

Die Kristallstruktur des Silicium(IV)-acetats

Von **BORIS KAMENAR** und **MILENKO BRUVO**

Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie, Fakultät für Naturwissenschaft und Mathematik, Universität Zagreb*

(Eingegangen am 15. Februar 1974)

Abstract

The crystal structure of $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ has been determined from single-crystal x-ray analysis. The compound crystallizes in the tetragonal space group $P\bar{4}2_1c$. The unit cell with lattice constants $a = 7.42$, $c = 11.34 \text{ \AA}$ contains two molecules. The crystals are built up by isolated silicon(IV) acetate molecules. The silicon atom is tetrahedrally coordinated and the acetate group has a role of monodentate ligand. The oxygen atom coordinated to silicon is at 1.625 \AA while the second oxygen atom of the same acetate is 2.927 \AA apart from silicon atom.

Auszug

Die Kristallstruktur von $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ wurde durch Röntgenuntersuchungen bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 7,42 \text{ \AA}$, $c = 11,34 \text{ \AA}$ enthält zwei Molekeln. Die Kristalle sind aus isolierten Molekeln des Silicium(IV)-acetats aufgebaut. Das Silicium hat in der Struktur eine tetraedrische Koordination, und die Acetatgruppe fungiert als einzähliger Ligand. Das dem Silicium nächstliegende Sauerstoffatom hat den Abstand von $1,625 \text{ \AA}$, das zweite Sauerstoffatom desselben Acetations ist $2,927 \text{ \AA}$ vom Silicium entfernt.

Einleitung

Im Rahmen unserer kristallographischen Untersuchungen von Acetaten der Elemente der IVb-Gruppe haben wir festgestellt, daß die Kristalle des Silicium(IV)-acetats tetragonal, des Germanium(IV)-acetats aber rhombisch sind. Die Kristalle des Zinn(IV)-acetats und Blei(IV)-acetats sind isomorph und kristallisieren monoklin (KAMENAR und BRUVO, 1972). Die Untersuchung der Kristallstruktur des Sili-

* Postfach 153, 41001 Zagreb, Jugoslawien.

cium(IV)-acetats ist unternommen worden, um die Koordination um das Silicium zu bestimmen und festzustellen, ob das Acetation an das Silicium als einzähliger oder zweizähliger Ligand gebunden ist.

Experimentelles

Das Silicium(IV)-acetat wurde durch Reaktion von Silicium(IV)-chlorid und Essigsäure hergestellt (BRAUER, 1954). Die Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Essigsäure und Acetanhydrid (1:1) erhalten. Da das Silicium(IV)-acetat gegenüber Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, wurden die Kristalle in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs bereitet und sogleich in einer Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen.

Silicium(IV)-acetat kristallisiert im tetragonalen System mit $a = 7,42(2) \text{ \AA}$, $c = 11,34(2) \text{ \AA}$; Raumgruppe $D_{2d}^4 - P\bar{4}2_1 c$; $d_{\text{röntg}} = 1,40 \text{ g/cm}^3$ mit $2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ in der Elementarzelle; $d_{\text{exp}} = 1,34 \text{ g/cm}^3$; Molekulargewicht 264,25; $F(000) = 276$; $\mu(\text{CuK}\alpha) = 191,5 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstanten sind durch Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen bestimmt worden; die Dichtebestimmung wurde pyknometrisch mit Mutterlauge als Pyknometerflüssigkeit durchgeführt. Die Raumgruppe wurde auf Grund der systematischen Auslöschung der Reflexe hhl mit $l = 2n + 1$, $h00$ mit $h = 2n + 1$ und $00l$ mit $l = 2n + 1$ bestimmt.

Die 626 unabhängigen Reflexe ($hk0$ bis $hk10$) wurden auf einer integrierenden Weissenberg-Kamera mit der multiplen Filmtechnik aufgenommen. Der verwendete Kristall hatte die Dimensionen $0,4 \times 0,4 \times 0,5 \text{ mm}$. Die Intensitäten wurden mit Hilfe eines Mikrodensitometers der Fa. Zeiss gemessen, in üblicher Weise durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen reduziert und auf dieselbe relative Skala gebracht. Die Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Weil die Elementarzelle zwei Molekeln enthält, können die Siliciumatome eine der zwei speziellen Positionen ($2a$ oder $2b$) besetzen. Alle anderen Atome haben die allgemeine Position $8c$. Die Molekeln des Silicium(IV)-acetats müssen demgemäß die Symmetrie $\bar{4}$ haben. Die spezielle Position $2a$ des Silicium wurde zuerst aus den Patterson-Projektionen gefunden und nachher aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese bestätigt. Die Lagen der Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome wurden aus den Fourier- und Differenz-Synthesen erhalten. Die Verfeinerung wurde nach dem Verfahren der kleinsten Fehler-

quadrate zunächst mit isotropen, später mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Form

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

ausgeführt. Die letzte Verfeinerung endete bei einem ungewichteten R -Wert von 0,080. Als Atomformfaktoren wurden die in den Internationalen Tabellen (1962) angegebenen Werte verwendet. Die Datenreduktion wurde auf der Rechenanlage IBM 1130, die Berechnung der Patterson- und Fourier-Synthesen auf CDC 3300 des Josef-Stefan-Institutes in Ljubljana, die Verfeinerung der Struktur auf der CAE 90.40-Anlage des Mathematischen Institutes und der UNIVAC 1006 des Rechenzentrums der Universität in Zagreb durchgeführt. Für die Verfeinerung der Atomparameter wurde eine modifizierte Version (POLIC, persönliche Mitteilung 1968) des Programms von BUSING, MARTIN und LEVY (1962) benutzt. Die Strukturparameter sind Tab. 1 zu entnehmen. Tab. 3 enthält eine Gegenüberstellung der beobachteten mit den berechneten Strukturamplituden.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Kristalle sind aus isolierten Molekeln aufgebaut. Sie haben nicht die Chelatstruktur. Die Siliciumatome haben in der Struktur eine tetraedrische Koordination und der (Si—O)-Bindungsabstand von 1,625(2) Å entspricht den Silicium-Sauerstoff-Abständen in Silikaten (PAULING, 1960; CODA, 1968; CRUICKSHANK, 1961). Das Tetraeder um Silicium ist etwas verlängert in der Richtung der kristallographischen Achse c . Das zweite Sauerstoffatom aus der Acetatgruppe hat den Abstand 2,927(4) Å vom Siliciumatom. Die nächsten intermolekularen Kontakte sind zwischen den Sauerstoffatomen und den Methylgruppen [O(2) . . . C(2)^{III} = 3,473 Å und O(1)^I . . . C(2)^{III} = 3,544 Å] und zwischen den Methylgruppen verschiedener Molekeln [C(2)^I . . . C(2)^{III} = 4,183 Å].

Die (C—O)-Abstände innerhalb des ganz planaren Acetationes sind wesentlich verschieden. Der [C(1)—O(1)]-Bindungsabstand zum Sauerstoff, welcher um das Siliciumatom koordiniert ist, beträgt 1,374(5) Å, während der Abstand C(1)—O(2) zum nichtkoordinierten Sauerstoff bedeutend kürzer ist [1,196(6) Å]. Diese Werte sind nahe denen, die in der Struktur von Lithiumacetatdihydrat (1,33 und 1,22 Å) gefunden wurden, wo das Acetation die Rolle eines einzähligen Liganden spielt (AMIRTHALINGAM und PADMANABHAM, 1958; CLARK, 1964). Der

Tabelle 1. Atomkoordinaten und termische Parameter mit 10^4 multipliziert

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si	0	0	0	154(2)	154(2)	70(2)			
O(1)	1458(4)	839(4)	0	147(5)	211(6)	88(3)	— 28(5)	0(3)	6(3)
O(2)	3452(5)	1802(6)	— 916(3)	294(9)	369(11)	93(3)	— 105(8)	— 44(4)	10(4)
C(1)	3004(6)	1745(6)	— 613(4)	195(9)	152(9)	98(4)	— 2(7)	— 18(5)	— 7(5)
C(2)	3936(7)	2549(8)	— 1650(4)	245(11)	321(13)	108(5)	— 106(10)	3(5)	45(6)

Tabelle 2. Wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel*

Si—O(1)	1,625(2) Å	O(1)...O(2)	2,220(5) Å	O(1)—Si...O(1)II	100,4(1)°
C(1)—O(1)	1,374(5)	O(1)...O(1)II	2,497(3)	O(1)—Si...O(1)I	114,2(1)
C(1)—O(2)	1,196(6)	O(1)...O(1)I	2,728(3)	O(1)—C(1)—O(2)	119,3(4)
C(1)—C(2)	1,489(7)	O(2)...C(2)III	3,473(4)	O(1)—C(1)—C(2)	112,8(4)
Si...O(2)	2,927(4)	O(1)I...C(2)III	3,544(4)	O(2)—C(1)—C(2)	127,9(4)
		C(2)I...C(2)III	4,183(4)		

* Die römischen Zahlen beziehen sich auf folgende Transformationen der Parameter aus Tabelle 1:

I	y	$-x$	$-z$
II	$-x$	$-y$	z
III	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+z$

diacetat beträgt diese Bindung 1,492 Å (SPEAKMAN und MILLS, 1961), im Diäthylindiumacetat 1,46 Å (HAUSEN und SCHWERING, 1973), im Kupfer(I)-acetat 1,47 Å (DREW, EDWARDS und RICHARDS, 1973) und in dem Komplex Zink(II)-acetat mit Tioharnstoff 1,474 und 1,487 Å (CAVALCA, GASPARRI, ANDRETTI und DOMIANO, 1967).

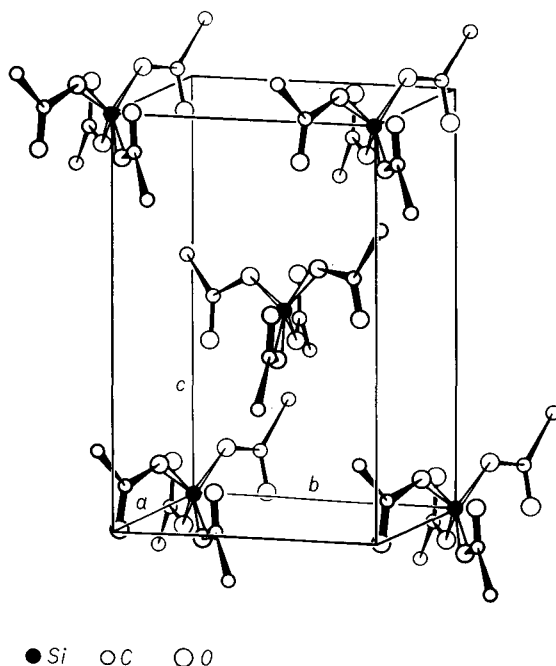


Fig. 1. Packung der Molekeln in der Struktur von Silicium(IV)-acetat

In der Tab. 2 sind die wichtigsten interatomen Abstände und Bindungswinkel zusammen mit ihren Standardabweichungen angegeben; Fig. 1 zeigt eine Projektion der Struktur.

Wir danken Herrn Professor D. GRDENIĆ sowie dem Federalen und dem Republikanischen Fonds für Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- V. AMIRTHALINGAM and V. M. PADMANABHAM (1958), The crystal structure of lithium acetate dihydrate $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **11**, 896.
 G. BRAUER (1954), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, S. 528. Ferdinand Enke, Stuttgart.

- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), ORFFE, a Fortran crystallographic function and error program. U. S. Atomic Energy Commission Report ORNL-TM-305.
- L. CAVALCA, G. F. GASPARRI, G. D. ANDREETTI and P. DOMIANO (1967), The crystal structure of bithiourea-zinc acetate. *Acta Crystallogr.* **22**, 90–98.
- J. R. CLARK (1964), Comment on three proposed hydrate structures. *Acta Crystallogr.* **17**, 459–461.
- A. CODA (1968), A review of the structures of some silicates recently studied. *Izv. Jugoslav. Centr. Kristallogr. [Zagreb]* **3**, 5–20.
- D. W. J. CRUICKSHANK (1961), The role of $3d$ orbitals in π -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur, or chlorine, and (b) oxygen or nitrogen. *J. Chem. Soc. [London]*, 5486–5504.
- M. G. B. DREW, D. A. EDWARDS and R. RICHARDS (1973), X-ray crystal structure of copper(I) acetate. *Chem. Commun. [London]*, 124–125.
- H. D. HAUSEN und H. U. SCHWERING (1973), Dialkylindiumacetate $R_2InOOCCH_3$ ($R = CH_3, C_2H_5$). *Darstellung, Eigenschaften und Struktur. Z. anorg. allg. Chem.* **398**, 119–128.
- International tables for x-ray crystallography (1962), Vol. III. Kynoch Press, Birmingham.
- B. KAMENAR and M. BRUVO (1972), Lattice parameters and space group of the acetates of IVb group elements. *Acta Crystallogr. B* **28**, 321–322.
- L. PAULING (1960), The nature of the chemical bond. Third edition, p. 321. Cornell University Press, Ithaca.
- J. C. SPEAKMAN and H. H. MILLS (1961), The crystal structure of the acid salts of some monobasic acids. Part VI. Sodium hydrogen diacetate. *J. Chem. Soc. [London]*, 1164–1175.