

JOM 23709

^{29}Si -Kernresonanzspektren und Synthese von Bromdisilanen und Ioddisilanen *

K. Hassler und G. Bauer

Institut für Anorganische Chemie der T.U., Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Austria)

(Eingegangen den 22. März 1993)

Abstract

The syntheses of Bromodisilanes $\text{Br}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ and Iododisilanes $\text{I}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), starting from aryldisilanes $\text{Ar}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ (Ar = phenyl, α -naphthyl, mesityl) are reported. The ^{29}Si -NMR-spectra of all compounds, including ^{29}Si - ^{29}Si -coupling constants, have been measured.

Zusammenfassung

Ausgehend von Aryldisilanen $\text{Ar}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ (Ar = Phenyl, α -Naphthyl, Mesityl) wurden die Bromdisilane $\text{Br}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ und Ioddisilane $\text{I}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) synthetisiert. Die ^{29}Si -NMR-Spektren aller Verbindungen, (eingeschlossen ^{29}Si - ^{29}Si -Kopplungskonstanten) wurden vermessen.

1. Einleitung

Die Synthese und Reinigung bromierter und iodierter Di- und Oligosilane $\text{Si}_n\text{H}_m\text{X}_{2n+2-m}$ ($n = 2, 3$), ist nicht nur wegen der thermischen Labilität der Verbindungen schwierig (so bildet I_3SiSiH_3 beim Erhitzen in Benzol das Trisilan $\text{I}_3\text{SiSiI}_2\text{SiH}_3$), sie wird durch die extreme Reaktivität der Silane gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff (teilweise Selbstentzündung bei Kontakt mit Luft) oder gegenüber Metalloberflächen (katalytische Zersetzung unter Bildung von H_2 oder SiH_4 , Explosionsgefahr) noch zusätzlich erschwert. Es ist daher nicht erstaunlich, daß bis vor kurzem lediglich ISi_2H_5 [1] und BrSi_2H_5 [2] rein dargestellt und näher beschrieben waren. Zwar hat es nicht an Versuchen gefehlt, Brom- und Ioddisilane durch Halogenierung von Disilan Si_2H_6 darzustellen [3], die dabei anfallenden Gemische verschiedener Iso-

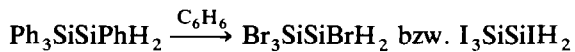
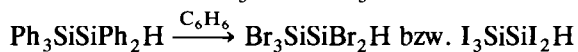
merer mit unterschiedlichen Substitutionsgraden ließen sich aber nicht weiter auftrennen.

Erst kürzlich konnten wir über die erfolgreiche Synthese von X_3SiSiH_3 und $\text{X}_2\text{HSiSiHX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), sowie von $\text{IH}_2\text{SiSiH}_2\text{I}$ und deren spektroskopische Charakterisierung berichten [4,5], inzwischen sind auch die Strukturen von $\text{X}_2\text{HSiSiHX}_2$ und von $\text{H}_2\text{ISiSiH}_2$ bekannt [6,7]. In dieser Arbeit sollen die Synthesen und Eigenschaften der Silane $\text{X}_3\text{SiSiX}_2\text{H}$, $\text{X}_3\text{SiSiXH}_2$, $\text{X}_2\text{HSiSiXH}_2$ und $\text{XH}_2\text{SiSiH}_3$ beschrieben werden ($\text{Br}_2\text{HSiSiH}_3$ bildete sich in geringen Mengen bei der thermischen Zersetzung von $(\text{BrH}_2\text{Si})_2$ und konnte NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden). Für die Monohalendisilane konnten die in der Literatur angegebenen Synthesen [1,2] insofern verbessert werden, als durch Verwendung von Naphthyl- Si_2H_5 bzw. MesSi_2H_5 der Umgang mit Si_2H_6 vermieden werden kann. Alle genannten Disilane sind in präparativem g-Maßstab darstellbar, sodaß weiterführende Synthesen, wie die Umsetzung mit Alkalimetallphosphiden [8] möglich sind. Die Synthesen verliefen nach folgendem allgemeinen Schema (Lö-

Correspondence to: Dr. K. Hassler.

* Herrn Prof. Dr. U. Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

sungsmittel Benzol oder Mesitylen, Einleiten von HBr bzw. HI unter AlBr_3 bzw. AlI_3 -Katalyse).



Auch die Reaktion in flüssigen Halogenwasserstoffen führt zum Erfolg. Dabei kann die Verwendung von AlX_3 vermieden werden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Substanzen

Da alle Verbindungen nach demselben Reaktionsschema synthetisiert wurden, sei im Folgenden eine

TABELLE 1. Ergebnisse der Elementaranalysen der Brom- und Ioddisilane und ihre Siedepunkte

Verbindung	X = Br		X = I	
	Kp (°C/ mmHg)	%Br (ber./ gem.)	Kp (°C/ mmHg)	%I (ber./ gem.)
$\text{X}_2\text{HSiSiX}_3$	60/0,05	87,5/86,2	- ^a	91,7/90,5
$\text{XH}_2\text{SiSiX}_3$	50/3	84,63/84,24	102-104/0,05	89,7/86,8
$\text{XH}_2\text{SiSiHX}_2$	- ^b	-	75-77/2	86,6/84,7
$\text{XH}_2\text{SiSiH}_3$	70/760	- ^c	104/760	- ^c

^a Umkristallisiert aus n-Heptan.

^b Konnte von C_6H_6 nicht abgetrennt werden.

^c Elementaranalyse nicht durchgeführt.

allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben. Man löst die gewünschte Menge des Aryldisilans (etwa 5 g) in 40 ml Benzol (zur Darstellung von BrSi_2H_5 bzw. ISi_2H_5 ver-

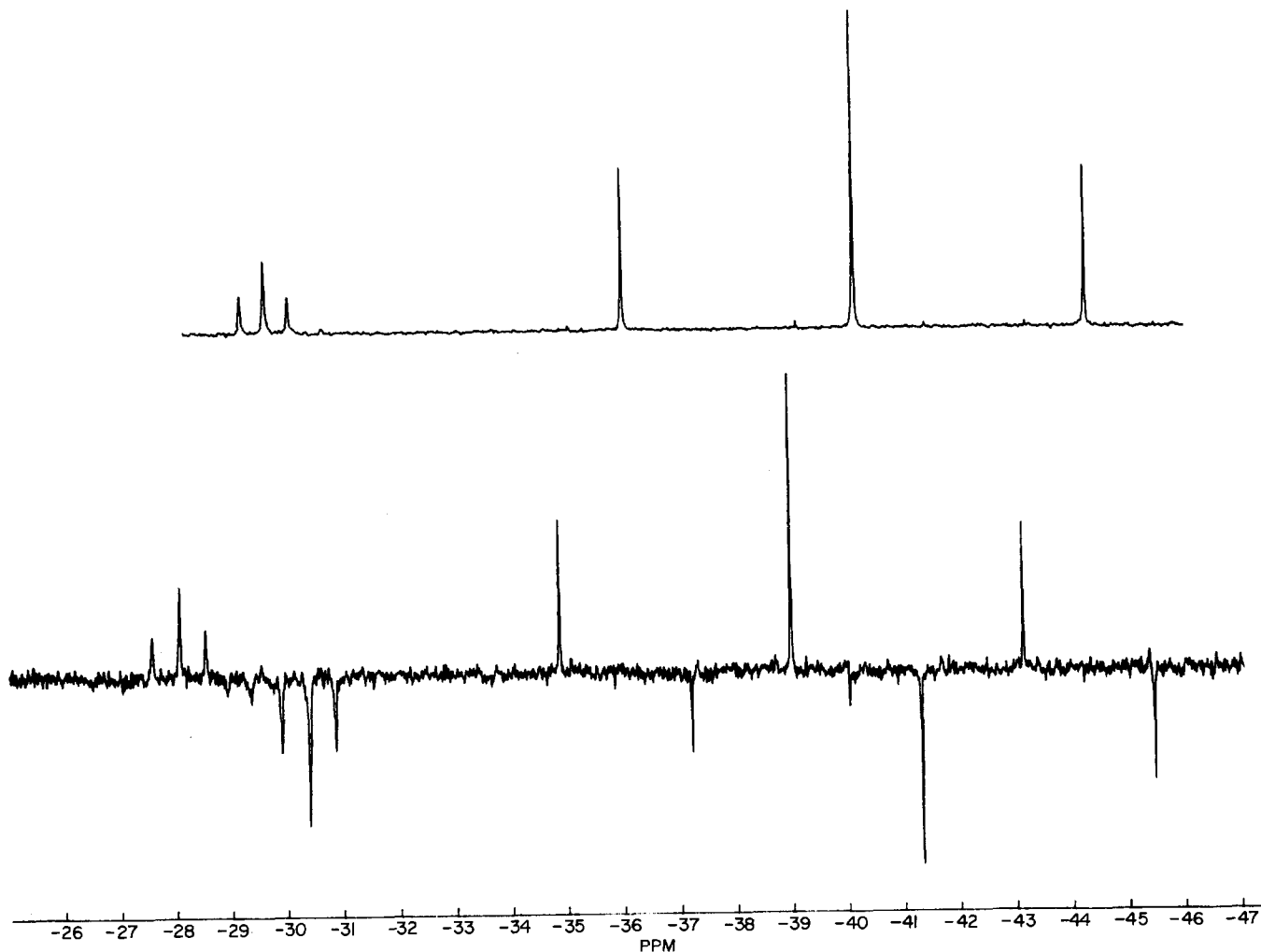


Abb. 1. Konventionelles (oben) und INADEQUATE-Spektrum von $\text{BrH}_2\text{SiSiBr}_3$.

TABELLE 2. $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte (ppm gegen TMS) und SiSi-Kopplungskonstanten (Hz) von Bromdisilanen und Ioddisilanen

Molekül	X = Br			X = I		
	$\delta(\text{Si}^*)$	$\delta(\text{Si})$	$J(\text{SiSi})$	$\delta(\text{Si}^*)$	$\delta(\text{Si})$	$J(\text{SiSi})$
$\text{H}_3\text{Si}^*\text{SiH}_3$	-102,2 [11]		$77,2 \pm 0,6$ [9]			
$\text{XH}_2\text{Si}^*\text{SiH}_3$	-42,3	-94,3	86,6	-81,1	-93,4	83,4
$\text{X}_2\text{HSi}^*\text{SiH}_3$	+5,0	-85,1	98,6			
$\text{XH}_2\text{Si}^*\text{SiH}_2\text{X}$	-45,2		98 ± 2 [10]	-82,4		92,4 [10]
$\text{X}_2\text{HSi}^*\text{SiH}_2\text{X}$	-21,1	-43,9	113,6	-92,1	-77,0	97,8
$\text{X}_3\text{Si}^*\text{SiH}_3$	-20,1	-75,3	117,7	-149,4	-67,5	97,8
$\text{X}_3\text{Si}^*\text{SiH}_2\text{X}$	-29,4	-40,1	138,8	-155,1	-69,2	107,5
$\text{X}_2\text{HSi}^*\text{SiHX}_2$	-24,8		137,2 [10]	-89,7		106,9
$\text{X}_3\text{Si}^*\text{SiHX}_2$	-34,2	-24,9	171,6	-153,0	-86,5	119,2
$\text{X}_3\text{Si}^*-\text{SiX}_3$	-35,6 [11]					

wendet man Mesitylen als Lösungsmittel), fügt eine kleine Menge (etwa 200–500 mg) des Katalysators (AlBr_3 bzw. AlI_3) hinzu und leitet in mäßigem Strom trockenen Bromwasserstoff oder Iodwasserstoff ein. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis die anfängliche Wärmetönung vollständig abgeklungen ist. Danach wird das Benzol abgezogen und der Rückstand i.V. fraktioniert oder umkristallisiert. Da $\text{Ph}_2\text{HSiSiH}_2\text{Ph}$ in der Literatur bisher nicht beschrieben war, sind die Synthese und Eigenschaften jenen der Halogendisilane vorangestellt. Deren Eigenschaften sowie die Ergebnisse der Elementaranalysen sind in Tabelle 1 angegeben.

2.2. $\text{Ph}_2\text{HSiSiH}_2\text{Ph}$

30 g Si_2Ph_6 werden im Bombenrohr mit einem Überschuß an HBr eingeschlossen und etwa drei Tage bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach dem Öffnen des Rohres wird das gebildete Benzol i.V. abgezogen und der Rückstand, der aus $\text{Br}_2\text{PhSiSiPhBr}_2$ und $\text{Br}_2\text{PhSiSiPh}_2\text{Br}$ besteht, nach Standardverfahren mit LiAlH_4 reduziert. Das resultierende Gemisch aus $\text{H}_2\text{PhSiSiPhH}_2$ und $\text{H}_2\text{PhSiSiPh}_2\text{H}$ wird anschließend i.V. fraktioniert. Man erhält etwa 7 g

(= 42%) $\text{H}_2\text{PhSiSiPh}_2\text{H}$ als farblose, ölige Flüssigkeit ($K_{p,0,05} = 133\text{--}135^\circ\text{C}$).

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Si}_2$ (ber./gem.) %C = 74,42/74,53; %H = 6,24/6,40. ^{29}Si -Kernresonanzdaten (δ in ppm gegen TMS, J in Hz):

SiH_2Ph $\delta(^{29}\text{Si}) = -60,8$

$^1J(\text{SiH}) = 190,7$ $^2J(\text{SiH}) = 8,3$

SiHPh_2 $\delta(^{29}\text{Si}) = -34,2$

$^1J(\text{SiH}) = 191,4$ $^2J(\text{SiH}) = 6,1$

$\text{Ph}_2\text{HSiSiH}_2\text{Ph}$ kann auch über die Umsetzung von $[\text{Ph}_2\text{HSi}]_2$ mit Trifluorsulfonsäure und anschließende Hydrierung mit LiAlH_4 erhalten werden.

2.3. ^{29}Si -Kernresonanzspektren

Die gemessenen ^{29}Si -Verschiebungen (δ ^{29}Si gegen TMS) und ^{29}Si - ^{29}Si -Kopplungskonstanten (Hz) aller bisher bekannten Brom- und Ioddisilane sind in Tabelle 2, die SiH-Kopplungskonstanten (Hz) in Tabelle 3 zusammengefaßt. Abbildung 1 zeigt beispielhaft das konventionelle, sowie das zugehörige ^{29}Si -INADEQUATE-Spektrum von $\text{BrH}_2\text{SiSiBr}_3$, um einen Eindruck von der Qualität der Spektren zu vermitteln.

TABELLE 3. SiH-Kopplungskonstanten (Hz) von Bromdisilanen und Ioddisilanen (entnommen aus den ^{29}Si -Spektren)

	X = Br				X = I			
	Si *		Si		Si*		Si	
	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$
$\text{XH}_2\text{Si}^*\text{SiH}_3$ ^a	226,9	6,9	204,8	12,2	225,7	7,0	205,7	11,0
$\text{X}_2\text{HSi}^*\text{SiH}_3$	264,7	9,2	211,2	21,1				
$\text{XH}_2\text{Si}^*\text{SiH}_2\text{X}$	235,7	15,1 [4]			235,3	13,6 [4]		
$\text{X}_2\text{HSi}^*\text{SiH}_2\text{X}$	275,5	19,7	243,1	26,5	265,8	17,6	240,6	20,4
$\text{X}_3\text{Si}^*\text{SiH}_3$		12,5	216,9 [4]			12,5	216,9 [4]	
$\text{X}_3\text{Si}^*\text{SiH}_2\text{X}$		26,0	249,0			23,4	244,3	
$\text{X}_2\text{HSi}^*\text{SiHX}_2$	293,1	33,1 [4]			270,9	26,8 [4]		
$\text{X}_3\text{Si}^*\text{SiHX}_2$		43,8	290,3			35,1	273,1	

^a Eigene Messungen.

Lediglich bei $\text{Br}_2\text{HSiSiH}_2\text{Br}$, $\text{Br}_2\text{HSiSiH}_3$ und $\text{I}_5\text{Si}_2\text{H}$ sind die INADEQUATE-Spektren von geringerer Güte. Ursache war die geringe Löslichkeit von $\text{I}_5\text{Si}_2\text{H}$ in C_6D_6 bzw. die geringe Konzentration der Bromdisilane, die vom gebildeten C_6H_6 nicht abgetrennt werden konnten. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten war dadurch aber nicht behindert.

Wie Abb. 2 zeigt, steigt $^1J(\text{SiSi})$ generell mit zunehmender Anzahl von Halogenatomen im Molekül an. Für die Ioddisilane ist dieser Anstieg fast linear, während die Bromverbindungen einer parabelförmigen Kurve folgen. Die Kopplungskonstanten isomerer Verbindungen (z.B. $\text{HBr}_2\text{SiSiBr}_2\text{H}$ und $\text{H}_2\text{BrSiSiBr}_3$) sind nahezu gleich, die prozentuell größte Abweichung von 3,6% findet sich bei $\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$ und $\text{BrH}_2\text{SiSiHBr}_2$. Dies legt nahe, die Summe der Elektronegativitäten der Substituenten (ΣEN) als bestimmenden Einflußfaktor auf die Kopplungskonstanten anzusehen. Trägt man die Kopplungskonstanten J gegen ΣEN (Pauling'sche Elektronegativitätsskala) auf (Abb. 3) auf, so erhält man eine glatte Kurve, die durch die Ausgleichsparabel 2. Ordnung gut beschrieben wird:

$$J = 781,8 - 112,8 \Sigma EN + 4,51 (\Sigma EN)^2$$

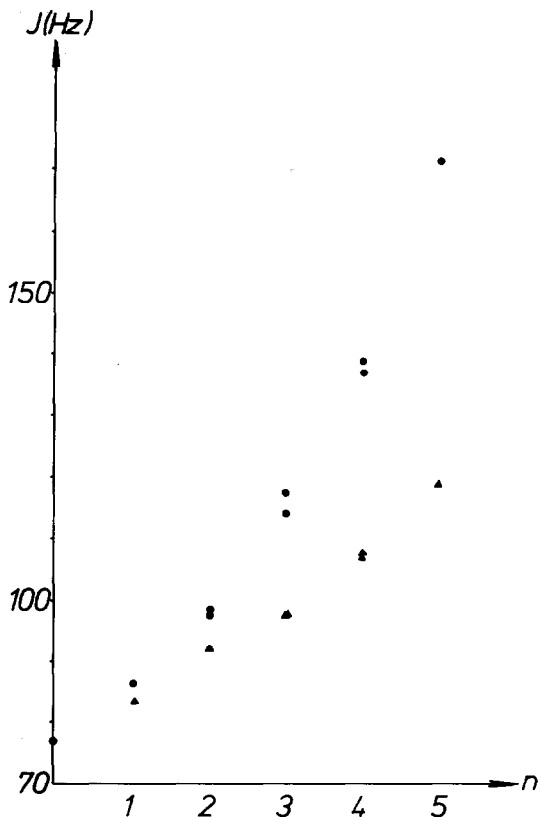


Abb. 2. Abhängigkeit der SiSi-Kopplungskonstanten von Bromdisilanen (●) und Ioddisilanen (▲) vom Substitutionsgrad n .

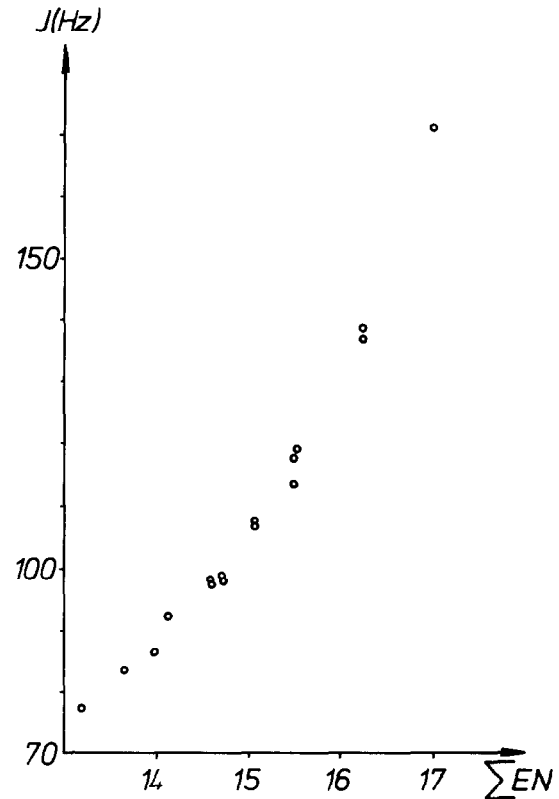


Abb. 3. Zusammenhang zwischen SiSi-Kopplungskonstanten und Summe der Substituentenelektronegativitäten (ΣEN) bei Brom- und Ioddisilanen.

Daraus folgt, daß der Zuwachs der Kopplungskonstante ΔJ bei Erhöhung der Elektronegativitätssumme um ΔX durch

$$\Delta J = [-112,8 + 9,02 \Sigma EN] \Delta X$$

beschrieben werden kann und somit von ΣEN abhängt. Fluorierte Disilane sollten demnach extreme Werte für $J(\text{SiSi})$ aufweisen (ber. für $\text{Si}_2\text{F}_5\text{H} = 491,6$ Hz), wenn die angegebene Relation ihre Gültigkeit behält. Für $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{H}$ errechnet sich J zu 212,6 Hz, der experimentelle Wert ist 221 Hz [12]. Über die Synthese und Kopplungskonstanten chlorierter und fluoriierter Disilane wird noch berichtet werden [13].

Parallel mit den SiSi- nehmen auch die SiH-Kopplungskonstanten (sowohl $^1J(\text{SiH})$ als auch $^2J(\text{SiH})$) mit der Anzahl der Halogenatome, sowie deren Elektronegativität zu. Zumindest für $^1J(\text{SiH})$ kann diese Zunahme mit einer Erhöhung des s-Charakters in der SiH-Bindung erklärt werden, wie es die Bent'sche Regel fordert [14]. Die SiSi- und SiH-Kopplungskonstanten korrelieren auch gut mit den entsprechenden Valenzkraftkonstanten, über die bereits berichtet worden ist [5], oder in Kürze berichtet werden wird [15,16].

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Sachmittel im Rahmen des Projektes P6991-CHE.

Literatur

- 1 L.G. Ward und A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 2151.
- 2 M. Abedini, C.H. Van Dyke und A.G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **25** (1963) 307.
- 3 vgl. z.B. J.E. Drake und J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2** (1968) 219; J.E. Drake und N. Goddard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2587; F. Féher, P. Plichta und R. Guilléry, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3028; F. Féher, B. Mostert, A.B. Wronka und G. Betzen, *Monatsh. Chem.*, **103** (1972) 959; N.S. Hosmane, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10** (1974) 1077.
- 4 K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 225.
- 5 K. Hassler und M. Pöschl, *Spectrochim. Acta, Part A*, **47** (1991) 439.
- 6 H. Thomassen, K. Hagen, R. Stølevik und K. Hassler, *J. Mol. Struct.*, **147** (1986) 331.
- 7 E. Røhmen, K. Hagen, R. Stølevik, K. Hassler und M. Pöschl, *J. Mol. Struct.*, **244** (1991) 41.
- 8 K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, **C18** (1990) 399.
- 9 K. Hassler und F. Schrank, *Spectrochim. Acta, Part A*, **47** (1991) 907.
- 10 K. Hassler, F. Schrank, E. Hengge und M. Weidenbruch, *Spectrochim. Acta, Part A*, **47** (1991) 57.
- 11 H. Marsmann, ²⁹Si-Spectroscopic Results, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin, 1981.
- 12 H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983) 257.
- 13 K. Hassler und W. Köll, in Vorbereitung.
- 14 H.A. Bent, *J. Chem. Educ.*, **37** (1960) 616.
- 15 K. Schenzel und K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 16 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, im Druck.