

Bromdisilan: Verbesserte Synthese, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse

KARLA SCHENZEL*

Martin Luther Universität Halle Wittenberg, FB Chemie Institut für Analytische Chemie, PSF 8,
06120 Halle, Germany

und

KARL HASSLER

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

(Received 20 December 1992; in final form 12 February 1993; accepted 16 February 1993)

Zusammenfassung—Bromdisilan wurde in hohen Ausbeuten aus 1-Naphthyldisilan oder Mesityldisilan und gasförmigen HBr unter Umgehung der Synthese und der Handhabung von Disilan hergestellt. Die IR- und RAMAN-Spektren des BrSi_2H_5 und BrSi_2D_5 wurden registriert und mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse zugeordnet.

Abstract—Bromodisilane was prepared in high yields from 1-naphthyldisilane or mesityldisilane and gaseous HBr, avoiding the preparation and manipulation of disilane. The IR and Raman spectra of BrSi_2H_5 and BrSi_2D_5 were recorded and assigned with the aid of normal coordinate analysis.

EINLEITUNG

WÄHREND die Schwingungsspektren von Ioddisilan $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$ und Ioddisilan d_5 sowie von Chlordisilan $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bereits eingehend untersucht und ausgedeutet worden sind [1, 2], steht eine Analyse der Spektren von Bromdisilan noch aus. Sowohl Ioddisilan als auch Chlordisilan können aus Disilan (Si_2H_6) und HI [3] oder Disilan und AgCl [4], auch BCl_3 [5, 6], erhalten werden. Stets ist aber der Umgang mit Si_2H_6 erforderlich, der durchaus nicht ungefährlich sein kann.

Wir fanden nun, daß Bromdisilan (das bereits von McDiarmid aus $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$ und AgBr dargestellt worden war [7]), in g-Mengen bequem aus 1-Naphthyldisilan [8] oder Mesityldisilan erhalten werden kann, indem man die Aryldisilane mit gasförmigem Bromwasserstoff (Aluminiumbromidkatalyse, Atmosphärendruck, Mesitylen als Lösungsmittel) reagieren läßt. Das entstandene BrSi_2H_5 kann durch einfache Destillation gereinigt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Substanzen

Sowohl 1-Naphthyldisilan als auch Mesityldisilan können aus den entsprechenden Chlorverbindungen (1-Naphthylpentachlordisilan [8] bzw. Mesitylpentachlordisilan [9]) durch Reduktion mit Lithium–aluminiumhydrid nach Standardverfahren in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Eigenschaften des Naphthyldisilans sind von uns bereits beschrieben worden [8], so daß an dieser Stelle nur die Synthese und Spektren des Mesityldisilans in kurzer Form angegeben werden.

MesSi_2H_5 und MesSi_2D_5 . Zu 5 g (14,2 mmol) $\text{MesSi}_2\text{Cl}_3$, gelöst in etwa 50 ml Diethylether, wird unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 1,14 g LiAlH_4 (30 mmol) in 50 ml Ether zugetropft.

* Author to whom correspondence should be addressed.

Danach wird noch mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsgemisch schließlich unter Eiskühlung in 1n-H₂SO₄ gegossen. Die etherische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Man erhält schließlich 2 g (=80%) MesSi₂H₅ als farblose Flüssigkeit $K_{p,0,05} = 40-42^{\circ}\text{C}$.

Kernresonanzdaten (δ gegen TMS, J in Hz)

$$-\text{SiH}_2\text{Mes}: \delta(^{29}\text{Si}) = -81,3; {}^1J(\text{SiH}) = 195,3; {}^2J(\text{SiH}) = 5,0$$

$$-\text{SiH}_3: \delta(^{29}\text{Si}) = -100,5; {}^1J(\text{SiH}) = 193,3; {}^2J(\text{SiH}) = 6,6$$

${}^1J(\text{SiSi})$: 78,0 Hz (bestimmt aus INADEQUATE/Spektren [10]).

Schwingungsspektren ($<1000\text{ cm}^{-1}$, bis auf $\nu\text{ SiH}$ und $\nu\text{ SiD}$):

MesSi₂H₅: IR(l): 2140 vs, 935 s, 920 s, 870 s, 840 s, 770 vs, b, 725 sh, 695 s, 635 m, 604 s, 545 s, 505 s, 470 w, 430 w, 380 s, 345 s, 295 ms.

MesSi₂D₅: IR(l): 1540 vs, b, 847 s, 719 m, 689 vs, 667 s, 648 sh, 611 vs, 581 vs, 565 m, 535 m, 480 vw, 431 w, 340 w.

BrSi₂H₅ und BrSi₂D₅. 2 g (11 mmol) MesSi₂H₅ (bzw. 2,08 g = 11 mmol NaphSi₂H₅) werden in etwa 20 ml Mesitylen gelöst und mit einer geringen Menge AlBr₃ versetzt. Dann wird ein mäßiger Strom trockenen Bromwasserstoffs eingeleitet, bis die anfängliche Wärmetönung abgeklungen ist. Anschließend wird das gebildete Bromdisilan destillativ vom Mesitylen getrennt. Man erhält etwa 1,2 g (=77%) BrSi₂H₅ als farblose Flüssigkeit, $K_{p,760} = 68^{\circ}\text{C}$.

Apparatives

Die IR-Spektren wurden in der Gasphase mit einem Perkin-Elmer 883 sowie 324 IR-Spektrometer aufgenommen. Für die Raman Spektroskopie wurden die Bromdisilane in 1 mm Kapillarröhrchen einkondensiert bzw. eindestilliert. Die Spektren wurden mit dem IFS 66 FTIR/Raman Gerät der Fa. BRUKER (Nd: YAG-Laser, 1046 Å, LP 100-200 mW) registriert.

SPEKTREN

Bromdisilan gehört (wie ISi₂H₅ [1]) der Punktgruppe C_{2v}, an, wobei von einer gestaffelten Anordnung der beiden Silylgruppen ausgegangen werden kann. Die Symmetrie C_{2v} führt zu folgender Verteilung der Schwingungen auf die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11 A' (\text{IR}, \text{Ra}) + 7 A'' (\text{IR}, \text{Ra}).$$

Die Schwingungen der Rasse A' sollten als polarisierte Raman-Linien zu erkennen sein. Die genauere Symmetrieanalyse ergibt die in Tabelle 1 angeführte Verteilung der Schwingungsformen auf die Rassen A' und A''.

Tabelle 2 faßt die gemessenen Spektren und Bandenzuordnungen zusammen, wie sie sich mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse sowie unter Berücksichtigung der Bandenkonturen (IR-Spektren) ergeben. Die vorgeschlagene Zuordnung geht weitgehend konform mit den Schwingungsanalysen an ISi₂H₅ und ClSi₂H₅ und kann daher in eher knapper Form diskutiert werden.

Für die SiH₃-Gruppe werden drei Valenzschwingungen (A': $\nu_{\text{s}}\text{SiH}_3$, $\nu_{\text{as}}\text{SiH}_3$; A'': $\nu_{\text{as}}\text{SiH}_3$) erwartet, deren Zuordnung keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Bei den Deformationsschwingungen (A': δ_{s} , δ_{as} und ρSiH_3 ; A'': δ_{as} und ρSiH_3) ist die Zuordnung der A'-Banden klar (Tabelle 2), Probleme bereitet lediglich ρSiH_3 der Rasse A''. Sie sollte in ihrer Frequenz höher als ρSiH_3 der Rasse A' (515 cm^{-1}) liegen. Tatsächlich findet sich im Raman-Spektrum eine sehr schwache Linie bei 575 cm^{-1} , der im IR die etwas fragliche, sehr schwache Bande bei 575 cm^{-1} entspricht. In ClSi₂H₅ tritt ρSiH_3 der Rasse A'' als starke IR-Bande bei 543 cm^{-1} in Erscheinung [2], während sie bei ISi₂H₅ ebenfalls sehr intensitätsarm ist (549 cm^{-1} [1]). Üblicherweise treten ρSiH_3 Schwingungen als mittelstarke bis starke Banden im Infraroten in Erscheinung.

Die Deformationsschwingungen der SiH₂-Gruppe verteilen sich gleichmäßig auf die beiden Symmetrierassen. In A' liegen δ und γ (wagging) SiH₂, τ (twist) und ρSiH_2 gehören A'' an. Die drei letztgenannten Gruppenschwingungen liegen im Spektrum in dieser Reihenfolge bei niedrigeren Wellenzahlen als δSiH_2 . Alle

Tabelle 1. Verteilung und Numerierung der Grundschnwingungen von Bromdisilan und Bromdisilan d_5 auf die Rassen A' und A'' der Punktgruppe C_s

Schwingungsform	A'	A''
ν_m SiH ₃ /D ₃	ν_1	ν_{13}
ν_m SiH ₂ /D ₂		ν_{12}
ν_s SiH ₂ /D ₂	ν_2	
ν_s SiH ₃ /D ₃	ν_3	
δ_m SiH ₃ /D ₃	ν_4	ν_{14}
δ_s SiH ₃ /D ₃	ν_5	
ρ SiH ₃ /D ₃	ν_8	ν_{16}
δ SiH ₂ /D ₂	ν_6	
γ SiH ₂ /D ₂	ν_7	
τ SiH ₂ /D ₂		ν_{15}
ρ SiH ₂ /D ₂		ν_{17}
ν SiSi	ν_9	
ν SiBr	ν_{10}	
δ SiSiBr	ν_{11}	
Torsion		ν_{18}

Deformationsschwingungen sind aber in ihrer Lage von den beiden übrigen Substituenten am Si-Atom (Elektronegativität, Masse) abhängig. In Polysilanketten liegen sie z.B. deutlich niedriger als etwa in Dhalogensilanen [11].

δ SiH₂-Schwingungen liegen für Si₅H₁₀ bei 926, 904 und 893 cm⁻¹, γ SiH₂ bei 715 und 700 cm⁻¹ [12]. In Br₂SiH₂ liegen die entsprechenden Übergänge bei 940 und 835 cm⁻¹ [11]. Wir ordnen daher δ und γ SiH₂ des Bromdisilans nach 875 cm⁻¹ und 785 cm⁻¹ zu, deutlich höher als etwa für ISi₂H₅ (790 und 720 cm⁻¹ [1]) und ClSi₂H₅ (806 und 767 cm⁻¹ [2]) angegeben. Eine Zuordnung von γ SiH₂ nach 730 cm⁻¹ (IR, w) ist zwar möglich, aufgrund der Intensitäten aber unwahrscheinlich. Probleme bereitet auch die Zuordnung von ρ (SiH₂) (ν_{17} ; IR: 418 mw, Tabelle 2). Als A'' -Bande weist sie zwar durchaus eine IR-Bandenkontur vom Typ C auf, im Raman-Spektrum ist aber nur eine polarisierte

Tabelle 2. Infrarot- und Ramanspektren der isotopen Bromdisilane und ihre Zuordnung

Si ₂ H ₅ Br			Si ₂ D ₅ Br		
IR(g)	Ra(l)	ν_i	IR(g)	Ra(l)	ν_i
2187 vs	2187 m	ν_{13}	1590 vs	1593 ms	$\nu_1, \nu_{13}, \nu_{12}$
2170 vs		ν_1, ν_{12}	1560 vs	1572 vs, p	ν_2, ν_3
2157 vs	2160 s, p	ν_2, ν_3			
940 s	945 ms, p	ν_4	680 vs	683 w, p	ν_4
928 s	926 m	ν_{14}			
875 s	875 vvw	ν_6	658 vs	655 vw	ν_5, ν_{14}
842 s		ν_5	624 s	622 vw	ν_6
785 vs	775 vvw	ν_7	590 vs		ν_7
			555 m	553 vw	
730 vw			490 vw	492 w	ν_{15}
682 w	683 w	ν_{15}	427 s	440 m	ν_{16}
575 vvw?	575 vvw	ν_{16}			
515 mw	517 vw	ν_8	410 mw	405 mw	ν_{10}
455 m	459 m, p	ν_{10}		390 s, p	ν_9
418 mw	418 mw, p				
				323 sh	ν_{17}
377 s	374 s, p	ν_9	348 s	348 s, p	ν_8
	180 vvw?			139 m	
	118 m	ν_{11}		112 s	ν_{11}
	91 sh	$\nu_{18}?$			

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Grundschwingungen (cm^{-1}), ohne Torsion], von Null verschiedene Symmetriekraftkonstanten (Nm^{-1})* und Potentialenergieverteilungen ($>5\%$) von BrSi_2H_5 und BrSi_2D_5

ν_i	F_{ij}	BrSi_2H_5		BrSi_2D_5		PEV
		F_{ii}	F_{ij}	$\nu_{\text{ber.}} = \nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}} = \nu_{\text{beob.}}$	
A'						
ν_1	$F_{9,10} = 5$	267		2170	1589	1590 ($\nu_{\text{as}} \text{SiD}_3$)
ν_2	$F_{5,10} = 3$	274		2157	1555	99 ($\nu_{\text{s}} \text{SiH}_3$)
ν_3	$F_{8,10} = -2$	270		2160	1562	99 ($\nu_{\text{s}} \text{SiH}_2$)
ν_4		19		940	673	98 ($\nu_{\text{s}} \text{SiD}_2$)
ν_5		19		842	663	93 ($\delta_{\text{as}} \text{SiD}_3$)
ν_6		17		875	636	52 ($\delta_{\text{s}} \text{SiD}_3$), 23 (νSiSi), 13 (νSiD_2)
ν_7		22		785	595	82 (δSiD_2), 10 (νSiD_2)
ν_8		16		515	348	55 (νSiD_2), 30 (δSiD_3)
ν_9		198		377	394	43 (ρSiD_3), 46 (νSiBr)
ν_{10}		193		455	409	38 (νSiBr), 32 (ρSiD_3)
ν_{11}		11		118	113	54 (νSiSi), 13 ($\delta_{\text{s}} \text{SiD}_3$), 20 (ρSiD_3)
A''						
ν_{12}	$F_{14,16} = 3$	267		2170	1589	100 ($\nu_{\text{as}} \text{SiD}_3$)
ν_{13}		270		2187	1600	100 ($\nu_{\text{as}} \text{SiD}_2$)
ν_{14}		16		928	659	72 ($\delta_{\text{as}} \text{SiD}_3$), 17 (ρSiD_3)
ν_{15}		19		682	486	97 (τSiD_2)
ν_{16}		24		575	430	77 (ρSiD_3), 28 ($\delta_{\text{as}} \text{SiD}_3$)
ν_{17}		16		418	313	94 (ρSiD_2)

* $F(\delta \text{SiSiBr})$ bez. auf $\tau(\text{SiBr})$, alle anderen Deformationen auf $\tau(\text{SiH})$.

Tabelle 4. Vergleich der Valenzkraftkonstanten (Nm^{-1}) von Bromdisilanen

	BrSiH_3 [16]	$\text{Br}_2\text{HSiSiBr}_2\text{H}$ [15]	$\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$ [15]	BrSi_2H_5	Si_2H_6 [16]
$f(\text{SiSi})$		200	195	193	173
$f(\text{SiBr})$	245	221	228	198	
$f(\text{SiH})$	281	274	273	$\begin{cases} 270 (\text{SiH}_2) \\ 269 (\text{SiH}_3) \end{cases}$	270

Linie erkennbar (418 mw , p ; $\rho \approx 0,41$). Sie kann nicht als νSiBr von H_3SiBr (435 cm^{-1} [11]) oder $\nu_2\text{SiBr}_2$ von H_2SiBr_2 (400 cm^{-1} [11]) gedeutet werden, obwohl dies wegen der geringen thermischen Stabilität von BrSi_2H_5 und der ausgeprägten Neigung zu intermolekularem Halogenaustausch naheliegend scheint. Die Herkunft dieser Ramanlinie bleibt ungeklärt, eine Verunreinigung mit Zersetzungsprodukten kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Klar ist hingegen die Lage der Gerüstschwingungen νSiSi , νSiBr und δSiSiBr mit 455 , 377 und 118 cm^{-1} .

Als Absicherung unserer Zuordnung kann die Teller-Redlich'sche Produktregel [13] herangezogen werden. Für A' berechnet sich $(\det G_{\text{H}}/\det G_{\text{D}})^{1/2}$ zu $14,69$, für A'' (ohne Torsion) zu $6,72$. Die experimentellen Werte sind $14,4$ und $6,28$.

NORMALKORDINATENANALYSE (NCA)

Aufgrund fehlender Strukturdaten wurde zur Aufstellung der G -Matrizen von einer angenäherten Geometrie ausgegangen, für die verwandte Moleküle wie $\text{HBr}_2\text{SiSiBr}_2\text{H}$ [14] und ISi_2H_5 [1] herangezogen wurden. Folgende geometrische Daten wurden verwendet:

$$\begin{aligned} r(\text{SiSi}) &= 2,349 \quad R(\text{SiBr}) = 2,205 \quad r(\text{SiH}) = 1,47 \quad \text{SiSiBr} = 106,7^\circ \\ \text{SiH}_3\text{-Gruppe: SiSiH} &= 111^\circ \\ \text{SiH}_2\text{-Gruppe: SiSiH} &= 111^\circ, \quad \text{HSiH} = 110^\circ. \end{aligned}$$

Bei den Kraftkonstantenrechnungen nach einem Valenzkraftansatz wurden die Hauptdiagonalglieder F_{ii} einer Ausgangs- F -Matrix so lange iterativ verfeinert, bis die Frequenzen von BrSi_2H_5 exakt wiedergegeben wurden. Mit diesen Kraftkonstanten wurden sodann die Frequenzen von BrSi_2D_5 berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Auf diese Weise kann der Einfluß einzelner Nebendiagonalglieder F_{ij} auf die Valenz- und Deformationskraftkonstanten F_{ii} und die Isotopenverschiebungen untersucht werden. Wie Tabelle 3 zeigt, genügen einige wenige, dem Betrag nach sehr kleine Nebendiagonalglieder F_{ij} für eine befriedigende Frequenzwiedergabe. Die prozentuell größte Abweichung besteht bei ρSiD_2 (3%), deren große Isotopenverschiebung von 95 cm^{-1} nicht gänzlich reproduziert werden konnte.

Die unterschiedliche Anharmonizität der SiH/SiD-Schwingungen wurde nur bei den SiH-Valenzschwingungen berücksichtigt, indem $F(\nu_s\text{SiD}_n)$ und $F(\nu_{as}\text{SiD}_n)$ gegenüber jenen der h_5 -Verbindung um 6 Nm^{-1} vergrößert wurden.

Tabelle 5. Deformationskraftkonstanten (Nm^{-1} , normiert auf 100 pm) von Halogendisilanen

	ClSi_2H_5 [2]		BrSi_2H_5		ISi_2H_5 [1]	
	SiH_2Cl	SiH_3	SiH_2Br	SiH_3	SiH_2I	SiH_3
$f(\text{HSiH})$	36	34	37	38	30	40
$f(\text{HSiSi})$	31	32	41	43	41	42
$f(\text{HSiX})$	28		41		33	
$f(\text{SiSiX})$	75		53,5		56	

DISKUSSION

Tabelle 4 vergleicht die berechneten Valenzkraftkonstanten mit jenen verwandter Moleküle. Beim Übergang von Monosilanen (H_3SiBr) zu Disilanen (z.B. $\text{BrH}_2\text{SiSiH}_3$) beobachtet man eine deutliche Verringerung von $f(\text{SiBr})$. Dies entspricht dem gegenüber Wasserstoff geringeren induktiven Effekt einer Silylgruppe. Umgekehrt steigt $f(\text{SiSi})$ mit zunehmender Zahl von Halogenatomen an der SiSi-Bindung an [für Hexabromdisilan wird $f(\text{SiSi})$ mit etwa 210 Nm^{-1} angegeben [17]], ein deutlicher Hinweis auf eine Erhöhung des s -Charakters der SiSi-Bindung. Parallel hinzu beobachtet man eine deutliche Zunahme der $^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante von $86,6 \text{ Hz}$ in BrSi_2H_5 [18] auf $137,2 \text{ Hz}$ in $\text{HBr}_2\text{SiSiBr}_2\text{H}$ [19]. Dies kann ebenfalls als Indiz für einen erhöhten s -Charakter gewertet werden, weil SiSi-Kopplungskonstanten über eine Bindung vom Fermi-Kontakt-Term dominiert sind.

Tabelle 5 stellt die berechneten HSiH, HSiSi-, und HSiBr-Deformationskraftkonstanten jenen von Chlordisilan [2] und Ioddisilan [1] gegenüber. Innerhalb der bei Normalkoordinatenanalysen vernünftigerweise erreichbaren Genauigkeit, die für Deformationskraftkonstanten sicher nur $\pm 20\%$ beträgt, sind die Kraftfelder weitgehend konsistent. Wegen der Winkelredundanzen an den tetraedrisch koordinierten Si-Atomen sind zudem nur einzelne Linearkombinationen von Winkeldeformationskonstanten bestimmbar. Die in Tabelle 5 angegebenen Werte für BrSi_2H_5 vernachlässigen Wechselwirkungen benachbarter Winkel.

LITERATUR

- [1] J. R. Durig, J. S. Church and Y. S. Li, *Inorg. Chem.* **21**, 35 (1982).
- [2] A. Ben Altabef und R. Escribano, *Spectrochim. Acta* **47A**, 455 (1991).
- [3] L. G. L. Ward and A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2151 (1960).
- [4] R. P. Hollandsworth und M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **7**, 1635 (1968).
- [5] J. E. Drake und N. Goddard, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 385 (1968).
- [6] J. E. Drake und N. Goddard, *J. Chem. Soc. A*, 2587 (1970).
- [7] L. G. L. Ward und A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **20**, 345 (1961).
- [8] K. Hassler, *Montash. Chem.* **121**, 361 (1990).
- [9] B. Reiter, Diplomarbeit. T. U. Graz (1990).
- [10] E. Hengge und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* **362**, 11 (1989).
- [11] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin (1966).
- [12] F. Höfler, G. Bauer und E. Hengge, *Spectrochim. Acta* **32A**, 1435 (1976).
- [13] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. Cross, *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, N.Y. (1955).
- [14] H. Thomassen, K. Hagen, R. Stølevik und K. Hassler, *J. Molec. Struct.* **147**, 331 (1986).
- [15] K. Hassler und M. Pöschl, *Spectrochim. Acta* **47A**, 439 (1991).
- [16] J. L. Duncan, *Spectrochim. Acta* **20**, 1807 (1964).
- [17] F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, *Spectrochim. Acta* **26A**, 819 (1970).
- [18] K. Hassler, eigene Messung.
- [19] K. Hassler, E. Hengge, F. Schrank und M. Weidenbruch, *Spectrochim. Acta* **47A**, 57 (1991).