

Journal of Organometallic Chemistry, 182 (1979) 165–172
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SiSi-ROTATION IN 1,2-DISUBSTITUIERTEN TETRAMETHYLDISILANEN MITTELS DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT IHRER DIPOLMOMENTE

J. NAGY, G. ZSOMBOK

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest, 1521-Budapest, XI.
 Gellért Tér 4 (Ungarn)*

und E. HENGGE

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

(Eingegangen den 17. April 1979)

Summary

The dipole moments of disilanes with general formula $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMe}, \text{SMe}$) were measured in a temperature range from 20 to 90°C. On the basis of these results information was obtained for the hindered rotation around the Si—Si axis, and the enthalpy differences between the *trans* and *gauche* conformation were estimated.

Zusammenfassung

Die Dipolmomente von Disilanen der allgemeinen Formel $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMe}, \text{SMe}$) wurden in einem Temperaturbereich von 20 bis 90°C gemessen. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden Informationen über die gehinderte Rotation um die Si—Si-Achse erhalten, die Enthalpie-Differenzen zwischen der *trans*- und *gauche*-Konformation wurden abgeschätzt.

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über Dipolmomentmessungen an Disilanderivaten $(\text{XMe}_2\text{Si})_2$ mit $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3$ und daraus berechnete Konformationsanalysen. Die Dipolmomente wurden bei einer Temperatur von 25°C bestimmt, lediglich das Mercapto-Derivat wurde, um eine nähere Kenntnis über die Rotation der Disilane zu erhalten, bei verschiedenen Temperaturen (25, 40, 55 und 70°C) gemessen.

Die gemessenen und mit Hilfe der Bindungsmomente berechneten Dipolmomentwerte ergaben, dass die Rotationshinderung um die SiSi-Rotationsachse in Reihenfolge H, F, Cl, Br, I wächst. Das H-Derivat zeigt keinerlei sterische

Hinderung, das Dipolmoment des MeO-Derivates ist praktisch dem für die *trans*-Konformation berechneten Wert gleich. Die Dipolmomentwerte des Mercapto-Derivates ergeben in Abhängigkeit von der Temperatur eine Kurve mit einem Minimum, welches nach späteren Untersuchungen noch in der Fehlerbreite der verwendeten Messtechnik liegt.

Um über die oben genannten Verbindungen nähere Kenntnisse zu erhalten, müssen die Dipolmomentwerte in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden. Wenn auch das Dipolmoment z.B. bei dem Fluorderivat bei einer bestimmten Temperatur (25°C) mit dem bei freier Rotation zu erwartenden übereinstimmt, kann aufgrund von nur einer Messung nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Mischung aus *trans*- und *gauche*-Konfiguration handelt, die zufällig zusammen ein Dipolmoment ergeben, das dem bei freier Rotation nahe steht. Ändert sich jedoch das gemessene Dipolmoment mit der Temperatur nicht oder nur kaum, dann ist die zweite Folgerung ausgeschlossen, da das Dipolmoment der *gauche*-Konformation um ca. 0.5 D höher liegt als jenes, welches der freien Rotation entspricht.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen wurden nach Vorschriften hergestellt und charakterisiert, über die vor einiger Zeit berichtet wurde [6]. Zur Berechnung der Dipolmomente haben wir die Gleichung von Hedestrand [2] verwendet. Die erforderlichen Werte (Dielektrizitätskonstanten (DK), Berechnungsindices und Dichten) wurden in verdünnten Lösungen in Dekalin (Molenbruch 0.005 bis 0.05) bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt. An die so erhaltenen Messpunkte wurde eine Parabel angepasst, von der im Abstand von 10°C Werte abgelesen und für die Berechnungen des Dipolmomentes verwendet wurden.

Der zur Berechnung notwendige Wert der Molrefraktion (MR_D) wurde entweder aus den Daten der reinen Substanzen (d und n_D) berechnet, oder durch Extrapolation auf $x = 1$ aus der Molrefraktion der Lösungen bestimmt. Die neu vermessenen Dichten und Berechnungsindices des Cl- und CH₃O-Derivates ergaben: Cl₂Me₄Si₂: d_4^{20} 1.0107 (Lit. 1.0103); n_D^{20} 1.4543 (Lit. 1.4545) und (CH₃O)₂Me₄Si₂: d_4^{20} 0.8680 (Lit. 0.8683); n_D^{20} 1.4254 (Lit. 1.4250). In Fällen, wo wegen der Empfindlichkeit der Substanz keine Möglichkeit für zuverlässige Messungen der Molrefraktion möglich waren, wurde der aus den Bindungsrefraktionen berechnete [3] Molrefraktionswert verwendet.

Die Atompolarisation wurde mit 10% der Molrefraktion angenommen [1,4]. Die DK-Werte (ϵ) wurden mit einem WTW DM 01 Gerät, die Dichte (d) mit Hilfe eines Dilatometers und der Berechnungsindex (n_D) mit einem Abbe-Refraktometer gemessen.

Gemessene und berechnete Werte

Wegen der grossen Zahl der gemessenen Werte bringen wir nur die Gleichungen der an die erhaltenen Messpunkte angepassten Parabeln (Tabelle 1). Die durchschnittliche Abweichung der gemessenen Werte von den Parabeln ist im Falle der DK: $\pm 1.5 \times 10^{-4}$, bei den Dichte-Werten: $\pm 1.8 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$.

In Tabelle 2 sind die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Molpolarisationswerte aufgeführt.

TABELLE 1

DIE ANNÄHERUNG DER GEMESSENEN WERTE MIT HILFE DER PARABEL $a + b(t^\circ - 25) + c(t^\circ - 25)^2$

Substanzen und Konzentration der Lösungen (10 ² x)	Dielektrizitätskonstanten der Lösungen			Dichte		
	a	b X 10 ³	c X 10 ⁷	a	b X 10 ⁴	c X 10 ⁸
X = F						
0.8764	2.1851	-1.378	+2.43	0.88233	-7.674	-12.1
1.3457	2.1983	-1.436	+2.93	0.88255	-7.738	-4.4
2.2951	2.2246	-1.531	+3.75	0.88286	-7.680	-17.6
3.6006	2.2606	-1.721	+15.10	0.88327	-7.892	+0.8
X = Cl						
0.4578	2.1768	-1.345	+3.81	0.88358	-7.496	-20.3
2.1526	2.2331	-1.519	+5.74	0.88564	-7.552	-23.6
3.1670	2.2669	-1.650	+9.88	0.88670	-7.576	-26.0
X = Br						
0.4186	—	—	—	0.88603	-7.694	-11.0
0.5667	2.1783	-1.322	+0.70	—	—	—
1.0755	2.1895	-1.330	+3.30	0.88999	-7.722	-6.4
1.7209	2.2064	-1.383	+5.17	0.89409	-7.718	-26.9
2.4595	2.2217	-1.357	+3.22	0.89915	-7.771	-14.3
X = I						
0.3204	2.1694	-1.315	+3.93	0.88586	-7.720	-1.7
0.5466	—	—	—	0.88917	-7.722	-13.1
0.5595	2.1739	-1.297	+0.92	0.88841	-7.723	-4.2
0.6685	2.1763	-1.293	-0.71	0.89006	-7.796	+26.3
0.7239	—	—	—	0.89166	-7.740	-3.7
1.9303	—	—	—	0.90577	-7.961	+9.2
X = OCH₃						
0.4664	2.1703	-1.366	+2.86	0.88297	-7.485	-22.7
0.9205	2.1777	-1.357	+4.58	0.88294	-7.566	-9.7
1.7081	2.1893	-1.404	+3.26	0.88251	-7.691	+6.1
3.9138	2.2231	-1.573	+10.33	0.88215	-7.755	+1.7
X = SCH₃						
0.2822	2.1749	-1.366	+2.86	0.88505	-7.636	+8.2
0.5565	2.1838	-1.383	+1.43	0.88520	-7.666	+6.6
1.1593	2.2035	-1.474	+5.48	0.88608	-7.759	+13.0
2.0384	2.2328	-1.556	+3.21	0.88689	-7.756	+11.6

TABELLE 2

DIE MOLREFRAKTIONEN (cm³)

	Literatur- angaben	Aus Mess- ergebnissen der reinen Substanzen	Aus Mol- refraktionen der Lösungen extrapoliert	Aus Bindungs- inkrementen
	[1]			
X = F	—	—	40.28	39.57
X = Cl	50.24	50.20	—	50.83
X = Br	—	—	— ^a	56.33
X = I	—	—	— ^a	67.95
X = OCH ₃	52.35	52.62	—	52.93
X = SCH ₃	—	—	67.39	67.69

^a Während der Messung der Brechungsindex wurde die Substanz zersetzt.

TABELLE 3

DIE GEMESSENEN DIPOLMOMENTWERTE DER SUBSTANZEN DES TYPUS $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{SiXMe}_2$ IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR ($10^{30} \times$ Coulombmeter)

	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
X = F	6.478	6.508	6.524	6.571	6.611	6.648	6.695	6.747
X = Cl	6.911	6.965	7.018	7.072	7.118	7.175	7.225	7.282
X = Br	5.497	5.604	5.714	5.824	5.951	6.074	6.204	6.334
X = I	4.220	4.466	4.647	4.793	4.883	5.010	4.973	4.887
X = OCH ₃	4.727	4.753	4.770	4.787	4.797	4.813	4.820	4.827
X = SCH ₃	6.478	6.464	6.501	6.545	6.575	6.598	6.621	6.625

Die Unsicherheit der bestimmten Dipolmomentwerte beträgt $\pm 0.02 \text{ D}$ ($\pm 6.67 \times 10^{-32}$ Coulombmeter), der relative Fehler der Dipolmomentänderung ist in Abhängigkeit der Temperatur etwa 1%. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Da sich das Iod-Derivat bei höherer Temperatur wahrscheinlich zersetzt, sind dessen Messergebnisse über 60°C bedenklich. Die bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Daten liegen aber mit guter Näherung an einer Geraden.

Diskussion

Im Falle einer Verbindung Typs $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{X}$ ändert sich das Dipolmoment in Abhängigkeit der Temperatur nach einer Kurve, wie sie in Fig. 1. gezeigt ist.

In der Abbildung bezeichnet μ_t das Dipolmoment der *trans*-Konformation. Dies ist bei $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ oder I gleich Null und von Null abweichend, wenn $\text{X} = \text{OCH}_3$ oder SCH_3 [1]. μ_{rot} bezeichnet den Dipolmomentwert, der bei angenommener freier Rotation um alle Bindungen erreicht wird und μ_g bezeichnet das Dipolmoment des Moleküls in der *gauche*-Konformation.

Ist die freie Rotation um die Si-Si-Achse behindert, sind aber die *gauche*- und *trans*-Konformationen möglich, so ändert sich das Dipolmoment nach Kurve A. Hier ist dies nicht der Fall, es ist Kurve B gültig. Die charakteristischen Werte ($\mu_{\text{rot}}, \mu_g, \mu_t$) der Kurven sind naturgemäss bei den einzelnen Verbindungen verschieden. Das zeigt Fig. 2, in der die von uns gemessenen Werte eingezeichnet

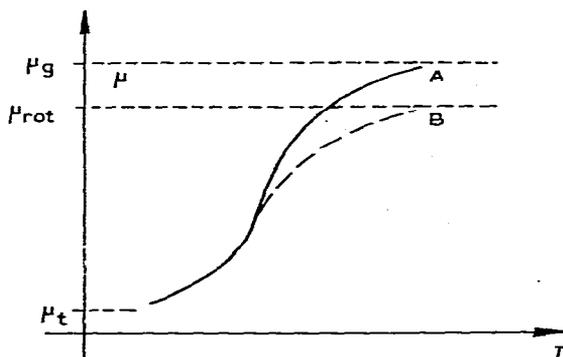


Fig. 1. Abhängigkeit der Temperatur des Dipolmoments einer $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{X}$ -Verbindung.

der Zunahme der Ordnungszahl der Anteil der frei rotierenden Moleküle immer mehr zu vernachlässigen ist.

Mit folgender Berechnung kann man die Differenz der Enthalpie ΔH zwischen den *gauche*- und *trans*-Konformationen abschätzen:

$$\mu_{\text{exp}}^2 = \mu^2 = \mu_g^2 x_g + \mu_t^2 (1 - x_g) \quad (1)$$

$$K = \frac{x_g}{1 - x_g} = p \times e^{-\Delta H/RT}$$

$$x_g = \frac{\mu^2 - \mu_t^2}{\mu_g^2 - \mu_t^2} \quad (2)$$

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

$$\ln K = \ln p - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (3)$$

μ_g und μ_t sind der Literatur [1] entnommen. In der Berechnung wurde angenommen, dass sich die gemessenen Dipolmomentwerte (μ_{exp} oder μ) aus den Werten für die *gauche*-Konformeren (Molenbruch x_g) und denen für die *trans*-Konformeren ($1 - x_g$) ergeben. Die Berechnungen ergaben die folgenden ΔH Werte:

X	F	Cl	Br	I	OCH ₃	SCH ₃	
ΔH	2.09	2.17	4.16	6.54	10.15	2.93	kJ mol ⁻¹

Mit Hilfe dieser ΔH Werte haben wir bei 25°C und 90°C anhand der Boltzmann-Verteilung den Molbruch der *gauche*-Konformationen berechnet und dabei nur zwei Energie-Niveaus (*gauche*- und *trans*-Konformation) angenommen. In Tab. 4 sind die errechneten x_g Werte zusammengefasst und den nach der oben gezeigten Berechnung aus den exp. μ -Werten errechneten gegenüber gestellt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen den zwei verschiedenen berechneten x_g Werten umso besser, je höher ΔH ist, d.h. je kleiner der Anteil des frei rotierenden Konformeren ist. (Es ist dabei zu beachten, dass bei kleiner Differenz $\mu_{\text{exp}} - \mu_t$ die Ungenauigkeit der Dipolmomentbestimmung einen grossen Fehler bei der x_g Berechnung nach der vorhin gezeigten Methode, Gl. 2, ergibt).

Aus den vorliegenden Resultaten können wir auch im Falle des Cl-Derivates den Anteil der frei rotierenden Konformation nicht vernachlässigen. Dagegen können wir das Br- und I-Derivat so betrachten, dass diese im verwendeten Temperaturbereich praktisch nur aus *trans*- und *gauche*-Konformeren bestehen.

TABELLE 4

DIE x_g -WERTE VON DIPOLMOMENTEN (A) UND NACH DER BOLTZMANN-VERTEILUNG (B), BERECHNET

		F	Cl	Br	I
25°C	A	0.301	0.294	0.136	0.070
25°C	B	0.479	0.368	0.186	0.105
90°C	A	0.336	0.328	0.180	0.103
90°C	B	0.516	0.405	0.241	0.159

Trägt man die anhand der Gl. 3 berechneten ΔH Werte als Funktion der Durchmesser der Halogenatome auf, erhält man einen linearen Zusammenhang (s. Fig. 3).

Von der Geraden weicht nur der ΔH Wert des F-Derivates ab. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass im F-Derivat weitgehend freie Drehbarkeit möglich ist und bei der Berechnung der ΔH Werte dieser Anteil nicht berücksichtigt wurde. Verlängert man die Cl—Br—I-Linie, ergibt sich für $\Delta H = 0$ der Durchmesser des Fluor-Atoms. Dies deutet ebenfalls an, dass in diesem Derivat kein wesentlicher Enthalpie-Unterschied zwischen der *gauche*- und *trans*-Konformation besteht. Gleichzeitig kann angenommen werden, dass die Zunahme der Enthalpie-Differenz aus der Vergrößerung des Substituenten resultiert, d.h. die Rotationshinderung vorzugsweise sterischen Charakter hat.

(b) *Methoxy- und Thio-Derivate*. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, gleicht der gemessene Dipolmomentwert des MeO-Derivates dem für die *trans*-Konformation berechneten Wert und ändert sich mit der Temperatur kaum. Das deutet, dass die Hinderung der Rotation um die Si—Si-Achse in diesem Molekül so gross ist, dass in unserem Temperatur-Messbereich praktisch nur die *trans*-Konformation vorliegt, gleichzeitig aber die Rotation um die Si—O-Achse völlig frei ist. (Der nach der Gl. 3 berechnete ΔH Wert ist 10.15 kJ/mol, aber diese Angabe ist, wie früher erwähnt, sehr ungenau). Der gemessene Dipolmomentwert des SCH₃-Derivates liegt zwischen dem für die *trans*-Konformation und dem für das frei rotierende Molekül berechneten Dipolmoment. Die Änderung mit der Tempera-

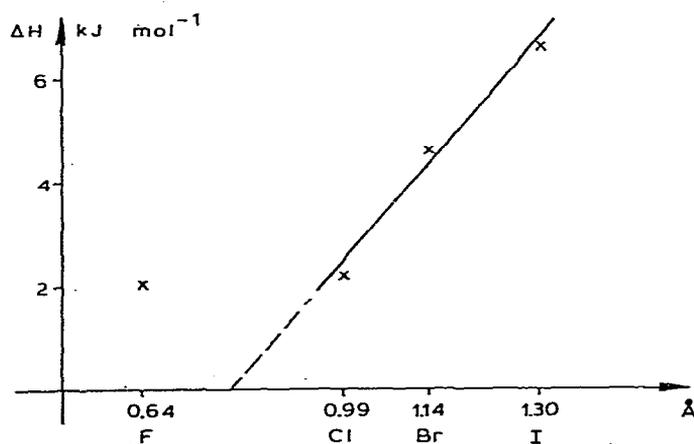


Fig. 3. ΔH -Werte als Funktion der Halogenatom durchmesser.

tur ist viel stärker als beim MeO-Derivat. Bei den bisherigen Berechnungen [1] wurde die Rotation um die Si—Si-Achse als völlig frei angenommen. Es scheint somit, dass in diesem Falle die Zunahme der Bindungslänge ($d(\text{Si—O}) = 1.63 \pm 0.03 \text{ \AA}$ [7]; $d(\text{Si—Si}) = 2.18 \pm 0.03 \text{ \AA}$ [8]) einen grösseren Einfluss auf die Rotation ausübt als der Raumanpruch der einsamen Elektronenpaare.

Literatur

- 1 J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, E. Hengge und S. Waldhör, *J. Org. Chem.*, **96** (1975) 199.
- 2 G. Hedestrand, *Z. Physik. Chem. B.* **2** (1929) 428.
- 3 A.I. Vogel, W.T. Gresswell und J. Leisester, *J. Physik. Chem.*, **58** (1954) 174; *Chem. Ind.*, (1953) 19.
- 4 G.N. Kascev, Yu. Kokoreva und Ya.K. Syvkin, *Vsesojuznaja konferencija po dypolnüm momenton i strojeninju molekul. Terisi dokladov, Rostov-Don, 1967.*
- 5 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, *J. Org. Chem.*, **21** (1956) 1264.
- 6 E. Hengge und S. Waldhör, *Monatsh. Chem.*, **105** (1974) 671.
- 7 K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi und Y. Ueda, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 1414.
- 8 M. Yokoi, T. Nomura und K. Yamasaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 4484.