

Synthese und Eigenschaften einiger Iodtrisilane

Karl Hassler und Ulrike Katzenbeisser

Institut für Anorganische Chemie der TU, Stremayrgasse 16 A-8010 Graz, (Österreich)

(Eingegangen den 10. Dezember 1993)

Abstract

The syntheses and properties of the iodotrisilanes $(\text{IH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$, $(\text{IH}_2\text{Si})_2\text{SiHI}$, $\text{I}_3\text{SiSiI}_2\text{SiH}_3$, $(\text{I}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ and Si_3I_8 are reported. All trisilanes were synthesized from the appropriate phenyltrisilanes and hydrogen iodide, with the exception of $\text{I}_5\text{Si}_3\text{H}_3$, which was prepared by thermolysis of I_3SiSiH_3 . The ^{29}Si -chemical shifts and $^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}$ -coupling constants are reported.

Zusammenfassung

Die Synthesen und Eigenschaften der Iodtrisilane $(\text{IH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$, $(\text{IH}_2\text{Si})_2\text{SiHI}$, $\text{I}_3\text{SiSiI}_2\text{SiH}_3$, $(\text{I}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ und Si_3I_8 werden beschrieben. Bis auf $\text{I}_5\text{Si}_3\text{H}_3$, das während der Thermolyse von I_3SiSiH_3 entstand, wurden alle Iodtrisilane aus den entsprechenden Phenyltrisilanen mit Iodwasserstoff hergestellt. Die ^{29}Si -Verschiebungen und $^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten werden mitgeteilt.

Key words: Silicon; Iodotrisilanes

1. Einleitung

Über die Synthese und Eigenschaften von Iodtrisilanen $\text{I}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ ist bisher kaum berichtet worden. Lediglich die Eigenschaften von 1-Iodtrisilan und 2-Iodtrisilan, die als Isomergemisch (etwa 4:1) [1] durch Umsetzung von Si_3H_8 mit elementarem Iod erhalten wurden und deren Auftrennung nur gaschromatographisch möglich ist, sind in der Literatur beschrieben. Daneben bildet sich auch 1,2-Diiodtrisilan in erheblichen Mengen. Weitere Iodtrisilane (auch nicht Si_3I_8) sind unseres Wissens bisher nicht erwähnt worden, wohl aber Umsetzungen von Si_3H_8 mit verschiedenen Chlorierungs- und Bromierungsreagenzien [2]. Unser Ziel war und ist es daher, Iodtrisilane in präparativen g-Mengen, die weitergehende Umsetzungen erlauben, darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

2. Synthesen

Unsere für die Darstellung von Ioddisilanen $\text{I}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ [3,4] angewandte Synthesestrategie der Abspaltung von Arylgruppen (Aryl = phenyl, α -naphthyl bzw. mesityl) aus den Disilanen $\text{Ar}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ kann mit gutem Erfolg auch auf Trisilane übertragen werden. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit der Aryltrisilane $\text{Ar}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$, deren Synthesen von uns mit großem Nachdruck ausgearbeitet und optimiert worden sind [5–7]. Die thermische Empfindlichkeit der Iodtrisilane ist im Vergleich mit den Disilanen deutlich erhöht, so daß destillative Reinigungsschritte mit großen Substanzverlusten erkaufte werden müssen. Es ist deswegen (zumindest für $(\text{IH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$ und $(\text{IH}_2\text{Si})_2\text{SiHI}$) günstiger, die Abspaltung der Arylgruppen in flüssigem Iodwasserstoff ohne Aluminiumhalogenidkatalyse durchzuführen, da bei dieser Vorgangsweise die Trisilane in hoher Reinheit anfallen. Bereits Spuren von Aluminiumhalogeniden katalysieren zudem die Zersetzung der Iodtrisilane. Dies ist auch an Disilanen beobachtet worden.

Correspondence to: Doz. Dr. K. Hassler.

Eine weitere Methode zur Synthese von Iodtrisilanen stellt die Thermolyse von Ioddisilanen dar. Mehrstündiges Erhitzen von I_3SiSiH_3 in Benzol (Rückfluß) liefert in guten Ausbeuten $I_3SiSiI_2SiH_3$. Im beim Erhitzen von $I_2HSiSiHI_2$ (ohne Lösungsmittel) gebildeten kristallinen Rückstand läßt sich massenspektrometrisch $I_5Si_4H_3$ (wahrscheinlich $SiI_2SiHISiHISiHI$, ein Cyclotetrasilan) nachweisen. I_5Si_2H schließlich bildet in siedendem Heptan Oktaiodtrisilan Si_3I_8 . Über den diesen Thermolysen (bei denen sich stets auch Monosilane und auch polymeres Material bilden) zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus ist nichts bekannt, er wird aber von uns z.Z. systematisch untersucht.

3. Arbeitsvorschriften

3.1. 1,3-Diodtrisilan

Auf 1,6 g (6,5 mmol) $(PhH_2Si)_2SiH_2$ werden etwa 8 g HI aufkondensiert. Man läßt 15 min bei $-50^\circ C$, sodann weitere 15 min bei $-40^\circ C$ reagieren und entfernt anschließend den überschüssigen Iodwasserstoff sowie das gebildete Benzen *i.V.* $(IH_2Si)_2SiH_2$ kann wegen Zersetzung nicht destillativ gereinigt werden, fällt allerdings aus der Reaktion als farblose Flüssigkeit in hoher Reinheit an. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Iodanalyse $I_2Si_3H_6$ (ber./gef.): 73,8/73,6%.

3.2. 1,2,3-Triiodtrisilan

Auf 0,6 g (1,87 mmol) $(PhH_2Si)_2SiHPh$ wird ein Überschuß HI aufkondensiert und wie oben geschildert zur Reaktion gebracht. Wiederum entsteht das Trisilan in nahezu quantitativer Ausbeute. Alternativ kann 1,2,3 $Ph_3Si_3H_5$ (0,6 g) in etwa 10 ml absolutem Benzen gelöst und mit einer Spatelspitze All_3 versetzt werden. Dann leitet man in mäßigem Strom solange trockenen Iodwasserstoff ein, bis keine Reaktion mehr erkennbar ist. Anschließend wird alles Benzen *i.V.* abgezogen, mit Heptan aufgenommen und vom ungelösten Rückstand (hauptsächlich All_3) dekantiert. Nach dem Abziehen des Heptans verbleibt weitgehend reines 1,2,3- $I_3Si_3H_5$ in Form eines farblosen Öles. Auch hier ist die Aus-

beute grösser als 90%. Iodanalyse $I_3Si_3H_5$ (ber./gef.) 81,0/80,5%.

3.3. 1,1,1,3,3,3-Hexaiodtrisilan

3 g (5,5 mmol) $(Ph_3Si)_2SiH_2$ [8] werden in 10 ml Benzen aufgeschlämmt und mit einer Spatelspitze All_3 versetzt. Dann leitet man solange trockenen Iodwasserstoff ein, bis die Lösung klar ist, kein Iodwasserstoff mehr aufgenommen wird und die Wärmetönung der Reaktion abgeklungen ist. Nach dem Abziehen des Benzens verbleibt ein zähflüssiges, gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit zu kristallisieren beginnt. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Toluol um. Man erhält 2,8 g (= 60% d.Th.) des gewünschten Produktes in Form farbloser Kristalle. Iodanalyse $I_6Si_3H_2$ (ber./gef.) 89,82/89,40%.

3.4. Oktaiodtrisilan

2 g (2,8 mmol) Si_3Ph_8 werden in 20 ml Benzol aufgeschlämmt und wie oben beschrieben mit HI umgesetzt. Das gebildete Si_3I_8 fällt dabei als feinkristalliner Niederschlag an, der zur Reinigung nochmals aus Benzen umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt etwa 2 g (= 65% d.Th.). Iodanalyse I_8Si_3 (ber./gef.) 92,34/92,21%.

3.5. 1,1,1,2,2-Pentaiodtrisilan

3 g (6,8 mmol) I_3SiSiH_3 werden in 10 ml Benzol gelöst und mehrere Stunden am Rückfluß erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit bildet sich ein kristalliner Niederschlag von $I_3SiSiI_2SiH_3$, der nach Beendigung der Reaktion nochmals aus Benzen umkristallisiert wird. Man erhält etwa 1,5 g der gewünschten Verbindung in Form farbloser Kristalle, die bei $210^\circ C$ schmelzen. Iodanalyse $I_5Si_3H_3$ (ber./gef.) 87,9/85,1%. Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei $m/e = 721,8$.

3.6. Thermolysen von I_5Si_2H und $I_2HSiSiHI_2$

Erhitzt man I_5Si_2H etwa 12 h in Heptan unter Rückfluß, so bilden sich in der anfänglich klaren

TABELLE 1. ^{29}Si -Kernresonanzdaten (δ in ppm gegen TMS, J in Hertz) der in dieser Arbeit synthetisierten Iodtrisilane

	δ (*Si)	1J (*SiH)	2J (*SiH)	δ (Si)	1J (SiH)	2J (SiH)	δ (**Si)	1J (SiSi)
$(IH_2^*Si)_2SiH_2$	-77,6	230,6	^a	-99,0	205,3	11,1		76,1
$(IH_2^*Si)_2SiHI$ ^b	-80,7	236,4	10,3	-88,3	227,5	13,7		78,6
$(I_3^*Si)_2SiH_2$	-165,8		10,7	-96,5	220,1			
$(I_3^*Si)_2SiI_2$	-145,6			-165,7				
$I_3^*Si-SiI_2-SiH_3$	-73,3		10,0	-84,1	217,0		-150,7	75,9 (Si*Si) 89,6 (*Si**Si) 18,1 (Si**Si)

^a Konnte wegen $^3J(*SiH) \neq 0$ nicht aufgelöst werden.

^b $^3J(*SiH) \approx 4 \pm 2$ Hz.

Lösung farblose Kristalle, die wir ramanpektroskopisch eindeutig als Si_3I_8 identifizieren konnten. In 1,1,2,2-Tetraioddisilan (das bei Raumtemperatur flüssig vorliegt [3]) bilden sich bei längerem Aufbewahren unter Inertgas (mehrere Wochen, die Reaktion wird aber durch kurzzeitiges Erhitzen auf ungefähr $\sim 200^\circ\text{C}$ beschleunigt), in abgeschmolzenen Ampullen ebenfalls farblose Kristalle, deren Raman-Spektrum (2160 m, 700 vvw, 510 m, 480 vvw, 395 s, 350 m, 325 m, 310 sh, 287 ms, 214 mw, 200 sh, 157 vs, 130 m, 115 w, 105 vs, 65 vs) auf das Vorliegen des Strukturelementes SiH hinweist, SiH_2 oder SiH_3 dagegen ausschließt (kein Hinweis auf $\delta_s\text{SiH}_2$ oder $\delta_s\text{SiH}_3$ um 900 cm^{-1}). Die große Anzahl von Linien im SiSi- und SiI-Valenzschwingungsbereich zwischen $150\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ weist auf eine eher niedrige Molekülsymmetrie hin. Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei $m/e = 750$. Dies entspricht der Summenformel $\text{Si}_4\text{I}_5\text{H}_3$. Die vorliegenden Daten lassen den Schluß auf einen teiliodierten Si_4 -Ring als wahrscheinlichste Struktur zu, zumal Si_4I_8 bereits bekannt ist [9]. Wir werden über eingehendere Untersuchungen, die die Thermolyse von Ioddisilanen und -trisilanen umfassen, in naher Zukunft berichten. Unsere Hoffnungen gehen dahin, eventuell die Bildung teiliodierter, käfigförmiger Siliciumverbindungen nachweisen zu können.

4. Kernresonanzspektren

Neben den Elementaranalysen wurde hauptsächlich die ^{29}Si -Kernresonanzspektroskopie zur Identifizierung der einzelnen Trisilane herangezogen, wobei vor allem die von den H-Atomen verursachte Kopplungsaufspaltung hilfreich und meist auch eindeutig war. Die gemessenen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. SiSi-Kopplungskonstanten wurden bei ausreichender Löslichkeit

des Silans mit INADEQUATE-Pulsfolgen bestimmt [10], als Lösungsmittel diente stets C_6D_6 .

Neben den für diagnostische Zwecke nützlichen Verschiebungsbereichen für einzelne Atomgruppierungen wie IH_2Si -, I_3Si -, $-\text{SiI}_2$ -, $-\text{SiHI}$ - oder $-\text{SiH}_2$ - und ihren SiH-Kopplungskonstanten zeigt Tabelle 1 auch einen Anstieg von $^1J(\text{SiSi})$ mit zunehmender Anzahl von Iodsubstituenten an der Si-Si-Bindung, wie dies auch für Ioddisilane der Fall ist [4]. Über die Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalysen der beschriebenen Iodtrisilane und deren Umsetzung mit Fluorierungsmitteln werden wir noch berichten [11].

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln im Rahmen des Projektes P 6991-CHE.

Literatur

- 1 F. Feher, P. Plichta und R. Guillery, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3028.
- 2 F. Feher und F. Ocklenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 515 (1984) 36. F. Feher, B. Mostert, A.G. Wronka und G. Betzen, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 959; F. Feher, A.G. Wronka und B. Mostert, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 360; F. Feher, P. Plichta und R. Guillery, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 606.
- 3 K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 225.
- 4 K. Hassler und G. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) 149.
- 5 K. Hassler, und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 201.
- 6 K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- 7 K. Hassler, U. Katzenbeisser und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 8 K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 1051.
- 9 E. Hengge und D. Kovar, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 698.
- 10 A. Bax, R. Freeman und S. Kempsell, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4849.
- 11 K. Hassler und W. Köll, in Vorbereitung.