

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ A LA TEMPERATURA DE -165°C

R. Pomés H., Yu Smolin(I) y Yu Shepelev(I)

Dpto Rayos X

Fac. Física

Universidad de Oriente

(I) Instituto de Química de los Silicatos, A.C. de la URSS,
Leningrado

RESUMEN

La estructura cristalina del $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ ha sido re-
determinada y refinada usando el método de los mínimos
cuadrados y la data de las reflexiones de los rayos X
con aproximación anisotrópica para los parámetros térmi-

cos de los átomos exceptuando a los de hidrógeno.

El grupo espacial es el R3m y los parámetros de la celda elemental son: $a = 4.445$ y $c = 18.74 \text{ \AA}$ que se determinaron en el difractómetro.

Independientemente de la utilización de bajas temperaturas, nosotros observamos fuertes oscilaciones térmicas y esto hizo necesario la corrección de las distancias interatómicas teniendo en consideración el movimiento térmico.

ABSTRACT

The crystal structure of $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ has been redetermined and refined by least-squares calculations using X-ray counter data, and with anisotropic thermal parameters for the non-hydrogen atoms.

The space group is R3m and the cell parameters from diffractometer data are: $a = 4.445$ and $c = 18.74 \text{ \AA}$.

Despite the utilization of low temperature, we observed very strong thermal oscillations, and it was necessary to correct interatomic distances for thermal motion.

INTRODUCCIÓN

El más simple representante de los siloxanos cíclicos, el $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$, se ha investigado varias veces por medio de la roentgenografía, la neutronografía y los métodos es-

pectroscópicos /1-6/. En el trabajo inicial de Peyronel donde se describe la investigación roentgenográfica de la estructura cristalina de este cristal ($a = 4.53 \text{ \AA}$, $c = 19.23 \text{ \AA}$ grupo espacial R 3m), fueron medidas 60 reflexiones del tipo hkl y se refiere la existencia de factores térmicos muy grandes $B_z = 10,39 \text{ \AA}^2$ y $B_{xy} = 5,5 \text{ \AA}^2$.

Además, se consigna la existencia de fuertes máximos difusos que no desaparecen con la disminución de la temperatura. También fue demostrado que las moléculas del metilsiloxano cíclico ocupan, en la estructura, posiciones sobre los ejes ternarios con llenado de 1/3, existiendo en toda la celda elemental una molécula.

De acuerdo con este trabajo (R=19%), la molécula $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ posee un ciclo plano de átomos de Si y O. En el trabajo de 1973 sobre la investigación electronográfica de esta molécula en fase gaseosa /6/, se expresa la posibilidad de que esta molécula pueda no ser plana.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la investigación de esta estructura se hacía muy necesaria.

MATERIALES, MÉTODOS Y RESULTADOS

En este trabajo, la investigación de la estructura del cristal $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ se realizó a -165°C , la utilización de la técnica de bajas temperaturas permitió, en primer lugar, aumentar el campo difraccional y en segundo lugar

proteger al cristal, pues a la temperatura ambiente, en el aire, el cristal de $\text{Si}_3\text{O}_3 (\text{CH}_3)_6$ se volatiliza.

Se utilizó el aditamento de bajas temperaturas descrito en /7/.

Los parámetros de la celda elemental del cristal a la temperatura de -165°C . fueron medidos en el difractómetro y dieron los siguientes valores /8/

$$a = 4,445 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 18,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

El grupo espacial del cristal es el R 3m.

Como se había propuesto en (1), fue comprobado que la celda elemental sólo contiene una molécula, por eso, es preciso que ella ocupe la posición señalada sobre los ejes ternarios con llenado de 1/3. Los intensos máximos difusos que efectivamente no desaparecen a bajas temperaturas, en nuestra opinión, se deben a desviaciones en el cumplimiento de la ley del llenado de las posiciones.

Las mediciones de las intensidades de las difracciones de los rayos X se efectuó en un difractómetro manual, descrito en /9/, con el esquema del haz perpendicular y el registro por capas. Se utilizó radiación monocromatizada Mo K_α . Fueron medidas 92 reflexiones no nulas y no equivalentes.

Las intensidades que se obtuvieron fueron corregidas de acuerdo con la polarización y el factor cinemático.

La corrección por la absorción no se introdujo debido a su valor cercano a la unidad.

El refinamiento de la estructura por el método de los mínimos cuadrados se realizó con ayuda del programa de Busing, Martín y Levy /10/, adaptado por nosotros para la máquina computadora VESM-6.

Se utilizó el esquema de pesos propuesto en /11/ y los factores atómicos que aparecen en /12/.

Las coordenadas de los átomos y los errores medios cuadráticos aparecen en la tabla 1.

COORDENADAS DE LOS ÁTOMOS

TABLA 1

Átomos	x/a	x/a	y/b	y/b	z/c	z/c
Si	0,2206	0,0006	-0,2206	0,0006	0	
O	-0,1920	0,0036	0,1920	0,0036	0,0100	0,0015
C ₁	0,3636	0,0041	-0,3636	0,0041	0,0772	0,0015
C ₂	0,3593	0,0030	-0,3593	0,0030	-0,0796	0,0011

En la tabla 2, aparecen los factores térmicos anisotrópicos.

TABLA 2

FACTORES TÉRMICOS ANISOTRÓPICOS

$$\text{donde } T = \exp - (B_{11} h^2 + B_{22} k^2 + B_{33} l^2 + 2B_{12} hk + 2B_{13} hl + 2B_{23} kl)$$

(T = factor térmico)

Los errores cuadráticos aparecen entre paréntesis

Átomos	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Si	0,0446(7)	0,0446(7)	0,0014(8)	0,0401(11)	-0,0007(3)	0,0007(3)
O	0,0315(8)	0,0315(8)	0,0033(9)	-0,0209(10)	0,0050(6)	-0,0050(6)
C ₁	0,0567(10)	0,0567(10)	0,0010(6)	0,0173(11)	-0,0006(3)	0,0006(3)
C ₂	0,0431(10)	0,0431(10)	0,0005(2)	0,0177(12)	-0,0002(1)	0,0002(1)

El valor final del factor R fue de 0,10

La molécula de metilsilossano cíclico aparece en la figura 1 obtenida con ayuda del programa ORTEP /13/ adaptado por nosotros a la máquina VESM - 6. A diferencia de los resultados hasta este momento obtenidos de los datos adquiridos, se desprende que el ciclo de la molécula no es plano, aunque la distancia entre los planos de los átomos de silicio y oxígeno no es grande, sólo 0,19 Å°.

En la tabla 3, se dan los valores de las distancias y ángulos interatómicos.

TABLA 3

Distancias y ángulos interatómicos en la estructura Si₃O₃(CH₃)₆.

Si - O	1,61 ± 0,01 Å°
Si - C ₁	1,82 ± 0,03
Si - C ₂	1,83 ± 0,02
O - O	2,56 ± 0,05
O - C ₁	2,73 ± 0,03
O - C ₂	2,93 ± 0,03
C ₁ - C ₂	2,94 ± 0,03
∠O - Si - C ₂	105,5 ± 1,1°
∠O - Si - C ₁	116,2 ± 1,0°
∠C ₁ - Si - C ₂	107,1 ± 1,2°
∠O - Si - O	105,3 ± 1,8°
∠Si - O - Si	131,9 ± 1,8°

A pesar de la utilización del editamento para bajas temperaturas, los factores térmicos se mantienen altos, por eso, las distancias interatómicas fueron corregidas considerando estas oscilaciones térmicas.

Las principales distancias interatómicas corregidas por el método propuesto en /14/, suponiendo que los átomos se mueven en fase,

$$\text{Si} - \text{C}_1 - 1,82 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{C}_2 - 1,83 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{O} - 1,64 \text{ \AA}^\circ$$

Suponiendo que los átomos se mueven independientes unos de los otros,

$$\text{Si} - \text{C}_1 - 1,86 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{C}_2 - 1,86 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{O} - 1,66 \text{ \AA}^\circ$$

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El análisis de los resultados obtenidos sobre la no planaridad de los átomos de Silicio y Oxígeno permite explicar los resultados obtenidos por la electronografía de este compuesto en forma gaseosa.

Además, los cálculos de las distancias interatómicas corregidas dan una idea clara del papel de las oscilaciones térmicas en las estructuras cristalinas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Peyronel G. Atti. Accad. Nac. z. Lincei, Pend. ce Sci. Fis. Mat. 15, 402, 1953
2. Peyronel G. Atti. Accad. Nac. z. Lincei, Pend. ce Sci. Fis. Mat. 16, 78, 1954
3. Lazarev, A.N., Tenisheva T.F., Izv. Akad. Nauk SSSR, sep. jimi, 1168, 1964
4. Lazarev A.N., Tenisheva T.F., Izv. Akad. Nauk SSSR, sep. jimi, 983, 1966
5. Aggarwal E.H.W. and Baner S.H., J. of Chem. Phys., 18, 42, 1950
6. Oberhammer H. and Forgerasi G., J. of Molecular Structure, 18, 308, 1973
7. Pomés R., Rev. CENIC, 7, 259, 1976
8. Pomés R., Collected Abstracts of the Twelfth International Congress of Crystallography, Ottawa, Canada, c-166, 1981
9. Pomés R. Tesis de candidatura, Leningrado, 1976
10. Busing W.R., Martin K.O. and Levy H.A., Oak Ridge National Lab. Report ORNL -TM - 305, 1962, U.S.A.
11. Cruickshank D.W.J. and Philing D.E., Computing methods and phase problem in X-ray analysis. Pergamon Press, London, p.45, 1961

12. Cromer D.T. and Weber J.T., Acta Cryst. 18, 104, 1965
13. Johnson C.K., ORTEP, Oak Ridge National Lab. Report,
1965, U.S.A.
14. Busing W.R. and Levy H.A., Acta Cryst., 17, 142, 1964.

Recibido 20-2-82.

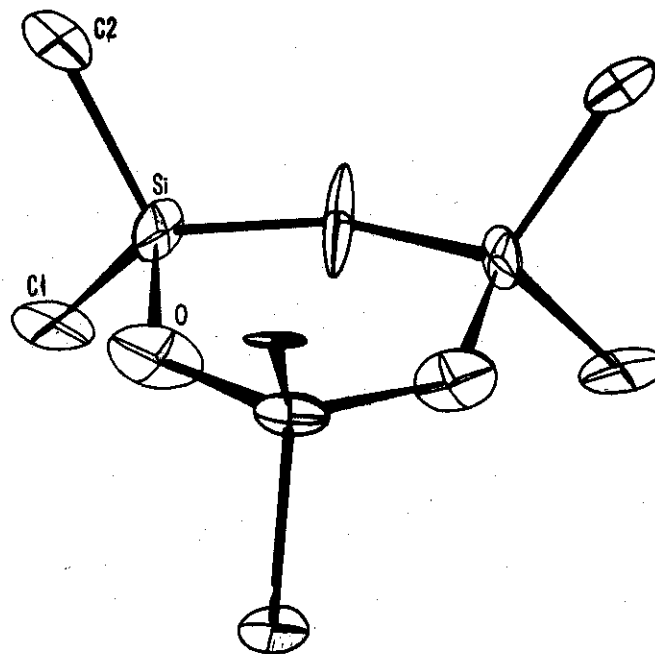


Fig. 1. Molécula $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$