

Zum Chlor/Brom-Austausch an Disilanen

Harald Schmölzer und Edwin Hengge*

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

(Eingegangen 4. Juni 1984. Angenommen 14. Juni 1984)

Chlorine—Bromine-Exchange in Disilanes

Redistribution reactions between a mixture of $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ and $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Br}_4$ show an exchange of halogen atoms at room temperature. After 10 hours at 60°C the equilibrium state is attained and all possible compounds $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_{4-n}\text{Br}_n$ are formed, but not in a statistical distribution. Possible reasons for this distribution and general rules for the exchange of substituents on disilanes are postulated.

(Keywords: Disilane; Redistribution reaction; Cl/Br-Exchange)

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Substituentenaustausch am Silicium im Sinne von Äquilibrierungsreaktionen¹ interessierten uns vor allem die Möglichkeiten und Grenzen solcher Reaktionen für die Synthese von gemischtsubstituierten Disilanen. Wie wir bereits berichteten, eignen sich vor allem Halogene wie Chlor und Brom, oder Halogene und Wasserstoff für den Austausch am Disilangerüst unter Bedingungen, bei denen SiSi-Bindungen noch nicht angegriffen werden. Die Vielfalt der synthetischen Möglichkeiten, wie sie von den Monosilanen bekannt sind, wird einerseits durch die wenig stabile SiSi-Bindung eingeschränkt, andererseits erhöht sich die Reaktivität für eine Äquilibration beim Übergang von Monosilanen zu Disilanen deutlich. Auch die thermische Labilität der gemischtsubstituierten Disilane steigt, was bei der Isolierung einzelner Derivate große Probleme bringt. Die Steigerung der Reaktivität ist bei Disilanen neben sterischen Einflüssen auch einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie eines Übergangszustandes zuzu-

* Herrn Prof. Dr. Karl Schlögl mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

schreiben, über den es bis heute noch keine eindeutigen Vorstellungen gibt. Neben einem bi-molekularen, über einen 4-Zentrenübergangszustand verlaufenden Prozeß, bei dem die beteiligten Si-Atome pentakoordiniert sind, wäre auch ein ionischer Prozeß denkbar. Während der erstere in der älteren Literatur²⁻⁷ über Monosilane diskutiert wird, hält man jüngst in zunehmendem Ausmaß (bei ähnlichen Reaktionen) auch ionische Mechanismen für möglich. Genaue Hinweise für einen der beiden Möglichkeiten liegen noch nicht vor, wahrscheinlich lassen aber gezielte Variationen von Substituenten, die bei einer Äquilibrierung unbeeinflusst bleiben, an Hand ihres Einflusses auf die Reaktivität, erste Hinweise erwarten.

Kürzlich berichteten wir im Rahmen von Äquilibrierungen am Disilangerüst über den Chlor/Brom-Austausch⁸. Im Vergleich zu den Monosilanen SiCl_4 und SiBr_4 , erfolgt der Austausch zwischen Si_2Cl_6 und Si_2Br_6 rascher. Dies zeigt sich auch an der Trennbarkeit der Verbindungen aus einem Äquilibrierungsgemisch. Die gemischtsubstituierten Monosilane $\text{SiCl}_x\text{Br}_{4-x}$ lassen sich destillativ trennen, bei $\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{Br}_{6-x}$ findet während der Destillation bei vergleichbaren Temperaturen im Vakuum ein weiterer Chlor/Brom-Austausch statt. Diese thermische Labilität wurde auch bei direkter Darstellung von Chlor/Brom-Disilanen beobachtet. Wie wir bereits berichteten, konnte $\text{Cl}_3\text{SiSiBr}_3$ aus $\text{Cl}_3\text{SiSiPh}_3$ durch Reaktion mit HBr/AlBr_3 in reiner Form hergestellt und charakterisiert werden. Mit dieser Methode ist es prinzipiell möglich, alle gemischten Chlor/Brom-Disilane aus $\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{Ph}_{6-x}$ mit HBr/AlBr_3 oder aus $\text{Si}_2\text{Br}_x\text{Ph}_{6-x}$ mit HCl/AlCl_3 darzustellen. Allerdings kann man im Falle der höher bromierten Verbindungen ($\text{Si}_2\text{Br}_5\text{Cl}$, $\text{Si}_2\text{Br}_4\text{Cl}_2$) das AlCl_3 bzw. AlBr_3 kaum vollständig abtrennen. Geringe Mengen dieses Katalysators genügen, um bei der Reinigung durch Sublimation bei Temperaturen um 50°C einen unerwünschten Chlor/Brom-Austausch auszulösen. 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabromdisilan läßt sich jedoch bereits durch mehrmaliges vorsichtiges Umkondensieren im Vakuum sauber aus dem Reaktionsgemisch abtrennen (²⁹Si-NMR, Analyse). Die Verbindung zeigt einen unerwartet niedrigen, nicht reproduzierbaren Schmelzpunkt (ca. 60°C). Dies läßt vermuten, daß bei der Schmelzpunktbestimmung bereits Äquilibrierung einsetzt. Ebenso erfolgte bei der Probenvorbereitung für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ein rascher Chlor/Brom-Austausch.

Ergebnisse und Diskussion

Eine wesentliche Erhöhung der Reaktivität wird erreicht, wenn man Methylgruppen als Substituenten einführt. Diese Gruppen bleiben beim Chlor/Brom-Austausch unbeeinflusst. So regiert ein Gemisch aus

$Me_2Si_2Cl_4$ und $Me_2Si_2Br_4$ bereits bei Raumtemperatur zu einem Gemisch aller Produkte der Form $Me_2Si_2Cl_xBr_{4-x}$, die miteinander in einem Gleichgewicht stehen. Die genauere Untersuchung der Reaktion, die Messung der Reaktionsdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung und die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen, wurde mit einem äquimolaren Gemisch aus $Me_2Si_2Cl_4$ und $Me_2Si_2Br_4$ mit 10 Vol% C_6D_6 als Locksubstanz direkt im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen ausgeführt. Erste Vorversuche ergaben, daß die Reaktion bei Raumtemperatur bereits beim Mischen der Ausgangsverbindungen einsetzt und innerhalb von 24 Stunden ein Gleichgewicht erreicht. Ein vernünftiger Beobachtungszeitraum konnte bei $60^\circ C$ Reaktionstemperatur erreicht werden. 1H -NMR-Messungen in Zeitabständen von 30 Minuten ließen die exakte quantitative Beobachtung des Reaktionsverlaufes zu. Die Protonenresonanzsignale der 1,2-Dimethylchlorbromdisilane bestehen aus scharf voneinander getrennten Singulets. Beim Ersatz eines Bromatoms durch ein Chloratom am α -Silicium verschiebt sich die Protonenresonanz der Methylgruppe am α -Silicium erwartungsgemäß nach höherem Feld. Gleiches gilt, wenn der Ersatz von Brom gegen Chlor am β -Silicium erfolgt, jedoch ist der Effekt wesentlich geringer. Abb. 1 zeigt das Protonenresonanzspektrum eines Gleichgewichtsgemisches, erreicht bei $60^\circ C$ nach 10 Stunden. In Abb. 2 wird das Untersuchungsergebnis gezeigt. Auf der Ordinate sind die Konzentrationen der 1,2-Dimethylchlorbromdisilane (in Mol%) und auf der Abszisse die Reaktionszeit in Stunden eingetragen. Abb. 2 zeigt, daß bei $60^\circ C$ nach 10 Stunden ein Gleichgewicht erreicht ist. Laut Statistik wären Produktverhältnisse ($Me_2Si_2Cl_4 = Me_2Si_2Br_4$):($Me_2Si_2Cl_3Br =$

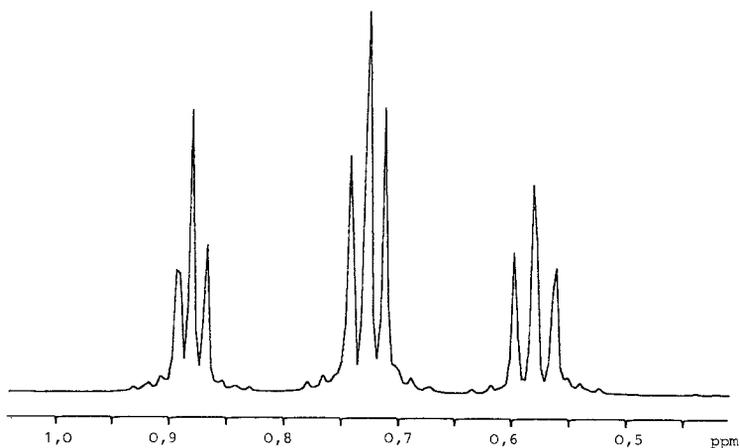


Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum der Äquilibration $Me_2Si_2Cl_4/Me_2Si_2Br_4$ nach 15 h Reaktionszeit bei $60^\circ C$

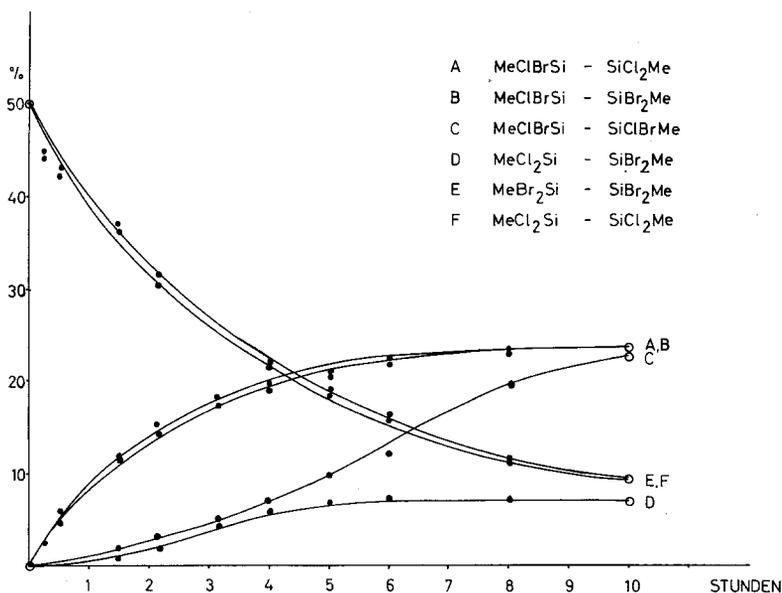


Abb. 2. Äquilibrierung $Me_2Si_2Cl_4/Me_2Si_2Br_4$ bei $60^\circ C$, 30 Vol% C_6D_6

$Me_2Si_2ClBr_3$):($Me_2Si_2Cl_2Br_2$) = 1:4:6 zu erwarten, tatsächlich liegen die Verhältnisse 1:2,6:3,2 vor, was einer deutlichen Abweichung von der statistischen Verteilung in Richtung der Randprodukte entspricht. Vergleicht man mit den bereits untersuchten perhalogenierten Disilanen, ist bei den 1,2-Dimethylderivaten ein wesentlich rascherer Chlor/Brom-Austausch zu beobachten. Dies manifestiert sich auch in Versuchen, 1,2-Dimethyl-1,2-dichlor-1,2-Dibromdisilan aus 1,2-Dimethyl-1,2-dichlor-1,2-diphenyldisilan mit $HBr/AlBr_3$ herzustellen, die immer ein Gemisch aus allen 1,2-Dimethylchlorbromdisilanen ergaben. Die direkte Synthese, wie sie bei den perhalogenierten Disilanen noch möglich ist, gelingt hier nicht mehr.

Weitere Hinweise dazu liefern auch jüngste Ergebnisse über die Fluorierung von Chlordisilanen mit Zinkfluorid*. Diese Halogenaustauschreaktionen liegen im Gleichgewicht weit auf der Seite der fluorierten Verbindungen, was auf Grund der hohen Bindungsenergie der Si-F-Bindung durchaus verständlich ist. Allerdings werden die Reaktionsbedingungen stark durch die an der Reaktion unbeteiligten Substituenten

* Wird demnächst publiziert.

bestimmt. Verwendet man Hexachlorbutadien-1,3 als Lösungsmittel, reagiert 1,2-Dimethyltetrachlordisilan mit ZnF_2 deutlich exotherm und rasch zu 1,2-Dimethyltetrafluordisilan. 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyldichlordisilan reagiert erst beim leichten Erwärmen und benötigt bis zum Gleichgewicht eine etwa doppelt so lange Reaktionszeit. 1,1-Dichlortetra-phenyldisilan reagiert nur mit kolloidalem Silber als Katalysator, während 1-Chlorpentaphenyldisilan auch bei höheren Temperaturen und Silberkatalyse nicht mehr fluoriert wird. Eine plausible Erklärung für diese Beobachtungen wäre wiederum gegeben, wenn man für den Reaktionsmechanismus einen pentakovalenten Übergangszustand annimmt, der umso schwieriger durchlaufen wird, je mehr sperrige Phenylgruppen an das Silicium gebunden sind.

Bei der Diskussion der Gleichgewichtslage bei Äquilibrierungsreaktionen sind sterische Verhältnisse des Übergangszustandes jedoch ohne Bedeutung. Vielmehr hängt die Produktverteilung von thermodynamischen Verhältnissen der Reaktionsprodukte ab. Makroskopisch dürfte keine Reaktionsenthalpie zu beobachten sein, wenn die geknüpften und gelösten Bindungen energetisch annähernd gleichwertig sind. Die Triebkraft der Reaktion wäre damit ausschließlich einer Änderung der Entropie zuzuschreiben. Solche Systeme kennt man am Beispiel des Halogenaustausches Cl/Br bei Mono- und Disilanen. Die Produktverteilung folgt dann statistischen Gesetzmäßigkeiten^{8,9}. Generell kann man feststellen, daß chemisch ähnliche Substituenten bei Monosilanen statistisch austauschen, während bei Disilanen Abweichungen auftreten. Sie sind im Falle eines perhalogenierten Systems $\text{Si}_2\text{Cl}_6/\text{Si}_2\text{Br}_6$ gering, im System $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4/\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$ liegen die Randprodukte $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$ jedoch in deutlich höherer Konzentration vor. Offensichtlich handelt es sich hier um einen synergetischen Effekt, der eine möglichst gleichmäßige und symmetrische Ladungsverteilung um das Disilangerüst bevorzugt.

Unsere Untersuchungen über die Äquilibrierung an Disilanen bestätigen im wesentlichen die Verhältnisse, wie sie für Monosilane gefunden wurden⁹. Ein markanter Unterschied besteht jedoch durch die Anfälligkeit der SiSi-Bindung, die einen selektiven Austausch von Liganden wie Alkyl- oder Aryl-Gruppen nicht erlaubt. Bei den Reaktionsbedingungen, bei denen ein Alkyl- bzw. Arylaustausch eintritt, wird die SiSi-Bindung bereits weitgehend gespalten. Bei tieferer Temperatur sind diese Substituenten als stabil anzusehen und können auch mit Katalysatoren nicht mehr ausgetauscht werden.

Eine reaktivere Gruppe bilden Liganden mit stärker nucleophilen Eigenschaften. Sie können das Zentralatom in nucleophilen Reaktionen auch wieder leichter verlassen. Dazu gehören $\text{OR}-$, $-\text{NR}_2$ und auch Wasserstoff. Mit geeigneten Katalysatoren sind sie bereits bei niedrigen Temperaturen gegeneinander austauschbar.

Schließlich zählen Halogene zu den Liganden die leicht austauschen, wobei Fluor durch seine hohe Affinität zum Silicium als Ausnahme eher noch den schwerer auszutauschenden Substituenten zuzuordnen ist.

Die gefundene Reaktivitätsreihe spiegelt gewissermaßen den Elektro-negativitätstrend wider. Für den gegenseitigen Austausch ist auch der relative Energieunterschied einer gelösten und neu geknüpften Bindung von Bedeutung. So kann ein Substituent dann ersetzt werden, wenn er unter mäßigem Energieaufwand das Zentralatom verlassen kann (leaving group).

Eine mögliche Erklärung für die Reaktivitätssteigerung beim Ersatz eines Halogens durch eine Methylgruppe lieferte die Änderung der sterischen Verhältnisse. Methyl als kleinerer Substituent schafft in jedem Falle freien Raum in der Koordinationssphäre des Siliciums, wodurch ein pentakovalenter Übergangszustand leichter gebildet werden könnte. Die Einführung von größeren Substituenten wie Isopropyl- oder *tert.*-Butylgruppen statt Methyl könnte Aufschluß über die zur Zeit noch nicht geklärten Verhältnisse schaffen.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen eines Forschungsprojektes. Der Fa. Wacker Chemie, Burghausen, sei für die Überlassung von Silanen gedankt.

Experimenteller Teil

Die Herstellung von 1,2-Dimethyltetrachlordisilan erfolgte nach einer bekannten Vorschrift¹⁰, 1,2-Dimethyltetrabromdisilan war bisher unbekannt und aus 1,2-Dimethyltetraphenyldisilan durch Reaktion mit HBr/AlBr₃ zugänglich:

1,2-Dimethyltetrabromdisilan

10,3 g (25 mmol) 1,2-Dimethyltetraphenyldisilan* wird in 100 ml Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze frisch sublimiertem AlBr₃ versetzt. Dann wird trockener Bromwasserstoff durchgeleitet, bis die HBr-Aufnahme beendet ist. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man in 80% iger Ausbeute ein Rohprodukt, das nach mehrmaligem Sublimieren rein weiß kristallisiert.

Schmelzpunkt: 96,5 °C uncorr.

Analyse: Ber. C 5,9 H 1,5 Si 13,8 Br 78,8%.
Gef. C 6,0 H 1,7 Si 13,5 Br 79,2%.

¹H-NMR: in 30% C₆D₆, intern TMS: δ = 0,86, Singulett.

²⁹Si-NMR: in 30% C₆D₆, extern TMS: δ = 3,59.

¹³C-NMR: in 30% C₆D₆, extern TMS: δ = 5,67, ¹J_{CH} = 126,5 Hz. IR- und Ramanspektren: siehe Tab. 1.

Kernresonanzdaten der 1,2-Dimethylchlorbromdisilane: siehe Tab. 2.

* Hergestellt aus MePh₂SiCl durch Kopplung mit Natrium in Toluol.

Tabelle 1. IR- und Ramanspektrum von 1,2-Dimethyltetrabromsilan

IR	Raman	Zuordnung
300 w	296 w	$\delta_s \text{SiC}$
	315 vs	νSiSi
360 s	505 w	$\nu_s \text{SiBr}_2$
443 s	440 w	$\nu_{as} \text{SiBr}_2$
512 w	—	$\nu_{as} \text{SiBr}_2$
715 sh	730 w, b	νSiC i. ph.
723 m	—	νSiC o. ph.
765 m	—	ρCH_3
770 m	—	ρCH_3
828 s	—	ρCH_3
1 245 m	—	$\delta_s \text{CH}_3$
1 370 s, b	—	(Kombination)
1 390 w	—	(Kombination)

Tabelle 2. Kernresonanzdaten von 1,2-Dimethylchlorbromdisilanen

Verbindung	$\delta^1\text{H}(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}^+ - \text{SiCl}_2\text{CH}_3$	0,661	17,65
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}^+ - \text{SiClBrCH}_3$	0,678	17,49
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}^+ - \text{SiBr}_2\text{CH}_3$	0,699	16,34
$\text{CH}_3\text{ClBrSi}^+ - \text{SiCl}_2\text{CH}_3$	0,814	12,39
$\text{CH}_3\text{ClBrSi}^+ - \text{SiClBrCH}_3$	0,827	11,55/11,43
$\text{CH}_3\text{ClBrSi}^+ - \text{SiBr}_2\text{CH}_3$	0,844	10,66
$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{Si}^+ - \text{SiCl}_2\text{CH}_3$	0,970	5,15
$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{Si}^+ - \text{SiClBrCH}_3$	0,983	4,61
$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{Si}^+ - \text{SiBr}_2\text{CH}_3$	0,994	3,59

Die Spektren wurden auf einem Bruker WH-90-NMR-Spektrometer aufgenommen bei 17,88 MHz für ^{29}Si und 90,0 MHz für ^1H . Typische Aufnahmeparameter für ^{29}Si sind: Inverse Gated Decoupling Mode bei einem Pulswinkel von ca. 25° und einem Relaxationsdelay von 5 Sekunden.

Probentemperatur: 30°C .

^1H -NMR: Die Verschiebungswerte, gemessen im Gemisch gegen *TMS*, weichen von den Verschiebungswerten der Reinsubstanzen geringfügig ab (z. B. $-0,27$ ppm für $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ und $-0,13$ ppm für $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$). Die hier angegebenen Daten beziehen sich auf ein Gemisch aller Disilane.

^{29}Si -NMR: Die Abweichung der Verschiebungswerte, gemessen im Gemisch gegen extern *TMS* mit 30 Vol% C_6D_6 , von den Verschiebungswerten der Reinsubstanzen $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$, gemessen gegen internes *TMS*, beträgt weniger als 0,05 ppm.

Literatur

- ¹ *Schmölzer H., Hengge E.*, J. Organomet. Chem. **260**, 31 (1984).
- ² *Calingaert G., Beatty W. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2748 (1939).
- ³ *Weingarten H., van Wazer J. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 761 (1940).
- ⁴ *Weingarten H., van Wazer J. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2700 (1966).
- ⁵ *Zemany P. D., Price F. P.*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4222 (1948).
- ⁶ *Russel G. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4831 (1959).
- ⁷ *Russel G. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4815 (1959).
- ⁸ *Schmölzer H., Hengge E.*, J. Organomet. Chem. **225**, 171 (1982).
- ⁹ *Moedritzer K.*, Organomet. Reactions **2**, 1 (1970).
- ¹⁰ *Watanabe W., Kobayashi M., Koike Y., Nagashima G., Matsumoto W., Nagay Y.*, J. Organomet. Chem. **128**, 173 (1977).