

## Bindungsverhältnisse an mehrcyclischen Silanen

**K. Hassler, F.K. Mitter, E. Hengge\***,

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Graz (Oesterreich)*

**C. Kratky und U.G. Wagner**

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, Graz (Oesterreich)*

(Eingegangen den 30. März 1987)

### Abstract

X-ray structure analyses and mass spectra of the first bicyclic polysilanes bis(undecamethylcyclohexasilane) (I) and bis(undecamethylcyclohexasilyl)dimethylsilane (II) recently prepared were determined and subjected to a normal coordinate analysis based on vibrational spectra. All data are consistent with a lowering of the strength of the central SiSi linkage connecting the Si<sub>6</sub> rings.

### Zusammenfassung

Röntgenstrukturanalysen und Massenspektren der ersten kürzlich synthetisierten Polysilane Bis(undecamethylcyclohexasilan) (I) und Bis(undecamethylcyclohexasilyl)dimethylsilan (II) wurden durchgeführt und die Verbindungen einer Normalkoordinatenanalyse aufgrund der Schwingungsspektren unterzogen. Alle Daten zeigen übereinstimmend eine Lockerung der zentralen SiSi-Bindung, die die Si<sub>6</sub>-Ringe verknüpft.

---

Die Stärke der SiSi-Bindungen wird durch Substituenten stark beeinflusst. Dieses Ergebnis erhielten wir aus früheren Untersuchungen an verschiedenen Disilanderivaten, an denen wir die Kraftkonstantenberechnungen aus IR- und Raman-Messdaten durchführten. Es ergibt sich eine Reihe der Substituenten in Abhängigkeit von der SiSi-Kraftkonstante [1]:

$\text{Me} < \text{H} < \text{I} < \text{Ph} < \text{Br} < \text{MeO} \approx \text{Me}_2\text{N} < \text{Cl} \approx \text{F}$

Es fällt auf, dass stark elektronegative Substituenten wie Chlor und Fluor die SiSi-Bindung stark verstärken, wie man aus dem Anstieg der Kraftkonstanten in Tab. 1 ersieht. Andererseits wirken aber auch Substituenten mit freien Elektronenpaaren wie Alkoxy- oder Aminogruppen stark auf die Bindung. Eine endgültige Erklärung dieser Effekte steht noch aus.

Auffallend ist, dass die Bindungsverstärkung additiv aus den Substituenteneinflüssen der einzelnen Substituenten zusammensetzbar ist, wie wir aus der Reihe der verschiedenen hoch substituierten Chlor- und Methoxy-methyldisilane [2,3] ersehen konnten. Es ist somit prinzipiell möglich, die Bindungskraftverstärkung der Si-Si-Bindung aus einzelnen Inkrementen der Substituenten zusammenzusetzen.

Ähnliche Effekte ergaben sich bei Oligosilanen und Cyclosilanen. In den Cyclosilanen liegen die Kraftkonstanten generell etwas tiefer, wobei bei 5- und 6-Ringsystemen die Kraftkonstante etwa gleich ist, bei dem gespannten Si<sub>4</sub>-Ringsystem nochmals deutlich abnimmt [1]. Jedoch ist der Einfluss der Substituenten gleich wie bei den Disilanderivaten. Analoges gilt auch für geradkettige und verzweigte Oligosilane, wobei hier zusätzlich festgestellt werden konnte, dass die mittlere SiSi-Bindung in geradkettigen Oligosilanen und die Verzweigungsstellen in verzweigten Silanen besonders schwache SiSi-Bindungen zeigen [4]. Dieses Ergebnis ergibt sich ebenfalls aus Kraftkonstantenrechnungen und wird auch im massenspektroskopischen Zerfall dieser Verbindungen deutlich, die primär an diesen Schwachstellen des Moleküls zerfallen [5].

Von besonderem Interesse sind daher die Bindungsverhältnisse an mehrcyclischen Silanen, in denen Cyclosilane miteinander verknüpft sind. Derartige Verbindungen sind bisher nur sehr sporadisch bekannt, jedoch konnten wir kürzlich einen neuen Weg finden, solche mehrcyclischen Systeme gezielt aufzubauen. Die Schlüsselsubstanz für derartige Synthesen ist das aus Bis(undecamethylcyclohexasilyl)quecksilber entstehende Kaliumderivat, wenn man die Quecksilberverbindung mit Kalium/Natrium-Legierung umsetzt. Die Kaliumverbindung erwies sich als sehr geeignet, neue mehrcyclische Systeme herzustellen.

Über die präparative Darstellung dieser Verbindung wurde vor kurzem berichtet [6]. Zur Reinigung wurden die Kristalle aus Ethylazetat umkristallisiert. Im folgenden sollen unsere Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse in diesen Substanzen dargestellt werden. Dazu wurden die Strukturen der beiden Verbindungen I und II bestimmt, aus den IR- und Ramanspektren die Kraftkonstanten der SiSi-Bindungen berechnet und die massenspektroskopische Fragmentierung untersucht.

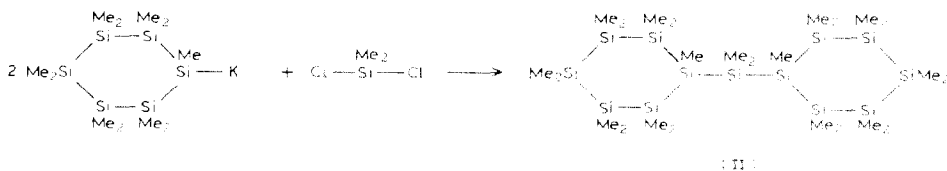
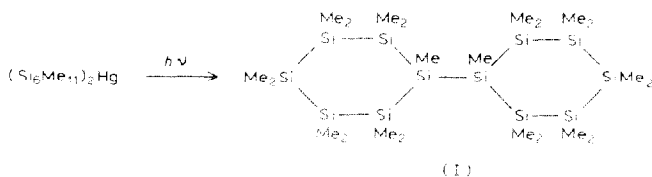
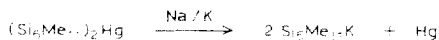


Tabelle 1

Kraftkonstanten der SiSi-Bindung in verschiedenen Disilanderivaten

$X_3Si-SiX_3$	
X	$f(SiSi)$
H(D)	1.73
Me(CD <sub>3</sub> )	1.65
I	1.9
Br	2.1
Cl	2.3
F	2.3
MeO(CD <sub>3</sub> O)	2.25
Me <sub>2</sub> N	2.2
Ph	2.0

Tabelle 2

Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse

	I	II
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>66</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> Si <sub>13</sub>
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimensionen		
$a$ (Å)	9.936(9)	9.876(9)
$b$ (Å)	13.944(12)	14.803(15)
$c$ (Å)	16.626(20)	17.307(7)
$\alpha$ (°)	78.68(3)	100.30(2)
$\beta$ (°)	72.99(4)	99.47(2)
$\gamma$ (°)	90.08(1)	100.84(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2155.6(2.0)	2393.2(2.0)
Messtemperatur	-173.8 ± 5 °C	-167.4 ± 1 °C
Z	2	2
berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	1.029	1.007
Zahl und 2 $\theta$ -Bereich von Reflexen zur Bestimmung der Einheitszelle	26 7° ≤ 2 $\theta$ ≤ 11°	20 8° ≤ 2 $\theta$ ≤ 13°
Grenzen der Intensitätsdatensammlung	3° ≤ 2 $\theta$ ≤ 50° -11 ≤ $h$ ≤ 11 -16 ≤ $k$ ≤ 16 0 ≤ $l$ ≤ 19	3° ≤ 2 $\theta$ ≤ 50° -11 ≤ $h$ ≤ 11 -17 ≤ $k$ ≤ 17 0 ≤ $l$ ≤ 20
Indizes der Standardreflexe	[203] [223] [122]	[113] [120] [202]
Frequenz	100	100
max. Schwankung	± 2.5%	± 6%
Zahl der gemessenen unabhängigen signifikanten Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ )	8920 7588 4283	9013 8428 3553
R-Wert	0.07	0.093
Gewichtssystem	Einheitsgewichte	
Zahl der Observablen	4349	3625
Zahl der Parameter	275	406
Höchster Peak (eÅ <sup>-3</sup> ) in der letzten $\Delta F$ -Fourier-Synthese	0.7	0.8

## Strukturanalyse

Die Strukturbestimmungen wurden bei Tieftemperatur auf einem modifiziertem STOE-4-Kreis-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0,71069 Å, Graphit-Monochromator modifizierte Enraf-Nonius Tieftemperatureinrichtung) durchgeführt, nachdem bei einer vorher bei Raumtemperatur versuchten Messung von I ein Intensitätsabfall der Standardreflexe von 57% festgestellt wurde. Um eine Vereisung des Kristalls zu verhindern, wurde das Diffraktometer in einer glove-box aufgestellt, in der die Luftfeuchtigkeit mit Hilfe von Silikagel gesenkt wurde.

Die wichtigsten experimentellen Daten und Verfeinerungsparameter sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Die gemessenen Intensitätsdaten wurden in der üblichen Weise verarbeitet (Lp-Korrektur, aber weder Absorptions- noch Extinktionskorrektur). Die Struktur II liess sich problemlos mit direkten Methoden lösen, für die Lösung von I mussten die Atome Si(2)–Si(7) und die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome der Struktur II als "random fragment" zur Berechnung der *E*-Werte herangezogen werden. Bei beiden Strukturen wurden die Koordinaten aller Kohlenstoff und Siliciumatome aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und mit anisotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

Folgende Computerprogramme wurden verwendet: MULTAN [7], SHELX76 [8], PLUTO [9], ORTEP [10].

Die erhaltenen Strukturen sind in Fig. 1 und 2 dargestellt, die Daten in Tab. 3 wiedergegeben. In beiden Verbindungen liegen beide Sechsringe in der erwarteten Sesselkonformation vor. Sowohl in I als auch in II besetzen die Moleküle eine allgemeine Punktlage, und sie weisen – was u.a. die in Fig. 3 angegebenen Bindungslängen und die Torsionswinkel (I: C(2)–Si(2)–Si(1)–Si(8) 305°, Si(2)–Si(1)–Si(8)–C(8) 27,1°; II: C(1)–Si(1)–Si(7)–C(7) –150,7°) deutlich zeigen – starke Abweichungen von der maximal möglichen Symmetrie ( $C_{2v}$  in I und  $C_{2h}$  in II) auf.

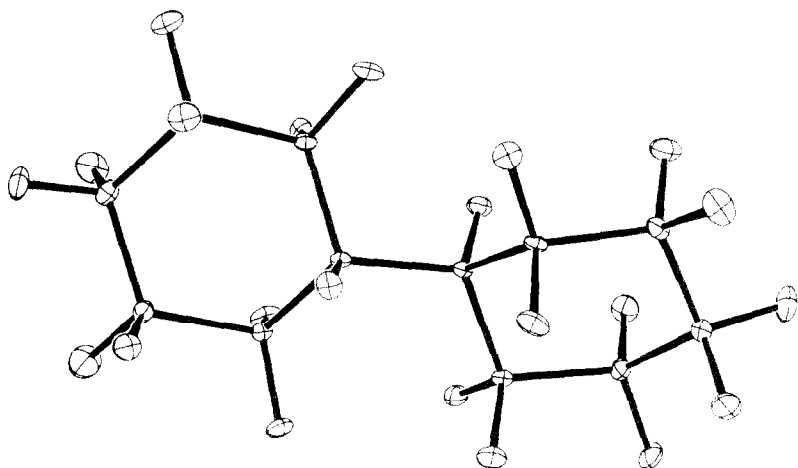


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung der Kristallstruktur von I. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\times 10^4$ ,  $U$ -Werte in  $\text{\AA}^2$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in den Kristallstrukturen von I und II; in Klammern least-squares Standardabweichungen. Die äquivalenten isotropen Temperaturkoeffizienten wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet und entsprechen einem isotropen Temperaturkoeffizienten der Form:  $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Si(1)	12886(2)	2795(1)	4242(1)	129(11)
Si(2)	14791(2)	1882(1)	3639(1)	151(12)
Si(3)	15950(2)	2591(2)	2195(1)	170(12)
Si(4)	14399(2)	2710(2)	1364(1)	201(13)
Si(5)	12286(2)	3389(2)	2015(1)	205(13)
Si(6)	11223(2)	2726(1)	3495(1)	145(12)
Si(7)	12129(2)	2202(1)	5756(1)	126(11)
Si(8)	13428(2)	3120(1)	6363(1)	149(12)
Si(9)	13137(2)	2414(1)	7807(1)	177(12)
Si(10)	10760(2)	2287(2)	8637(1)	208(13)
Si(11)	9296(2)	1611(2)	7985(1)	201(13)
Si(12)	9719(2)	2273(1)	6505(1)	145(11)
C(11)	13452(8)	4159(5)	4029(5)	188(45)
C(21)	16196(8)	1757(6)	4214(6)	243(50)
C(22)	14108(8)	595(6)	3676(5)	213(46)
C(31)	17407(8)	1771(6)	1761(6)	302(53)
C(32)	16792(9)	3835(6)	2084(6)	266(50)
C(41)	15291(10)	3553(7)	305(5)	311(55)
C(42)	14037(10)	1475(7)	1147(7)	373(64)
C(51)	12671(9)	4757(6)	1850(6)	299(53)
C(52)	10979(10)	3208(9)	1417(7)	432(70)
C(61)	9724(8)	3534(6)	3861(5)	215(47)
C(62)	10456(8)	1434(6)	3628(6)	263(51)
C(71)	12481(8)	849(6)	5982(5)	228(48)
C(81)	15391(8)	3254(6)	5799(5)	216(46)
C(82)	12792(8)	4407(6)	6323(6)	247(51)
C(91)	14179(10)	3222(6)	8226(6)	305(59)
C(92)	13864(9)	1159(7)	7922(6)	303(57)
C(101)	10593(10)	1437(7)	9719(6)	356(59)
C(102)	10168(11)	3533(7)	8844(7)	376(65)
C(111)	7384(9)	1793(8)	8580(6)	356(61)
C(112)	9523(10)	230(6)	8141(6)	295(54)
C(121)	9063(9)	3565(6)	6380(6)	250(51)
C(122)	8590(8)	1475(6)	6134(5)	244(50)
Si(1)	8917(4)	3482(3)	1589(2)	280(22)
Si(2)	7636(4)	2446(3)	386(2)	222(20)
Si(3)	5896(4)	3131(3)	-207(2)	235(21)
Si(4)	4676(4)	2271(3)	-1491(2)	339(25)
Si(5)	6187(4)	1880(3)	-2356(2)	325(24)
Si(6)	7897(4)	1187(3)	-1733(2)	265(21)
Si(7)	9152(4)	2143(3)	-505(2)	258(22)
Si(8)	9770(4)	2687(3)	2572(2)	225(20)
Si(9)	8130(4)	2448(3)	3411(2)	252(21)
Si(10)	8938(4)	1671(3)	4392(2)	301(23)
Si(11)	11064(4)	2572(3)	5185(2)	321(23)
Si(12)	12729(4)	2881(3)	4402(3)	379(26)
Si(13)	11983(4)	3564(3)	3333(2)	309(23)

Tabelle 3 (continued)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
C(11)	10443(17)	4288(10)	1334(9)	463(98)
C(12)	7819(17)	4289(11)	2022(8)	431(102)
C(21)	6672(14)	1257(9)	540(8)	290(78)
C(31)	6658(14)	4390(9)	-289(9)	326(86)
C(32)	4489(16)	3169(10)	442(8)	363(91)
C(41)	3503(20)	3043(15)	-1876(10)	692(146)
C(42)	3498(17)	1128(13)	-1415(12)	727(137)
C(51)	5170(16)	972(11)	-3280(8)	437(98)
C(52)	7073(18)	2944(12)	-2683(10)	547(122)
C(61)	7068(15)	-10(10)	-1577(10)	421(94)
C(62)	9237(15)	1058(12)	-2407(9)	441(101)
C(71)	10126(16)	3269(10)	-761(10)	439(97)
C(72)	10457(15)	1499(13)	-72(9)	488(110)
C(81)	10050(18)	1488(11)	2093(9)	450(109)
C(91)	7773(18)	3585(11)	3947(10)	473(107)
C(92)	6429(14)	1691(11)	2775(9)	451(97)
C(101)	7554(18)	1435(16)	5016(11)	648(145)
C(102)	9210(18)	483(9)	3887(10)	456(104)
C(111)	10799(20)	3687(12)	5780(11)	558(125)
C(112)	11854(17)	1903(13)	5903(9)	545(117)
C(121)	14357(14)	3728(14)	5108(11)	598(129)
C(122)	13269(22)	1749(14)	4014(11)	659(147)
C(131)	11901(18)	4823(10)	3750(9)	461(101)
C(132)	13340(15)	3591(15)	2679(10)	602(139)

Was die Si-Si-Bindungslängen betrifft, so findet man in den beiden Verbindungen eine Abhängigkeit von der Zahl der Si-Substituenten: die Si-Si-Bindung wird tendenziell länger, wenn an einem oder beiden Si-Atomen weitere Siliciumatome gebunden sind. Mittelt man die entsprechenden Bindungslängen in beiden

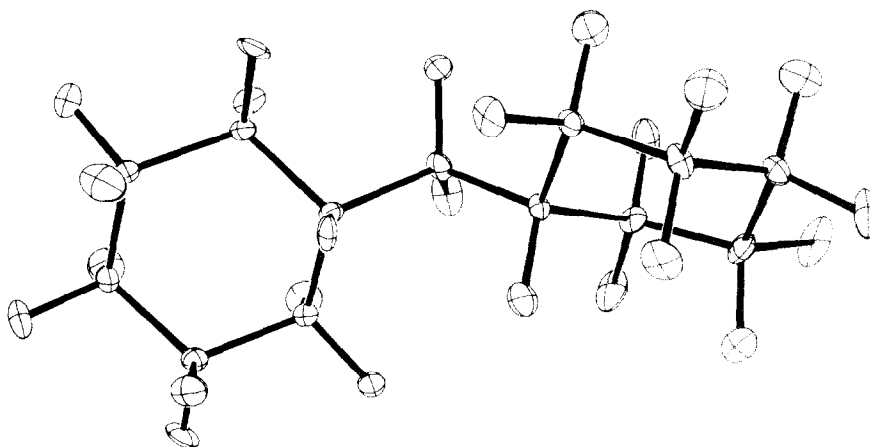


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung der Kristallstruktur von II. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

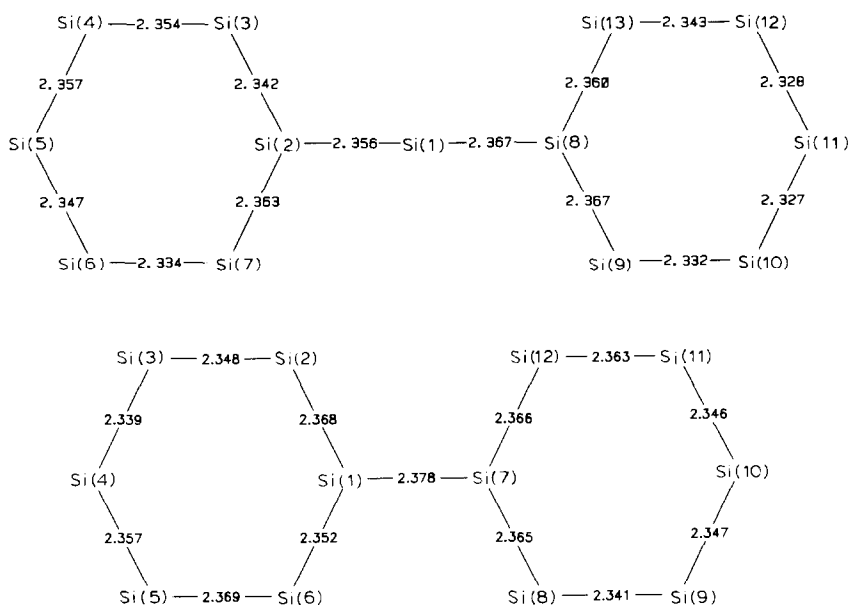


Fig. 3. Bindungsabstände der Si-Si-Bindungen. Aus dieser Abbildung ist auch die bei der Kristallstrukturanalyse verwendete Atomnummerierung, die nicht mit der konventionellen übereinstimmt ersichtlich. Die durchschnittlichen Standardabweichungen für die Si-Si-Bindungen betragen für die Struktur I 0.003–0.004 Å und für II 0.004–0.007 Å.

Strukturen, so erhält man das folgende Bild:

(Si)Si-Si(Si): 2.346(12) Å (16 Bindungen)

(Si)<sub>2</sub>Si-Si(Si): 2.361(9) Å (10 Bindungen)

(Si)<sub>2</sub>Si-Si(Si)<sub>2</sub>: 2.378(3) Å (1 Bindung)

Hierbei sind die entsprechenden Standardabweichungen der Mittelwerte aus der Varianz der Verteilung der Bindungslängen (und nicht aus der kristallographischen Verfeinerung) erhalten.

### Infrarot- und Ramanspektren

Die Schwingungsspektren grosser Siliciumgerüste Si<sub>n</sub> sind bisher kaum eingehend diskutiert und interpretiert worden. Normalkoordinatenanalysen und Berechnungen von SiSi-Valenzkraftkonstanten sind für Si<sub>6</sub>Me<sub>12</sub> [11] und Si<sub>6</sub>H<sub>12</sub> [12] ( $n = 6$ ), sowie für (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [13] und (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si-Si(SiCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [14] ( $n = 8$ ) durchgeführt worden, fehlen aber für grössere Moleküle vollständig. Für die jetzt zugänglichen bicyclischen Systeme wurde erstmals eine Normalkoordinatenanalyse vorgenommen.

Bereits bei Normalkoordinatenanalysen (NCA) an kleinen Molekülen übersteigt die Zahl der unbekanntnen Kraftkonstanten die Zahl der gemessenen Frequenzen beträchtlich, so dass man zur Verwendung von Näherungen und vereinfachten Kraftfeldern gezwungen ist. Endpunkt einer derartigen Entwicklung ist ein para-

metrisierter Potentialkonstantensatz nach Art eines lokalen Symmetriekraftfeldes [15], bei dem innere Kraftkonstanten für bestimmte Molekülteile (z.B. die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppe) festgehalten werden und nur noch eine kleine Zahl von interessierenden Kraftkonstanten iterativ berechnet werden.

Uns interessieren an den mehreyclischen Silanen die Kraftkonstanten und das Schwingungsverhalten des Siliciumgerüsts und nicht SiC- oder CH-Kraftfelder, so dass wir bei der Normalkoordinatenanalyse (NCA) nach dem FG-Verfahren von Wilson [16] folgende Vereinfachungen und Näherungen vornahmen:

(i) Ersatz der Methylgruppe durch einen Massenpunkt mit der Masse 15. Nach allen bisherigen Erfahrungen erhält man dadurch zwar um 15–20 N/m zu niedrige SiC-Valenz-Kraftkonstanten, jene des SiSi-Gerüsts werden aber nicht nennenswert beeinflusst.

(ii) Kraftkonstanten des  $\text{SiMe}_2$ -Teiles wie  $F(\nu_s, \nu_{as}, \delta, \gamma, \rho, \tau \text{ SiC}_2)$  werden von verwandten Molekülen [17,18] übernommen und im Verlauf der Rechnungen festgehalten.

(iii) Sowohl  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  als auch  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  weisen wegen der gegenseitigen Verdrillung der beiden Ringebenen kein Symmetrieelement auf. Um die Dimension der daraus folgenden F.G.-Determinante zu reduzieren, gingen wir bei  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  trotzdem von der Symmetrie  $C_{2h}$  (Inversionszentrum), bei  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  von der Symmetrie  $C_{2v}$  aus. Die Bindungslängen- und Winkel werden aber entsprechend der Kristallstruktur gewählt. Bei dieser Vorgangsweise verteilen sich die 13 SiSi-Valenzschwingungen des  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  nach:

$$\Gamma = 4A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

auf die Symmetrierassen der Punktgruppe  $C_{2h}$ , jene des  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  nach:

$$\Gamma = 4A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 4B_2$$

auf die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Einen Hinweis darauf, dass diese Vorgangsweise ohne grössere Fehler gewählt werden kann, liefern z.B. die Spektren von  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$ , die weitgehend das für die Punktgruppe  $C_{2h}$  geforderte Alternativverbot befolgen.

(iv) Sämtliche Torsionsschwingungen werden bei der NCA vernachlässigt.

(v) Symmetriekraftkonstanten  $F_{ik}$ , deren entsprechendes  $G$ -Element  $G_{ik}$  verschwindet, werden generell Null gesetzt.

(vi) Die SiSi-Valenzkraftkonstanten derjenigen Bindungen im Ring, die nur zwei weitere Si-Substituenten aufweisen, werden einheitlich mit 160 N/m eingesetzt. Dieser Wert wurde an  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  [11] ermittelt. Im weiteren Verlauf der Rechnungen wurden daher nur  $f(\text{SiSi})$  der exocyclischen sowie jener Bindungen im Ring iterativ verfeinert, die an der Verzweigungsstelle gelegen sind.

Tabelle 4 gibt die mit diesen Vereinfachungen und Vernachlässigungen berechneten SiSi-Valenzschwingungsfrequenzen wieder.

Alle Deformationsschwingungen des Si-Gerüsts liegen sehr tief ( $\leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ) und konnten im Anstieg der Erregerlinie nicht aufgefunden werden. Sie sind in Tab. 4 nicht aufgeführt. Ihre zugehörigen Deformationskonstanten wurden daher einheitlich mit 10 N/m (bez. auf  $r(\text{SiSi})$  eingesetzt, ein Wert, der an anderen Polysilanen wie etwa  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  [19] oder  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  [20] ermittelt wurde. Als Wechselwirkungsglieder  $F(\nu(\text{SiSi})/\delta(\text{SiSiSi}))$  waren durchwegs nur kleine Grössen von  $\pm 5$  N/m zur Frequenzanpassung notwendig. Die berechneten SiSi-Valenzkraftkon-



Tabelle 4

Beobachtete und berechnete SiSi-Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$ 

$(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$					
beob.		ber.			
IR(s)	Ra(s)	$A_g$	$A_u$	$B_g$	$B_u$
	482s	505		502	
464s			473		501
450s	456w	469		458	
435m					464
395vs			390		
387vs				380	
377vs					378
	358m	379			
330mw			349		
	324vs	309			
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$					
beob.		ber.			
IR(s)	Ra(s)	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
	470m	476	499	501	499
460m			450	455	480
445s					
410vw	410w	419	393		
388vs				378	
375vs	377vw	372			382
350w	350vw				351
325mw	330vs	341			

stanten für die SiSi-Bindungen mit drei oder vier weiteren Si-Substituenten liegen innerhalb vernünftiger Bereiche.

In Substanz I ergibt sich für die mittlere, die Ringe verknüpfende SiSi-Bindung 150 N/m, für die angrenzenden SiSi-Bindungen 155 N/m. Die übrigen SiSi-Bindungen im Ring wurden mit 160 N/m angenommen. In Substanz II werden die mittleren Bindungen nur auf etwa 155 N/m abgeschwächt.

Aufgrund der getroffenen Näherungen sollten die Ergebnisse der NCA sinnvollerweise so interpretiert werden, dass die SiSi-Kraftkonstanten für die verzweigten SiSi-Bindungen sicher nicht grösser sind als 160 N/m. Im Hinblick auf die Ergebnisse der Strukturanalyse ist eine geringfügige Abnahme bei den mittleren Bindungen auf  $(150 \pm 10)$  vernünftig.

Aus umfangreichen Untersuchungen an Disilanen ist bekannt, dass sich aus der SiH-Valenzkraftkonstante oder Kopplungskonstante eines Moleküls  $\text{R}_3\text{SiH}$  die SiSi-Kraftkonstante des entsprechenden Disilans  $\text{R}_3\text{SiSiR}_3$  zuverlässig errechnen lässt [13]. Für  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{H}$  wurde  $^1J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$  von uns zu 164.3 Hz ermittelt, womit sich mit der in Lit. 7 angegebenen Korrelation  $f(\text{SiSi})$  zu 155 N/m ergibt. Der von uns gefundene Wert von 150 N/m stimmt damit ausgezeichnet überein.

Aus den NCA ergibt sich recht klar, dass sämtliche SiSi-Valenzschwingungen untereinander verkoppelt sind, so dass die Zuordnung einzelner Banden zu bestimmten SiSi-Schwingungen nicht durchführbar ist. Die jeweils tiefste Raman-Linie ( $324 \text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$ ,  $330 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{SiMe}_2(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$ ) entspricht einer

Tabelle 5

Abhängigkeit der langwelligsten SiSi-Valenzschwingung von Permethylosilanen von der Anzahl der Si-Atome

$n$	Molekül	$\nu$
2	$\text{Si}_2\text{Me}_6$	403
3	$\text{Si}_3\text{Me}_8$	369
4	<i>o</i> - $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$	365
5	<i>n</i> - $\text{Si}_5\text{Me}_{12}$	362
5	<i>neo</i> - $\text{Si}_5\text{Me}_{12}$	328
5	$\text{Si}_5\text{Me}_{10}$	340
6	$\text{Si}_6\text{Me}_{12}$	335
12	$(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$	324
13	$\text{SiMe}-(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$	330

Art Pulsation des gesamten Moleküls und zeichnet sich deshalb durch besonders hohe Ra-Intensität aus. Ihre Lage kann bei permethylierten Silanen direkt mit der Anzahl der Si-Atome des Moleküls korreliert werden, wie die folgende Tabelle 5 zeigt. Mit etwa  $325\text{ cm}^{-1}$  dürfte aber diejenige Wellenzahl erreicht sein, die bei weiterer Vergrößerung des Moleküls nicht mehr unterschritten wird. Lediglich bei sehr hochsymmetrischen Molekülen könnte die Pulsationsfrequenz noch etwas tiefer liegen.

### Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen I und II wurden mit einem Finnigan MAT 212 vermessen und die Fragmente mit einem Computerprogramm unter Beachtung der möglichen Isotopenzusammensetzungen zugeordnet. Die technischen Daten der Aufnahmen waren: Elektronenstossionisation, Elektronenenergie 70 eV, Emission 0.5 mA, Auflösung 1000 Puls  $5 \times 10^{-7}$ .

Die Massenspektren bestehen aus einer sehr grossen Anzahl von Fragmenten, die durchaus sinnvoll zugeordnet werden können. In Tabelle 6 sind nur die grösseren Intensitäten (über 10%) und nur Massen über 200 aufgenommen, um das Bild übersichtlicher zu gestalten. Die kleineren Massen sind bezüglich des Zerfallsmechanismus nicht mehr aussagekräftig, die schweren Fragmente in kleiner Intensität passen aber ebenfalls in das vorgeschlagene Zerfallsschema.

Es zeigt sich, dass der massenspektroskopische Zerfall primär mit einem Zerfall der mittleren SiSi-Bindung beginnt, da Bruchstücke der halben Moleküle in hoher Intensität vorhanden sind. Dies entspricht auch den bisherigen Ergebnissen bei den massenspektroskopischen Untersuchungen an kettenförmigen Oligosilanen [5].

Darüber hinaus fällt auf, dass die  $\text{Si}_6$ -Einheit, also vermutlich der Sechsering, sehr stabil ist und trotz Abspaltung von Methylgruppen beständig bleibt. Man findet in den Spektren viele Fragmente  $\text{Si}_6\text{Me}_x$  mit Werten für  $x$  unter der maximalen Anzahl im Molekülpeak bis herunter zum nackten  $\text{Si}_6$  Partikel, das allerdings in geringer Intensität, aber doch nachweisbar ist. Dieses Verhalten deutet auf eine hohe Stabilität der Ringstrukturen. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass auch bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Siliciumwasserstoffe  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  [21] und  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  [22] die nackten Partikel  $\text{Si}_5$  und  $\text{Si}_6$  mit beachtlicher

Tabelle 6

Massenspektren der Verbindungen I und II (nur  $m/e > 200$  und  $> 10\%$ )

I			II		
$m/e$	Intensität	Fragment	$m/e$	Intensität	Fragment
215.0	36.5	Si <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	212.9	40.0	Si <sub>6</sub> Me <sub>3</sub>
243.0	40.7	Si <sub>6</sub> Me <sub>5</sub>	228.9	34.3	Si <sub>6</sub> Me <sub>4</sub>
245.0	45.8	Si <sub>5</sub> Me <sub>7</sub>	241.0	37.6	Si <sub>7</sub> Me <sub>3</sub>
258.0	72.9	Si <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	243.1	69.7	Si <sub>6</sub> Me <sub>5</sub>
260.1	59.2	Si <sub>5</sub> Me <sub>8</sub>	259.0	51.2	Si <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>
275.1	22.9	Si <sub>5</sub> Me <sub>9</sub>	268.9	17.1	Si <sub>8</sub> Me <sub>3</sub>
303.1	27.0	Si <sub>6</sub> Me <sub>9</sub>	271.1	19.4	Si <sub>7</sub> Me <sub>5</sub>
318.1	100	Si <sub>6</sub> Me <sub>10</sub>	273.1	11.2	Si <sub>6</sub> Me <sub>7</sub>
333.0	51.4	Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub>	285.0	14.0	Si <sub>7</sub> Me <sub>6</sub>
371.0	10.5	Si <sub>9</sub> Me <sub>8</sub>	303.1	36.4	Si <sub>6</sub> Me <sub>9</sub>
391.1	20.2	Si <sub>7</sub> Me <sub>13</sub>	317.0	63.0	Si <sub>7</sub> Me <sub>8</sub>
402.9	12.9	Si <sub>9</sub> Me <sub>10</sub>	318.0	100.0	Si <sub>6</sub> Me <sub>10</sub>
411.0	45.4	Si <sub>12</sub> Me <sub>5</sub>	319.9	52.7	Si <sub>5</sub> Me <sub>12</sub>
445.0	12.6	Si <sub>10</sub> Me <sub>11</sub>	321.1	38.7	Si <sub>5</sub> Me <sub>12</sub>
460.1	12.4	Si <sub>10</sub> Me <sub>12</sub>	328.9	11.1	Si <sub>8</sub> Me <sub>7</sub>
518.1	10.5	Si <sub>11</sub> Me <sub>14</sub>	333.0	31.8	Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub>
576.1	10.4	Si <sub>12</sub> Me <sub>16</sub>	344.9	7.4	Si <sub>8</sub> Me <sub>8</sub>
666.0	67.6	Si <sub>12</sub> Me <sub>22</sub>	354.9	6.0	Si <sub>10</sub> Me <sub>5</sub>
			376.0	39.0	Si <sub>7</sub> Me <sub>12</sub>
			391.0	49.5	Si <sub>7</sub> Me <sub>13</sub>
			393.0	38.4	Si <sub>13</sub> Me <sub>2</sub>
			393.9	25.0	Si <sub>13</sub> Me <sub>2</sub>
			429.1	6.0	Si <sub>10</sub> Me <sub>10</sub>
			445.0	9.0	Si <sub>10</sub> Me <sub>11</sub>
			505.0	10.0	Si <sub>10</sub> Me <sub>15</sub>
			635.2	10.70	Si <sub>12</sub> Me <sub>20</sub>
			724.1	48.70	Si <sub>13</sub> Me <sub>24</sub>

Intensität gefunden und durch Hochauflösung definiert wurden. Bei den jetzt untersuchten bicyclischen Sechsringen fällt weiter auf, dass wenn auch in kleiner Intensität, Si<sub>5</sub>-Partikel gefunden werden, die wechselnde Zahlen von Methylgruppen enthalten. Ob das cyclische Si<sub>5</sub>-Einheiten sind, die sich neu bilden, kann aus den Ergebnissen nicht zwingend geschlossen werden.

## Diskussion

Die Ergebnisse der Strukturanalyse, der Normalkoordinatenanalyse und der Massenspektroskopie ergeben zusammen ein einheitliches Bild über die beiden bicyclischen Silane, das auch mit dem bisherigen Erfahrungsmaterial gut harmonisiert.

Während die SiSi-Bindungen in den Ringen durchaus normale Werte zeigen und auch Bindungsabstände und Winkel der Strukturanalyse den Werten entsprechen, die an monocyclischen Silanen, insbesondere am Si<sub>6</sub>Me<sub>12</sub> gefunden wurden, zeigen die, die Cyclen verknüpfenden SiSi-Bindungen veränderte Werte im Sinne einer Bindungsabschwächung. Dies gilt besonders für den direkt gebundenen Bicyclus I, während der Effekt der Bindungsabschwächung in dem über eine SiMe<sub>2</sub>-Gruppe verbundenen Cyclus II nicht mehr so deutlich ist.

Diese Abschwächung einer zentralen SiSi-Bindung ist auch an anderen, nichtcyclischen Oligosilanen beobachtet worden, wenn an der betrachteten SiSi-Bindung weitere Si-Atome gebunden sind. So fanden wir in geradkettigen Oligosilanen, dass die mittleren SiSi-Bindungen in der Kette schwächer sind. Besonders deutlich wird der Effekt an verzweigten Oligosilanen. Vor einiger Zeit fanden wir im  $\text{Si}_8\text{Cl}_{18}$  eine Kraftkonstante von nur 170 N/m [14] im Vergleich zum  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $f(\text{SiSi})$  230 N/m [23].

Auch an anderen verzweigten Si-Gerüsten konnte der Effekt der verkleinerten SiSi-Kraftkonstante gefunden werden. Bürger und Mitarbeiter fanden an verschiedenen Hexakis(silyl)disilanen ähnlich tiefe Werte, der tiefste bisher bekannte Wert ist im  $(\text{Me}_3\text{Si})_7\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  mit 140 N/m gefunden worden [13].

Zur Beurteilung der Kraftkonstanten wäre an die eingangs erwähnte starke Abhängigkeit der SiSi-Kraftkonstanten von den Substituenten zu erinnern, wodurch es nur möglich ist, den Einfluss des Si-Gerüstes bei gleichartigen anderen Substituenten zu erkennen.

Bei den jetzt untersuchten permethylierten Bicyclen sollte die Kraftkonstante bei etwa 160–165 N/m liegen. Die verknüpfende SiSi-Bindung liegt jedoch abgeschwächt, bei etwa 150 N/m in Substanz I, bei II bei 155 N/m. Auch der SiSi-Bindungsabstand verlängert sich und beträgt bei I 237,8 pm im Vergleich zu 235,4 als Mittelwert der endocyclischen SiSi-Bindungen. In II ist der Unterschied nicht mehr so deutlich, aber doch noch sichtbar.

Aus dem massenspektroskopischen Zerfall ergibt sich ein Bild, das mit den bisherigen Daten gut zusammenpasst. Der primäre Schritt der Fragmentierung im Massenspektrometer ist ein Zerfall der Bicyclen an den verbindenden SiSi-Bindungen und erst sekundär, bzw. im untergeordneten Mass tritt eine Abspaltung der Methylgruppen ein. Somit steht dieser nun gefundene Zerfallsmechanismus auch in gutem Einklang mit den eingangs erwähnten massenspektroskopischen Untersuchungen an Oligosilanen.

Bekanntlich sind Cylosilane in der Lage, Elektronen aufzunehmen und Radikal-Anionen zu bilden, in denen das zusätzliche Elektron völlig delokalisiert ist. Über die zu erwartenden interessanten Eigenschaften der Polycyclen in Bezug auf Elektronen-Aufnahme oder -Abgabe wird demnächst berichtet werden.

## Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung der Arbeiten durch Bereitstellung von Mitteln für Personal and Material, der Fa. Wacker-Chemie AG, Burghausen, für die Überlassung von Silanen.

## Literatur

- 1 E. Hengge, Phosphorus Sulfur, 28 (1986) 43; E. Hengge, J. Organomet. Chem. Lib., 9 (1980) 261; E. Hengge, Nova Acta Leopoldina, 264 (1985) 367.
- 2 F. Höfler und E. Hengge, Monatsh. Chem., 103 (1972) 1506.
- 3 F. Höfler und E. Hengge, Monatsh. Chem., 103 (1972) 1513.
- 4 E. Hengge, Rev. Inorg. Chem., 2 (1980) 139.
- 5 E. Hengge und G. Miklau, Z. Anorg. Allg. Chem., 508 (1984) 43.
- 6 F.K. Mitter, G.I. Pollhammer und E. Hengge, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 1.

- 7 G. German, P. Main, M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A* 27, (1971) 368.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELX 86, a program for crystal structure determination, University of Cambridge, England.
- 9 S. Motherwell, program PLUTO, University of Cambridge, England.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. (1976).
- 11 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 37A (1981) 541.
- 12 K. Hassler, E. Hengge und D. Kovar, *Spectrochim. Acta*, 34A (1978) 1193.
- 13 E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 734.
- 14 K. Hassler, E. Hengge und W. Raml, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 581.
- 15 T. Shimonouchi in: *Physical Treatise*, Vol. IV, Academic Press, N.Y. 1970.
- 16 E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular vibrations* Mac Graw Hill N.Y. 1955.
- 17 S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler, F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 715.
- 18 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 37A (1981) 511.
- 19 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 40A (1984) 775.
- 20 F. Höfler, G. Bauer und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, 32A (1976) 1435.
- 21 E. Hengge und G. Bauer, *Monatsh. Chem.*, 106 (1975) 503.
- 22 E. Hengge und D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 123.
- 23 F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 819.