

²⁹Si-NMR-Untersuchungen an einigen Cyclosilanderivaten

Dieter Kovar^a, Kurt Utvary^b und Edwin Hengge^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 7. März 1979. Angenommen 21. März 1979)

²⁹Si-NMR Studies on Some Cyclosilane Derivatives

²⁹Si-NMR spectras of some new cyclosilane derivatives were measured. First aspects of the dependence of chemical shift on ring size and kind of substituents are given.

(Keywords: Cyclosilanes; ²⁹Si-NMR spectra)

Cyclische Verbindungen aus Kohlenstoff- und Phosphoratomen wurden durch ¹³C- bzw. ³¹P-Spektren bereits eingehend untersucht^{1,2}, dagegen ist über ²⁹Si-NMR-Spektren von Cyclosilanen sehr wenig bekannt. Geringe Löslichkeit der Substanzen einerseits und geringe Häufigkeit und relativ schlechte Empfindlichkeit des zu untersuchenden Elements ²⁹Si andererseits mögen als Gründe dafür angeführt werden. Während Cyclosilanderivate, die mit organischen Gruppen substituiert sind (Si_nR_{2n} , $n = 4, 5$ und 6 , $R = Ph, Me$) schon seit längerer Zeit synthetisiert und mit den verschiedensten spektroskopischen und chemischen Methoden charakterisiert wurden, sind rein anorganisch substituierte Cyclen und insbesondere die Grundkörper, die cyclischen Siliciumwasserstoffe, erst seit kurzem bekannt^{3,4}. Infrarot- und Ramanspektroskopie erweisen sich als geeignet, die Ringe zu charakterisieren und somit auch die verschiedenen Ringgrößen gut unterscheiden zu können^{5,6}. Als weiterer Beweis für die cyclische Struktur dieser Verbindungen kann neben den Massenspektren die Aufnahme der ²⁹Si-Spektren angesehen werden. Diese unterscheiden sich erwartungsgemäß eindeutig von kettenförmigen Silanderivaten, da sich endständige Si-Atome in ihrer chemischen Umgebung und somit

auch in ihrer chemischen Verschiebung eindeutig von mittelständigen Si-Atomen unterscheiden. Vergleicht man den chlorierten 4-Ring mit der Kette $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$, die bisher nur als Isomerengemisch der n - und i -Form vermessen wurde⁷, und von *W. Raml*⁸ kürzlich auf einem neuen Weg in reiner n -Form dargestellt wurde, so zeigen sich erwartungsgemäß zwei Resonanzstellen für die mittelständigen und endständigen Si-Atome; außerdem treten die Signale bei höherem Feld als bei den Ringen auf ($\delta_1 = -3,7$ ppm, $\delta_2 = -4,2$ ppm) (interner Standard *TMS*).

Bis jetzt wurden ^{29}Si -NMR-Spektren von Cyclosilanen nur in Einzelfällen aufgenommen. Werte liegen vom permethylierten Fünf- und Sechsring⁹ und von Si_5H_{10} ¹⁰ vor und stehen in guter Übereinstimmung mit unseren Daten.

Die Synthese einiger neuer Derivate ermöglicht es jetzt, weitere NMR-Daten zu bestimmen und so einen Überblick über die vorhandenen Gesetzmäßigkeiten zu erhalten. Die von uns vermessenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ -chemische Verschiebungen von Cyclosilanderivaten (Si_nR_{2n}) in ppm ($\pm 0,05$) bezogen auf $\delta_{TMS} = 0$

<i>R</i>	Si_4R_8	Si_5R_{10}	Si_6R_{12}
Cl	+ 5,86	—1,67	—2,54
Br	—15,97	—28,08	—25,73
<i>Ph</i>	—	—34,41	—
<i>Me</i>	—27,56	—42,12	41,81
H	—	—105,53	—107,53

Betrachtet man die vollständige Reihe der Fünfringe so sieht man, daß das Chlorderivat mit einem δ -Wert von $-1,67$ ppm am tiefsten liegt. Im Gegensatz dazu tritt im Si_5H_{10} eine starke Abschirmung des Siliciums ein. Das elektronegativste Element Cl in der vorliegenden Serie entschirmt das Si-Ringatom am stärksten.

Wie man aus Abb. 1 ersehen kann, sind die Werte für $n = 5$ und $n = 6$ sehr ähnlich, dagegen für den gespannten Ring $n = 4$ deutlich unterschiedlich. Für die Substituenten Cl, Br und H ist eine annähernde Linearität gegeben, die Methyl- und Phenyl-Derivate zeigen starke abweichende Werte. Die hier verwendete Elektronegativität der Methylgruppe ergibt sich nach *Staab*¹¹ aus der Formel: Elektronegativität = $0,02315 (\Delta \text{CH}_3 - \Delta \text{CH}_2) + 1,71 = 2,20$ unter Zugrundelegung der ^1H -NMR-Daten für Propan. Andere Werte verwenden

G. Fritz¹² oder A. L. Smith und N. C. Angelotti¹³, jedoch passen alle bisher angegebenen Werte nicht in den vorliegenden Zusammenhang.

Bei den Vier- und Sechsringen ist die Vollständigkeit der Reihe unterbrochen. Si_4Ph_8 , ist aber auch bei höherer Temperatur in den verschiedensten Lösungsmitteln zu wenig löslich, andererseits ist die

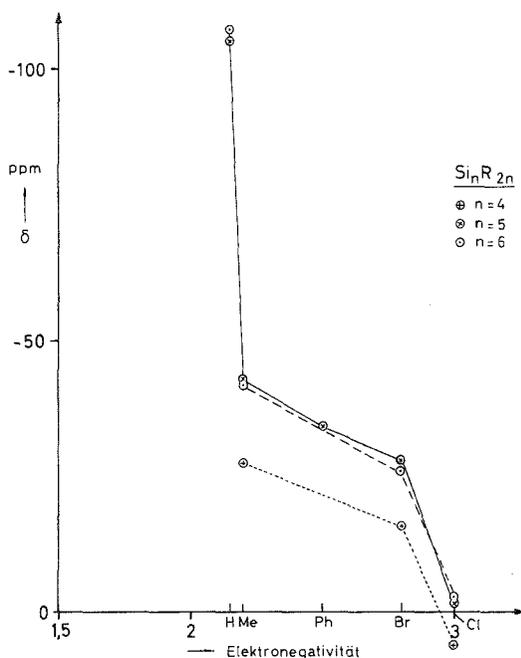


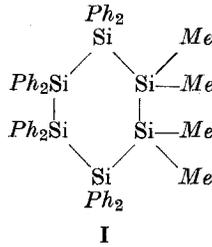
Abb. 1. Korrelation zwischen ^{29}Si -Verschiebungen und der Elektronegativität der Substituenten in Cyclosilanen

Synthese von Si_4H_8 noch nicht gelungen. Bei den sechs-gliedrigen Ringen konnte $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ ebenfalls auf Grund seiner geringen Löslichkeit, welche noch schlechter ist als die von Si_4Ph_8 , nicht vermessen werden.

1,1,2,2-Tetramethyloctaphenylcyclohexasilan, das durch die Umsetzung des Lithiumspaltproduktes von Octaphenylcyclotetrasilan mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan dargestellt wurde¹⁴, zeigt ähnliche Löslichkeiten wie $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ und konnte daher spektroskopisch untersucht werden.

Erwartungsgemäß zeigen sich im entkoppelten Spektrum drei Resonanzen bei $-34,37$ ppm, $-34,99$ ppm und $-40,48$ ppm. Der Wert bei höchstem Feld kann im Vergleich mit den einheitlich substituierten

Ringen in Tab. 1 den Si-Atomen, die durch Methylgruppen substituiert sind, zugeordnet werden. Die beiden anderen Werte entsprechen ungefähr den Werten von $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$.



Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Ringgröße ist eindeutig gegeben. Allerdings sind die Trends nicht einheitlich. Während in den chlorierten Ringen vom Sechsring zum Vierring hin eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld stattfindet, ist diese eindeutige Reihenfolge bei den bromierten Cyclen nicht gegeben: $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ liegt bei höherem Feld als der bromierte Sechsring. Da die Bindungsverhältnisse der SiSi- und der SiBr-Bindungen nach Berechnungen mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse²⁰ für $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ bzw. $\text{Si}_6\text{Br}_{12}$ und $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ bzw. $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ sehr ähnlich sind, könnte die Ringspannung einen Beitrag zu dieser Reihenfolge leisten. Aus Modellbetrachtungen ersieht man, daß der bromierte Sechsring auf Grund der größeren *Van der Waals*-Radien von Brom gespannter ist als der chlorierte Sechsring. Daß die Ringspannung eine Verschiebung zu tieferem Feld verursachen könnte, zeigen die Vierringe, die absolut immer bei tiefstem Feld liegen. Wieweit die Ringspannung nur ein Beitrag von mehreren Einflüssen ist, kann nicht abgeschätzt werden. Der Trend, daß die Verbindungen mit weniger Ringgliedern bei tieferem Feld in Resonanz treten, findet man auch bei Cyclosiloxanen vor¹⁵. So führt man z. B. den hohen Wert von Hexamethylcyclotrisiloxan auf die geringen (d—p) π -Anteile in der SiOSi-Bindung zurück, da sich diese in dem eben gebauten Sechsring schlechter ausbilden können, als in den höheren nicht eben gebauten Homologen.

Vergleichsweise kehren sich die Verhältnisse bei den Kohlenstoff- und Phosphorringen um^{1, 2}. Die ¹³C- bzw. ³¹P-Spektren von Cyclobutan und Tetraphenylcyclotetraphosphan liegen bei höherem Feld als die zugehörigen Fünf- und Sechsringe. Im Fall der Phosphorringe versucht man eine Erklärung im unterschiedlichen s-Charakter des freien Elektronenpaares zu finden. Die Tatsache, daß bei den Monophosphocyclopolysilanen mit der Zusammensetzung $\text{PhP}(\text{SiMe}_2)_n$ für $n = 4, 5, 6$ die ³¹P-Resonanz der kleineren Ringe wieder bei tieferem Feld eintritt,

wird mit Winkel-Effekten und mit stärkeren $p\pi - d\pi$ -Wechselwirkungen bei den größeren Ringen zu verdeutlichen versucht⁹.

Das nicht entkoppelte Spektrum von Si_5H_{10} besteht aus einem Triplett durch die Kopplung mit den direkt gebundenen Protonen. Wie auch im ^1H -Spektrum gemessen wurde, beträgt die Kopplungskonstante 198,8 Hz. Das Triplett ist weiters noch durch die Kopplung mit den vier benachbarten Protonen in drei Quintetts mit einer Kopplungskonstante von $3,7 \pm 0,5$ Hz aufgespalten. Ein ähnliches Spektrum liegt bei Si_6H_{12} vor. Die Kopplungskonstanten liegen mit $^1J_{\text{SiH}} = 195$ Hz und $^2J_{\text{SiH}} = 2,9 \pm 0,5$ Hz etwas tiefer als im Fünfring.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Österreichs sei für apparative und personelle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Substanzen erfolgte im allgemeinen nach bereits beschriebenen Verfahren. Die halogenierten Substanzen wurden durch Abspaltungen an den Phenylderivaten mit HX/AlX_3 dargestellt^{3, 16, 17}, die Cyclosilane durch Hydrierung der halogenierten Substanzen^{3, 4}. Dodekamethylcyclohexasilan wurde aus Dichlordimethylsilan und einer Na/K-Legierung¹⁸, Dekamethylcyclopentasilan und Oktamethylcyclotetrasilan durch die Photolyse des Sechsringes synthetisiert¹⁹.

Si_4Br_8 wurde bisher nicht beschrieben, es wurde nach folgender Vorschrift hergestellt: Auf 5 g Si_4Ph_8 werden 200 ml trockenes Benzol destilliert. Nach Zusatz einer katalytischen Menge AlBr_3 (0,3 g) wird trockenes HBr -Gas eingeleitet. Nach kurzer Zeit springt die Reaktion an, erkennbar an der entstehenden Reaktionswärme. Die Reaktion ist beendet, wenn sich das System wieder abkühlt, bzw. wenn das ganze unlösliche Si_4Ph_8 als lösliches Si_4Br_8 vorliegt. Nach dem Abfiltrieren wird Benzol abgezogen und Si_4Br_8 sublimiert. Gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, sublimiert bei 125°C (0,1 Torr), gegen Licht und Wärme etwas stabiler als Si_4Cl_8 . Ausb. 25%.

Analyse: Gef. 14,60% Si (ber. 14,95); 84,90% Br (ber. 85,05).

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 83 m, 126 vs, 175 s, 260 w, 290 vs, 330 m—s, 372 m—s, 470 vs, 525 s (Perkin Elmer, Nujol-Verreibung).

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 81 s, 93 s, 126 m, 161 w, 196 vs, 402 m, 477 m, 537 vw, 565 w (Spex Ramalog, Festkörper).

Die angegebenen Frequenzen entsprechen gut einer nicht ebenen Vierringstruktur, wie eine noch zu publizierende Normalkoordinatenanalyse zeigt.

Das Massenspektrum (70 eV) zeigt einen intensiven Molekülpeak bei $m/e = 752$ (Si_4Br_8) mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung und Fragmente, die durch Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen gut verständlich sind. In sehr kleinen Konzentrationen, offenbar als Verunreinigung, war noch die Masse $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ sichtbar, die der offenkettigen Verbindung entspricht.

Nachdem die halogenierten Ringe außer $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen, und sich Reinsubstanzen noch schwerer lösen, wurde von einer Sublimation abgesehen und die Substanzen sofort aus dem Reaktionsgemisch heraus vermessen. Daß dieses Medium die chemische Verschiebung nicht verändert, wurde an Hand von $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ gezeigt, das sowohl im Reinzustand wie

auch in der Reaktionslösung vermessen wurde. Es ergab sich dieselbe chemische Verschiebung. Auch die Zugabe von größeren Mengen von AlBr_3 beeinflusste den Wert nicht. Da die Löslichkeit von Si_4Br_8 bei Zimmertemperatur zu gering war, wurde die Substanz bei 70°C vermessen. Als Lösungsmittel wurde allgemein Benzol verwendet.

Die Kernresonanzaufnahmen wurden mit einem WH 90 der Fa. Bruker WH 90 bzw. einem Gerät der Jeol (PS-100- mit FT-Zusatz) ausgeführt. Die ^{29}Si -Resonanzfrequenz liegt bei diesem Gerät bei 17,9 MHz bzw. 19,9 MHz. Als Lock-Substanz und zum Teil auch als Lösungsmittel wurde C_6D_6 verwendet. Bei den Messungen mit dem Jeol-Gerät wurde C_6F_6 als Lock-Substanz verwendet. Die bestimmten chemischen Verschiebungen waren bei beiden Geräten gleich. Sie sind auf die Resonanzfrequenzen von *TMS* ($\delta = 0$) bezogen. Verschiebungen nach tieferem Feld besitzen ein positives Vorzeichen. Während in den halogenierten Silanen mit externen Standard gearbeitet wurde, ist den übrigen Proben *TMS* direkt zugesetzt worden.

Literatur

- 1 J. J. Burke und P. C. Lauterburg, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1870 (1964).
- 2 M. Baudler, C. Carlson, B. Kloth und D. Koch, Z. anorg. allg. Chem. **432**, 1870, 67 (1977).
- 3 E. Hengge und G. Bauer, Mh. Chem. **106**, 503 (1975).
- 4 E. Hengge und D. Kovar, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 5 F. Höfler, G. Bauer und E. Hengge, Spectrochim. Acta **32 A**, 1435 (1976).
- 6 K. Hassler, E. Hengge und D. Kovar, Spectrochim. Acta **34 A**, 1193 (1978).
- 7 U. Niemann und H. C. Marsmann, Z. Naturforsch. **30 b**, 202 (1975).
- 8 Dissertation W. Raml, T. U. Graz 1979.
- 9 R. T. Oakley, D. A. Stanislawski und R. West, J. organomet. Chem. **157**, 389 (1978).
- 10 F. Feher, Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2545.
- 11 H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 504. Weinheim: Verlag Chemie. 1960.
- 12 G. Fritz und D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 105 (1961).
- 13 A. L. Smith und N. C. Angelotti, Spectrochim. Acta **1959**, 412.
- 14 E. Hengge und R. Sommer, Mh. Chem. **108**, 1423 (1977).
- 15 G. Engelhardt und H. Jancke, J. organomet. Chem. **28**, 293 (1971).
- 16 E. Hengge und D. Kovar, J. organomet. Chem. **125**, C 29 (1977).
- 17 E. Hengge und D. Kovar, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 18 E. Carberry und R. West, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5440 (1969).
- 19 M. Ishikawa und M. Kumada, J. organomet. Chem. **42**, 325 (1972).
- 20 K. Hassler, D. Kovar und E. Hengge, Spectrochim. Acta **34 A**, 1199 (1978).