen. Die Struktur konnte durch Anwendung direkter Methoden [7] gelöst und anschließend verfeinert werden [8]. Tabellen 5 und 6 enthalten die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter. Die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 2–4 wiedergegeben.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76433 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Adam W, Bialas J, Hadjiarapoglou L (1991) *Chem Ber* **124**: 2377
 [2] Wozniak L, Kowalski J, Chojnowski J (1985) *Tetrahedron Lett* **26**: 4965

- [3] Kowalski J, Wozniak L, Chojnowski J (1987) Phosphorus and Sulfur **30**: 125
- [4] Käss D, Oberhammer H, Brandes D, Blaschette A (1977) J Molec Struct **40**: 65
- [5] Cookson PG, Davies AG, Fazal N (1975) J Organomet Chem **99**: C31
- [6] Brodella D, Mootz D, Boese R, Osswald W (1985) J Appl Cryst **18**: 3
- [7] Sheldrick GM (1986) Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen SHELXS-86, Göttingen
- [8] Sheldrick GM (1993) Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen SHELXL-93, Göttingen
- [9] Shklover VE, Ganyushkin AV, Yablokov VA, Struchkov Yu T (1979) Cryst Struct Comm **8**: 869
- [10] Shklover VE, Struchkov Yu T, Ganyushkin AV (1985) Zh Strukt Khim **26**: 306
- [11] Sutor DJ (1963) J Chem Soc **1**: 1105
- [12] Taylor R, Kennard O (1982) J Am Chem Soc **104**: 5063
- [13] Alig H, Lösel J, Trömel M (1994) Z Krist **209**: 18
- [14] Greenwood NN, Earnshaw A (1988) Chemie der Elemente. VCH Weinheim, p 444
- [15] Chernega AN, Antipin M Yu, Struchkov Yu T, Nikson JF (1993) Ukr Khim Zh **59**: 196

Received July 30, 1996. Accepted August 5, 1996