



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 487 (1995) 223–226

Journal
of Organo
metallic
Chemistry

Synthese und Eigenschaften von 1,1,2,2-Tetrachlor- und 1,1,2,2-Tetrafluordisilan

K. Hassler *, W. Köll

Institut für Anorganische Chemie der T.U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich

Eingegangen den 26. Mai 1994; in revidierte Form den 11. Juli 1994

Abstract

1,1,2,2-tetrachlorodisilane was prepared from 1,1,2,2-tetramesityldisilane by reaction with liquid HCl, 1,1,2,2-tetrafluordisilane by fluorination of tetrabromodisilane with ZnF_2 . With PCl_5 , 1,1,2,2-tetramesityldisilane was easily chlorinated to form 1,2-dichlorotetramesityldisilane but the subsequent reduction with LiAlD_4 was not successful. The ^{29}Si -NMR, Infrared and Raman spectra are reported.

Zusammenfassung

1,1,2,2-Tetrachlordisilan wurde aus 1,1,2,2-Tetramesityldisilan mit flüssigem HCl dargestellt, 1,1,2,2-Tetrafluordisilan durch Fluorierung von Tetrabromdisilan mit ZnF_2 . Mit PCl_5 ließ sich 1,1,2,2-Tetramesityldisilan zum 1,2-Dichlortetramesityldisilan chlorieren, eine anschließende Reduktion mit LiAlD_4 gelang jedoch nicht. Die ^{29}Si -NMR-, Infrarot- und Ramanspektren werden berichtet.

Keywords: Silicon; Halogenated disilanes; NMR spectroscopy

1. Einleitung

Trotz der einfachen Struktur der Chlor- und Fluordisilane wurden bisher kaum brauchbare Synthesewege für die Darstellung von Reinsubstanzen beschrieben. Bei den aus der Literatur bekannten Darstellungen von $\text{Si}_2\text{X}_n\text{H}_{6-n}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}; n = 1-5$) handelt es sich bei Chlordisilanen hauptsächlich um eine direkte Halogenierung von Si_2H_6 mit Chlorierungsreagenzien wie Cl_2 [1], BCl_3 [2] oder SnCl_4 [3]. Fluordisilane wurden bis vor kurzem meist durch Reaktion von SiF_2 mit Wasserstoffverbindungen der Elemente Bor [4] oder Phosphor [5], erst neuerdings durch selektive Reduktion von Bromfluordisilanen [6] dargestellt.

Die meisten der bisher beschriebenen Darstellungsmethoden liefern ein Gemisch von Disilanen mit unterschiedlichem Halogenierungsgrad. Die Hand-

habung von Si_2H_6 ist zudem gefährlich und umständlich.

Als Reinsubstanzen dargestellt und charakterisiert wurden bisher neben den Hexahalogendisilanen Si_2Cl_6 und Si_2F_6 , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ [7–9], $\text{Cl}_2\text{HSiSiH}_3$ [10] und Si_2HCl_5 [11] sowie $\text{Si}_2\text{H}_5\text{F}$ [11], H_3SiSiF_3 [6] und Si_2HF_5 [12,13]. Während der Abfassung dieses Manuskriptes wurde von Uhlig [14] über die Synthesen von $\text{Cl}_3\text{SiSiH}_3$ und $\text{Cl}_2\text{HSiSiH}_3$ berichtet.

Die Abspaltung von Phenylgruppen an Phenylidisilanen mit HCl/AlCl_3 ist eine bewährte Methode zur Einführung von Chlor in Siliziumverbindungen. Für Disilane $\text{Si}_2\text{Cl}_n\text{H}_{6-n}$ liefert diese Reaktion aber durch Destillation oder fraktionierte Kondensation nicht trennbare Substanz/Lösungsmittelgemische, da die Chlordisilane mit Benzen Azeotrope bilden [10,15]. Die Einführung von Mesitylgruppen anstelle der Phenylreste vermeidet wegen des hohen Siedepunktes des bei der Reaktion gebildeten Mesitylens (165°C) diesen Umstand und ermöglicht eine Reindarstellung von 1,1,2,2-Tetrachlordisilan. Die Reaktion von

* Corresponding author.

$\text{Mes}_2\text{HSiSiHMes}_2$ [16] mit gasförmigem HCl unter AlCl_3 Katalyse ergab keine Bildung von Tetrachlordisilan (Monosilanbildung unter Si–Si-Bindungspaltung), jedoch erwies sich die Reaktion im Bombenrohr (flüssiger Chlorwasserstoff) als geeignet, wobei die Reaktion auch ohne AlCl_3 glatt verläuft und so mögliche Umlagerungsreaktionen vermieden werden.

Die Chlorierung von 1,1,2,2-Tetramesityldisilan mit PCl_5 erfolgt zwar langsam, aber die Isolierung des Produktes ist weniger aufwendig als bei der in der Literatur beschriebenen Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid [17]. Eine anschließende Deuterierung mit Lithiumaluminiumdeuterid gelingt auch nach mehrtägiger Reaktionszeit in Diethylether oder Dioxan nicht.

Die Reindarstellung von $\text{ClH}_2\text{SiSiH}_2\text{Cl}$ ausgehend von $\text{MesH}_2\text{SiSiH}_2\text{Mes}$ ist ebenfalls möglich [18]. Versuche, $\text{Mes}_2\text{HSiSiH}_2\text{Mes}$ mittels Reaktion von $\text{Mes}_2\text{HSiSiHMes}_2$ mit Trifluormethansulfonsäure und anschließender Reduktion mit LiAlH_4 darzustellen, gelangen nicht (siehe Experimenteller Teil).

Die Fluorierung von $\text{Br}_2\text{HSiSiHBr}_2$ [19] mit ZnF_2 liefert 1,1,2,2-Tetrafluordisilan und in geringen Mengen Si–Si-Bindungsspaltungsprodukte wie SiF_3H und SiF_2H_2 .

2. Experimenteller Teil

2.1. Spektrometer

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem BRUKER MSL-300 Kernresonanzspektrometer (59,627 MHz für ^{29}Si) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente C_6D_6 , chemische Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] sind auf TMS bezogen. Infrarotspektren von Gasen wurden in einer 10 cm Gasküvette aufgenommen und Flüssigkeiten als Film zwischen zwei CsBr Scheiben vermessen. Dazu wurde ein PERKIN-ELMER Spektralphotometer 325 verwendet. Für Ramanspektren wurden die Proben in 1 mm Kapillarröhrchen einkondensiert und mit einem IFS66 Ramanspektrometer der Firma BRUKER vermessen. Die Autoren danken Frau Dr. K. Schenzel, Institut für Analytik und Umweltchemie, Weinbergweg 16, D-06120 Halle, Deutschland, für die Aufnahme der Ramanspektren.

2.2. Substanzen

2.2.1. 1,1,2,2-Tetrachlordisilan

Auf 13,4 g (25 mmol) $\text{Mes}_2\text{HSiSiHMes}_2$ werden ca. 500 mmol HCl kondensiert und man läßt im geschlossenen Bombenrohr 1 h bei -70°C reagieren, wobei man eine klare, farblose Lösung erhält. Nach Entfernen des überschüssigen HCl erhält man durch Destillation bei vermindertem Druck 3,5 g (70%) $\text{Cl}_2\text{HSiSiHCl}_2$ als klare, farblose Flüssigkeit (b.p.₆₀ =

55°C). Die Reinheit der Substanz wurde mittels ^1H - und ^{29}Si -Kernresonanzspektroskopie (Kopplungsmuster) überprüft.

^1H -NMR: $\delta = 5,19$; $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz; ^{29}Si -NMR: $\delta = -5,48$; $^1J_{\text{SiH}} = 284,7$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 36,2$ Hz; $^1J_{\text{SiSi}} = 153 \pm 3$ Hz

2.2.2. 1,2-Dichlortetramesityldisilan

Zu einer Suspension von 5,0 g (24 mmol) PCl_5 in 50 ml CCl_4 wird eine Lösung von 4,9 g (9,1 mmol) $\text{Mes}_2\text{HSiSiHMes}_2$ in 100 ml CCl_4 getropft und bis zur vollständigen Reaktion (5 Tage) unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und von PCl_5 wird überschüssiges PCl_5 bei $160^\circ\text{C}/0,05$ mbar sublimiert. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und man erhält 3,4 g (62%) eines kristallinen Feststoffes. Elementaranalyse $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Si}_2$: C gef./ber 71,5/71,6%; H 7,4/7,3%; ^{29}Si -NMR: $\delta = -3,7$ ppm IR (Nujolverreibung, < 1000 cm^{-1}): 847s, 640w, 620m, 610m, 599s, 565m, 548m, 503w, 482s, 400m, 383s, 356w, 300w.

2.2.3. Versuche zur Deuterierung von 1,2-Dichlortetramesityldisilan

$\text{Mes}_2\text{ClSiSiClMes}_2$ wird mit einem doppelten Überschuß an LiAlD_4 in Diethylether mehrere Tage unter Rückfluß gehalten. Nach wässriger Aufarbeitung mit 2 N H_2SO_4 isoliert man nahezu 100% der Ausgangssubstanz. Auch ein Ansatz in 1,4-Dioxan bei 80°C ergab keine Anzeichen einer Reduktion der Si–Cl-Bindung.

2.2.4. Reaktion von $\text{Mes}_2\text{HSiSiHMes}_2$ mit Trifluormethansulfonsäure

Die Umsetzungen wurden jeweils in Toluol bei verschiedenen Temperaturen (-40°C , 0°C und Raumtemperatur) durchgeführt. Nach Zugabe von einem Äquivalent $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ findet man im ^{29}Si -NMR-Spektrum noch teilweise Ausgangssubstanz und weitere Signale, die jedoch nicht von der gewünschten Substanz TfMesHSiSiHMes_2 herrühren.

2.2.5. 1,1,2,2-Tetrafluordisilan

2,5 g (6,6 mmol) $\text{Br}_2\text{HSiSiHBr}_2$ werden mit 20 ml C_4Cl_6 verdünnt und bei 30 Torr zu 14 g (135 mmol) ZnF_2 , die in 50 ml C_4Cl_6 vorgelegt werden, getropft. Die bei der Reaktion entstehenden Gase werden in zwei Kühlfallen aufgefangen. Bei -30°C wird 1,1,2,2-Tetrafluordisilan zurückgehalten. Man erhält 0,56 g (63%) eines farblosen Gases. Spaltprodukte wie SiF_3H und SiF_2H_2 befinden sich ausschließlich in der zweiten auf -170°C gehaltenen Kühlfalle.

^{29}Si -NMR: $\delta = -21,3$ ppm; $^1J_{\text{SiH}} = 278,5$ Hz; $^1J_{\text{SiF}} = 336,3$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 46,4$ Hz; $^2J_{\text{SiF}} = 47,2$ Hz
 ^1H -NMR: $\delta = 4,75$ ppm (mult. Triplett); $^2J_{\text{FH}} = 50,8$ Hz; $^3J_{\text{FH}} = ^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz ^{19}F -NMR: $\delta = -145,46$ ppm

(mult. Duplett); in Übereinstimmung mit dem ^{29}Si - und dem ^1H -Spektrum konnten dem ^{19}F -Spektrum auch noch die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{FH}} = 50,1 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{SiF}} = 336,8 \text{ Hz}$ entnommen werden.

3. Spektren

3.1. Infrarot und Ramanspektren

Tabelle 1 faßt die gemessenen Infrarot- und Ramanspektren von $\text{Cl}_2\text{HSiSiHCl}_2$ und $\text{F}_2\text{HSiSiHF}_2$ zusammen. Da Rotationsbarrieren um Si–Si-Bindungen im allgemeinen über $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (= RT bei Raumtemperatur) liegen, ist damit zu rechnen, daß auch die in dieser Arbeit beschriebenen Disilane als Rotamerengemische (*anti* und *gauche*) vorliegen. Die *anti*-Konformeren besitzen ein Inversionszentrum und sollten daher das Alternativverbot befolgen, die Normalschwingungen der *gauche*-Konformeren sind dagegen sowohl IR- als auch ramanaktiv. Die gemessenen Spektren belegen in der Tat klar, daß es sich um Rotamerengemische handelt. So ist die Anzahl der SiH-Deformationen im IR-Spektrum (gas) der Chlorverbindung ($650\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$) größer als es nach den Ergebnissen der Symmetrieanalyse für *anti* (zwei IR-aktive Linien) bzw. *gauche*-Rotameren (vier IR-aktive Linien) allein erwartet wird, und auch die Anzahl der ramanaktiven Valenzschwingungen ($576, 558, 432$ und 399 cm^{-1}) mit einer IR/Ra-Koinzidenz (395 cm^{-1} im IR) weist darauf hin. Ähnliches gilt für $\text{F}_2\text{HSiSiHF}_2$,

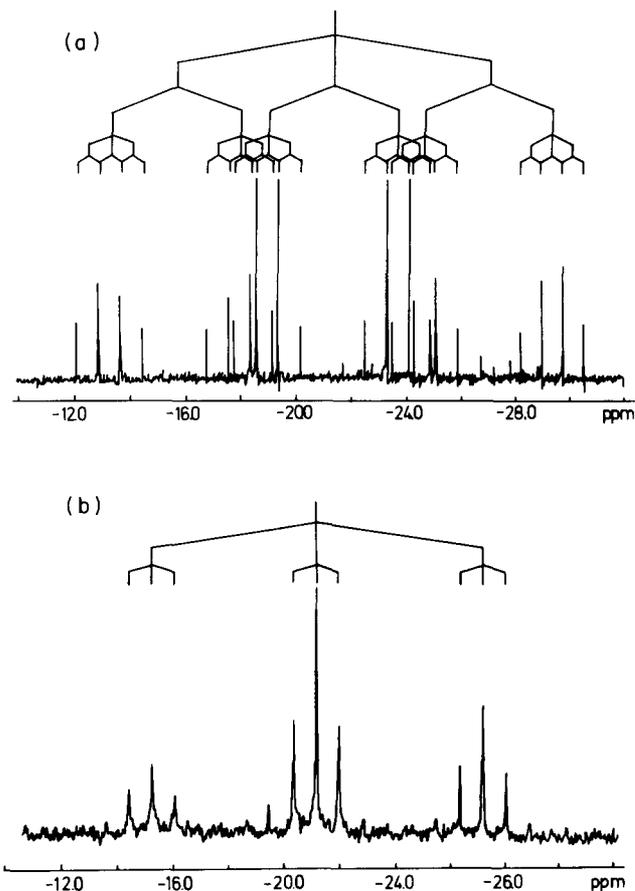


Abb. 1. (a) Protonengekoppeltes ^{29}Si -NMR-Spektrum von 1,1,2,2-Tetrafluoridisilan; (b) Protonentkoppeltes ^{29}Si -NMR-Spektrum von 1,1,2,2-Tetrafluoridisilan.

Tabelle 1
Schwingungsspektren der Halogenetrasilane

$\text{Cl}_2\text{HSiSiHCl}_2$				$\text{F}_2\text{HSiSiHF}_2$		
Ir (gas)	Ir (fl)	Ra (fl)	Zuordnung	Ir (gas)	Ra. (fl)	Zuordnung
2200s	2198s	2203vs	ν_{SiH}		2328w	
			ν_{SiH}	2217vs	2219vs	ν_{SiH}
808w	800m	790m	$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiCl}}$		2165vs	
781s	775s	770m	$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiCl}}$	950vs	911m	ν_{SiF}
775s	770s		$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiCl}}$		890w	ν_{SiF}
737s	725s		$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiCl}}$	850vs	851s	ν_{SiF}
698s	688s		$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiCl}}$	800vs	838m	$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiF}}$
589vs	580vs	576s	$\nu_{\text{SiSi}}, \nu_{\text{SiCl}_2}$	780vs	828s	$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiF}}$
		558s	$\nu_{\text{SiSi}}, \nu_{\text{SiCl}}$		673w	$\delta_{\text{SiSiH}}, \delta_{\text{HSiF}}$
510vs	502vs	432s	ν_{SiCl}	510w	499s	ν_{SiSi}
400w	395w	399s	ν_{SiCl}		467m	ν_{SiSi}
		230s	$\delta_{\text{SiCl}_2}, \delta_{\text{SiSiCl}}$		448m	
		212w	$\delta_{\text{SiCl}_2}, \delta_{\text{SiSiCl}}$	325m	292s	$\delta_{\text{SiSiF}}, \delta_{\text{SiF}_2}$
		180m	$\delta_{\text{SiCl}_2}, \delta_{\text{SiSiCl}}$		240w	$\delta_{\text{SiSiF}}, \delta_{\text{SiF}_2}$
		140m	$\delta_{\text{SiCl}_2}, \delta_{\text{SiSiCl}}$		212m	$\delta_{\text{SiSiF}}, \delta_{\text{SiF}_2}$
		131m	$\delta_{\text{SiCl}_2}, \delta_{\text{SiSiCl}}$		180s	$\delta_{\text{SiSiF}}, \delta_{\text{SiF}_2}$
		85b	$\delta_{\text{SiCl}_2}, \delta_{\text{SiSiCl}}$		135w	$\delta_{\text{SiSiF}}, \delta_{\text{SiF}_2}$
					115w	$\delta_{\text{SiSiF}}, \delta_{\text{SiF}_2}$

wo $\nu(\text{SiSi})$ im Ramanspektrum doppelt auftritt (499 cm^{-1} und 467 cm^{-1} mit Koinzidenz bei 510 cm^{-1} , siehe Tabelle 1).

Wir werden über die Ergebnisse von Normalkoordinatenanalysen unter Einbeziehung isotoper Datensätze ($\text{Cl}_2\text{DSiSiDCl}_2$ und $\text{F}_2\text{DSiSiDF}_2$) sowie von ab initio Berechnungen an anderer Stelle noch berichten [20], auch Elektronenbeugungsuntersuchungen sind in Vorbereitung. Ab initio Berechnungen von ClH_5Si_2 und $\text{Cl}_2\text{HSiSiH}_3$, die jedoch keine Schwingungsfrequenzen beinhalten, wurden kürzlich von McKean *et al.* veröffentlicht [21].

3.2. Kernresonanzspektren

Abb. 1 zeigt beispielhaft das ^{29}Si -Spektrum (protonengekoppelt als auch -entkoppelt) des Tetrafluordisilans, die NMR-Parameter sind im experimentellen Teil angegeben. Uns interessierten vor allem auch SiSi-Kopplungskonstanten, die mittels INADEQUATE-Pulsfolge für $\text{HCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{H}$ ($\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem) gemessen wurde. Mit $153 \pm 3 \text{ Hz}$ ist sie praktisch identisch mit jener von $\text{Cl}_3\text{SiSiClH}_2$ ($158,5 \pm 0,8 \text{ Hz}$, [15]). Bei $\text{F}_2\text{HSiSiHF}_2$ gelang uns die Messung der SiSi-Kopplungskonstante allerdings nicht.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P-9378-CHE.

Literatur

- [1] F. Feher, P. Plichta und R. Guillery, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 606.
- [2] C.H. Van Dyke und A.G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**(1963) 1503.
- [3] J.E. Benthall, S. Craddock und E.A.V. Ebsworth, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7** (1971) 1077.
- [4] D. Solan und A.B. Burg, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1253.
- [5] G.R. Langford, D.C. Moody und J.D. Odom, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 134.
- [6] J.J. D'Errico und K.G. Sharp, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2886.
- [7] R.P. Hollandsworth und M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1635.
- [8] J.E. Drake und N. Goddard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2587.
- [9] A.D. Craig, J.V. Urenovitch und A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc.*, (1962) 548.
- [10] A. Haas, R. Sülentrup und C. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 819.
- [11] M. Abedini und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 608.
- [12] K.G. Sharp und J.L. Margrave, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2655.
- [13] J.F. Bald jr., K.G. Sharp und A.G. MacDiarmid, *J. Fluorine Chem.*, **3** (1973/74) 433.
- [14] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 1479.
- [15] H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983) 257.
- [16] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, **195** (1980) 171.
- [17] M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer und J.K. Blum, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 107.
- [18] W. Köll und K. Hassler, in Vorbereitung.
- [19] K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 225.
- [20] W. Köll, K. Hassler und M. Ernst, in Vorbereitung.
- [21] D.C. McKean, A.L. McPhail, H.G.M. Edwards, I.R. Lewis, V.S. Mastryukov und J.E. Boggs, *Spectrochim. Acta*, **49A** (1993) 1079.