

Strukturchemie von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums. Das Bis(ethylendioxy)methylsilan-Anion

Structural Studies of Pentacoordinate Silicon. The Bis(ethylenedioxy)methylsilane Anion

Dietmar Schomburg*

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **37b**, 195–197 (1982); eingegangen am 18. September 1981

Molecular Structure, Spirocyclic Pentacoordinate Silicon

Hexamethylendiammonium-bis(ethylenedioxy)methylsilane crystallizes in the hexagonal space group $P6_122$, $Z = 6$ with $a = 11.902(1)$, $c = 30.148(4)$ Å. The structure was refined to $R = 0.041$ using 2281 independent reflections. The geometry around the pentacoordinate silicon atom is between a trigonal bipyramidal and a square pyramid. $O_{eq}-Si-O_{eq}$ 136.0(1)°, $O_{ax}-Si-O_{ax}$ 161.7(1)°. The $Si-O$ bond lengths are 1.749(2) and 1.769(2) Å, the $Si-O_{eq}$ 1.711(2) and 1.735(2) Å, $Si-C_{eq}$ 1.876(3) Å. The compound forms strong $N-H \cdots O$ hydrogen bonds between cation and anion. The cation lies on a crystallographic twofold axis.

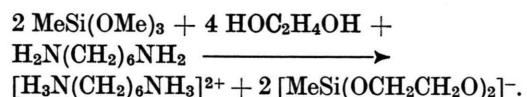
Einleitung

Bimolekulare nukleophile Substitutionen am Siliciumatom verlaufen im allgemeinen stereospezifisch unter Inversion oder Retention der Konfiguration des Zentralatoms. Bei der Diskussion der Reaktionsmechanismen wird meist ein Übergangszustand mit pentakoordiniertem Silicium in trigonalbipyramidaler Struktur angenommen [1]. Die Existenz stabiler Verbindungen mit λ^5 -Si erlaubt es, genauere Informationen über die Struktur dieser Verbindungen, die als Modellverbindungen für den Übergangszustand angesehen werden können, zu bekommen.

Abgesehen von einer Reihe von Strukturuntersuchungen an Silatranen [2] enthält die Literatur nur wenig Information insbesondere über die Struktur der mit den Phosphoranen isoelektronischen anionischen Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums (SiF_5^- Analoga) [3–5]. Da bei spirocyclischen Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors bei einigen Verbindungen eine quadratischpyramidal Geometrie am Zentralatom gefunden wurde [6], erscheint es wünschenswert, zu untersuchen, ob auch am Siliciumatom eine solche Geometrie beziehungsweise Verzerrungen der trigonalbipyramidalen Geometrie in Richtung auf eine quadratische Pyramide möglich sind.

Nach der von Frye [7] beschriebenen Methode wurde ein λ^5 -Si-Spirosilicat dargestellt (siehe Re-

aktionsschema) und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.



Experimenteller Teil

(1) kristallisiert hexagonal, Raumgruppe $P6_122$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 11,902(1)$, $c = 30,148(4)$ Å, $Z = 6$, $D_{\text{r}} = 1,198$ g/cm³. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Typ STADI 4) im θ - 2θ -Betrieb unter Verwendung von $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069$ Å) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug 3°/min im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$.

Bei der Datenreduktion wurden die üblichen Korrekturen mit Ausnahme der Absorptionskorrektur (μ für $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung 1,44 cm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1977 der gemessenen 2281 symmetrieunabhängigen Reflexe ($I \geq 1,25 \sigma(I)$) verwendet. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Das Kation hat kristallographische C_2 -Symmetrie. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem Zuverlässigkeitssfaktor von $R = 0,041$. Die Positionsparameter der Wasserstoffatome sowie ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden frei verfeinert. Die anderen Atome bekamen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine Elektronendichtemaxima über 0,34 e/Å³.

Ergebnisse und Diskussion

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. I mit der in der Abbildung verwendeten Numerierung

* Sonderdruckanforderungen an Dr. D. Schomburg.
0340-5087/82/0200-0195/\$ 01.00/0

Tab. I. Bindungslängen (Å) und -winkel (°).

O(1)-Si	1,769(2)	O(3)-Si	1,711(2)
O(2)-Si	1,749(2)	O(4)-Si	1,735(2)
C(5)-Si	1,876(3)	C(1)-O(1)	1,415(4)
C(2)-C(1)	1,503(5)	O(3)-C(2)	1,419(4)
C(3)-O(2)	1,424(4)	C(4)-C(3)	1,491(5)
O(4)-C(4)	1,434(3)	C(11)-N	1,489(3)
C(12)-C(11)	1,499(4)	C(13)-C(12)	1,531(4)
C(13)-C(13)	1,520(6)		
O(3)-Si-O(1)	88,3(1)	O(2)-Si-O(1)	161,7(1)
O(2)-Si-O(3)	86,5(1)	O(4)-Si-O(1)	83,7(1)
O(4)-Si-O(3)	136,0(1)	O(4)-Si-O(2)	87,9(1)
C(5)-Si-O(1)	99,6(1)	C(5)-Si-O(3)	112,8(2)
C(5)-Si-O(2)	98,6(2)	C(5)-Si-O(4)	111,1(2)
C(1)-O(1)-Si	111,2(2)	C(2)-C(1)-O(1)	105,8(3)
O(3)-C(2)-C(1)	107,2(3)	C(2)-O(3)-Si	115,6(2)
C(3)-O(2)-Si	110,6(2)	C(4)-C(3)-O(2)	105,1(3)
O(4)-C(4)-C(3)	106,0(3)	C(4)-O(4)-Si	114,6(2)
C(12)-C(11)-N	113,0(2)	C(13)-C(12)-C(11)	111,5(2)

wiedergegeben. Die Atomkoordinaten sind in Tab. II aufgelistet*.

Tab. II. Atomkoordinaten.

	x/a	y/b	z/c
Si	0,5724(1)	0,9706(1)	0,3573(0)
O(1)	0,6626(2)	1,1071(2)	0,3227(1)
C(1)	0,7911(3)	1,1844(3)	0,3384(1)
C(2)	0,8297(3)	1,0909(4)	0,3566(1)
O(3)	0,7158(2)	0,9826(2)	0,3735(1)
O(2)	0,4972(2)	0,8124(2)	0,3782(1)
C(3)	0,3680(3)	0,7388(3)	0,3618(1)
C(4)	0,3766(3)	0,7746(3)	0,3140(1)
O(4)	0,4710(2)	0,9100(2)	0,3115(1)
C(5)	0,5085(5)	1,0430(4)	0,3985(1)
N	0,3804(2)	1,0578(2)	0,2658(1)
C(11)	0,2361(3)	0,9795(3)	0,2659(1)
C(12)	0,1795(3)	0,9485(3)	0,3117(1)
C(13)	0,0310(3)	0,8731(3)	0,3105(1)

Die Geometrie am pentakoordinierten Silicium kann mit gleichem Recht als stark verzerrte trigonale Bipyramide mit der Methylgruppe in äquatorialer Position oder als stark verzerrte quadratische Pyramide mit der Methylgruppe in apikaler Position bezeichnet werden. Die beiden fünfgliedrigen Ringe nehmen axial-äquatoriale Positionen der trigonalen Bipyramide beziehungsweise dibasale Positionen der quadratischen Pyramide ein.

Der Winkel zwischen den Bindungen zu den axialen Sauerstoffatomen ist von ideal 180° auf 161,7° verkleinert, während der Bindungswinkel

O_{eq}-Si-O_{eq} von 120° bei der idealen trigonalen Bipyramide (TBP) auf 136,0° vergrößert ist (vgl. beide Werte ca. 151° bei der quadratischen Pyramide (SP)). Der Unterschied zwischen diesen beiden Winkeln, dessen Abweichung von 60° (TBP) (SP: 0°) als Maß für die Abweichung der Struktur von der TBP genommen werden kann, ist in **1** 25,7°.

Ebenso ist der Unterschied zwischen den „axialen“ und „äquatorialen“ Bindungslängen (Mittelwert 1,0% der Bindungslänge) deutlich geringer als zum Beispiel bei dem eindeutig trigonal bipyramidalen Anion [PhSiF₄]⁻⁵ (4,2%).

Die bisher veröffentlichten Strukturuntersuchungen von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums zeigen eine nur wenig verzerrte trigonal-bipyramidalen Geometrie am Zentralatom. So wird auch bei Substitutionsreaktionen am λ^4 -Si ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand angenommen [1]. In den letzten Jahren wurden dagegen bei spirocyclischen Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors in manchen Fällen quadratisch-pyramidalen Strukturen gefunden [6]. Eine genaue Analyse der Geometrie einer Reihe von Verbindungen zeigte, daß die Umwandlung TBP-SP durch verschiedene Festkörperstrukturen fast lückenlos reproduziert werden kann [8]. Bei Spirophosphorananen, die ungesättigte fünfgliedrige Ringe enthalten,

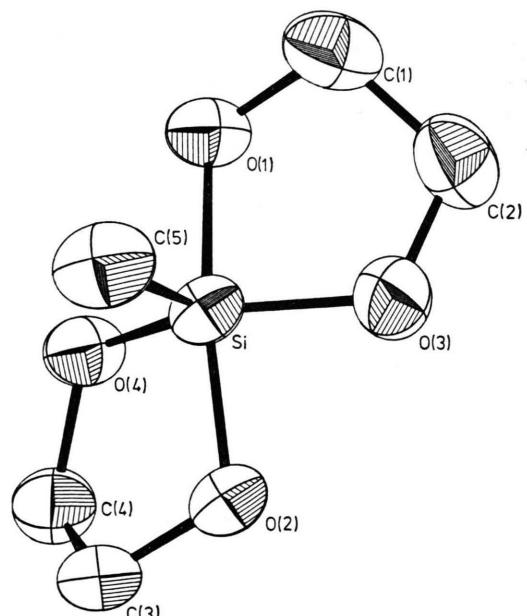


Abb. 1. Struktur des Bis(ethylendioxy)methylsilan-Anions.

* Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Wasserstoffkoordinaten sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50133, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

werden im allgemeinen eher quadratisch-pyramidal Strukturen gefunden, während gesättigte Verbindungen eher trigonal-bipyramidal Strukturen aufweisen. So beträgt der Verzerrungsgrad [9] bei $\text{PhP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2$ 72% [10], bei Adamantyl- $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2$ 73% [11], dagegen bei $\text{MeOP}(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{OC}(\text{CN})(\text{Ph})\text{C}(\text{CN})(\text{Ph})\text{O})$ nur 8% [12].

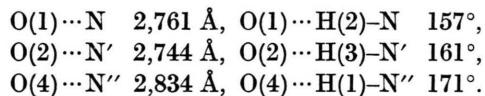
Die Struktur des λ^5 -Si-Spirosilicats

$[\text{PhSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^-$ weist ebenfalls eine $\text{C}2\text{v}$ -Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Geometrie in Richtung auf eine quadratische Pyramide auf, der Verzerrungsgrad [9] (29%) ist hier aber deutlich geringer als bei der isoelektronischen Phosphorverbindung [3]. So war auch der Unterschied zwischen axialen und äquatorialen Bindungslängen in der Siliciumverbindung (6%) deutlich größer als bei der Phosphorverbindung (2%).

Dagegen weist das hier beschriebene λ^5 -Si-Spirosilicat, wie schon angedeutet, einen bei weitem größeren Verzerrungsgrad auf (52%). Bei den wenigen zur Verfügung stehenden Daten ist aber noch ungeklärt, ob die hier beobachtete Tрендumkehr, die sich darin ausdrückt, daß im Gegensatz zu Phosphoranen das gesättigte Spirosilicat stärker in Richtung auf eine quadratisch pyramidalen Geometrie verzerrt ist, grundsätzlicher Natur ist.

Insbesondere ist die Rolle intermolekularer Wechselwirkungen schwer abzuschätzen. Die Unterschiede zwischen äquivalenten Bindungslängen – so beträgt der Unterschied zwischen den Bindungslängen des Siliciums zu den axial stehenden Sauerstoffatomen das Zehnfache, zu den äquatorial stehenden das Zwölffache der geschätzten Standardabweichungen – weisen auf die Bedeutung intermolekularer Wechselwirkungen hin. Die stärksten

stellen zweifellos die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anion und Kation dar. Das Anion bildet $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu drei verschiedenen benachbarten Kationen:



Ein Vergleich mit der normalen Länge einer $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindung ($2,93 \pm 0,11 \text{ \AA}$ [13]) verdeutlicht die Stärke dieser Bindungen.

Während der Unterschied in den Silicium-Kohlenstoff-Bindungslängen zwischen tetra- und pentakoordiniertem Silicium gering ist (vgl. den Wert von 1,876 Å in **1** z.B. mit 1,851 Å in $(\text{Me}_3\text{SiN})_3\text{S}$ [14]), sind auch die Bindungen des Siliciumatoms zu den äquatorial stehenden Sauerstoffatomen signifikant länger als äquivalente Bindungen in tetraedrischen Verbindungen, zum Beispiel in dem gut vergleichbaren Spirosilicat $\text{Si}(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_2$ ($\text{Si}-\text{O}$ 1,625 Å) [15]. Während der Einbau des Siliciumatoms in die fünfgliedrigen Ringe bei diesem λ^4 -Silicat zu starken Spannungen führt, die an dem stark verkleinerten $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ -Winkel von $98,6^\circ$ (ideal $109,5^\circ$) und den sehr langen C-O-Bindungslängen von 1,476 Å deutlich werden, geschieht dieser Einbau bei **1** relativ spannungsfrei ($\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 87,9 und $88,5^\circ$, ideal 90° , $\text{C}-\text{O}$ 1,415–1,434 Å). Das dürfte ein wichtiger Faktor bei der Stabilisierung des pentakoordinierten Siliciums in diesen Spirosilicaten sein.

Die Bindungsparameter im Kation liegen in dem normalerweise beobachteten Bereich. Die Verfeinerung des Wasserstoffkoordinaten ergab Bindungslängen von 0,85(4) bis 1,16(4) Å (C-H) beziehungsweise 0,90(3) bis 0,97(3) Å (N-H).

[1] Z. B. R. J. P. Corriu und C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **198**, 231 (1980).
 [2] Z. B. L. Parkanyi, J. Nagy und K. Simon, *J. Organomet. Chem.* **101**, 11 (1975).
 [3] F. P. Boer, J. J. Flynn und J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6973 (1968).
 [4] W. S. Sheldrick und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **32b**, 22 (1977).
 [5] D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
 [6] R. R. Holmes, „Pentacoordinated Phosphorus“, Vol. I *ACS Monograph 175*, S. 9 ff., American Chemical Society 1980.
 [7] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1205 (1970).
 [8] R. R. Holmes und J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3318 (1977).
 [9] Eine genaue Analyse der polytopen Form über die Interplanarwinkel der Außenflächen des Si- bzw. P-Ligandengerüstes ergibt die zitierten Verzerrungsgrade (TBP: 0%, SP: 100%). Methode s. E. L. Muettteries und L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748 (1974).
 [10] R. K. Brown und R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3326 (1977).
 [11] J. V. Weiss, R. Schmutzler, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112**, 1464 (1979).
 [12] M. Willson, F. Mathis, R. Burgada, R. Enjalbert, J. J. Bonnet und J. Galy, *Acta Crystallogr. B* **34**, 637 (1978).
 [13] S. N. Vinogradov und R. H. Linnell, „Hydrogen Bonding“, S. 177, Van-Nostrand Reinhold, New York 1971.
 [14] S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer und G. Henkel, *Chem. Ber.* **112**, 1751 (1979).
 [15] D. Schomburg, zur Veröffentlichung eingesandt.