

Synthese, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilanen

B. Reiter und K. Hassler

Institut für Anorganische Chemie, T.U., Stremayrgasse 16, A-8010-Graz (Austria)

(Eingegangen den 28. Juni 1993)

Abstract

The cleavage of the silicon–phenyl bonds of 1,2-di-tert-butyltetraphenyldisilane with hydrogen halides HCl, HBr and HI produces 1,2-di-tert-butyltetrachlorodisilane, 1,2-di-tert-butyltetrabromodisilane and 1,2-di-tert-butyltetraiododisilane in good yields. $\text{tBuBr}_2\text{SiSiBr}_2\text{tBu}$ easily reacts with ZnF_2 in diethylether to form the tetrafluoroderivative. With trifluoromethanesulfonic acid, two phenyl groups can be removed selectively from $\text{tBuPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{tBu}$. The subsequent reaction with LiX gives the disilanes tBuPhXSisXPhtBu (X = F, Cl, Br, I). Finally, the asymmetric tert-butylidisilanes $\text{tBu}_2\text{HSiSiPh}_2\text{tBu}$, $\text{tBu}_2\text{BrSiSiBr}_2\text{tBu}$ and $\text{tBuHSiSiH}_2\text{tBu}$ can be obtained from Ph_2tBuSiK and tBu_2SiHCl , followed by bromination with HBr and reduction with LiAlH_4 . The infrared and Raman vibrational spectra of $\text{tBuX}_2\text{SiSiX}_2\text{tBu}$ are reported and assigned with the aid of a normal coordinate analysis.

Zusammenfassung

Die Spaltung der Silicium-Phenylbindungen im 1,2-Di-tert-butyltetraphenyldisilan mit HCl, HBr und HI liefert in hohen Ausbeuten 1,2-Di-tert-butyltetrachlorodisilan, 1,2-Di-tert-butyltetrabromodisilan und 1,2-Di-tert-butyltetraiododisilan. $\text{tBuBr}_2\text{SiSiBr}_2\text{tBu}$ kann mit ZnF_2 in Diethylether glatt zum Tetrafluorderivat umgesetzt werden. Mit Trifluormethansulfonsäure ist die selektive Entfernung zweier Phenylgruppen möglich, die nachfolgende Reaktion mit LiX ergibt die Disilane tBuPhXSisXPhtBu (X = F, Cl, Br, I). Schließlich können die asymmetrisch substituierten tert-Butyldisilane $\text{tBu}_2\text{HSiSiPh}_2\text{tBu}$, $\text{tBu}_2\text{BrSiSiBr}_2\text{tBu}$ und $\text{tBuHSiSiH}_2\text{tBu}$ durch Umsetzung von Ph_2tBuSiK mit tBu_2SiHCl und nachfolgende Bromierung mit HBr bzw. Hydrierung (LiAlH_4) erhalten werden. Die Infrarot und Ramanspektren der Tetrahalogenverbindungen $\text{tBuX}_2\text{SiSiX}_2\text{tBu}$ wurden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse zugeordnet.

Key words: Silane; Infrared spectroscopy; Raman spectroscopy

1. Einleitung

Die Fähigkeit sperriger Substituenten zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen und Atomanordnungen hat in den letzten fünfzehn Jahren zur Entdeckung einer Reihe von neuartigen Molekülen geführt. Erwähnt seien die durch reduktive Enthaloxygenierung von $\text{tBu}_2\text{SiBr}_2$ bzw. $\text{tBuSiCl}_2\text{SiCl}_2\text{tBu}$ synthetisierten und durch die voluminösen tert-Butylgruppen stabilisierte Si-Dreiringstruktur $[\text{Si}(\text{tBu})_2]_3$ und Tetracyclo $[3.3.0.0.2^7]0^{3,6}$ octasilan $\text{Si}_8\text{tBu}_8\text{Cl}_2$ [1]. Als weitere in-

teressante substituierte Siliciumstrukturen seien Tetrasilatetraphosphacuban ($\text{tBuSi})_4\text{P}_4$ [2], Tetramesityldisilen [3] und Verbindungen mit SiC-Doppelbindung [4] angeführt.

Die Anwesenheit abschirmender Substituenten verändert aber oftmals die Reaktivität eines Moleküls in drastischer Weise, sodaß bereits bei der Darstellung von Ausgangsverbindungen verschärfte Reaktionsbedingungen notwendig sind. Häufig müssen gänzlich neue Synthesewege beschritten werden.

Die durch tert-Butylgruppen verringerte Reaktivität von Chlorsilanen, z.B. bei Kopplungsreaktionen mit Alkalimetallen, erzwingt oft die Verwendung der reak-

Correspondence to: Dr. K. Hassler.

tiveren Brom- oder Iodderivate, die aber wiederum nicht ganz einfach zugänglich sind.

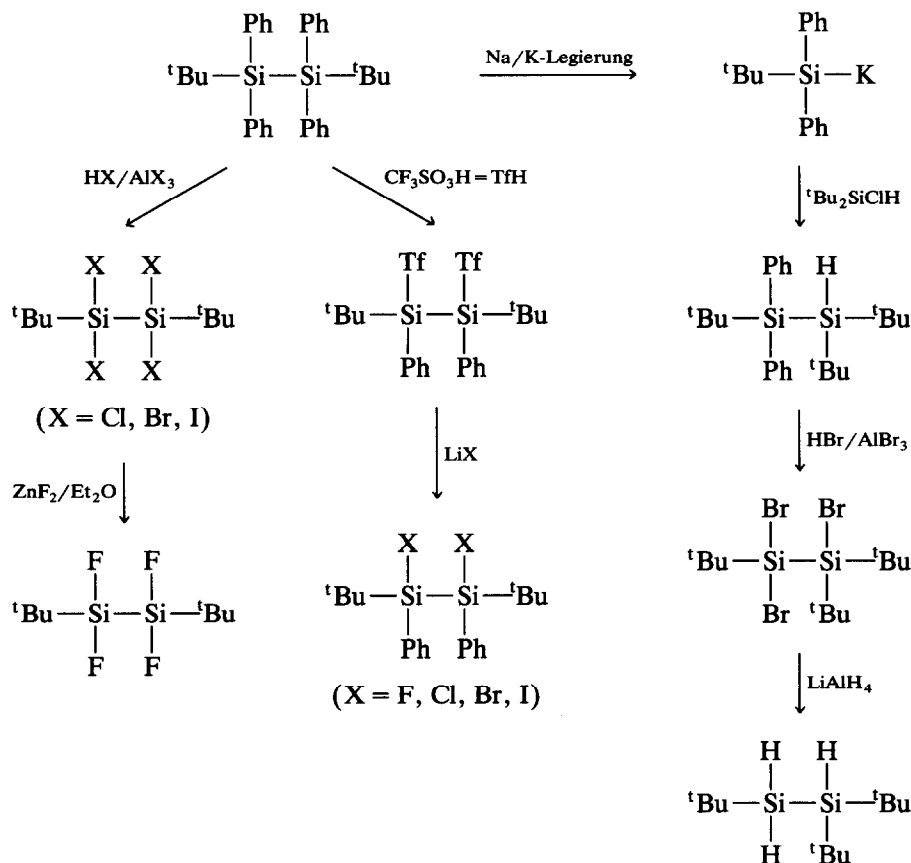
Die vorliegende Arbeit berichtet über einige als Synthesebausteine geeignet erscheinende tert-Butyldisilane und über die auch den Synthetiker interessierenden wichtigsten Merkmale ihrer Schwingungsspektren.

2. Präparative Ergebnisse

Phenylierte Siliciumverbindungen stellen ideale Ausgangsprodukte für eine Vielzahl von funktionellen Silanen dar. Meistens sind sie bequem zugänglich, unempfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und deshalb unbegrenzt lagerbar. Eine Reihe von Methoden erlaubt es, die Phenylgruppen gegen Halogene auszutauschen, wobei bei mehrfacher Phenylsubstitution die Substituenten sogar nacheinander durch verschiedene Halogene ersetzt werden können. Es sind dies die Reaktion in flüssigen Halogenwasserstoffen unter Druck [5], die Reaktion mit gasförmigen Halogenwasserstoffen in Benzol [5] sowie die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure und LiX (X = F, Cl, Br, Cl) [6].

Ausgehend von 1,2-Di-tert-butyltetraphenyldisilan, dessen Synthese von uns optimiert worden ist, können nach Schema 1 mit den Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HI (unter Zugabe katalytischer Mengen an AlX_3) die Tetrahalogenderivate ${}^t\text{BuX}_2\text{SiSiX}_2{}^t\text{Bu}$ (X = Cl, Br, I) in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Die Fluorierung von ${}^t\text{BuBr}_2\text{SiSiBr}_2{}^t\text{Bu}$ mit Zinkfluorid verläuft in Diethylether glatt und in hohen Ausbeuten.

Mit viel Erfahrung und Fingerspitzengefühl war es möglich, die Reaktion auf der Stufe der 1,2-Diphenyl-1,2-dihalogen-1,2-di-tert-butylidisilane abzustoppen, jedoch gelingen die Ansätze nicht immer. Zielführender ist es zwei Phenylgruppen mit Trifluormethansulfonsäure (TfH) abzuspalten und das entstandene ${}^t\text{BuPhTfSiSiTfPh}{}^t\text{Bu}$ in einem nachfolgenden Schritt mit LiX umzusetzen. Die erreichbaren Ausbeuten an $({}^t\text{BuPhXSi})_2$ betragen etwa 60%. 1,2-Di-tert-butyltetraphenyldisilan kann mit Na/K-Legierung in Diethylether glatt zur Silylkaliumverbindung $\text{Ph}_2{}^t\text{BuSiK}$ gespalten werden, womit der tert-Butyldiphenylsilylrest für weitere Synthesen zur Verfügung steht. Die Umsetzung mit Di-tert-butylchlorsilan ergibt demnach 1,1,2-Tri-tert-butyl-2,2-diphenyldisilan, dessen Umsetzung



Schema 1. In dieser Arbeit synthetisierte und charakterisierte tert-Butyldisilane.

mit HBr/AlBr₃ überraschender Weise 1,1,2-Tri-tert-butyltribromdisilan als einziges Reaktionsprodukt liefert. Offensichtlich ist die vereinte Elektronegativität zweier tert-Butylgruppen so gering, daß die SiH-Bindung quantitativ mit HBr bromiert wird. Üblicherweise tritt diese Reaktion nicht ein.

^tBu₂BrSiSiBr^tBu läßt sich mit LiAlH₄ erwartungsgemäß ohne Probleme zum 1,1,2-Tri-tert-butylidisilan, über dessen Schwingungsspektren an anderer Stelle berichtet werden wird, reduzieren.

3. Experimenteller Teil

3.1. 1,2-Di-tert-butyltetraphenylidisilan

Die in [7] angegebene Synthese kann durch Verwendung von Na anstelle von Li und durch Verwendung von Xylol als Lösungsmittel verbessert werden. Die erreichbaren Ausbeuten liegen zwischen 70% und 80%. 100 g (0,364 mol) ^tBuPh₂SiCl werden in 2 l sorgfältig getrocknetem Xylol gelöst und mit 20 g (0,869 mol) Natrium während 72 St zum Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß, bereits beim Abkühlen des Filtrates scheidet sich ^tBuPh₂SiSiPh₂^tBu in Form farbloser Kristalle ab. Man erhält etwa 60 g (≈ 70% d.Th.) des Disilans. δ(²⁹Si) = -12,6 ppm gegen TMS.

3.2. 1,2-Di-tert-butyltetrachlor-, -tetrabrom-, -tetraiodidisilan

Alle drei genannten Disilane werden unter den selben Reaktionsbedingungen, durch Verwendung von HCl/AlCl₃, HBr/AlBr₃ oder HI/AlI₃ dargestellt, sodaß eine generelle Arbeitsvorschrift angegeben sei. Man löst die gewünschte Menge an ^tBuPh₂SiSiPh₂^tBu in Benzol (typischerweise 15 g des Disilans in 100 ml Benzol), gibt eine kleine Menge (etwa 200–500 mg) des Katalysators AlX₃ zu und leitet in kräftigem Strom gasförmigen Halogenwasserstoff HX ein. Die Lösung erwärmt sich dabei bis zum Rückfluß, und man setzt das Einleiten von HX solange fort, bis kein Halogenwasserstoff mehr aufgenommen wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand mit n-Heptan aufgenommen. Man dekantiert oder filtriert vom ungelösten AlX₃ und reinigt die Tetrahalogendisilane durch Sublimation (^tBuCl₂SiSiCl₂^tBu) oder durch Umkristallisation aus n-Heptan. Alle genannten Disilane sind farblos.

Elementaranalysen:	gefunden	berechnet
C ₈ H ₁₈ Si ₂ Cl ₄	30,90% C 5,84% H	30,77% C 5,84% H
C ₈ H ₁₈ Si ₂ Br ₄	19,61% C 3,70% H	19,57% C 3,85% H
C ₈ H ₁₈ Si ₂ I ₄	14,17% C 2,68% H	14,00% C 2,77% H

C₈H₁₈Si₂Cl₄: δ(²⁹Si) = +18,8 ppm
 C₈H₁₈Si₂Br₄: δ(²⁹Si) = +10,5 ppm
 C₈H₁₈Si₂I₄: δ(²⁹Si) = -24,8 ppm

3.3. 1,2-Di-tert-butyltetrafluoridisilan

7,32 g (0,0149 mol) 1,2-Di-tert-butyltetrabromdisilan, gelöst in 40 ml Diethylether, werden im Verlauf einer Stunde zu einer Suspension von 4 g ZnF₂ (0,0387 mol) in 80 ml Et₂O getropft. Nach etwa 10 St (der Reaktionsverlauf kann gaschromatographisch verfolgt werden) wird dekantiert und fraktioniert. Man erhält etwa 1,2 g (33% d.Th) ^tBuF₂SiSiF₂^tBu, Kp₂₀ = 35°C.

Elementaranalyse

(C ₈ H ₁₈ Si ₂ F ₄):	gefunden	berechnet
	38,92% C 7,03% H	38,99% C 7,36% H

δ(²⁹Si) = -6,7 ppm δ(¹⁹F) = -141,4 ppm
 (gegen CCl₃F)
¹J(SiF) = 357,8 Hz ²J(SiF) = 47,1 Hz

3.4. 1,2-Di-tert-butyl-1,2-diphenyldihalogendisilane

Wiederum wird eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben, da alle 1,2-Di-tert-butyl-1,2-diphenyldihalogendisilane auf gleichem Wege erhalten werden können.

Man legt die gewünschte Menge an 1,2-Di-tert-butyltetraphenylidisilan in Toluol vor (typischerweise 3,7 g (0,0077 mol) in 150 ml Lösungsmittel) und fügt bei 0°C die erforderliche Menge Trifluormethansulfonsäure (3,0 g = 0,02 mol) zu. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, wobei sich nahezu quantitativ [^tBuPhTfSi]₂ (δ(²⁹Si) = 20,5 ppm) bildet.

Anschließend wird das Toluol abkondensiert und durch 180 ml Diethylether ersetzt. Zu dieser Lösung gibt man bei 0°C die äquivalente Menge (0,0154 mol) des Lithiumhalogenids und rührt weitere 12 St bei Raumtemperatur. Um die Salze der Trifluormethansulfonsäure, die als voluminöse Niederschläge anfallen, quantitativ abzutrennen wird der Diethylether gegen Toluol getauscht und zentrifugiert. Beim Einengen und Abkühlen des Filtrates fallen die Disilane in Form farbloser Kristalle an, die Ausbeuten liegen bei etwa 60% d.Th.

Elementaranalyse

(C ₂₀ H ₂₈ Si ₂ F ₂):	gefunden	berechnet
	66,28% C 7,94% H	66,24% C 7,78% H

^{29}Si (2 Isomere):

15,45 ppm $^1J(\text{SiF})$ 319,7 Hz $^2J(\text{SiF})$ 27,9 Hz

13,48 ppm $^1J(\text{SiF})$ 318,4 Hz $^2J(\text{SiF})$ 31,5 Hz

IR (Nujolverreibung $< 1400\text{ cm}^{-1}$): 1376s, 1364m, 1302w, 1262w, 1191w, 1110s, 1066w, 1029w, 1005w, 997w, 939w, 881w, 829sh, 808m, 736m, 699s, 636w, 602m, 546w, 477s, 463m, 432w, 407w, 356m.

Elementaranalyse

($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{Cl}_2$): gefunden berechnet

60,65% C 60,74% C

7,25% H 7,14% H

$\delta(^{29}\text{Si}) = +7,5\text{ ppm}$

IR (Nujolverreibung $< 1200\text{ cm}^{-1}$): 1191s, 1157s, 1101vs, 1067m, 1030m, 1010s, 1004s, 997s, 972w, 940s, 919w, 850w, 814vs, 736vs, 698vs, 646w, 621m, 600vs, 517vs, 471vs, 421vs, 393s, 351vs.

Elementaranalyse

($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{Br}_2$): gefunden berechnet

49,10% C 49,58% C

5,94% H 5,83% H

$\delta(^{29}\text{Si}) = +5,2\text{ ppm}$

IR (Nujolverreibung $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 997s, 972vw, 939s, 919m, 851w, 812vs, 737vs, 720sh, 698vs, 670sh, 621m, 595vs, 476vs, 452vs, 413vs, 388m, 350vs.

Elementaranalyse

($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{I}_2$): gefunden berechnet

41,33% C 41,53% C

4,69% H 4,88% H

$\delta(^{29}\text{Si}) = -5,95\text{ ppm}$

IR (Nujolverreibung $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 997w, 937w, 811w, 736s, 698s, 588w, 476vs, 434s, 400s, 378m, 338s.

3.5. tert-Butyldiphenylsilylkalium

10 g (0,021 mol) [$^t\text{BuPh}_2\text{Si}$]₂ werden in 100 ml Et_2O gelöst, mit 1,5 g Na/K-Legierung (1:3) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es bildet sich eine dunkelbraune Lösung von $^t\text{BuPh}_2\text{SiK}$, die Ausbeute ist quantitativ.

3.6. 1,1,2-Tri-tert-butyl-2,2-diphenyldisilan

7,5 g (0,042 mol) $^t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ werden in 150 ml n-Heptan gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise

mit der äquivalenten Menge an $^t\text{BuPh}_2\text{SiK}$ in Et_2O (bereitet aus 10 g ($^t\text{BuPh}_2\text{Si}$)₂) versetzt. Man erhitzt noch 3 St zum Rückfluß, destilliert den Diethylether ab und filtriert heiß von den entstandenen Salzen. 1,1,2-Tri-tert-butyl-2,2-diphenyldisilan kann durch Vakuumdestillation ($K_{p,0,05} = 170\text{--}180^\circ\text{C}$) oder durch Umkristallisieren aus n-Heptan gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 12 g (75% d.Th.).

Elementaranalyse

($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Si}_2$): gefunden berechnet

74,46% C 75,3% C

10,30% H 10,0% H

Die Ergebnisse der Kohlenstoffanalysen waren durch SiC-Bildung immer etwas zu niedrig.

$\delta(^{29}\text{Si})$: $-\text{SiPh}_2^t\text{Bu}$: $-8,1\text{ ppm}$

$-\text{SiH}^t\text{Bu}_2$: $-3,7\text{ ppm}$; $^1J(\text{SiH})$: 168,9 Hz

IR ($< 2200\text{ cm}^{-1}$): 2072vs, 1955w, 1896w, 1820w, 1773w, 1733w, 1719w, 1707w, 1685w, 1652w, 1588w, 1540vw, 1506vw, 1485s, 1471vs, 1427vs, 1390s, 1363w, 1326w, 1260m, 1192m, 1157m, 1097s, 1028w, 1012m, 999m, 935m, 816s, 791s, 762s, 701vs (sh), 621w, 595m (sh), 518s, 486s, 441m, 400m, 354m.

3.7. 1,1,2-Tribrom-tri-tert-butylidisilan

Setzt man 1,1,2-Tri-tert-butyl-2,2-diphenyldisilan in der zuvor beschriebenen Weise mit HBr/AlBr_3 (in Benzol) um, so werden nicht nur die Phenylgruppen, sondern auch die SiH-Funktion gegen Brom ersetzt. $^t\text{Bu}_2\text{BrSiSiBr}_2^t\text{Bu}$ kann durch Vakuumdestillation ($K_{p,0,05} = 120^\circ\text{C}$) gereinigt werden, die Ausbeuten liegen bei 80%–90%.

Elementaranalyse

($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{Br}_3$): gefunden berechnet

31,1% C 30,84% C

5,98% H 5,82% H

$\delta(^{29}\text{Si})$: $^t\text{BuBr}_2\text{Si}$: $+21,1\text{ ppm}$

$^t\text{Bu}_2\text{BrSi}$: $+22,9\text{ ppm}$

IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 937vs, 830sh, 813vs, 760vw, 735ms, 698ms, 617s, 605sh, 579s, 540w, 521mw, 495w, 459vs, 417vs, 400sh, 352s, 340sh.

3.8. 1,1,2-Tri-tert-butylidisilan

Die Reduktion von $^t\text{Bu}_2\text{BrSiSiBr}_2^t\text{Bu}$ mit LiAlH_4 nach Standardverfahren ergibt in etwa 80%-iger Ausbeute $^t\text{Bu}_2\text{HSiSiH}_2^t\text{Bu}$, $K_{p,38} = 120^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse

(C₁₂H₃₀Si₂):

gefunden berechnet

62,45% C 62,52% C
13,20% H 13,12% H

$\delta(^{29}\text{Si})$: $^{-1}\text{BuSiH}_2$: -42,6 ppm $^1J(\text{SiH}) = 175,5 \text{ Hz}$
 $^2J(\text{SiH}) = 7,1 \text{ Hz}$
 $^{-1}\text{Bu}_2\text{SiH}$: -3,2 ppm $^1J(\text{SiH}) = 172,9 \text{ Hz}$
 $^2J(\text{SiH}) = 6,7 \text{ Hz}$

$J(\text{SiSi})$ wurde mittels INADEQUATE-Pulsfolge zu 69,3 Hz bestimmt.

IR (als Flüssigkeit zwischen CsBr-Scheiben, < 2500 cm⁻¹): 2103vs, 2080vs, 1468vs, 1440sh, 1388s, 1363vs, 1326m, 1210mw, 1198mw, 1188m, 1163mw, 1089m, 1035m, 1011vs, 935sh, 926vs,b, 880vw, 822vs, 790vs, 730sh, 706vs,b, 656mw, 610w, 590sh, 575s, 497s, 480mw, 434m, 387m, 368mw, 349ms.

4. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse

Tabelle 1 faßt die Infrarot- und Ramanspektren der 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilane zusammen. Die Schwingungsspektren tert-Butyl-substituierter Disilane und Polysilane zeigen im Bereich von 300–450 cm⁻¹ eine Reihe von IR- und Ramanlinien, die auf Deformationen des SiCC₃-Fragmentes zurückgehen. Sie zeichnen sich oftmals durch hohe IR- und mittlere Ramanintensitäten aus und verdecken den Bereich der SiSi-Valenzschwingungen. Im Vergleich zu methylierten Polysilanen, deren SiSi-Streckschwingungen aufgrund ihrer hohen Intensitäten leicht zu lokalisieren sind, ist eine fundierte Interpretation der Spektren von tert-Butylsilanen nur mit Hilfe der NCA möglich.

Die der Normalkoordinatenanalyse nach der FG-Methode [8] zugrunde gelegte Struktur der 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilane wurde von ähnlichen

TABELLE 1. Infrarot- und Raman-Spektren (< 1270 cm⁻¹) der 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilane

¹ BuF ₂ SiSiF ₂ ¹ Bu		¹ BuCl ₂ SiSiCl ₂ ¹ Bu		¹ BuBr ₂ SiSiBr ₂ ¹ Bu		¹ BuI ₂ SiSiI ₂ ¹ Bu	
IR (l)	Ra (l)	IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)
1260vvw	–	1260vvw	–	1260vvw	–	1260vvw	–
1225vvw	1229ms	1204m	1203ms	1220w,sh	~ 1220sh		1225sh
1186w	1188m	1185m	1192m	1180m	1185m	1175m	1196s
1005m	1010w	1065s	1007w	1009s	1018w	1005ms	1013mw
942m	943m	940s	942m	939s	943w	937ms	950mw
900vs	~ 890vw						
860sh	861m,p						
846vs	824ms						
804v	800vvw?	815vs	816s	815sh	816mw		818m
		735sh		806vs		804vs	
723w		723w			743w		750vw?
666w	669s,p	670vvw		680sh	700w		
606vs		616vs	635s	667m	672w		616m
		587sh	589w	598vs	631mw		
		562vvs	552w	530w	604w	584vs	587vvw?
	517vs,p	525vw		480sh	514w		513mw
		483vs		471vs,b	480m		
422vs	402w	443m	440vs	435sh	469m		
362ms	367w,p	396vs	395m,sh	405vs	418ms	424vs	435m
347ms	345vvw	352vs	385mw,b	390sh	391w	390sh	406m
	312vvw			341vs	337w	374vs	383m
						327vs	325w
			308vs				300vvw?
		279m	234m				271w
	253m,p		188s		250sh		239w
	219m		158w		230vs		203vvs
	197s,p		139s		185m		183w
			131s		139vs		136m
			112ms		125sh??		122vs
	107m				114s		104vs
					93m		81vs

Molekülen wie ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ [9], ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ [10] oder Si_2Cl_6 [11] übertragen.

Die verwendeten Bindungslängen waren [pm]: $d(\text{SiF}) = 156$, $d(\text{SiCl}) = 202$; $d(\text{SiBr}) = 219$; $d(\text{SiI}) = 243$; $d(\text{SiSi}) = 232$; $d(\text{SiC}) = 189$; $d(\text{CC}) = 154,6$; $d(\text{CH}) = 109$.

Alle Winkel wurden einheitlich als Tetraederwinkel ($109^\circ 28'$) angenommen, um innerhalb der tert-Butyl-disilane Vergleichbarkeit der berechneten Kraftkonstanten zu gewährleisten. Die Rechnungen wurden ferner nur für das *trans*-Rotamere durchgeführt, wobei die höchstsymmetrische Anordnung der tert-Butylgruppen vorausgesetzt wurde. Die 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilane gehören dann der Punktgruppe C_{2h} an, und die Symmetrieanalyse ergibt folgende Verteilung der Grundswingungen auf die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{vib}, C_{2h}} = 25A_g(\text{Ra}) + 20B_g(\text{Ra}) + 21A_u(\text{IR}) + 24B_u(\text{IR})$$

Zieht man die nichtbeobachteten Torsionsschwingungen ab, so verbleiben $24A_g$, $17B_g$, $17A_u$ und $23B_u$ -Koordinaten. Nach einem von Wilson [8] angegebenen Verfahren wurden die praktisch lagekonstanten CH_3 -Gruppenschwingungen des Typs ν_{as} -, ν_{s} -, δ_{as} - und δ_{s} - CH_3 aus den G -Matrizen abgespalten, weil an CH -Kraftkonstanten kein Interesse bestand. Die ρ - CH_3 -Schwingungen wurden aber berücksichtigt, da sie stark mit CC -Streckschwingungen verkoppelt sind.

Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich die Dimension des Schwingungsproblems auf

$$\Gamma_{\text{vib}} = 14A_g(\text{Ra}) + 9B_g(\text{Ra}) + 9A_u(\text{IR}) + 13B_u(\text{IR})$$

TABELLE 2. Schwingungsformen der 1,2-Di-tert-butylidisilane und ihre Numerierung

Schwingungstyp	A_g	B_g	A_u	B_u
$\rho \text{ CH}_3$	ν_1, ν_2, ν_3	$\nu_{15}, \nu_{16}, \nu_{17}$	$\nu_{24}, \nu_{25}, \nu_{26}$	$\nu_{33}, \nu_{34}, \nu_{35}$
$\nu_{\text{as}} \text{ CC}_3$	ν_4	ν_{18}	ν_{27}	ν_{36}
$\nu_{\text{s}} \text{ CC}_3$	ν_5			ν_{37}
$\nu \text{ SiC}$	ν_6			ν_{38}
$\nu \text{ SiSi}$	ν_7			
$\nu_{\text{as}} \text{ SiX}_2$		ν_{19}	ν_{28}	
$\nu_{\text{s}} \text{ SiX}_2$	ν_8			ν_{39}
$\delta_{\text{s}} \text{ CC}_3$	ν_9			ν_{40}
$\delta_{\text{as}} \text{ CC}_3$	ν_{10}	ν_{20}	ν_{29}	ν_{41}
$\rho \text{ CC}_3$	ν_{11}	ν_{21}	ν_{30}	ν_{42}
$\delta \text{ SiSiC}$	ν_{12}			ν_{43}
$\delta \text{ SiX}_2$	ν_{13}			ν_{44}
$\gamma \text{ SiX}_2$	ν_{14}			ν_{45}
$\tau \text{ SiX}_2$		ν_{22}	ν_{31}	
$\rho \text{ SiX}_2$		ν_{23}	ν_{32}	

Die Schwingungstypen und ihre Bezeichnung sind in Tabelle 2 angegeben, wobei lokale C_{3v} -Symmetrie der CH_3 und CC_3 -Gruppen sowie lokale C_{2v} -Symmetrie für das SiX_2 -Strukturelement vorausgesetzt wurden (Gruppenschwingungskonzept).

Die Anwendung des FG-Verfahrens setzt naturgemäß die Aufstellung von Symmetriekoordinaten voraus. Für den tert-Butylrest wurden aus lokalen C_{3v} -Symmetriekoordinaten der CH_3 -Gruppe des Typs $\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3$ ($\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$, A_1), $2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3$ ($\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$, E) und $\Delta r_2 - \Delta r_3$ ($\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$, E) die Symmetriekoordinaten für die Rassen A_1 , A_2 und E der Punktgruppe C_{3v} gebildet (für die CCH- und HCH-Winkel besitzen die Symmetriekoordinaten dieselbe Vorzeichensigna-

TABELLE 3. Lokale Symmetriekoordinaten und in allen Rassen festgehaltene, von Null verschiedene, Symmetriekraftkonstanten (N m^{-1})^a der tert-Butylgruppe

$S_1 = 1/\sqrt{3} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$	$\nu_{\text{s}} \text{ CC}_3$	$F_{11} = 445$	$F_{14} = 20$	
$S_2 = 1/\sqrt{6} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$	$\nu_{\text{as}} \text{ CC}_3$	$F_{22} = 415$	$F_{25} = -10$	$F_{27} = 15$
$S_3 = 1/\sqrt{2} (\Delta r_2 - \Delta r_3)$	$\nu_{\text{as}} \text{ CC}_3$	$F_{33} = 415$	$F_{36} = -10$	$F_{38} = 15$
$S_4 = 1/\sqrt{3} (\Delta \gamma_1 + \Delta \gamma_2 + \Delta \gamma_3)$ $= -\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3$	$\delta_{\text{s}} \text{ CC}_3$	$F_{44} = 40$		
$S_5 = 1/\sqrt{3} (2\Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_2 - \Delta \gamma_3)$	$\delta_{\text{as}} \text{ CC}_3$	$F_{55} = 43$		
$S_6 = 1/\sqrt{2} (\Delta \gamma_2 - \Delta \gamma_3)$	$\delta_{\text{as}} \text{ CC}_3$	$F_{66} = 43$		
$S_7 = 1/\sqrt{3} (2\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$	$\rho \text{ CC}_3$	$F_{77} = 36$		
$S_8 = 1/\sqrt{2} (\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$	$\rho \text{ CC}_3$	$F_{88} = 36$		
S_9^b	$\rho \text{ CH}_3$	$F_{99} = 57$		
S_{10}^b	$\rho_{\text{A}} \text{ CH}_3$	$F_{10,10} = 55$		
S_{11}^b	$\rho_{\text{B}} \text{ CH}_3$	$F_{11,11} = 57$		

^a Deformationskraftkonstanten bezogen auf $r(\text{CC})$.

^b ρ - CH_3 -Koordinaten normiert auf $r(\text{CH})$. Explizite Ausdrücke für die ρ - CH_3 -Koordinaten können auf Wunsch bei den Autoren angefordert werden.

tur). In E müssen dafür beide (entarteten) Symmetriekoordinatensätze aufgestellt werden.

Aus den so erhaltenen lokalen Symmetriekoordinaten der tert-Butylgruppe wurden in einem weiteren Schritt jene der Punktgruppe C_{2h} gebildet. Aus Gründen des zur Verfügung stehenden Raumes wird auf ihre explizite Wiedergabe verzichtet, sie können

aber auf Wunsch bei den Autoren aufgefördert werden.

Diese Vorgangsweise bietet den Vorteil, daß alle die tert-Butylgruppe betreffenden Kraftkonstanten von Verbindungen, in denen der C_4H_9 -Substituent C_{3v} -Symmetrie besitzt (z.B. $C_4H_9SiH_3$ [12]), übertragen werden können und in den Rassen A_g , B_g , A_u , B_u

TABELLE 4. Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen (cm^{-1}) der 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilane

ν_i		${}^tBuF_2Si-SiF_2{}^tBu$		${}^tBuCl_2Si-SiCl_2{}^tBu$		${}^tBuBr_2Si-SiBr_2{}^tBu$		${}^tBuI_2Si-SiI_2{}^tBu$	
		$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$
A_g	ν_1	1188	1202	1192	1199	1185	1199	1196	1199
	ν_2	1010	1010	1007	1009	1018	1009	1013	1009
	ν_3	943	950	942	950	943	950	950	950
	ν_4	861	834	816	825	816	825	818	824
	ν_5	1229	1266	1203	1266	1220	1265	1225	1265
	ν_6	669	674	635	650	672	643	614	637
	ν_7	517	523	589	626	631	600	587	565
	ν_8	824	814	308	301	230	212	203	180
	ν_9	367	377	440	461	469	436	435	418
	ν_{10}	402	397	395	393	418	393	406	391
	ν_{11}	253	262	234	240	250	250	239	244
	ν_{12}	107	102	—	88	—	71	—	56
	ν_{13}	219	228	158	171	139	134	104	106
	ν_{14}	197	197	139	128	93	85	81	70
B_g	ν_{15}	1010	1020	1007	1020	1018	1020	1013	1020
	ν_{16}	1010	1003	1007	1003	1018	1003	1013	1003
	ν_{17}	943	953	942	954	943	953	950	953
	ν_{18}	1229	1264	1203	1265	1220	1265	1225	1265
	ν_{19}	890	881	635	653	604	587	513	510
	ν_{20}	402	393	385	390	391	388	383	384
	ν_{21}	312	304	308	278	250	258	239	245
	ν_{22}	219	211	158	168	125	121	104	93
	ν_{23}	—	166	131	120	93	88	81	74
A_u	ν_{24}	1005	1020	1006	1020	1009	1020	1005	1020
	ν_{25}	1005	1003	1006	1003	1009	1003	1005	1003
	ν_{26}	942	954	940	953	939	953	937	953
	ν_{27}	1225	1268	1204	1265	1220	1265	1260	1265
	ν_{28}	900	867	616	614	598	538	—	458
	ν_{29}	422	396	396	390	435	386	390	380
	ν_{30}	347	306	279	276	—	258	—	239
	ν_{31}	—	170	—	130	—	98	—	85
	ν_{32}	—	134	—	92	—	58	—	42
B_u	ν_{33}	1186	1203	1185	1203	1180	1200	1175	1200
	ν_{34}	1005	1009	1006	1009	1009	1009	1005	1009
	ν_{35}	942	949	940	949	939	949	937	949
	ν_{36}	846	833	815	828	806	825	804	824
	ν_{37}	1225	1267	1204	1268	1220	1268	1260	1267
	ν_{38}	606	619	670	642	667	629	584	622
	ν_{39}	804	785	562	527	471	450	—	219
	ν_{40}	362	378	352	365	341	357	374	388
	ν_{41}	422	415	443	408	405	403	424	416
	ν_{42}	347	328	279	282	—	247	327	348
	ν_{43}	—	67	—	60	—	54	—	50
	ν_{44}	—	249	—	186	—	141	—	121
	ν_{45}	—	205	—	155	—	113	—	84

TABELLE 5. Valenzkraftkonstanten (N m^{-1}) der 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilane

	${}^t\text{BuX}_2\text{SiSiX}_2{}^t\text{Bu}$				Si_2X_6 [16,17]			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
$f(\text{SiSi})$	220 ± 15	210 ± 15	200 ± 15	190 ± 15	240 ± 20	240 ± 20	210 ± 15	190 ± 10
$f(\text{SiX})$	430	270	220	155	596	290	230	170
$f(\text{SiC})$	290	280	280	280				

gleiche Zahlenwerte aufweisen sollten (wenn von Wechselwirkungen über die SiSi-Bindung hinweg abgesehen wird. Diese sollten jedenfalls sehr klein sein). In den Kraftkonstantenrechnungen wurden daher nur F-Elemente, die sich auf das $\text{CX}_2\text{SiSiX}_2\text{C}$ -Molekülfragment beziehen, iterativ verfeinert.

In Tabelle 3 finden sich die Symmetriekraftkonstanten der tert-Butylgruppe, die in allen Rassen unverändert beibehalten wurden. Die $\rho\text{-CH}_3$ -Symmetriekraftkonstanten (bezogen auf $r(\text{CH})$) der Struktur $2\beta_1\text{-}\beta_2\text{-}\beta_3$ ($\beta = <\text{CCH}$), in Tabelle 3 als ρ_A bezeichnet, wurden mit 55 Nm^{-1} , jene der Linearkombination $\beta_2\text{-}\beta_3$ mit 57 Nm^{-1} eingesetzt. Auch bei SiCH_3 -Verbindungen [13,14] ist es notwendig unterschiedliche Kraftkonstanten für die beiden Typen von $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingungen einzuführen. Die hier verwendeten Kraftkonstanten der tert-Butylgruppe sind mit den von Schachtschneider [15] für Alkane errechneten Größen weitgehend identisch.

Tabelle 4 stellt die berechneten den beobachteten Frequenzen gegenüber. Tabelle 5 faßt die wichtigsten Valenzkraftkonstanten zusammen und vergleicht sie mit den Werten für die Hexahalogendisilane [16,17].

5. Diskussion

Die Kraftkonstanten von Tabelle 5 lassen ziemlich klar erkennen, daß die tert-Butylgruppe aufgrund ihrer geringen Elektronegativität sowohl SiSi- als auch SiX-Valenzkraftkonstanten erniedrigt, wenn sie ein Halogenatom in einem Molekül ersetzt. Sie gleicht in diesem Verhalten etwa einer SiMe_3 -Gruppe, jedoch dürfte ihr Einfluß etwas geringer sein.

Allgemein steigen die SiSi-Valenzkraftkonstanten von Disilanen mit zunehmender Summe der Elektronegativitäten der Substituenten an [18]. Gleiches gilt auch für die ${}^{29}\text{Si}{}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten [19]. Beide Effekte lassen sich mit einer Zunahme des s-Charakters in der SiSi-Bindung mit steigender Substituenten-elektronegativität zwanglos erklären.

Die Normalkoordinatenanalysen zeigen auch eine Reihe von kinetischen Kopplungen auf, von denen jene zwischen SiSi- und Si-Halogenschwingungen besonders erwähnenswert sind. Zusätzlich tritt noch $\rho_s\text{CC}_3$ als Kopplungspartner hinzu, sodaß sich die Schwingungs-

energie, zumindest in den Rassen A_g , über mehrere Koordinaten verteilt. Die genaue Eingrenzung der entsprechenden Valenzkraftkonstanten (insbesondere $f(\text{SiSi})$) wird dadurch naturgemäß erschwert und ungenau.

Zusätzlich beeinflussen die Wechselwirkungskraftkonstanten $f(\text{SiSi}/<\text{SiSiX})$, $f(\text{SiSi}/<\text{XSiX})$ und $f(\text{SiSi}/<\text{XSiC})$, deren Betrag nur von ähnlichen Molekülen abgeschätzt werden kann, die Größe der SiSi-Valenzkraftkonstante. Sie kann deshalb höchstens auf $\pm 5\%$ (etwa $\pm 15 \text{ N m}^{-1}$) eingegrenzt werden. Die berechneten SiC-Kraftkonstanten gleichen jenen methylierter Silane, z.B. Si_2Me_6 (290 N m^{-1} [20]), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (284 N m^{-1} [21]) oder Me_3SiCl (289 N m^{-1} [21]). Dies steht mit der aus einer großen Anzahl von SiC-Verbindungen gewonnenen Erkenntnis im Einklang, daß die SiC-Valenzkraftkonstanten durch Substituenten sowohl am Si- als auch am C-Atom nur geringfügig verändert werden. Gleiches gilt z.B. auch für ${}^{29}\text{Si}{}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten [22].

Während die Spektren der Tetrafluorverbindung das Alternativverbot für die Punktgruppe C_{2h} befolgen scheint dies bei $({}^t\text{BuCl}_2\text{Si})_2$, $({}^t\text{BuBr}_2\text{Si})_2$ und $({}^t\text{BuI}_2\text{Si})_2$ nicht der Fall zu sein (z.B. Koinzidenzen bei $396/395 \text{ cm}^{-1}$ und $587/589 \text{ cm}^{-1}$ beim Chlorderivat, $667/672 \text{ cm}^{-1}$ und $480/480 \text{ cm}^{-1}$ in der Bromverbindung). Diese Verletzungen des Alternativverbotes dürften wohl auf Wechselwirkungen im Kristallgitter zurückgehen, denn sie treten sowohl bei $({}^t\text{BuF}_2\text{Si})_2$ als auch bei $({}^t\text{BuH}_2\text{Si})_2$ nicht auf.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds für die Unterstützung mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P7585-CHE.

Literatur

- 1 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 311; Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase und S. Masamune, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1793.
- 2 M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe und M. Féher, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 352.
- 3 R. West, M.J. Fink und J. Michl, *Science*, **214** (1981) 1343.

- 4 A.G. Brook, S.C. Nybung, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R.K.M.R. Kalburg, Y.C. Poon, Y.-M. Chang und W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5667.
- 5 Vgl. z.B. K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, **421** (1991) 151; K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, **385** (1990) 201.
- 6 Vgl. z.B. W.J. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, **C45** (1991) 402; J. Chrusziel, M. Cypryk, E. Fossum und K. Matyjaszewski, *Organometallics*, **11** (1992) 3257.
- 7 G.W. Slugett und W.J. Leigh, *Organometallics*, **11** (1992) 3731.
- 8 E.B. Wilson, J.C. Decius und P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill, New York, 1955.
- 9 G.A. Forsyth und D.W.H. Rankin, *J. Mol. Struct.*, **222** (1990) 467.
- 10 G.A. Forsyth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, **263** (1991) 311.
- 11 J. Haase, *Z. Naturforsch. Teil A*, **28** (1973) 542.
- 12 K. Hassler und M. Weidenbruch, in Vorbereitung.
- 13 S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler und F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, **111** (1980) 703.
- 14 S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler und F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, **111** (1980) 715.
- 15 J.H. Schachtschneider und R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, **19** (1963) 117.
- 16 F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, **26 A** (1970) 819.
- 17 F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, **28 A** (1972) 29.
- 18 E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, **102** (1971) 734.
- 19 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, **41A** (1985) 729.
- 20 F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, **107** (1976) 893.
- 21 F. Höfler, *Z. Naturforsch., Teil A*, Vol. **27** (1972) 760.
- 22 H. Marsmann, *NMR Basic Principles and Progress*, **17**, Springer-Verlag, Berlin, 1981.