

DIPOLMOMENTE UND KONFORMATIONSANALYSE VON TETRAMETHYL-DISILANDERIVATEN

J. NAGY* und S. FERENCZI-GRESZ

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest,
 Gellért Tér 4, Budapest XI (Ungarn)*

E. HENGGE und S. WALDHÖR

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Graz, Graz,
 Stremayrgasse 16 (Österreich)*

(Eingegangen den 24. Februar 1975)

Summary

In the conformational analysis of tetramethyldisilane derivatives $\text{Me}_2\text{-XSisixMe}_2$ ($\text{X} = \text{H, F, Cl, Br, I, OMe}$ and SMe) dipole moments were measured and correlated with calculated results. In contrast to all other derivatives investigated only the H-derivatives do not show any effect of steric hindrance on rotation about the Si—Si-axis. The hindrance in the other compounds is weaker than in the corresponding ethane derivatives, the SMe-derivative being hindered more than the OMe-derivative. With increasing temperature the dipole moment of the sulfur-compound decreases, because of increasing rotational possibilities. A quantum chemical calculation shows that the strengthening of the Si—Si-linkage on substitution is mainly caused by a ($sp^3\text{-}d$) bond and not by a $d_\pi\text{-}d_\pi$ bond, and seems therefore less important for rotational hindrance.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Konformation von Tetramethylsilan-Derivaten $\text{Me}_2\text{-XSisixMe}_2$ ($\text{X} = \text{H, F, Cl, Br, J, OMe, SMe}$) wurden die Dipolmomente gemessen und mit berechneten Werten verglichen. Im Gegensatz zu allen übrigen untersuchten Derivaten, zeigten nur die H-Derivate keinerlei sterische Hinderung bei der Rotation um die Si—Si-Achse. Die Hinderung ist bei den übrigen Verbindungen schwächer als bei entsprechenden Äthanderivaten, wobei die Hinderung bei den SMe-Derivaten stärker ist als bei OMe-Derivaten. Mit steigender Temperatur nimmt das Dipolmoment der Schwefelverbindung durch die zunehmende Rotationsmöglichkeit ab. Eine quantenchemische Berechnung zeigt dass die Verstärkung der Si—Si-Bindung durch Substitutionen hauptsächlich durch eine ($sp^3\text{-}d$)-Bindung und nicht eine $d_\pi\text{-}d_\pi$ -Bindung verursacht wird und damit auf die Hinderung der Rotation keinen wesentlichen Einfluss zu haben scheint.

Um die Eigenschaften der Si—Si-Bindung näher kennenzulernen, wurden in letzter Zeit eine Reihe von Arbeiten durchgeführt [1], die zeigen, dass die Bindungsstärke der Si—Si-Bindungen stark von den Substituenten abhängig ist. Je elektronegativer der Substituent und je stärker die d_{π} — p_{π} -Bindung zum Si ist, umso stärker erscheint die Si—Si-Bindung.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, die freie Drehbarkeit an der Si—Si-Bindung und damit die Konformation von Disilanderivaten näher zu untersuchen.

Es wurden dazu 1,2-disubstituierte Tetramethyl-disilanderivate $XMe_2SiSiMe_2X$ [mit $X = H$ (I), F (II), Cl (III), Br (IV), J (V), (OCH_3) (VI) und (SCH_3) (VII)] hergestellt und deren Dipole z.T. in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Zusammen mit den Kraftkonstanten und quantenchemischen Rechnungen sollte dies ein detailliertes Bild über die Eigenschaften der Si—Si-Bindung ergeben.

Die Bestimmung des Dipolmomentes

Zur Berechnung des Dipolmomentes der oben angeführten Substanzen wurden von den verdünnten Lösungen in Cyclohexan Dielektrizitätskonstanten und Dichten gemessen. Von den bei Raumtemperatur flüssigen, reinen Substanzen wurden Dichte, Brechungsindex und Dispersion bestimmt.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstante erfolgte mit einem Dipolmeter DM 01 (WTW), Brechungsindex und Dispersion wurden mit einem Abbe-Refraktometer, die Dichte pyknometrisch (5-7 ml) bestimmt. Alle Messungen erfolgten wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen unter Stickstoff oder Argon und wurden bei $25 \pm 0.1^\circ C$ mit Hilfe eines Ultrathermostats durchgeführt.

Den zur Berechnung des Dipolmoments notwendigen P_{∞} -Wert (P_{∞} = Gesamtpolarisationswert bei unendlicher Verdünnung) haben wir aus den gemessenen Werten der verdünnten Lösungen der Verbindungen nach der Gleichung von Hedestrand [2] berechnet:

$$P_{\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \left(\frac{M_2}{d_1} - \frac{M_1}{d_1^2} \beta \right) + \frac{3M_1\alpha}{(\epsilon_1 + 2)^2 d_1}$$

M_1 bzw. M_2 ist dabei das Molekulargewicht des Lösungsmittels bzw. der aufgelösten Substanz. ϵ_1 ist die Dielektrizitätskonstante und d_1 die Dichte, beide auf unendliche verdünnte Lösungen extrapoliert. α ist die Richtungstangente der linearen Funktion Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{1,2}$)/Molenbruch (x_2), β die Richtungstangente der linearen Funktion Dichte ($d_{1,2}$)/Molenbruch.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst. Aus der Gesamtpolarisation ergibt sich das Dipolmoment nach:

$$\mu = 0.22123 \times \sqrt{P_{\infty} - R} \text{ [Debye]}$$

wobei R die Summe aus Atom- und Elektronenpolarisation ist: $R = P_A + P_E$.

Der Wert der Elektronenpolarisation lässt sich aus den gemessenen Dichten und den Brechungsindices der reinen Substanzen berechnen.

$$P_E = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} V$$

TABELLE 1

GEMESSENE UND BERECHNETE WERTE DER VERDÜNNTEN LÖSUNGEN VON 1,2-DISUBSTITUIERTEN DISILANDERIVATEN IN CYCLOHEXAN

Substituent	Gemessene Werte			Berechnete Angaben	P_{∞} (ml)
	x_2	$\epsilon_{1,2}^{25}$	$d_{1,2}^{25}$ (g/ml)		
H (I)	0.00674	2.02400	0.77347	$\epsilon_1 = 2.019$	77.2886
	0.00792	2.02504	0.77340	$d_1 = 0.77394$	
	0.01504	2.03005	0.77295	$\alpha = 0.695$	
	0.02009	2.03325	0.77256	$\beta = -0.687$	
F (II)	0.00731	2.04923	0.77202	$\epsilon_1 = 2.021$	118.5406
	0.00835	2.05294	0.77450		
	0.01039	2.06089	0.77515	$d_1 = 0.77202$	
	0.01248	2.06938	0.77575	$\alpha = 3.896$	
Cl (III)	0.01294	2.07130	0.77587	$\beta = 0.296$	135.3792
	0.00339	2.03363	0.77428	$\epsilon_1 = 2.022$	
	0.00498	2.04009	0.77483	$d_1 = 0.77321$	
	0.00762	2.05187	0.77558	$\alpha = 4.226$	
	0.00949	2.06230	0.77618	$\beta = 0.320$	
	0.01169	2.07219	0.77695		

wobei V das Molvolumen und n_{∞} der zu der unendlichen Wellenlänge gehörende Brechungsindex ist, der aus dem gemessenen Brechungsindex und der Dispersion berechenbar ist [3].

Die Atompolarisation lässt sich nach Audsley und Goss [4] sowie nach Altshuller und Rosenblum [5] als Summe von Bindungsinkrementen darstellen. Oftmals sind jedoch diese Bindungsinkremente noch unbekannt, da ihre Bestimmung sehr kompliziert ist; im allgemeinen berechnet man dann einen annähernden

TABELLE 2

GEMESSENE UND BERECHNETE WERTE DER VERDÜNNTEN LÖSUNGEN VON 1,2-DISUBSTITUIERTEN DISILANDERIVATEN IN CYCLOHEXAN

Substituent	Gemessene Werte			Berechnete Angaben	P_{∞} (ml)
	x_2	$\epsilon_{1,2}^{25}$	$d_{1,2}^{25}$ (g/ml)		
Br (IV)	0.00185	2.02854	0.77490	$\epsilon_1 = 2.021$	126.8619
	0.00216	2.02969	0.77548	$d_1 = 0.77288$	
	0.00257	2.03113	0.77585	$\alpha = 0.773$	
	0.00939	2.05797	0.78388	$\beta = 1.171$	
J (V)	0.00957	2.05806	0.78409		118.8708
	0.00069	2.02297	0.77438	$\epsilon_1 = 2.0205$	
	0.00123	2.02553	0.77554	$d_1 = 0.77295$	
	0.00225	2.02853	0.77769	$\alpha = 3.499$	
CH ₃ O (VI)	0.00448	2.03604	0.78240	$\beta = 2.109$	97.2463
	0.00459	2.03656	0.78248		
	0.00335	2.02666	0.77363	$\epsilon_1 = 2.0185$	
	0.00943	2.04158	0.77537	$d_1 = 0.77262$	
	0.01383	2.05190	0.77669	$\alpha = 2.421$	
	0.01599	2.05722	0.77748	$\beta = 0.294$	
	0.02001	2.06721	0.77840		

TABELLE 3

DIE GEMESSENEN UND BERECHNETEN WERTE DER 1,2-DISUBSTITUIERTER DISILANDERIVATE

Substituent	Gemessene Werte		Berechnete Angaben				
	d^{25} (g/ml)	n_D^{25}	$n_F - n_C$	n_∞	P_E (ml)	P_A (ml)	MR_D (ml)
H (I)	0.73255	1.42228	0.011412	1.40508	39.5972	5.968	41.0702
F (II)	0.91380	1.38102	0.009293	1.36701	37.9167	7.718	39.2084
Cl (III)	0.98785	1.45085	0.012200	1.43246	49.3647	7.718	51.2274
CH ₃ O (VI)	0.86785	1.42488	0.011138	1.40809	50.9348	6.564	52.7796
CH ₃ S (VII)	0.96292	1.52422	0.016103	1.49995	64.2923	6.564	66.9135

“R”-Wert aus der Molekülrefraktion (MR_D) der entsprechenden Verbindung. Während für Kohlenstoffverbindungen der Zusammenhang $R = MR_D \times 1.05$ am geeignetsten erscheint, erweist sich für siliciumorganische Verbindungen nach Ergebnissen von Syrkin und Karcev [6] der Faktor 1.10 statt 1.05 als die bessere Annäherung zum berechneten “R”-Wert. Da alle in den von uns untersuchten flüssigen Verbindungen vorkommenden Bindungsinckremente bekannt sind, besteht die Möglichkeit für die Berechnung der Atompolarisation. Die folgenden, aus der Literatur bekannten Bindungsinckremente wurden verwendet [2,5]: Si-H, 0.5; Si-C, 0.6; C-H, 0.02; Si-O-C, 0.732; Si-Si, 2.094; Si-Cl, 1.375; Si-F, 1.375 ml. Die Ergebnisse der Messungen und der daraus errechneten Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Berechnung des “R”-Wertes wurde nach allen drei Möglichkeiten ausgeführt, ausser bei 1,2-Dibrom- und 1,2-Dijod-tetramethyl-disilan, die bei Raumtemperatur fest sind. Die Berechnung ihrer “R”-Werte konnte nur mit Hilfe von Annäherungsmethoden ausgeführt werden. Die erhaltenen Dipolmomente sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Genauigkeit unserer Messungen ist ± 0.02 D.

Man sieht, dass die nach dem Zusammenhang $R = MR_D \times 1.10$ erhaltenen “R”-Werte im Falle der untersuchten Verbindungen eine gute Übereinstimmung mit denen zeigen, die aus der Summe der Atom- und Elektronenpolarisation berechnet sind. Dies zeigt, dass dieser Faktor für siliciumorganische Verbindungen auch bei den untersuchten Verbindungen anwendbar ist. Lediglich 1,2-Dimercapto-methyl-tetramethyl-disilan zeigt eine geringfügige Abweichung.

TABELLE 4

NACH HEDESTRAND BERECHNETE DIPOLMOMENTE VON 1,2-DISUBSTITUIERTEN DISILANDERIVATEN AUF GRUND VERSCHIEDENER “R”-WERTE

Substituent	$R = MR_D \times 1.05$ (ml)	μ (D)	$R = MR_D \times 1.10$ (ml)	μ (D)	$R = P_E + P_A$ (ml)	μ (D)
H (I)	43.1237	1.29(3)	45.1772	1.25(4)	45.5650	1.24(6)
F (II)	41.1688	1.94(6)	43.1292	1.91(2)	45.6347	1.88(9)
Cl (III)	53.7888	1.99(8)	56.3501	1.96(7)	57.0827	1.95(7)
Br (IV)	59.1381 ^a	1.82(1)	61.9542 ^a	1.78(2)		
J (V)	73.3181 ^a	1.52(4)	74.7142 ^a	1.47(0)		
CH ₃ O (VI)	55.4109	1.43(1)	58.0575	1.38(5)	57.4988	1.39(5)
CH ₃ S (VII)	70.2100	1.90(5)	73.6049	1.86(1)	70.8563	1.89(7)

^a Aus den Bindungsrefraktionen berechneter Wert.

TABELLE 5

DIPOLMOMENTE VON 1,2-Di-*mercapto*-METHYL-TETRAMETHYL-DISILAN IN LÖSUNG (DEKALIN) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR, BERECHNET NACH HEDESTRAND (EINSCHL. DER ERFORDERLICHEN MESSDATEN)

T (°C)	Gemessene Werte			Berechnete Angaben	μ (D)
	x_2	$\epsilon_{1,2}^{25}$	$d_{1,2}^{25}$ (g/ml)		
25	0.00461	2.18513	0.88304	$\epsilon_1 = 2.171$	1.86(1)
	0.00608	2.19001	0.88317	$d_1 = 0.88268$	
	0.00903	2.19923	0.88341	$\alpha = 3.154$	
	0.02096	2.23671	0.88437	$\beta = 0.0803$	
	0.01133	2.20665	0.88360		
40	0.00608	2.16976	0.87137	$\epsilon_1 = 2.152$	1.80(2)
	0.00903	2.17742	0.87168	$d_1 = 0.87051$	
	0.01133	2.18859	0.87210	$\alpha = 2.889$	
	0.01962	2.21011	0.87321	$\beta = 0.138$	
	0.02096	2.21255	0.87341		
55	0.00608	2.15079	0.85987	$\epsilon_1 = 2.136$	1.73(9)
	0.00903	2.15899	0.86022	$d_1 = 0.85910$	
	0.01133	2.16511	0.86044	$\alpha = 2.648$	
	0.01962	2.18771	0.86149	$\beta = 0.128$	
	0.02096	2.19161	0.86179		
70	0.00608	2.12979	0.84873	$\epsilon_1 = 2.113$	1.76(0)
	0.00903	2.13767	0.84897	$d_1 = 0.84804$	
	0.01133	2.14311	0.84936	$\alpha = 2.624$	
	0.01962	2.16488	0.85017	$\beta = 0.117$	
	0.02096	2.16793	0.85030		

Um über die Rotation der Disilane eine nähere Kenntnis zu erhalten, haben wir das Dipolmoment des 1,2-Di-*mercapto*-methyl-tetramethyl-disilans bei verschiedenen Temperaturwerten bestimmt (Tab. 5). Wegen des niedrigen Siedepunkts des Cyclohexans wurden alle Messungen in Dekalin durchgeführt.

Konformationsanalyse und die Untersuchung des Dipolmoments

Für offene Ketten, wie sie die vorliegenden Verbindungen darstellen, existieren grundsätzlich unendlich viele Konformationsformen; deren vollkommene energetische Äquivalenz würde die freie Rotation bedeuten. Praktisch kommt das aber in der Natur nicht vor, meist wird eine bestimmte, um einen Winkel Φ um die Drehachse (Si—Si-Bindung) verdrehte Form energetisch begünstigt. Die Moleküle sind bestrebt, diese energetisch günstige Lage einzunehmen. Das resultierende Dipolmoment ($\bar{\mu}$) der 1,2-disubstituierten Tetramethyl-disilane ergibt sich daher als arithmetisches Mittel aller auftretenden Konformer:

$$\bar{\mu}^2 = \frac{\sum N_i \mu_i^2}{\sum N_i} \quad (1)$$

wo N_i die Molzahl des "i"-ten Konformers und μ_i dessen Dipolmoment bedeutet.

Ähnliche Rotationseigenschaften wie die disubstituierten Disilane zeigt

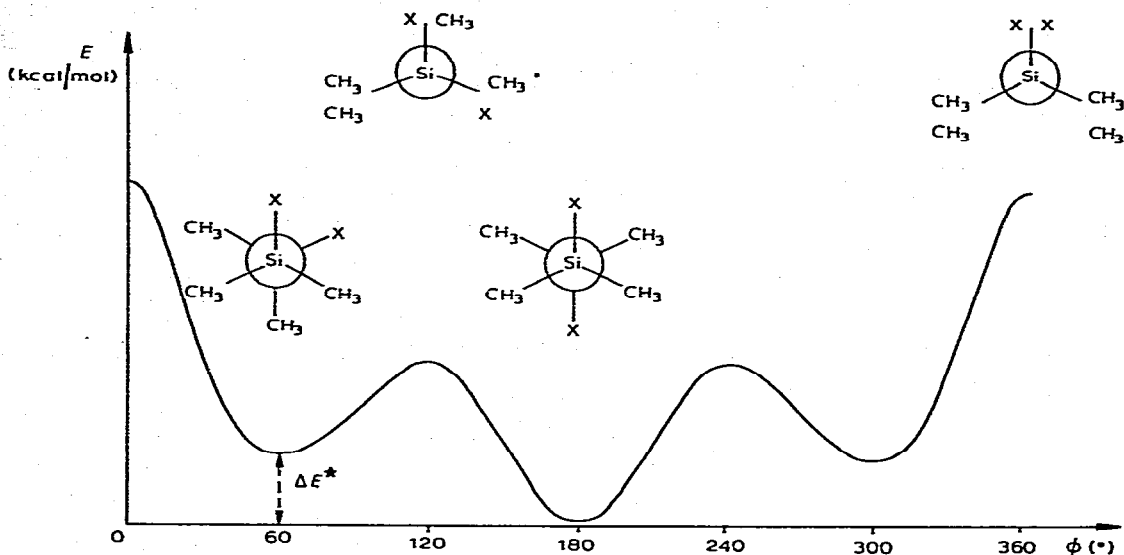


Fig. 1. Diagramm der potentiellen Energie der 1,2-disubstituierten Tetramethyl-disilane.

auch das 1,2-Dichloräthan. Die gestaffelte (staggered) Form unterscheidet sich mit 4.5 kcal/Mol von der auf Deckung stehenden (eclipsed) Form, der Unterschied zwischen dem Energiegehalt der *gauche*- und *trans*-Form trägt aber nur 1.2 kcal/Mol. Die relative Stabilität der Konformationen unterscheidet sich daher.

Mit der Erhöhung der Temperatur vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit, dass auch die weniger stabilen Konformationen auftreten. Daher ist das Dipolmoment des 1,2-Dichloräthans temperaturabhängig und erhöht sich mit der Temperatur.

Für 1,2-Dichloräthan steigt das Dipolmoment von 1.12 D auf 1.54 D bei einer Temperatursteigerung von 32 auf 270°C, bei Siedetemperatur liegen in Dampfform 75% in der *trans*-Form und 25% in der *gauche*-Form vor [8].

Das Verhältnis der Konformeren hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Medium ab. Im polaren Medium kann die polarisierte Form stabiler werden. Um diesen Effekt zu vermeiden, haben wir als apolare Lösungsmittel Cyclohexan bzw. Dekalin gewählt.

Nach dieser Überlegungen ist zu erwarten, dass auch bei den 1,2-disubstituierten Tetramethyl-disilanen eine statistische Verteilung zwischen der *gauche*- bzw. *trans*-Form das gemessene Dipolmoment bestimmt. In Analogie zum 1,2-Dichloräthan und -butan ist die potentielle Energie der untersuchten Substanzen in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel in Fig. 1 dargestellt.

Man sieht daraus, dass die disubstituierten Tetramethyl-disilane vorwiegend in *trans*- und *gauche*-Lage vorliegen werden, wobei sich beide Formen durch die Energie ΔE voneinander unterscheiden.

Zur Beurteilung der relativen Stabilität der Konformeren muss man folgende Gesichtspunkte in Betracht ziehen: (1) sterische Hinderung (die vor allem von der Größe des Substituenten abhängt); (2) elektrostatische Wechselwirkung; (3) Van der Waal'sche Kräfte; (4) quantenmechanische Wechselwirkungen.

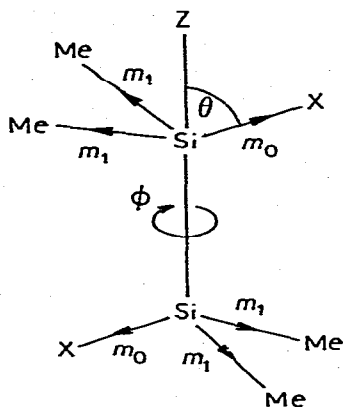


Fig. 2. Vektorelle Raumstruktur der 1,2-Dialkyl-tetramethyl-disilane.

Tetramethyl-disilane enthalten eine Rotationshauptachse um die Si—Si-Bindung. Die Drehung der beiden Silyl-Gruppen gegeneinander um einen Winkel ϕ kann von $0-360^\circ$ betragen (Fig. 2). θ sei der Winkel, den die Substituenten mit der Drehachse bilden.

Das Dipolmoment eines Konformeren mit einem Verdrehungswinkel ergibt sich aus

$$\mu^2 = 2\{(m_0 - m_1) \sin \theta\}^2 \{1 + \cos \phi\} \quad (2)$$

Für freie Rotation ist der Durchschnittswert des Quadrats des Dipolmoments

$$\begin{aligned} \bar{\mu}^2 &= \frac{\int_0^{2\pi} 2\{(m_0 - m_1) \sin \theta\}^2 (1 + \cos \phi) d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \\ &= 2\{(m_0 - m_1) \sin \theta\}^2 \frac{\int_0^{2\pi} (1 + \cos \phi) d\phi}{2\pi} = 2\{(m_0 - m_1) \sin \theta\}^2 \quad (3) \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{rot}}(\text{ber}) = \sqrt{2}(m_0 - m_1) \sin \theta \quad (4)$$

Mit Hilfe der Ausdrücke 2 und 4 ist der Grad der Rotationshinderung in Abhängigkeit des Substituenten zu errechnen. Da der Si—Si-Abstand mit $2.331 \pm 0.003 \text{ \AA}$ [9] wesentlich grösser ist als der C—C-Abstand mit 1.534 \AA [10], ist zu erwarten, dass eine Rotationsbehinderung in Disilanen wesentlich geringer ist als in den entsprechenden Äthanderivaten.

Bei Verwendung eines Dipolvektors von 0.2 D für $m(\text{Si—R})$ und des experimentell gefundenen Dipolmoments ergibt sich unter der Annahme einer freien Rotation nach Gl. 4 für den Dipolvektor $m(\text{Si—H})$ 1.14 D . Dieser Wert ist grösser als der bei den Alkylmonosilanen gefundene (1.00 D). Die Erhöhung steht jedoch

im Einklang mit quantenchemischen Rechnungen (LCVO-MO), bei denen für SiH_4 ein Bindungsmoment von -3.9433 D, für Si_2H_6 jedoch -4.0463 D gefunden wurden.

Das Bindungsmoment setzt sich bekanntlich aus einem Anteil des Elektroneneffektes und einem der Hybridisierung zusammen:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{El}} + \vec{\mu}_{\text{Hyb}} \quad (5)$$

Eine quantenchemische Rechnung ergab, dass der gefundene Anstieg des Bindungsmoments bei Si_2H_6 im Vergleich zu SiH_4 im wesentlichen auf den Hybridisierungsanteil zurückzuführen ist:

$$m(\overrightarrow{\text{Si-H}})_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 0.2637 - 4.3100 = -4.0463 \text{ D}$$

$$m(\overrightarrow{\text{Si-H}})_{\text{SiH}_4} = 0.2516 - 4.1949 = -3.9433 \text{ D}$$

Ebenso zeigte es sich, dass der Bindungsgrad der Si—Si-Bindung im Falle der Disilane grösser ist (1.3930) als der der C—C-Bindung (1.0030). Der Bindungsgrad des Si—Si setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$P_{\text{Si-Si}} = P_{\text{Si-Si}}^{\text{Hyb}} + P_{\text{Si-Si}}^{\text{Hyb}+d\sigma} + P_{\text{Si-Si}}^{d\pi-d\pi} = 1.1525 + 0.2150 + 0.0255 = 1.3930$$

wo $P_{\text{Si-Si}}^{\text{Hyb}}$ der von den σ -Bindungen der sp^3 -Hybridorbitalen der beiden Siliciumatome stammende Bindungsanteil ist. $P_{\text{Si-Si}}^{\text{Hyb}+d\sigma}$ ist der Anteil, der sich aus dem sp^3 -Hybrid des ersten Siliciumatoms und d_ϵ (nebenachsiges d Orbitals) als σ -charakterisierte kovalente Bindung ergibt und umgekehrt. Der letzte Teil ist der sogenannte $d_\pi-d_\pi$ -Bindungsanteil, der sehr gering ist und praktisch nicht auftritt. Man ersieht daraus, dass Mehrfachbindungsanteile in einer Si—Si-Bindung zwar vorhanden, aber nicht durch eine $d_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung, sondern als $(sp^3-d)\sigma$ -Bindung verstanden werden können.

Die σ -Elektronen der sp^3 Orbitale erhalten so teilweise d_ϵ -Charakter, in geringerem Masse werden auch d_γ Orbitale (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) die eine $d_\pi-d_\pi$ -Bindung zustande kommen lassen, besetzt. Die ausführliche quantenmechanische Untersuchung zeigt, dass auch ein rückbindender Anteil auftritt, der auf die $(sp^3-d)\sigma$ -Bindung zurückzuführen ist, wodurch sich das Dipolmoment der Bindung Si—H erhöht.

Besonders interessant ist die nähere Untersuchung des 1,2-Difluortetramethyl-disilans, da die Si—F-Bindung einen starken $d_\pi-p_\pi$ -Bindungsanteil besitzt und nach den Ergebnissen der Kraftkonstantenrechnung auch die Si—Si-Bindung

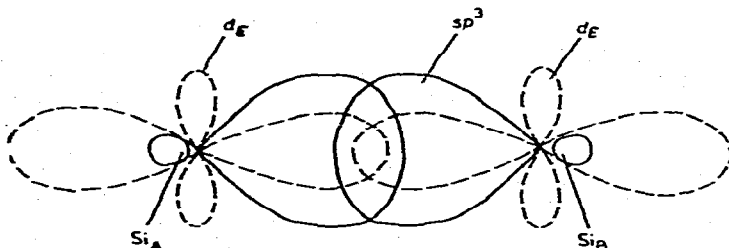


Fig. 3. Deutung der Si—Si-Bindung.

verstärkt [11]. Das Dipolmoment der Verbindung $(C_2H_5)_3SiF$ ist $\mu = 1.74$ D [12]. Daraus ergibt sich das Bindungsmoment $m(\overrightarrow{Si-F}) = 1.92$ D. Unter der Annahme unveränderter Bindungsmomente $m(\overrightarrow{Si-F}) = 1.92$ D, $m(\overrightarrow{Si-R}) = 0.2$ D und tetraedrischer Bindungswinkel erhält man nach Gleichung 4: $\mu_{rot} = 2.294$ D. Dieser Wert ist dem experimentell gefundenen Wert $\mu_{exp} = 1.91(2)$ D ähnlich. Es bedeutet, dass auch das Difluorderivat eine fast freie Rotation um die Si-Si-Achse zeigt. Es ist daher auch anzunehmen, dass der Unterschied zwischen der Energie der *gauche*- und *trans*-Form etwa Null ist. Die *gauche*-Stellung der Verbindung hat eine Wahrscheinlichkeit von etwa 46.34%. Andererseits bedeutet es auch, dass das Dipolmoment der Si-F-Bindung, und damit die Polarität, der Si-F-Bindung in den Alkyl-fluor-monosilanen entspricht. Das σ -Moment der Si-F-Bindung im 1,2-Difluor-tetramethyl-disilan wird sich zwar erhöhen, ähnlich wie bei der Si-H Bindung, aber es erhöht sich auch die $d_\pi-p_\pi$ -Bindung und so kompensieren sich die beiden gegensätzlichen Wirkungen. Nach einer quantenchemischen Berechnung ist die partielle $d_\pi-p_\pi$ -Ladung des Siliciums im $H_3SiF - 0.1232$ e (aus der Rückbindung des Fluoratoms) und wird im $FSiH_2-SiH_2F - 0.1309$ e, also nur wenig grösser. Damit scheint für 1,2-Difluor-tetramethyl-disilan nur eine sehr geringe Rotationshemmung um die Si-Si-Achse aufzutreten.

Die übrigen disubstituierten Derivate weisen wegen des vergrößerten Substituenten, ähnlich wie im 1,2-Dichloräthan, keine freie Rotation auf.

Für 1,2-Dichlor- bzw. Dibrom- und Dijod-tetramethyl-disilane wurden die Dipolmomente für die *trans*- ($\phi = 180^\circ$) und die *gauche*- ($\phi = 60^\circ$) Konformation mit Hilfe von Ausdruck 2 berechnet. Diese Werte sind in den Spalten 4 und 5 der Tab. 6 zusammengefasst. Die theoretischen Dipolmomentwerte bei freier Rotation sind nach Gleichung 4, ebenfalls mit einem Winkel $\theta = 70^\circ 32'$ (tetraedrische Anordnung) berechnet und in Spalte 2 wiedergegeben.

Die zur Berechnung nötigen Bindungsmomente $m(\overrightarrow{Si-Cl})$, und $m(\overrightarrow{Si-Br})$ und $m(\overrightarrow{Si-I})$ erhält man aus den Dipolmomentwerten der entsprechenden Trialkylhalosilane: $m(\overrightarrow{Si-Cl}) = 2.3$ D [13], $m(\overrightarrow{Si-Br}) = 2.56$ D [14], $m(\overrightarrow{Si-I}) = 2.66$ D [6]; für die $m(\overrightarrow{Si-R})$ Gruppe wurde wieder ein Bindungsmoment von 0.2 D verwendet.

Das resultierende Dipolmoment ($\bar{\mu}$) ist, falls die Moleküle sich auf *trans*-

TABELLE 6

DIE DIPOLMOMENT ANGABEN DER 1,2-DISUBSTITUIERTEN TETRAMETHYL-DISILANE

$X_2Si_2(CH_3)_4$	(1) μ_{exp} (D)	(2) $\mu_{rot(4)}$ (D)	(3) $\Delta\mu$	(4) μ_t (D)	(5) μ_g (D)	(6) x_g
$H_2Si_2(CH_3)_4$	1.25(4)	1.25	0	0	1.5329	c
$F_2Si_2(CH_3)_4$	1.91(2)	2.294	0.382	0	2.809	0.4634
$Cl_2Si_2(CH_3)_4$	1.96(7)	2.800	0.833	0	3.429	0.3290
$Br_2Si_2(CH_3)_4$	1.78(2)	3.147	1.365	0	3.854	0.2138
$I_2Si_2(CH_3)_4$	1.47(0)	3.280	1.810	0	4.017	0.1339
$(CH_3O)_2Si_2(CH_3)_4$	1.38(5)	2.1613	0.7753	1.3955	3.8717	0.0000
$(CH_3S)_2Si_2(CH_3)_4$	1.86(1)	2.2451	0.3841	1.6149	3.6292	0.0810

^a Die Berechnung von x_g bei sterisch ungehinderte Derivate ist sinnlos.

und *gauche*-Form verteilen, auf Grund der Formel 1 zu berechnen:

$$\bar{\mu}^2 = \frac{\mu_t^2 N_t + \mu_g^2 N_g}{N_t + N_g} \quad (6)$$

wo N_t und N_g die Molzahlen der Moleküle in *trans*- bzw. *gauche*-Konformation und μ_t und μ_g das entsprechende Dipolmoment bedeutet. Aus dem Ausdruck 6 ist der Molenbruch der Moleküle in der *gauche*-Lage berechenbar (für $\bar{\mu}$ ist der experimentelle Wert aus Spalte 1 gesetzt):

$$x_g = \frac{\bar{\mu}^2 - \mu_t^2}{\mu_g^2 - \mu_t^2}$$

Die erhaltenen x_g -Werte sind in Spalte 6 (Tabelle 6) wiedergegeben.

Die *gauche*-Stellung der Verbindung $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ hat eine Wahrscheinlichkeit von etwa 32.9%. Wie aus der Literatur bekannt ist, ist 1,2-Dichloräthan bei 32°C nur zu 19% in der *gauche*-Form, vermutlich wegen der viel grösseren sterischen Hinderung [8]. Die erhöhte sterische Hinderung des Broms und Jods vermindert die Wahrscheinlichkeit der *gauche*-Stellung (s. Tab. 6).

Die Rotationshinderung vergrössert sich also intensiv in der Richtung $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, die Bindungsmomente $\text{Si}-\text{Cl}$, $\text{Si}-\text{Br}$, $\text{Si}-\text{J}$ sind durch die benachbarte $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindung nicht wesentlich verändert worden. In Tab. 6 wird der Unterschied ($\Delta\mu$) zwischen den gemessenen und den bei freier Rotation berechneten Dipolmoment-Werten angegeben; man sieht eine gute Übereinstimmung mit den getroffenen Annahmen.

Bei den 1,2-Dimethoxy- und 1,2-Di-*mercapto*-methyl-tetramethyl-disilanen ist das Dipolmoment wegen der Erhöhung der Rotationsfreiheitsgrade nach

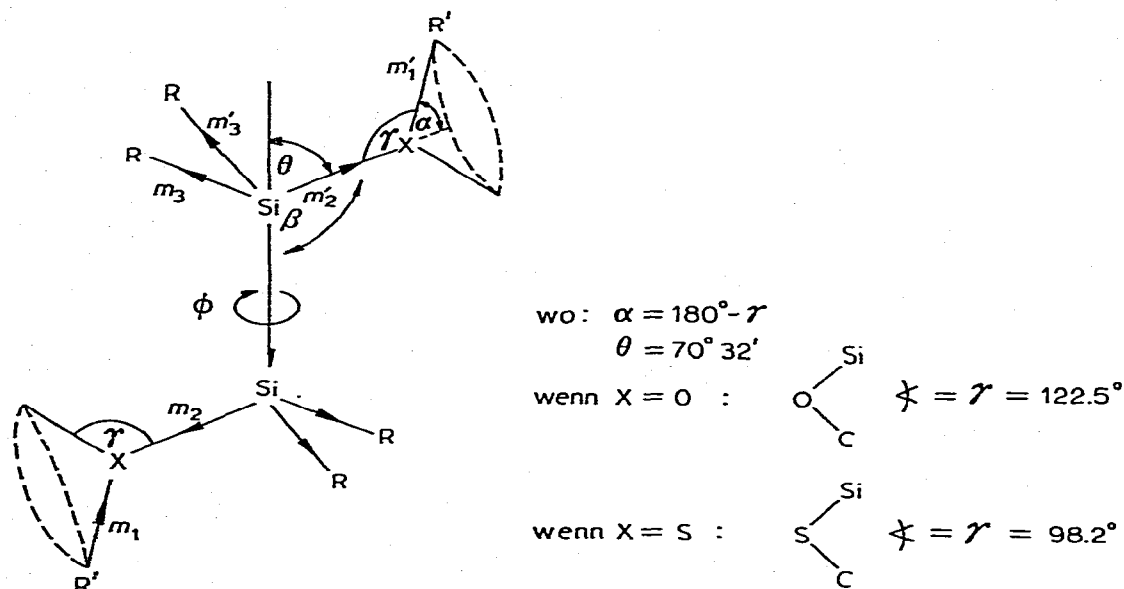


Fig. 4. Vektorelle Raumstruktur der 1,2-Dimethoxy- und 1,2-Di-*mercapto*-methyl-tetramethyl-disilane.

folgender Beziehung berechenbar (nach Fig. 4):

$$\bar{\mu} = \mu_1 + \mu_{\text{rot}} \quad (8)$$

wobei μ_1 nach Formel 2 berechenbar ist und

$$\mu_{\text{rot}}^2 = 2m_1^2 [1 + \cos^2 \alpha \times \cos \Theta] \quad (9)$$

Der Winkel zwischen den zwei Vektoren m_2 und m_2' wurde mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$\cos \Theta = \sin^2 \theta (1 + \cos \phi) - 1$$

wobei Θ = der Winkel zwischen den zwei Vektoren m_2 und m_2' , $\theta = 180^\circ - 109^\circ 28' = 70^\circ 32'$ und ϕ = der Drehwinkel.

Für 1,2-Dimethoxy-tetramethyl-disilan wurde der Si—O—C-Winkel mit 122.5° [21] angenommen; es ergibt sich damit für $\alpha = 57^\circ 30'$. Die Bindungsmomente sind $m_2(\text{Si—O}) = 1.51$ D und $m_1(\text{CH}_3\text{—O}) = 1.17$ D. Die erwähnten Werte sind aus Dipolmomentangaben der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si—OCH}_3$ [22] und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [23] berechnet worden.

Das Dipolmoment bei freier Rotation lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\begin{aligned} \mu^2 = & 2m_1^2 + 2m_2^2 + 4m_3^2 + 2[(m_1 m_2 + 4m_1 m_3 \cos \beta) \cos \gamma + \\ & (4m_2 m_3 + 2m_3^2) \cos \beta - (4m_3^2 + m_2^2 + 4m_2 m_3) \cos^2 \beta - \\ & (2m_1 m_2 + 4m_1 m_3) \cos^2 \beta \cos \gamma - m_1^2 \cos^2 \beta \cos^2 \gamma] \end{aligned}$$

und die Resultate sind in Tab. 6 (Spalte 2) zusammengestellt.

Ähnlich wurden die Berechnungen am 1,2-Di-*mercapto*-methyl-tetramethyl-disilan ausgeführt. Der Bindungswinkel für Si—S—C ist 98.2° , es ergibt sich $\alpha = 81^\circ 50'$, $m_2(\text{Si—S}) = 1.4214$ D und $m_1(\text{CH}_3\text{—S}) = 1.1536$ D. Die erwähnten Werte sind aus Dipolmomentangaben der Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ [15] und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ [16] berechnet worden. Die Ergebnisse zeigen, dass 1,2-Dimethoxy-tetramethyl-disilan stärker in der Rotation gehindert ist als 1,2-Di-*mercapto*-methyl-tetramethyl-disilan, da der Atomradius des Schwefels (1.04 Å) viel grösser ist als der des Sauerstoffs (0.74 Å).

Durch die drei Rotationsachsen zeigen beide Verbindungen jedoch eine grössere Rotationsbehinderung als die mit Wasserstoff oder Halogen substituierten Disilane.

Mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich das Dipolmoment des 1,2-

TABELLE 7

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES DIPOLMOMENTS BEI 1,2-Di-*mercapto*-METHYL-TETRAMETHYL-DISILAN

T (°C)	μ (D)
25	1.86(1)
40	1.80(2)
55	1.73(9)
70	1.76(0)

TABELLE 8

DIE DIPOLMOMENTE DER VERSCHIEDENEN KONFORMATIONEN DES 1,2-DI-*mercapto*-METHYL-TETRAMETHOXY-DISILANS

Rotationswinkel ($^{\circ}$)		Dipolmoment μ (D)	Konformation
ϕ	θ		
0	39	3.9448	Doppeltbedeckt
60	70.28	3.6292	<i>Gauche</i>
120	123.40	2.7726	Bedeckt (eclipsed)
180	180	1.6149	<i>Trans</i>

Di-*mercapto*-methyl-tetramethyl-disilans (Tab. 7). Diese erstaunliche Tendenz wird verständlich, wenn man bedenkt, dass auch die auf Deckung stehende Form ($\phi = 120^{\circ}$), (zwischen der *gauche*- und *trans*-Stellung) bei erhöhter Temperatur vermehrt auftritt, deren Dipolmoment geringer ist als das der *gauche*-Konformation (Tab. 8).

Für das Phenylderivat $(C_6H_5)_2Si_2(CH_3)_4$ ist $\mu = 0$. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch in diesem Fall die Rotation gehindert ist, jedoch ist das Bindungsmoment $m(Si-C_6H_5)$ nahezu gleich dem der $m(Si-CH_3)$ Gruppe, was durch eine verstärkte $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zu erklären ist.

Die erhaltenen Resultate korrelieren mit den bisherigen Ergebnissen der Kraftkonstantenrechnung. Die Kraftkonstanten der Si-Si-Bindung können bei Tetramethyl-disilanderivaten relativ gut abgeschätzt werden, da bekannt ist, dass bei sukzessiv geänderter Substitution f_{SiSi} annähernd linear mitverändert wird. Dies ergab sich aus Untersuchungen über den schrittweisen Austausch von Cl [19] bzw. OCH_3 [20] gegen CH_3 bei Si_2Me_6 . Da H und CH_3 so gut keinen Einfluss auf die Si-Si-Bindung ausüben, ergibt sich für I der Wert für Si_2H_6 bzw. Si_2Me_6 mit ~ 1.7 mdyn/Å. Schwer abzuschätzen ist der Wert für VII, da dieses Derivat das erste bekannte S-Derivat eines Disilans ist und auch Vergleichswerte aus der Si-H-Bindung eines $(MeS)Me_2SiH$ unbekannt sind, so dass die bekannte Korrelation zwischen f_{SiH} und f_{SiSi} noch nicht anwendbar ist [18]. Die aus diesen Überlegungen abgeleiteten Kraftkonstanten sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Die Werte der Kraftkonstanten zeigen, dass parallel mit der Erhöhung des elektronenziehenden Effekts von X sich die effektive Kernladung vergrößert, gleichzeitig aber die Abschirmung vermindert wird. Das Austauschintegral erhöht

TABELLE 9

KRAFTKONSTANTE f_{SiSi} FÜR DIE UNTERSUCHTEN DISILANDERIVATE.

Verbindung	Kraftkonstante $f_{(SiSi)}$ (mdyn/Å)
$H_2Si_2Me_4$	1.70
$J_2Si_2Me_4$	1.75
$Ph_2Si_2Me_4$	1.80
$Br_2Si_2Me_4$	1.82
$(OMe)_2Si_2Me_4$	1.87
$Cl_2Si_2Me_4$	1.90
$F_2Si_2Me_4$	1.92

sich damit und gleichzeitig die Kraftkonstante. Dazu trägt die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung, vor allem bei F- und O-Derivaten, ebenfalls im geringen Masse bei, wodurch die an sich nur schwache $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung zwischen den Si-Atomen etwas erhöht wird.

Der sich ergebende Anstieg f_{SiSi} von über 11% von I nach II müsste eigentlich unter der bisherigen Annahme einer zusätzlichen $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung eine Behinderung der freien Drehbarkeit nach sich ziehen. Diese wird jedoch aus dem vorliegenden Ergebnis nicht gefunden. Die quantenchemischen Ergebnisse zeigten jetzt, dass der Beitrag einer $(sp^3-d)\sigma$ -Bindung neben der $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung eine viel wesentlichere Bedeutung hat. Aus dieser Überlegung ergibt sich, dass die Teilnahme der d -Orbitale in der Disilan-Bindung primär keinen $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Charakter hat, und, auch beim Difluor-Derivat vom $(sp^3-d)\sigma$ -Typ ist. Zur Feststellung dieser Effekte sind jedoch noch weitere, insbesondere quantenchemische Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassung

Zur Aufklärung der Bindungs- und Molekülstruktur von 1,2-disubstituierten Tetramethyl-disilanen ($X = \text{H, F, Cl, Br, J, OCH}_3, \text{SCH}_3$) wurden Dipolmomentuntersuchungen ausgeführt.

(1) Es zeigte sich, dass bei H-Derivaten freie Rotation existiert, während bei den anderen Substituenten die Rotation behindert ist.

(2) Im Vergleich zu 1,2-Dichloräthan ist die Rotation der Disilan-derivate wegen des vergrößerten Si-Si-Bindungsabstandes weniger behindert.

(3) OCH_3 -Gruppen verursachen eine stärkere Rotationshinderung als SCH_3 -Gruppen. Bei Temperaturerhöhung verringert sich das Dipolmoment des SCH_3 -Derivates.

(4) In erster Linie ist die Si-Si-Bindung eine einfache Bindung mit σ -Charakter: jedoch tritt zusätzlich eine $(sp^3-d)\sigma$ -Bindung unter Beteiligung der nebenachsigen d -Orbitale auf. Damit verglichen spielt der $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungscharakter der hauptachsigen $d\gamma$ -Orbitalen keine grosse Rolle.

Literatur

- 1 E. Hengge, *Curr. Chem. Top.*, 51 (1974) 1.
- 2 G. Hedestrand, *Z. Physik. Chem.*, B, 2 (1929) 428.
C.J. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier 1952, S. 305.
- 3 J. Nagy, *Thesis*, Budapest, 1960.
- 4 A. Audsley und F.R. Goss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2989.
- 5 A.P. Altshuller und L. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 272.
- 6 G.N. Karcev, Yu. Kokoreva und Ya.K. Syrkin, *Vseszojuznaja konferencija po dipolnim momentam i sztrojeni ju molekul. Tezisi dokladov*, Rosztov-Don, 1967.
- 7 I. Lazányi, *Diplomarbeit*, Budapest, 1971.
- 8 S. Mizushima, Y. Morino, I. Watanabe, T. Shimanouchi und S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 591.
- 9 B. Beagley, *J. Mol. Struc.*, 11 (1972) 37.
- 10 K. Hedberg und V. Schomaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1482.
- 11 F. Höfler, S. Waldhör, und E. Hengge, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 29.
- 12 B.C. Curran, R.M. Witucki und P.A. McCusker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4471.
- 13 L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, 73 (1943) 143.
- 14 E.L. Reilly und B.C. Curran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3311.
- 15 S.W.N. Cumper, A. Melnikoff und A. Vogel, *J. Amer. Chem. Soc. A*, 88 (1966) 246.

- 16 L. Pierce und M. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 479.
- 17 U. Yoshimitou, *J. Chem. Soc. Jap.*, 72 (1951) 544.
- 18 E. Hengge, *Monatshefte d. Chem.*, 102 (1971) 734.
- 19 F. Höfler und E. Hengge, *Monatshefte d. Chem.*, 103 (1972) 1506.
- 20 F. Höfler und E. Hengge, *Monatshefte d. Chem.*, 103 (1972) 1513.
- 21 L.H. Boonstra und F.C. Mühlhoff, *J. Mol. Struct. im Druck*.
- 22 J. Nagy "und" S. Ferenczi-Gresz, *Act. Chim. Hung.* 69 (1970) 397.
- 23 J. Nagy und L. Párkányi, *Act. Chim. Hung.* 71 (1972) 159.