

## Empirische Kraftfeldberechnungen an Cyclosilanen: Perphenylcyclosilane

Helmut Hönig<sup>a,\*</sup> und Karl Hassler<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und Institut für Anorganische Chemie<sup>b</sup>,  
Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 23. Mai 1981. Angenommen 15. August 1981)

### *Empirical Force Field Calculations on Perphenylcyclosilanes*

Empirical force field calculations are used to interpret relative energies and structures of some conformations of perphenylcyclo-tetra-, -penta- and hexasilane. The results are in good agreement with experimental data. A conformation for the hitherto structurally undefined dodecaphenylcyclohexasilane is postulated. Comparison is made with some carbon and germane analogs. Heretofore unreported <sup>13</sup>C-NMR data for perphenylcyclo-tetra- and -hexasilane are given.

(*Keywords:* <sup>13</sup>C-NMR-spectra; Empirical force field calculations; Perphenylcyclosilanes)

### Einleitung

Perphenylierte Cyclosilane sind bereits sehr lange bekannt<sup>1</sup> und zeichnen sich durch ungewöhnliche thermische als auch chemische Stabilität aus. Anfängliche Strukturvorschläge für die im Gemisch anfallenden und über ihre unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften auftrennbaren Ringe (wie z. B. Formulierungen mit SiSi-Doppelbindungen) erwiesen sich als falsch, und erst relativ spät (mit Beginn der sechziger Jahre) wurden Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub><sup>2</sup>, Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub><sup>3</sup> und Si<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub><sup>4</sup> auf chemischem Wege eindeutig identifiziert. Inzwischen sind exakte Strukturdaten von Oktaphenylcyclo-tetrasilan<sup>5</sup> und Dekaphenylcyclo-pentasilan<sup>6</sup> bekannt. Dodekaphenylcyclohexasilan ist aber in allen Lösungsmitteln so wenig löslich, daß bisher keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

Im Zuge unserer Untersuchungen an Cyclosilanen<sup>7</sup> stellte sich die Frage nach der Struktur von Si<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub>, das vor allem auch als verbindendes Glied zwischen dem unbekanntem Dodekaphenylcyclohexan

und dem bereits röntgenstrukturanalytisch untersuchten Dodekaphenylcyclohexagerman<sup>8</sup> von Interesse ist. Durch das Vorliegen experimenteller Strukturen von  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  und  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  kann das gewählte Verfahren zur Vorhersage von Struktur und Energie des Dodekaphenylcyclohexasilans einer kritischen Prüfung unterzogen werden. Ein weiterer Grund unserer Beschäftigung mit empirischen Kraftfeldberechnungen an Cyclosilanen ist die Tatsache, daß die Ermittlung thermodynamischer Daten (z. B. Verbrennungswärmen) an Silanen durch die Bildung von festem  $\text{SiO}_2$  experimentell ungemein schwierig und mit großen Fehlern behaftet ist. Die Bedeutung gut parametrisierter Kraftfelder für die Berechnung energetischer Daten wie der relativen Energien einzelner Konformationen kann daher kaum überschätzt werden.

### Verfahren

Gerade bei Verbindungen der gegenständlichen Größe (138 Atome) erweist sich die Überlegenheit empirischer Kraftfeldberechnungen zur Abschätzung von Struktur und Energie von Molekülen gegenüber den gängigen quantenmechanischen Verfahren<sup>9</sup>. Den Berechnungen liegt das schon zur Erfassung der Perhalocyclosilane<sup>7</sup> verwendete Programm<sup>10</sup> zugrunde. Die in der ursprünglichen Fassung des Programms nicht enthaltenen Parameter wurden in Analogie zu Kohlenstoffverbindungen einerseits und in Angleichung an die experimentellen Daten andererseits ermittelt<sup>10</sup>. Bei Molekülen dieser Größe liegen auch die Rechenzeiten mittels empirischer Kraftfeldverfahren in Größenordnungen, welche die unkritische Durchpermutierung sämtlicher möglicher Konformationen nicht zulassen. Es wurden daher jeweils nur einige energetisch günstig liegende Konformationen der Perphenylcyclosilane eingehender untersucht.

Da empirische Kraftfeldverfahren beim Vorliegen von Vierringssystemen oft nicht dieselben überzeugenden Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten liefern<sup>11</sup>, wie sie mit weniger gespannten Systemen erreicht werden können<sup>12</sup>, wurde in die Analyse das ebenfalls genau untersuchte Tetramethyl-tetra-*tert*-butyl-cyclotetrasilan<sup>13</sup> (*TMTBCTSi*) als zusätzlicher Test einbezogen, um eventuell bestehende Trends in Abweichungen der berechneten von den experimentellen Parametern eher erkennen zu können.

### Ergebnisse

#### *Octaphenylcyclotetrasilan (OPCTSi)*

Die experimentell gefundenen Werte für die Strukturparameter von *OPCTSi* sind den aus einer von den Röntgenstrukturdaten<sup>5</sup> aus-

gehenden Energieminimumsgeometrie erhaltenen in Tab. 1 gegenübergestellt. Zusätzlich wurden die Werte für zwei energetisch noch günstiger liegende Konformationen, welche von unabhängigen Startgeometrien ausgehend erhalten wurden, angegeben.

Dabei fällt auf, daß die SiSi-Bindungslänge in allen Konformationen als etwas zu lange berechnet wird, während die anderen Parameter für die Konformation 1 die experimentellen Werte gut wiedergeben.

Tabelle 1. Vergleich der gemittelten berechneten Strukturparameter von *OPCTSi* mit den experimentellen Werten

Parameter*	experimentell <sup>5</sup>	Konformation 1 (Startgeometrie: exp. gef.)	Konformation 2 (Startgeometrie: unabhängig)	Konformation 3 (Startgeometrie: <i>Ge<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub></i> <sup>22</sup> )
—Si	237,7	240,7	240,3	240,3
—C	188,6	187,8	187,7	187,7
—Si—Si	89,6	89,6	88,8	90,0
—Si—Si—Si	9,0	10,1	16,8	2,7
—Si—C—C	73,0	70,0	18,0	62,0
	164,0	155,0	135,0	143,0
	17,0	31,0	18,0	146,0
	96,0	97,0	135,0	53,0
altwinkel	12,8	14,3	23,8	3,9
<i>E</i> (kJ/mol)	—	6,1	0,7	0,0

\* Einheiten: Grad für Bindungs- bzw. Torsionswinkel; pm für Bindungslängen bzw. interatomare Abstände.

Die energetisch etwas günstiger liegende Konformation 2 weist einen deutlich größeren Faltungswinkel (ca. 24° gegenüber 14°) auf, welcher auch eher in den Bereich der für verschiedene Cyclobutane gefundenen Werte ( $26 \pm 3^\circ$ )<sup>14</sup> und näher an die ca. 37° von Tetramethyl-tetra-*tert*-butylcyclo-tetrasilan (*TMTBCTSi*)<sup>13</sup> herankommt. Die von *Parkanyi* et al.<sup>5</sup> gegebene Erklärung, daß die „großen“ Phenylgruppen im Vergleich zu den *tert*-Butylgruppen die Verflachung durch Ringspannung bewirken, erscheint schon im Hinblick auf die *Taft*-Parameter<sup>15</sup> bzw. Konformationsenergien<sup>16</sup> für Phenyl-, *tert*-Butyl- und Methylgruppen nicht stichhältig. Unserer Meinung nach ist viel eher die alternierende Stellung im *TMTBCTSi* und die damit in Zusammenhang stehende stärkere Tendenz des größeren Substituenten, equatoriale bzw. pseudoequatoriale Stellungen einzunehmen<sup>16</sup>, der

Grund für den relativ großen Faltungswinkel. Die symmetrischere Stellung der Phenylsubstituenten in dieser Konformation ist aus den Si—Si—C—C-Torsionswinkeln ablesbar.

Die für das Einzelmolekül im Gaszustand energetisch günstigste Konformation 3, welche der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Geometrie des Octaphenylcyclotetragermans (*OPCTGe*)<sup>22</sup> sehr ähnlich ist, weist im Gegensatz zu Konformation 1 und 2 einen viel kleineren Faltungswinkel (4°) auf. Diese im Ausmaß der Nichtplanarität so verschiedenen, aber energetisch kaum unterschiedlichen Minimumsgeometrien deuten auf eine relativ große Flexibilität des Cyclotetrasilanringes im *OPCTSi* hin, ein Befund, welcher auch durch die weiter unten angeführten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erhärtet wird.

Zum Vergleich seien auch die experimentellen und berechneten Werte für *TMTBCTSi* dargestellt (Tab. 2).

Auch hier wird die SiSi-Bindungslänge wiederum zu groß berechnet, während die anderen Parameter inklusive des ungewöhnlich großen Faltungswinkels recht gut wiedergegeben werden. Auch der beobachtete Trend, daß axiale Substituenten kürzere Si—C-Bindungslängen als die entsprechenden equatorialen aufweisen, welcher auch im Dodecamethylcyclohexasilan gefunden wurde<sup>17</sup>, wird adequat wiedergegeben. Im gegenständlichen Fall wird er sicher durch die Verschiedenartigkeit der Substituenten noch verstärkt. Die entsprechende planare Form des *TMTBCTSi* liegt 25,8 kJ/mol über der gewinkelten Form, wobei letztere, welche von den Röntgenstrukturdaten ausgehend minimisiert wurde, gleichzeitig das absolute Minimum aller untersuchten lokalen Minimumsgeometrien darstellt.

#### *Decaphenylcyclopentasilan (DPCPSi)*

In Tabelle 3 sind alle Werte für jene Geometrie, welche von der Röntgenstrukturanalyse ausgehend erhalten wurde, den experimentellen Daten gegenübergestellt. Diese Geometrie erwies sich gleichzeitig auch als das absolute Energieminimum aller betrachteten Konformationen. Eine untersuchte entsprechende C<sub>s</sub>-Form liegt 0,5 kJ/mol über dieser Minimumsgeometrie.

Die in Tab. 3 angeführten Werte zeugen von der gegenüber gespannten Systemen deutlich verbesserten Annäherung der berechneten an die experimentellen Werte bei Anwendung von empirischen Kraftfeldberechnungen auf nicht so stark gespannte Systeme wie etwa Cyclobutananalogue. Insbesondere sei auf die überraschend gute Reproduktion der Verdrillungswinkel der Phenylsubstituenten hingewiesen, wobei der Mittelwert der Abweichungen von 6° keineswegs als ein

Tabelle 2. Vergleich der gemittelten berechneten Strukturparameter von *TMTBCTSi* mit den experimentell gefundenen Werten

Parameter*	experimentell <sup>13</sup>	berechnet
Si—Si	237,7	243,1
Si—C <sub>ax</sub>	189,3	187,6
Si—C <sub>eq</sub>	191,8	189,6
Si—Si—Si	87,0	87,7
C—Si—C	107,4	110,6
Si—Si—Si—Si	25,8	22,6
Faltwinkel	36,8	32,1
Auslenkung der axialen Me-Gruppe	11,2	12,8

\* Siehe Anmerkung Tab. 1.

Tabelle 3. Vergleich der gemittelten berechneten Strukturparameter von *DPCPSi* mit den experimentell gefundenen Werten

Parameter*	experimentell <sup>6</sup>	berechnet
Si—Si	239,5	238,1
Si—C	189,5	189,1
Si—Si—Si	104,5	104,3
C—Si—C	105,9	107,0
Si—Si—C	111,7	111,5
Si—Si—Si—Si <sub>max</sub> <sup>18</sup>	42,3	43,5
Si—Si—C—C**	—	durchschnittl. Abweichung: 6°
Phasenwinkel <sup>18</sup>	— 15,9	— 17,4

\* Siehe Anmerkung Tab. 1.

\*\* Da die Torsionswinkel der Stellung der Phenylsubstituenten in einer twist-Konformation sehr differieren, ist eine Angabe des durchschnittlichen absoluten Wertes nicht sinnvoll und es wird daher nur die durchschnittliche Abweichung der entsprechenden korrelierten Winkel zueinander angegeben.

möglicherweise statistischer Glättungswert zu betrachten ist, da die maximale Abweichung lediglich 11° beträgt. Diese hervorragende Übereinstimmung läßt die im weiteren Verlauf dieser Arbeit getroffenen Aussagen über die wahrscheinlichste Struktur des Dodecaphenylcyclohexasilans (*DPCHSi*) als zuverlässig erscheinen.

*Dodecaphenylcyclohexasilan (DPCHSi)*

Die gemittelten berechneten Strukturparameter für die aus zehn verschiedenen Konformationen als energetisch günstigste ermittelte, sind in Tab. 4 den experimentell am Dodecaphenylcyclohexagerman (*DPCHGe*)<sup>8</sup> gefundenen Daten — soweit das sinnvoll möglich ist — gegenübergestellt.

Tabelle 4. Vergleich der gemittelten berechneten Strukturparameter der gefundenen Energieminimumsgeometrie von *DPCHSi* mit einigen entsprechenden Werten aus der Röntgenstrukturanalyse des *DPCHGe*

Parameter*	experimentell <sup>8</sup> für <i>DPCHGe</i> **	berechnet für <i>DPCHSi</i>
Si—Si	—	237,3
Si—C <sub>eq</sub> } Si—C <sub>ax</sub> }	Ge—C <sub>eq</sub> > Ge—C <sub>ax</sub> um 0,3	190,3 189,9
Si—Si—Si	113,8	114,0
Si—Si—Si—Si	47,3	46,7
Si—Si—C	109,2	109,3
C—Si—C	105,9	105,2
Abweichung der Phenyl- Torsionswinkel:		
gemittelt		6°
maximal		10°

\* Siehe Anmerkung Tab. 1.

\*\* Nur wo Vergleich sinnvoll erschien. Für Si ist sinngemäß Ge einzusetzen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Minimumsgeometrie des *DPCHSi* trotz der im Vergleich zum Ge—Ge-Abstand geringeren SiSi-Bindungslänge der des *DPCHGe* nahezu identisch.

Alle anderen untersuchten Konformationen der Phenylsubstituenten der D<sub>3d</sub>-Form des *DPCHSi* lagen energetisch ungünstiger, wobei lokale Minima bis zu 70 kJ/mol über dem Minimumwert lagen. Dieser Wert entsprach auch etwa der Energiedifferenz zwischen einer untersuchten D<sub>2</sub>-Konformation des *DPCHSi* und dem absoluten D<sub>3d</sub>-Minimum. Eine Darstellung der relativen sterischen Energie in Abhängigkeit von einem Torsionswinkel beim Übergang D<sub>3d</sub> zu D<sub>2</sub> ist in Abb. 1 dargestellt.

Einzelne Konformationen der Phenylsubstituenten waren rechnerisch ohne nennenswerte Energiebarriere ineinander überführbar

(ähnlich der Topomerisierung in  $\text{SiPh}_4^{20}$ ), so daß in Verbindung mit den Erfahrungen der relativen Flexibilität des Si-Ringes beim *OPCTSi* bei Raumtemperatur mit einem Austausch der axialen und equatorialen Phenylsubstituenten gerechnet werden kann. Die im weiteren angeführten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen bestätigen diese Vermutung.

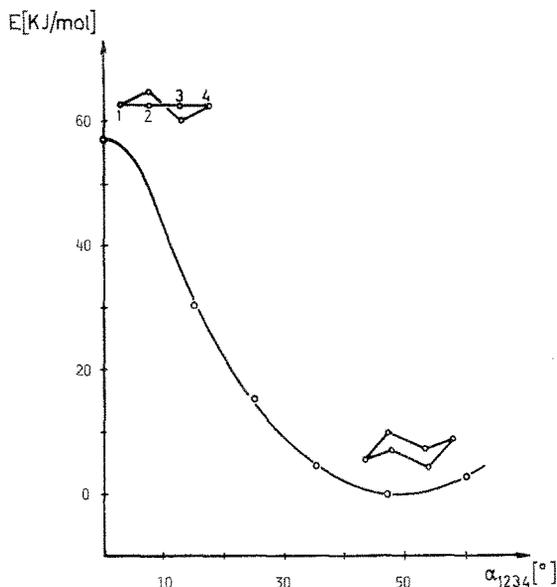


Abb. 1. Abhängigkeit der relativen sterischen Energie von *DPCHSi* von der Änderung eines SiSiSiSi-Torsionswinkels beim Übergang von der  $D_{3d}$ - zur  $D_2$ -Konformation

Es ist erstaunlich, daß sich andere Konformationen des *DPCHSi* als energetisch ungünstiger erwiesen, so z. B. jene, in denen die axialen Phenylsubstituenten parallel zueinander angeordnet worden sind, obwohl die Ringe dadurch Abstände von ca. 390 pm annehmen könnten, welche dem Wert von Graphit (335,4 pm)<sup>19</sup> zumindest nahe kommen und daher stabilere Konformationen möglich erscheinen lassen. Ebenso erwiesen sich Konformationen, in denen die equatorialen Phenylsubstituenten gleichmäßig gegenüber der mittleren Sechsringebene verdreht angeordnet wurden (Propelleranordnung) als unvorteilhaft im Vergleich zu der oben angeführten, obwohl solche gleichmäßigen Verdrehungen in verwandten Molekülen durchaus anzutreffen sind<sup>20</sup>.

Die Minimumsgeometrie des *DPCHSi* ist in Abb. 2 dargestellt.

$^{13}\text{C-NMR}$  von *OPCTSi* und *DPCHSi*

Die aus den Berechnungen resultierende Vermutung, daß die Si-Ringe relativ große Flexibilität besitzen, kann experimentell am ehesten durch  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie erhärtet werden. Bei Zusammenfallen der  $^{13}\text{C}$ -Signale für die axialen bzw. equatorialen Phenylgruppen in *DPCHSi* kann auf schnellen Austausch bei der für die Messung angewandten Temperatur geschlossen werden. Für *DPCHSi*

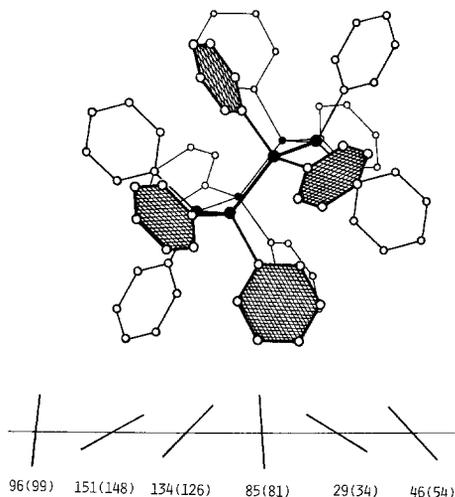
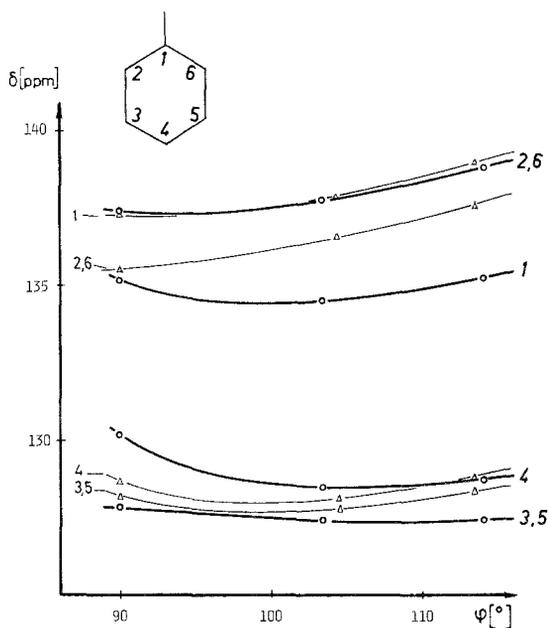


Abb. 2. Minimumsgeometrie von Dodekaphenylcyclohexasilan und Verdrillungen der equatorialen Phenylgruppen relativ zur mittleren Sechsringlebene. (In Klammern die gemessenen Werte für *DPCHGe*)

liegt eine  $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchung vor<sup>21</sup>, welche ohne weitere Rückschlüsse das Auftreten singulärer Peaks für die einzelnen Kohlenstoffe der Phenylkerne beschreibt. Bei der bekannten Tendenz von fünfgliedrigen Ringen zur Pseudorotation, welche sich auch in unseren Berechnungen widerspiegelt, liegt dieses Ergebnis durchaus im Erwartungsbereich. Anders stellen sich die Verhältnisse bei *DPCHSi* dar. Zwar wurde für alle drei analogen Ge-Verbindungen ( $\text{Ge}_4\text{Ph}_8$ ,  $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  und  $\text{Ge}_6\text{Ph}_{12}$ ) ebenfalls jeweils nur ein Satz von Phenylgruppensignalen gefunden<sup>22</sup>, bei den entsprechenden Si-Verbindungen könnte sich aber durch die kürzere Bindungslänge ein anderes dynamisches Verhalten zeigen. Unsere Berechnungen lassen jedoch ähnlich rasche Inversionen der Si-Ringe als wahrscheinlich erscheinen.

Tabelle 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR Phenylsignale in  $\text{CDCl}_3$  [ $\delta$  (ppm) gegen TMS] und endocyclische Bindungswinkel in den Homocyclen ( $\text{SiPh}_2$ ) $_n$ 

Verbindung	$\delta_{\text{C-1}}$	$\delta_{\text{C-2,6}}$	$\delta_{\text{C-3,5}}$	$\delta_{\text{C-4}}$	$\angle \text{SiSiSi}$
$(\text{Ph}_2\text{Si})_4$	135,24	137,51	127,83	130,17	90,0
$(\text{Ph}_2\text{Si})_5^{21}$	134,5	137,8	127,4	128,5	104,4
$(\text{Ph}_2\text{Si})_6$	135,17	138,82	127,44	128,80	114,0

Abb. 3. Chemische Verschiebungen der Phenylkohlenstoffe in Abhängigkeit vom endocyclischen SiSiSi-Bindungswinkel und Vergleich mit den analogen Ge-Werten<sup>22</sup>;  $\Delta$  = Perphenylcyclogermane;  $\circ$  = Perphenylcyclosilane

Da keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Literaturdaten für  $\text{OPCTSi}$  und  $\text{DPCHSi}$  bekannt sind, wurden diese vermessen<sup>23</sup>. Die Ergebnisse unter Einschluß der Befunde aus Lit.<sup>21</sup> sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Alle  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen erwiesen sich als singuläre Peaks. Die oben dargestellten experimentellen Ergebnisse, die auf schnellen Austausch axialer und equatorialer Phenylsubstituenten schließen lassen, sind ein weiterer Hinweis auf die Güte der durchgeführten Berechnungen.

Eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Phenylringkohlenstoffe vom endocyclischen Si—Si—Si-Bindungswinkel unter Einschluß der analogen Werte für Cyclogermane ist in Abb. 3 wiedergegeben.

### Diskussion

Die bisher an isocyclischen Siliciumverbindungen experimentell bestimmten SiSi-Bindungen sind in Tab. 6 den von uns berechneten Werten gegenübergestellt. In Analogie zu den Cycloalkanen wäre zu erwarten, daß die erhöhte Ringspannung in den Cyclotetrasilanen zu einer Vergrößerung des SiSi-Abstandes führt, ein Effekt, der rechnerisch auch wiedergegeben wird. Die erhaltenen Bindungslängen sind allerdings etwas zu hoch. Bei den phenylierten Systemen führt offenbar die Wechselwirkung der Phenylgruppen untereinander zu einer (im Vergleich mit  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ) verkürzten Bindungslänge des  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$ .

Tabelle 6. Vergleich der berechneten und experimentell gefundenen SiSi-Bindungslängen in einigen Cyclotetra-, -penta- und -hexasilanen

Substituenten	Si <sub>4</sub>		Si—Si (pm) in:		Si <sub>6</sub>	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
H	—	241,5	234,2*	237,1	—	234,8
Me	—	239,7	—	235,8	233,8 <sup>17</sup>	234,5
Ph	237,7 <sup>5</sup>	240,3	239,5 <sup>6</sup>	238,1	—	237,3

\* Lit.<sup>26–28</sup> in Lit.<sup>7</sup>.

Die SiSi-Bindungslänge des  $\text{TMTBCTSi}$  ist mit 237,7 pm aber deutlich größer als in anderen, aliphatisch substituierten Silanen [ $\text{Si}_2\text{Me}_6$ : 234,0<sup>24</sup>,  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ : 233,8<sup>17</sup>,  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ : 236,1<sup>25</sup>]. Dies deutet darauf hin, daß tatsächlich eine Verlängerung der Bindung eintritt und die Phenylgruppe auf Grund ihrer besonderen elektronischen Struktur und Wechselwirkungen eine Ausnahme darstellt. Diese Betrachtungsweise wird auch durch Normalkoordinatenanalysen der Schwingungsspektren cyclischer Silane  $\text{Si}_n\text{X}_{2n}$  ( $X = \text{Me}$ <sup>26</sup>, Cl, Br<sup>27,28</sup>, I<sup>29</sup>,  $n = 4, 5, 6$ ) gestützt. Durchwegs liegen die SiSi-Kraftkonstanten  $f(\text{SiSi})$  der Cyclotetrasilane am niedrigsten. Dazu ist allerdings anzumerken, daß eine Korrelation von  $f(\text{SiSi})$  mit  $r(\text{SiSi})$  schwierig ist: für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  wird  $f(\text{SiSi})$  mit  $2,4 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ <sup>30</sup>, für  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  mit  $1,65 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ <sup>31</sup> angegeben; einem Anstieg von 45% bei  $f(\text{SiSi})$  stehen aber weitgehend identische Abstände gegenüber: 234,0 pm im  $\text{Si}_2\text{Me}_6$ <sup>24</sup>, 232,4 pm im  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ <sup>32</sup>. Ältere Arbeiten geben für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  einen kürzeren SiSi-Abstand an.

Für  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$  werden 233,8 pm angegeben<sup>33</sup>.

$\text{Ge}_4\text{Ph}_8$  und  $\text{Ge}_6\text{Ph}_{12}$  zeigen wohl wegen der längeren GeGe- und GeC-Abstände und der dadurch abgeschwächten Wechselwirkung der

Phenylgruppen, das erwartete Verhalten: Im Vierring ist der GeGe-Abstand um 0,8 pm länger als im Sechsring.

Die Verlängerung der SiSi-Bindung bei Verkleinerung des Ringwinkels [und das Absinken von  $f(\text{SiSi})$ ] kann als Effekt der Hybridisierung gedeutet werden. Einer Abnahme des s-Charakters der SiSi-Bindung ( $\angle \text{SiSiSi} \sim 90^\circ$ ) steht eine entsprechende Zunahme in der exocyclischen SiC-Bindung gegenüber. (Wie MOA-Rechnungen<sup>34</sup>

Tabelle 7. Vergleich der einzelnen Beiträge zur sterischen Energie je  $\text{SiPh}_2$ -Einheit für Perphenyl-cyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclohexasilan

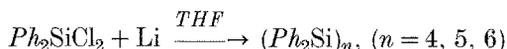
Energiebeitrag (kJ/mol)	<i>OPCTSi</i>	<i>DPCPSi</i>	<i>DPCHSi</i>
total	70,9	58,6	54,9
Streck-	2,5	2,1	2,4
Spreiz-	13,9	5,4	3,7
Pendel	-2,6	-0,4	-0,2
1,4- andere	25,6	25,1	24,7
} <i>Van der Waal</i>			
Torsion	-22,2	-23,0	-23,6
Torsion-Beuge	47,0	44,4	42,7
Dipole	2,1	-0,4	-0,1
	4,7	5,0	5,3

zeigen, ist für offenkettige als auch cyclische Siliciumverbindungen die Summe der Änderungen der Hybridisierungsparameter näherungsweise null.)

Für *DPCPSi* stimmen die berechneten SiC-Werte wesentlich besser mit dem Experiment überein (Tab. 6). Erwartungsgemäß sind die Energieunterschiede zwischen  $C_s$ - und  $C_2$ -Anordnung sehr klein ( $\sim 1 \text{ kJ/mol}$ ), so daß für das freie Molekül praktisch unbehinderte Pseudorotation anzunehmen ist.

Für *DPCHSi* wird eine etwas abgeflachte Sesselform erwartet (Ringtorsionswinkel  $\sim 50^\circ$ ), während die  $D_2$ -Konformation um 59 kJ/mol höher liegt. Die Form des Potentials ist in Abb. 1 anhand mehrerer optimierter Geometrien rekonstruiert, Abb. 2 gibt eine Ansicht des Moleküls und die Verdrillungswinkel der equatorialen Phenylgruppen relativ zur mittleren  $\text{Si}_6$ -Ring-Ebene wieder. Ihre Anordnung ist jener im *DPCHGe* sehr ähnlich. Der Vergleich der sterischen Energiebeiträge je  $\text{SiPh}_2$ -Einheit zeigt deutlich, daß der 6-Ring thermo-

dynamisch am stabilsten ist. Die bevorzugte Bildung von  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  bzw.  $\text{Si}_6\text{Ph}_{10}$  z. B. bei der *Wurtz*-Synthese der Perphenylcyclosilane nach



ist daher auf kinetische Einflüsse zurückzuführen (die Ausbeuten an  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  liegen nur bei einigen %, bezogen auf die gesamte erhaltene Ringmenge).

Die Strukturen der Phenylcyclosilane erlauben auch eine vorsichtige Deutung ihrer Löslichkeitseigenschaften ( $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  ist leicht,  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  schwer und  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  sehr schwer löslich). Durch die axialen und equatorialen Phenylgruppen des  $\text{Si}_4$ - und  $\text{Si}_6$ -Ringes besitzen die Moleküle nahezu kugelförmige Gestalt, so daß eine Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen erschwert ist. Bei  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  dagegen ist diese Tendenz nicht so stark ausgeprägt. Es bietet dem Lösungsmittel mehr „Angriffsfläche“, da zwischen den Phenylgruppen größere Lücken bestehen.

Bei den halogensubstituierten Cyclosilanen liegen analoge Verhältnisse vor: durchwegs ist der Fünfring am leichtesten löslich.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die Möglichkeit der Durchführung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen im Rahmen des Projektes Nr. 3341, dem Rechenzentrum Graz für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Kipping F. S., Sands J. E.*, J. Chem. Soc. **119**, 830 (1921).
- <sup>2</sup> *Gilman H., Peterson D. J., Jarvie A. W. P., Winkler H. J. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2076 (1960).
- <sup>3</sup> *Gilman H., Schwebke G. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1016 (1963).
- <sup>4</sup> *Hengge E., Lunzer F.*, Mh. Chem. **107**, 371 (1976).
- <sup>5</sup> *Parkanyi L., Sasvari K., Barta I.*, Acta Cryst. **B 34**, 883 (1978).
- <sup>6</sup> *Parkanyi L., Sasvari K., Declercq J. P., Germain G.*, Acta Cryst. **B 34**, 3678 (1978).
- <sup>7</sup> *Hönig H., Hassler K.*, Mh. Chem. **113**, 129 (1982).
- <sup>8</sup> *Dräger M., Ross L., Simon D.*, Z. anorg. allg. Chem. **466**, 145 (1980).
- <sup>9</sup> *Stinson S.*, Chem. a. Ing. News **1980**, 34.
- <sup>10</sup> QCPE-Programm Nr. 318. Die verwendeten Parameter sowie ausführliche Tabellen zu den untersuchten Strukturen sind auf Anfrage bei den Autoren erhältlich. Für Parameter vergleiche auch: *Hounshell W. D., Dougherty D. A., Hummel J. P., Mislaw K.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 1916 (1977).
- <sup>11</sup> *Allinger N. L., Yuh Y., Sprague J. T.*, J. Comput. Chem. **1**, 30 (1980).
- <sup>12</sup> *Allinger N. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- <sup>13</sup> *Hurt C. J., Calabrese J. C., West R.*, J. Organomet. Chem. **91**, 273 (1975).

- <sup>14</sup> *Cotton F. A., Frenz B. A.*, *Tetrahedron* **30**, 1587 (1974).
- <sup>15</sup> *Gordon A. J., Ford R. A.*, *The Chemist's Companion*, S. 150. Wiley. 1972.
- <sup>16</sup> *Elieil E. L., Allinger N. L., Angyal S. J., Morrison G. A.*, *Conformational Analysis*, S. 189 ff. New York: Interscience. 1965. Bzw. *Hirsch J. A.*, *Top. Stereochem.* **1**, 199 (1967).
- <sup>17</sup> *Carrell H. C., Donohue J.*, *Acta Cryst.* **B28**, 1566 (1972).
- <sup>18</sup> *Altona C., Geise H. J., Romers C.*, *Tetrahedron* **24**, 13 (1968).
- <sup>19</sup> *Sprague J. T., Allinger N. L.*, *J. Comput. Chem.* **1**, 257 (1980).
- <sup>20</sup> *Hutchins M. G., Andose J. D., Mislow K.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4553 und 4562 (1975).
- <sup>21</sup> *Holtman M. S., Schram E. P.*, *Inorg. Chim. Acta* **41**, 41 (1980).
- <sup>22</sup> *Ross L., Dräger M.*, *J. Organomet. Chem.* **199**, 195 (1970).
- <sup>23</sup> Exp. Bedingungen: Bruker WH 90 Gerät, 310 K, CDCl<sub>3</sub> und TMS als interner Standard, 90 000 scans mit 30° Pulswinkel.
- <sup>24</sup> *Beagley B., Monaghan J. J., Hewitt T. G.*, *J. Mol. Struct.* **8**, 401 (1971).
- <sup>25</sup> *Bartell L. S., Clippard F. B., jr., Boates T. L.*, *Inorg. Chem.* **9**, 2436 (1970).
- <sup>26</sup> *Hassler K.*, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- <sup>27</sup> *Hassler K., Hengge E., Kovar D.*, *J. Mol. Struct.* **66**, 25 (1980).
- <sup>28</sup> *Hassler K., Kovar D., Hengge E.*, *Spectrochim. Acta* **34 A**, 1199 (1978).
- <sup>29</sup> *Hassler K., Kovar D., Söllradl H., Hengge E.*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>30</sup> *Höfler F., Sawodny W., Hengge E.*, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 818 (1970).
- <sup>31</sup> *Höfler F.*, *Mh. Chem.* **107**, 893 (1976).
- <sup>32</sup> *Haase J.*, *Z. Naturforsch.* **28 A**, 542 (1973).
- <sup>33</sup> *Kveseth K.*, *Acta Chem. Scand.* **33 A**, 453 (1979).
- <sup>34</sup> *Kovacevic K., Krmpotic K., Maksic Z. B.*, *Inorg. Chem.* **16**, 1421 (1977).