

DI Thomas Kern

**Sechsringe mit Silizium als Heteroelement:
Synthese und Konformerengleichgewichte**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen
Wissenschaften

erreicht an der

Technischen Universität Graz

Unter der Betreuung von Professor Dr. Karl Hassler
am Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz

2012

Danksagung

Ich möchte diese Seite nutzen, um allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben zu danken.

Besonderer Dank gilt Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Karl Hassler für die interessante Themenstellung und die hervorragende fachliche Betreuung, sowie für seine vielen Ideen und Ratschläge.

Bei Dr. Michaela Flock möchte ich mich bedanken, da sie für Fragen im Bereich der quantenchemischen Berechnungen eine sehr große Unterstützung war.

Herrn Univ.-Prof. Dr. Frank Uhlig danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Bei Dr. Roland Fischer möchte ich mich für Durchführung der Kristallstrukturanalysen bedanken.

Ich möchte mich auch bei meinen ehemaligen Kollegen Pierre, Ana und Ute für ihre Unterstützung und Hilfe bedanken.

Prof. Ingvar Arnason von der University of Iceland in Reykjavik danke ich für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Messungen, sowie der guten Zusammenarbeit sowohl während meines Aufenthaltes in Island als auch danach.

Monika Filzwieser danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Schließlich möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen am Institut Danke sagen für die gute Zusammenarbeit!

Dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen des Projektes P21272-N19

.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Silizium-Schwefel-Ringe	4
2.1	Einleitung	4
2.2	Ergebnisse	5
2.2.1	Hyperkonjugation	8
2.2.2	$S(Si_2Me_4)_2S$ und $(SiMe_2S)_3$	10
2.2.3	$(GeMe_2S)_3$	33
3	Bicyclohexasilanyl, Bis(Undecamethylcyclohexasilanyl) und Bi(silacyclohexyl)	46
3.1	Einleitung	46
3.2	Ergebnisse	47
3.2.1	Bicyclohexasilanyl	47
3.2.2	Bis(Undecamethylcyclohexasilanyl)	52
3.2.3	Bi(silacyclohexyl)	62
4	Halogenierte Bi(silacyclohexyle)	73
4.1	Einleitung	73
4.2	Ergebnisse	74
4.2.1	Synthese	75
4.2.2	$(C_5H_{10}SiF)_2$	96
4.2.3	$(C_5H_{10}SiCl)_2$	105
4.2.4	$(C_5H_{10}SiBr)_2$	114
4.2.5	$(C_5H_{10}SiI)_2$	118
5	Monosilacyclohexane	123
5.1	Einleitung	123
5.2	Ergebnisse	124
5.2.1	$C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ und $C_5H_{10}SiH(SiCl_3)$	124
5.2.2	$C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$	134
5.2.3	$C_5H_{10}SiH(CCl_3)$	137
5.2.4	$C_5H_{10}SiOH(CCl_3)$	138

5.2.5	$C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$	142
5.2.6	$C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$	150
6	<i>Experimentalteil</i>	156
6.1	Analysenmethoden	156
6.1.1	Quantenchemische Rechnungen	156
6.1.2	Raman Spektroskopie	157
6.1.3	NMR	158
6.1.4	Tieftemperatur NMR	158
6.1.5	GC/MS	158
6.1.6	Röntgenstrukturanalyse	158
6.1.7	Elementaranalysen	159
6.2	Synthesen	159
6.2.1	Allgemein	159
6.2.2	Spezielle Synthesevorschriften	159
7	<i>Zusammenfassung</i>	163
8	<i>Anhang</i>	165
9	<i>Literaturverzeichnis</i>	167

1 Einleitung

Zur Beschreibung der chemischen Bindung gibt es mehrere Konzepte. Ein gängiges Modell dafür ist die Molekülorbitaltheorie. Sie definiert Atomorbitale als Wellenfunktionen und kombiniert diese zu so genannten bindenden und antibindenden Orbitalen, wobei nur das bindende Molekülorbital eine Überlappung der Atomorbitale aufweist. Die dabei gewonnene Energie ist proportional zu dieser Überlappung.

Innerhalb einer Gruppe im Periodensystem werden die Atomradien größer, es verringert sich das Überlappungsintegral und die Bindung wird schwächer. Daher sollten homologe Moleküle innerhalb einer Gruppe flexibler werden.

Am Beispiel der vierten Hauptgruppe kann dies durch die aus den Vibrationsspektren berechneten Kraftkonstanten von $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ verdeutlicht werden. Diese betragen 440, 297 und 150 Nm^{-1} für die C-C, Si-C und Si-Si-Bindung [1]. Die erhöhte Flexibilität wirkt sich auch auf die Torsion um die Einfachbindung aus. Dies zeigt die Barriere für die interne Rotation von Ethan und Disilan, die sich von 12.5 kJmol^{-1} auf $\sim 4 \text{ kJmol}^{-1}$ verringert.

Dieses Verhalten tritt nicht nur bei offenkettigen Systemen, sondern auch in Ringsystemen auf. Deutlich wird dies wieder an Beispielen aus der vierten Hauptgruppe. Die Ringsysteme $(\text{EH}_2)_6$ mit $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb , wurden bereits auf ihr Konformationsverhalten untersucht [2]. Bei allen ist die Sesselkonformation das globale Minimum. Die Energien zwischen Sessel und dem energetisch nächst höherem Twistminimum sinken von $\sim 45 \text{ kJmol}^{-1}$ in Cyclohexan auf $\sim 3.6 \text{ kJmol}^{-1}$ in Pb_6H_{12} . Durch die geringere Energiedifferenz in Sechsringen schwererer Homologer des Kohlenstoffs wird es schwieriger diese experimentell zu untersuchen, da schon bei Raumtemperatur mehrere Konformere vorliegen.

Kompliziertere Systeme wie die Bicyclen E_6H_{11} - E_6H_{11} sind bisher mit Ausnahme des Kohlenstoffs nicht auf ihr Konformationsverhalten hin untersucht [3]. Ein Problem der experimentellen Charakterisierung dieser Systeme liegt in der großen Anzahl an möglichen Konformationen, die durch Rotationsisomerie um die verknüpfende Si-Si-Bindung und der axial/äquatorial Stellung der Ringe zueinander entstehen.

Zusätzlich zu den homologen Ringen haben in der vierten Hauptgruppe auch die Silacyclohexane, Sechsringe bestehend aus Kohlenstoff und Silizium, Interesse erlangt, da diese als auf Silizium basierende Pharmaka Anwendung finden [4]. In den letzten Jahren hat sich der Arbeitskreis von Professor Arnason in Island mit der Konformationsanalyse dieser Ringe beschäftigt. Die Energiedifferenz Sessel-Twist von Monosilacyclohexan ist mit 16.2

kJmol^{-1} nur mehr halb so groß wie im Cyclohexan und nimmt durch weitere Siliziumatome im Ring weiter ab [5]. Neben der Analyse der Ringkonformationen, ist das axial/äquatorial Gleichgewicht verschiedener Substituenten am Silizium im Monosilacyclohexan interessant. Dieses unterscheidet sich teilweise vom substituierten Cyclohexan. Als Beispiel hierfür dient die Trifluoromethylgruppe, die im Cyclohexan die äquatoriale Position bevorzugt, am Silacyclohexan jedoch axial gebunden ist [6].

In der fünften Hauptgruppe sind homologe Sechsringe von N, P und As bekannt. Diese zeigen ein ähnliches Bild wie die vierte Hauptgruppe. Auch hier ist der Sessel das globale Minimum mit Energieunterschieden Sessel-Twist von 20-25 kJmol^{-1} für $(\text{NH})_6$ und 15-25 kJmol^{-1} für $(\text{PH})_6$. Hier erfolgt dann ein großer Sprung zum $(\text{AsH})_6$, dessen Verhalten sich mit 2-4 kJmol^{-1} zwischen der energetisch stabilsten Form, hier das Twist, und dem nächst höheren Konformer, deutlich von den anderen unterscheidet.

Eine Sonderstellung nehmen die homologen Sechsringe der sechsten Hauptgruppe ein, also S_6 , Se_6 und Te_6 . Der Schwefelring ist bereits Thema zahlreicher Publikationen [7]. Ein Grund dafür ist der hohe Energieunterschied von 55 kJmol^{-1} des Sessels, als energetisches Minimum, zum Boot als nächst höherem Konformer. Mit 125 kJmol^{-1} ist die Barriere für die Sessel-Sessel-Inversion ebenfalls unerwartet hoch. Für Selen liegt der Sessel 45 kJmol^{-1} unter dem Boot Konformer, der Energieunterschied ist damit zweimal höher als in C_6H_{12} . Sogar Tellur weist eine Sessel-Twist-Differenz von 35 kJmol^{-1} auf und diese ist damit gleichfalls höher als in Cyclohexan. Dies ist unerwartet, da die Te-Te-Bindung doppelt so lang ist als die C-C-Bindung (275-285 pm gegenüber 154 pm).

Obwohl dieses eher untypische Verhalten der homologen Ringe der sechsten Hauptgruppe bereits in Form des Schwefelrings bekannt ist, sind bisher noch keine Gründe oder Erklärung dafür publiziert.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Konformationsverhalten von Sechsringen bestehend aus schwereren Homologen des Kohlenstoffs zu untersuchen. Dazu wird eine theoretische Studie durchgeführt, in der ein bzw. mehrere Schwefelatome des S_6 Ringes durch Silizium ersetzt werden. Das Verhalten und die Energieunterschiede der einzelnen Ringe soll das unerwartete Verhalten der sechsten Hauptgruppe erklären. Unterstützt werden die berechneten Ergebnisse durch Ramanmessungen von ausgewählten Verbindungen dieser Reihe. Die unerwartet stabile Twistform des alternierenden Ringes $(\text{SiMe}_2\text{S})_3$ führte zur Synthese des Germaniumanalogen Ringes, $(\text{GeMe}_2\text{S})_3$, der ebenfalls mittels Raman und DFT-Rechnungen charakterisiert wird.

In weiterer Folge werden auch die Bicyclen $\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{-Si}_6\text{-H}_{11}$ und $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{-Me}_{11}$ untersucht. Auch hier werden quantenchemische Rechnungen verwendet, um alle möglichen Konformere zu finden. $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{-Me}_{11}$ wird zuzüglich zu den Berechnungen synthetisiert und mittels temperaturabhängiger Ramanspektroskopie untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass bisher noch nicht bekannte bicyclische Silacyclohexane in der Form von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiX-XSiC}_5\text{H}_{10}$ einen Einblick in das konformative Verhalten geben.

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Professor Ingvar Arnason von der Universität Island in Reykjavik werden in diesem Zusammenhang auch monocyclische Silacyclohexane, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiXY}$, synthetisiert und vor allem auf die axial/äquatorial Isomerie der einzelnen Substituenten hin untersucht.

2 Silizium-Schwefel-Ringe

2.1 Einleitung

Silizium-Schwefel-Sechsringe werden in der Literatur das erste Mal Anfang der fünfziger Jahre in Form des alternierenden Ringes $(\text{SiMe}_2\text{S})_3$ erwähnt. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte mit Me_2SiCl_2 und H_2S und wurde als Ausgangsmaterial für Polysilathiane patentiert [8]. 1954 wurde der gleiche Ring mittels Elektronenbeugung untersucht, wobei die Konformation des Ringes nicht eindeutig bestimmt werden konnte [9]. Mit $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$ erschien 1963 ein weiterer Sechsring, der allerdings nur als Nebenprodukt anfiel und damit nicht rein isoliert werden konnte [10].

1975 wurde mit $(\text{SiH}_2\text{S})_3$ erstmals ein Silizium-Schwefel-Sechsring ohne Kohlenstoff Substituenten publiziert. Ausgangsstoffe für die Synthese waren HgS sowie H_2SiI_2 [11]. Am Beginn der achtziger Jahre synthetisierte West mit $(\text{SiMe}_2)_5\text{S}$ durch Einfügen eines Schwefelatoms in $(\text{SiMe}_2)_5$ bei 190°C [12]. Auf Basis dieser Si-Si-Bindungsspaltung bei erhöhten Temperaturen publizierten Hengge et. al. den diesmal isolierten Ring $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$ [13]. Ebenfalls auf diesem Wege konnte der Ring $\text{SSiMe}_2\text{S}(\text{SiMe}_2)_3$ gaschromatographisch nachgewiesen werden [14].

Erst 1990 schafften neue Synthesewege einen besseren Zugang zu sowohl bereits veröffentlichten als auch bisher unbekanntem Silizium-Schwefel-Ringen. So entstand durch die Umsetzung von $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_5\text{Cl}$ mit $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ und elementarem Schwefel $(\text{SiMe}_2)_5\text{S}$ in verhältnismäßig hohen Ausbeuten [15]. Zur selben Zeit publizierte Haas et. al. die Umsetzung von $\text{ClH}_2\text{SiSiH}_2\text{Cl}$ mit $\text{H}_3\text{SiSSiH}_3$, die zu $\text{S}(\text{Si}_2\text{H}_4)_2\text{S}$ führte [16].

In den Jahren 2000 bis 2003 veröffentlichte Herzog et. al. Arbeiten in Bezug auf Ringsysteme bestehend aus Silizium und Schwefel, in der diese systematisch durch die Umsetzung von Chlorsilanen mit $\text{H}_2\text{S}/\text{NEt}_3$ bzw. Li_2S synthetisiert und mit NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden [17].

Die bisher veröffentlichten Arbeiten beziehen sich allerdings nur auf die Synthese neuer Verbindungen und lassen Konformationanalysen außen vor. Daher sind die einzigen Informationen über die Struktur dieser Ringe durch die Messung von Röntgenstrukturanalysen geeigneter Kristalle bekannt. So gelang es Herzog et. al. einen Kristall von $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$ zu vermessen, wobei der Ring die Sesselform einnimmt (Abbildung 1).

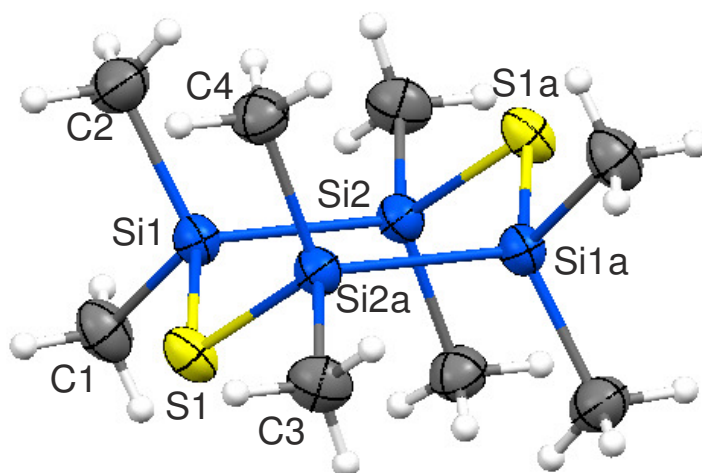


Abbildung 1: Kristallstruktur von $S(Si_2Me_4)_2S$ [17]

Als Anhaltspunkt für theoretische Studien dienen allerdings Kohlenstoff-analoge Systeme. So haben Freeman und Derek 2003 umfassende theoretische Arbeiten über das Konformationsverhalten von Thiacyclohexan und 1,4-Dithiacyclohexan veröffentlicht [18]. Dazu wurden mittels DFT und MP2 Rechnungen Energiediagramme für die Sessel-Sessel-Inversion erstellt und dadurch die einzelnen Konformere und deren Energiedifferenzen ermittelt. Auch Ringe mit einer höheren Anzahl an Schwefelatomen sind Thema vieler Publikationen [19]. Dabei favorisieren alle Kohlenstoff-Schwefel-Ringe die Sesselform als globales Minimum. Eine Ausnahme bildet dabei $H_2C(S_2)_2CH_2$, welches die Twistform einnimmt.

2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der theoretischen Studie über die Silizium-Schwefel-Ringe, sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raman Messungen sind bereits publiziert und die Ergebnisse können den Seiten 11 bis 32 entnommen werden.

Zur einheitlichen Benennung der Ringsysteme wird die Position der Schwefelatome herangezogen. Zur Erklärung der Nomenklatur werden die Isomere mit der Summenformel $(SiH_2)_4S_2$ herangezogen. In diesem Fall können drei Isomere unterschieden werden: 1,2-Dithiasilacyclohexan, 1,3-Dithiasilacyclohexan und 1,4-Dithiasilacyclohexan. Speziell im Fall der 1,4-Substitution ist es möglich, dass mehrere an der Sessel-Sessel-Inversion beteiligte Konformere des Ringes vorliegen.

Um diese Möglichkeiten ebenfalls durch die Benennung der Ringe darzustellen, wird auf eine von Freeman et. al. eingeführte Nomenklatur am Beispiel der Kohlenstoff-analogen

Verbindung 1,4-Dithiacyclohexan zurückgegriffen [18]. Dabei wird mit einem Schwefelatom zu nummerieren begonnen. In 1,4-Dithiacyclohexan führt dies zu 1,4- und 2,5- Ringen. Alle in der Veröffentlichung beschriebenen Möglichkeiten sind zusammenfassend in Abbildung 2 dargestellt.

Es ergeben sich die Konformere 1,4-Twist (D_2 Symmetrie), 2,5-Twist (C_1 Symmetrie), 1,4-Boot (C_{2v} Symmetrie), 2,5-Boot (C_2 Symmetrie), 1,4-Halftwist (C_1 Symmetrie), 2,5-Halftwist (C_1 Symmetrie), 1,4-Sofa (C_s Symmetrie) und 2,4-Sofa (C_1 Symmetrie).

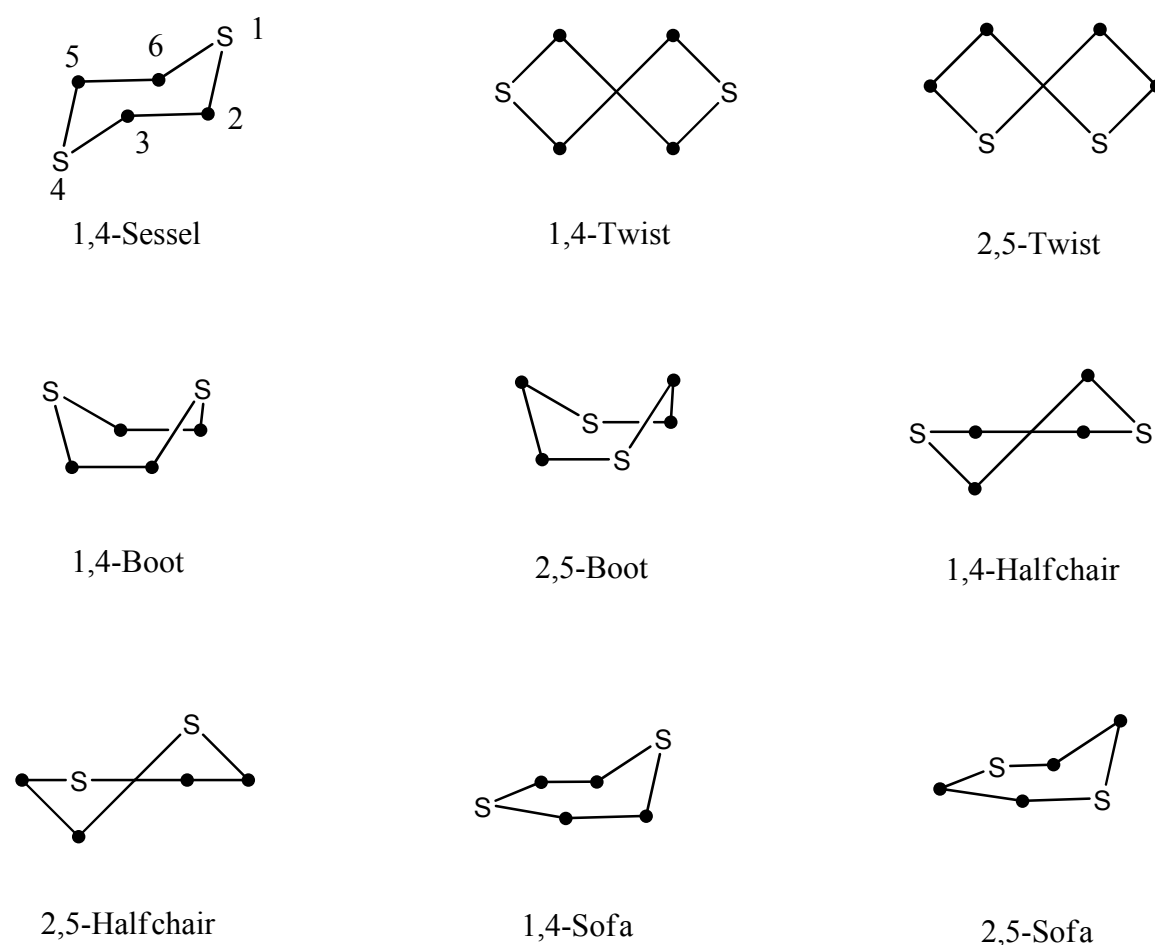


Abbildung 2: Mögliche Konformationen von 1,4-Dithiacyclohexan [18]

In Abbildung 2 sind vereinfachend alle Bindungen ähnlich dem Cyclohexan mit gleichen Bindungslängen gezeichnet. Auf die realen Silizium-Schwefel-Ringsysteme trifft dies allerdings nicht zu. Als Beispiel dient die untersuchte Verbindung 1,2,3,4-Tetrathiadisilacyclohexan. Eine Substitution von Schwefel mit Silizium führt zu einer Verlängerung der Bindungslänge von 2.09 Å in der S-S-Bindung auf 2.16 Å in der Si-S-Bindung sowie auf 2.35 Å in der Si-Si-Bindung. Aufgrund des unterschiedlichen

Bindungsverhalten ändern sich auch die Bindungswinkel von S-S-S mit 103.0° auf 110.2° im S-Si-Si-Bindungswinkel. Dies gilt auch für den Torsionswinkel des Sessels, der sich von 73.2° auf 57.7° verringert.

Durch diese Substitutionen liegt keine reine Sesselform mehr vor, da sich der gesamte Ring durch die veränderten Bindungslängen und Bindungswinkel leicht vertwistet. Dies ist in Abbildung 3 dargestellt. Man erkennt, dass sich der Torsionswinkel 1234 von 73.2° auf 88.5° erhöht und sich damit an die 87.2° in der Twistform annähert. In dieser Arbeit sowie in der Publikation werden solche Konformere allerdings weiterhin nur als Sesselkonformer und nicht als vertwisteter Sessel bezeichnet.

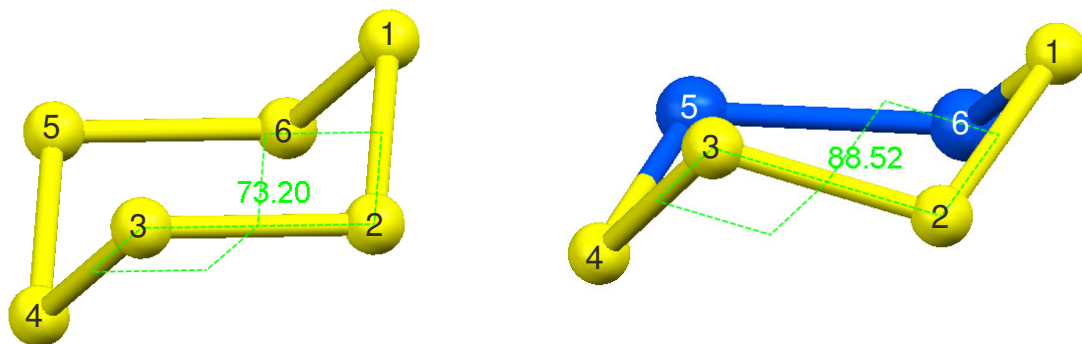


Abbildung 3: Vergleich der Torsionswinkel von S_6 mit $(SiH_2)_2S_4$

Dies gilt nicht nur für die Sesselform, sondern auch für die Bootkonformation. Auch hier kommt es wie in Abbildung 4 dargestellt zu Abweichungen des idealen Boot Torsionswinkels von 0° . So vertwistet sich die Bootform des 1,1,3,3,4,4,6,6-Octamethyl-2,5-dithiasilacyclohexans um 1.1° . Zusätzlich dazu verflacht sich die Struktur einzelner Ringe, da sich wie bereits besprochen bei der Substitution eines Schwefelatoms mit Silizium die Bindungslängen und Winkel ändern. Dies führt zu einer Änderung des Torsionswinkels von 73.5° in S_6 zu 43.8° in 2,2,6,6-Tetramethyl-1,3,4,5-Tetrathiasilacyclohexan (Abbildung 4). Dieser Winkel ist sogar flacher als der Torsionswinkel in der Bootform des Si_6Me_{12} mit 44.9° [20].

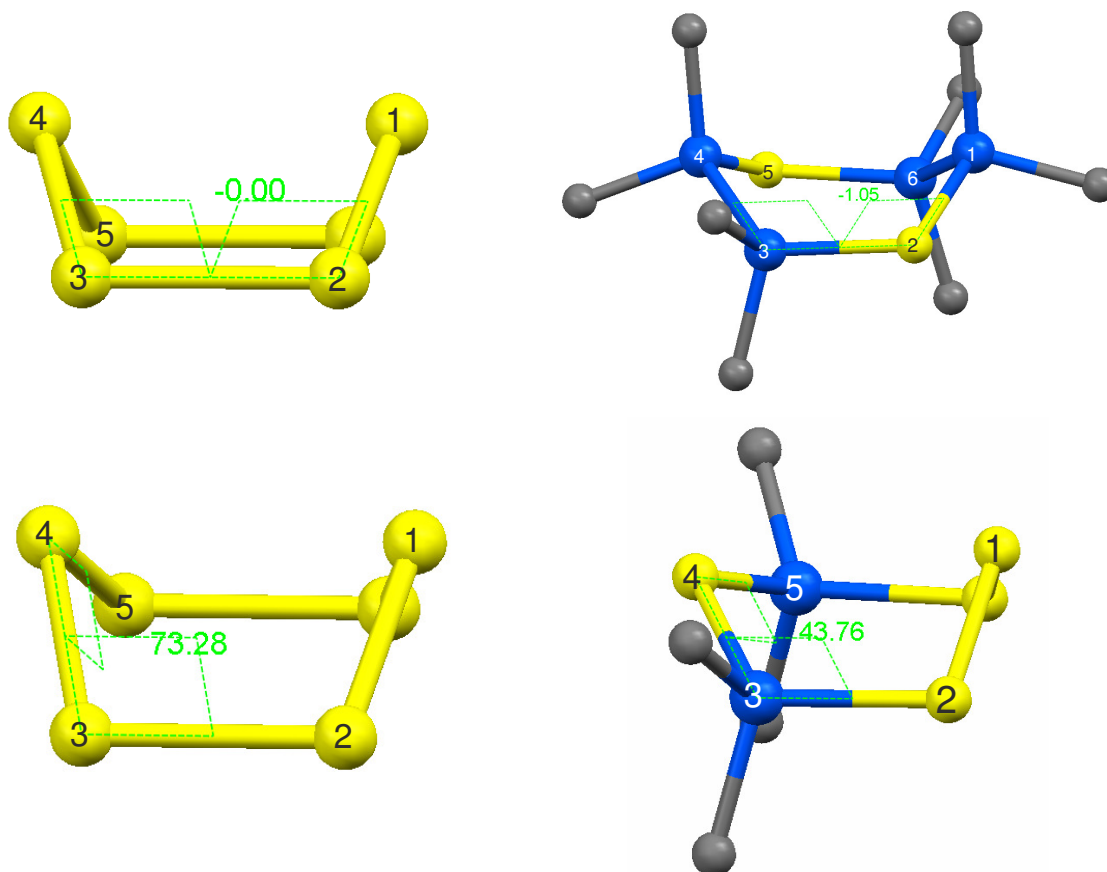


Abbildung 4: Abweichungen der Torsionswinkel in der Bootform der Ringe $(\text{SiMe}_2\text{S})_3$ und $(\text{SiMe}_2)_2\text{S}_4$ von S_6

2.2.1 Hyperkonjugation

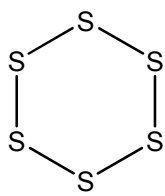
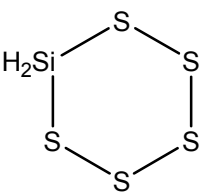
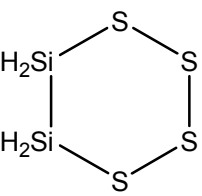
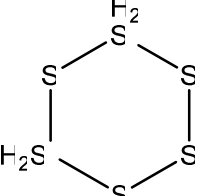
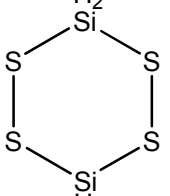
Hyperkonjugation ist der Transfer eines Elektrons (Ladung) von einem bindenden in ein nichtbindendes bzw. antibindendes Orbital. Als Standardbeispiel dient in diesem Fall das Ethan. Die Wasserstoffatome der einzelnen Methylgruppen ordnen sich bevorzugt in der gestaffelten Form und nicht ekliptisch an. Theoretische Untersuchungen dieses Moleküls ergaben, dass sterische Effekte (elektrostatische Kräfte und Abstoßung) keinen Einfluss auf die favorisierte Konformation haben [21]. Alleine das Ausblenden der vincinalen Hyperkonjugation, also des Elektronentransfers zwischen den beiden Methylgruppen, ergibt einen Wechsel zur ekliptischen Struktur. Das heißt Hyperkonjugation ist verantwortlich für die strukturelle Anordnung des Ethanmoleküls.

Analysiert werden hyperkonjugative Effekte mittels NBO Analysen (Natural Bond Orbitals). In der Molekülorbitaltheorie werden die Elektronen delokalisiert über alle Orbitale berechnet und können damit nur eingeschränkt für eine Strukturklärung herangezogen werden. Im

Gegensatz dazu sind die Elektronen in der NBO Analyse ähnlich wie in der Lewis Struktur den bindenden und antibindenden Orbitalen sowie den „lone pairs“ der Schwefelatome zugeteilt [22]. Dadurch können Elektronentransfers zwischen diesen Orbitalen beobachtet werden.

Wie aus der Publikation auf den Seiten 15, 16 und 17 zu entnehmen ist, spielt Hyperkonjugation auch eine entscheidende Rolle bei den vorliegenden Konformationen der einzelnen Silizium-Schwefel-Ringe. Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen den berechneten Sessel-Twist Energiedifferenzen und der Anzahl an Schwefelatomen, die wiederum von zwei S-Atomen umgeben sind. Ist ein Schwefelatom nur von Schwefel umgeben, kann dessen lone pair nur in die antibindenden σ^*_{SS} Orbitale donieren. Sind jedoch Siliziumatome benachbart kommt es zu Elektronentransfers vom lone pair sowohl in σ^*_{SiS} als auch in die beiden σ^*_{SiH} . Dies führt zu einem Abfall der Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Konformationen, da diese 3 Interaktionen gleich stark sind und um 120° zueinander phasenverschoben. Darum werden die Ringsomere der Summenformel $Si_2H_4S_4$ in Abbildung 5 beziehungsweise in Tabelle 1 S_6 und SiH_2S_5 gegenübergestellt. Dabei zeigt sich ein fast linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Schwefelatome, deren lone pairs nur in σ^*_{SS} donieren können und der relativen Sessel-Twist-Energiedifferenzen der angeführten Ringsysteme.

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse berechneter Ringsysteme, mit n = Anzahl der Schwefelatome, deren lone pairs nur in σ^*_{SS} donieren können

	S_6	H_2SiS_5	$SiH_2S_4SiH_2$	$SSiH_2S_3SiH_2$	$SiH_2(S_2)_2SiH_2$
					
n	6	3	2	1	0
$\Delta E_{\text{Sessel-Twist}}$ [kJmol ⁻¹]	53.2	24.6	22.8	16.7	-1.1

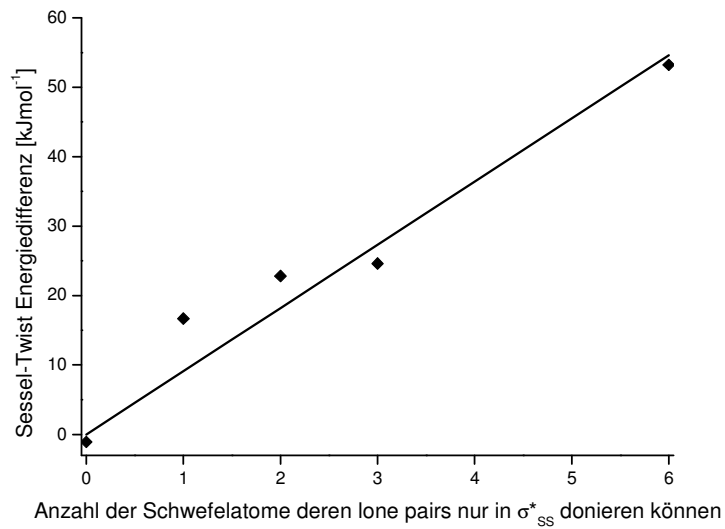


Abbildung 5: Auftragung der Anzahl der Schwefelatome, deren lone pairs nur in σ_{SS}^* donieren können gegen den relativen Sessel-Twist Energieunterschied der einzelnen Ringsysteme

2.2.2 $S(Si_2Me_4)_2S$ und $(SiMe_2S)_3$

Die synthetisierten Verbindungen $S(Si_2Me_4)_2S$ und $(SiMe_2S)_3$ und die dazu durchgeführten Raman Messungen sind dem folgenden Manuskript zu entnehmen, welches zur Veröffentlichung in der Fachzeitschrift „Chemistry: A European Journal“ eingereicht wurde.

From Cyclohexasulfur to Cyclohexasilane: A Quantum Chemical and Raman Spectroscopic Foray for the Conformational Landscapes of Silicon-Sulfur Rings

T. Kern, R. Fischer, M. Flock, K. Hassler

Institute of Inorganic Chemistry, University of Technology, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz,
Austria

Dipl. Ing. Thomas Kern, Prof. Dr. Roland Fischer, Prof. Dr. Michaela Flock, Prof. Dr. Karl Hassler

Institute of Inorganic Chemistry, University of Technology, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz,
Austria

E-mail:

Abstract

Quantum chemical DFT/mPW1PW91 calculations as well as ab initio calculations at the MP2 level, both employing the 6-31+G* basis set, were performed for the six-membered silicon-sulfur rings $(\text{SiH}_2)_n\text{S}_{6-n}$ with $n = 1 - 5$ (compounds **1a** – **5a**) and for the methylated derivatives $(\text{SiMe}_2)_n\text{S}_{6-n}$ (compounds **1b** – **5b**). Equilibrium geometries of chair and twist conformers and of boat, sofa and half-chair transition states were calculated, allowing the construction of energy profiles for the chair to chair interconversion for all rings. The energy difference between the two lowest local conformer states (chair and twist in most cases) decreases from about 22 - 25 kJmol^{-1} in **1a** and **1b** to about 4 - 5 kJmol^{-1} for **5a** and **5b**. Generally, it is almost linearly related to the number of sulfur atoms that have no silicon neighbour but are bonded to two further sulphur atoms. This follows from NBO calculations for model compounds such as HS_4H and $\text{H}_3\text{SiSSiH}_2\text{SH}$. They show that delocalizing interactions (negative hyperconjugation) between a sulphur lone pair and a vicinal $\sigma^*(\text{SS})$ or $\sigma^*(\text{SSi})$ antibonding orbital account for the largest part of the chair/twist energy difference.

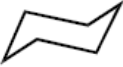
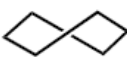
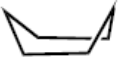
$(\text{SSiMe}_2)_3$ (**3b**) and $\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ (**4b**) were prepared according to literature procedures, and the molecular structure of **3b** was determined using x-ray crystallography. Two independent twist conformers are present in the crystal. Variable temperature Raman spectra for $(\text{SSiMe}_2)_3$ (**3b**) prove that the twist conformer is present almost exclusively in solution. A lower threshold for the value of the chair-twist energy difference of 10.5 kJmol^{-1} could be derived. Raman spectra of $\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ (**4b**) show that an equilibrium between chair and twist conformers exists in solution, with chair representing the low energy conformer. An enthalpy difference $\Delta H = H_{\text{chair}} - H_{\text{twist}}$ of -3.4 kJmol^{-1} was found.

Introduction

In elementary theory of the chemical bond, the most important concept is the orbital defined as a 1-electron wave function. The bond between two atoms then is described as a superposition of two atomic orbitals, which form a molecular bonding orbital. The energy lowering which is observed turns out to be proportional to the overlap integral between the two atomic orbitals involved.

Within a group of the PSE, the valence atomic orbitals expand in size with increasing atomic number due to the Pauli exclusion principle. Consequently, the overlap integral between the two orbitals decreases and bonds successively become weaker. Generally, homologous molecules should become more flexible which implies that not only bond stretching force constants, but also deformation and torsion force constants diminish. For instance, in the series $C(CH_3)_4$, $Si(CH_3)_4$ and $Si(SiH_3)_4$, CC, SiC and SiSi stretching force constants are 440, 297 and ≈ 150 N/m, respectively, as derived from the vibrational spectra.¹ CCC, CSiC and SiSiSi deformation constants (scaled by the equilibrium bond lengths) are 48, 19 and 10 N/mrad², which translates into 109, 68 and 54 Nm/rad², respectively. Moreover, the barrier for internal rotation which is about 12.5 kJmol⁻¹ in ethane drops to ≈ 4 kJmol⁻¹ in disilane.

Therefore, barriers and energies separating conformers of homoatomic six-membered rings (EH₂)₆ composed of the group 14 elements C, Si, Ge, Sn and Pb should diminish in this order, which is strikingly confirmed by quantum chemical calculations. Scheme 1 summarizes relative conformer energies for these rings.² Barriers for the chair to chair interconversion drop from ≈ 45 kJmol⁻¹ for C₆H₁₂ to about 3.6 kJmol⁻¹ for Pb₆H₁₂. As expected, the largest drop in energy occurs between the elements carbon and silicon because the largest increase in atomic size in the group occurs between these two elements.

			
	chair	twist	boat
C	0.0	20 - 26	TS
Si	0.0	7.8	TS
Ge	0.0	5.7	TS
Sn	0.0	3.1	3.3
Pb	0.0	TS	2.3

Scheme 1: Relative energies (kJmol⁻¹) of chair, twist and boat conformers of C₆H₁₂, Si₆H₁₂, Ge₆H₁₂, Sn₆H₁₂ and Pb₆H₁₂ as obtained from quantum chemical calculations. TS denotes a transition state.

Among rings composed of group 15 elements, all-trans (NH)₆ and (PH)₆ may serve as examples. For both rings the chair is the global minimum, and E_{rel} of the twist conformation is about 20 - 25 kJmol⁻¹ for N₆H₆ and 15 - 25 kJmol⁻¹ for P₆H₆. Surprisingly, there is no drop in energy on going from the second row element N to the third row element P. There is also not much difference between C₆H₁₂ and P₆H₆. A substantial drop of the chair-twist energy

difference to about 2 – 4 kJmol⁻¹ is observed in group 15 not until As₆H₆, an element of the fourth period. For this ring, twist seems to be the global minimum structure.³

Even more puzzling are rings composed of group 15 elements such as S₆, Se₆ and Te₆. The low-energy conformers of S₆ have been the subject of a substantial number of theoretical investigations with the general consensus that the chair which is the global minimum lies 50 – 55 kJmol⁻¹ below the less stable boat species which pseudorotates through a twist conformation.⁴ With about 125 kJmol⁻¹ the chair to chair interconversion barrier is exceedingly high. For Se₆, the chair as the global minimum lies about 45 kJmol⁻¹ below either twist or boat, an energy gap which is about twice as large as in C₆H₁₂ and almost the same as in S₆. Even Te₆ has a chair-boat difference of about 35 kJmol⁻¹, somewhat smaller than found for Se₆ but still substantially larger than in cyclohexane despite the TeTe single bond length being almost twice as large as the CC bond length (275 – 285 pm and 154 pm, respectively). Sporadic experimental evidence supports the results of the quantum chemical calculations. For instance, the barrier for the twist to twist interconversion of 2,2,5,5-tetramethyl-1,3-diselena-2-germacyclohexane was determined to be 32.4 kJmol⁻¹ by NMR spectroscopy.⁵ It is larger by a factor of about five than found for the twist to twist pseudorotation of cyclohexane itself.

In our perception, these quantum chemical results contradict simple chemical intuition. We therefore have set out to investigate the conformational equilibria of these six-membered ring systems by employing quantum chemical calculations, combined with experiments such as X-ray diffraction and vibrational Raman spectroscopy. In the present publication we report on results for silicon-sulfur rings, as some of these are stable enough to be synthetically available. Detailed results for rings composed of fourth and fifth row elements will be reported elsewhere.

Results and Discussion

General: Substituting *n* sulfur atoms of S₆ with silicon leads to compounds **1 – 5**, sketched and numbered in Figure 1 as chair isomers. Rings containing SiH₂ building blocks are denoted as **1a – 5a**, rings with SiMe₂ subunits as **1b – 5b**. Furthermore, S₆ and Si₆H₁₂ have been included in the quantum chemical calculations.

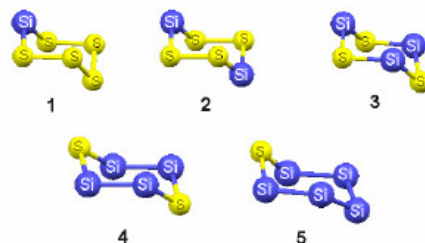


Figure 1: Atom connectivities in the silicon sulfur rings investigated in the present publication.

Cyclohexasulfur S_6 and cyclohexasilane $(SiH_2)_6$: To gain a qualitative understanding for the differing flexibilities of the two rings we first performed NBO analyses for the two model compounds $HS-S-S-SH$ and $H_3Si-SiH_2-SiH_2-SiH_3$. In a picture advocated by Weinhold and co-workers, the primary contribution to the barrier of internal rotation in ethanelike molecules arise from vicinal interactions between bonding and antibonding orbitals.^{6,7} In Si_4H_{10} , the barrier for the $SiSiSiSi$ torsion thus comes from interactions of the type $\sigma SiH/\sigma^* SiH$, $\sigma SiH/\sigma^* SiSi$, $\sigma SiSi/\sigma^* SiSi$ and $\sigma SiSi/\sigma^* SiH$, replaced in S_4H_2 with $\sigma SS/\sigma^* SS$ and $nS/\sigma^* SS$. Here, σ , σ^* and n denote a bonding and an antibonding σ -orbital as well as a lone pair, respectively. The energy lowering δE of a bonding orbital σ or of a lone pair n due to its interaction with a vicinal antibonding orbital σ^* then is estimated by second order perturbation theory as $\delta E_\sigma = H_{\sigma\sigma^*}^2 / (H_{\sigma^*\sigma^*} - H_{\sigma\sigma})$ and $\delta E_n = H_{n\sigma^*}^2 / (H_{\sigma^*\sigma^*} - H_{nn})$, respectively. Both $H_{\sigma\sigma^*}$ and $H_{n\sigma^*}$ are proportional to the charge which is transferred from σ or n into the antibonding orbital σ^* . Figure 2 presents vicinal bonding-antibonding and lone pair-antibonding interaction energies for tetrasulfane and tetrasilane as a function of the dihedral angle θ between the two orbitals. For the tetrasilane, these calculations employed geometries with constant $SiSi$ and SiH bonding lengths of 235pm and 149pm, fully staggered SiH_3 and SiH_2 groups and tetrahedral bonding angles. For H_2S_4 , SS bond lengths and SSS bonding angles were also kept constant at 207 pm and 108° , and the $SSSH$ torsion angle was fixed at 180° . Interactions involving Rydberg orbitals are not considered since they have only a very weak dependence on the dihedral angles.

As shown in Figure 2, all interactions vanish if the orbitals are almost orthogonal to each other ($\theta \approx 90^\circ$) and attain the largest value for the anti arrangement with $\theta = 180^\circ$. The $\sigma(SS)/$

$\sigma^*(SS)$ bonding antibonding interaction energy in H_2S_4 and the $\sigma(SiSi)/\sigma^*(SiSi)$ and $\sigma(SiH)/\sigma^*(SiSi)$ interaction energies in tetrasilane do not differ significantly from each other, attaining a maximal value of about $3.5 - 5 \text{ kJmol}^{-1}$ for the antiperiplanar arrangement of the orbitals involved. Bonding antibonding interactions therefore cannot be responsible for the differences between barrier heights for rotation about the central SS and SiSi bond, which are roughly 30 kJmol^{-1} for tetrasulfane and 8 kJmol^{-1} for tetrasilane. These are results obtained from quantum chemical calculations as no experimental data are available yet.⁸

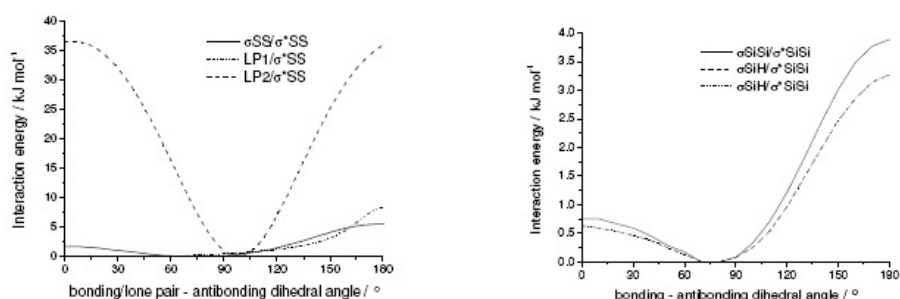


Figure 2: Calculated bonding-antibonding and lone pair-antibonding interaction energies of $HS-S-S-SH$ (left) and $H_3Si-SiH_2-SiH_2-SiH_3$ (right). Note that the energy scale for the sulfur compound is larger by a factor of about ten.

As Figure 2 clearly shows, negative hyperconjugation (i. e. lone pair/antibonding interactions) cause the largest interaction energies in tetrasulfane. Each sulfur atom has two lone pairs which are different in nature. One is a low-lying s-type orbital with little p-mixing (LP1 in Figure 2, 79% s, 21% p). Due to its almost spherical geometry, interactions with SS antibonding orbitals are small. The other is a high-lying p-orbital (LP2 in Figure 2, 99%p, 1% s) which produces interaction energies as large as $\approx 37 \text{ kJmol}^{-1}$ for antiperiplanar and synclinal orientation with the SS antibonding σ -orbital ($\theta = 180^\circ$ and 0° , respectively). This large energy lowering δE has two main contributions. First, with about 0.37 eV the orbital energy difference between the lone pair and the SS antibonding orbital ($H_{\sigma^*\sigma^*} - H_{nn}$) is much smaller than the difference $H_{\sigma^*\sigma^*} - H_{\sigma\sigma}$ between a SiSi antibonding and a SiH or SiSi bonding orbital (0.47 and 0.48 eV, respectively). And second, the term $H_{n\sigma^*}^2$ is larger than $H_{\sigma\sigma^*}^2$ because a lone pair transfers more charge than a bonding orbital into a σ^* -orbital. For instance, 0.048 e ($e = \text{electron charge}$) is transferred into $\sigma^*(SS)$ from lone pair LP2, but only 0.008 e from the SS bonding orbital.

Thus, even small changes in the SSSS torsion angles of conformational states cause large energy variations due to negative hyperconjugation between lone pairs and SS antibonding orbitals. As there are no other strong interactions present in S_6 hyperconjugation has to be considered as the main cause for the stiffness of the ring.

The n/σ^* interactions do not become weaker if SS bonds are replaced by SiS bonds. This was verified by NBO calculations for $H_3SiSSiH_2SH$ again using fixed bond lengths and bond angles. The calculations show that the second order perturbation energies for the $n/\sigma^*(SiS)$ and $n/\sigma^*(SiH)$ interactions are both large and attain maximum values of about 25 - 35 kJmol^{-1} for $\theta = 0^\circ$ and 180° , as shown in Figure 3.

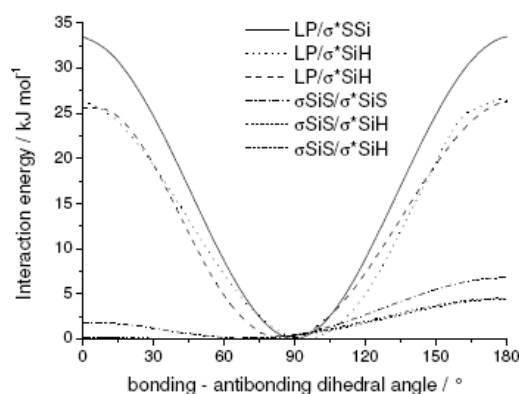


Figure 3: Calculated bonding-antibonding and lone pair-antibonding interaction energies in $H_3Si-S-SiH_2-SH$.

The important difference with H_2S_4 is that the p-type lone pair delocalises into three antibonding orbitals (a vicinal $\sigma^*(SiS)$ and two vicinal $\sigma^*(SiH)$ orbitals), which causes a drop of conformational energy differences because these three interactions are of about equal strength and out of phase of each other by 120° . For instance, calculated barriers for internal rotation of $H_2Si(SH)_2$ composed of an alternating S-Si-S atom arrangement are reported as $\approx 8 - 10 \text{ kJmol}^{-1}$ (converted from kcalmol^{-1} by the authors),⁹ substantially smaller than in HSSH with a cis barrier of 33.9 kJmol^{-1} and a trans barrier of 20.1 kJmol^{-1} (again converted from kcalmol^{-1} by the authors).¹⁰

Hydrogen-substituted rings: We first performed calculations for the rings **1a** – **5a** using both the DFT and the MP2 approach (see Experimental Section for details). Relevant results

are summarized in Table 1, including data for S_6 and Si_6H_{12} obtained at the same computational level.

Table 1: Predicted DFT/mPW1PW91 and MP2 relative zero-point corrected energies ($\text{kJmol}^{-1}/\text{kJmol}^{-1}$, respectively) of minimum geometries and transition states for the series $S_{6-n}(SiH_2)_n$ employing the 6-31+G* basis set.

	minimum geometries				transition states		
	chair	twist1	twist2	boat	twist	boat	sofa/half chair
S_6	0.0/0.0			53.2/54.1	56.8/54.8		123.8/129.3
1a	0.0/0.0	24.5/24.4				49.1/53.9	58.5/58.5
2a	1.1/0.1	0.0/0.0				51.4/59.2	40.5/44.3
3a	0.0/0.0	3.0/1.5				7.1/6.8	25.5/27.1
4a	0.0/0.0	3.2/2.7	8.9/10.1			5.1/6.1	16.2/17.1
5a	0.0/0.0	5.1/3.9	10.8/10.8			5.6/5.8	9.3/10.5
Si_6H_{12}	0.0/0.0	7.4/6.9				8.6/9.6	13.7/15.3

The substitution of a single sulfur atom in S_6 by SiH_2 does not change the preference for the chair conformation. The presence of the chair was also observed in the solid state molecular structure of the carbon analogue S_5CH_2 .¹¹ However, with about 24 kJmol^{-1} , the energy gap between the chair and the twist conformer is about half as large as found for the chair/boat gap of S_6 . The substantial reduction can be rationalized by observing that in **1a** there are now just three sulphur atoms whose p-type lone pairs can delocalize in $\sigma^*(SS)$ orbitals only. In contrast, the lone pairs of the two S-atoms adjacent to the Si-atom can delocalize into three antibonding orbitals (a $\sigma^*(SiS)$ orbital and two $\sigma^*(SiH)$ orbitals). These two lone pairs thus do not contribute substantially to the chair/twist energy gap, as discussed in the preceding section.

Figure 4 presents the DFT energy profile for the chair-to-chair interconversion of **1a** including the relevant half-chair transition states lying about 60 kJmol^{-1} above the chair.¹² The barrier is about half as large as found for S_6 . This is not observed for the twist-to-twist interconversion via a C_s -symmetric 1, 4-boat transition state, as this barrier is substantially larger than in S_6 (24.6 kJmol^{-1} vs. 3.6 kJmol^{-1} at the DFT level, respectively (see Table 1). In S_6 , rapid pseudorotation is predicted, which is not the case for **1a**. Attempts to locate a second boat transition state with C_1 symmetry and having the silicon atom and three sulphur atoms in a common plane failed. We cannot offer a simple explanation based on NBO arguments for this

large difference in barrier height. Most certainly, it is caused by the 1, 4-interaction between S1 and the SiH₂ moiety, which is absent in S₆.

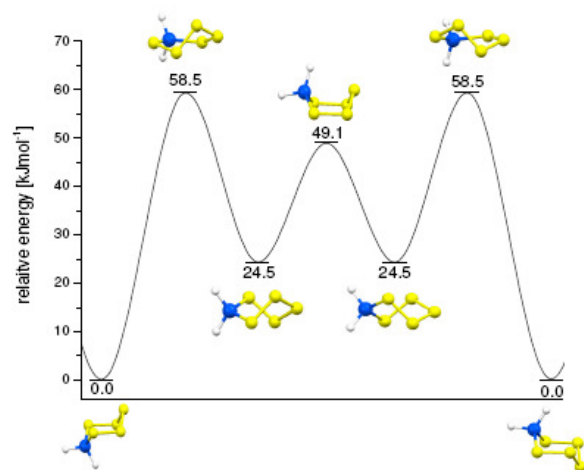


Figure 4: mPW1PW91/6-31+G* energy profile for the chair-to-chair interconversion of 1a.

For 2a, both DFT/ mPW1PW91 and MP2 calculations predict twist as the global minimum, albeit with a very small twist/chair energy gap of 1.0 kJmol⁻¹ (DFT) or 0.1 kJmol⁻¹ (MP2), respectively. The transition state connecting twist and chair is an approximate half-chair, while the twist-to-twist inter-conversion proceeds via the 2, 5-boat as shown in Figure 5. The 1, 4-boat structure does not represent a transition state.

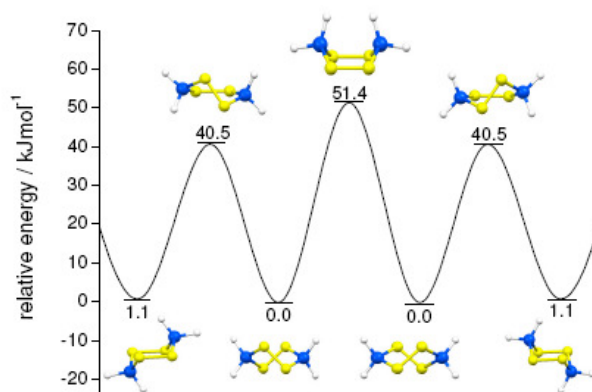


Figure 5: mPW1PW91/6-31+G* energy profile for the conformer interconversion of **2a**.

Besides 1, 4-disilatetrasulfacyclohexane **2a**, two further structural isomers are possible for a Si_2S_4 ring, which are 1, 2-disilatetrasulfacyclohexane and 1, 3-disilatetrasulfacyclohexane. For both isomers, MPW1PW91/6-31+G* calculations of the chair/twist energy gaps predict substantially larger values than found for **2a**, as summarized in Figure 6. The relative energy of twist increases with the number of sulphur atoms which have no neighbouring silicon atom (0, 1 and 2, respectively).

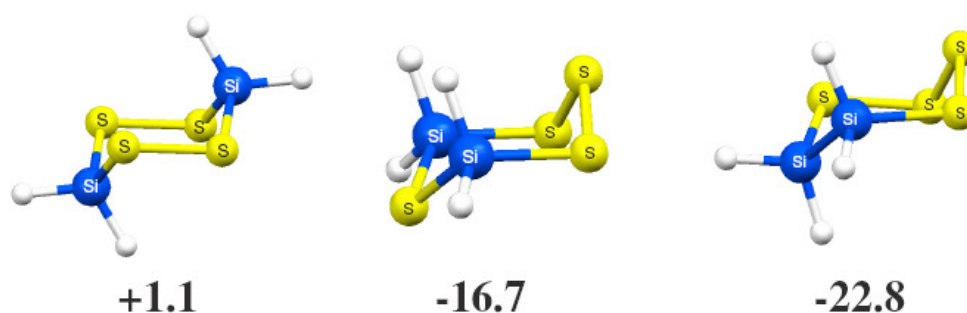


Figure 6: Chair/twist energy difference $E_{\text{chair}} - E_{\text{twist}}$ (kJmol^{-1}) for the structural isomers of disilatetrasulfacyclohexane.

For **3a**, **4a** and **5a**, the chair represents the global minimum geometry, with chair/twist energy differences not larger than about 2 - 5 kJmol^{-1} depending on the method used (see Table 1). For **4a** and **5a**, two different twist geometries have been located which are denoted as twist1 and twist2 in Table 1. For **4a** both geometries are presented in Figure 7. However, with 1.9 kJmol^{-1} for **4a** and 0.5 kJmol^{-1} for **5a** (DFT results, see Table 1), the calculated barriers separating the high-energy isomers twist2 from twist1 are small. It is therefore unlikely that twist2 can be identified with spectroscopic methods, due to its short lifetime. A very fast method will be needed, such as gas phase electron diffraction.

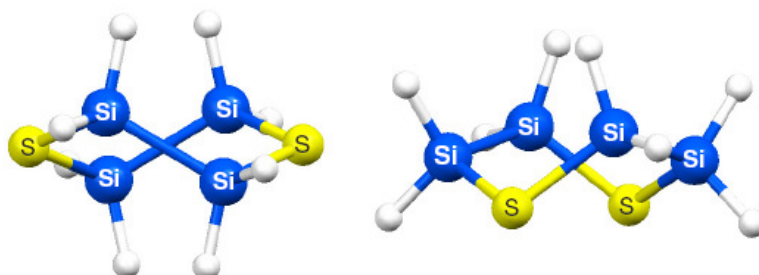


Figure 7: Calculated molecular structures for the twist isomers of **4a**. (left: twist2, right: twist1)

Methyl-substituted rings: DFT and MP2 results for the methylated rings **1b** – **5b**, including minimum geometries and geometries of transition states are summarized in Table 2. Due to limitations of computational time and disk space, states for methyl-rich rings (**4b**, **5b**) have not been optimized with the MP2 method, and results for $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ have been taken from the literature. As expected, steric repulsions of the methyl groups in **2b** – **5b** induce major energy changes of equilibrium geometries as well as of transition states geometries compared with **2a** – **5a**. As an example, the mPW1PW91/6-31+G* energy profiles for the ring inversion of **1b** and **2b** are displayed in Figure 8. The diagram for **1b** is nearly identical with results for **1a** (Figure 4) which is easily understood in the NBO picture. As carbon and hydrogen do not differ much in their electronegativity, sulphur lone-pair interactions with $\sigma^*(\text{SiH})$ and $\sigma^*(\text{SiC})$ antibonding orbitals are of equal strength and steric interactions between methyl groups are absent. This is not the case for **2b**, for which the 2, 5-boat transition state connecting the twist geometries is pushed up in energy by about 25 kJmol^{-1} compared with **2a**. This certainly is due to 1, 4 methyl interactions, which are essentially absent in **2a**. Interestingly, a 1, 4-boat transition state could not be located for **2b**.

Table 2: Predicted DFT/mPW1PW91 and MP2 relative zero-point corrected energies ($\text{kJmol}^{-1}/\text{kJmol}^{-1}$, respectively) of minimum geometries and transition states for the series S_6 - $\text{n}(\text{SiMe}_2)_n$ employing the 6-31+G* basis set.

	minimum geometries				transition states		
	chair	twist1	twist2	boat	twist	boat	sofa/half chair
S₆	0.0/0.0			53.2/54.1	56.8/54.8		123.8/129.3
1b	0.0/0.0	22.0/21.7				51.7/55.6	54.9/60.3

2b	2.7/0.9	0.0/0.0			74.9 ^{b)}	42.4/45.0
3b	11.0/13.7	0.0/0.0			6.5/9.9	19.7/25.8
4b	0.0/0.0	7.4/-	11.6/-		12.7/-	12.7/-
5b	0.0/0.0	4.8/-	10.8/-		7.6/-	11.8/-
Si ₆ Me ₁₂ ^{a)}	0.0/-	8.1/-			11.7/-	16.0/-

^{a)} B3LYP/6-31+G(d) values quoted from ref.¹³

^{b)} no convergence could be achieved with MP2

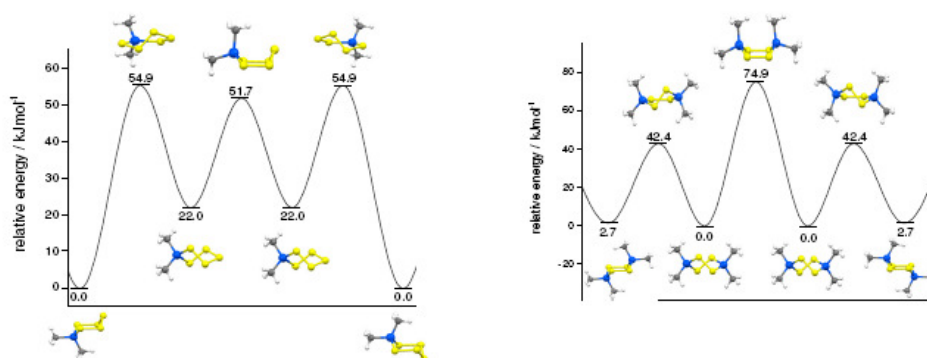


Figure 8: mPW1PW91/6-31+G* energy profiles for **1b** and **2b**.

Figure 9 presents the energy profiles for **3b** and **4b**, rings for which we also obtained experimental data from Raman spectroscopy (see section Raman spectroscopy). Opposite to **3a** which lacks methyl interactions, the twist isomer is the global minimum for **3b**. This is corroborated by X-ray crystallography and variable temperature Raman spectroscopy described later on.

Not surprisingly, the chair is the global minimum for **4b** and **5b**. Shown on the right hand side of Figure 9 is the energy profile for **4b**, for which two twist isomers could be found. Just as is the case for **4a**, the barrier separating twist2 from twist1 is very small (DFT value: 1.1 kJmol⁻¹) which leads to an exceedingly short lifetime of twist2 provided the lowest torsional level is below the barrier. If it is above the barrier, just twist1 is present undergoing a large amplitude vibration.

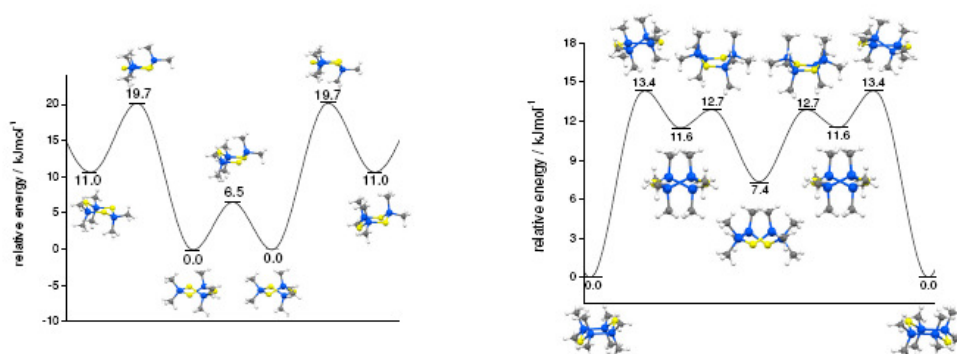
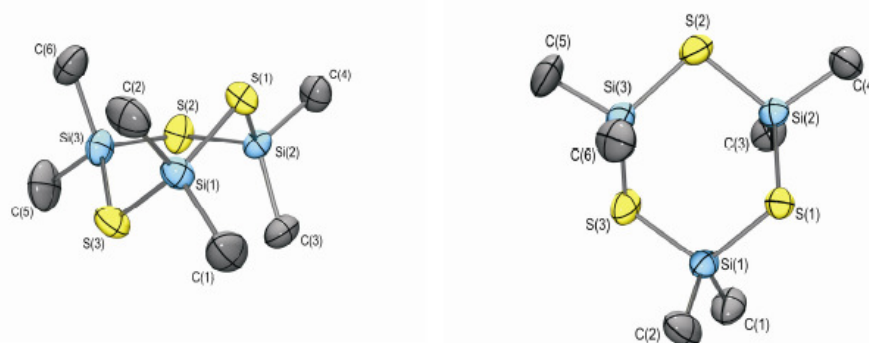


Figure 9: mPW1PW91/6-31+G* energy profiles for ring inversion of **3b** and **4b**.

Molecular structure of 3b: The synthesis of $(\text{SSiMe}_2)_3$ by HCl elimination from Cl_2SiMe_2 and H_2S in the presence of Et_3N has been described in the literature before.¹⁴ The authors obtained **3b** as a colourless oil and were unable to grow crystals, probably due to the presence of small impurities of triethylammonium hydrochloride $[\text{Et}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$. By changing the synthetic procedure (described in the Experimental Part) and avoiding the use of Et_3N , we were able to obtain crystals suitable for X-ray experiments. Crystal data and details of structure refinement are summarized in Table 4 in the Experimental Part.

Two independent molecules of $(\text{SSiMe}_2)_3$ are present in the crystal. One of them is shown with the help of ORTEP plots in Figure 10, which also displays the arrangement in the unit cell. Both independent rings adopt the twist conformation, with torsion angles differing less than 3° between them, as summarized in Table 3. Their molecular symmetries are C_2 to a good approximation. Bond lengths summarized in the caption of Figure 10 are in a range considered normal for silicon-sulfur compounds.



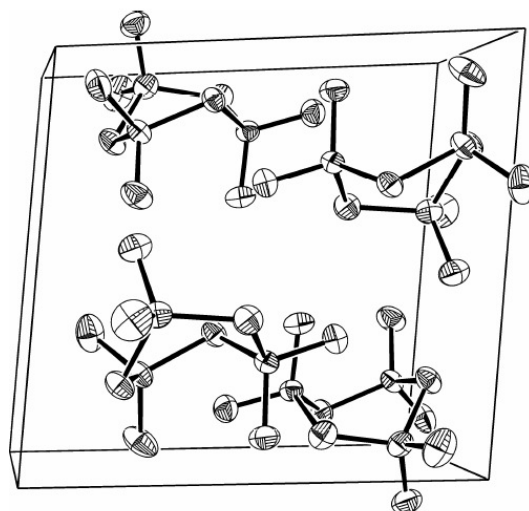


Figure 10: ORTEP plots (50 % probabilities, side view and top view) of the molecular structure of one of the independent $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{S}_3$ molecules and arrangement in the crystal. Important bond lengths [pm] and bond angles [$^\circ$] are: Si1C1: 185.3(4); Si1C2: 185.2(4); Si2C3: 184.8(4); Si2C4: 186.4(4); Si3C5: 184.6(4); Si3C6: 183.9(4); Si1S1: 213.59(15); Si1S3: 213.50(15); Si2S1: 214.04(16); Si2S2: 213.12(18); Si3S2: 213.92(15); Si3S3: 214.62(14); S1Si1S3: 112.43(6); Si1S3Si3: 105.22(5); S3Si3S2: 110.54(6); Si3S2Si2: 104.86(6); S2Si2S1: 113.15(6); Si2S1Si1: 105.54(6).

Table 3: Ring torsion angles [$^\circ$] for the two independent twist conformers of **3b**.

	Twist 1	Twist 2
τ_1 (S1Si1S3Si3)	-34.80(8)	-35.76(7)
τ_2 (Si1S3Si3S2)	75.19(7)	77.18(7)
τ_3 (S3Si3S2Si2)	-37.34(8)	-39.69(7)
τ_4 (Si3S2Si2S1)	-34.18(8)	-32.44(7)
τ_5 (S2Si2S1Si1)	71.33(8)	70.60(7)
τ_6 (Si2S1Si1S3)	-30.12(8)	-30.01(8)

Raman spectroscopy

To support the theoretical results with experimental data, variable temperature Raman spectroscopic experiments with the ring systems **3b** and **4b** were performed. The synthesis of these two rings has been described in the literature, and they possess sufficient thermal stability for these measurements. In contrast, S_6 decomposes above 0°C . As quite high temperatures would be needed to populate the twisted state to a measurable extent, no such experiments were done.

As shown in Table 2 the twist conformer is the global minimum for **3b**. Energetically, it is located 11.0 or 13.7 kJmol^{-1} (DFT and MP2, respectively) below the chair. Based on the quantum chemical calculations, a wavenumber difference of about 4 cm^{-1} is predicted for the ring breathing vibrations of chair and the twist conformer, which is well within the resolving power of our spectrometer. The solid state Raman spectrum of crystalline **3b** is shown in Figure 11, displaying the ring breathing mode as a strong emission line at 418 cm^{-1} without any asymmetry. This is to be expected from the X-ray experiments which show that in the crystal state just the twist conformer is present. In the solution Raman spectra, a second isomer should show up as a shoulder or an asymmetry of the breathing mode, depending on the wavenumber difference. Figure 11 presents the appearance of the mode for room temperature and for 390K , showing no asymmetry at all. Our experience with Raman spectroscopy thus leads us to the presumption that the amount of the chair conformer present in solution must be less than 5% . By use of Boltzman's law and assuming degeneracies of 3 and 4 for chair and twist, a lower limit for the value of the energy difference of 10.5 kJmol^{-1} can be deduced from the Raman spectrum. It is in excellent agreement with the quantum chemical results.

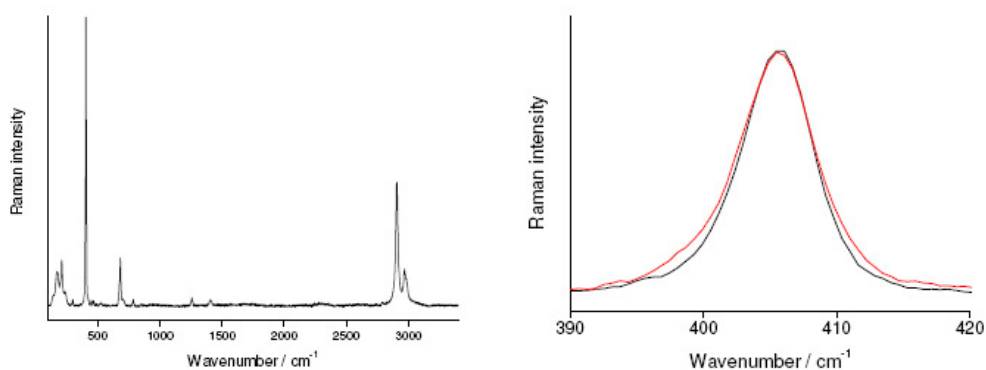


Figure 11: Left: Solid state Raman spectrum of crystalline **3b**, showing the ring breathing mode at 406 cm^{-1} . Right: Appearance of the ring breathing mode of **3b** in THF solution for 300K (black) and 390K (red). No asymmetry could be detected.

Raman spectra of **4b** were measured for the crystalline solid as well as for a solution in THF. Both spectra are displayed in Figure 12. For the crystal which is composed of the chair conformer only¹⁴, the ring breathing mode is observed as a single line at 368 cm^{-1} . In solution, a shoulder at 362 cm^{-1} appears whose intensity varies with temperature. Figure 13 presents the results for three temperatures. Between 300 K and 210 K, the intensity of the shoulder diminishes continually, until at 180 K the compound crystallises and just the single line originating from the chair conformer is present. DFT calculations predict that the ring breathing mode of the twist1 conformer is shifted to lower wavenumbers relative to the chair. If twist2 represents a true minimum geometry, just an averaged Raman signal is expected due to its short lifetime, which is well understood theoretically (vibrational Bloch equations). Based on these results the presence of the twist1 conformer (or of an 'averaged' twist conformer) is responsible for the shoulder detected in solution. The Van't Hoff plot (presented in Figure 13) for the band pair $362/368\text{ cm}^{-1}$ gives a ΔH -value ($\Delta H = H_{\text{twist}} - H_{\text{chair}}$) of 3.4 kJmol^{-1} , which is about half the quantum chemical value of 7.4 kJmol^{-1} (see Table 2). Several causes can be imagined to account for the discrepancy between experiment and theory. In many cases, the accuracy attainable for ΔH with vibrational spectroscopy is limited by several factors, which have been extensively reviewed by Klabeo.¹⁵ For example overtones with intensities that often are enhanced by Fermi resonance might overlap fundamental bands and reduce the accuracy. Moreover, deconvolution of bands which are not clearly separated cannot be performed in a unique way. And third, calculated values for the relative energies depend on the method chosen. As seen from Table 2, values obtained with DFT and MP2 can vary by as much as 5 - 6 kJmol^{-1} .

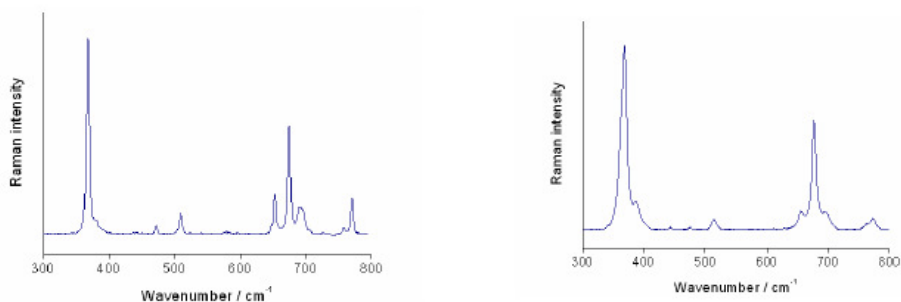


Figure 12: Raman spectrum of **4b** in the wavenumber range 300 – 800 cm^{-1} . Left: crystalline state, right: solution in THF.

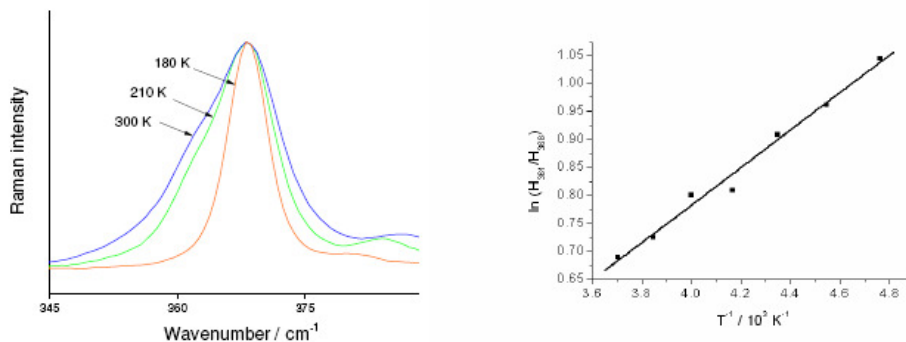


Figure 12: Left: appearance of the ring breathing mode of **4b** for different temperatures. At 180K, the compound has crystallized and the signal of the twisted conformer remains; Right: Van't Hoff plot for the band pair 362/368 cm^{-1} of **4b**. Band heights H obtained by deconvolution using Loretz-shaped bands have been used.

Conclusions

With the help of quantum chemical calculations including NBO analyses we have shown that energy differences between the stable chair and twist conformers of six-membered silicon-sulfur rings $(\text{SiH}_2)_m\text{S}_{6-m}$ with $m = 0 - 6$ decrease almost linearly with the number n of sulfur atoms which are not bonded to at least a silicon atom, as shown in Figure 13. The difference decreases from about 50 kJmol^{-1} for cyclohexasulfur ($n = 6$, here it is the chair-boat energy

difference as twist is a transition state) to values of about -1 to 5 kJmol⁻¹ for rings with m = 0, such as S(SiH₂)₅ or S(SiH₂SiH₂)₂S. Structural isomers, for instance 1, 2, 4, 5-tetrasulfa-, 1, 2, 3, 5-tetrasulfa and 1, 2, 3, 4-tetrasulfadisilacyclohexanes (n = 0, 1 and 2, respectively) fit smoothly into the scheme. Thus, rings with m = 0 behave very differently from cyclohexane because twisted conformers are present even at low temperatures, which is not the case for C₆H₁₂.

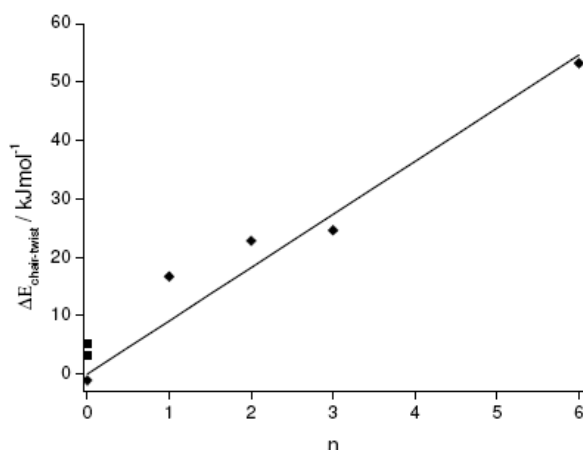


Figure 13: Chair-twist energy difference $E_{\text{chair}} - E_{\text{twist}}$ of six-membered silicon-sulfur rings as a function of the number n of S-atoms which are not bonded to at least a silicon atom.

As predicted by quantum chemical calculations, methylated rings (SiMe₂)_mS_{6-m} behave very similarly, which we corroborated experimentally employing variable temperature vibrational Raman spectroscopy. At ambient temperature, (SSiMe₂)₃ is monokonformational because the chair is higher in energy than twist by at least 10.5 kJmol⁻¹. S(SiH₂SiH₂)₂S displays a chair-twist conformer equilibrium with a chair-twist energy difference of 3.5 kJmol⁻¹.

Experimental Part

General: All syntheses were carried out under an inert atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. All used solvents were dried with Al₂O₃ using a column purification system from Innovative Technology. Starting materials such as elemental sulfur, 1 M Li[BEt₃H] in THF (Super Hydride) and Me₂SiCl₂ were commercially available. SiClMe₂SiClMe₂ was prepared as described in the literature.¹⁶

^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectra were recorded as solutions in C_6D_6 on a INOVA 300 spectrometer (299.953 MHz for ^1H , 59.592 MHz for ^{29}Si , 75.430 MHz for ^{13}C) or as pure liquids using a D_2O capillaries as external lock. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra were recorded with standard INEPT pulse sequences. All shifts are referenced against TMS.

Synthesis: $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$ (**3b**): 53.6 ml (53.6 mmol) of $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ dissolved THF was added dropwise to a suspension of 0.86 g sulfur (26.8 mmol) in 200 ml of THF at 0°C . The reaction mixture was then allowed to come to room temperature, and was stirred vigorously for further 30 min. After cooling the reaction mixture again to 0°C , 5.00 g (26.7 mmol) of 1, 2-dichlorotetramethyldisilane was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for two 2 days. THF was then replaced by n-pentane, and the salts were removed by filtration. At -30°C , the product precipitated from pentane in the form of colourless crystals (5 g, 79%) with a quality suitable for X-ray diffraction experiments.

$(\text{SiMe}_2\text{S})_3$ (**4b**): 46.5 ml of a 0.1 m THF solution of $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ (46.5 mmol) was added dropwise to a suspension of 0.75 g sulfur (23.4 mmol) in 200 ml THF at 0°C . The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and was stirred for further 30 min. 3.00 g (23.3 mmol) of dichlorotetramethylsilane was then added at a temperature of 0°C , and the reaction mixture was stirred for further 24h at room temperature. THF was then removed by evaporation in vacuo. The residue was then dissolved in n-pentane and the insoluble salts were removed by filtration. The solvent was again removed by evaporation i. v., giving 4.5 g (72%) of **4b** in the form of a colourless oil. For further purification, the oily residue was fractionated by a Kugelrohr distillation. From the oil, crystals of **4b** suitable for x-ray diffraction slowly precipitated.

Raman Spectroscopy: Raman spectra were recorded with a Jobin Yvon T64000 spectrometer with a triple monochromator and a CCD camera. Spectra were recorded in the subtractive mode with a resolution of 3 cm^{-1} . The samples were filled into 1 mm capillary glass tubes and irradiated by the green 532 nm line of a frequency doubled Nd-YAG Laser (Coherent, DPSS Model 532-20, 10 mW). The samples were measured as pure compounds and in solutions in various solvents such as toluene or THF. A continuous flow cryostat (Oxford instruments OptistatCFTM) based on liquid nitrogen for cooling was used for the low temperature measurements.

The vant't Hoff relation in the form

$$\ln(A_1/A_2) = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \text{constant}$$

was used for extracting enthalpy differences from the temperature dependent Raman measurements. Here, A_1 and A_2 signify heights or areas of bands belonging to the chair or the twist conformer. Assuming that the ratio of the Raman scattering coefficients α_{ax} and α_{eq} , which is included in the constant, and ΔH and ΔS are independent of temperature, a linear relation is obtained by plotting the logarithm of the intensity ratio against the inverse temperature.

Quantum Chemical Calculations: Geometry optimizations for $(SiH_2)_nS_{6-n}$ and $(SiMe_2)_nS_{6-n}$, where $n = 0$ to 6 , were initiated using the previously determined structures of S_6 as starting point. All geometry optimizations and minimum energy calculations were performed using Gaussian03 package at the DFT and MPP2 level of theory.¹⁷ For all DFT calculations mPW1PW91 was used with the basis set 6-31+G*. The same set was used for the MP2 calculations. For selected states, DFT/mPW1PW91 calculations with the 6-311+G* basis set were performed to check for any basis set dependences of the results. They turned out to be negligible. Relative energies were zero-point vibrational energy corrected. Minima possess all real frequencies, while transition structures have one single imaginary frequency. No symmetry restraints were used.

Boat transition structures as well as twist minima known from carbon-analogue ring systems and not found in silicon based rings were checked additionally by a screening process changing the angle of the four atoms acquiring the plane. As an example in 1,4-boat the angle C1-C2-C3-C4 is changed in 2° steps, starting at 0° , whereas the two sulfur atoms are out of plane.

Crystal Structure Determination: Crystals suitable for X-ray structural analyses were immersed in inert oil under a nitrogen atmosphere, selected and mounted on the tip of a glass fibre. Diffraction data were collected at 100 K on a Bruker D8 Kappa diffractometer equipped with a SMART APEX II CCD detector with Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) radiation.

Data were integrated with SAINT¹⁸ and empirical methods as implemented in SADABS¹⁹ were used to correct for absorption effects. Structures were solved with direct methods using SHELXS-97. SHELXL-97 was used for refinement against all data by full-matrix least-squares methods on F^2 .²⁰ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms of compounds 1 and 2 were refined isotropically on calculated positions using the riding model implemented in SHELXL-97.

Crystallographic data for the structure of **3b** are summarized in Table XX and have also been

deposited with the Cambridge Crystallographic Data centre as supplementary publication no. CCDC-868946. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.; Fax +44 1223 336033; E-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk).

TableXX. Crystal data and structure refinement for **3b**.

Empirical formula	C ₆ H ₁₈ S ₃ Si ₃	
Formula weight	270.65	
Temperature	230(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.813(3) Å	α = 96.244(10)°.
	b = 12.204(6) Å	β = 104.459(10)°.
	c = 12.852(6) Å	γ = 90.602(14)°.
Volume	1480.4(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.214 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.704 mm ⁻¹	
F(000)	576	
Crystal size	1.58 x 0.28 x 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	1.65 to 26.00°.	
Index ranges	-12<=h<=10, -15<=k<=15, -15<=l<=15	
Reflections collected	26600	
Independent reflections	5795 [R(int) = 0.0297]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.8272 and 0.4025	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5795 / 0 / 229	
Goodness-of-fit on F ²	1.135	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.1072	
R indices (all data)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1139	
Largest diff. peak and hole	0.341 and -0.274 e.Å ⁻³	

Acknowledgement

The authors thank the 'Fonds zu Förderung der wissenschaftlichen Forschung, FWF', Vienna, for financial support of project P21272-N19.

References

-
- ¹ S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler, F. Höfler, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111,715; F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9, 723.
- ² Data for C₆H₁₂ were taken from: E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley, N. Y. **1994**.
- Ab initio results for Si₆H₁₂ and Ge₆H₁₂ can be found in: M. K. Leong, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6961 and M. Hölbling, M. Flock, J. Baumgartner, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4952. Preliminary DFT/XXX quantum chemical calculations for Sn₆H₁₂ and Pb₆H₁₂ employing XXX pseudopotentials have been performed by the authors, see Experimental Part.
- ³ Preliminary calculations for the group V rings and also for Se₆ and Te₆ have been performed by the authors.
- ⁴ See for instance: J. Cioslowski, A. Szarecka, D. Moncrieff, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 501.
- ⁵ S. Tomoda, M. Shimoda, M. Sanami, Y. Takeuchi, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1304.
- ⁶ T. K. Brunck, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1700.
- ⁷ A. E. Reed, F. Weinhold, *Isr. J. Chem.* **1991**, 13, 277.
- ⁸ Barriers for H₂S₄ are reported in: R. S. Laitinen, T. A. Pakkanen, *J. Mol. Struct.* **1984**, 108, 263. For H₁₀Si₄: R. Zink, G. Tekautz, A. Kleewein, K. Hassler, *ChemPhysChem* **2001**, 6, 377.
- ⁹ Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 305.
- ¹⁰ S. Urban, E. Herbst, P. Mittler, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, 137, 327.
- ¹¹ F. Feher, *J. Lex, Z. anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 103.
- ¹² We use the terms sofa and half chair also for transition structures with minor deviations from the ideal geometries which have five atoms or four consecutive atoms in a plane (sofa and half-chair, respectively)
- ¹³ G. Tekautz, A. Binter, K. Hassler, M. Flock, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 421.
- ¹⁴ U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 23.
- ¹⁵ P. Klaboe, *Vib. Spectrosc.* **1995**, 9, 3.
- ¹⁶ R. Lehnert, M. Höppner, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 209.
- ¹⁷ Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ¹⁸ SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2000**.
- ¹⁹ Sheldrick, G. M. SADABS: Program for Performing Absorption Corrections to Single-Crystal X-ray Diffraction Patterns; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2002**.
- ²⁰ Sheldrick, G. M. SHELXTL: Suite of Programs for Crystal Structure Analysis, Incorporating Structure Solution (XS), Least-Squares Refinement (XL), and Graphics (XP); University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2001**.

2.2.3 (GeMe₂S)₃

In der Verbindung (SiMe₂S)₃ ist das Twist Konformer mit ~11 kJmol⁻¹ stabiler als die Sesselform zeigt. DFT-Rechnungen haben ergeben, dass in (SiH₂S)₃ jedoch der Sessel energetisch günstiger ist. Diese ungewöhnliche Bevorzugung der Twistform durch Austausch der Substituenten von Wasserstoff mit Methyl-Gruppen veranlasste uns zu der Synthese und Charakterisierung der Verbindung (GeMe₂S)₃, deren Ergebnisse dem folgenden Manuskript, welches in der Fachzeitschrift „Journal of Molecular Structure“ eingereicht wurde, zusammengefasst sind.

Molecular Structure of 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trigerma-trisulfacyclohexane. Evidence for Twist Conformation in Solution.

Thomas Kern, Roland Fischer, Michaela Flock, Karl Hassler

Institute of Inorganic Chemistry, University of Technology, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz,
Austria

Abstract

Introduction

Conformational effects in heteroatom-substituted six-membered rings have been the topic of intense investigations, and still are. In particular, systems with second and third row heteroatoms such as oxygen, nitrogen, silicon and sulfur have been the subject of most studies.¹ Rings with fourth or fifth row heteroelements such as Ge, Sn, As, Sb, Se and Te constitute rare exceptions, showing unexpected behaviour in some cases. For instance, 2,2,5,5-tetramethyl-1,3-diselena-2-germacyclohexane has been shown to exist as a C_2 -symmetric twist conformer in solution, with an experimental barrier of 32.4 kJmol⁻¹ separating the two enantiotopic conformers.² The barrier is much larger than calculated for the interconversion between the twist conformations of cyclohexane (about 4 - 6 kJmol⁻¹), despite the presence of three fourth-row elements in the ring.³ Moreover, the non-germanium analogue 1,3-diselenacyclohexane adopts a pure chair conformation in solution at 178 K, as was shown by ¹H-NMR experiments.⁴

Simple chemical intuition suggests that by introducing third and fourth row heteroatoms such as sulphur and germanium into the cyclohexane system energy differences between conformers and barriers separating them should diminish due to a decrease of the forces required when stretching bonds or widening bond angles. For instance, CC, SiC and SiSi stretching force constants in the series C(CH₃)₄, Si(CH₃)₄, and Si(SiH₃)₄, are reported as 440, 297 and 150 Nm⁻¹ respectively, as derived from spectroscopic studies.⁵ Consequently, the chair/twist energy difference in the rings C₆H₁₂, Si₆H₁₂ and Ge₆H₁₂ drops from about 26 kJmol⁻¹ to 8 and finally 6 kJmol⁻¹, as derived from ab initio calculations. Barriers for the chair to chair interconversion are 45, 15 and 10 kJmol⁻¹, respectively.^{3,6,7}

Surprisingly, the conformational properties of cyclohexasulfur S_6 differ considerably from the group IV rings mentioned above. The twist conformer lies about 50 – 55 kJmol^{-1} above the global minimum which is the chair, and the ring inversion barrier is 125 kJmol^{-1} .⁸ The barrier thus is larger than the barrier of cyclohexane itself by a factor of about three, despite the fact that S_6 represents a ring composed of third row atoms. These large energies can be rationalized for in the natural bond orbital (NBO) approach which was developed by Weinhold.^{9, 10} In a recent publication, we reported second order lone pair/antibond interaction energies for the model compounds HS-S-S-SH and HS-SiH₂-S-SiH₃.¹¹ The calculations showed that the p-type lone pairs of the two central S-atoms of H₂S₄ strongly delocalise into SS antibonding orbitals with interaction energies of about 35 kJmol^{-1} , provided the lone pair and the antibonding orbital are in an antiperiplanar arrangement (dihedral angle $\pm 180^\circ$). As the interaction energies between SS bonding and SS antibonding orbitals are much smaller (only about 5 kJmol^{-1}), the large SSSS torsion barrier in tetrasulfane and the large relative energies of S_6 stem from negative hyperconjugation almost exclusively. In HS-SiH₂-S-SiH₃ the sulfur lone pair delocalises with about equal strength (27 – 32 kJmol^{-1}) into a SS and two SiH antibonding orbitals. Because these interactions are out of phase by about 120° and because bond/antibond interactions are much smaller (about 5 kJmol^{-1}), much smaller barriers and smaller relative conformer energies are found in (SiH₂S)₃.

In the present publication we report on the conformational properties of the six-membered rings (GeH₂S)₃ and (GeMe₂S)₃ which both are composed of three third and three fourth row atoms. One goal of the investigation was to find out whether the substitution of silicon by germanium in (SiH₂S)₃ and (SiMe₂S)₃ would decrease or increase relative conformer energies.

Results and Discussion

1, 3, 5-Trigermatrisulfacyclohexane (GeH₂S)₃:

Based on the results of the investigations on the silicon analogue compounds a related behaviour is assumed for germanium-sulfur-ring systems. As a consequence NBO calculations are performed on the model compound HS-GeH₂-S-GeH₃. Compared to HS-S-S-SH, and equal to HS-SiH₂-S-SiH₃ the sulfur lone pairs have the possibility to donate into $\sigma^*\text{GeS}$ and two $\sigma^*\text{GeH}$ orbitals. Figure 1 presents the vicinal bonding-antibonding and lone-

pair antibonding interactions as a function of the dihedral angle θ between the two orbitals. All interactions based on Rydberg orbitals are not discussed, because their dependence on the dihedral angle is very weak. The $\sigma\text{GeS} \rightarrow \sigma^*\text{GeS}$ and $\sigma\text{GeS} \rightarrow \sigma^*\text{GeH}$ interactions have their largest contribution of $\sim 5 - 10 \text{ kJmol}^{-1}$ for antiperiplanar orbitals (dihedral angle 180°) and nearly vanish for a dihedral angle of 70° . Due to its spherical geometry the s-type lone pair orbital (62.26% s and 36.71% p) has no noticeable interaction with vicinal antibonding orbitals, which is not true for the p-type lone pair (99.6 % p). It delocalises into the $\sigma^*\text{GeS}$ as well as two $\sigma^*\text{GeH}$ antibonding orbitals with a contribution up to $\sim 40 \text{ kJmol}^{-1}$ as shown in Figure 1. Because these three interactions are out of phase by 120° , smaller barriers than in S_6 are expected. These interactions do not differ much from those of the silicon-sulfur model compound $\text{HS-SiH}_2\text{-S-SiH}_3$ mentioned earlier. Therefore, values for relative conformer energies and barriers of $(\text{SGeH}_2)_3$ and $(\text{SGeMe}_2)_3$ should bear a close resemblance to those found for $(\text{SSiH}_2)_3$ and $(\text{SSiMe}_2)_3$. Despite the substitution of three third row atoms (Si) by fourth row germanium atoms, increased flexibility of the rings expressed as the difference of chair/twist conformer energies is not expected.

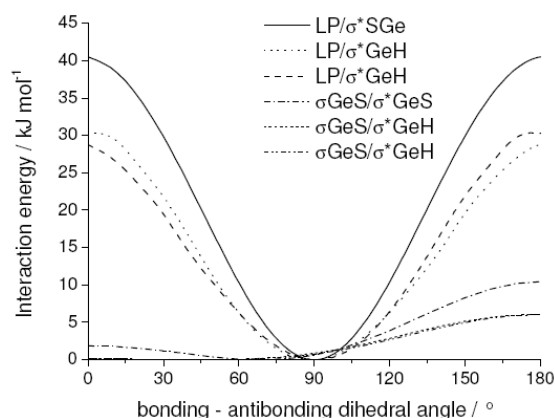


Figure 1: Calculated bonding-antibonding and lone pair-antibonding interaction energies in $\text{HS-GeH}_2\text{-S-GeH}_3$

As shown in Table 1 the most stable conformer of $(\text{GeH}_2\text{S})_3$ is the chair, and its energy is 1.1 kJmol^{-1} below the twist form with a barrier for ring inversion of 23.4 kJmol^{-1} . The complete energy profile for ring inversion is presented in Figure 4. DFT/mPW1PW91 calculations for the isostructural ring systems $(\text{CH}_2\text{S})_3$, and $(\text{SnH}_2\text{S})_3$ which are included in Table 1 indeed show very similar chair-twist energy differences for $(\text{SiH}_2\text{S})_3$, $(\text{GeH}_2\text{S})_3$ and $(\text{SnH}_2\text{S})_3$. With an energy difference of 14.3 kJmol^{-1} and a barrier which is doubled in height the carbon ring

is much stiffer, which would be expected from chemical intuition. It should be pointed out that the values quoted in Table 1 certainly will change somewhat if other basis sets and methods (for instance MP2) were used. For instance, variations of relative energies of about $\pm 3 - 6 \text{ kJmol}^{-1}$ between DFT/mPW1PW91 and MP2 results have been verified for silicon-sulfur rings, employing the 6-31+G* basis set.

Table 1: Predicted DFT/mPW1PW91 relative zero-point corrected energies (kJmol^{-1}) of the chair and twist minimum geometries and transition states for the rings $(\text{XH}_2\text{S})_3$ with X = C, Si, Ge and Sn

molecule	chair	twist	barrier (sofa/halfchair)
$(\text{CH}_2\text{S})_3$	0.0	14.3	46.7
$(\text{SiH}_2\text{S})_3$	0.0	3.0	25.5
$(\text{GeH}_2\text{S})_3$	0.0	1.1	23.4
$(\text{SnH}_2\text{S})_3$	3.0	0.0	-

Hexamethyl-1, 3, 5-trigermatrisulfacyclohexane (GeMe_2S)₃:

X-ray Diffraction: $(\text{GeMe}_2\text{S})_3$ crystallizes in the space group Pn, the unit cell containing eight molecules consisting of four independent pairs as shown in Figure 2. As expected, variations of the GeS bond lengths in a selected ring and between the four independent pairs are small, the smallest and largest values being 221.3 and 224.0 pm, respectively. This compares well with GeS distances published in the literature, for instance for $(\text{Ph}_2\text{GeS})_3$.¹²

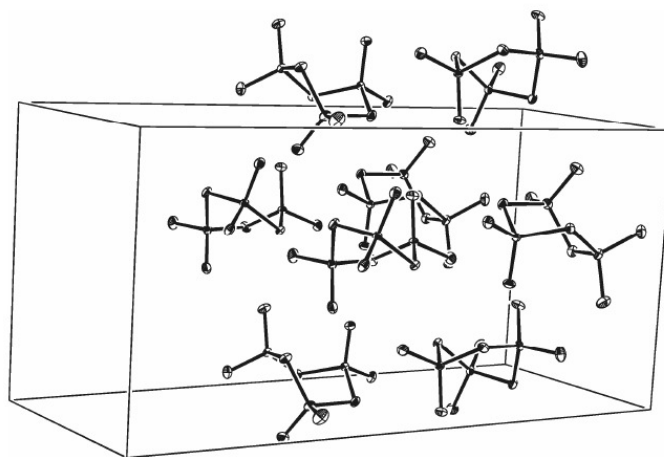


Figure 2: Arrangement of the four independent pairs of $\text{Me}_6\text{Ge}_3\text{S}_3$ molecules in the unit cell.

Figure 3 presents an ORTEP plot of one of the independent rings, together with selected atom distances, bond angles and torsion angles. All rings in the crystal adopt a twist conformation with only approximate C_2 symmetry as shown by the ring torsion angles which are presented in Table 2. Further details of the structure can be obtained from the Cambridge Crystallographic Data Centre (see experimental part).

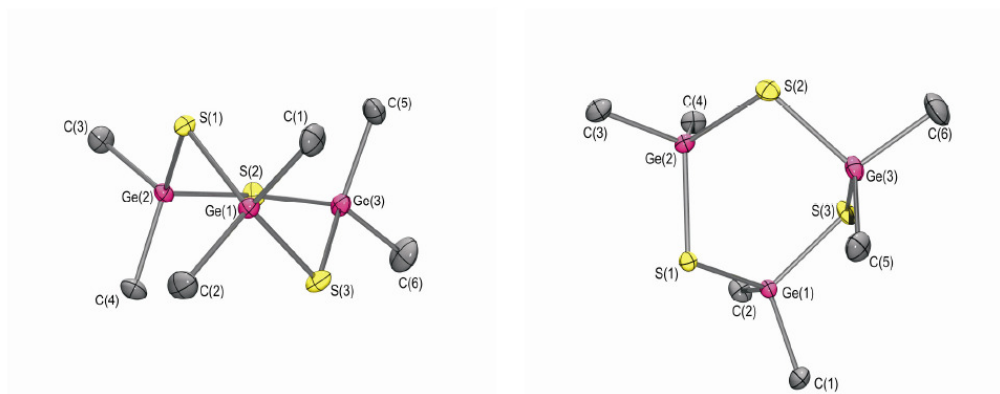


Figure 3: ORTEP plot (side view and top view) of one of the four independent $\text{Me}_6\text{Ge}_3\text{S}_3$ molecules. Selected bond lengths [pm] and bond angles [$^\circ$] are: Ge1S1: 221.33(7); S1Ge2: 224.03(7); Ge2S2: 223.64(8); S2Ge3: 221.97(9); Ge3S3: 223.54(7); S3Ge1: 223.40(8); Ge1S1Ge2: 101.98(3); S1Ge2S2: 108.33(3); Ge2S2Ge3: 103.62(3); S2Ge3S3: 112.05(3); Ge3S3Ge1: 104.90(3); S3Ge1S1: 111.72(3); C1ge1C2: 111.13(14); C3Ge2C4: 113.69(13);

C5Ge3C6: 112.46(15); S3Ge1S1Ge2: 39.94(4); Ge1S1Ge2S2: -81.69(3); S1Ge2S2Ge3: 40.47(4); Ge2S2Ge3S3: 34.19(4); S2Ge3S3Ge1: -72.18(4); Ge3S3Ge1S1: 27.72(4).

Table 2: S-Ge-S-Ge torsion angles $\tau_1 - \tau_6$, [$^\circ$] for the four independent Ge₃S₃-rings **1** – **4** in the unit cell of (GeMe₂S)₃.

torsion angle	1	2	3	4
τ_1	39.94(4)	39.14(4)	39.29(4)	38.34(4)
τ_2	-81.69(4)	-79.36(4)	-78.05(4)	-78.67(4)
τ_3	40.47(4)	38.25(4)	35.03(4)	35.85(4)
τ_4	34.19(4)	35.80(4)	32.33(4)	32.32(4)
τ_5	-72.18(4)	-72.44(4)	-74.53(4)	-76.18(4)
τ_6	27.72(4)	27.86(4)	34.99(4)	36.81(4)

Quantum chemical calculations: Table 3 shows the relative zero-point corrected energies of the minimum geometries for chair and twist. Boat transition states represent the energy barrier for the twist to twist interconversion, whereas the chair to twist interconversion proceeds via a half-chair ((GeH₂S)₃) or sofa transition state ((GeMe₂S)₃). The calculations predict the chair as the most stable conformer in (GeH₂S)₃, whereas the twist form is favoured in (GeMe₂S)₃. Calculated values for the chair-twist energy differences $\Delta E_{\text{twist-chair}}$ differ marginally from those calculated for the silicon rings (SiH₂S)₃ and (SiMe₂S)₃, which is also the case for the transition states.

Table 3: Predicted DFT/mPW1PW91 relative zero-point corrected energies (kJmol⁻¹) for minimum geometries and transition states of (GeH₂S)₃ and (GeMe₂S)₃.

	minimum geometries		transition states	
	chair	twist	boat	sofa/halfchair
(GeH ₂ S) ₃	0.0	1.1	4.6	23.4
(GeMe ₂ S) ₃	12.1	0.0	5.9	19.9

To find the energy profiles for the chair-to-chair interconversion IRC calculations have been performed starting at a transition structure, because a saddle point does not necessarily

guarantee that it is a transition structure involved in the conformational interconversion. Both profiles are presented in Figure 4.

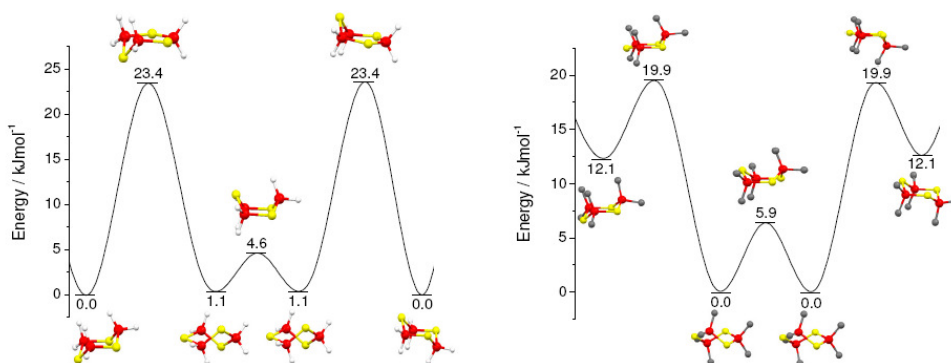


Figure 4: DFT/mPW1PW91 energy profiles for the chair-to-chair interconversion of (GeH₂S)₃ (left) and (GeMe₂S)₃ (right).

Raman Spectroscopy: In the solid state Raman spectrum of (GeMe₂S)₃ shown in Figure 5 the ring breathing mode of the twist conformer is observed as a strong and symmetric emission line at 353 cm⁻¹ because no other conformer is present in the crystal. In the solution Raman spectrum which is also presented in Figure 5, the simultaneous presence of the chair conformer should show up as an additional Raman line, which could also be a shoulder to the 353 cm⁻¹ line of the twist form, depending on the wavenumber difference. Calculated wavenumbers for the ring breathing modes of twist and chair are 356 and 354 cm⁻¹, respectively. Moreover, each conformer is predicted to possess a low intensity line at 375 cm⁻¹ (twist) and 370 cm⁻¹ (chair). The line overlapping the base of the 353 cm⁻¹ band is clearly visible in the room temperature spectrum of the solid and also in solution.

Figure 6 displays the ring breathing mode at 295 K as well as at 390 K showing that even at higher temperatures no change of the band envelope could be detected. Therefore, we estimate the amount of the chair conformer present in solution much less than ≈5%, otherwise we would have detected it. Assuming a degeneracy of 4 for the twist and 3 for the chair conformer the use of Boltzmann's law predicts a lower limit for the value of the chair-twist energy difference of ≈10.5 kJmol⁻¹, quite consistent with the results of the DFT calculations. Thus, (GeMe₂S)₃ adopts the twist geometry in solution also.

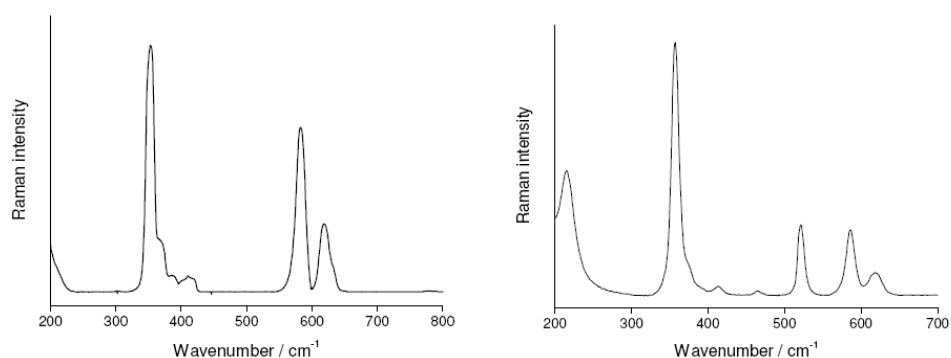


Figure 5: Raman spectrum of $(\text{GeMe}_2\text{S})_3$ in the range of 200 – 800 cm^{-1} . Left: crystalline state, right: solution in toluene. The 530 cm^{-1} emission is from the solvent.

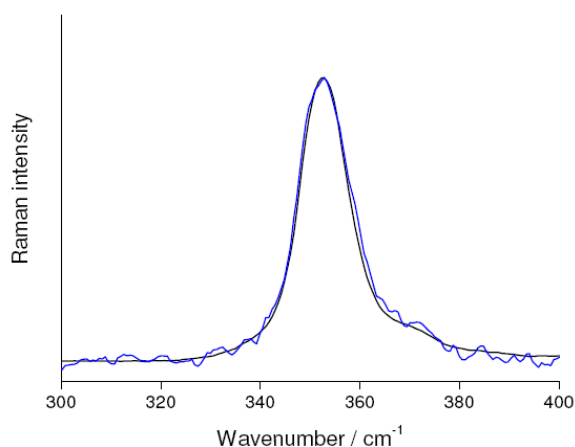


Figure 6: Appearance of the ring breathing mode of $(\text{GeMe}_2\text{S})_3$ for 295 K and 390 K

Conclusions

By combining quantum chemical DFT calculations with X-ray crystallography and variable temperature vibrational Raman spectroscopy we have shown that the six-membered ring $(\text{GeMe}_2\text{S})_3$ composed of third and fourth row elements sulphur and germanium adopts the twist conformation in the solid state as well as in solution. Up to a temperature of 390K (117°C), no Raman bands of the chair conformer could be detected in solution, from which a lower boundary value for the twist/chair energy difference of about 10.5 kJmol^{-1} is derived.

Moreover, the quantum chemical calculations for $(\text{GeH}_2\text{S})_3$ and $(\text{GeMe}_2\text{S})_3$ predict that relative energies of conformers and transition states are not much different from those found for the silicon sulfur rings $(\text{SiH}_2\text{S})_3$ and $(\text{SiMe}_2\text{S})_3$.

Experimental

General: All syntheses were carried out under an inert atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Used solvents were dried using a column purification system from Innovative Technology (desiccant Al_2O_3).

NMR spectra were recorded in C_6D_6 as solvent on an INOVA 300 spectrometer (299.953 MHz for ^1H , 75.430 MHz for ^{13}C). For $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra standard INEPT pulse sequences were used. All shifts are referenced against TMS.

The starting materials such as elemental sulfur, 1 M $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in THF (Super Hydride) and Me_2GeCl_2 were commercially available and were used without further purification.

Synthesis: In the literature, the synthesis of $\text{Me}_6\text{Ge}_3\text{S}_3$ from Me_2GeCl_2 and $\text{H}_2\text{S}/\text{NEt}_3$ has been described before. However, the authors were unable to obtain crystals from the colourless oil they isolated, presumably due to the presence of small impurities of triethylammonium chloride $[\text{HNEt}_3]^+[\text{Cl}]^-$.¹³ We therefore synthesized the compound from Li_2S and Me_2GeCl_2 , thereby avoiding the formation of ammonium salts. Li_2S was generated in situ from S_8 employing $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ as reducing agent.

$(\text{GeMe}_2\text{S})_3$: 57.6 ml (57.6 mmol) of $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ dissolved in THF was added dropwise to a suspension of 0.92 g of sulfur (28.7 mmol) in 200 ml THF at 0°C . The reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature. After cooling the solution again to 0°C , 5.00 g of dichlorodimethylgermane (28.7 mmol) was added dropwise. After stirring the reaction mixture for two days at room temperature, THF was removed by evaporation i. v. and replaced by pentane. Salts were then removed by filtration. The product crystallized from pentane at -30°C as colourless crystals 8.6 g (74%) with a quality sufficient for X-ray diffraction experiments.

Raman Spectroscopy: Measurements were carried out with a Jobin Yvon T64000 spectrometer equipped with a triple monochromator and a CCD camera. All spectra were recorded in the subtractive mode with a resolution of 3 cm^{-1} . Samples were filled into

capillary glass tubes with a diameter of 1 mm and were measured as crystalline solids and dissolved in THf or toluene. For irradiation the green 532 nm line of a frequency doubled Nd-YAG Laser (Coherent, DPSS Model 532-20, 10 mW) was used. For low temperature measurements a continuous flow cryostat (Oxford instruments OptistatCFTM) based on liquid nitrogen for cooling was used.

Quantum Chemical Calculations: Geometry optimizations as well as minimum energy calculations were performed using the Gaussian03 package at the DFT level of theory¹⁴. All calculations were carried out using the rMPW1PW91 functional¹⁵. For the ring optimisation, the rotation of the Ge-S-model compound, and the calculation of IR- and Raman frequencies aug-cc-pVTZ-PP basis set was used for Ge and aug-cc-pVTZ for C, H. Vibrational frequency calculations were performed in order to determine the nature of stationary points. Minima possess all real frequencies while transition structures have one single imaginary frequency. No symmetry restraints were used.

X-Ray diffraction: Crystals suitable for X-ray structural analyses were immersed in inert oil under a nitrogen atmosphere, selected and mounted on the tip of a glass fibre. Diffraction data were collected at 100 K on a Bruker D8 Kappa diffractometer equipped with a SMART APEX II CCD detector with Mo K α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) radiation.

Data were integrated with SAINT¹⁶ and empirical methods as implemented in SADABS¹⁷ were used to correct for absorption effects. Structures were solved with direct methods using SHELXS-97. SHELXL-97 was used for refinement against all data by full-matrix least-squares methods on F^2 .¹⁸ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were refined isotropically on calculated positions using the riding model implemented in SHELXL-97. Crystal data and data for structure refinement are given in Table 4. The files CCDC-XXXXX contain all the supplementary crystallographic data not presented in this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.; fax +44 1223 336033; e-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Table 4. Crystal data and structure refinement for Me₆Ge₃S₃.

Empirical formula	C6 H18 Ge3 S3
-------------------	---------------

Formula weight	404.15	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Pn	
Unit cell dimensions	a = 9.8304(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 12.2711(8) Å	$\beta = 95.696(2)^\circ$.
	c = 24.7420(16) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2969.9(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.808 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.415 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.67 x 0.58 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	2.32 to 32.00°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -18<=k<=16, -36<=l<=36	
Reflections collected	122945	
Independent reflections	19041 [R(int) = 0.0476]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.5309 and 0.0984	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19041 / 2 / 458	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0571	
R indices (all data)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0595	
Absolute structure parameter	0.441(4)	
Largest diff. peak and hole	0.987 and -0.627 e.Å ⁻³	

Acknowledgement

The authors thank the ‘Fonds zu Förderung der wissenschaftlichen Forschung, FWF’, Vienna, for financial support of project P21272-N19.

References

¹ For a recent review see: E. Kleinpeter, Conformational Analysis of Saturated Heterocyclic Six-Membered Rings in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 86 (2004) 41.

-
- ² S. Tomoda, M. Shimoda, M. Sanami, Y. Takeuchi, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 18 (1989) 1304.
- ³ E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- ⁴ A. Geens, G. Swaelens, M. Anteunis, *Chem. Commun.* 1969, 439.
- ⁵ S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler, F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 715; F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 723.
- ⁶ M. K. Leong, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6961.
- ⁷ M. Hölbling, M. Flock, J. Baumgartner, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* 31 (2007) 4952.
- ⁸ See for instance: J. Cioslowski, A. Szarecka, D. Moncrieff, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 501.
- ⁹ T. K. Brunck, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1700.
- ¹⁰ A. E. Reed, F. Weinhold, *Isr. J. Chem.*, 13 (1991) 277.
- ¹¹ T. Kern, R. Fischer, M. Flock, K. Hassler, in preparation.
- ¹² I. S. Nizamov, G. G. Sergeenko, I. D. Nizamov, Y. E. Popovich, R. N. Khaibullin, L. A. Al'metkina, B. E. Abalonin, E. S. Batyeva, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, *Heteroat. Chem.*, 15 (2004) 225.
- ¹³ U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, 627 (2001) 23.
- ¹⁴ Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- ¹⁵ C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 664; J. P. Perdew, K. Burke, Y. Yang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- ¹⁶ SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2000.
- ¹⁷ Sheldrick, G. M. SADABS: Program for Performing Absorption Corrections to Single-Crystal X-ray Diffraction Patterns; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2002.
- ¹⁸ Sheldrick, G. M. SHELXTL: Suite of Programs for Crystal Structure Analysis, Incorporating Structure Solution (XS), Least-Squares Refinement (XL), and Graphics (XP); University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2001

3 Bicyclohexasilanyl, Bis(Undecamethylcyclohexasilanyl) und Bi(silacyclohexyl)

3.1 Einleitung

Um die verschiedenen Konformere von bicyclischen Sechsringen zu veranschaulichen, wird Bicyclohexyl, $C_6H_{11}-C_6H_{11}$, als einfachster und am besten untersuchter Vertreter, herangezogen [3]. Beide Ringe nehmen in diesem Molekül die Sesselform ein und da ein Ring ein sperriger Substituent des anderen ist, wird die äquatoriale Position zueinander bevorzugt. Weiters ist noch eine Drehung um die ringverknüpfende C-C-Bindung möglich, die sowohl anti ($\sim 180^\circ$), als auch gauche ($\sim 70^\circ$) Minima aufweist [23].

Diese Möglichkeiten ergeben in Kombination 6 verschiedene Konformere. Dabei wird das Sessel-Twist-Gleichgewicht, das beim Cyclohexan mit einer Barriere von 45 kJmol^{-1} und einem Energieunterschied von $\sim 23 \text{ kJmol}^{-1}$ vernachlässigbar ist, nicht berücksichtigt. Die Gasphasenelektronenbeugung des Bicyclohexyls ergibt bei Raumtemperatur zwei Konformere. Es handelt sich dabei um die anti und gauche Isomeren in denen beide Ringe zueinander äquatorial stehen. Das Verhältnis der beiden beträgt 52.6/47.4, wobei das anti Konformer das stabilere der beiden ist.

Vergleicht man Bicyclohexyl nun mit Bicyclohexasilanyl, $Si_6H_{11}-Si_6H_{11}$, oder Bicyclohexagermanyl, $Ge_6H_{11}-Ge_6H_{11}$, stellt man fest, dass die schwereren Homologen kaum untersucht sind. So wird Bicyclohexasilanyl in der Literatur nur als mögliches Dünnschichtmaterial für Transistoren erwähnt, Synthese oder gar eine genaue Charakterisierung sind nicht publiziert [24].

Bis(Undecamethylcyclohexasilanyl) hingegen wurde schon 1973 von Makoto Kumada ausgehend von Chlor-Undecamethylcyclohexasilan über die Wurtz-Reaktion synthetisiert [25]. Daraufhin hat sich der Arbeitskreis von Hengge näher mit der Verbindung beschäftigt und diese ausgehend von $Si_6Me_{11}Br$ mit Na/K Legierung bzw. von $Si_6Me_{11}Hg$ mit UV-Bestrahlung hergestellt [26]. Diese Synthesemethoden führen zu größeren Ausbeuten und 1987 wurde das Molekül von Hassler et. al. in weiterer Folge über Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 6) und Schwingungsspektroskopie (Raman) bei Raumtemperatur untersucht [27].

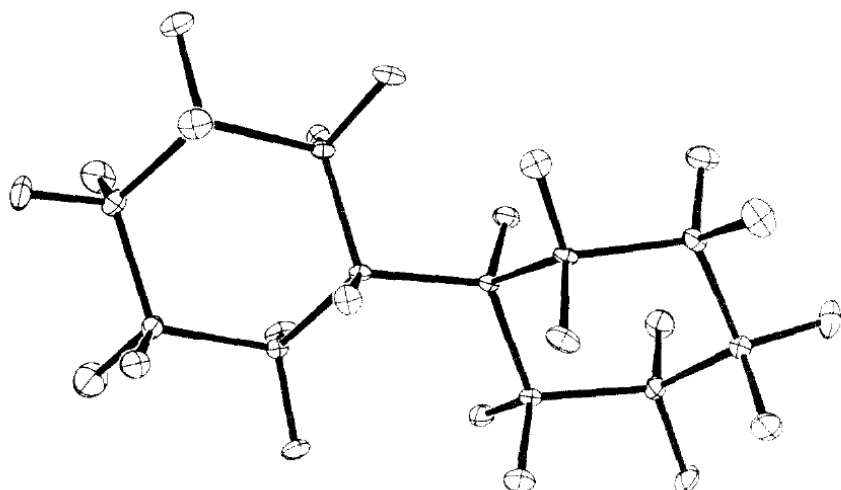


Abbildung 6: Kristallstruktur von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$

Wie erwartet zeigt die Kristallstruktur von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ beide Ringe als Sessel. Interessant an der Struktur ist der C-Si-Si-C Torsionswinkel der verknüpfenden Si-Si-Bindung, der mit 150.7° stark von der klassischen 180° anti-Konformation abweicht.

Bicyclohexylderivate aus schwereren Atomen der vierten Hauptgruppe weisen neben den 6 schon im Bicyclohexyl auftretenden Konformationsmöglichkeiten noch energetisch niedrig liegende Twist Isomere auf. Untersuchungen am $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ ergeben eine Inversionsbarriere von $20\text{-}26 \text{ kJmol}^{-1}$, die damit nur halb so hoch ist wie jene im Cyclohexan [20]. In diesem Kapitel werden die verschiedenen Konformationen von Bis(Undecamethylcyclohexasilanyl) und Bicyclohexasilanyl quantenchemisch untersucht und die Methylverbindung mittels temperaturabhängiger Ramanspektroskopie untersucht.

3.2 Ergebnisse

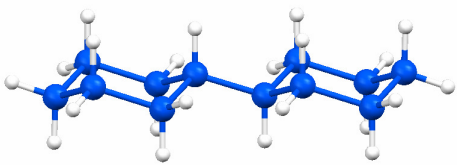
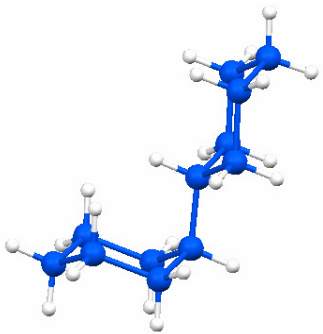
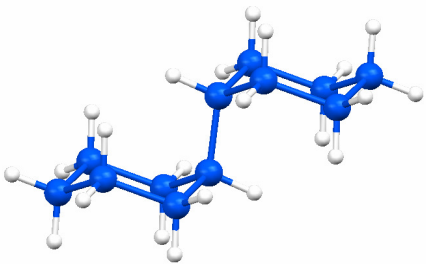
3.2.1 Bicyclohexasilanyl

Die Verbindung $\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{-Si}_6\text{H}_{11}$ wird mittels DFT-Rechnungen (rmPW1PW91/6-31+G*) untersucht. Dazu werden die Geometrien der einzelnen Konformer optimiert und durch eine Frequenzrechnung wird überprüft, ob es sich um ein Minimum oder einen Sattelpunkt handelt.

Um sämtliche Konformere mit Sesselkonformation zu finden, wird zuerst die Stellung der einzelnen Ringe zueinander betrachtet. Dabei ist ein Ring jeweils ein sperriger Substituent des

anderen. Wenn beide eine äquatoriale Stellung einnehmen (kurz ee) ergibt sich die energetisch günstigste Variante. Weiters kann ein Ring axial zum anderen stehen (kurz ae) oder beide nehmen die axiale Position ein (kurz aa). Alle beschriebenen Möglichkeiten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Stellung der Ringe in Si₆H₁₁-Si₆H₁₁ zueinander

	Abkürzung	Erklärung	E _{rel} / kJmol ⁻¹
	ee	beide Ringe stehen äquatorial zueinander	0.00
	ae	ein Ring steht axial, ein Ring steht äquatorial	+1.89
	aa	beide Ringe stehen axial zueinander	+4.51

Alle in Tabelle 2 dargestellten Konformere zeigen einen H-Si-Si-H Torsionswinkel der verknüpfenden Si-Si-Bindung von 180°. Durch eine Rotation um diese Einfachbindung in 10° Schritten erhält man die in Abbildung 7 gezeigten Rotationsprofile. Dabei ergibt sich je nachdem ob von ee, ae oder aa ausgegangen wird, eine unterschiedliche Anzahl an Minima. Während in ee die Isomere mit 180° und 70° Minima aufweisen, die den anti und gauche Minima entsprechen, tritt bei den anderen Ausgangskonformationen ein weiteres Minimum bei ~40° auf. Das gauche Minimum verschiebt sich dagegen zu ~90°. Die 40° und 90° Minima sind auffallend flach und nur durch sehr kleine Barrieren (0.4 kJmol⁻¹) voneinander

getrennt. Sämtliche gefundenen Minima und Sattelpunkte werden einer zusätzlichen Optimierung unterzogen, um die energetisch günstigste Struktur zu erhalten. Die Energien der optimierten Strukturen sind in den Rotationsprofilen als Quadrate eingezeichnet.

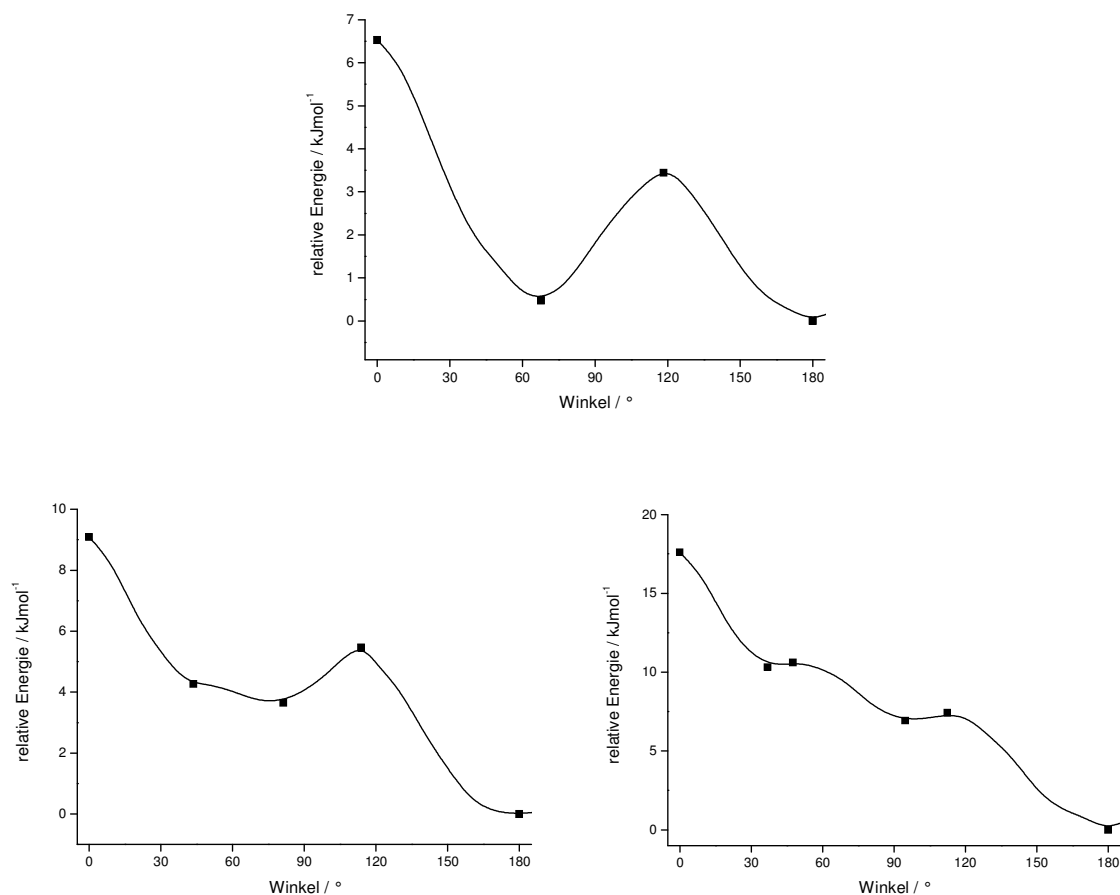


Abbildung 7: Rotationsprofile um die verknüpfende Si-Si-Bindung bei ee (oben) ea (links unten) und aa (rechts unten)

Durch die bisher durchgeführten Analysen konnten acht verschiedene Minima gefunden werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, spielt auch das Sessel-Twist Gleichgewicht der beiden Ringe eine Rolle, da in Si_6H_{12} ein Sessel-Twist-Energieunterschied von nur $\sim 8 \text{ kJmol}^{-1}$ gefunden wurde (siehe auch Abbildung 8) [20]. Es kann nun ein Ring als Twist vorliegen oder aber beide nehmen die Twist Form ein. In Tabelle 3 sind alle gefundenen Konformeren sowie deren relative Energien angegeben.

Durch die vielen verschiedenen Minima kann nicht mehr auf die klassische anti/gauche Nomenklatur zurückgegriffen werden. Deshalb werden die einzelnen Konformere mit der Stellung der Ringe zueinander und dem Torsionswinkel H-Si-Si-H der verknüpfenden Si-Si-Bindung definiert. Zum Beispiel wird die Konformation, die bisher als ae bezeichnet wurde

und einen Torsionswinkel von 180° aufweist in weiterer Folge als a/180/e bezeichnet, wobei a für axial und e für äquatorial stehen. Sollte ein Ring die Twistform einnehmen ist dies mit einem t gekennzeichnet. Auch bei der Twist Form kann der zweite Ring axial oder äquatorial gebunden sein. Dies bedeutet, dass in te/180/te beide Ringe die Twist Form einnehmen und jeweils äquatorial mit einem verknüpfenden H-Si-Si-H-Torsionswinkel von 180° zueinander stehen. Gleiches gilt für die axiale Stellung des vertwisteten Ringes, die mit ta benannt wird.

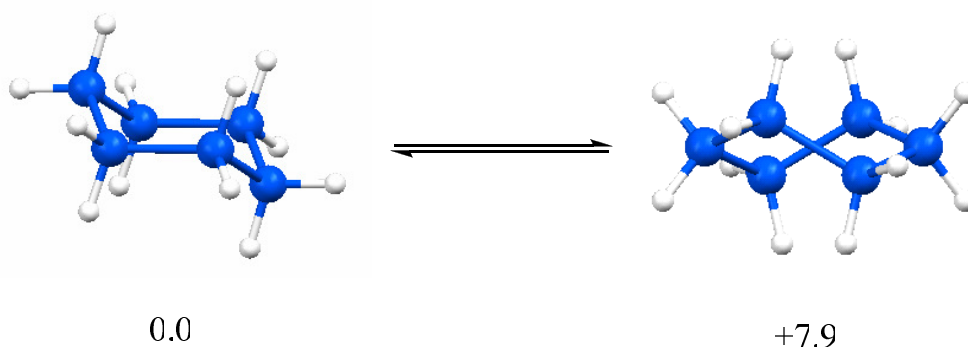


Abbildung 8: Sessel Twist Gleichgewicht in Si_6H_{12} mit relativen Energien in kJmol^{-1}

Tabelle 3: Relative Energien der gefundenen Konformationen in Si_6H_{11} - Si_6H_{11}

Konformer	E_{rel} [kJmol^{-1}]	H_{rel} (0 K) [kJmol^{-1}]	H_{rel} (300 K) [kJmol^{-1}]	% (bei 200 K)	% (bei 300 K)
e/180/e	0.0	0.0	0.0	30.8	22.0
e/68/e	1.4	0.5	0.9	35.6	30.5
a/180/e	1.9	2.1	1.7	22.4	22.4
a/81/e	6.0	5.7	5.5	4.4	9.5
a/44/e	6.7	6.3	6.3	2.9	7.1
a/180/a	4.5	3.7	3.8	3.2	4.9
a/95/a	10.7	10.6	10.0	0.1	0.8
a/37/a	13.9	14.0	13.4	0.0	0.2
te/172/e	7.7	8.1	7.8	0.3	0.9
te/57/e	8.8	9.1	8.8	0.2	0.6
te/179/a	10.4	10.1	10.1	0.1	0.4
te/72/a	13.8	14.2	13.7	0.0	0.1
ta/179/a	10.4	10.1	10.1	0.1	0.4
ta/72/a	13.9	14.2	13.4	0.0	0.1
te/175/te	14.9	15.4	15.1	0.0	0.1
te/57/te	15.9	16.4	16.1	0.0	0.0
ta/171/te	16.7	17.3	16.9	0.0	0.0
ta/59/te	19.9	20.7	20.1	0.0	0.0
ta/171/ta	16.9	17.3	19.9	0.0	0.0
ta/58/ta	19.9	20.5	20.0	0.0	0.0

Die Tabelle zeigt 8 verschiedene Konformere innerhalb eines Bereichs von 9 kJmol^{-1} . Zusätzlich zu den berechneten relativen Energie bzw. Enthalpien werden noch mit der

Boltzmannverteilung ermittelten Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Minima bei 300 K und bei 200 K angegeben.

Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten müssen allerdings auch die Entartungen der einzelnen Konformere berücksichtigt werden. Diese sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Entartung der einzelnen Konformere

C ₅ Si-Ringkonformationen	Torsionswinkel	Symmetrie	Entartung
ee	anti	C _{2h}	1
ee	gauche	C ₂	2
ae	anti	C _s	2
ae	gauche	C ₁	4
aa	anti	C _{2h}	1
aa	gauche	C ₂	2

Die Ergebnisse zeigen, dass Konformere in denen beide Ringe die Twist-Form einnehmen vernachlässigt werden können, da Gleichgewichtskonzentrationen unter 1% wahrscheinlich nicht detektiert werden können. Dies gilt auch für jene, in denen nur ein Ring als Twist vorliegt mit den Ausnahmen te/172/e und te/57/e, welche mit +7.7 und +8.8 kJmol⁻¹ sehr wohl berücksichtigt werden müssen.

Die Energien steigen wie erwartet von ee zu aa sowie mit der Anzahl der vertwisteten Ringe an. Eine Ausnahme bildet die a/180/a Konformation, die energetisch günstiger liegt als die Rotationsisomere von ae und auch eine große Differenz von 6.2 und 9.4 kJmol⁻¹ zu den weiteren Isomeren von aa bei 37° und 95° aufweist.

Da dieses Molekül bisher unbekannt ist und auch noch nicht synthetisiert wurde, ist eine experimentelle Charakterisierung nicht möglich.

Abbildung 9 zeigt die entsprechenden berechneten Ramanspektren in den Bereichen von 300 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ (νSiSi) und 600 cm⁻¹ bis 680 cm⁻¹ (νSiC). Da sich in diesen Bereichen mindestens vier Banden überlagern, können die einzelnen Konformere mit großer Wahrscheinlichkeit durch ihre ähnlichen Signale nicht getrennt zugeordnet werden.

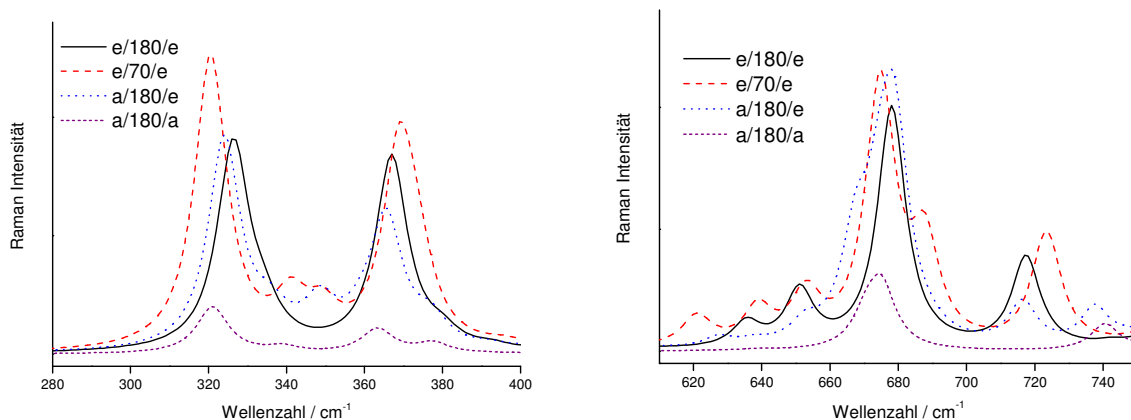


Abbildung 9: Berechnete Raman Spektren von Si_6H_{11} - Si_6H_{11} im Bereich der Si-Si- (links) und der Si-C-Valenzschwingungen (rechts)

Abbildung 10 zeigt eine Aufsummierung der berechneten Spektren von e/180/e, e/70/e, a/180/e und a/180/a bei 300 K und 200 K, die ein Gesamtspektrum für die jeweilige Temperatur ergeben.

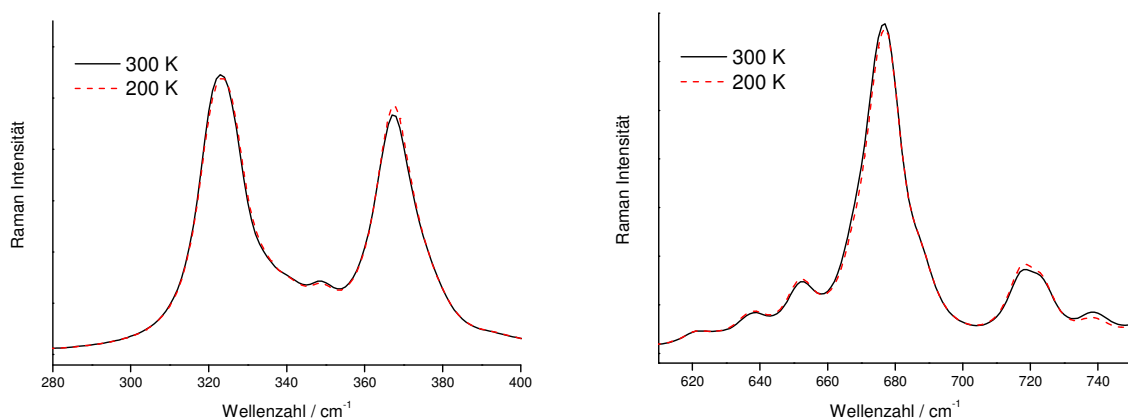


Abbildung 10: Gesamtspektren von Si_6H_{11} - Si_6H_{11} im Bereich der Si-Si- (links) und der Si-C-Valenzschwingungen (rechts) bei 300 K und 200 K

3.2.2 Bis(Undecamethylcyclohexasilanyl)

Ein anderes Bild zeigt $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ - $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ dessen Rotation um die Einfachbindung durch die Methylgruppen erschwert wird. Auch zu diesem Molekül wurden Berechnungen durchgeführt (rmPW1PW91/6-31+G*), deren Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefasst sind. Wie bei Si_6H_{11} - Si_6H_{11} wurde ein Rotationsprofil für das ee Isomer erstellt, das in Abbildung 11

dargestellt ist. Die relativen Energien für alle ae oder tea Isomeren sind so hoch, dass sie im Gleichgewicht nicht vorkommen.

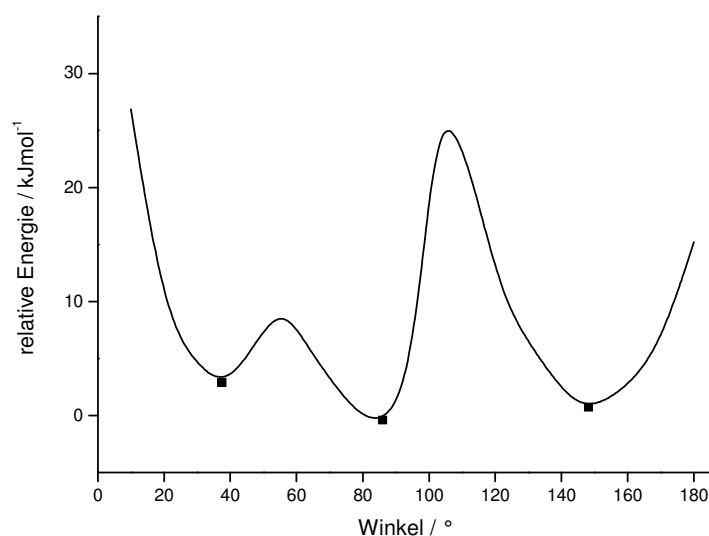


Abbildung 11: Rotationsprofil von ee Si₆Me₁₁-Si₆Me₁₁

Analog zu dem Rotationsprofil von Si₆H₁₁-Si₆H₁₁ wird der C-Si-Si-C Torsionswinkel der verknüpfenden Si-Si-Bindung in 10° Schritten von 0° bis 180° untersucht. Dabei konnte beim Übergangszustand bei ~100° auch nach mehreren Versuchen keine vollständig optimierte Geometrie erhalten werden.

Die drei gefundenen Minima bei 38°, 86° und 148° werden zusätzlich optimiert und mittels Frequenzanalyse bestätigt. Die Energien der optimierten Strukturen zeigen das globale Minimum bei 86°. Dieses unterscheidet sich dadurch von dem in der Kristallstruktur vorherrschendem Konformer mit 150°.

Tabelle 5: relative Energien von Si₆Me₁₁-Si₆Me₁₁

Konformer	E _{rel} [kJmol ⁻¹]	H _{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	H _{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 200 K)	% (bei 300 K)
e/86/e	0.0	0.0	0.0	64.8	53.9
e/148/e	1.7	1.1	1.5	26.4	29.6
e/38/e	3.5	3.3	3.4	8.3	13.7
a/151/e	12.7	10.8	11.6	0.1	0.5
a/77/e	15.3	16.0	16.8	0.0	0.1
a/60/e	19.8	16.8	18.0	0.0	0.0
a/153/a	22.3	20.1	20.8	0.0	0.0
te/161/e	10.6	9.4	10.0	0.2	1.0
te/50/e	10.9	8.6	9.5	0.2	1.2
te/132/e	19.0	18.6	20.5	0.0	0.1

Durch die Änderung der Substituenten am Silizium von Wasserstoff zu Methylgruppen sinkt die Anzahl der bei Raumtemperatur detektierbaren Konformere von 8 auf 3. Die Boltzmannverteilung zeigt, dass bei 300 K neben e/86/e (53.9%) noch e/148/e (29.6%) und e/38/e (13.7%) in experimentell messbaren Konzentrationen vorhanden sind.

Bei ae liegt das Konformer mit 151° energetisch tiefer als jenes bei 60°. Im Gegensatz zu Si₆H₁₁-Si₆H₁₁ sind sowohl te/161/e als auch te/50/e energetisch günstiger als a/151/e und a/153/a.

In der Arbeitsgruppe Hassler wurde bereits die Verbindung 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyldisilan spektroskopisch untersucht, welche als analoges System in Bezug auf die Rotation um den C-Si-Si-C-Torsionswinkel angesehen werden kann. Dieses (Me₃Si)₂MeSiSiMe(SiMe₃)₂ wurde damals mittels HF/6-31G*, sowie mittels Raman Spektroskopie untersucht. Die Rechnungen ergaben Minima bei 55° (cisoid), 90° (ortho), sowie ein Minimum bei 165° (transoid) [28]. Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung mittels DFT-Rechnungen (rmPW1PW91/6-31+G*) zeigt ein verändertes Rotationsprofil, welches in Abbildung 12 dargestellt ist. Dabei zeigen sich das globale Minimum bei 72° und weitere Minima bei 49°, 144°, 162°.

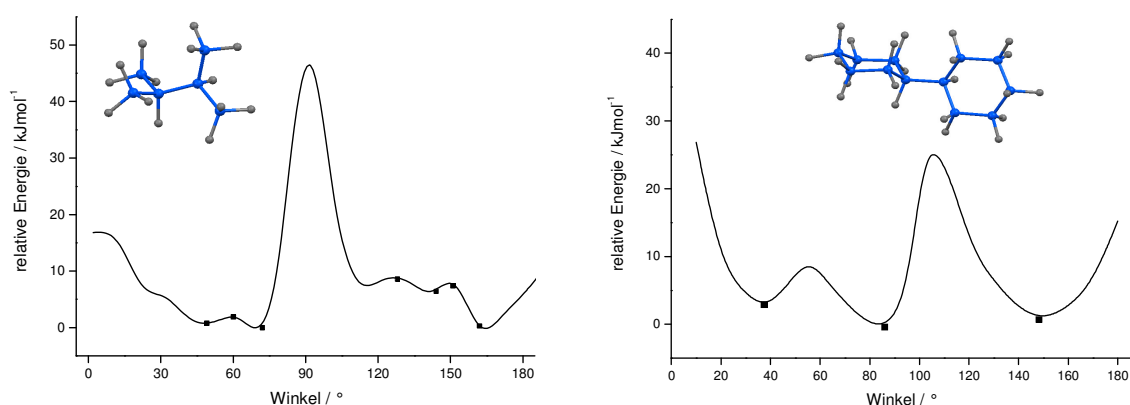
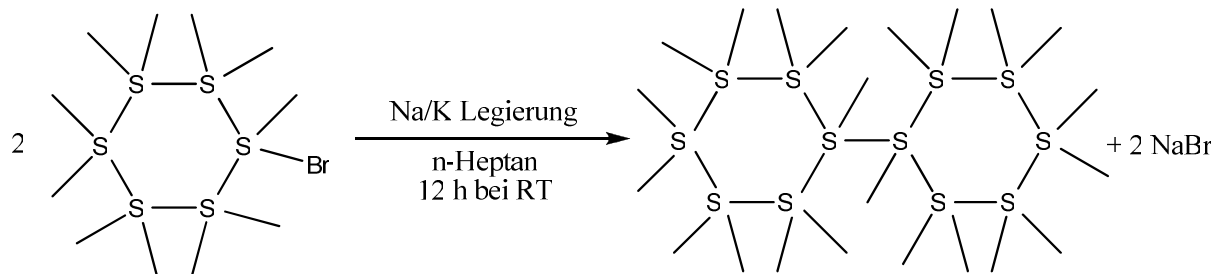


Abbildung 12: Rotationsprofil von (Me₃Si)MeSiSiMe(SiMe₃) berechnet mit rmPW1PW91/6-31+G* (links) im Vergleich mit Si₆Me₁₁-Si₆Me₁₁ (rechts)

Da aus den Rechnungen hervorgeht, dass es sich wahrscheinlich um ein 3-Konformerenproblem handelt, wird die Verbindung Si₆Me₁₁-Si₆Me₁₁ synthetisiert und in weiterer Folge mittels Raman Spektroskopie untersucht.

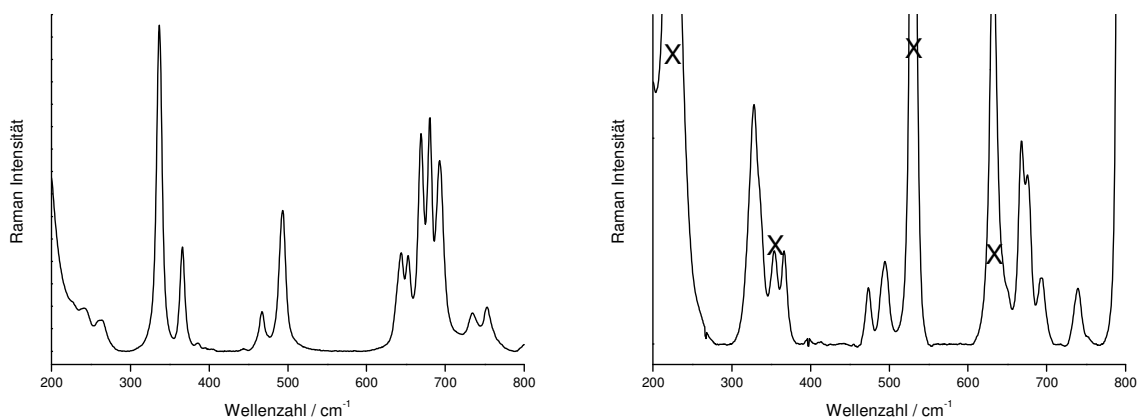
Die Synthese der Verbindung erfolgte wie in der Literatur beschrieben über das permethylierte Monobrom-cyclohexasilan (3 g, 7.25 mmol) mit Na/K Legierung (0.5 ml) in n-Heptan [26]. Die Reaktion ist in Schema 1 dargestellt. Es wird bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt und anschließend verdünnte H₂SO₄ zugetropft, um den Überschuss an Na/K

Legierung zu vernichten. Das Gemisch wird ausgeschüttelt, getrennt und die wässrige Phase noch einmal mit n-Heptan gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das noch nicht umgesetzte Edukt wird durch Sublimation bei 85°C entfernt. Anschließend wird das Produkt bei 180°C weiter mittels Sublimation aufgereinigt.



Schema 1: Synthese von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$

Die Verbindung wird sowohl als Feststoff (Kristalle) als auch in Lösung (Toluol und THF) vermessen. Abbildung 13 zeigt sowohl die Raman Spektren im Bereich von 200 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} als auch die relevante Si-Si-Schwingung im Bereich zwischen 290 cm^{-1} und 390 cm^{-1} bei Raumtemperatur. Alle Signale, die dem Lösungsmittel zugeordnet werden können, sind durch ein X markiert. Dies sind die Peaks bei 225 cm^{-1} , 354 cm^{-1} , 530 cm^{-1} und bei 632 cm^{-1} . Das Signal mit der höchsten Intensität im Spektrum des Festkörpers liegt bei 337 cm^{-1} . Wird die Verbindung in Toluol gelöst und erneut vermessen, liegt das intensivste Signal bei 328 cm^{-1} und die Bande bei 337 cm^{-1} ist als Schulter erkennbar. Zudem tritt eine weitere Bande bei 354 cm^{-1} in Erscheinung, die dem Lösungsmittel zugeordnet werden kann.



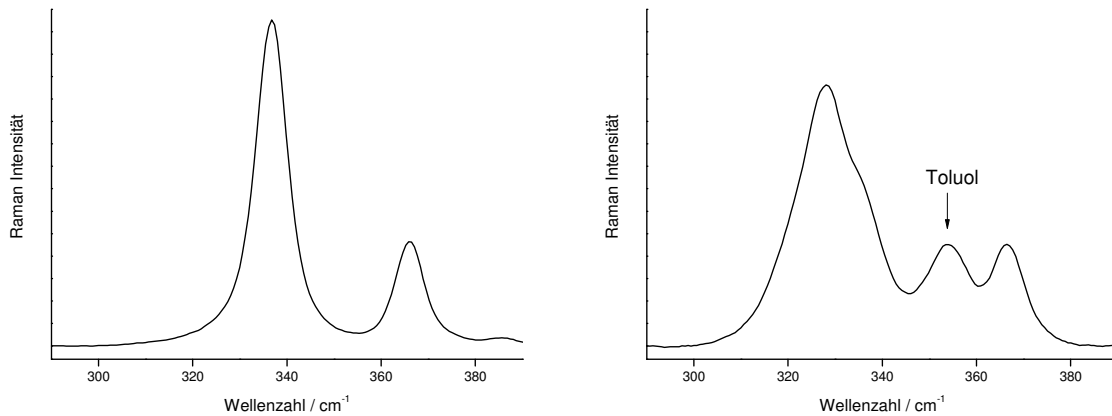


Abbildung 13: Raman Spektrum von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ als kristalliner Feststoff (links oben) und in Toluol (rechts oben) sowie der Bereich der Si-Si-Valenzschwingung als kristalliner Feststoff (links unten) und in Toluol (rechts unten)

Eine Interpretation der gemessenen Signale erfolgt durch einen Vergleich mit den berechneten Spektren von $e/86/e$, $e/148/e$ und $e/36/e$. Diese sind in Abbildung 14 dargestellt. Das berechnete Spektrum von $e/148/e$ stimmt sehr gut mit dem gemessenen Festkörperspektrum ($e/151/e$) überein.

Im Spektrum von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ in Toluol verschiebt sich das intensivste Signal im Vergleich zum Festkörperspektrum von 337 cm^{-1} zu 328 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den berechneten Raman Daten zeigt, dass die Minima $e/86/e$ und $e/36/e$ mit 314 cm^{-1} und 309 cm^{-1} ebenfalls zu niedrigerer Wellenlänge hin verschoben sind und damit mit dem intensivsten Signal des gemessenen Spektrums übereinstimmen. Das Konformer $e/148/e$ scheint dabei nur als Schulter bei 337 cm^{-1} auf, das heißt die berechnete Frequenzdifferenz ist etwas größer als jene aus den experimentellen Daten.

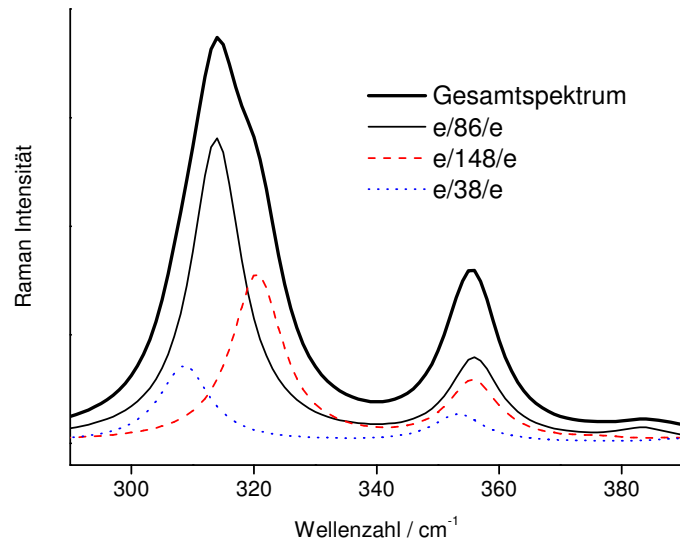


Abbildung 14: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren für das Gemisch der 3 energetisch niedrigsten Konformere des $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ - $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ bei Raumtemperatur

In weiterer Folge wird eine Bandenzerlegung des Lösungsspektrums von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ - $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ durchgeführt, welche in Abbildung 15 dargestellt ist.

Eine Zerlegung wie in Abbildung 15 dargestellt führt zu einer guten Übereinstimmung der Signale mit den berechneten Werten. Die Bande bei 320 cm^{-1} wird dabei dem Konformer $e/38/e$ zugeordnet (Abbildung 15).

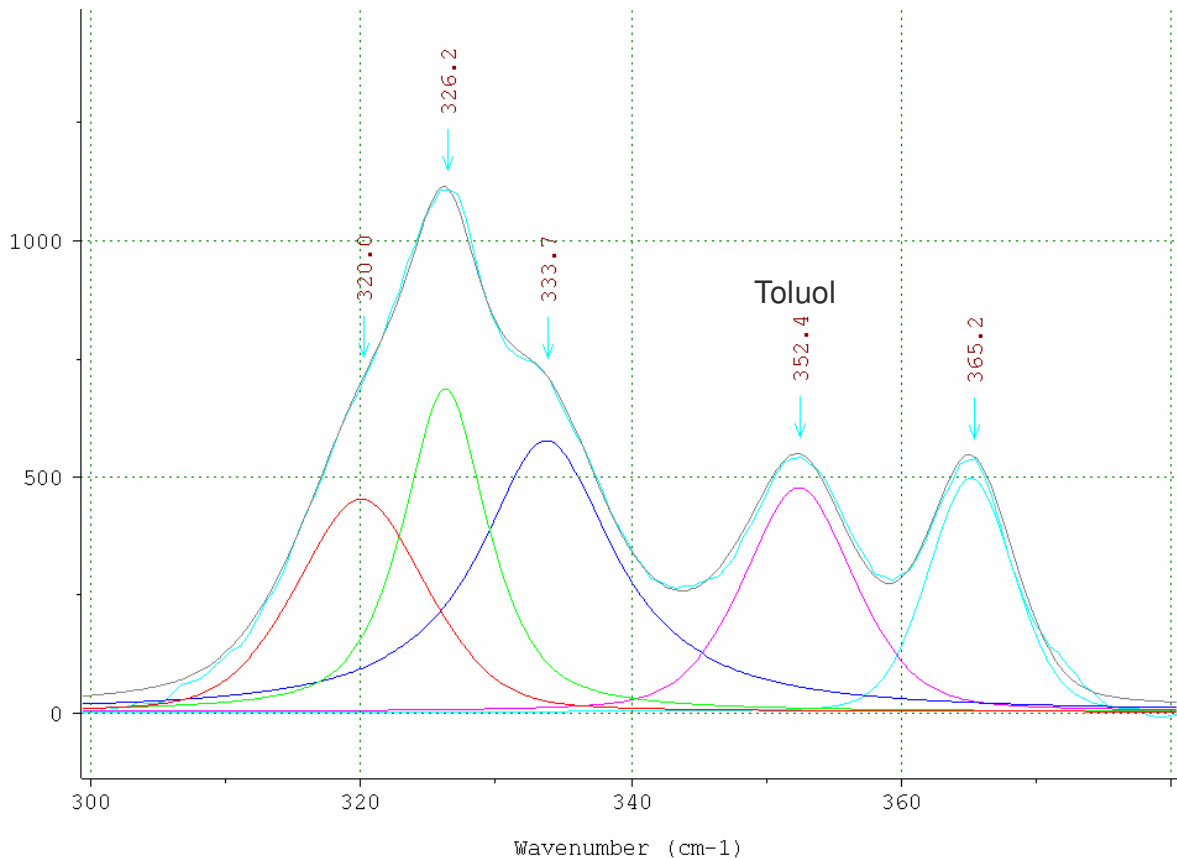


Abbildung 15: Bandenzerlegung des Spektrums von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ in Toluol, gefittet mit 5 Banden, das Signal bei 352.4 cm^{-1} wird dem Lösungsmittel zugeordnet

Bei dem Versuch die Probe abzukühlen, fällt die in Toluol gelöste Verbindung bei 260 K aus. Dies und die Tatsache, dass Toluol ein Signal im Bereich der Si-Si-Valenzschwingungen aufweist, wird auf THF als Lösungsmittel zurückgegriffen.

Das aufgenommene Raman Spektrum von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ in THF ist in Abbildung 16 bei Raumtemperatur dargestellt. THF weist keine Signale im Bereich von 200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} auf.

Abbildung 17 zeigt den Bereich der Si-Si-Valenzschwingung von 290 cm^{-1} bis 380 cm^{-1} . Im Vergleich zur Probe in Toluol ist in THF kein zusätzliches Signal in diesem Bereich zu erkennen. Auch hier fällt die Verbindung beim Abkühlen der Probe bereits bei 260 K aus. Daher wird die Probe zusätzlich bis 320 K erhitzt.

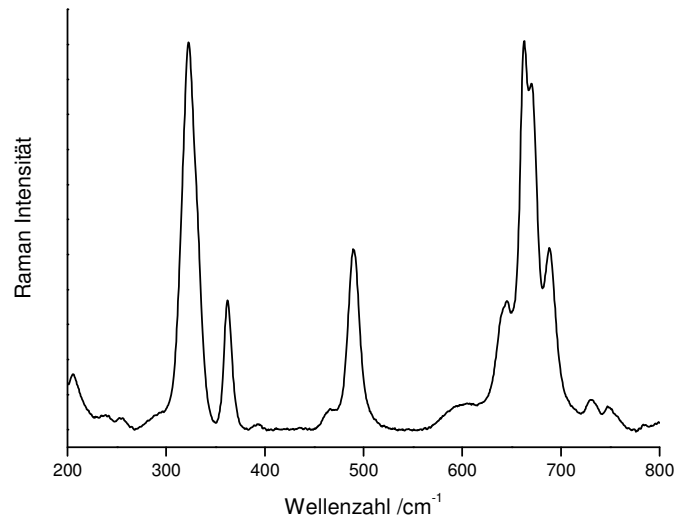


Abbildung 16: Raman Spektrum von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ in THF

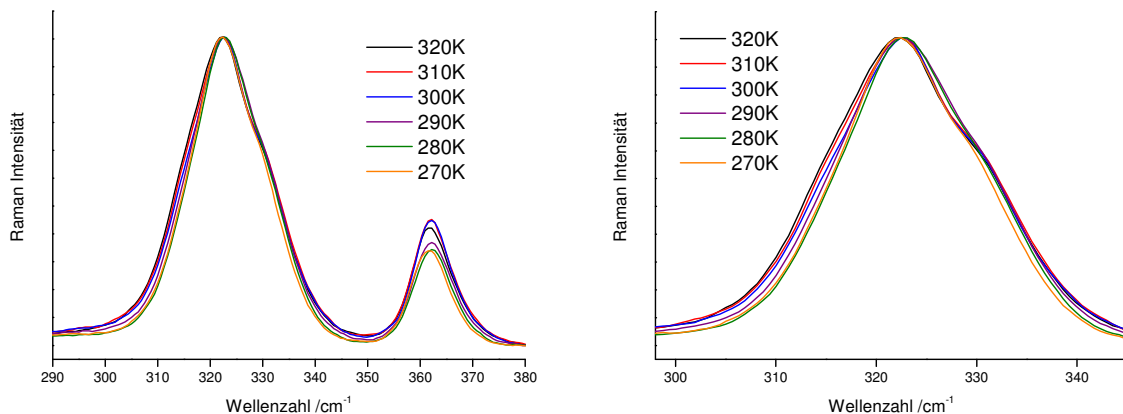


Abbildung 17: Raman Spektrum von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{Me}_{11}$ in THF bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Ringdeformationsschwingungen

Im Vergleich zu der in Toluol gelösten Probe zeigt das Spektrum in THF das Hauptsignal bei 322 cm^{-1} sowie Schultern bei 317 cm^{-1} und 332 cm^{-1} . Wie in Abbildung 14 zu sehen kann das intensivste Signal $e/86/e$, die Schulter bei 317 cm^{-1} $e/38/e$ und die Schulter bei 332 cm^{-1} $e/148/e$ zugeordnet werden.

Die Bandenzerlegung bei 320 K ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Bandenhöhen sowie die Flächen bei den verschiedenen Temperaturen werden zur Erstellung von Van't Hoff Geraden genutzt. Diese sind Abbildung 19 und Abbildung 20 zu entnehmen. Aufgrund der starken Streuung der erhaltenen Werte für die Flächen des Bandenpaares 331/322, konnte keine lineare Ausgleichsgerade durch diese Datenpunkte gelegt werden.

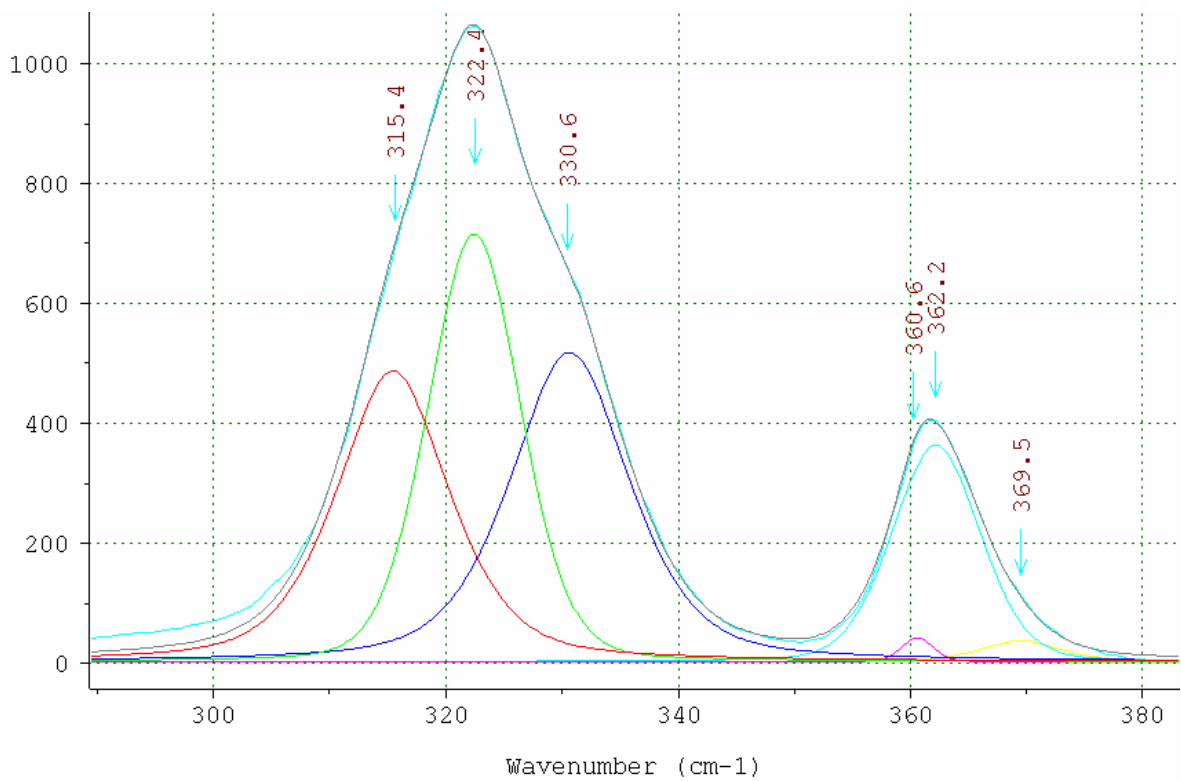


Abbildung 18: Bandenzerlegung des Spektrums von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ - $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$ in THF

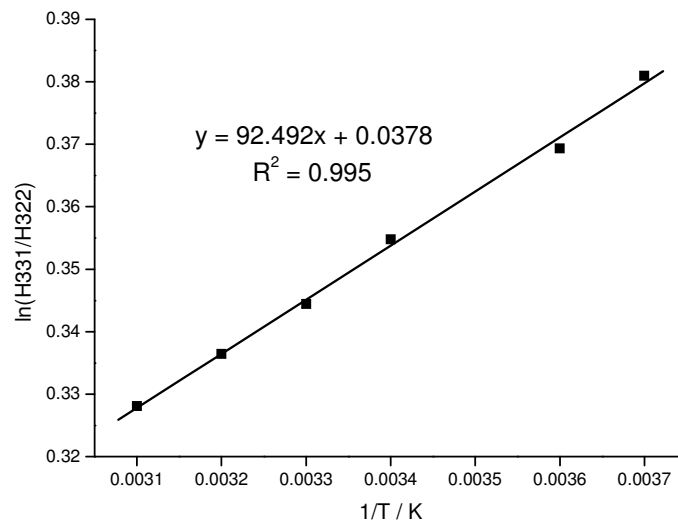


Abbildung 19: Van't Hoff Gerade der Höhen des Bandenpaares 331/322

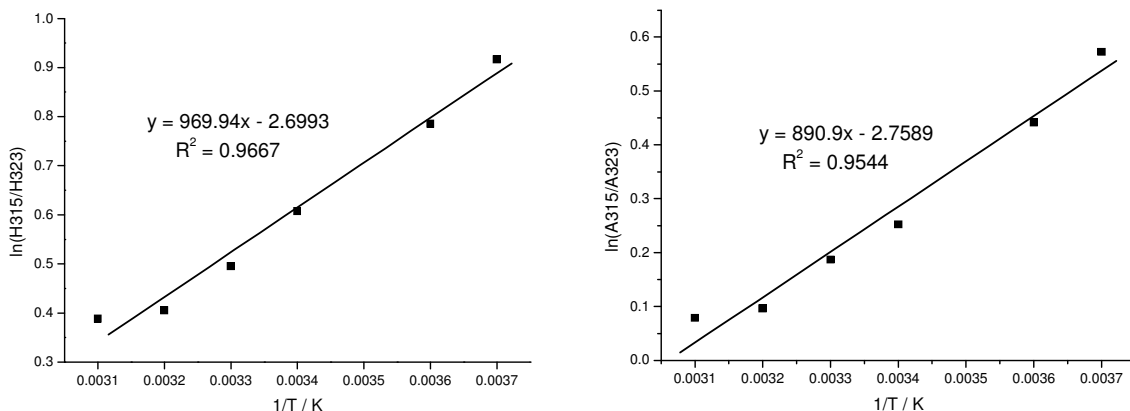


Abbildung 20: Van' Hoff Geraden des Bandenpaares 315/323 für die Höhen (links) und die Flächen (rechts)

Die Steigung der Geraden wird zur Berechnung eines ΔH -Wertes verwendet. Das Ergebnis zeigt einen experimentell bestimmten Enthalpieunterschied von e/86/e und e/148/e von $+0.8 \text{ kJmol}^{-1}$, der etwas niedriger als der berechnete Wert von 1.5 kJmol^{-1} liegt. Zusätzlich dazu kann ebenfalls eine Enthalpiedifferenz zwischen e/86/e und e/38/e ermittelt werden. Diese beträgt $+8.1 \text{ kJmol}^{-1}$ (berechnet aus den Höhen) sowie $+7.4 \text{ kJmol}^{-1}$ (berechnet aus den Flächen) und weicht daher stärker von den berechneten $+3.4 \text{ kJmol}^{-1}$ ab.

Wie auch in der Literatur zu dem Monozyklus $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ beschrieben kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich um ein reines 3 Komponentenproblem handelt. Hier muss im Speziellen auf die Signale der Twist beinhaltenden Konformeren eingegangen werden, da diese in $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ ebenfalls berücksichtigt wurden [20]. Abbildung 21 zeigt dazu die berechneten Raman Spektren der energetisch niedrigsten, die Twist-Formen beinhaltenden Konformeren. Diese zeigen in dem Bereich der Si-Si-Valenzschwingung die intensivsten Signale bei 304 bis 310 cm^{-1} und scheinen nicht im gemessenen Spektrum auf. Dies trifft auch auf die berechneten Twist Signale bei 354 bzw. 356 cm^{-1} zu, welche ebenfalls im Vergleich zum gemessenen Spektrum in Bereich niedrigerer Wellenzahl liegen. Daher werden die Signale der Twist Konformere nicht weiter bei der Analyse berücksichtigt, da deren Gleichgewichtskonzentrationen vernachlässigbar sind. Bei $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ ist das Twist Konformer im Gleichgewichtsgemisch deswegen detektierbar, da die Entartungsgrade von Sessel und Twist sich wie 1:3 verhalten.

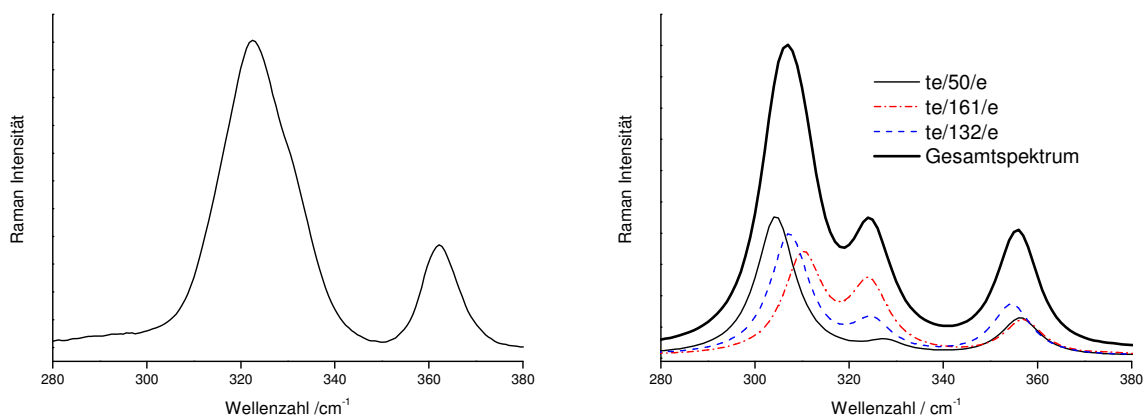


Abbildung 21: Gemessenes Spektrum von $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Si}_6\text{-Me}_{11}$ (links) im Vergleich mit dem berechneten Raman-Spektrum für das 1:1:1-Gemisch von te/50/e, te/161/e und te/132/e im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung

3.2.3 Bi(silacyclohexyl)

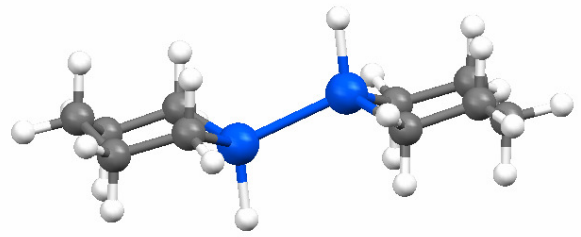
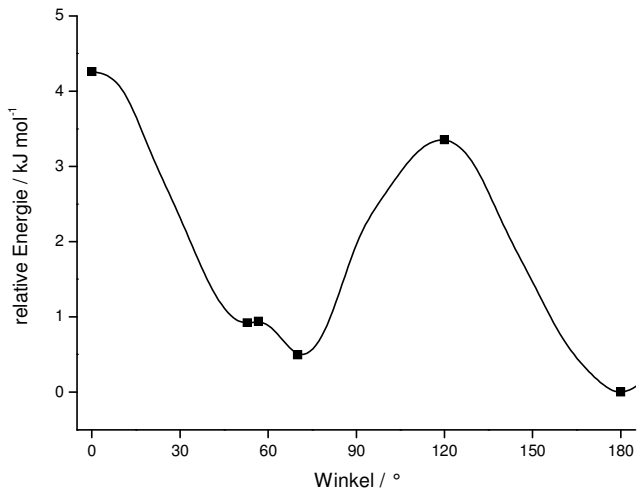
Da in Cyclohexasilanen durch den geringen Energieunterschied der Sessel- und der Twistform der Ringe zusätzlich relevante Konformere auftreten können, wird ein weiteres System in Form von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH})_2$ untersucht. Durch einen Sessel-Twist-Energieunterschied von $\sim 16 \text{ kJmol}^{-1}$ in $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Si})$ -Silacyclohexanen bzw. Monosilacyclohexan werden hier die verschiedenen Konformationsmöglichkeiten auf die Rotation um die verknüpfende Si-Si-Bindung, als auch auf die axiale/äquatoriale Stellung der Ringe zueinander beschränkt. Dieses System ist in der Literatur nicht bekannt und die Synthese sowie alle NMR-spektroskopischen Daten sind in der Publikation auf den Seiten 76 bis 95 zusammengefasst.

Die berechneten Energien der Verbindung sind in Tabelle 6 aufgelistet. Da sich bei einem Rotationsprofil um die Si-Si-Bindung bei ee, ae und aa neben den bisher beschriebenen anti und gauche noch weitere Minima zeigen, wird ebenfalls die Nomenklatur der Bicyclohexyle auf den Seiten 42 und 43 angewendet. Die einzelnen Rotationsprofile sind in Abbildung 22 dargestellt.

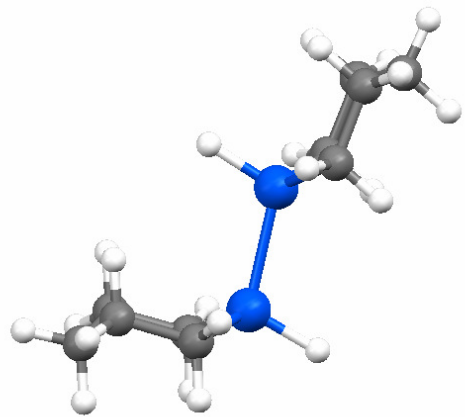
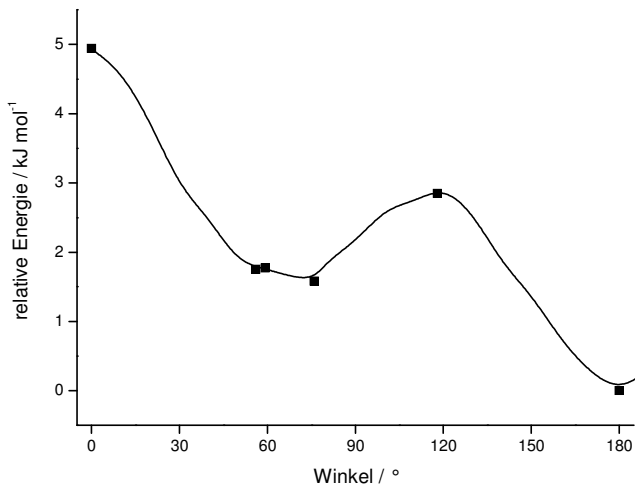
Tabelle 6: gefundene relative Energien von $(C_5H_{10}SiH)_2$ bezogen auf das e/180/e Konformer

Konformation	E_{rel} [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	E_{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)
e/180/e	0.0	0.0	0.00	16.3
e/53/e	0.8	0.9	0.9	23.0
e/70/e	1.2	0.5	0.9	11.4
a/180/e	2.6	2.2	2.4	12.5
a/56/e	3.7	3.9	3.7	14.9
a/76/e	4.0	4.0	3.9	13.4
a/180/a	4.9	5.2	4.8	2.4
a/142/a	6.5	5.7	5.9	3.0
a/80/a	7.9	7.5	7.5	1.6
a/61/a	7.9	8.0	7.7	1.5
te/180/e	16.3	16.3	16.6	0.0

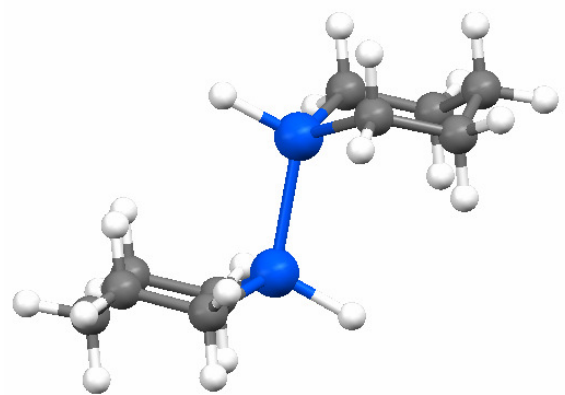
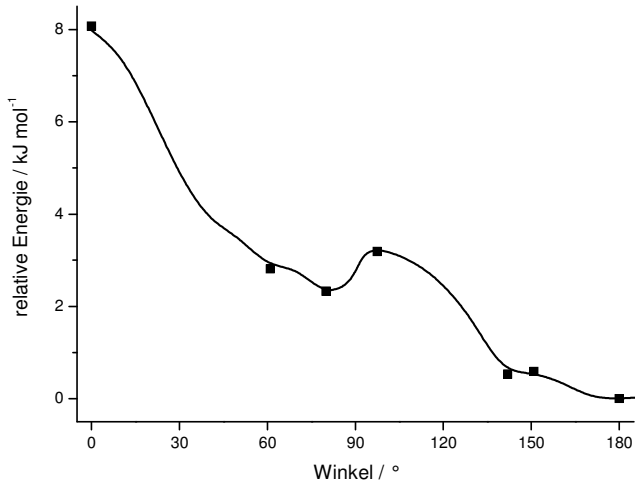
Tabelle 6 zeigt, dass bei Raumtemperatur die Twistform in $(C_5H_{10}SiH)_2$ keine Rolle spielt, da ein Energieunterschied zum globalen Minimum von +16.6 kJmol⁻¹ zu hoch ist, um bei Raumtemperatur detektiert zu werden. Die geringen Energieunterschiede der Rotationsisomere sowie der axial/äquatorialen Isomerie führen allerdings wie bei Si_6H_{11} - Si_6H_{11} zu einer großen Anzahl an bei Raumtemperatur vorliegenden Konformeren.



ee



ae



aa

Abbildung 22: Rotationsprofile um die Si-Si-Bindung von $(C_5H_{10}SiH)_2$

Abbildung 23 zeigt das gemessene Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiH)_2$ als reine, flüssige Substanz bei Raumtemperatur sowie einer Lösung in Toluol. Der Lösungsmittelpeak bei 530 cm^{-1} ist mit einem X markiert, die zweite Bande bei 632 cm^{-1} wird von der Si-C-Valenzschwingung überdeckt.

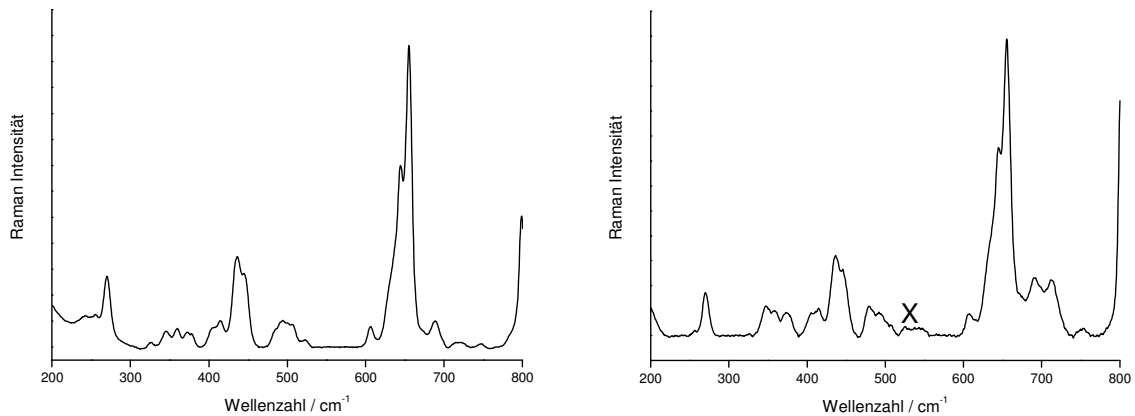


Abbildung 23: Spektrum von reinem $(C_5H_{10}SiH)_2$ bei Raumtemperatur (links) und in Toluol (rechts)

Zur Konformationsanalyse wird der Bereich der Si-C-Schwingungen ($620 - 680\text{ cm}^{-1}$) herangezogen (Abbildung 24). Zusätzlich dazu sind in Abbildung 25 die Banden der 5 Konformere mit den höchsten Besetzungswahrscheinlichkeiten in diesem Bereich dargestellt.

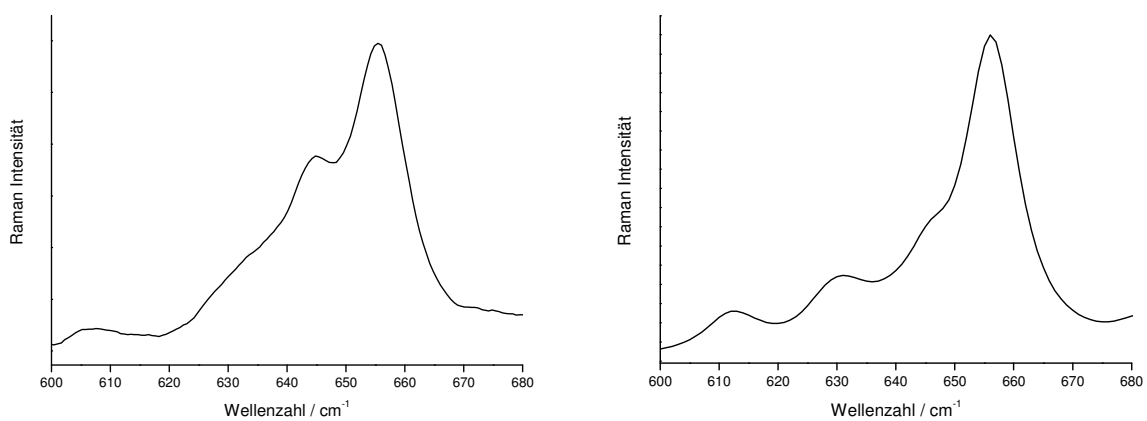


Abbildung 24: Gemessenes Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiH)_2$ als Reinsubstanz (links) im Bereich von $600 - 680\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum (rechts)

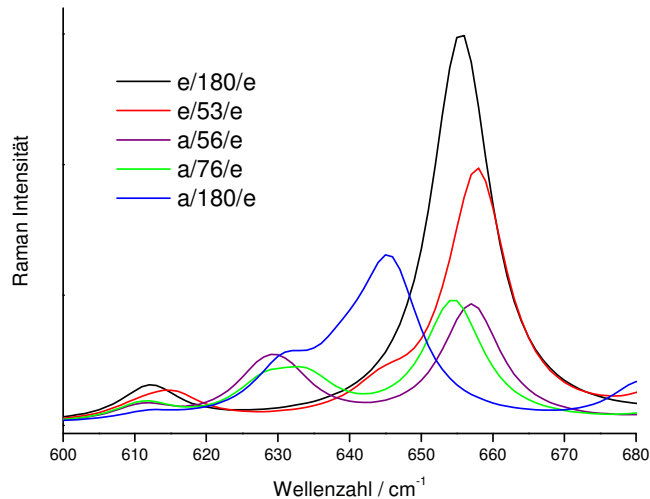


Abbildung 25: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren von $(C_5H_{10}SiH)_2$ für das Gemisch der 5 Konformere mit den höchsten Besetzungswahrscheinlichkeiten

Der Vergleich mit den Rechnungen zeigt, dass durch die große Anzahl an beteiligten Konformeren eine genaue Zuordnung aufgrund von Überlappungen der einzelnen Signale nicht möglich ist. Aus Abbildung 24 und Abbildung 25 ist allerdings die Anwesenheit des Konformers $a/180/e$ ersichtlich, da nur dessen berechnetes Signal mit der gemessenen Schulter bei 645 cm^{-1} übereinstimmt.

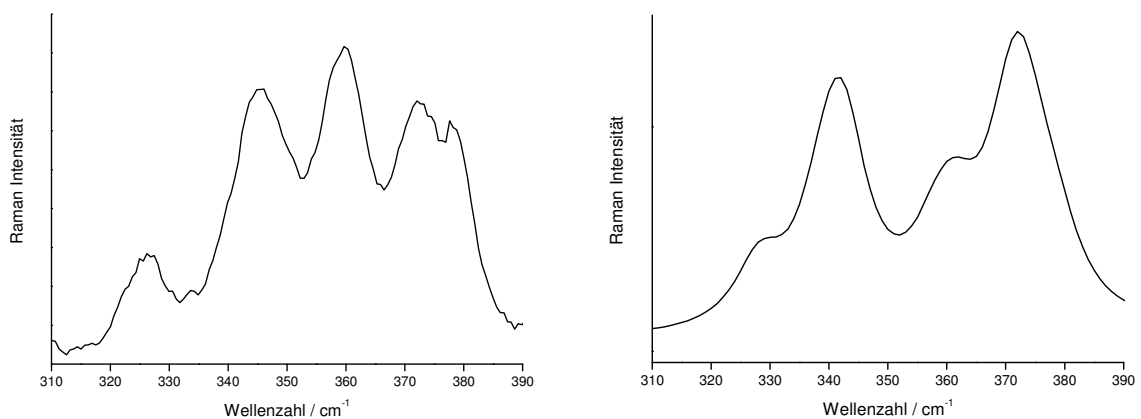


Abbildung 26: Gemessenes Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiH)_2$ als Reinsubstanz (links) im Bereich von $310 - 390\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum (rechts)

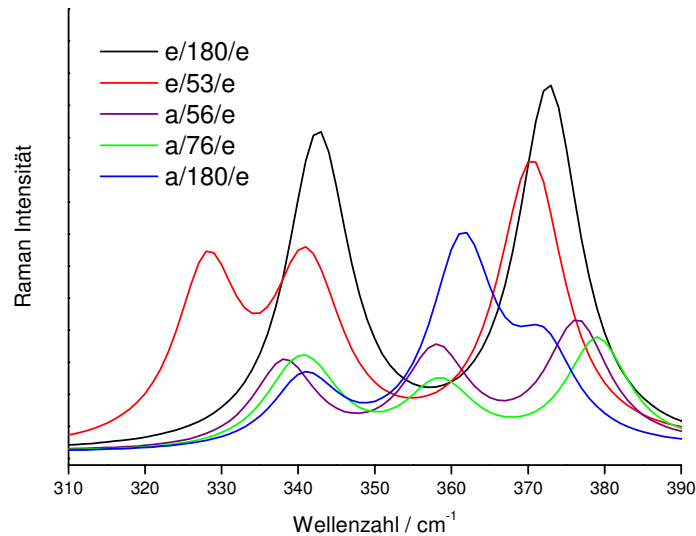


Abbildung 27: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren von $(C_5H_{10}SiH)_2$ für das Gemisch der 5 Konformere mit den höchsten Besetzungswahrscheinlichkeiten

Im Bereich von 310 bis 390 cm^{-1} zeigt das berechnete Spektrum das Konformer $e/180/e$ mit zwei Banden bei 343 cm^{-1} und 373 cm^{-1} (Abbildung 27). Diese finden sich bei 346 cm^{-1} und 372 cm^{-1} auch im gemessenen Spektrum wieder (Abbildung 26). Zusätzlich dazu zeigt die Messung ein Signal bei 362 cm^{-1} , welches laut Rechnungen $a/180/e$ zugeordnet werden kann. Weitere Signale des Raman Spektrums liegen bei 326 cm^{-1} und 378 cm^{-1} . Diese können laut Rechnungen den Konformeren $e/53/e$ (328 cm^{-1} und 370 cm^{-1}) und $e/70/e$ (328 cm^{-1} und 374 cm^{-1}) zugeordnet werden. Da auch hier mindestens 4 Konformere im Bereich dieser Schwingung aufscheinen, ist eine genauere Bandenzuordnung nicht möglich.

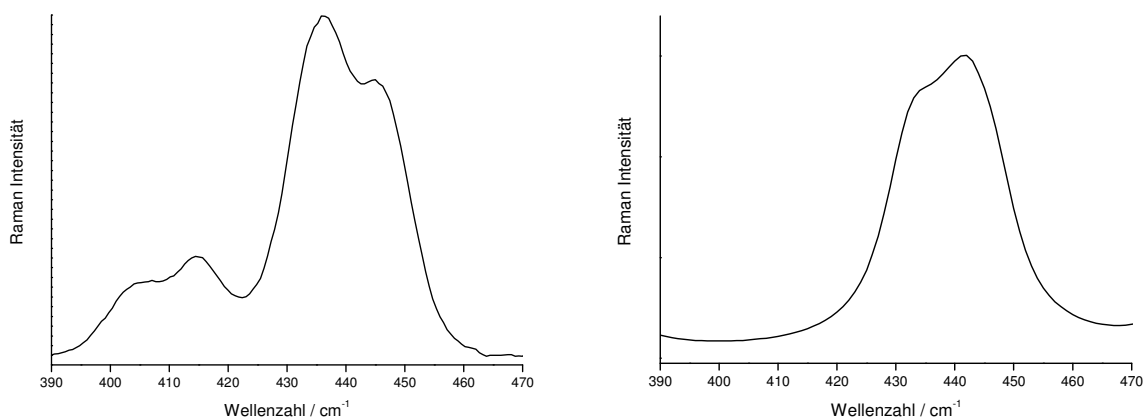


Abbildung 28: Gemessenes Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiH)_2$ als Reinsubstanz (links) im Bereich von $390 - 470\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum (rechts)

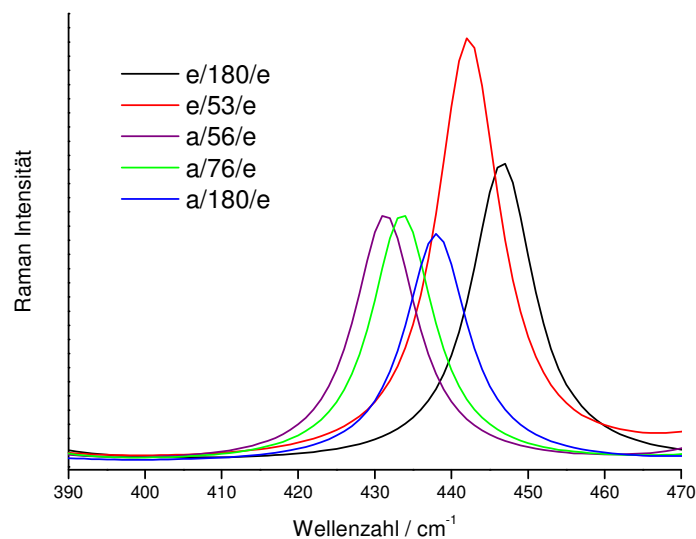
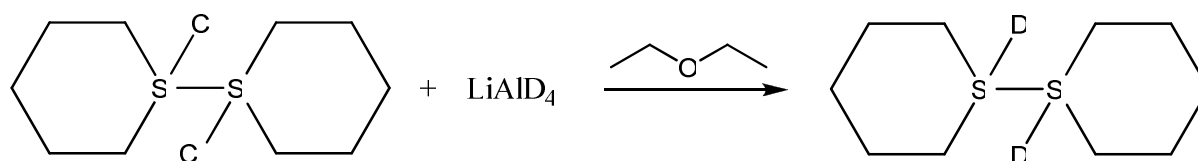


Abbildung 29: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren für das Gemisch der 5 Konformere mit der höchsten Besetzungswahrscheinlichkeit von $(C_5H_{10}SiH)_2$

Im Bereich der Si-Si-Schwingung ist das Signal von $e/180/e$ nur als Schulter bei 445 cm^{-1} (berechnet 447 cm^{-1}) zu erkennen (Abbildung 28). Das intensivste Signal des gemessenen Spektrums liegt wie in Abbildung 29 bei 436 cm^{-1} . Die berechneten Schwingungen zeigen das Konformer $e/53/e$ mit dem intensivsten Signal bei 442 cm^{-1} und damit zu niedrigerer Wellenzahl verschoben. Allerdings liegen laut Rechenergebnissen zusätzlich noch die Signale von $e/70/e$ (446 cm^{-1}) und $a/180/e$ (438 cm^{-1}) im Bereich des gemessenen Signals. Daher ist im Bereich der Si-Si-Schwingung durch die Überlagerung der Signale keine genaue Zuordnung möglich.

Da auf Grund der Überlappung der Signale von $(C_5H_{10}SiH)_2$ keine Trennung der einzelnen Konformere möglich ist, wird mittels $LiAlD_4$ aus $(C_5H_{10}SiCl)_2$ die deuterierte Verbindung $(C_5H_{10}SiD)_2$ hergestellt. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Synthese von $(C_5H_{10}SiD)_2$

Ziel der Synthese der deuterierten Verbindung ist eine mögliche Aufspaltung von Signalen im Raman Spektrum. Dieses Verhalten wird auch in der Publikation auf den Seiten 129 bis 133 am Beispiel des $C_5H_{10}SiDMe$ deutlich. Hier erscheint im Spektrum des $C_5H_{10}SiHMe$ nur ein nicht aufgespaltenes Signal der Si-C-Streckschwingung, welches bei der deuterierten analogen Verbindung aufspalten ist und somit weiter untersucht werden kann.

Abbildung 30 zeigt die Raman Spektren von $(C_5H_{10}SiD)_2$ und $(C_5H_{10}SiH)_2$. Das Spektrum der deuterierten Verbindung zeigt Signale im Bereich von 500 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} , die bei dem Wasserstoff-Analogen nicht aufscheinen.

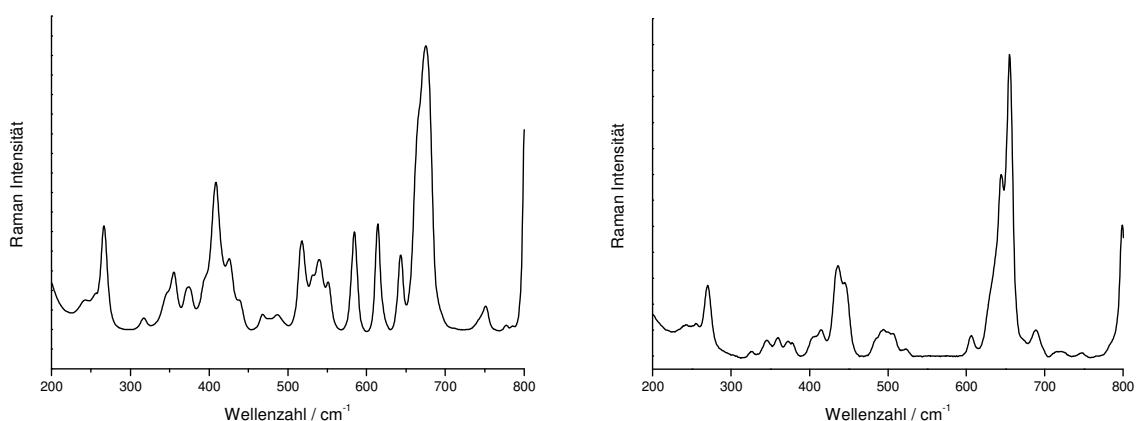


Abbildung 30: Raman Spektrum von reinem $(C_5H_{10}SiD)_2$ (links) im Vergleich mit dem Spektrum von reinem $(C_5H_{10}SiH)_2$ (rechts)

Tabelle 7 zeigt die berechneten Raman aktiven Schwingungen der *e*/180/*e* Isomeren von $(C_5H_{10}SiD)_2$ und $(C_5H_{10}SiH)_2$. Um die Werte der deuterierten Verbindung zu erhalten wird der Checkpointfile der Frequenzrechnung von $(C_5H_{10}SiH)_2$ verwendet. Dieser wird in das Programm Freqchk des Gaussian 03 Paketes eingelesen und mit einer Singlepointrechnung werden die Frequenzen der Deuteriumanalogen Verbindung berechnet.

Tabelle 7: Übersicht über Raman aktive Frequenzen von e/180/e (C₅H₁₀SiD)₂ und (C₅H₁₀SiH)₂ im Bereich von 90 cm⁻¹ bis 800 cm⁻¹

Frequenzen [cm ⁻¹] (C ₅ H ₁₀ SiD) ₂	Raman Intensität [Å ⁴ amu ⁻¹]	Frequenzen [cm ⁻¹] (C ₅ H ₁₀ SiH) ₂	Raman Intensität [Å ⁴ amu ⁻¹]
91.8	1.0	92.7	1.0
162.7	2.8	166.0	3.0
176.0	9.6	176.0	9.6
200.4	0.7	201.2	0.6
245.6	0.9	248.7	0.9
342.5	2.4	342.6	2.4
371.8	2.8	372.7	2.8
438.3	5.6	446.7	5.3
510.1	4.4	529.1	4.3
488.0	3.3	612.2	3.3
614.1	21.1	655.6	36.9
675.0	7.2	700.8	10.6
770.6	1.8	770.9	1.0
683.0	18.8	817.6	9.5
798.7	1.1	820.0	1.8
817.6	9.1	835.3	5.5
892.9	1.1	907.9	3.7
937.6	8.2	939.6	7.7
940.6	0.3	941.2	0.3
1028.5	4.1	1033.2	4.9
1045.4	23.2	1045.5	23.4
1076.7	0.9	1081.5	1.2
1118.2	4.1	1118.4	4.4
1144.1	7.3	1144.5	7.5
1229.7	14.2	1229.8	13.7

Wie in (C₅H₁₀SiH)₂ zeigt die Si-Si-Schwingung im Bereich um 400 cm⁻¹ mehrere sich überlappende Signale (Abbildung 31 links). Ein Unterschied in den beiden Spektren bei Raumtemperatur zeigt sich bei den zusätzlichen auftretenden Signalen 584 cm⁻¹ und 614 cm⁻¹ der deuterierten Verbindung (Abbildung 31 rechts). Dabei findet sich in e/180/e der Peak bei 614 cm⁻¹ in den berechneten Werten wieder, während die Schwingung bei 584 cm⁻¹ nicht im berechneten Spektrum aufscheint.

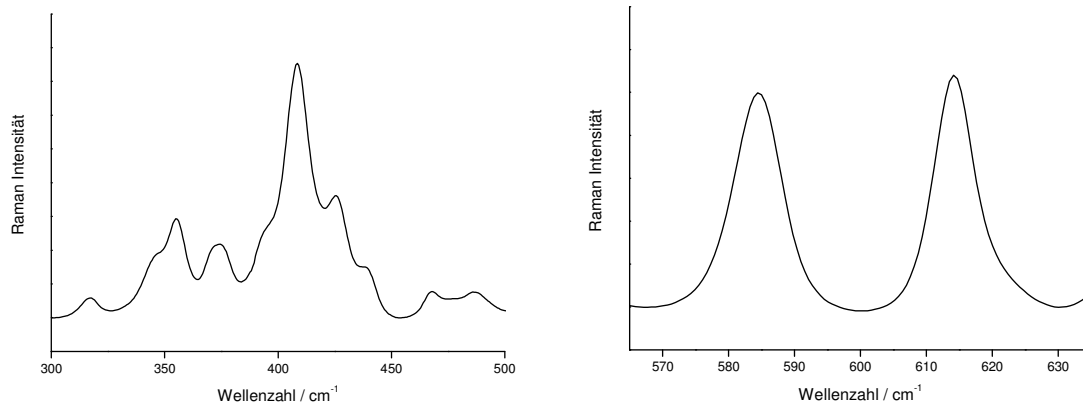


Abbildung 31: Gemessenes Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiD)_2$ in den Bereichen von 300 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} (links) und 560 cm^{-1} bis 640 cm^{-1} (rechts)

Für eine weitere Analyse werden die Schwingungen aller Konformere berechnet (siehe Tabelle 8). Dabei zeigt sich, dass die Konformeren $e/53/e$, $a/56/e$ und $a/180/e$ ein Signal bei 584 cm^{-1} aufweisen. Die Bande bei 614 cm^{-1} stammt laut Rechnungen von den Konformeren $e/180/e$ und $e/53/e$.

Tabelle 8: Berechnete Raman Schwingungen (cm^{-1}) für die verschiedenen Konformeren von und $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiD})_2$ und deren Intensitäten ($\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$)

e/180/e		e/53/e		a/56/e		a/76/e		a/180/e	
cm^{-1}	Int	cm^{-1}	Int	cm^{-1}	Int	cm^{-1}	Int	cm^{-1}	Int
91.8	1.0	134.3	0.9	122.3	1.2	111.4	0.9	145.7	2.2
176.0	9.6	171.9	5.7	158.6	3.3	162.1	3.3	161.3	3.7
200.4	0.7	229.7	2.3	249.1	1.0	249.9	1.4	241.0	1.6
245.6	0.9	242.4	0.6	262.2	5.0	261.1	4.5	264.6	1.7
		317.8	2.2	336.6	0.9	338.0	0.8	338.9	0.7
		340.1	1.1	338.2	0.4	341.6	0.8	341.6	0.2
342.5	2.4	342.3	0.5	351.5	2.4	353.4	1.4	355.7	0.2
		366.9	0.5	354.1	0.2	354.7	0.3	355.8	3.2
371.8	2.8	368.8	2.6	374.0	2.3	377.2	2.0	370.7	1.3
438.3	5.6	406.1	10.7	408.3	7.3	410.1	8.3	425.9	7.1
		460.4	1.1	460.8	1.4	466.5	1.5	454.1	0.4
		472.7	1.4	479.2	2.5	476.8	2.7	492.6	2.6
488.0	3.3	512.4	1.7	512.0	2.9	511.9	3.2	51.0	6.1
510.1	4.4	514.7	3.3	514.9	5.8	514.0	5.1	513.7	1.2
		563.0	2.5	537.8	7.3	537.7	6.7	530.8	5.4
614.1	21.1	611.1	12.1	586.2	6.3	584.3	6.8	589.2	13.8
		643.7	2.2	645.1	5.4	643.5	6.0	642.4	3.9
		666.2	16.1	667.7	4.3	669.8	4.1	667.1	6.1
675.0	7.2	669.1	2.6	670.5	5.3	670.9	7.0	675.0	0.6
683.0	18.8	674.2	10.2	677.8	17.6	677.2	15.4	689.0	21.0
770.6	1.8	768.0	1.3	767.1	1.4	765.5	1.1	771.0	2.1
798.7	1.1	818.4	1.1	817.6	4.1	817.7	4.2	817.0	4.5
817.6	9.1	819.1	8.3	819.7	4.6	819.5	4.6	819.1	4.0

Abbildung 32 zeigt die Spektren der reinen flüssigen Probe bei 290 K und 200 K. Das Abkühlen führt zu einer Veränderung im Bereich der Si-Si-Schwingung, die allerdings aufgrund der vielen beteiligten Konformeren nicht genauer analysiert werden kann. Die Signale bei 584 cm^{-1} und 614 cm^{-1} stammen von 2 bzw. 3 Konformeren. Leider gelang aufgrund der schmalen Banden keine Zuordnung und auch hier können keine Enthalpieunterschiede erhalten werden.

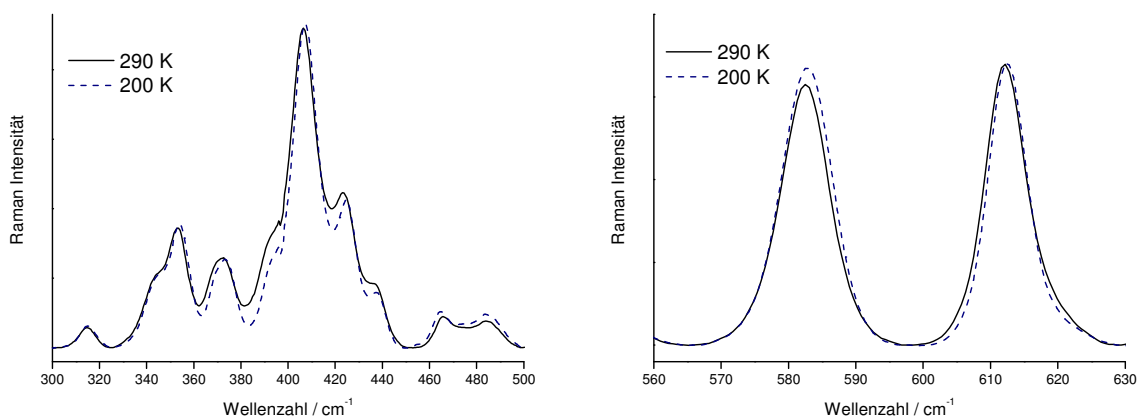


Abbildung 32: Gemessene Raman Spektren für die Bereiche 300 bis 500 cm^{-1} und 560 bis 630 cm^{-1} bei den Temperaturen 290 K und 200 K für $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiD})_2$

4 Halogenierte Bi(silacyclohexyle)

4.1 Einleitung

Bicyclische Silacyclohexane sind in der Literatur nahezu unbekannt, obwohl sie unter anderem als Grundgerüst für auf Silizium basierende Pharmaka und Riechstoffe Verwendung finden [4,29]. In diesem Kapitel werden eine Reihe von diesen Silacyclohexanen, im einzelnen $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiPh})_2$, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl})_2$, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiBr})_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiD})_2$, besprochen, wobei im Speziellen auf die Synthese und das Konformationsverhalten eingegangen wird.

Ein Unterschied zu der in Kapitel 3 untersuchten Verbindung $\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{-Si}_6\text{H}_{11}$ liegt im höheren Energieunterschied zwischen Sessel- und Twistform des Ringes. So liegt die Energie der *te/180/e* Konformation, als energetisch niedrigste Twistform, in $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH})_2$ bereits 16.3 kJmol^{-1} über dem *e/180/e* Konformer. Dies entspricht auch dem Energieunterschied der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Rechnungen von *te/180/e* des $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl})_2$ mit 16.3 kJmol^{-1} . Liegen beide Ringe in der Twistform vor so ergeben die Rechnungen im Falle des $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl})_2$ einen Energieunterschied von *te/180/te* zu *e/180/e* von 38.8 kJmol^{-1} .

Diese Energiedifferenzen machen es nun möglich die konformativen Eigenschaften dieser bisher unbekannt Verbindungen zu charakterisieren, ohne zusätzliche überlappende Signale der Twist Konformeren im Raman Spektrum zu erhalten.

Es konnten alle Verbindungen mit $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiPh})_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl})_2$ als Startmaterial hergestellt werden. Die Synthesen und die Charakterisierungen mittels NMR Spektroskopie sowie

Röntgenstrukturanalyse sind in der Publikation auf den Seiten 76 bis 95 zusammengefasst und können dieser entnommen werden.

Da die Verbindungen $(C_5H_{10}SiH)_2$ bzw. $(C_5H_{10}SiD)_2$ bereits in Kapitel 3 als Vergleich zu Si_6H_{11} - Si_6H_{11} im Detail besprochen werden, werden hier die weiteren Analogen vorgestellt.

4.2 Ergebnisse

$(C_5H_{10}SiPh)_2$ dient nur als Ausgangsmaterial und wird nicht weiter mittels Ramanspektroskopie untersucht. Die in dieser Arbeit erhaltene Festkörperstruktur zeigt allerdings unerwartet das $a/180/a$ Konformer, weshalb zusätzliche Berechnungen durchgeführt wurden. Diese Rechnungen können die Konformation in der Kristallstruktur allerdings nicht bestätigen. Sie zeigen das zu erwartende $e/180/e$ Konformer als energetisch globales Minimum und $a/180/a$ mit einem Energieunterschied von $+6.22 \text{ kJmol}^{-1}$. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass die Rechnungen für die Gasphase durchgeführt werden. In den Kristallen herrschen aber Packungskräfte, die zu einer anderen Konformation führen können. Beide berechneten Konformere sind in Abbildung 33 dargestellt.

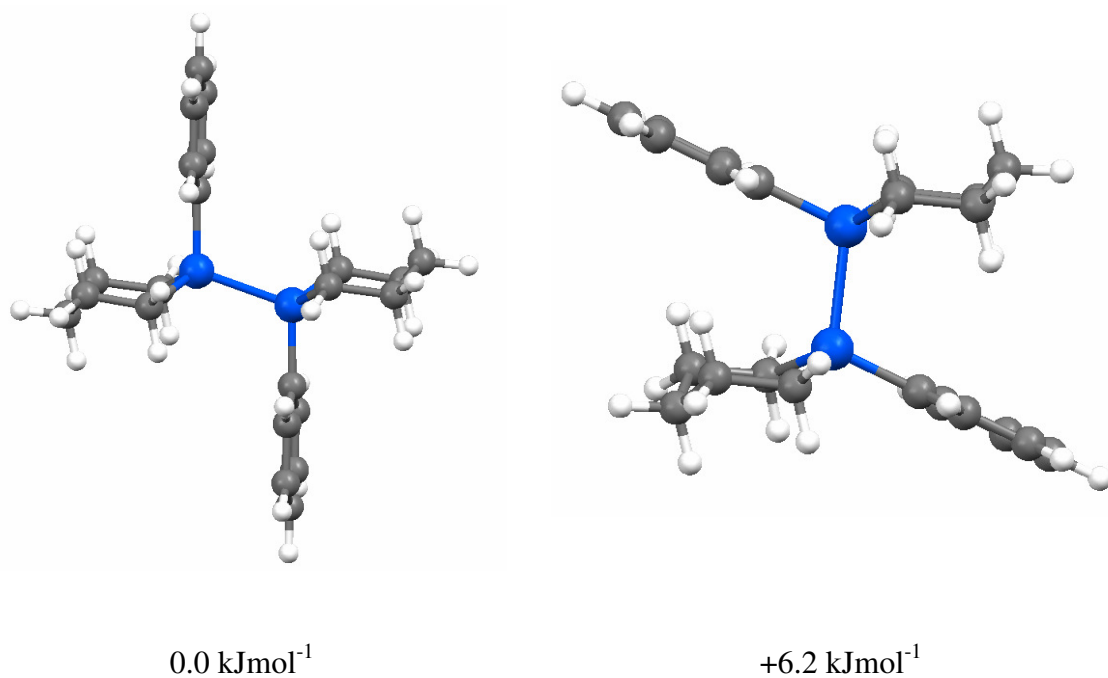


Abbildung 33: Berechnete Strukturen für $(C_5H_{10}SiPh)_2$ in der $e/180/e$ (links) und in der $a/180/a$ Form (rechts)

4.2.1 Synthese

Die Synthese der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen sowie der in Kapitel 3 besprochenen Verbindung $(C_5H_{10}SiH)_2$ sind dem folgenden in der Fachzeitschrift „*European Journal of Inorganic Chemistry*“ eingereichten Manuskript zu entnehmen.

Synthesis, Solid-State Molecular Structure and Conformation of Bi(silacyclohexyls) $C_5H_{10}SiX-XSiC_5H_{10}$ with $X = H, Ph, F, Cl, Br$ and I

Thomas Kern, Roland Fischer, Michaela Flock, Karl Hassler

Abstract

The synthesis and purification of novel bi(silacyclohexyls) $C_5H_{10}SiX-XSiC_5H_{10}$ with $X = H$ (**1**), Ph (**2**), F (**3**), Cl (**4**), Br (**5**) and I (**6**) is described, which are composed of two silacyclohexyl rings connected by a silicon-silicon single bond. Molecular structures for **2**, **4**, **5** and **6** were determined employing X-ray crystallography. Surprisingly, the SiSi bond lengths increase in the order $I < Br < Cl$, contrary to what is observed for methylated disilanes $Me_2XSiSiXMe_2$. The bond lengthening can be traced back to 1, 3 nonbonded interactions between the halogen atoms and the axial hydrogen atoms in the SiC_5 -ring, which also cause a decrease of the SiSiX bond angles with increasing size of the halogen atom. Both rings substitute each other in the equatorial position for **4**, **5** and **6**, but in the axial position for **2**. Quantum chemical DFT calculations using the mPW1PW91 functional and the 6-31+G* basis set predict the equatorial/equatorial isomers with XSiSiX dihedral angles of 180° to represent the global minima for **1** – **6**. For **3** – **6**, rotational isomers with dihedral angles other than 180° represent shallow minima separated by small barriers $\leq \approx 1.5 \text{ kJmol}^{-1}$ from the 180° isomers, which makes them not observable with vibrational spectroscopy. This was corroborated for **4**, **5** and **6** employing variable temperature Raman spectroscopy.

Introduction

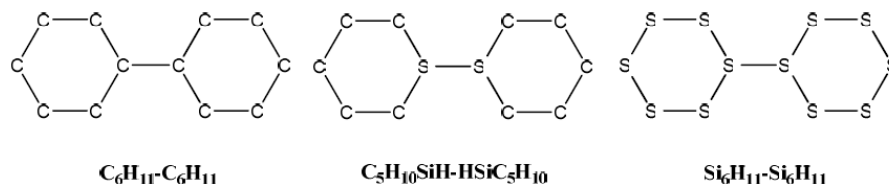
Cyclohexane C_6H_{12} has been and still is the archetype and cornerstone for discussing and comparing the conformational equilibria of saturated heterocyclic six-membered rings composed of main group elements such as carbon, silicon, germanium, oxygen, sulfur, nitrogen or phosphorus. Not surprisingly, a huge number of studies on the conformational properties of cyclohexanes composed of second row elements C, O and N have been published in the literature.¹ Much less effort has been directed towards heterocycles whose backbones incorporate third or fourth row elements. Most intensely studied rings are

silacyclohexanes with up to three silicon atoms and thiacyclohexanes with up to five sulfur atoms.¹

Our group focuses on conformational equilibria of cyclohexanes composed of just third or fourth row elements such as cyclohexasilanes Si_6R_{12} , cyclohexagermanes Ge_6R_{12} or silicon-sulfur and germanium sulfur rings such as $\text{Si}_3\text{S}_3\text{R}_6$ and $\text{Ge}_3\text{S}_3\text{R}_6$. Just as cyclohexane, these rings are characterized by the presence of chair, boat and twist conformations, albeit with smaller energy differences between conformers and smaller barriers that separate them. Interconversions of conformers on the time-scale of NMR-spectroscopy therefore are fast, and very low temperatures are needed to slow them down sufficiently. For instance, a temperature of about -160°C had to be used for investigating the chair to chair interconversion of $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ with ^{13}C -NMR spectroscopy, with all the problems caused by the low solubility at that temperature.² A spectroscopic method with a shorter timescale such as vibrational Raman spectroscopy coupled with quantum chemical calculations therefore is a much more convenient method for investigating these rings, as we have shown with $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$,³ $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁴ and $\text{Ge}_6\text{Me}_{12}$.⁵ It is therefore quite natural to apply the method to larger systems, such as bi(cyclohexasilanyls) $\text{Si}_{12}\text{H}_{22}$ and $\text{Si}_{12}\text{Me}_{22}$ as shown in Scheme 1, which we are investigating currently. $\text{Si}_6\text{Me}_{22}$ is a formidable conformational problem, because each Si_6 -ring can adopt chair, twist and boat conformation. Moreover, rotational isomerism around the pivot SiSi-bond is present with the further complication that methylated oligosilanes display SiSiSiSi dihedral angle minima at around $\approx 90^\circ$, termed ortho conformations, besides the usual $\approx 180^\circ$ and $\approx \pm 60^\circ$ anti and gauche minima.⁶

We therefore decided to include 1, 1'- bi(silacyclohexyl) derivatives $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiX-XSiC}_5\text{H}_{10}$ with $\text{X} = \text{hydrogen}$ or a halogen (Scheme 1) in the study, as these represent simpler systems due to the fact that twisted conformers of the SiC_5 -rings have large relative energies of about 16 kJmol^{-1} (converted from kcalmol^{-1}).⁷ At moderate temperatures, these states are populated to an almost negligible extent, thereby simplifying the conformational problem. However, rotational isomerism of the pivot SiSi-bond is maintained.

Much to our surprise, no such compounds have been described in the literature yet. We therefore have set out to develop a synthetic method for their preparation, to investigate their conformational equilibria, and to compare their structures with bicyclohexyl $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-C}_6\text{H}_{11}$ which is also shown in Scheme 1. So far, bicyclohexyl has been investigated with gas phase electron diffraction,⁸ and the solid state molecular structure of $\text{Si}_6\text{Me}_{22}$ has been elucidated with X-ray crystallography.⁹

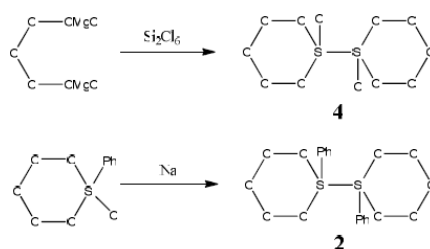


Scheme 1: Molecular structures of bicyclohexyl, bi(silacyclohexyl) and bi(cyclohexasilanyl). H-atoms have been omitted for clarity.

Results and Discussion

Synthesis: Compounds **1** – **6** were synthesized following two different routes as shown in Scheme 2. The first one starts from 1, 5-dichloropentane which with magnesium gives dichloro- μ -1,5-pentanediyldimagnesium. Its reaction with hexachlorodisilane affords a mixture of $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$ and **4**, from which **4** can be separated by fractional crystallization. The reaction of Si_2Cl_6 with dibromo- μ -1,5-pentanediyldimagnesium has been described previously.¹⁰ Due to bromine/chlorine exchange a mixture of partially brominated chlorosilanes was obtained from which no pure compounds could be separated.

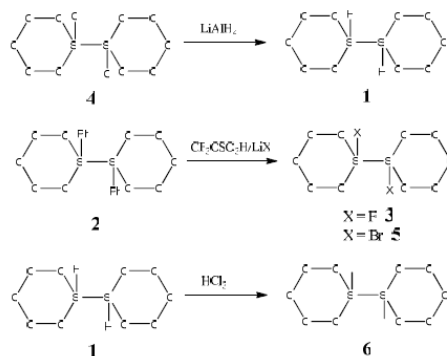
The second route starts from known 1-chloro-1-phenylsilacyclohexane $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiPhCl}$, which was reduced to **2** by use of sodium.



Scheme 2: Synthesis of $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiPh-PhSiC}_5\text{H}_{10}$ (**2**) and $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl-ClSiC}_5\text{H}_{10}$ (**4**).

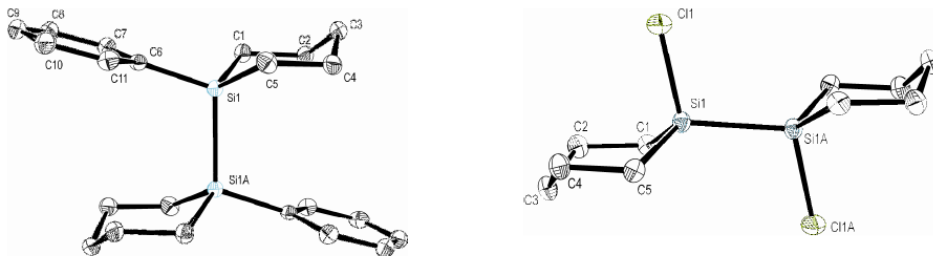
As shown in Scheme 3, **2** and **4** were transformed into **1**, **3**, **5** employing standard methods used for the synthesis of alkyldisilanes such as reduction with LiAlH_4 or removal of the phenyl groups with trifluoromethanesulfonic acid and subsequent transformation of the

trifluoromethanesulfonyloxysilane into a halosilane with an alkali metal halide.¹¹ **6** was synthesized from **1** by hydrogen/halogen exchange with CHI_3 .



Scheme 3: Synthesis of **1**, **3**, **5** and **6**.

X-ray crystallography: We were able to grow crystals of **2**, **4**, **5** and **6** from various solvents with a quality suitable for X-ray analysis. ORTEP drawings of the molecular structures are presented in Figure 1, and relevant structural parameters are summarized in Table 1. In all compounds, the silacyclohexane rings possess the chair conformation. A substituent on the silicon atom thus can adopt either the equatorial (e) or axial (a) position. The conformers therefore can be classified as either aa (both rings adopt the axial position relative to each other), ae or ee. As a silacyclohexyl substituent is quite bulky, one expects the ee conformer as the energetic global minimum for all compounds. Interestingly, the phenyl compound **2** shows the SiC_5 -rings in the axial positions, which seems to be an effect of the crystal packing forces. The quantum chemical calculations described later on (see section Quantum chemical calculations) predict the ee-isomer as being more stable than the aa isomer by 6.2 kJmol^{-1} .



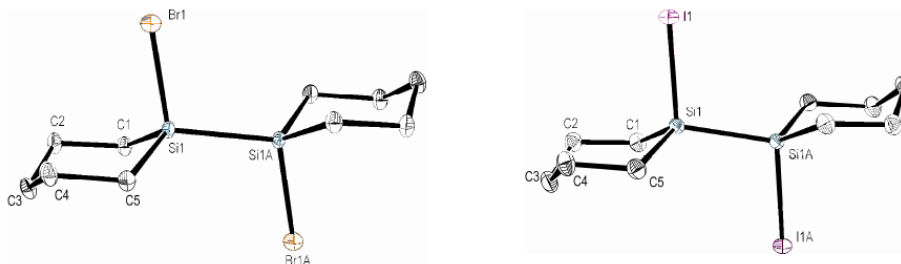
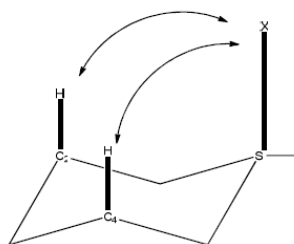


Figure 1: ORTEP plots (30 % probabilities) of the solid state molecular structures of **2** (top left), **4** (top right), **5** (bottom left) and **6** (bottom right).

Table 1: Selected bond lengths [pm] and bond angles [°] for **2**, **4**, **5** and **6**

	2	4	5	6
Si1-Si1A	235.90(5)	234.55(12)	234.09(12)	231.77(10)
Si1-X1	188.03(9)	209.53(9)	225.75(3)	248.48(5)
Si1-C1	188.18(9)	186.31(19)	186.27(9)	186.28(19)
Si1-C5	188.23(9)	186.2(2)	186.47(9)	186.28(19)
Si1A-Si1-X1	109.47(3)	105.73(4)	104.95(15)	103.34(3)
Si1A-Si1-C1	112.22(3)	116.52(7)	116.74(3)	114.26(7)
Si1A-Si1-C5	111.21(3)	114.78(7)	115.35(3)	115.77(7)

Quite surprisingly, the SiSiX bond angles in the series Cl \rightarrow Br \rightarrow I decrease from 105.73° for Cl to 103.34° for I, respectively. We attribute this to the 1, 3-steric repulsion of the halogen atom X by the two axial hydrogen atoms on C-atoms 2 and 4 as shown in Scheme 4.



Scheme 4: 1, 3-steric interaction between hydrogen atoms on C2 and C4 and halogen atom X.

The decrease of the XSiSi bond angle is reproduced quite nicely by the quantum chemical calculations described later on, which predict values of 105.4° (Cl), 104.7° (Br) and 104.3°

(I). The calculated HX distances marked by arrows in Scheme 4 are 328.8 pm, 337.2 pm and 351.3 pm for X = Cl, Br and I, respectively. They are nearly identical with the sum of the van der Waals radii listed in the literature (H: 140 pm, Cl: 190 pm, Br: 200 pm, I: 210 pm).¹²

The SiSi bond lengths decrease in the order Cl → Br → I, which is quite unusual for halogenated disilanes. For instance, in the hexahalodisilanes X₃SiSiX₃ the force constants of the SiSi bond decrease from about 240 Nm⁻¹ for X = F to about 170 Nm⁻¹ for X = I, with a concomitant increase of the bond lengths.¹³ The effect can be rationalized using the VSEPR model, which states that bonds to electronegative substituents use more p-character due to the shift of the electron cloud towards the electronegative atom. The bond to the most electropositive atom which is the SiSi bond thus gains more s-character, an effect which is maximized for X = F. An increased s-character usually means a stronger and consequently shorter bond.

In addition, the XSiX angles in the hexahalodisilanes decrease due to the smaller size and increased p-character of the bonding pair of electrons. For **4**, **5** and **6**, the sum of the bond angles SiSiCl, SiSiC5 and SiSiX is 337.03°, 337.04° and 333.37° for X = Cl, Br and I, respectively (see Table 1). There is indeed a decrease from Cl → I despite the larger size of the iodine atom, with a concomitant shortening of the SiSi bond.

Quantum chemical calculations:

Quantum chemical DFT calculations of equilibrium geometries for the various conformers of **1**, **2**, **3**, **4**, **5** and **6** were performed using the mPW1PW91 functional and employing the 6-31+G* basis set.¹⁴ Before, the combination was successfully used for calculating conformational properties of other silacyclohexanes.¹⁵ Minima were characterized by all real vibrational frequencies, saddle points by the presence of one imaginary frequency. All calculations were performed assuming chair conformations for the rings. As the energy difference chair/twist is of the order 15 – 25 kJmol⁻¹, states with a twisted ring are populated to a negligibly extent only at room temperature. Moreover, with a height approaching 30 kJmol⁻¹, the barrier for ring inversion is even higher. The values quoted above have been reported for H₂SiC₅H₁₀, and it seems straightforward to expect similar values for Si-substituted silacyclohexanes.¹⁶

Table 2 presents the results obtained for compounds **1**, **3**, **4**, **5** and **6**. For each compound, the ee conformer with an XSiSiX dihedral angle of 180° (denoted further on as e/180/e) is the global minimum, with a trend of the relative energy to increase in the succession ee → ea → aa. Internal rotation of the SiSi-bond produces isomers with energy differences in the range ≤

7 kJmol⁻¹. The usual rotational behaviour of a single bond generating an anti and a gauche energy minimum (dihedral angles 180° and ≈ 60°, respectively) is observed just for the heavier substituents Br and I. For the smaller substituents H, F and Cl additional minima are found in a range for the dihedral angle of about 90° – 100° and ≈ 140°. Methylated disilanes such as Me₂SiX-XSiMe₂ with X = H, F and Cl do not show this behaviour, which is known for disilanes with larger substituents such as SiMe₃. For instance, Me₂SiX-XSiMe₂ with X = SiMe₃ (decamethyl-n-tetrasilane) has been shown to possess three spectroscopically distinct minima on the potential energy profile for rotation of the central SiSi-bond, by using both ab initio calculations and electron diffraction.¹⁷

Table 2: Calculated relative energies (kJmol⁻¹) and XSiSiX dihedral angles (°, in parentheses) of the conformers of C₅H₁₀SiX-XSiC₅H₁₀.

X =	ee	ee	ee	ae	ae	ae	aa	aa	aa
H (1)	0.0 (180)	0.8 (53)	1.2 (71)	2.6 (180)	3.7 (56)	4.0 (76)	4.9 (180)	6.5 (142)	7.9 (80)
F (3)	0.0 (180)	3.8 (76)	3.9 (101)	2.4 (180)	5.3 (91)		4.5 (180)	8.1 (88)	
Cl (4)	0.0 (180)	5.4 (74)	5.8 (95)	4.1 (180)	8.1 (91)		8.7 (180)	10.4 (94)	11.7 (140)
Br (5)	0.0 (180)	6.2 (68)		3.9 (180)	8.4 (91)			11.7 (93)	
I (6)	0.0 (180)	7.1 (68)		5.3 (180)	9.5 (91)		12.4 (180)	13.5 (93)	

In the present publication, we will focus on conformer equilibria of the chloro-, bromo- and iodocompound **4**, **5** and **6**. Results for **1** and **3** will be published elsewhere.

To gain a deeper understanding of the barriers involved in internal rotation about the SiSi bond of **4**, a search of the potential energy as a function of the ClSiSiCl dihedral angle was performed for the ee, ae and aa isomers. Starting from the isomers with dihedral angles of 180° energy optimizations were carried out, increasing the angle in 10° steps. Finally, the geometries and energies of stationary points were optimized independently. The results are presented in Figure 2.

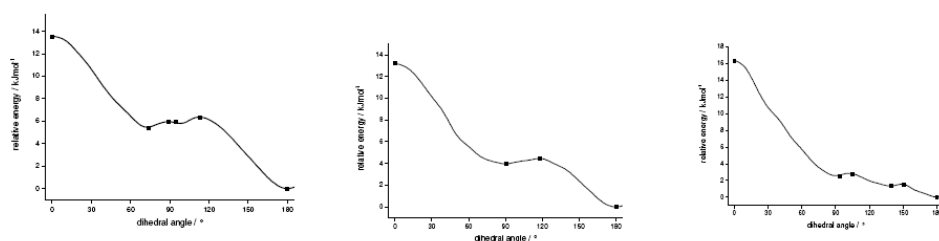


Figure 2: Optimized potential energy for equatorial/equatorial (left), equatorial/axial (middle) and axial/axial $C_5H_{10}SiCl-SiClC_5H_{10}$ (**4**) as a function of the ClSiSiCl dihedral angle, with minima and saddle points being marked by squares (see also Table 2).

As can be seen from Figure 2, most barriers for the interconversion of rotational isomers are very small ($< \approx 0.5 \text{ kJmol}^{-1}$) and minima are shallow, with detailed values being given in Table 3 below. With such small barriers it is likely that the lowest torsional vibrational levels lie above them, thereby reducing the number of isomers observable with vibrational spectroscopy. This is indeed the case, as we will show in the next section. As there is always the possibility that some stationary points represent artefacts of the functional used, we also performed calculations with the B3LYP functional as well as MP2 geometry optimizations for some selected shallow minima using the same basis set (6-31+G*). The calculations confirm the results obtained with mPW1PW91.

Table 3: Calculated barriers separating the rotational isomers of ee, ae and aa conformers of **4** (kJmol^{-1}). The individual rotational isomers are given by their optimized ClSiSiCl dihedral angles.

ee	ae	aa
$74^\circ \rightarrow 95^\circ: 0.5$	$91^\circ \rightarrow 180^\circ: 0.5$	$94^\circ \rightarrow 140^\circ: 0.2$
$95^\circ \rightarrow 74^\circ: 0.03$		$140^\circ \rightarrow 94^\circ: 1.5$
$95^\circ \rightarrow 180^\circ: 0.4$		$140^\circ \rightarrow 180^\circ: 0.2$

For **5** and **6**, no energy profiles for rotation around the SiSi bond and transition state energies were calculated due to limited access to CPU time. Results for other halosilanes such as $Me_3SiSiX_2SiX_2SiMe_3$ ($X = Cl, Br, I$) predict that barriers do not change significantly in the order $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, suggesting that in solution no more than three detectable conformers ($e/180/e$, $a/180/e$ and $a/180/a$) will be present for **5** as well as **6**.¹⁸ Calculated relative energies of conformers are presented in Table 2. It is of some note that the $a/180/a$ conformer state of **5** could not be located.

For phenylated **2**, geometry and energy optimizations were performed for the $e/180/e$ and $a/180/a$ isomer. The calculations predict $a/180/a$ to be higher in energy by 6.2 kJmol^{-1} , as shown in Figure 3 below. In the crystal state, just this high energy conformer is present due to packing forces (see Figure 1).

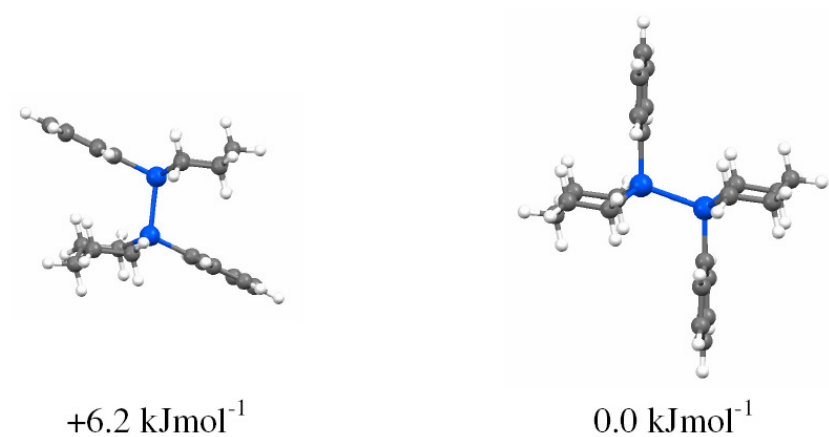


Figure 3: Calculated equilibrium structures and relative energies of a/180/a (left) and e/180/e (right) isomers of **2**.

Raman spectra and conformational analysis of **4, **5** and **6**:**

In the present study we describe results of variable temperature Raman studies just for **4**, **5** and **6** for a simple reason. As these molecules crystallize readily in form of the e/180/e conformers, the Raman spectra of the solids can be compared with solution spectra, revealing the presence of additional isomers by the appearance of new bands.

For **4**, the solid state Raman spectrum is presented in Figure 4, displaying the conformation-sensitive SiSi stretching vibration as a single strong band located at 461 cm⁻¹.

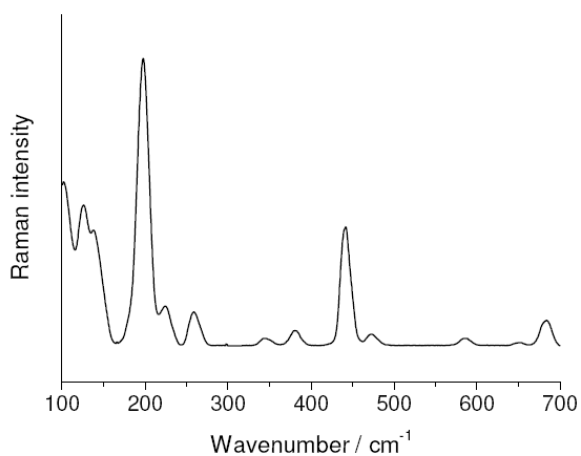


Figure 4: Raman spectrum of crystalline **4** (*e/180/e* isomer) in the wavenumber range 100 – 700 cm^{-1} .

In toluene solution at ambient temperature, a new band appears at 450 cm^{-1} , with a shoulder at 461 cm^{-1} which comes from the *e/180/e* isomer. Another new band is located at 427 cm^{-1} , as shown in Figure 5. Upon cooling, the relative intensity of the band pair 450/461 cm^{-1} is changed, until at 210 K **4** crystallizes and the spectrum of the *e/180/e* isomer appears again (apart from solvent bands).

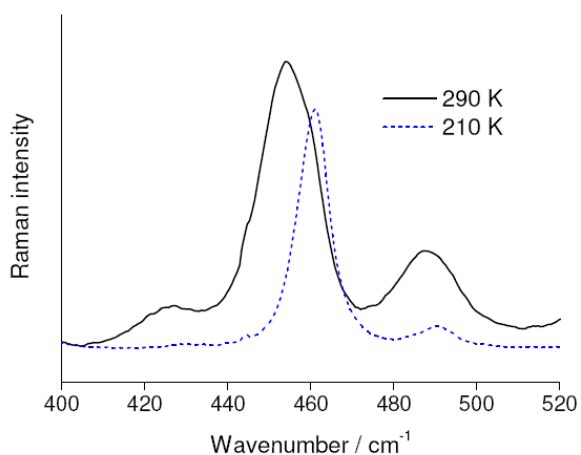


Figure 5: Appearance of the SiSi stretching vibration of **4** in toluene solution at 290K and 210K. At 210K (blue spectrum) **4** crystallizes and just the bands of the *e/180/e* isomer are present.

The observed spectra confirm that in solution just two conformers are present, which are e/180/e and a/180/e. With 8.7 kJmol⁻¹, the relative energy of a/180/a is so large that its concentration in solution is too low to be detectable by Raman spectroscopy. This follows from Boltzmann statistics, taking into account the degeneracies of the states. Moreover, as the barriers separating the non-180° conformers are exceedingly small (see Figure 2 and Table 3), these isomers cannot give separate Raman spectra even if the lowest torsional levels lie above them. When the compound under investigation possesses two conformational minima 1 and 2 that are separated by a barrier larger than ≈ 2.5 kJmol⁻¹ (which is RT for 298K), each conformer will give its own vibrational spectrum because the mean lifetimes of the conformers are larger than the timescale of the method. If bands originating from the two conformers are separated by 10 cm⁻¹ ($\Delta\nu = 3 \cdot 10^{11}$ Hz), the activation energy has to be about 4 kJmol⁻¹ which follows from the activated complex theory (Eyring equation). The pre-exponential factor $\chi T k_B h^{-1}$ (T: temperature, k_B : Boltzmann constant, h: Planck constant, χ : transmission factor) in the equation is of the order 10¹⁰, which gives a conformer lifetime of 10⁻¹⁰ seconds depending on the value of χ ¹⁹. For small barriers < 2.5 kJmol⁻¹, the rotamer interconversions are so fast on the timescale of vibrational spectroscopy that just an averaged signal is obtained. It is characterized by a small wavenumber shift away from the wavenumber of the 180° isomer. The effect can be described theoretically by the so called vibrational Bloch equations and resembles signal averaging known from nuclear magnetic resonance.²⁰

If the logarithm of the relative intensity of the band pair 461/450cm⁻¹ is plotted against the inverse temperature (van't Hoff plot, Figure 6), an enthalpy difference of 4.6 kJmol⁻¹ is obtained experimentally, which compares well with the calculated ΔE value of 4.1 kJmol⁻¹ given in Table 2.

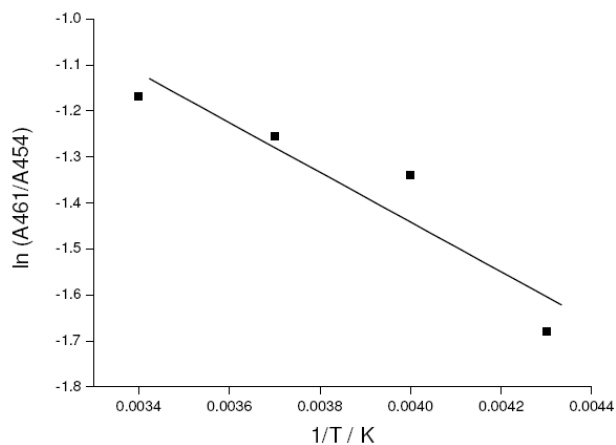


Figure 6: Plot of the logarithm of the intensity ratio of the 461/454 cm^{-1} band pair ($\ln(A_{461}/A_{454})$) for **4** against inverse temperature, giving a ΔH value of 4.6 kJmol^{-1} . $\Delta H = H(a/180/e) - H(e/180/e)$

The right hand sides of Figures 7 and 8 present sections of the solid state Raman spectra of **5** and **6**, with the solution Raman spectra given on the right hand sides. As is easily seen, additional bands appear in solution. For **5**, new bands are located at 294 and 427 cm^{-1} . New bands occur at 286 and 408 cm^{-1} for **6**. The observed wavenumbers are consistent with the presence of the a/180/e isomers both for **5** and **6**, as deduced from the calculated vibrational spectra.

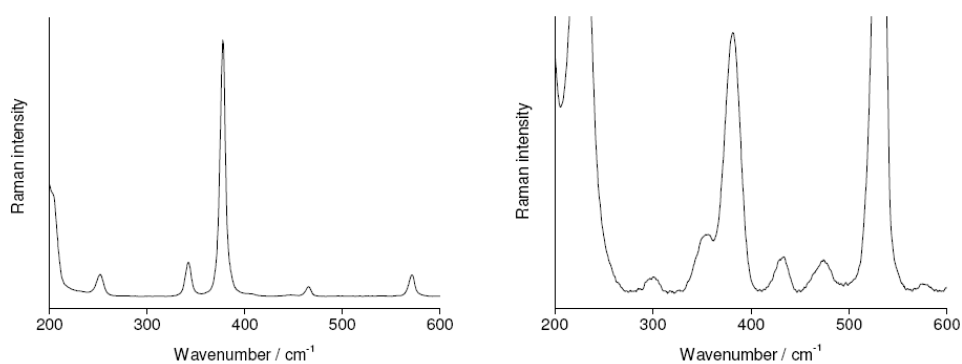


Figure 7: Raman spectra of **5** in the solid state (left) and in toluene solution

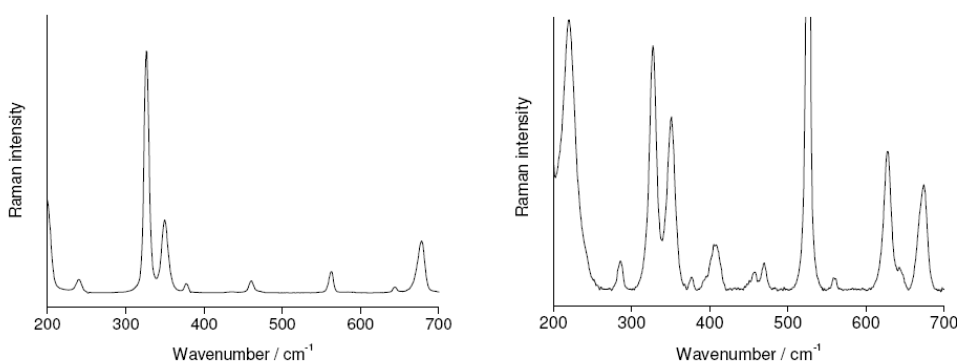


Figure 8: Raman spectra of **6** in the solid state (left) and in toluene solution

The observed spectra confirm the expectation that the barriers separating the non-180° isomers are very small for **5** and **6** also. On the timescale of vibrational spectroscopy both **5** and **6** represent mixtures of just two conformers, which are *a/180/a* and *a/180/e*. However, for **5** and for **6** the strong Raman signals of the SiSi and the SiBr/SiI stretching vibrations between 300 and 400 cm⁻¹ consist of overlapping bands of the *e/180/e* and *a/180/e* isomers. For that reason, van't Hoff plots cannot be obtained with reasonable accuracy.

Conclusions

In the present publication we describe preparative procedures for the synthesis and purification of novel bi(silacyclohexyls) C₅H₁₀SiX-XSiC₅H₁₀ with X = Ph, H, F, Cl, Br and I, which are composed of two silacyclohexyl-rings connected with a silicon-silicon bond. The compounds with X = Ph, Cl, Br and I crystallize readily, and X-ray diffraction experiments show that the two rings substitute each other in an equatorial position for X = Cl, Br and I (*ee* isomer), but in axial position for X = Ph (*aa* isomer) caused by crystal packing forces. Moreover, the SiSi bond lengths increase in the order I < Br < Cl, just opposite to what has been found for other halogenated disilanes, for instance Me₂XSiSiXMe₂.²¹ This is due to 1, 3-nonbonded interactions between the halogen atoms and the axial hydrogen atoms in the ring, which can be relieved in methylated disilanes by internal rotation of the methyl groups.

In the crystals, the XSiSiX torsion angle θ is 180°. Quantum chemical DFT calculations show that the equatorially substituted anti conformers with $\theta = 180^\circ$ (*e/180/e*) constitute the global minimum geometries for all compounds. Moreover, barriers separating other conformers differing in the XSiSiX torsion angles are so small that these rotamers cannot be detected with

vibrational spectroscopy due to their short lifetimes. This was corroborated by variable temperature Raman experiments for C₅H₁₀SiCl-ClSiC₅H₁₀.

Experimental Part

General: All manipulations were carried out under an inert atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. All solvents were deoxygenated and dried prior to use with Al₂O₃, using a column purification system from Innovative Technology. ¹H, ¹³C and ²⁹Si NMR spectra were recorded in solutions of C₆D₆ employing a INOVA 300 spectrometer (299.953 MHz for ¹H, 59.592 MHz for ²⁹Si, 75.430 MHz for ¹³C). Standard INEPT pulse sequences were used for recording the ²⁹Si{¹H} and ¹³C{¹H} spectra. All shifts are referenced against TMS. Due to ring inversion, room temperature proton signals generally are broad, sometimes splitting into broad doublets. ¹³C and ²⁹Si nuclei produce sharp signals due to lower resonance frequencies.

Synthesis of 1, 1'-dichloro-bi(silacyclohexyl), **4**: A solution of 35.05 g (185 mmol) of dichloro-μ-pentanediyilmagnesium in 100 mL of diethylether, which was prepared from 154.05 g of Cl(CH₂)₅Cl and 8.99 g of Mg according to the literature,²² was added dropwise to a solution of 24.85 g (92 mmol) of hexachlorodisilane in 400 mL of diethylether at a temperature of 0°C. After completion, the reaction mixture was stirred for two further hours. Diethylether was then replaced by toluene, and the solution was separated from the salts by filtration. Toluene was then removed by evaporation i.v. Crude **4** crystallized from the oily, colorless residue and was separated by decantation. A further crystallization from toluene afforded 5.05 g (18.7 mmol, 20.3 %) of pure **4** with a crystal quality sufficient for X-ray analysis.

Elemental analysis C₁₀H₂₀Si₂Cl₂ (267.34): calcd. C 44.93, H 7.54%; found C 44.95, H 7.48%
¹H-NMR: δ = 1.75 – 1.56 ppm (m, 8H), δ = 1.39 – 1.27 ppm (m, 2H), δ = 1.18 – 1.05 ppm (m, 2H), δ = 0.98 – 0.86 ppm (m, 8H).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 29.1 ppm, δ = 23.3 ppm δ = 15.3 ppm

²⁹Si{¹H}-NMR: δ = 11.3 ppm

Synthesis of 1, 1'-diphenyl-bi(silacyclohexyl), **2**: 18.65 g (88.5 mmol) of 1-chloro-1-phenylsilacyclohexane prepared by following the literature procedure was dissolved in 100 mL of toluene.²³ An excess of 5.6 g (243.5 mmol) of sodium was added, and the reaction mixture was refluxed for three days (72 h). The resulting greenish solution was separated

from the salts by decantation, and the solvent was removed by evaporation i.v. The resulting oily residue was fractionated by a Kugelrohr distillation, giving 6.1 g (17.4 mmol, 20%) of **2** as a colourless oil, which crystallized slowly at room temperature. The quality of the crystals turned out to be sufficient for an X-ray analysis.

Elemental analysis C₂₂H₃₀Si₂ (350.65): calcd. C 75.36, H 8.62%; found C 75.60 H 8.83%.

¹H-NMR: δ = 7.39 – 7.35 ppm (m, aromatic 4H), δ = 7.23 – 7.13 ppm (m, aromatic 6H), δ = 7.39 – 7.35 ppm (m, 4H), δ = 1.74 – 1.55 ppm (m, 8H), δ = 1.41 – 1.23 ppm (m, 4H), δ = 1.06 – 0.90 ppm (m, 8H).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 134.6 ppm (aromatic C), δ = 133.2 ppm (aromatic C), δ = 130.3 ppm (aromatic C), δ = 128.0 ppm (aromatic C), δ = 30.1 ppm, δ = 24.6 ppm δ = 10.9 ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR: δ = -25.6 ppm

Synthesis of bi(silacyclohexyl), **1**: To a solution of 2.17 g (8.1 mmol) of **4** in 50 mL of diethyl ether was added a solution of 0.30 g (8 mmol) of LiAlH₄ in 30 mL of diethyl ether at a temperature of 0°C. After completion, the reaction mixture was stirred overnight and then added dropwise to an ice-cooled aqueous solution of H₂SO₄ (2N). The aqueous phase was separated with the help of a separatory funnel, and washed twice with diethyl ether. The combined organic phases were then dried with Na₂SO₄. The oily residue which was obtained after removal of the diethyl ether was fractionated with a Kugelrohr distillation, giving 1.57 g (7.94 mmol, 98%) of pure **1** as a colourless oil (K_{p0.1} = ≈ 65 °C). Attempts to obtain crystals at low temperatures failed. Therefore, the purity of the compound was checked with NMR spectroscopy.

¹H-NMR: δ = 4.0 ppm (s, 2H), δ = 1.96 – 1.87 ppm (m, 8H). δ = 1.66 – 1.57 ppm (m, 4H). δ = 1.07 – 0.92 ppm (m, 8H).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 30.4 ppm, δ = 26.6 ppm δ = 9.3 ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR: δ = -39.7 ppm (s), (¹J(SiH) = 195 ± 5 Hz).

Synthesis of 1, 1'-difluoro- and 1, 1'-dibromo-bi(silacyclohexyl) **3** and **5**: 1.32g (3.76 mmol) of **2** was dissolved in 60 mL of toluene. The solution was cooled to -30°C, and 0.68 mL (7.71 mmol) of CF₃SO₃H was added with a syringe. After about two hours, C₅H₁₀Si(OTf)-(TfO)SiC₅H₁₀ had formed quantitatively as checked with ²⁹Si-NMR spectroscopy (δ(²⁹Si) = +18.7 ppm). Toluene and the excess of CF₃SO₃H were then removed by evaporation i.v. The oily residue was then dissolved in 30 mL of diethyl ether, and an ample excess of an alkali metal halide was added (for **3**: LiF; for **5**: LiBr). The resulting suspension was stirred at room temperature for three days. Then diethyl ether was removed by evaporation i.v., and the residue was suspended in dry toluene. The solution which was decanted from the residual

salts contained the desired compounds, which were purified further by either fractional distillation (**3**) or crystallization (**5**).

$C_{10}H_{20}Si_2F_2$, **3** (234.44): After removal of toluene by evaporation i.v., **3** was purified by a Kugelrohr distillation ($K_{p0.1} = \approx 70$ °C). 0.75g (3.19 mmol, 84.9%) of **3** was obtained as a colorless liquid, whose purity was checked with multinuclear NMR-spectroscopy. All attempts to grow crystals failed.

1H -NMR: $\delta = 1.78 - 1.56$ ppm (m, 8H), $\delta = 1.56 - 1.53$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.03 - 0.93$ ppm (m, 8H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 29.6$ ppm (s), $\delta = 23.5$ ppm (s), $\delta = 14.8$ ppm (dd), $^2J(CF) = 7.0$ Hz, $^3J(CF) = 2.2$ Hz.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR: : $\delta = 21.1$ ppm (dd), $^1J(SiF) = 318.5$ Hz, $^2J(SiF) = 32.8$ Hz.

$C_{10}H_{20}Si_2Br_2$, **5**:

Elemental analysis $C_{10}H_{20}Si_2Br_2$ (356.25): calcd. C 33.72, H 5.66%; found C 34.23, H 5.65%

1H -NMR: $\delta = 1.69 - 1.59$ ppm (m, 8H), $\delta = 1.34 - 1.29$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.11 - 0.97$ ppm (m, 8H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 28.7$ ppm, $\delta = 23.1$ ppm, $\delta = 14.6$ ppm

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR: : $\delta = 7.9$ ppm.

Synthesis of 1, 1'-diiodo-bi(silacyclohexyl) **6**:

Elemental analysis $C_{10}H_{20}Si_2I_2$ (450.25): calcd. H 4.48%; found 4.48%

1H -NMR: $\delta = 1.66 - 1.41$ ppm (m, 8H), $\delta = 1.25 - 1.19$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.10 - 0.55$ ppm (m, 8H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 26.2$ ppm, $\delta = 21.1$ ppm, $\delta = 11.4$ ppm

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR: : $\delta = -10.4$ ppm.

Quantum chemical calculations: All geometry optimizations and minimum energy calculations were performed at the DFT level of theory using the Gaussian 03 package.²⁴ For all DFT calculations comprising the atoms H, C, Si, F and Cl the functional MPW1PW91 was used, together with the Basis set 6-31+G(d). The higher elements Br and I were calculated with aug-cc-pVTZ-PP from the EMSL homepage.²⁵ Relative energies were zero-point vibrational corrected, and minima possess all real frequencies.

X-ray structure determination: Crystals suitable for X-ray structural analyses were immersed in inert oil under a nitrogen atmosphere, selected and mounted on the tip of a glass fibre. Diffraction data were collected at 100 K on a Bruker D8 Kappa diffractometer equipped with a SMART APEX II CCD detector with Mo K α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) radiation.

Data were integrated with SAINT²⁶ and empirical methods as implemented in SADABS²⁷ were used to correct for absorption effects. Structures were solved with direct methods using SHELXS-97. SHELXL-97 was used for refinement against all data by full-matrix least-squares methods on F^2 .²⁸ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were refined isotropically on calculated positions using the riding model implemented in SHELXL-97. All diagrams were drawn with 30% probability thermal ellipsoids and all hydrogen atoms were omitted for clarity.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures of compounds **2**, **4**, **5** and **6** reported in this paper are summarized in Table 4 and have also been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-868302 (**2**), CCDC-868300 (**4**), CCDC-868299 (**5**) and CCDC-868301 (**6**). These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.; Fax +44 1223 336033; E-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Table 4: Crystallographic data for compounds **2**, **4**, **5** and **6**

Compound	2	4	5	6
Empirical formula	C22 H30 Si2	C10 H20 Cl2 Si2	C10 H20 Br2 Si2	C10 H20 I2 Si2
Formula weight	350.64	267.34	356.26	450.24
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 \AA	0.71073 \AA	0.71073 \AA	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P2(1)c	C2/c	C2/c	Pbca
Unit cell dimensions	a = 9.6881(4) \AA b = 11.4676(5) \AA c = 9.0679(3) \AA	a = 19.043(6) \AA b = 6.220(2) \AA c = 11.254(4) \AA	a = 18.8490(9) \AA b = 6.2696(3) \AA c = 11.7133(6) \AA	a = 7.6651(6) \AA b = 13.8941(11) \AA c = 14.2064(10) \AA
Volume	998.55(7) \AA^3	1328.6(8) \AA^3	1379.19(12) \AA^3	1513.0(2) \AA^3
Z	2	4	4	4
Density (calculated)	1.166 Mg/m^3	1.337 Mg/m^3	1.716 Mg/m^3	1.977 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.179 mm^{-1}	0.633 mm^{-1}	6.017 mm^{-1}	4.285 mm^{-1}
F(000)	380	568	712	856

Crystal size	0.62 x 0.49 x 0.11 mm ³	0.33 x 0.19 x 0.02 mm ³	0.31 x 0.29 x 0.09 mm ³	0.213 x 0.178 x 0.154 mm ³
Theta range for data collection	2.77 to 30.00°	3.45 to 24.97°	2.17 to 33.34°	2.87 to 33.00°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 12	-22 ≤ h ≤ 22, -7 ≤ k ≤ 7, -13 ≤ l ≤ 11	-28 ≤ h ≤ 28, -9 ≤ k ≤ 8, -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	24017	7704	29167	57382
Independent reflections	2920 [R(int) = 0.0280]	1164 [R(int) = 0.0311]	2672 [R(int) = 0.0272]	2854 [R(int) = 0.0467]
Completeness to thetamax.	99.9 %	99.6 %	99.8 %	100.0 %
Absorption correction	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
Max. and min. transmission	0.9813 and 0.8978	0.9856 and 0.8192	0.6226 and 0.2538	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2920 / 0 / 109	1164 / 0 / 64	2672 / 0 / 64	2854 / 0 / 64
Goodness-of-fit on F ²	1.076	1.085	1.060	1.186
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0807	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0629	R1 = 0.0145, wR2 = 0.0367	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0399
R indices (all data)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0851	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0687	R1 = 0.0174, wR2 = 0.0376	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0481
Largest diff. peak and hole	0.426 and -0.160 e.Å ⁻³	0.374 and -0.178 e.Å ⁻³	0.442 and -0.297 e.Å ⁻³	1.027 and -0.564 e.Å ⁻³

Raman Spectroscopy: Raman spectra were recorded with a Jobin Yvon T64000 spectrometer with a triple monochromator and a CCD camera. Spectra were recorded in the subtractive mode with a resolution of 3 cm⁻¹. The samples were filled into 1 mm capillary glass tubes and irradiated by the green 532 nm line of a frequency doubled Nd-YAG Laser (Coherent, DPSS Model 532-20, 10 mW). The samples were measured as pure compounds and in solutions of various solvents such as toluene or THF. A continuous flow cryostat (Oxford instruments OptistatCFTM) based on liquid nitrogen for cooling was used for the low temperature measurements.

The van't Hoff relation in the form

$$\ln(A_1/A_2) = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \text{constant}$$

was used for extracting enthalpy differences from the temperature dependent Raman measurements. Here, A₁ and A₂ signify heights or areas of bands belonging to the chair or the twist conformer. Assuming that the ratio of the Raman scattering coefficients α_{ax} and α_{eq} , which is included in the constant, and ΔH and ΔS are independent of temperature, a linear relation is obtained by plotting the logarithm of the intensity ratio against the inverse temperature.

Acknowledgements

The authors thank the 'Fonds zu Förderung der wissenschaftlichen Forschung, FWF', Vienna, for financial support of project P21272-N19.

References

- ¹ For a recent review, see: E. Kleinpeter, 'Conformational Analysis of Saturated Heterocyclic Six-Membered Rings' in *Advances in Heterocyclic Chemistry* **2004**, 86, 41 -127.
- ² D. Caserini, L. Lunazzi, A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9125 - 9127.
- ³ G. Tekautz, A. Binter, K. Hassler, M. Flock, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 421 – 429.
- ⁴ M. Hölbling, M. Flock, K. Hassler, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 735 – 744.
- ⁵ M. Hölbling, M. Flock, J. Baumgartner, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4952 – 4957.
- ⁶ See for instance: R. West, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 6 – 8.
- ⁷ I. Arnason, G. K. Thorarinsson, E. Z. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 853 – 862.
- ⁸ O. V. Dorofeeva, V. S. Mastryukov, A. Almenningen, A. Horn, P. Klabeo, L. Yang, N. L. Allinger, *J. Mol. Struct.* **1991**, 263, 281 – 297.
- ⁹ K. Hassler, F. K. Mitter, E. Hengge, C. Kratky, U. G. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 291 – 303.
- ¹⁰ S. Ó. Wallevik, A. Bodi, R. Bjornsson, Á. Kvaran, S. Jonsdottir, I. Arnason, A. V. Belyakov, A. A. Baskakov, K. Hassler, H. Oberhammer *J. Phys. Chem.* **2010**, 114, 2127 – 2135.
- ¹¹ See for instance: K. Hassler, W. Köll, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 157 – 167.
- ¹² J. E. Huheey, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, deGruyter, Berlin **1988**.
- ¹³ F. Höfler, W. Sawodny, E. Hengge, *Spectrochim. Acta* **1970**, 26A, 819 – 823, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1971**, 102, 734 – 740.
- ¹⁴ C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 664 – 675.
- ¹⁵ T. Kern, M. Hölbling, A. Dzambaski, M. Flock, K. Hassler, S. O. Wallevik, I. Arnason, R. Bjornsson, *J. Raman Spectrosc.* in print.
- ¹⁶ I. Arnason, G. K. Thorarinsson, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 853 – 862.
- ¹⁷ B. Albinsson, H. Teramae, J. W. Downing, J. Michl, *Chem Eur. J.* **1996**, 2, 529 – 538;
- ¹⁸ R. Zink, G. Tekautz, A. Kleewein, K. Hassler, *ChemPhysChem* **2001**, 6, 377 – 383.
- ¹⁹ See for instance: D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry, A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, **1997**, p. 1075.
- ²⁰ S. Weiss, M. Buchner, Th. Dorf Müller, *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, 6, A217 – A 220.
- ²¹ R. Zink, K. Hassler, M. Ramek, *Vib. Spectrosc.* **1998**, 18, 123 – 139.
- ²² R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6012 – 6014.
- ²³ R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 12, 2461 – 2468.
- ²⁴ Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ²⁵ K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13877 - 13883.
- ²⁶ SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2000**.
- ²⁷ Sheldrick, G. M. SADABS: Program for Performing Absorption Corrections to Single-Crystal X-ray Diffraction Patterns; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2002**.

²⁸ Sheldrick, G. M. SHELXTL: Suite of Programs for Crystal Structure Analysis, Incorporating Structure Solution (XS), Least-Squares Refinement (XL), and Graphics (XP); University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2001**.

4.2.2 (C₅H₁₀SiF)₂

Fluorverbindungen fallen oft durch ihre unerwarteten Konformationen auf. In diesem Zusammenhang ist auch der gauche-Effekt in 1,2-Difluoroethan zu nennen. Dieser beschreibt die Stabilisierung des gauche-Konformers im Vergleich zum anti-Konformer, welches beispielsweise in Dichlorethan das globale Minimum darstellt. Dies gilt auch für das 1-Fluoropropan [30]. Grund dafür ist eine hyperkonjugative Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von einem bindenden σ_{CH} Orbital in ein trans-antibindendes σ^*_{CF} Orbital. Dieser Effekt ist stärker als sterische und elektrostatische Abstoßung, welche die anti-Konformation stabilisieren. Dieses Phänomen tritt auch in Silacyclohexanen auf. So zeigt beispielsweise C₅H₁₀SiHF eine Bevorzugung der axialen Position des Fluorsubstituenten anstelle der in Cyclohexanen favorisierten äquatorialen Position [31].

Zur Konformationsanalyse von (C₅H₁₀SiF)₂ wird, wie für (C₅H₁₀SiH)₂ auf den Seiten 62 und 63 beschrieben, verfahren. Dazu werden die Konformationen ee, ae und aa jeweils mit einem F-Si-Si-F Torsionswinkel von 180° mittels DFT Rechnungen optimiert und anschließend in 10° Schritten um diesen Winkel rotiert (siehe Abbildung 34).

Minima und Sattelpunkte der Rotationskurven werden zusätzlich optimiert und mittels Frequenzanalyse bestätigt. Die dadurch erhaltenen Energiewerte sind ebenfalls in Abbildung 34 als Quadrate in den Diagrammen dargestellt.

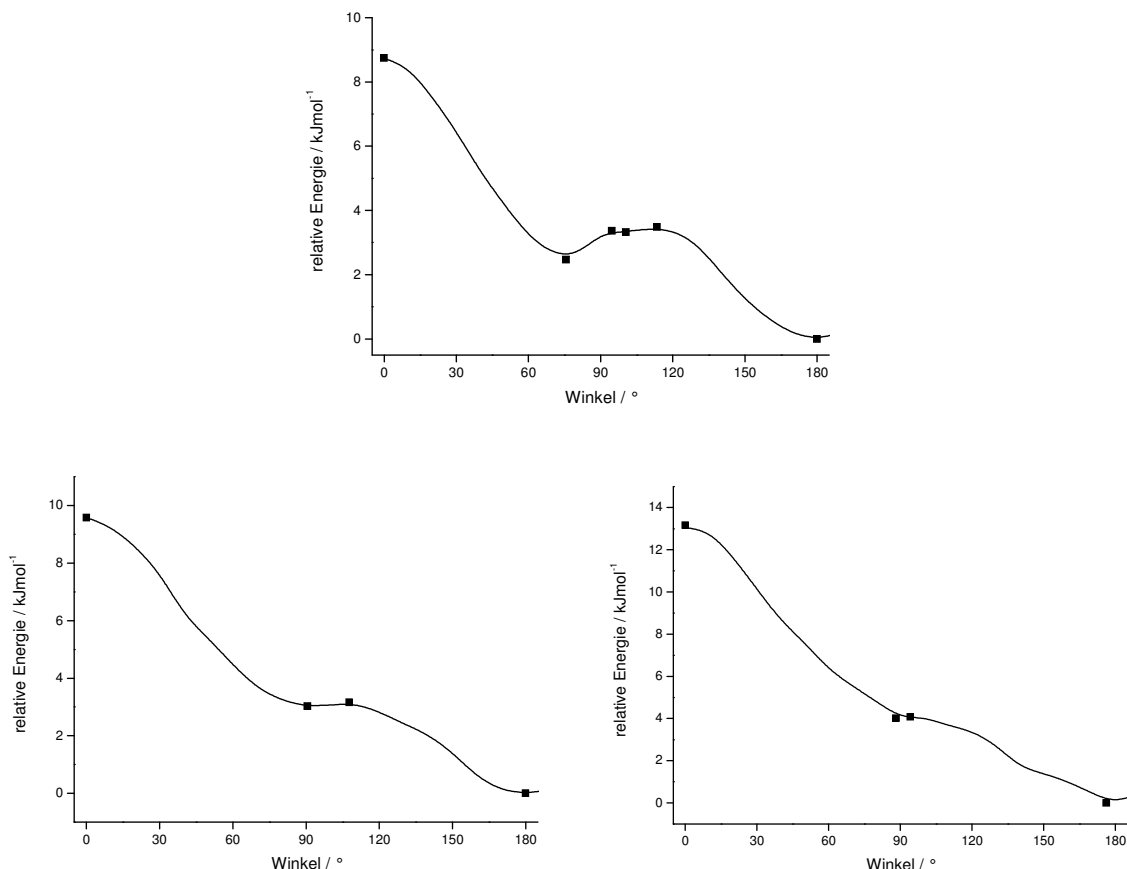


Abbildung 34: Rotationsprofil der Konformeren von (C₅H₁₀SiF)₂ von ee (oben), ae (links unten) und aa (rechts unten)

(C₅H₁₀SiH)₂ aus Kapitel 3 weist insgesamt 10 verschiedene Konformere auf, wobei ee, ae und aa jeweils mindestens 4 Rotationsisomere zeigen. Die Fluor-analoge Verbindung zeigt bei der Rotation von ee um die Si-Si-Bindung 3 Minima bei 180°, 101° und 76° (siehe auch Tabelle 9). Das Konformer bei 180° ist das globale Minimum, während die anderen mit +3.9 und +3.8 kJmol⁻¹ energetisch höher liegen. Ausgehend vom 180° Minimum ist die Rotationsbarriere zum Konformer bei 101° +3.5 kJmol⁻¹. Das Minimum bei 101° ist sehr flach und die Aktivierungsbarrieren liegen bei +0.2 kJmol⁻¹ zu 180° und nur +0.03 kJmol⁻¹ zu dem weiteren Minimum bei 76°. Die Barriere für die Umwandlung e/76/e → e/180/e ist mit 0.86 kJmol⁻¹ ebenfalls sehr klein.

Bei derartig kleinen Energiedifferenzen stellt sich naturgemäß die Frage, ob es sich um ein rechnerisches Artefakt handelt, das zudem basissatzabhängig sein kann. Wenn es sich um echte Minima handelt, gibt es zwei mögliche Auswirkungen auf die Schwingungsspektren

Zum einen ist es wahrscheinlich, dass die niedrigste Schwingung über dieser niedrigen Barriere liegt und kein zusätzliches Konformer detektiert wird, sondern durch eine Schwingung großer Amplitude charakterisiert (large Amplitude Vibration) ist.

Zum anderen ist bei einer ausreichend kleinen Barriere die mittlere Lebensdauer zumindest des energetisch höher liegenden Konformers nach Gleichung 1, mit ΔE = Höhe der Barriere, so gering, dass nur eine einzige gemittelte Schwingungsbande für beide Rotamere beobachtet werden kann.

$$K = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Gleichung 1

Dies lässt sich mit Hilfe der so genannten „Vibrational Bloch Equations“ belegen [32]. Eine Faustregel besagt, dass dieser Fall für Barrieren $\leq 2.5 \text{ kJmol}^{-1}$ ($=RT$ für 300 K) eintritt. Aufgrund dieser Überlegungen werden für ee - $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$ maximal nur zwei Si-Si-Valenzschwingungen erwartet (für e/76/e und e/180/e), wahrscheinlich jedoch nur eine.

Bei der Rotationen um ae und aa weisen jeweils Minima um $\sim 90^\circ$ auf. Aber auch hier liegen die Barrieren zu a/180/e bzw. a/180/a bei 0.14 kJmol^{-1} bzw. 0.07 kJmol^{-1} . Da keine Barriere in den berechneten Rotationsprofilen den Wert von 2.5 kJmol^{-1} erreicht, werden zur Interpretation der gemessenen Raman Spektren nur die Minima e/180/e, a/180/e und a/180/a berücksichtigt. Die neu berechneten Wahrscheinlichkeiten für dieses Dreikomponentenproblem sind zusätzlich zu allen gefundenen Minima in Tabelle 9 aufgelistet. Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten mit der Boltzmannverteilung wird die Entartung der einzelnen Konformere wie schon bei $\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{-Si}_6\text{H}_{11}$ in Kapitel 3 berücksichtigt.

Tabelle 9: Relative Energien und Enthalpien der berechneten Minima von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$

Konformer	E_{rel} [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)	% für ein Dreikomponenten- Problem (bei 300 K)
e/180/e	0.0	0.0	0.0	26.5	48.1
e/76/e	3.8	2.5	3.2	14.9	
e/101/e	3.9	3.3	3.6	12.6	
a/180/e	2.4	1.5	2.0	23.4	42.5
a/91/e	5.3	4.6	4.9	14.8	
a/180/a	4.5	3.2	4.1	5.2	9.4
a/88/a	8.1	7.0	7.5	2.6	
te/180/e	16.1	15.1	15.9	0.0	

Als Vergleich zu $(C_5H_{10}SiF)_2$ dient die bereits publizierte Verbindung $Me_2FSiSiFMe_2$, welche als analoges System in Bezug auf die Rotation um den F-Si-Si-F-Torsionswinkel angesehen werden kann [33]. „Molecular mechanic calculations“ bestätigen dabei, dass das anti Konformer (180°) $+3.4 \text{ kJmol}^{-1}$ unter dem gauche Konformer (70°) liegt. Die Ergebnisse zusätzlicher im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen zu diesem Molekül sind in Abbildung 35 dargestellt. Ein Vergleich mit den publizierten Werten zeigt, dass das gauche Minimum nur 2.4 kJmol^{-1} über der anti Konformation liegt mit einer gauche \rightarrow anti Barriere von 1.0 kJmol^{-1} . Eine Abweichung ist bei den Torsionswinkeln der gauche Minima zu erkennen, da sich dieser von 70° aus den „Molecular mechanic calculations“ zu 88° aus den DFT-Rechnungen verschiebt.

$(C_5H_{10}SiF)_2$ nimmt für ee einen F-Si-Si-F-Torsionswinkel von 76° ein und entspricht damit nicht dem gauche Winkel von $Me_2FSiSiFMe_2$. Ae und aa zeigen allerdings gauche Minima bei 91° bzw. 88° und stimmen sehr gut mit dem kleineren Molekül überein.

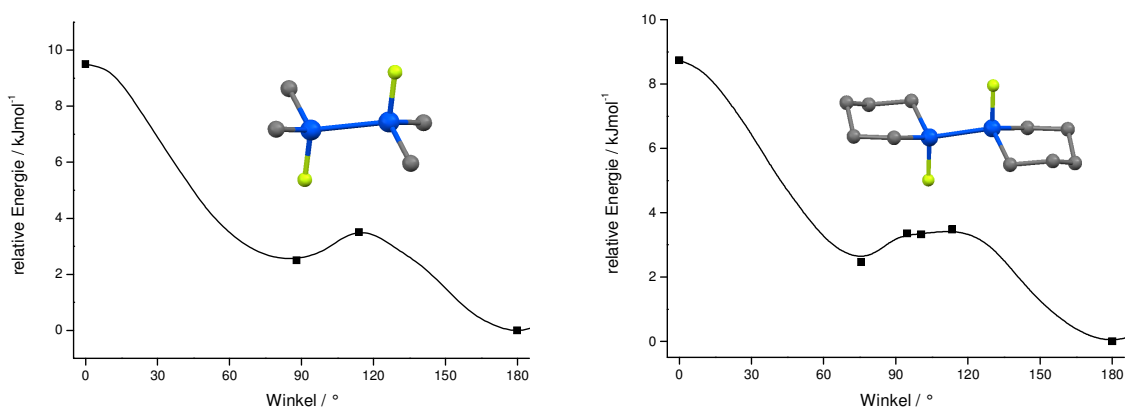


Abbildung 35: Rotationsprofil von $Me_2FSiSiFMe_2$ mit $rmPW1PW91/6-31+G^*$ (links) im Vergleich mit ee $(C_5H_{10}SiF)_2$ (rechts)

Abbildung 36 zeigt das Raman Spektrum der Verbindung in Toluol bei Raumtemperatur. Die Signale des Lösungsmittels liegen bei 531 cm^{-1} und 630 cm^{-1} und sind mit X markiert. Abbildung 37 bis Abbildung 44 zeigen jeweils Bereiche des einzelnen Schwingungsspektrums im Detail und sind den berechneten Gesamtspektren der Konformere $e/180/e$, $a/180/e$ und $a/180/a$ gegenübergestellt. Zusätzlich dazu sind die berechneten Spektren der einzelnen Konformere dargestellt.

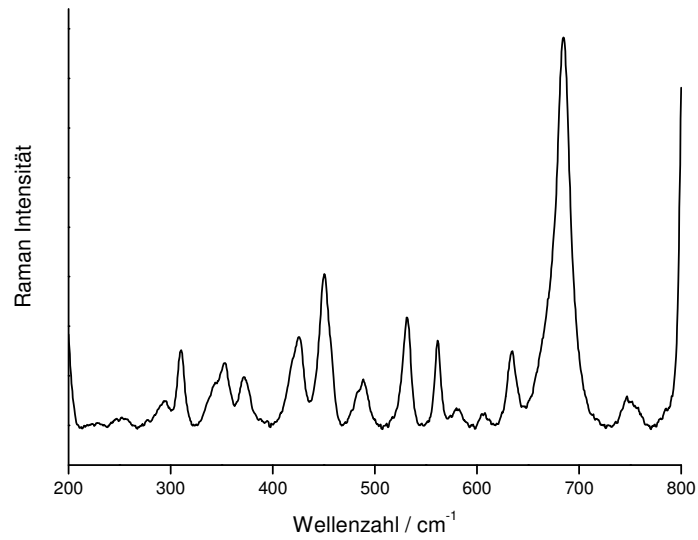


Abbildung 36: Raman Spektrum der reinen flüssigen Verbindung $(C_5H_{10}SiF)_2$

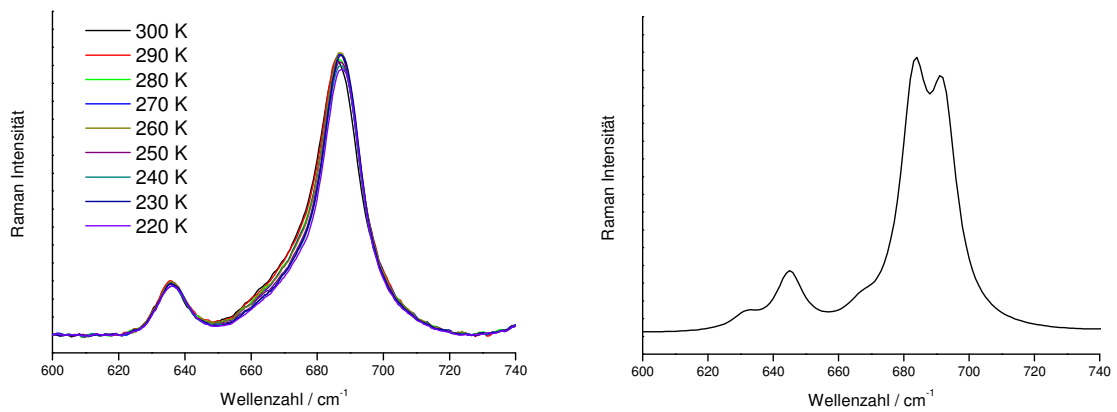


Abbildung 37: Si-C-Schwingung von $(C_5H_{10}SiF)_2$ in Toluol im Bereich von 600 cm^{-1} bis 740 cm^{-1} gemessen (links) im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum bei Raumtemperatur (rechts)

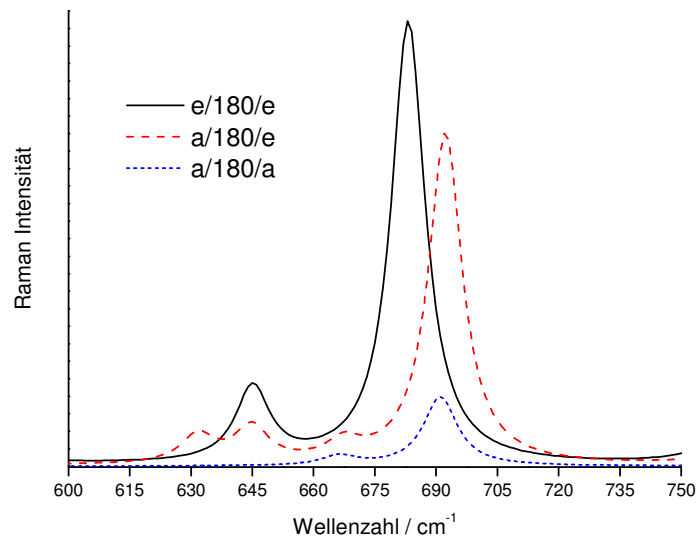


Abbildung 38: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren für die 3 Konformeren e/180/e, a/180/e und a/180/a im Bereich von 600 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} von $(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{SiF})_2$

Die Si-C-Schwingung bei 685 cm^{-1} ist das intensivste Signal des Spektrums. Die Bande ist nicht symmetrisch, da sich eine Schulter bei 668 cm^{-1} abzeichnet, welche bei tieferen Temperaturen abnimmt.

Die berechneten Spektren (Abbildung 38) zeigen die Si-C-Schwingung des e/180/e Konformers bei 683 cm^{-1} und stimmen damit sehr gut mit der Messung überein. Die weiteren 180° -Konformeren sind um bis zu 9 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (a/180/e und a/180/a) und zeigen damit eine zweite Bande bei 691 cm^{-1} im Gesamtspektrum. Die Rechnungen liefern eine Erklärung für die gemessene Schulter bei 668 cm^{-1} unter der Annahme, dass die beobachteten Frequenzdifferenzen deutlich kleiner als 9 cm^{-1} sind und sich zu einer einzigen Bande bei 685 cm^{-1} überlagern.

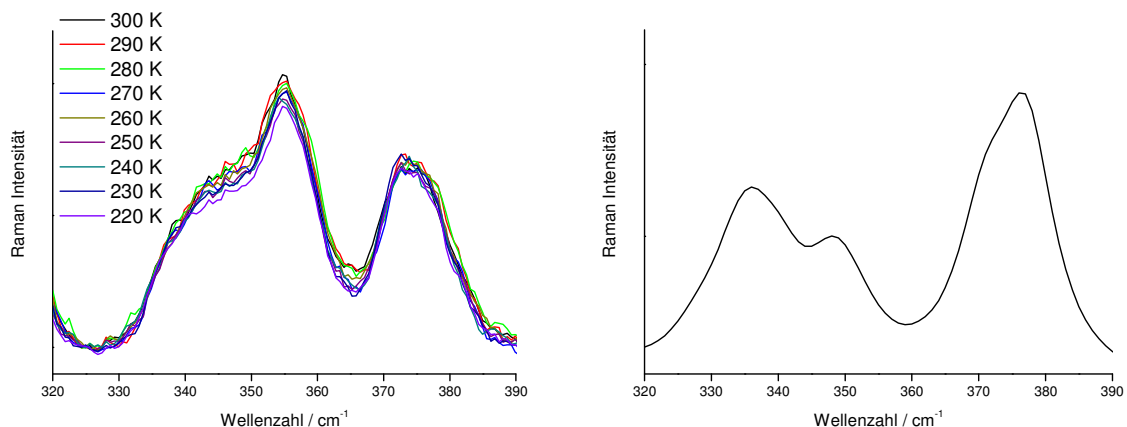


Abbildung 39: Bereich der Ringdeformations-Schwingungen von $(C_5H_{10}SiF)_2$ in Toluol (320 cm^{-1} bis 390 cm^{-1}) gemessen (links) im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum (rechts)

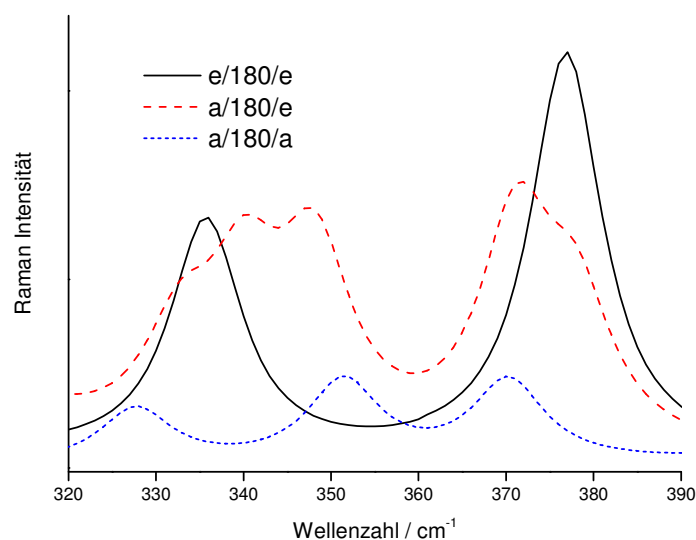


Abbildung 40: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren für das Gemisch der 3 Konformeren im Bereich von 320 cm^{-1} bis 390 cm^{-1} von $(C_5H_{10}SiF)_2$

Der Bereich der Ringdeformations-Schwingungen (siehe Abbildung 39) zeigt zwei Signale bei 354 und 372 cm^{-1} . Beide weisen eine Asymmetrie auf, da in beiden Fällen eine Schulter, zum einen bei 344 cm^{-1} , zum anderen bei 378 cm^{-1} , erkennbar ist. Diese lassen auf eine Überlappung der Signale mehrere Konformere schließen.

Die Rechnungen zeigen zwei Signale von e/180/e bei 336 und 377 cm^{-1} . Ein ähnliches Spektrum zeigen e/76/e und e/101/e, wobei beide 2 bzw. 3 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl verschoben sind.

Die Konformation a/180/a zeigt mit seinen drei Signalen (328, 351 und 370 cm^{-1}) ein völlig anderes Bandenmuster und ist deshalb mit ein Grund für die Asymmetrie des experimentell bestimmten Signals. Zusätzlich dazu zeigt das berechnete Spektrum von a/180/e im Bereich der Ringdeformations-Schwingungen drei Signale bei 340, 347 und 372 cm^{-1} sowie zwei Schultern bei 333 und 378 cm^{-1} . Der Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem berechneten Gesamtspektrum ergibt deutliche Unterschiede in den Intensitäten der verschiedenen Banden, die allerdings wegen einer fehlenden Zuordnung der einzelnen Signale nicht weiter interpretiert werden können.

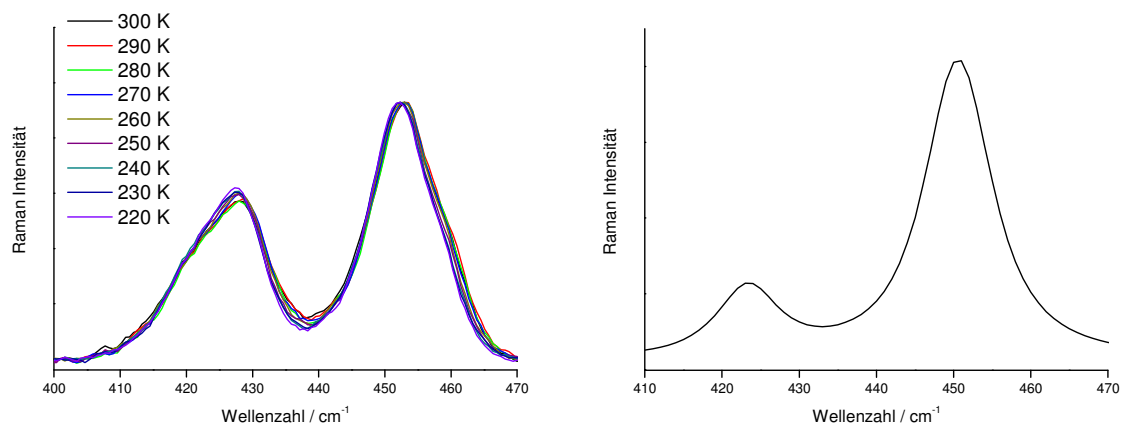


Abbildung 41: Spektrum von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$ in Toluol im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung von 400 cm^{-1} bis 470 cm^{-1} . Gemessenes (links) im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum bei Raumtemperatur (rechts)

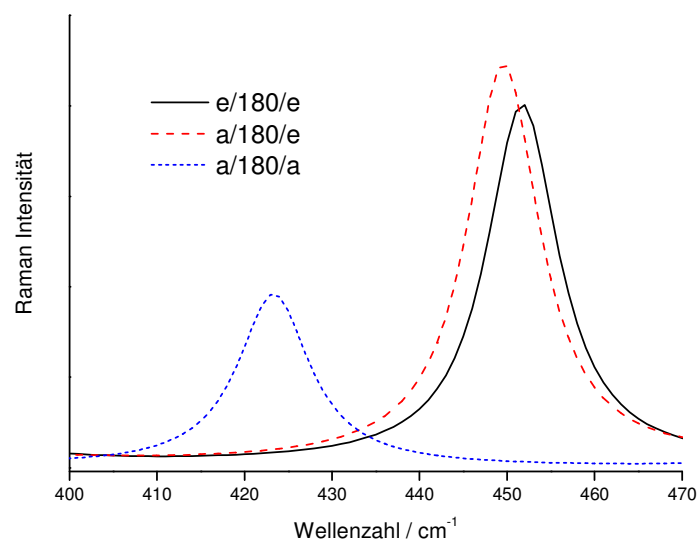


Abbildung 42: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren für das Gemisch der 3 Konformeren im Bereich von 400 cm^{-1} bis 470 cm^{-1} von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$

Nach Abbildung 41 scheint der Bereich von $400\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ für eine Charakterisierung geeignet zu sein, da nur drei berechnete Signale in diesem Bereich liegen. Das intensivste gemessene Signal bei 453 cm^{-1} stimmt gut mit dem berechneten Wert des $a/180/e$ Konformers überein. Die gemessene Schulter bei 461 cm^{-1} lässt auf die Anwesenheit von $e/180/e$ schließen. Das Signal bei 426 cm^{-1} stimmt mit den berechneten Werten von $a/180/a$ überein (423 cm^{-1}). Durch abkühlen der Probe nimmt das Signal von $a/180/a$ ab. Außerdem wird die Schulter bei 461 cm^{-1} kleiner.

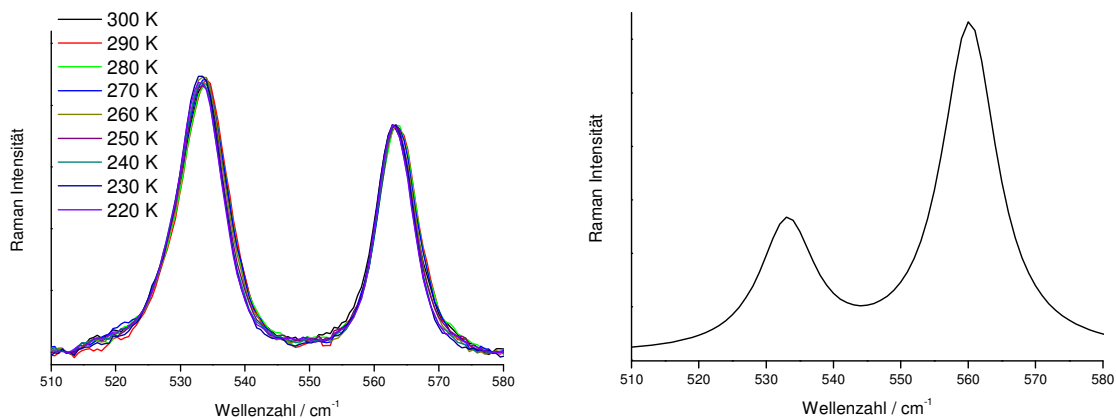


Abbildung 43: Schwingung von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$ in Toluol im Bereich von 510 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} gemessen (links) im Vergleich zu dem berechneten Gesamtspektrum bei Raumtemperatur (rechts)

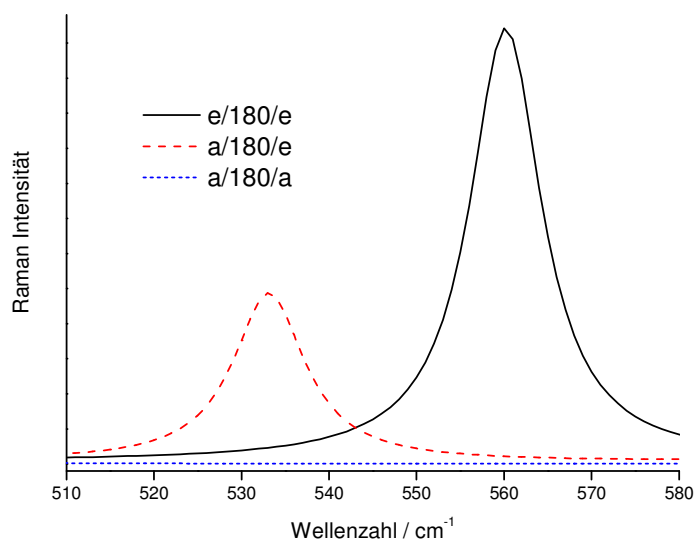


Abbildung 44: Ausschnitt aus den berechneten Raman Spektren für das Gemisch der 3 Konformeren im Bereich von 510 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$

Das berechnete Spektrum in Abbildung 43 zeigt nur Signale von den Konformeren e/180/e und a/180/e. Im gemessenen Spektrum tritt das Signal von a/180/e bei 531 cm^{-1} auf. Abkühlen der Probe führt zu einer Abnahme der Intensität des Signals bei 531 cm^{-1} (a/180/e). Diese Änderung der Intensität ist allerdings sehr gering und lässt auf eine kleine Enthalpiedifferenz $\sim 0\text{ kJmol}^{-1}$ schließen, was gut zu dem berechneten ΔH -Wert von $+1.5\text{ kJmol}^{-1}$ übereinstimmt.

4.2.3 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$)

Wie bereits bei den Wasserstoff- und Fluor-analogen Verbindungen beschrieben, wird auch bei ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$) eine Konformationssuche mittels Rotation in 10° Schritten um die Si-Si-Bindung ausgehend von e/180/e, e/180/a und a/180/a mit 180° durchgeführt. Abbildung 45 zeigt die einzelnen Rotationsprofile in 10° Schritten.

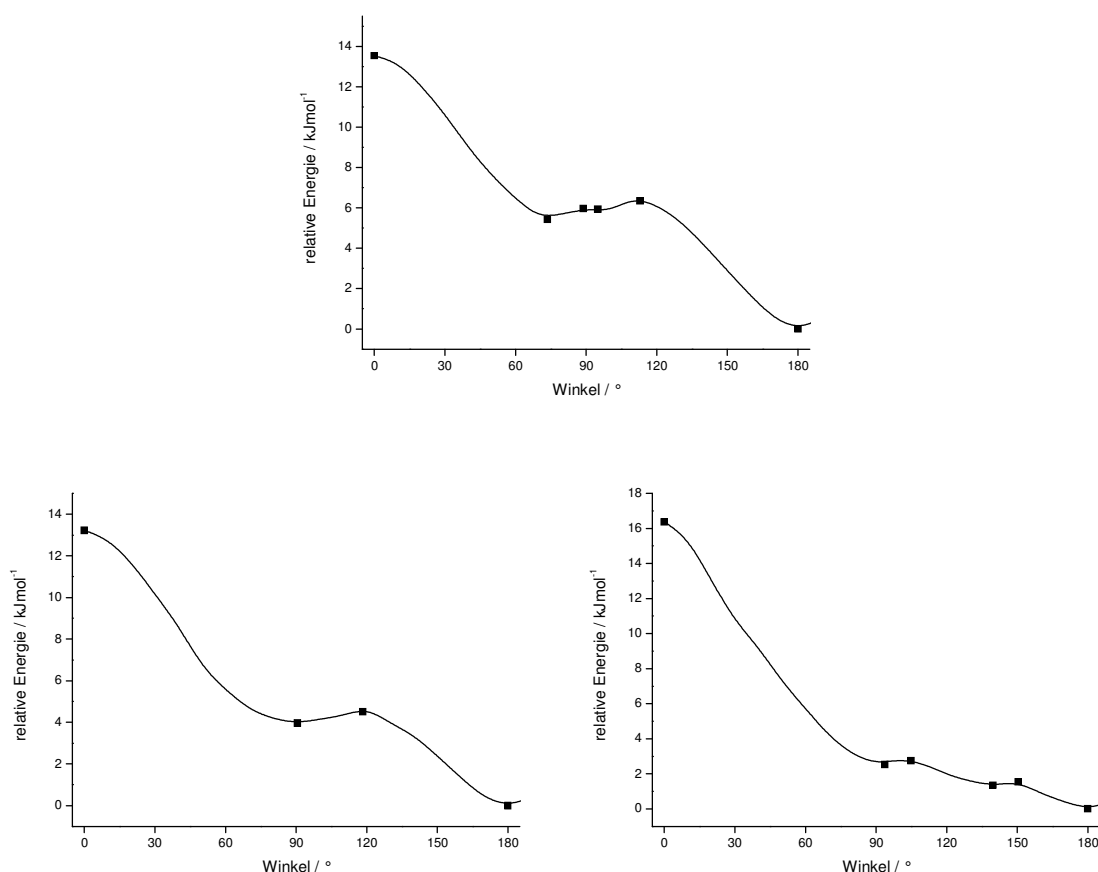


Abbildung 45: Rotationsprofil von ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$) von ee (oben), ae (links unten) und aa (rechts unten)

Alle gefundenen Konformere sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Auch hier wird bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten die Entartung berücksichtigt. Die Minima sind dabei alle auf e/180/e als Referenzmolekül bezogen. Wie in den bereits besprochenen Verbindungen zeigt die Potentialkurve der Rotation um die Si-Si-Bindung in ee mehrere Minima. Dabei sind die Konformere bei 74° und 95° durch eine Barriere von nur +0.5 kJmol⁻¹ getrennt. Die Barriere e/95/e zu e/180/e beträgt +0.4 kJmol⁻¹. Das Rotationsprofil bei ae zeigt nur ein zweites Minimum bei 91° und ist ebenfalls durch eine Barriere von nur +0.5 kJmol⁻¹ von a/180/e getrennt. Bei aa zeigt die Kurve 3 Minima bei 179°, 140° und 94°. Die Konformationsenergien liegen innerhalb von 3.1 kJmol⁻¹ und die Barriere zwischen a/140/a und a/180/a ist mit +0.2 kJmol⁻¹ sehr klein. Die Rotationsprofile gleichen jenen der Fluorverbindung.

Tabelle 10: E_{rel} der gefundenen Konformationen von (C₅H₁₀SiCl)₂

Konformer	E _{rel} [kJmol ⁻¹]	H _{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	H _{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)
e/180/e	0.0	0.0	0.0	47.7
e/74/e	5.4	5.4	5.3	11.6
e/95/e	5.8	5.9	5.7	9.7
a/180/e	4.1	3.8	4.1	18.6
a/91/e	8.1	7.7	7.9	8.1
a/180/a	8.7	8.2	8.6	1.5
a/94/a	10.4	10.7	10.0	1.0
a/140/a	11.7	9.6	11.3	1.7
te/179/e	16.6	16.6	17.0	0.1
te/177/te	38.8	38.3	39.3	0.0

Als Vergleichssubstanz zu (C₅H₁₀SiCl)₂ wird die bereits publizierte Verbindung Me₂ClSiSiClMe₂ herangezogen, da diese als analoges System in Bezug auf die Rotation um die Si-Si-Bindung verwendet werden kann. Dabei wird mittels Raman Spektroskopie eine Energiedifferenz zwischen anti, welches das energetisch günstigste gefundene Konformer ist, und gauche von ~ 1 kJmol⁻¹ ermittelt [34]. Zusätzlich dazu wurden für Me₂ClSiSiClMe₂ HF/SBK-Rechnungen durchgeführt, welche eine anti/gauche-Energiedifferenz von +5.4 kJmol⁻¹ ergeben. Die Rotation um ee von (C₅H₁₀SiCl)₂ ergibt ebenfalls eine Differenz von 5.4 kJmol⁻¹ zwischen den Konformeren e/180/e und stimmt damit überein. Da allerdings zwei verschiedenen Methoden und Basissätze verwendet werden, können die Ergebnisse nicht direkt verglichen werden. Darum wird dieses Molekül im Rahmen dieser Arbeit erneut mit rMPW1PW91/6-31+G* berechnet. Auch hier ist das anti Konformer das stabilere. Allerdings ergibt sich mit dieser Methode eine anti/gauche-Energiedifferenz von +5.1 kJmol⁻¹.

Dies stimmt gut mit den berechneten Werten von $(C_5H_{10}SiCl)_2$ in Tabelle 10 überein. Untersuchungen mittels Gasphasenelektronenbeugung bestätigen ebenfalls, dass bei Raumtemperatur eine Mischung aus anti und gauche vorliegt [35].

Es konnte bei $(C_5H_{10}SiCl)_2$ ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall aus Toluol bei $-30^\circ C$ erhalten werden.

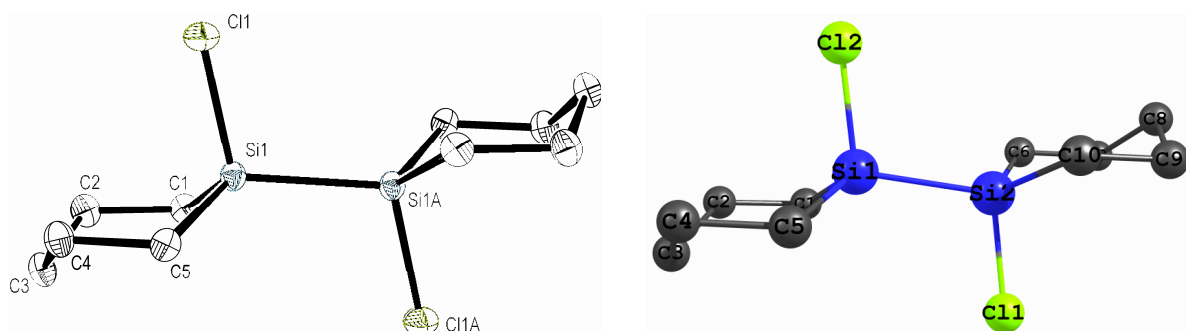


Abbildung 46: Vergleich der Kristallstruktur mit der optimierten Struktur der DFT-Rechnung (rmPW1PW91/6-31+G*)

Ein Vergleich der berechneten Struktur (Abbildung 45 und Tabelle 11) mit der Kristallstruktur zeigt, dass die Geometrie der DFT-Rechnung, auch wenn diese das Molekül in der Gasphase berechnet, sehr gut mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Dies betrifft sowohl die Bindungslängen, als auch die Bindungswinkel. So ist die Si-Si-Bindung mit 2.35 Å in beiden Fällen gleich lang. Dies bestätigt, dass die Methode rmPW1PW91 mit dem Basissatz 6-31+G* gut geeignet ist, $(C_5H_{10}SiCl)_2$ zu beschreiben.

Tabelle 11: Geometrievergleich der berechneten Struktur (rmPW1PW91/6-31+G*) mit der Kristallstruktur

	Kristallstruktur	rmPW1Pw91
Si-Si [Å]	2.346	2.349
Si-Cl [Å]	2.095	2.109
Si-C [Å]	1.863	1.882
Cl-Si-Si [°]	105.7	105.4
C-Si-Si [°]	114.8 / 116.5	115.0
Cl-Si-Si-Cl [°]	180.0	180.0
C-C-C-Si [°]	53.9 / 56.8	54.0

Für die Raman Messungen werden sowohl die Kristalle, als auch eine Lösung in Toluol vermessen (Abbildung 47).

Da die bereits diskutierten kleinen Barrieren zwischen den einzelnen Rotameren verschiedene Interpretationen ermöglichen, werden die gemessenen Spektren sowohl als Drei- als auch als Vierkomponentenproblem betrachtet. Bei einer Betrachtung mit nur drei beteiligten Konformeren, werden e/180/e, a/180/e und a/180/a zur Analyse des gemessenen Spektrums hinzugezogen. Bei einer Interpretation mit vier Komponenten wird auch das Minimum e/74/e berücksichtigt, da dessen Barriere zu e/180/e mit $+0.9 \text{ kJmol}^{-1}$ etwas größer ist. Je nach Anzahl der betrachteten Konformere, müssen andere Besetzungswahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden. Diese sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Konformeren bei einer Betrachtung als Drei- und als Vierkomponentenproblem

	Dreikomponentenproblem		Vierkomponentenproblem	
	% (bei 300 K)	% (bei 200 K)	% (bei 300 K)	% (bei 200 K)
e/180/e	70.3	84.8	60.0	79.1
a/180/e	27.5	14.7	23.5	13.7
e/74/e	-	-	14.6	6.7
a/180/a	2.2	0.5	1.9	0.5

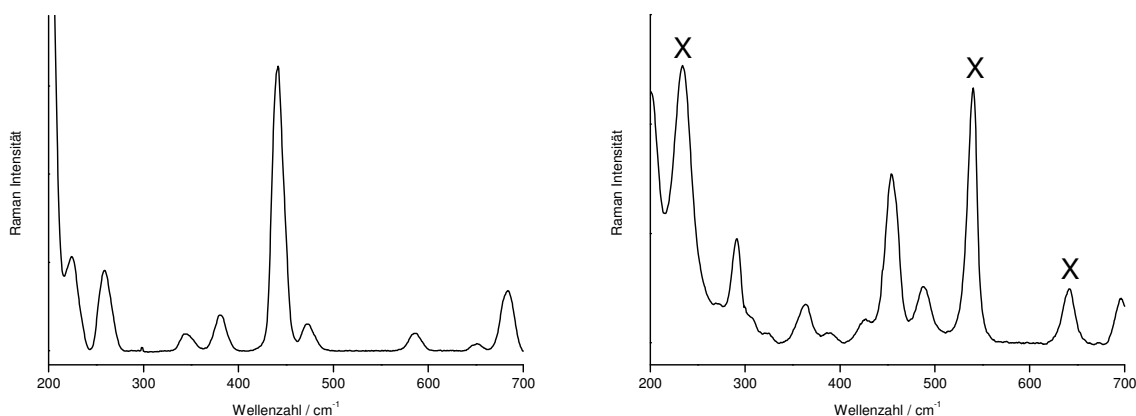


Abbildung 47: Raman Spektren von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl})_2$ als kristalliner Feststoff (links) und gelöst in Toluol (rechts)

Die Si-Si-Schwingung im kristallinen Feststoff bei 442 cm^{-1} weist eine sehr hohe Raman Intensität auf. In Lösung verschiebt sich diese Bande zu 453 cm^{-1} und weist eine Schulter bei $\sim 461 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Signale des Lösungsmittels sind mit X gekennzeichnet.

Beim Abkühlen der Probe wird deutlich, dass die Intensität des Signals bei 453 cm^{-1} abnimmt und die Intensität der Schulter größer wird (Abbildung 48). Bei 210 K kristallisiert die Probe und zeigt die Si-Si-Schwingung nur mehr bei 461 cm^{-1} . Das bedeutet, dass in Lösung das Konformer a/180/e das Signal mit der größten Intensität aufweist. Die Tatsache, dass die

Schulter bei tieferen Temperaturen zunimmt, lässt darauf schließen, dass $e/180/e$, welches im Festkörper vorherrscht, in Lösung das stabilste Konformer ist.

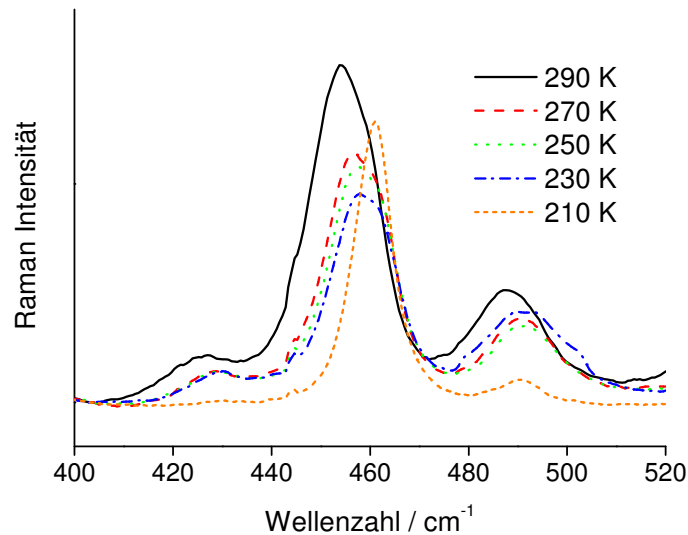


Abbildung 48: Raman Spektrum im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung von $(C_5H_{10}SiCl)_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Die berechneten Spektren für das Dreikomponentenproblem sind in Abbildung 49 dargestellt. Die Abbildung zeigt das intensivste Signal für die Si-Si-Schwingung von $e/180/e$ bei 443 cm^{-1} und dieses verschiebt sich somit im Vergleich zum gemessenen Wert 18 cm^{-1} zu niedrigerer Wellenzahl. $E/180/e$ trennen laut Rechnung 4.1 kJmol^{-1} von $a/180/e$ als energetisch nächst höheres Konformer. Das berechnete Signal von $a/180/e$ liegt bei 436 cm^{-1} und stimmt damit mit dem intensivsten Signal im gemessenen Lösungsmittelspektrum überein. Die berechneten Spektren zeigen, dass $a/180/a$ mit $+8.7\text{ kJmol}^{-1}$ zu $e/180/e$ bei Raumtemperatur nicht vorliegt.

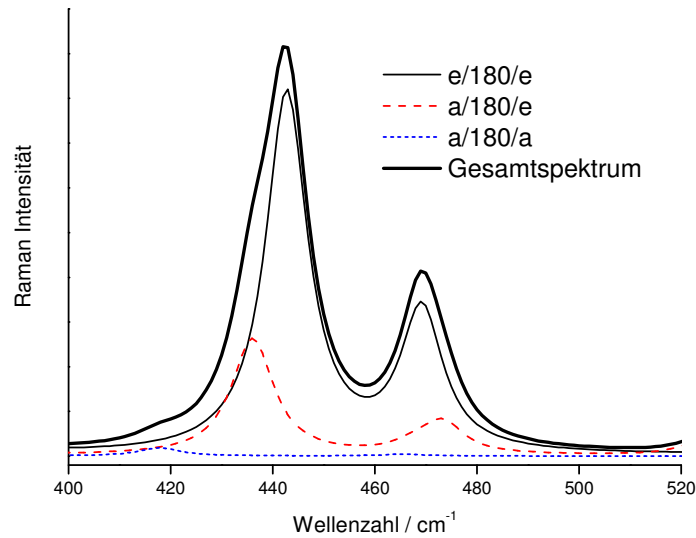


Abbildung 49: Berechnete Raman Spektren für das Gemisch der energetisch niedrigsten Konformere von $(C_5H_{10}SiCl)_2$ bei Raumtemperatur

Die Bandenzerlegung bei 290 und 230 K ist in Abbildung 50 dargestellt. Unter der Annahmen, dass nur zwei Konformere vorliegen, führt eine Zerlegung der einzelnen Signale und der Vergleich der Bandenhöhen bzw. Bandenflächen bei den verschiedenen Temperaturen zu der in Abbildung 51 dargestellten Van't Hoff Geraden. Dabei wird a/180/a aufgrund der geringen Besetzungswahrscheinlichkeit und der damit nicht vorhandenen Signale in diesem Bereich vernachlässigt.

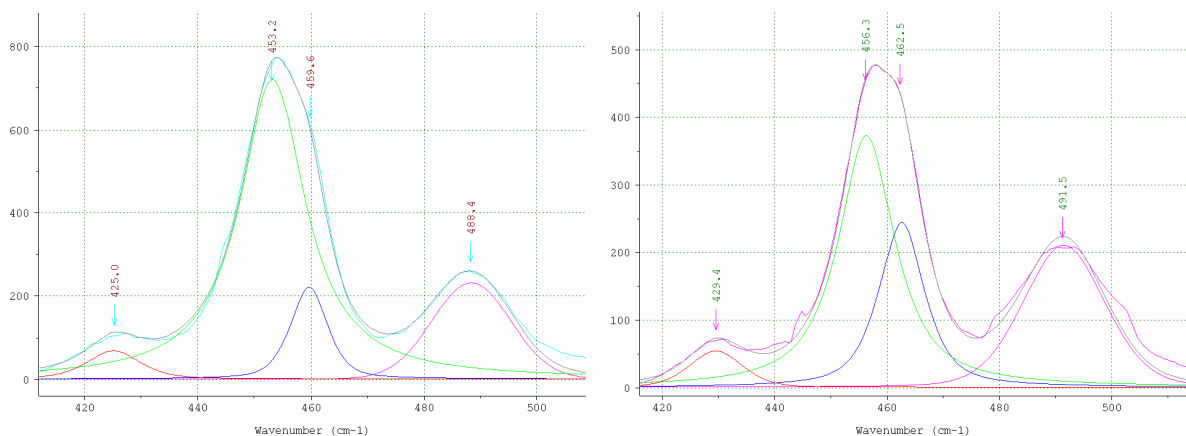


Abbildung 50: Bandenzerlegung von $(C_5H_{10}SiCl)_2$ im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung und der Annahme von 3 vorhandenen Konformeren bei 290 K (links) und 230 K (rechts)

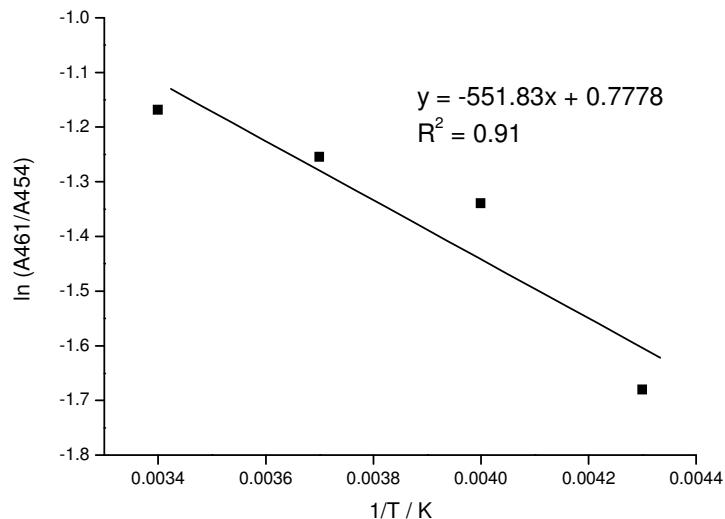


Abbildung 51: Vant Hoff Gerade der Flächen der Signale 461/454 cm^{-1} für das Dreikomponentenproblem

Eine Auswertung der Vant Hoff Gerade der Flächen des Signals 461/454 cm^{-1} ergibt einen ΔH Wert von 4.6 kJmol^{-1} zwischen den Konformeren e/180/e und a/180/e und stimmt gut mit den berechneten Wert von 4.1 kJmol^{-1} überein.

Es wird zusätzlich die Möglichkeit, dass das Minimum e/76/e neben e/180/e, a/180/e und a/180/a vorliegt nicht ausgeschlossen. Darum wird das Signal im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung auch als Vierkomponentensystem untersucht. Die berechneten Spektren sind in Abbildung 52 dargestellt. Das Konformer e/76/e zeigt ein Signal bei 443 cm^{-1} . Wie auch schon beim Dreikomponentensystem wird das Konformer a/180/a aufgrund seiner geringen Besetzungswahrscheinlichkeit und dem dadurch nicht vorhandenen Signal im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung vernachlässigt.

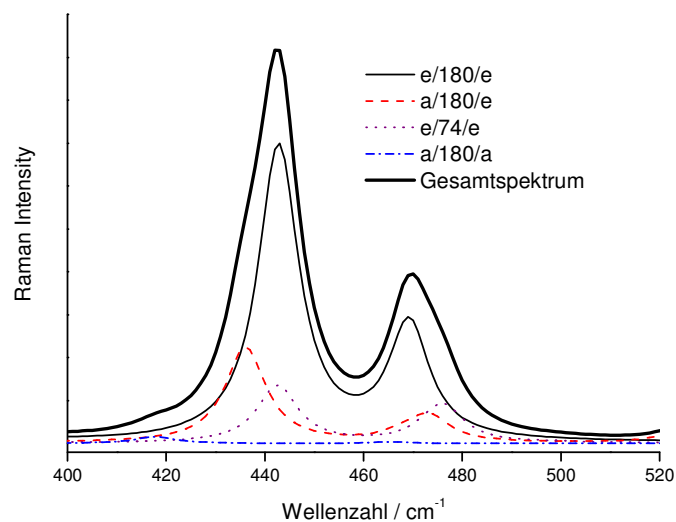


Abbildung 52: Berechnete Raman Spektren für das Gemisch der energetisch niedrigsten Konformere von $(C_5H_{10}SiCl)_2$ bei Raumtemperatur

Eine Bandenzerlegung mit 3 Banden ist in Abbildung 53 dargestellt. Auch hier werden die einzelnen Konformere mittels Van't Hoff Gerade analysiert. Die Geraden des Bandenpaares 462/454 sind in Abbildung 54 dargestellt. Aus der Berechnung der Höhen ergibt sich dadurch ein ΔH -Wert für e/180/e und a/180/e von 3.0 kJmol^{-1} aus den ermittelten Höhen, sowie 4.4 kJmol^{-1} aus den Flächen. Die gemessenen Werte stimmen damit sehr gut mit den berechneten überein.

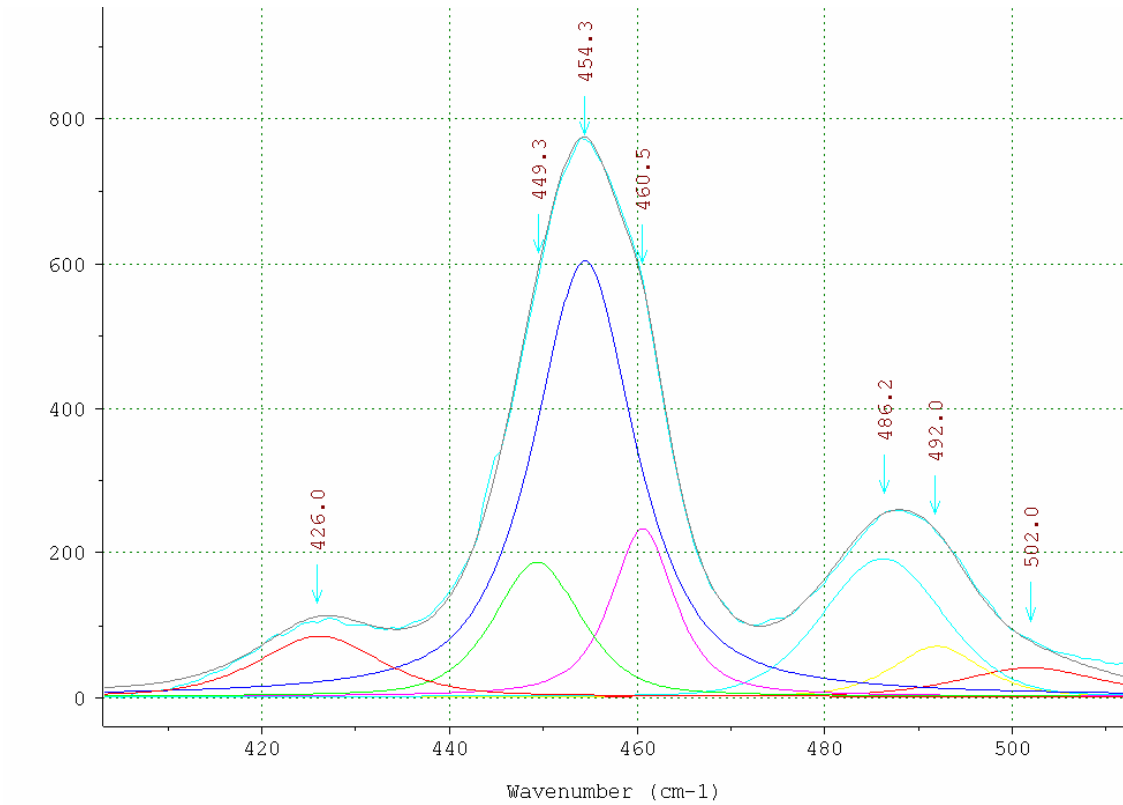


Abbildung 53: Bandenzerlegung von $(C_5H_{10}SiCl)_2$ im Bereich der Si-Si-Valenzschwingung und der Annahme von 3 vorhandenen Konformeren bei 290 K

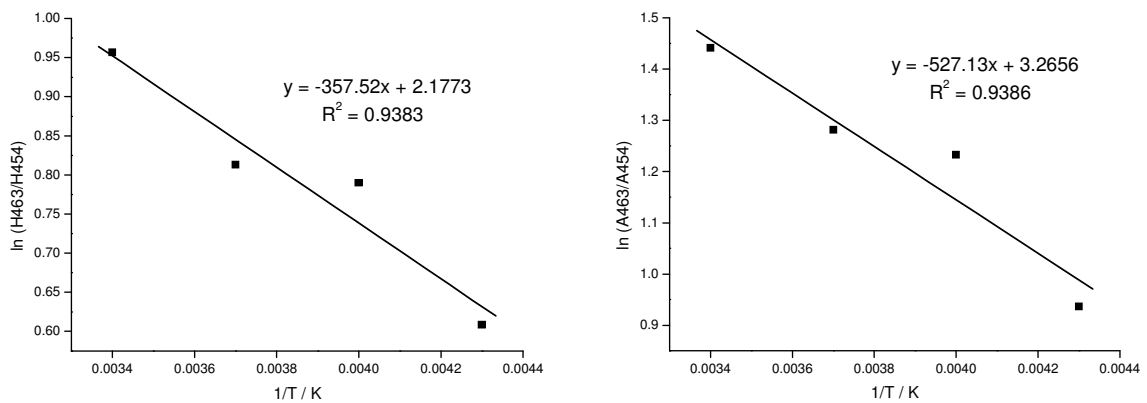


Abbildung 54: Van' Hoff Geraden des Bandenpaares 463/454 für die Höhen (links) und den Flächen (rechts)

4.2.4 (C₅H₁₀SiBr)₂

Zur Berechnung der Verbindung mit den schwereren Homologen Brom und Iod kann nicht mehr auf die gleiche Methode/Basissatz Kombination rmPW1PW91/6-31+G*, zurückgegriffen werden, da relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen.

Diese sind beim Brom nicht mehr vernachlässigbar, da sie mit der vierten Potenz der Kernladung und der zweiten Potenz der Anzahl der Valenzelektronen zunehmen [22]. Relativistische Effekte unterteilen sich in spinunabhängig und spinabhängig. Zu den unabhängigen zählt die relativistische Massenzunahme oder auch kinematischer Effekt genannt. Dieser beschreibt die indirekt proportionale Zunahme der Masse von Elektronen in Kernnähe mit hoher kinetischer Energie zum Kern-Elektron Abstand. Zu den spinabhängigen Effekten zählen Bahn-Bahn-, Bahn-Spin- und Spin-Spin-Kopplungen [22].

Eine elegante Methode diese Effekte zu beschreiben stellt die Pseudopotentialmethode dar. Dabei werden Elektronen in Rumpf- (bzw. „core“-) und Valenzelektronen unterteilt. Diese core-Elektronen erzeugen ein effektives Potential, in dem sich die Valenzelektronen bewegen. Dies hat zur Folge, dass nur die Valenzelektronen explizit berechnet werden. Die Pseudopotentialnäherung ist nicht exakt. Dies gilt vor allem für die Übertragung atomarer Pseudopotentiale auf eine molekulare Umgebung. Sie erweist sich aber als eine gute Näherung.

Für (C₅H₁₀SiBr)₂ wird die bisher angewendete Methode rmPW1PW91 mit den Pseudopotentialen aug-cc-pVTZ-PP verwendet, wobei das Potential der Homepage des „Environmental Molecular Sciences Laboratory“ entnommen wird [36].

Durch die hohen Rechenzeiten werden bei (C₅H₁₀SiBr)₂ keine Rotationsprofile um die Si-Si-Bindung durchgeführt. Stattdessen werden die Konformere e/180/e, a/180/e und a/180/a optimiert. Zusätzlich dazu werden Minima ~70° gesucht, ebenfalls optimiert und mittels Frequenzrechnung bestätigt.

Für die Optimierung des e/180/e Konformers wird eine alternative Berechnung des SCF verwendet, da ansonsten keine Konvergenz möglich ist. Mit Hilfe des Befehls SCF=QC, konnte die Optimierung abgeschlossen werden. Die Frequenzrechnung führte ebenfalls zu keiner Konvergenz. Auch die alternative Berechnung führte zu keiner vollständigen Analyse mittels einer Frequenzrechnung. Daher sind in Tabelle 13 nicht die zeropoint korrigierten Energien, sondern die E_{rel} bei 0 K Energien der abgeschlossenen Optimierung. Mit Ausnahme

des e/180/e Konformers sind alle angeführten Konformationen mittels Frequenzrechnung als Minima bestätigt. Für a/180/a wurde kein stationärer Punkt gefunden.

Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten wird wie auf Seite 51 beschrieben die Entartung der einzelnen Konformere berücksichtigt.

Tabelle 13: relative HF Energien der berechneten Konformere von (C₅H₁₀SiBr)₂

Konformer	E _{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)	% mit 2 Komponenten (bei 300 K)
e/180/e	0.0	57.4	70.6
e/68/e	6.2	9.6	
a/180/e	3.9	24.0	29.4
a/91/e	8.4	7.9	
a/180/a	-	-	
a/93/a	11.7	1.1	

Laut den berechneten Energieunterschieden der Konformeren ist es wahrscheinlich, dass mindestens zwei Minima bei Raumtemperatur vorliegen. Das Konformer a/180/e liegt energetisch +3.9 kJmol⁻¹ höher als das globale Minimum e/180/e und ist zu ~24% bei Raumtemperatur vorhanden.

Wie auch bei der Chlor-analogen Verbindung konnte ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall aus Benzol erhalten werden. Ein Vergleich der gemessenen Struktur mit der optimierten Geometrie der Rechnungen ist in Abbildung 55 dargestellt und in Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel zusammengefasst.

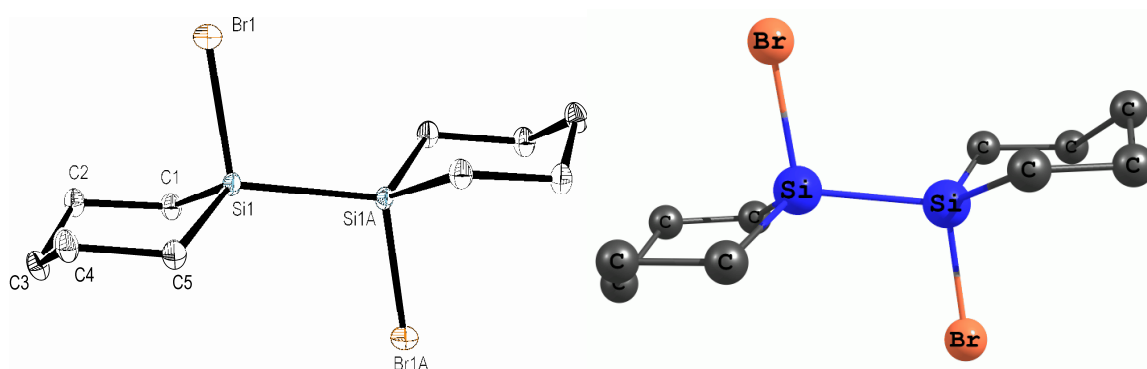


Abbildung 55: Vergleich der Kristallstruktur (links) mit der mittels DFT Rechnung optimierten Geometrie (rechts)

Tabelle 14: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der Kristallstruktur und der mittels DFT Rechnung optimierten Geometrie

	Kristallstruktur	rmPW1Pw91
Si-Si [Å]	2.341	2.350
Si-Br [Å]	2.258	2.273
Si-C [Å]	1.865 / 1.863	1.879
Br-Si-Si [°]	105.0	104.7
C-Si-Si [°]	115.4 / 116.7	115.2
Br-Si-Si-Br [°]	180.0	180.0
C-C-C-Si [°]	53.9 / 56.6	54.0

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung bei der Chlorverbindung, zeigen die Rechenergebnisse Abweichungen von den experimentellen Daten. Auffallend ist die kurze Si-Si-Bindung im Kristall, die mit 2.34 Å auch kürzer als jene in $(C_5H_{10}SiCl)_2$ ist. Ebenfalls verkürzt zur berechneten Geometrie ist die Si-Br-Bindungslänge.

Abbildung 56 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren von $(C_5H_{10}SiBr)_2$. Die Verbindung wird sowohl als kristalliner Festkörper als auch gelöst in Toluol gemessen. Die Banden des Lösungsmittels sind mit einem X gekennzeichnet. Im Festkörper Spektrum scheint die Si-Si-Schwingung bei 378 cm^{-1} als intensivstes Signal auf. Im Lösungsspektrum ist diese Bande bei 376 cm^{-1} ebenfalls als stärkstes Signal der Verbindung zu finden. Zusätzlich dazu finden sich im Lösungsspektrum noch zwei schwache Signale bei 297 cm^{-1} und 427 cm^{-1} , welche im Spektrum des kristallinen Feststoffes nicht vorhanden sind. Zur genaueren Analyse wird die in Toluol gelöste Probe abgekühlt.

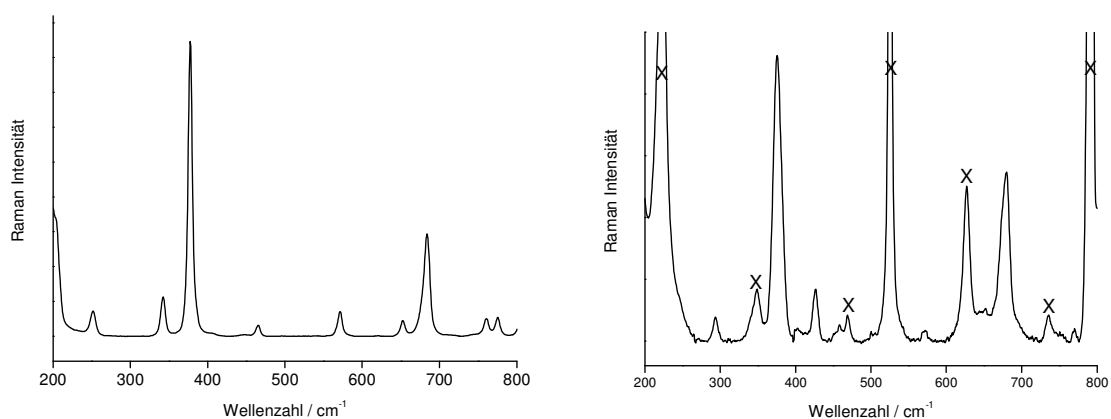


Abbildung 56: Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiBr)_2$ als in kristalliner Form (links) und gelöst in Toluol (rechts)

Das Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiBr)_2$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 57 dargestellt. Die Probe beginnt bereits bei 250 K als kristalliner Feststoff aus der Lösung auszufallen.

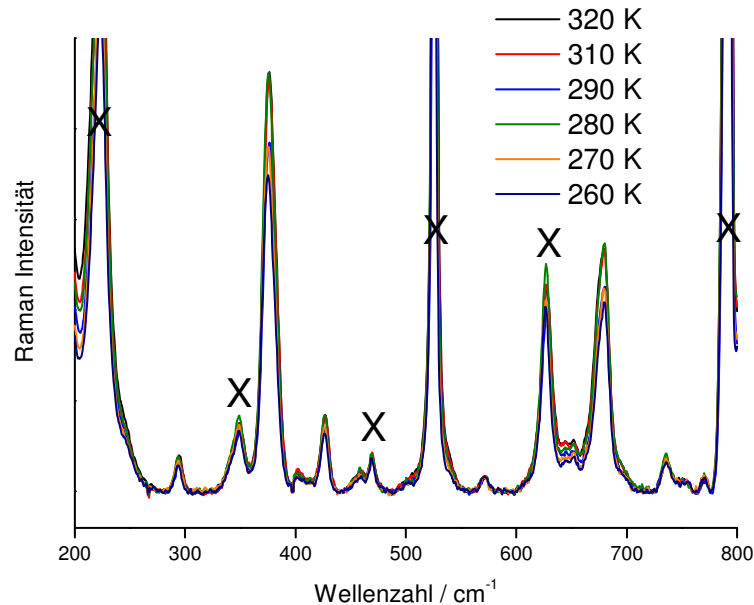


Abbildung 57: Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiBr)_2$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen

Da das berechnete Spektrum der Konformation $e/180/e$ nicht zur Verfügung steht, können die gemessenen Daten nur mit den in Abbildung 58 gezeigten Signalen von $a/180/e$ verglichen werden. Das Signal bei 376 cm^{-1} nimmt mit tieferen Temperaturen ab, kann aber durch das fehlen der Frequenzen von $e/180/e$ nicht weiter charakterisiert werden. Ein Vergleich von Abbildung 58 mit dem Spektrum des kristallinen Festkörpers ($e/180/e$) zeigt, dass die Signale bei 294 cm^{-1} und 427 cm^{-1} $a/180/e$ zugeordnet werden können, da sie im Festkörperspektrum nicht vorhanden sind. Zusätzlich dazu kann die schwache Bande bei 572 cm^{-1} dem Konformer $e/180/e$ zugeordnet werden, da sie im berechneten Spektrum von $a/180/e$ nicht aufscheint.

Ein Vergleich dieser beiden Banden zeigt, dass jene bei 297 cm^{-1} bei tieferen Temperaturen abnimmt. Eine Auswertung über eine Van't Hoff Geraden der Höhen ergibt eine Enthalpiedifferenz von 3.5 kJmol^{-1} , was gut mit der berechneten Energiedifferenz von 3.9 kJmol^{-1} übereinstimmt.

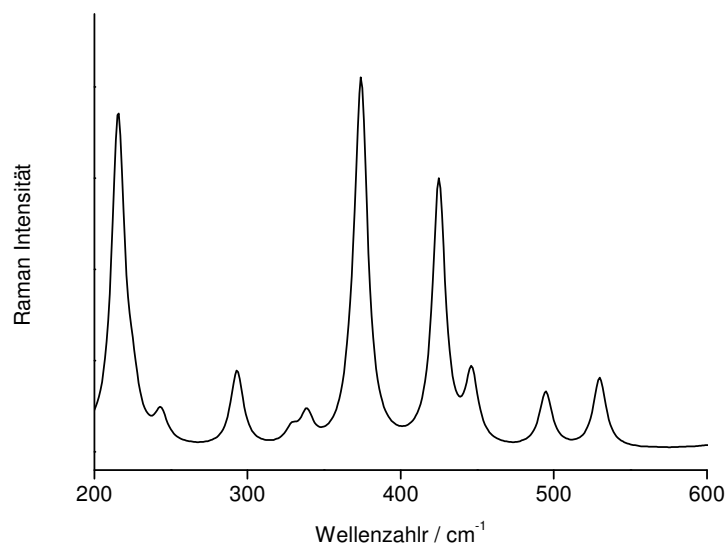


Abbildung 58: berechnetes Raman Spektrum des Konformers a/180/e von $(C_5H_{10}SiBr)_2$

4.2.5 $(C_5H_{10}SiI)_2$

Für die Berechnung von $(C_5H_{10}SiI)_2$ werden auf Grund relativistischer Effekte ebenfalls Pseudopotentiale verwendet. So wird auch für $(C_5H_{10}SiI)_2$ die Methode `rmPW1PW91` und den Pseudopotentialen `aug-cc-pVTZ-PP` angewendet, wobei das Potential der Homepage des „Environmental Molecular Sciences Laboratory“ entnommen wird [36]. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 15 aufgelistet. Zur Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeiten wird die Entartung, welche auf Seite 51 erläutert wird, berücksichtigt.

Tabelle 15: Relative Energien und Enthalpien der berechneten Minima von $(C_5H_{10}SiI)_2$

Konformer	E_{rel} [kJmol ⁻¹]	ΔH_{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	ΔH_{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)	% mit 2 Komponenten (bei 300 K)
e/180/e	0.00	0.0	0.0	67.3	80.6
e/68/e	7.1	7.6	6.9	8.4	
a/180/e	5.3	5.3	5.3	16.3	19.4
a/91/e	9.5	9.9	9.4	6.3	
a/180/a	12.4	12.0	10.0	1.2	
a/93/a	13.5	13.1	13.1	0.7	

Wie auch schon bei der Brom-analogen Verbindung werden bei $(C_5H_{10}SiI)_2$ keine Rotationsprofile berechnet, sondern nur die in Tabelle 15 dargestellten Konformere. Dabei

wird bei der Optimierung von e/68/e, a/91/e und a/93/a ein Winkel von $\sim 70^\circ$ als Startgeometrie verwendet. Wie auch bei $(C_5H_{10}SiBr)_2$ sind laut Rechnungen wahrscheinlich die Konformere e/180/e und a/180/e bei Raumtemperatur vorhanden. Dabei sinkt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Konformers a/180/e von 29.4% in der Brom-analogen Verbindung auf 19.4%.

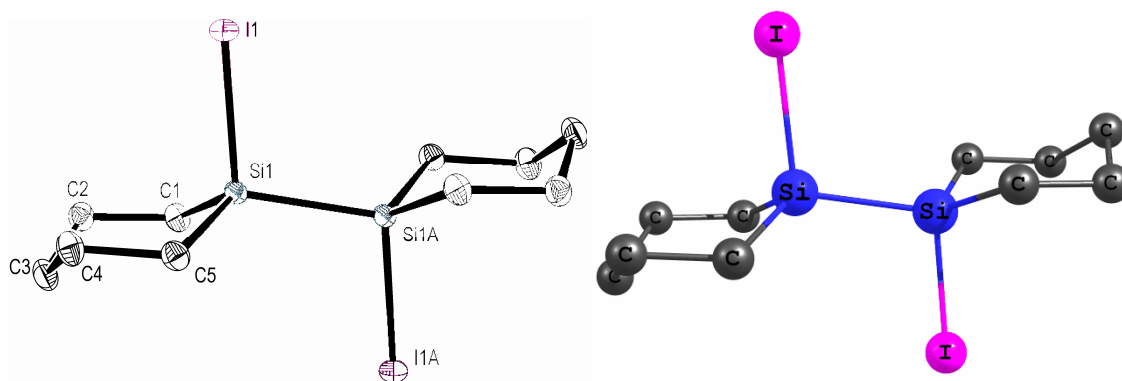


Abbildung 59: Vergleich der Kristallstruktur (links) mit der mittels DFT Rechnung optimierten Geometrie (rechts)

In Abbildung 59 ist die Kristallstruktur der Verbindung der berechneten Geometrie gegenübergestellt. Wichtige Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Wie schon bei der Bromverbindung ist die gemessene Si-Si-Bindungslänge mit 2.318 \AA kürzer als die berechnete. Im Vergleich aller Kristallstrukturen zeigt sich, dass je größer das Halogen ist, desto kürzer wird die Si-Si-Bindungslänge.

Ebenfalls kürzer im Kristall im Vergleich zu den Ergebnissen der Rechnungen ist der Si-I-Abstand, wohingegen die Bindungswinkel I-Si-Si sowie der Torsionswinkel I-Si-Si-I sehr gut übereinstimmen. Dies gilt auch für die Sessel Form der Ringe, welche sowohl in den Winkeln als auch in den Bindungslängen sehr gut mit den Rechnungen übereinstimmt.

Tabelle 16: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der Kristallstruktur und der mittels DFT Rechnung optimierten Geometrie

	Kristallstruktur	rmPW1Pw91
Si-Si [Å]	2.318	2.348
Si-I [Å]	2.485	2.500
Si-C [Å]	1.863	1.881
I-Si-Si [°]	103.3	104.3
C-Si-Si [°]	114.3 / 115.8	115.2
I-Si-Si-I [°]	180.00	180.0
C-C-C-Si [°]	53.1 / 54.4	53.7

Abbildung 60 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren von $(C_5H_{10}SiI)_2$. Die Verbindung wird sowohl als kristalliner Festkörper als auch gelöst in Toluol gemessen. Die Banden des Lösungsmittels sind mit einem X gekennzeichnet.

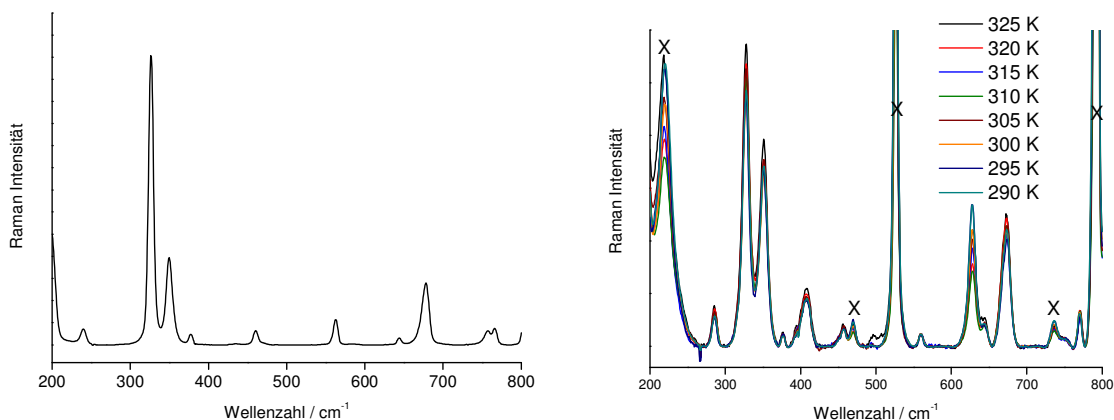


Abbildung 60: Raman Spektrum von $(C_5H_{10}SiI)_2$ als kristalliner Feststoff bei Raumtemperatur (links) und gelöst in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (rechts)

Das intensivste Signal im Bereich von 200 bis 800 cm^{-1} ist die Si-I-Schwingung bei 326 bzw. 350 cm^{-1} . Aufgrund der Tatsache, dass die beiden Konformere $e/180/e$ und $a/180/e$ laut Rechnungen jeweils zwei Si-I-Banden aufweisen und zusätzlich Toluol ein Signal bei 348 cm^{-1} hat, wird die Si-I-Schwingung nicht für eine Auswertung herangezogen (Abbildung 61).

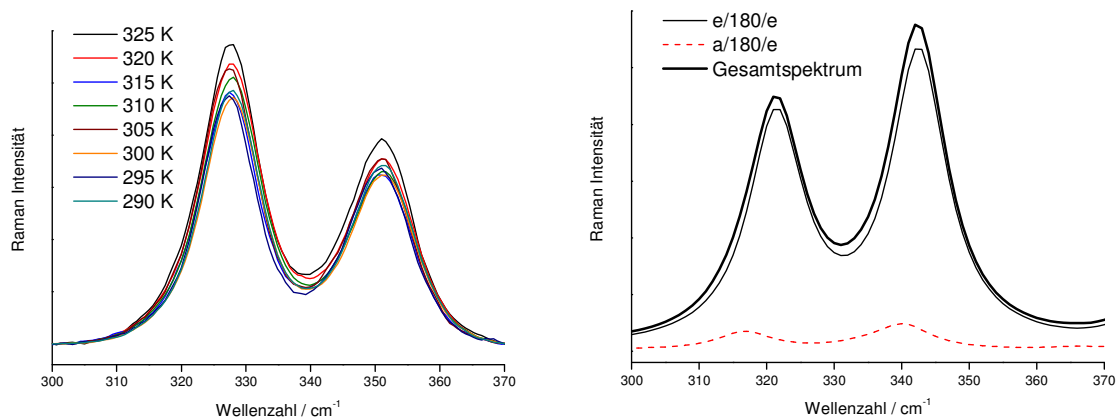


Abbildung 61: Schwingung von $(C_5H_{10}SiI)_2$ in Toluol im Bereich von 300 cm^{-1} bis 370 cm^{-1} gemessen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts)

Abbildung 62 zeigt ähnlich der Bromverbindung ein Signal bei 286 cm^{-1} , welches nur von dem Konformer a/180/e stammt. Dieses Signal nimmt bei tieferen Temperaturen ab, was auf a/180/e zutreffen sollte, da dieses im Feststoff nicht vorliegt. Zusätzlich dazu ist in Abbildung 63 ein schwaches Signal bei 560 cm^{-1} erkennbar, welches laut Rechnungen dem Konformer e/180/e zuzuordnen ist. Dadurch ergibt sich das Bandenpaar 286/560, welches zur Erstellung einer Van't Hoff Geraden verwendet wird.

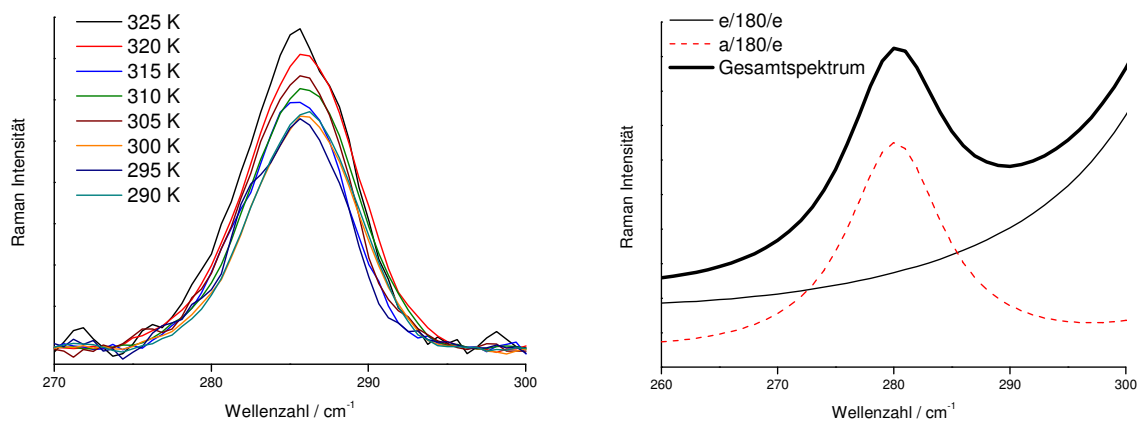


Abbildung 62: Schwingung von $(C_5H_{10}SiI)_2$ in Toluol im Bereich von 270 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} gemessen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts)

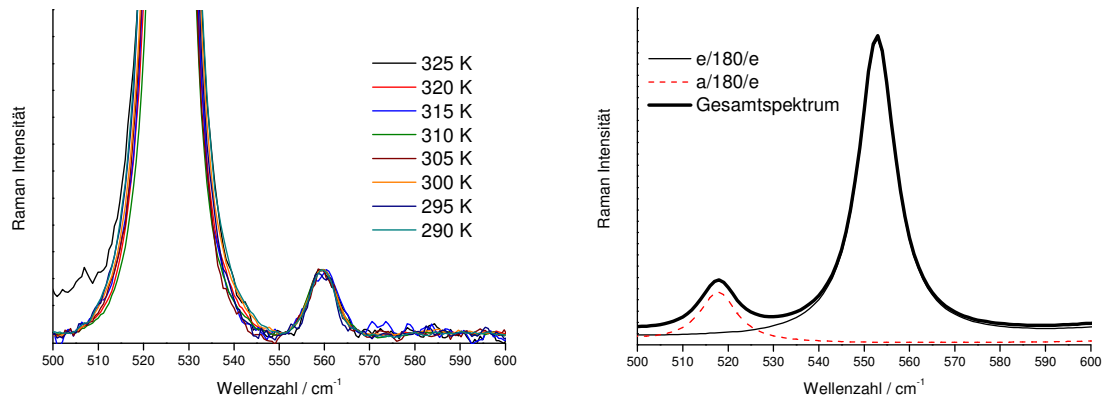


Abbildung 63: Schwingung von $(C_5H_{10}SiI)_2$ in Toluol im Bereich von 500 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} gemessen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts)

Abbildung 64 zeigt die Van't Hoff Geraden des Bandenpaares 286/560. Es ergeben sich ΔH -Werte zwischen den Konformeren e/180/e und a/180/e von 2.0 kJmol^{-1} für die Höhen sowie 7.4 kJmol^{-1} für die Flächen. Die große Abweichung der beiden Werte ist auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung und die geringe Intensität des Signals bei 560 cm^{-1} zurückzuführen.

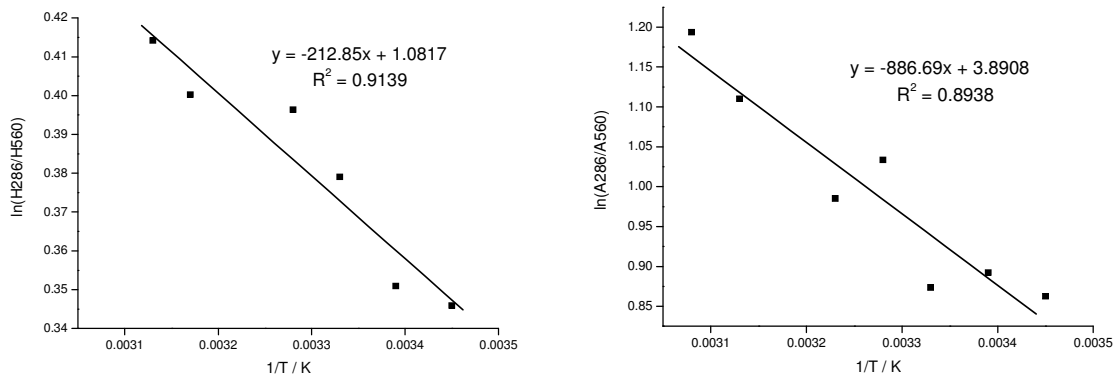


Abbildung 64: Van' Hoff Geraden des Bandenpaares 286/560 für die Höhen (links) und den Flächen (rechts)

5 Monosilacyclohexane

5.1 Einleitung

Monosilacyclohexane wurden zum ersten Mal 1915 in der Form von $C_5H_{10}SiCl_2$ synthetisiert, um dessen chemisches Verhalten mit jenem des gut untersuchten Cyclohexans zu vergleichen [37]. Mittlerweile gibt es eine große Anzahl an Publikationen, die sich mit dieser Verbindungsklasse beschäftigen.

Dabei beschränken sich die Arbeiten nicht nur auf Monosilacyclohexane in der Form $C_5H_{10}SiX_2$. Der Arbeitskreis von Professor Arnason synthetisierte in diesem Zusammenhang Mono-, Di- und Trisilacyclohexane und untersuchte deren Konformationsverhalten. Dabei weisen alle Ringe den Sessel als energetisch günstigstes Konformer auf [38]. Vergleicht man den Sessel-Twist-Energieunterschied dieser Silacyclohexane mit C_6H_{12} , so sinkt dieser von $\sim 45 \text{ kJmol}^{-1}$ (Cyclohexan) auf 16.2 kJmol^{-1} (Monosilacyclohexan). Wird die Anzahl der Siliziumatome im Ring weiter erhöht, führt dies zu flexibleren Systemen. Dies beweisen die Sessel-Twist-Energieunterschiede von 1,3-Disilacyclohexan mit 10.8 kJmol^{-1} und 1,3,5-Trisilacyclohexan mit 9.2 kJmol^{-1} .

Untersuchungen siliziumhaltiger Sechsringe beschränken sich dabei aber nicht nur auf Silizium und Kohlenstoff. Zusätzlich sind Systeme mit Heteroatomen wie N, S und O bekannt. Die „lone pairs“ dieser Heteroatome spielen in Form von hyperkonjugativen Effekten für das Konformationsverhalten eine große Rolle. Dies zeigt sich am Beispiel des Silathiacyclohexans. In diesem Ringssystem ist es entscheidend, ob das Schwefelatom direkt dem Silizium benachbart ist oder nicht. So ist die Barriere für die Sessel-Seesel-Inversion in 1-Sila-2-thiacyclohexan um $\sim 3 \text{ kJmol}^{-1}$ höher als in 1-Sila-4-thiacyclohexan [39]. Einen Überblick über heterocyclische Sechsringe und deren Verhalten wurde 2004 von Kleinpeter veröffentlicht [40].

Anwendung finden Silacyclohexane auch im biologischen und medizinischen Bereich. So wird versucht bei substituierten Cyclohexanen, die als Antihistamine eingesetzt werden, durch den Austausch eines Kohlenstoffatoms mit Silizium eine bessere Wirkung zu erzielen [41]. Zusätzlich zu Pharmaka wird dieses Prinzip auch für Riechstoffe angewendet [29].

Neben dem Einbau von Heteroatomen und der Analyse der Sessel-Twist-Energiedifferenz, wird das axial/äquatorial Gleichgewicht von $C_5H_{10}SiXY$ mit verschiedenen Substituenten am Silizium untersucht, da sich dieses von Cyclohexan unterscheidet. So bevorzugt beispielsweise eine Trifluoromethyl-Gruppe in Cyclohexanderivaten die äquatoriale Position,

während sie in Silacyclohexan die axiale Stellung favorisiert. In diesem Zusammenhang wurden bereits viele mögliche Substituenten theoretisch untersucht [42]. Dabei zeigt sich, dass elektropositive Substituenten wie Hg die axiale Position in Cyclohexan und die äquatoriale in Silacyclohexan bevorzugen. Dieses veränderte Konformationsverhalten gilt auch für die in Cyclohexan favorisierte äquatoriale Stellung verhältnismäßig großer elektronegativer Substituenten (wie SiF₃, Cl oder CF₃). Auch hier ergeben Rechnungen, dass diese Substituenten in C₅H₁₀Si-Ringen die axiale Position bevorzugen.

In diesem Kapitel werden neue Monosilacyclohexane mit unterschiedlichen Substituenten vorgestellt. Dabei wird die Synthese der bisher noch nicht publizierten Verbindungen C₅H₁₀SiCl(SiCl₃), C₅H₁₀SiCl(CCl₃) und C₅H₁₀SiOH(CCl₃) besprochen, sowie deren Konformationsverhalten mittels quantenchemischen Rechnungen und Raman Messungen untersucht. Zusätzlich dazu werden DFT-Berechnungen für C₅H₁₀SiH(CCl₃) vorgestellt. Das aus der Literatur bereits bekannte C₅H₁₀SiH(C₆H₅) dient als Ausgangsmaterial für die Verbindung C₅H₁₀SiCl(C₆H₅). Diese wird ebenfalls spektroskopisch und quantenchemisch untersucht, da beide Verbindungen bisher nicht auf ihr konformatives Verhalten hin untersucht wurden.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 C₅H₁₀SiCl(SiCl₃) und C₅H₁₀SiH(SiCl₃)

Die Synthese und Charakterisierung von C₅H₁₀SiCl(SiCl₃) sowie die Rechnungen zu C₅H₁₀SiH(SiCl₃) werden in der folgenden Publikation im „*Journal of Raman Spektroskopie*“ vorgestellt. Dieser sind ebenfalls die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung zu entnehmen.

Received: 27 October 2011

Revised: 19 December 2011

Accepted: 19 December 2011

Published online in Wiley Online Library

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jrs.3164

Conformational energies of silacyclohexanes $C_5H_{10}SiHMe$, $C_5H_{10}SiH(CF_3)$ and $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ from variable temperature Raman spectra

Thomas Kern,^a Margit Hölbling,^a Ana Dzambaski,^a Michaela Flock,^a Karl Hassler,^{a*} Sunna Ó. Wallevik,^b Ingvar Arnason^b and Ragnar Bjornsson^c

From variable temperature vibrational Raman spectra, the axial/equatorial enthalpy differences for the substituted silacyclohexanes $C_5H_{10}SiHMe$, $C_5H_{10}SiH(CF_3)$ and $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ were determined. The pure liquids and solutions in various solvents were investigated. Preferred conformations are equatorial for methylsilacyclohexane and axial for trifluoromethylsilacyclohexane, consistent with earlier results from nuclear magnetic resonance experiments and *ab initio* calculations. For $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ an enthalpy difference close to zero was found, which is supported by high-level *ab initio* calculations. A novel synthesis for $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ was developed using $ClMg(CH_2)_5MgCl$ instead of $BrMg(CH_2)_5MgBr$ as a starting material. The procedure avoids the formation of partially brominated products, facilitating the purification of the compound. 1H , ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance data are reported. Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: silacyclohexanes; conformations; Raman spectroscopy; quantum chemical calculations; synthesis

Introduction

The influence of steric and stereoelectronic effects on the axial/equatorial equilibrium of monosubstituted cyclohexanes $C_6H_{11}X$ has been the topic of numerous studies. Even today, it is an active field of research tilted by employing combinations of sophisticated experimental and theoretical methods. The conformational preference generally is for the equatorial conformer, with energy differences $\Delta E = E_{ax} - E_{eq}$ depending not only on the size of the substituent X, but also on the electronegativity. Naturally, these studies have also been extended to six-membered heterocycles composed of nitrogen, oxygen, sulfur and carbon, and a comprehensive review has been published recently by Kleinpeter.^[1] The understanding of the conformational properties of these rings not only is important for basic science, but also plays a crucial role in biological and medicinal chemistry.

All these investigations have been facilitated by the observation that twist conformations need not be taken into consideration, because the chair/twist energy differences are so large that the twist conformational states are populated only to a negligible extent at moderate temperatures. For instance, the energy of twist cyclohexane is higher by about 23 kJ mol^{-1} , which translates to about one molecule in the twist conformation for every 10 000 molecules in the chair conformation at 25°C .^[2]

If the carbon atoms in C_6H_{12} are replaced successively by silicon, the twist-chair energy difference decreases with increasing number of Si-atoms. For instance, 1,3,5-trisilacyclohexane and cyclohexasilane have relative twist energies ($E_{twist} - E_{chair}$) of $+9.2$ and $+7.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively.^[3] The presence of the twist form thus has to be taken into account, depending on the temperature for which the equilibrium is studied. In the series, the largest drop in relative energy occurs for silacyclohexane $C_5H_{10}SiH_2$ with the

introduction of the first Si-atom. With about 16 kJ mol^{-1} , the relative twist energy still is large enough so that the presence of the twist form safely can be disregarded for temperatures below $\approx 200\text{--}250^\circ\text{C}$.^[4] In this respect, C_6H_{12} and $C_5H_{10}SiH_2$ share a common trait, which greatly facilitates conformational analysis.

However, an important difference between cyclohexane and silacyclohexane is that the general preference of a substituent X for the equatorial position is not present in 1-substituted silacyclohexanes $C_5H_{10}SiHX$. For instance, trifluoromethylcyclohexane prefers the equatorial conformation, which is not found for 1-trifluoromethylsilacyclohexane.^[5,6] Recent quantum chemical calculations predict that also in 1-trifluorosilacyclohexane the axial conformer is stabilized over the equatorial by 1.88 kJ mol^{-1} (value converted from kcal mol^{-1}).^[7] Moreover, a preference for axial is also predicted for 1-chloro and 1-fluorosilacyclohexane, but not for 1-trichloromethylsilacyclohexane.^[8] For these molecules, the predicted energy differences have been verified experimentally just for 1-fluorosilacyclohexane, employing microwave spectroscopy,^[9] low temperature nuclear magnetic resonance (NMR) and low temperature Raman spectroscopy and gas electron diffraction.^[10]

* Correspondence to: Karl Hassler, Institute of Inorganic Chemistry, University of Technology, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria. E-mail: karl.hassler@tu-graz.at

^a Institute of Inorganic Chemistry, University of Technology, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

^b Science Institute, Dunhagi 3, 107 Reykjavik, Iceland

^c School of Chemistry, North Haugh, University of St Andrews, St Andrews, Fife, UK KY16 9ST, UK

In a joint research program, we therefore have set out to prepare the silacyclohexanes $C_5H_{10}SiH(CCl_3)$, $C_5H_{10}SiH(SiCl_3)$ and $C_5H_{10}SiH(SiF_3)$ and to investigate their conformational properties using NMR and Raman spectroscopy. In the present publication, we report on the synthesis and purification of $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$, which will serve as a precursor for $C_5H_{10}SiH(SiCl_3)$ and $C_5H_{10}SiH(SiF_3)$, and its axial/equatorial equilibrium using variable temperature Raman spectroscopy and quantum chemical calculations. We also include Raman investigations for $C_5H_{10}SiH(CH_3)$ and $C_5H_{10}SiH(CF_3)$ to complement earlier experimental results.

Experimental Part

Synthesis of $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$: The synthesis of the compound was first described by one of the authors (IA), using the reaction between the Grignard reagent $BrMgC_5H_{10}MgBr$ and Si_2Cl_6 .^[11] Because of halogen exchange, a mixture of partially brominated silacyclohexanes formed, which turned out to be impossible to separate. We therefore used 1,5-dichloropentane as the starting material for the Grignard reagent, which resulted in a clean formation of $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$. All manipulations employed in the synthesis were carried out under an atmosphere of dry, oxygen-free nitrogen and all solvents were dried prior to use and distilled under an N_2 atmosphere.

A suspension of $ClMg(CH_2)_5MgCl$ (19.4 g, 102.3 mmol) in 100 mL of diethylether was slowly added to Cl_3SiCl_3 (25.0 g, 93.0 mmol) dissolved in about 100 mL of diethylether at a temperature of 0 °C. After stirring overnight, about 500 mL of toluene was added and diethylether was removed by distillation. The reaction mixture was then filtered and the salts were washed twice with toluene and then discarded. After removal of the solvent, the yellowish oily residue was subjected to distillation under reduced pressure (110 °C, 5 Torr). About 15 g of $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ (55.9 mmol, 60%) was obtained as a colourless, oily liquid.

1H -NMR (pure liquid, 299.953 MHz): $\delta = 0.94$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.28$ ppm (m, 2H), $\delta = 1.60$ ppm (m, 4H).

^{29}Si -NMR (pure liquid, 59.592 MHz): $\delta = 6.4$ ppm (s), $\delta = 10.4$ ppm (m).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (pure liquid, 75.430 MHz): $\delta = 14.7$ ppm, $\delta = 23.3$ ppm, $\delta = 28.6$ ppm.

For recording the NMR spectra, a D_2O capillary was used as an external lock.

$C_5H_{10}SiHMe$, $C_5H_{10}SiDMe$ and $C_5H_{10}SiH(CF_3)$: All three silacyclohexanes were prepared closely following procedures described in the literature. Therefore, no further details are given here.^[12,6]

Raman spectroscopy: Raman spectra were recorded with a Jobin Yvon T64000 spectrometer equipped with a triple monochromator and a charge-coupled device camera. Spectra were recorded in the subtractive mode with a resolution of 3 cm^{-1} . The samples were filled into 1 mm capillary glass tubes and irradiated by the green 532 nm line of a frequency doubled Nd-YAG Laser (Coherent, DPSS Model 532-20, 10 mW). Spectra were recorded from pure compounds and from solutions in various solvents such as toluene, *n*-pentane, CH_2Cl_2 or THF. A continuous flow cryostat, Oxford instruments OptistatCF[™], using liquid nitrogen for cooling was employed for the low temperature measurements.

The van't Hoff relation in the form

$$\ln(A_{ax}/A_{eq}) = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \text{constant}$$

was used for extracting enthalpy differences from the temperature-dependent Raman spectra. Here, A_{ax} and A_{eq} denote intensities of

bands belonging to the axial or equatorial conformer. Band areas must be used for overlapping peaks, peak heights can be used if the bands are well separated. Provided that the ratio of the Raman scattering coefficients α_{ax} and α_{eq} , which is included in the constant, and ΔH and ΔS are independent of temperature, a linear relation is obtained by plotting the logarithm of the intensity ratio against the inverse temperature.

Quantum Chemical Calculations

Harmonic frequency calculations were performed on the title compounds using the Becke, three-parameter, Lee–Yang–Parr (B3LYP) and MPW1PW91 density functionals with 6-31+G* basis sets to aid the interpretation of the Raman spectra. The program GAUSSIAN 03 was used.^[13]

Single-point second-order Møller–Plesset (MP2) and CCSD(T) frozen-core calculations using various basis sets were performed on MP2/cc-pVTZ geometries of the axial and equatorial conformers of both $C_5H_{10}SiH(SiCl_3)$ and $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$. These calculations were performed using Molpro 2006.1.^[14]

The axial/equatorial electronic energy difference at the CCSD(T)/CBS (complete basis set limit) was then derived by the following relation.

$$\Delta E^{CCSD(T)/CBS} \approx \Delta E^{MP2/CBS} + (\Delta E^{CCSD(T)/\text{small basis}} - \Delta E^{MP2/\text{small basis}})$$

The MP2 calculations were performed with the correlation consistent basis sets^[15,16] up to the cc-pV5Z level and were extrapolated to the basis set limit by separate extrapolation of HF energies (T,Q,5) and MP2 correlation energies (T,Q,5) by the extrapolation scheme of Helgaker *et al.*^[17] The $(\Delta E^{CCSD(T)/\text{small basis}} - \Delta E^{MP2/\text{small basis}})$ term was calculated at the CCSD(T)/cc-pVTZ and MP2/cc-pVTZ level. Thermal corrections to enthalpies were calculated from B97-1/pc-2 harmonic vibrational frequencies. This CCSD(T)/CBS protocol has been used in previous studies on silacyclohexanes.^[18,12]

Results

General

A discussion of the vibrational spectra of 1-silacyclohexanes $C_5H_{10}SiHX$ in terms of stretching and bending group vibrations using the tools of symmetry and normal coordinate analysis quickly arrives at the result that not all wavenumber regions of the spectrum are equally appropriate for the investigation of the mixture of conformers. For instance, each conformer (axial or equatorial) possesses ten CH stretching vibrations (five asymmetric vibrations, $\nu_{as}CH_2$ and five symmetric ones, ν_sCH_2), which all fall into the narrow wavenumber range $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Many of these bands therefore will overlap, making a conformational analysis virtually impossible. The same problem arises in the region of the CH_2 deformations. Because each CH_2 group has four relevant degrees of freedom (δCH_2 , ρCH_2 , τCH_2 , γCH_2), a total of 20 bands for a single conformer is expected in the typical range $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Because of their group character, many will overlap.

It turns out that vibrations involving the silicon atom, for instance νSiC , νSiX or $\delta CSiX$ are most suitable for the task. Moreover, Raman

spectroscopy has a considerable advantage over infrared spectroscopy if heavy atoms are involved. As the scattering coefficients increase with the number of electrons in the atoms participating in the vibrations process, SiC and SiX vibrations belong to the most intense bands in the spectrum.

C₅H₁₀SiHMe

A combined electron diffraction, low temperature NMR and quantum chemical investigation of the conformational properties of 1-methyl-1-silacyclohexane identified the equatorial conformer as the low-energy isomer, favoured by 0.96–2.5 kJmol⁻¹ (values converted from kcal mol⁻¹) depending on the method. These findings contradict prior results from NMR experiments and MM2 calculations, which had identified axial as being more stable. To gain further insight into the conformer equilibrium, we performed a thorough Raman spectroscopic investigation employing the neat liquid and solutions in various solvents.

We first prepared C₅H₁₀SiHMe and recorded its Raman spectrum, which is displayed in Fig. S1. Much to our disappointment, the spectrum showed no doubling of bands, which could be due to the axial/equatorial equilibrium. The symmetric SiC-stretch ν_s SiC₂, which gives the intense Raman signal at 600 cm⁻¹ is just a single line without any asymmetry, which could have been interpreted as originating from two overlapping bands. Quantum chemical calculations (B3LYP/6-31+G*) predict a wavenumber difference of about 8 cm⁻¹, well within the resolving power of the spectrometer (3 cm⁻¹).

We therefore prepared the Si-deuterated isotopomer C₅H₁₀SiDMe because calculations suggested in this case a much larger difference of about 30 cm⁻¹. The Raman spectrum presented in Fig. 1 indeed shows separate emission lines for the axial (calc.: 594 cm⁻¹, found 612 cm⁻¹) and equatorial conformer (calc.: 622 cm⁻¹, found: 635 cm⁻¹). Moreover, their intensities vary with temperature as shown in Fig. S2, with the signal of the axial conformer losing intensity upon lowering the temperature. Thus, the equatorial conformer is energetically favoured. A quantitative evaluation using van't Hoff's equation (see Experimental Part) gives a ΔH -value of 0.68 kJmol⁻¹ if peak heights are used, and 0.56 kJmol⁻¹ for peak areas. Just the van't Hoff plot for peak heights ($R^2=0.9943$) is presented in Fig. 2 for illustrative purposes. Using peak areas, the fit is equally good with $R^2=0.9954$.

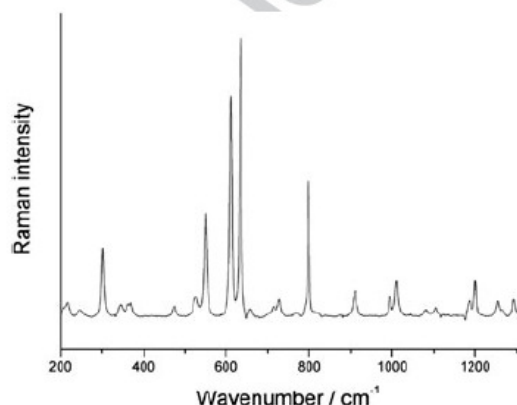


Figure 1. Room temperature Raman spectrum of pure C₅H₁₀SiDMe in the wavenumber range 200–1200 cm⁻¹.

Variable temperature measurements were also carried out for solutions in *n*-pentane, methylene chloride and THF. They all give very consistent results, which are summarized in Table S1.

C₅H₁₀SiH(CF₃)

In the room temperature Raman spectrum of neat 1-(trifluoromethyl)-1-silacyclohexane presented in Fig. 3, the symmetric SiC₂-stretch clearly appears as a doublet of bands located at 641 cm⁻¹ (axial conformer) and 665 cm⁻¹ (equatorial conformer). Calculated values (B3LYP/6-31+G*) are 626 cm⁻¹ (axial) and 649 cm⁻¹ (equatorial). The exocyclic Si–CF₃ stretching vibration also appears as a doublet (390/400 cm⁻¹).

Upon lowering the temperature, the band at 665 cm⁻¹ eventually disappears almost completely at 130 K as shown in Fig. S3, proving that axial is the low energy conformer. The derived van't Hoff plot is presented in Fig. 4, displaying excellent linearity over the whole temperature range 293–130 K.

The band pair inspected in a solution of C₅H₁₀SiH(CF₃) in methylene chloride shows essentially the same temperature dependence, giving ΔH -values of –2.6 kJmol⁻¹ using peak areas

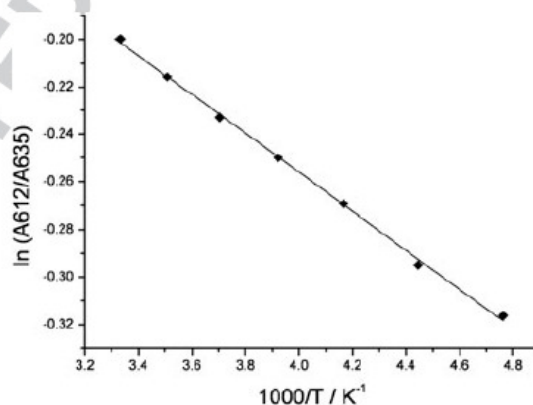


Figure 2. The van't Hoff plot for the band pair 612/635 cm⁻¹ of C₅H₁₀SiDMe using peak heights.

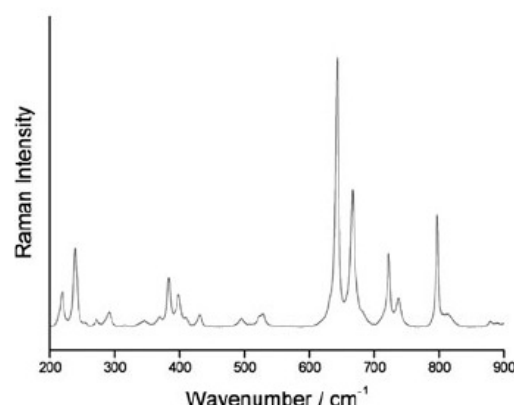


Figure 3. Room temperature Raman spectrum of neat, liquid C₅H₁₀SiH(CF₃) in the wavenumber range 200–900 cm⁻¹.

conformer, the peak height used for the band in the van't Hoff plot was reduced by a fraction of the intensity of the line at 413 cm^{-1} . This fraction was obtained from the intensity ratio of the two lines in the spectrum of the crystalline solid. A ΔH -value of $+0.17\text{ kJ mol}^{-1}$ is obtained. If band areas are used, a negative value of -0.22 kJ mol^{-1} results. From the pure liquid, ΔH -values of -0.36 and -0.18 kJ mol^{-1} are deduced using band areas and band heights, respectively.

The accuracy attainable for ΔH by employing vibrational spectroscopy is limited by several factors, which have been comprehensively reviewed by Klabeo.^[21] For instance, overtones with intensities that often are enhanced by Fermi resonance might overlap fundamental bands, thus reducing the accuracy, which is achievable. Moreover, fundamental bands originating from different conformers can overlap, which is the case here. An honestly estimated value for ΔH thus is $-0.15 \pm 0.5\text{ kJ mol}^{-1}$, which certainly is close to zero. High-level CCSD(T)/CBS values predict a ΔH value of $+0.58\text{ kJ mol}^{-1}$, which is in quite good agreement with the experimental results, keeping in mind the uncertainties associated with both experiment and computation (Table S2).

Discussion

The conformational properties of substituted silacyclohexanes are associated with small energy differences between the axial and equatorial conformers. This distinguishes the silacyclohexanes from cyclohexanes and O-containing and N-containing six-membered heterocycles.

This feature makes the silacyclohexanes generally more favourable for high-accuracy determinations of conformational properties. The small energy differences, however, represent a challenge to quantitative agreement between the Raman experiments and theoretical calculations where the latter are associated with quantum chemical method errors, basis set errors, errors from thermal corrections and errors from neglect of environmental effects.

The CCSD(T) method is often referred to as the golden standard of quantum chemistry and should be the most suitable method (and which is feasible) for reliable conformational energy differences of organic and main group compounds. There will, however, always be errors associated with insufficient basis sets in these kinds of calculations. Thermal corrections were obtained from harmonic vibrational frequency density functional theory calculations, but errors should be of a small magnitude because entropic effects are not of concern here.

In our calculations, environmental effects have been neglected, because they are hard to reliably account for. Raman measurements for these compounds have generally indicated solvent effects to be quite small. Energy differences of substituted silacyclohexanes from Raman experiments have now been reported for seven compounds overall. As CCSD(T)/CBS estimates of all these compounds exists, we can now compare Raman determined ΔH values to high-accuracy *ab initio* ΔH values. Table 1 compares ΔH values from CCSD(T)/CBS calculations with ΔH values from Raman experiments. Overall, the difference between theory and experiment is not too bad and a linear regression analysis of the data shows a correlation coefficient of 0.92. Considering the uncertainties associated with both theory and experiment and the very small energy differences involved, we consider this a satisfactory result.

Table 1. Comparison of all available Raman data of silacyclohexanes with coupled cluster calculations. $\Delta H = H^{\text{axial}} - H^{\text{equatorial}}$ values in kJ mol^{-1}

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH-X}$ X=	CCSD(T)/ CBS + therm. corr. ^a	Raman experiments
Me	0.81 ^{ab}	0.62 ^a
CF ₃	-1.70 ^{ab}	-2.22 ^a
F	-0.75 ^{ab}	-1.05 ^c
SiH ₃	0.23 ^d	-1.09 ^d
F/Me ^e	1.06 ^{ab}	2.09 ^b
CF ₃ /Me ^e	2.02 ^{ab}	3.05 ^b
Cl/SiCl ₃ ^f	0.58 ^a	-0.15 ^a
MAE ^g	0.75	
ME ^g	-0.16	
Slope ^h	0.60	
Correlation coefficient, r^h	0.92	

^aThe thermal correction term is calculated at the B97-1/pc-2 level for all cases.

^a This work

^bFrom Wallevik *et al.*^[18]

^cFrom Ref. ^[10].

^dFrom Ref. ^[12].

^eEquilibrium defined w.r.t. the Me substituent.

^fEquilibrium defined w.r.t. the SiCl₃ substituent.

^gMAE, mean absolute errors; ME, mean errors (exp. value - calc. value).

^hSlope and correlation coefficient refers to the regression line of CCSD(T) values (y axis) versus Raman values (x axis).

Conclusions

In the present publication we have shown that variable temperature vibrational Raman spectroscopy is a valuable tool for investigating axial/equatorial conformer equilibria of silacyclohexanes $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiXY}$. The enthalpy differences ΔH obtained for $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiHMe}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{CF}_3)$ and $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$ correlate in a very satisfactory manner with results drawn from NMR and electron diffraction experiments, and with results derived from quantum chemical calculations.

Acknowledgements

Thomas Kern and Karl Hassler thank the 'Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung' (FWF), Vienna, for financial support of project P21272-N19. Sunna Ó. Wallevik and Ingvar Arnason thank the Icelandic Centre for Research (RANNIS) for supporting this work. The computing resources made available by the EaStChem Research Computing facility and the University of Iceland Computer Services are gratefully acknowledged.

Supporting Information

Supporting information may be found in the online version of this article.

References

- [1] E. Kleinpeter, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2004**, *86*, 41.
- [2] See for instance: E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**; K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, Benjamin/Cummings, Reading MA, **1965**.
- [3] I. Amason, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **2001**, *598*, 245; I. Amason, G. J. Thorarinnsson, E. Matern, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *454*, 91.

- 1 [4] I. Arnason, G. K. Thorarinnsson, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**,
2 626, 853.
- 3 [5] E. W. Della, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5221.
- 4 [6] (a) G. V. Girichev, N. I. Giricheva, A. Bodi, P. I. Gudnason, S. Jonsdottir,
5 A. Kvaran, I. Arnason, H. Oberhammer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1776.
6 (b) G. V. Girichev, N. I. Giricheva, A. Bodi, P. I. Gudnason, S. Jonsdottir,
7 A. Kvaran, I. Arnason, H. Oberhammer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8929.
8 (b) is a corrigendum to (a).
- 9 [7] A. Bodi, R. Bjornsson, I. Arnason, *J. Mol. Struct.* **2010**, 978, 14.
- 10 [8] R. Bjornsson, I. Arnason, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8689.
- 11 [9] L. B. Favero, B. Velino, W. Caminati, A. J. Kvaran, *J. Phys. Chem. A*
12 **2006**, *110*, 9995.
- 13 [10] A. Bodi, A. Kvaran, S. Jonsdottir, E. Antonsson, S. O. Wallevik, I.
14 Arnason, A. V. Belyakov, A. A. Baskakov, M. Hölbling, H. Oberhammer,
15 *Organometallics* **2007**, *26*, 6544.
- 16 [11] R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6012.
- 17 [12] S. O. Wallevik, R. Bjornsson, A. Kvaran, S. Jonsdottir, I. Arnason, A. V.
18 Belyakov, A. A. Baskakov, K. Hassler, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A*
19 **2010**, *114*, 2129.
- 20 [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.
21 Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven Jr, K. N. Kudin, J. C. Burant,
22 J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi,
23 G. N. Scalmani Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara,
24 K. I. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, V. Bakken, M. Ishida, T. Nakajima,
25 Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian,
26 J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O.
27 Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
28 K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G.
29 Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K.
30 Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q.
31 Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A.
32 Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith,
33 M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M.
34 W. Will, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, A. J. Pople,
35 Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 36 [14] H. J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani,
37 T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L.
38 Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, A. W. L. C. Hampel,
39 G. Hetzer, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P.
40 Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T.
41 Thorsteinsson, *MOLPRO, version 2006.1*, a package of ab initio
42 programs, see <http://www.molpro.net>, **2006**.
- 43 [15] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- 44 [16] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- 45 [17] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*,
46 9639.
- 47 [18] S. O. Wallevik, R. Bjornsson, A. Kvaran, S. Jonsdottir, G. V. Girichev, N. I.
48 Giricheva, K. Hassler, I. Arnason, *J. Mol. Struct.* **2010**, *978*, 209.
- 49 [19] C. Zheng, S. Subramaniam, V. F. Kalasinsky, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.*
50 **2006**, *785*, 143.
- 51 [20] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *160*, 117.
- 52 [21] P. Klaboë, *Vib. Spectrosc.* **1995**, *9*, 3.

Supplementary Part

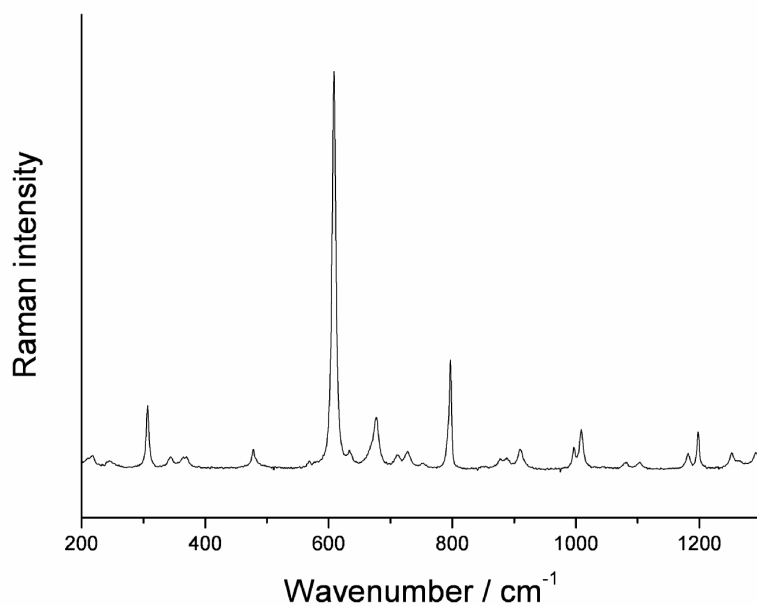


Figure S1: Room temperature Raman spectrum of pure C₅H₁₀SiHMe in the wavenumber range 200 – 1200 cm⁻¹.

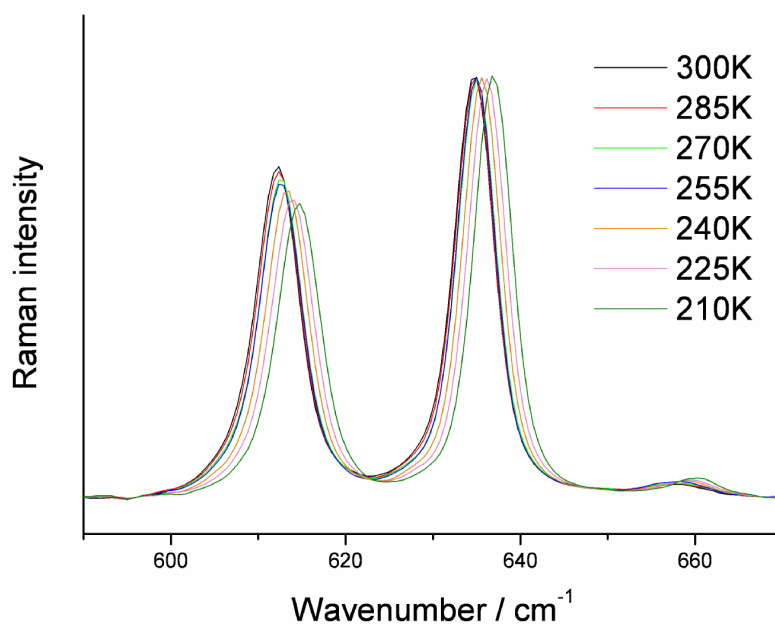


Figure S2: Temperature dependence of relative intensities of $\nu_s\text{SiC}_2$ for axial (612 cm⁻¹) and equatorial (635 cm⁻¹) C₅H₁₀SiDMe for the neat liquid. The 635 cm⁻¹ line has been normalized to facilitate comparison of intensities.

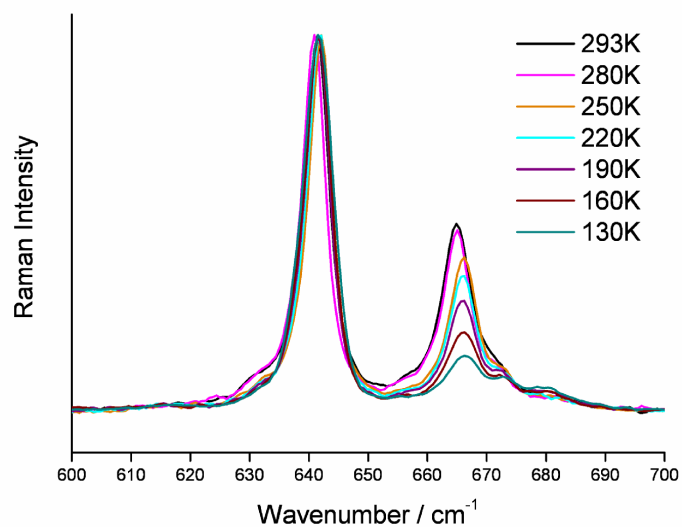


Figure S3: Variation of relative intensity in the band pair 641/665 cm^{-1} as a function of temperature. The band at 641 cm^{-1} has been normalized to facilitate comparison of intensities.

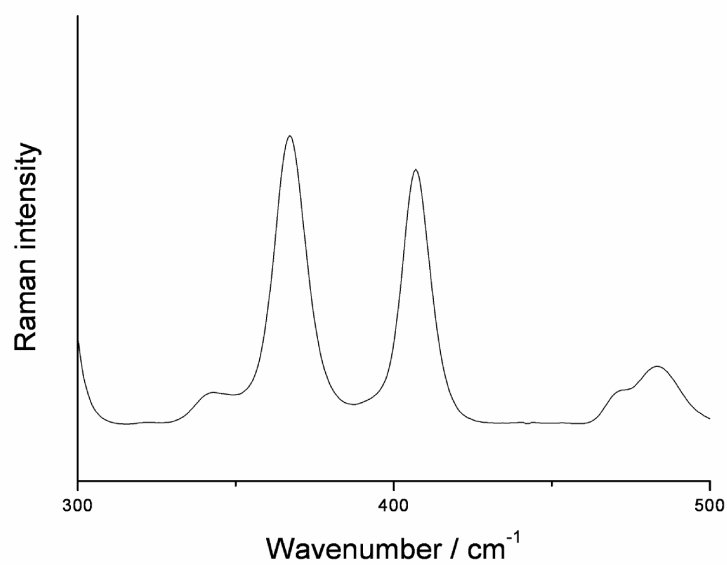


Figure S4: Appearance of the wavenumber region 300 - 500 cm^{-1} for a toluene solution of $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$ at 298 K.

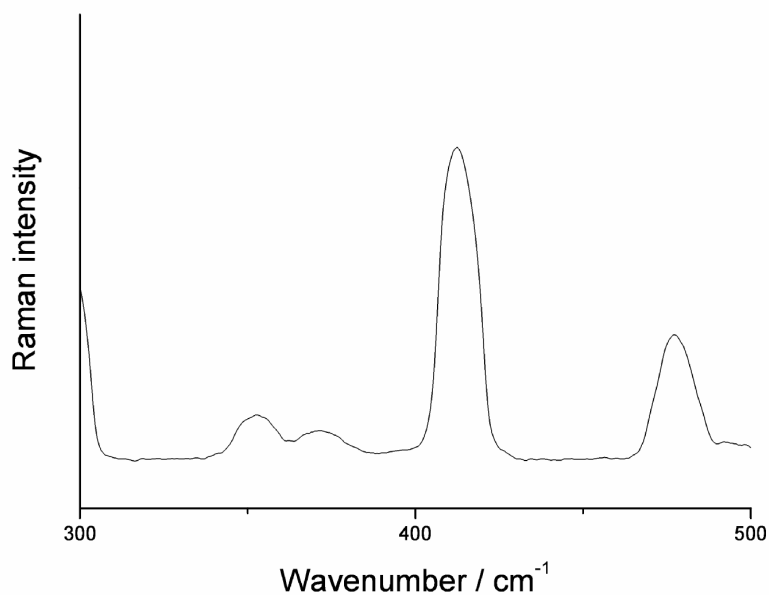


Figure S5: Appearance of the wavenumber region 300 - 500 cm^{-1} for a toluene suspension of crystalline $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$ at 210 K.

Table S2: CCSD(T)/CBS calculated $\Delta H = H_{\text{axial}} - H_{\text{equatorial}}$ values (kJmol^{-1}) of $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{SiCl}_3)$ and $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$ ^a

Calculations		T = 0 K	T = 280–225 K
		$\Delta E = E_{\text{ax}} - E_{\text{eq}}$ kJmol^{-1}	$\Delta H = H_{\text{ax}} - H_{\text{eq}}$ kJmol^{-1}
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{SiCl}_3)$	CCSD(T)/CBS ^b	-1.15	
	CCSD(T)/CBS ^b + therm. corr. ^c		-1.07
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$	CCSD(T)/CBS ^b	+0.42	
	CCSD(T)/CBS ^b + therm. corr. ^c		+0.58

^a Equilibrium defined w.r.t. the SiCl_3 substituent.

^b The CCSD(T)/CBS electronic energies are single-point energies at MP2/cc-pVTZ geometries and are zero-point energy exclusive.

^c The thermal correction term (consisting of zero-point energy and enthalpic corrections) is calculated at the B97-1/pc-2 level for all cases.

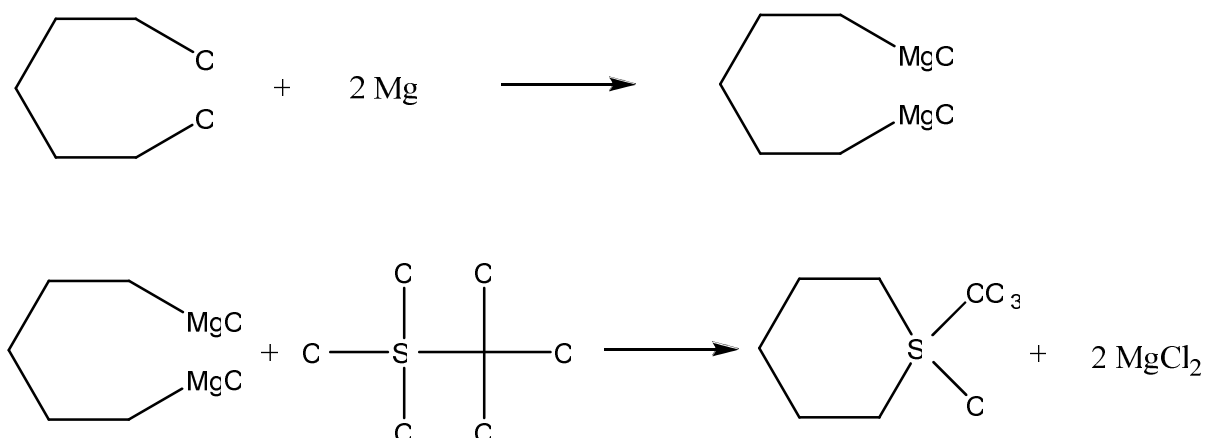
Table S3: Calculated and experimental wavenumbers in the range 290 – 700 cm⁻¹, calculated Raman intensities [$\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$, in parentheses] and potential energy distributions for axial and equatorial C₅H₁₀SiCl(SiCl₃).

vibration	calculated		experimental			PED
	axial	equatorial	Ra, liquid	Ra, solid	Ir, liquid	axial
δRing	293(8.4)	290(8.8)	296vs	295	288	32% δRing
δRing	337(1.0)	335(0.9)	347w	352	-	30% δRing
νSiSi	365(16.5)	407(12.5)	373s, 413s	412	364, 404	28% νSiSi
δRing	373(1.2)	373(0.9)	373	371	370sh	48% δRing
δRing	471(2.2)	484(4.6)	476sh, 488m	476	470sh, 484	36% δRing
$\nu_s\text{SiCl}_3$	526(0.1)	490(1.4)	488	492	518, 484	33% $\nu_s\text{SiCl}_3$
$\nu_{as}\text{SiCl}_3$	571(5.3)	575(4.4)	576mw	572	573	90% $\nu_{as}\text{SiCl}_3$
$\nu_{as}\text{SiCl}_3$	584(4.3)	587(4.2)	585w	-	580	100% $\nu_{as}\text{SiCl}_3$
νSiCl	594(5.5)	614(3.8)	612mw	610	608	39% νSiCl
$\nu_{as}\text{SiC}_2$	670(1.1)	661(2.1)	660w	660	655	33% $\nu_{as}\text{SiC}_3$
$\nu_s\text{SiC}_2$	681(16.0)	678(16.6)	681s	675	674	78% $\nu_s\text{SiC}_3$

5.2.2 C₅H₁₀SiCl(CCl₃)

Neben C₅H₁₀SiCl(SiCl₃) wird auch die analoge Verbindung mit einem CCl₃-Substituenten synthetisiert. Der Synthesepfad ist in Schema 3 dargestellt. Die Reaktion verläuft analog zu C₅H₁₀SiCl(SiCl₃) mittels Di-Grignard-Reaktion. Bei der Zugabe von Cl₃Si-CCl₃ wird auf -60 °C gekühlt, um sicher zu stellen, dass nur die SiCl₃-Gruppe reagiert. Die Verbindung konnte nach mehrmaliger Destillation rein gewonnen werden.

Eine Untersuchung der Verbindung mittels NMR-Spektroskopie zeigt die entsprechenden Protonensignale im Bereich von 0.76 und 1.62 ppm in einem Verhältnis von 2:4:4, sowie die zu erwartenden ¹³C-Signale für die Ringatome bei 12.2, 23.0 und 29.2 ppm. Das Signal der der CCl₃-Gruppe scheint bei 90.2 ppm auf. Die Resonanz der Verbindung im ²⁹Si-Spektrum zeigt ein Signal bei 11.3 ppm. Zusätzlich dazu lässt es sich die Verbindung mittels GC/MS mit einer Retentionszeit von 11.9 Minuten mit einem [M-Cl]⁺-Peak (216.0 m/z) im Massenspektrum nachweisen.



Schema 3: Synthese von C₅H₁₀SiCl(CCl₃)

Die DFT-Rechnungen zeigen wie auch schon bei C₅H₁₀SiCl(SiCl₃) für die CCl₃-Gruppe eine Bevorzugung der äquatorialen Position. Der axial/äquatorial-Energieunterschied liegt je nach verwendeter Methode bei 4.8 kJmol⁻¹ (B3LYP) oder 5.4 kJmol⁻¹ (mPW1PW91). Daraus ergibt sich eine Besetzungswahrscheinlichkeit des axialen Konformers von 12.8 bzw. 10.5 % (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17: Berechnete axial/äquatorial-Energieunterschiede von $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$

	rB3LYP/6-31G*			rmPW1PW91/6-31G*		
	ΔE [kJmol ⁻¹]	ΔH [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)	ΔE [kJmol ⁻¹]	ΔH [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)
äquatorial	0.0	0.0	87.2	0.0	0.0	89.5
axial	4.8	4.8	12.8	5.4	5.3	10.5

Die berechneten Raman Spektren sowie das gemessene Spektrum bei 295 K sind in Abbildung 65 dargestellt. Das intensivste Signal des berechneten Spektrums im Bereich von 200 bis 800 cm^{-1} ist die Schwingung bei 428 cm^{-1} . Dieses kann dem Konformers mit der CCl_3 -Gruppe in äquatorialer Position zugeordnet werden. Steht dieser Substituent in der axialen Position, verschiebt sich dieses Signal um 11 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl. Daher eignet sich diese Schwingung für eine spektroskopische Untersuchung. Im gemessenen Spektrum verschieben sich nun die Intensitäten der Signale, da das Signal des axialen Konformers (437 cm^{-1}) intensiver ist als jenes des äquatorialen (422 cm^{-1}). Ein Vergleich des experimentellen und berechneten Spektrums im Bereich von 400 bis 600 cm^{-1} ist in Abbildung 66 dargestellt. Insgesamt stimmen die berechneten Intensitäten nur schlecht mit den berechneten überein. Die Ursache dafür ist jedoch ungeklärt.

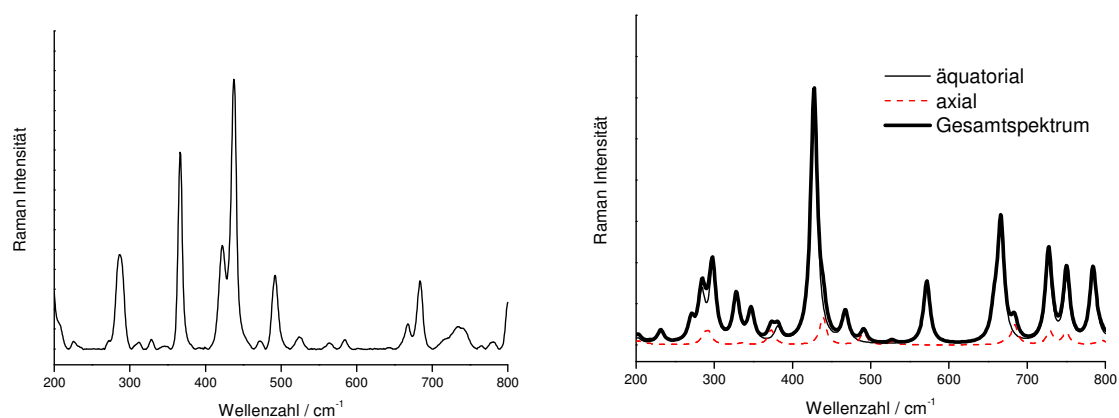


Abbildung 65: Gemessenes Raman Spektrum von $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$ bei 295 K (links) im Vergleich mit dem berechneten Gesamtspektrum (rechts)

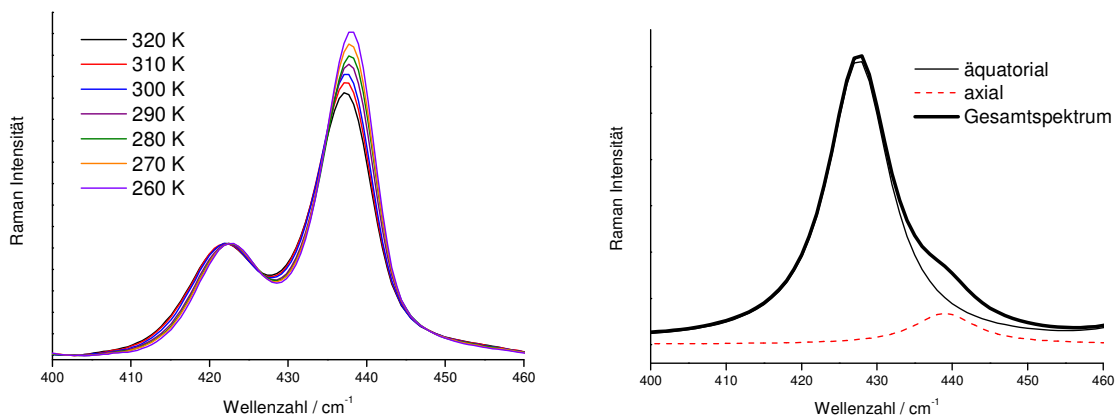


Abbildung 66: Raman Spektren der reinen flüssigen Verbindung $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$ im Vergleich zu den berechneten Daten im Bereich von 400 bis 460 cm^{-1}

Beim Abkühlen der Probe nimmt das Signal des axialen Konformers zu. Dies bedeutet, dass die CCl_3 -Gruppe die axiale Stellung bevorzugt. Das Signal wird nun mit dem Programm „labspec“ mit zwei Banden unterlegt (Abbildung 67). Durch die Änderung der Signalintensitäten mit der Temperatur lassen sich Van't Hoff Geraden aufstellen (Abbildung 68).

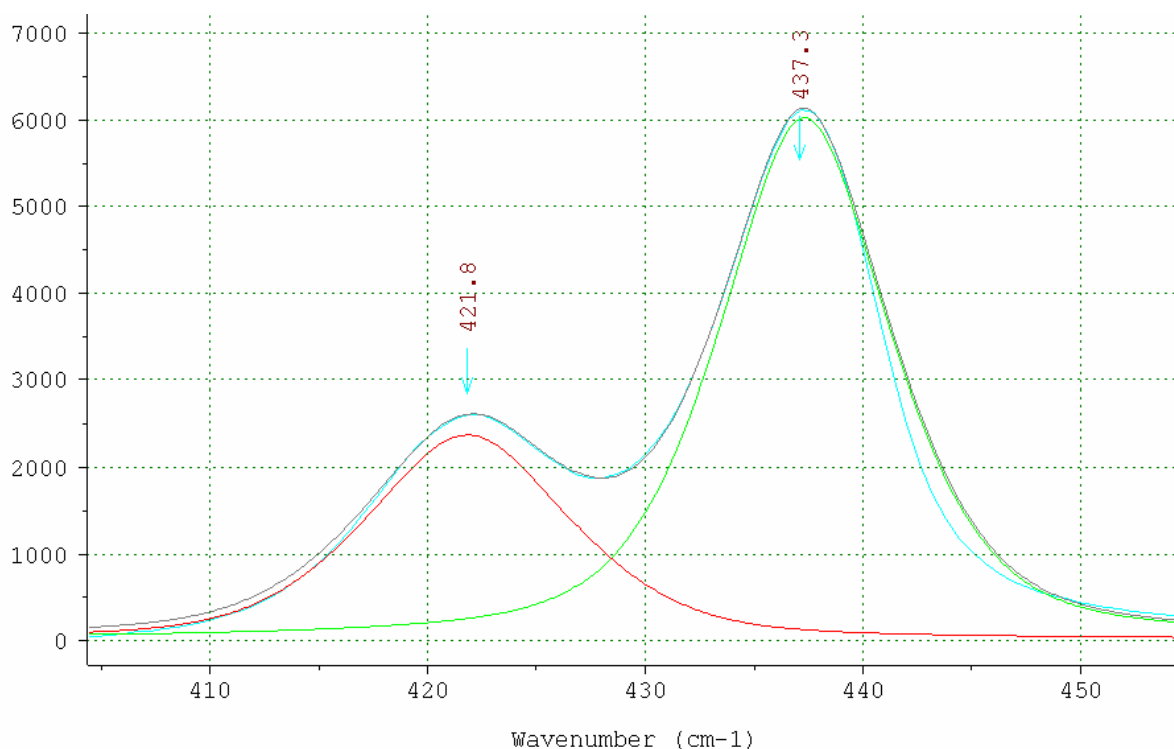


Abbildung 67: Bandenzerlegung von $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$ im Bereich von 400 cm^{-1} bis 460 cm^{-1} unter der Annahme von zwei vorhandenen Konformern bei 290 K

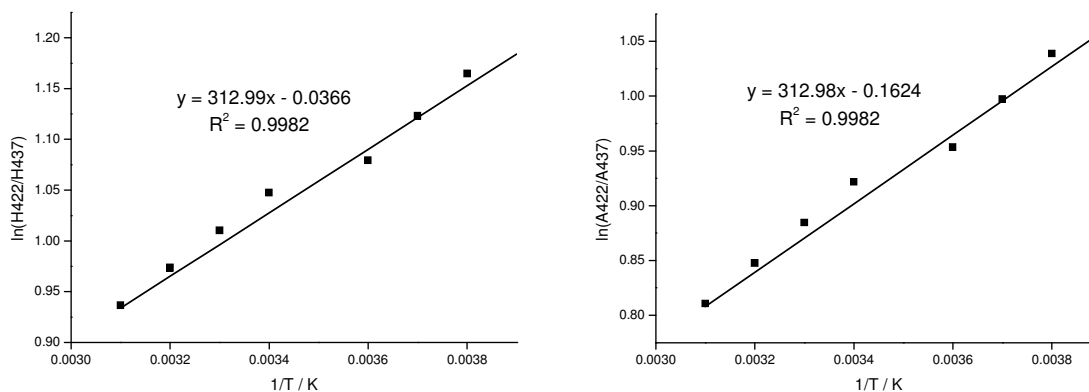
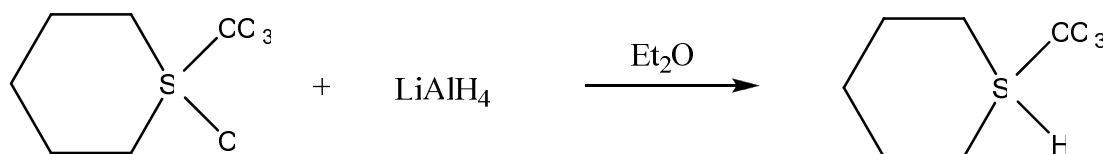


Abbildung 68: Van't Hoff Geraden der Höhen (links) und der Flächen (rechts)

Über die Steigung der Geraden können ΔH -Werte ermittelt werden. Diese zeigen sowohl bei der Analyse durch die Höhen, als auch durch die Flächen ein Enthalpieunterschied $E_{ax} - E_{äqu}$ von -2.6 kJmol^{-1} .

5.2.3 $C_5H_{10}SiH(CCl_3)$

Die Verbindung $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$ wird in weiterer Folge mit $LiAlH_4$ umgesetzt, um den bisher noch nicht bekannten $C_5H_{10}SiH(CCl_3)$ Ring zu erhalten. Das Reaktionsschema für die Hydrierung von $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$ mittels $LiAlH_4$ ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4: Synthese von $C_5H_{10}SiH(CCl_3)$

Nach zwei Tagen wird die Reaktion abgebrochen und mit wässriger 2N H_2SO_4 -Lösung aufgearbeitet, um das nicht umgesetzte $LiAlH_4$ zu vernichten. Nach abtrennen der wässrigen Phase fallen beim Entfernen des Lösungsmittels farblose Kristalle aus, die mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse als $C_5H_{10}SiOH(CCl_3)$ identifiziert werden können. Dies bedeutet, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist und das noch nicht umgesetzte Edukt beim wässrigen Aufarbeiten hydrolysiert worden ist.

Trotz der unvollständigen Umsetzung konnte die Verbindung $C_5H_{10}SiH(CCl_3)$ isoliert werden. Im 1H -NMR sind 3 Multipletts im Bereich von 0.75 bis 1.66 ppm erkennbar. Dazu erscheint das Signal des am Silizium koordinierten Wasserstoffs bei 4.64 ppm. Im ^{13}C -Spektrum zeigen die Ringkohlenstoffe eine Resonanz bei 9.9, 20.7 und 25.7 ppm. Das Signale des Kohlenstoffs der CCl_3 -Gruppe liegt bei 88.2 ppm und das ^{29}Si -Signal bei 21.9 ppm. Zu dieser Verbindung wurden ebenfalls DFT-Rechnungen durchgeführt, welche zeigen, dass die CCl_3 -Gruppe in äquatorialer Position energetisch bevorzugt ist. Je nach Methode resultiert ein axial/äquatorial-Energieunterschied von 3.7 kJmol^{-1} für rB3LYP sowie 4.1 kJmol^{-1} für rmPW1PW91 bei gleichem Basissatz. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Berechnete axial/äquatorial-Energieunterschiede von $C_5H_{10}SiH(CCl_3)$

	rB3LYP/6-31G*			rmPW1PW91/6-31G*		
	ΔE [kJmol $^{-1}$]	ΔH [kJmol $^{-1}$]	% (bei 300 K)	ΔE [kJmol $^{-1}$]	ΔH [kJmol $^{-1}$]	% (bei 300 K)
äquatorial	0.0	0.0	80.2	0.0	0.0	82.6
axial	3.7	3.5	19.8	4.1	3.9	17.4

5.2.4 $C_5H_{10}SiOH(CCl_3)$

In der Literatur sind nur wenige Beispiele von hydroxysubstituierten Silacyclohexanen bekannt. 1954 synthetisierte West $C_5H_{10}Si(OH)_2$, indem er $C_5H_{10}SiCl_2$ mit NaOH umsetzte [43]. Erst in den letzten Jahren veröffentlichte Tacke et. al. mehrere Arbeiten mit der Formel $C_5H_{10}SiOHX$, wobei es sich bei X um größere organische Substituenten handelt [29].

Wie schon bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben, handelt sich bei $C_5H_{10}SiOH(CCl_3)$ um das Hydrolyseprodukt von $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$, das nach der wässrigen Aufarbeitung in Form von farblosen Kristallen ausgefallen ist. Diese Kristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden. Dabei werden in der Elementarzelle zwei verschiedene Moleküle mit ähnlicher Struktur gefunden. Beide nehmen die Sesselform ein und zeigen die CCl_3 -Gruppe in äquatorialer Position (Abbildung 69). Die Si-O-Bindungslänge beträgt 1.645 \AA bzw. 1.650 \AA und ist damit etwas kürzer als in der von Tacke et. al. publizierten Verbindung $C_5H_{10}SiOH[C_2H_3(C_6H_5)(N(CH_3)_2)]$. Dies gilt auch für die Si-C-Bindungsabstände im Ring, die mit 1.845 \AA um 0.02 \AA kürzer sind. Im Gegensatz dazu sind die Si-C-Bindungen mit 1.921 \AA bzw. 1.917 \AA länger. Dieser Bindungslängenunterschied ist darauf zurückzuführen, dass in der von Tacke et. al. veröffentlichten Verbindung die OH-

Gruppe trotz des großen $\text{C}_2\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ -Substituenten die äquatoriale Position einnimmt. Der Winkel O-Si-C11 beträgt bei beiden Molekülen 106.4° . Die Cl-Atome sind so ausgerichtet, dass sie mit einem gemittelten Cl-C-Cl-Winkel von 108° zueinander stehen. Dabei nimmt ein Chlor-Atom einen Cl-C-Si-O-Torsionswinkel von 180° ein.

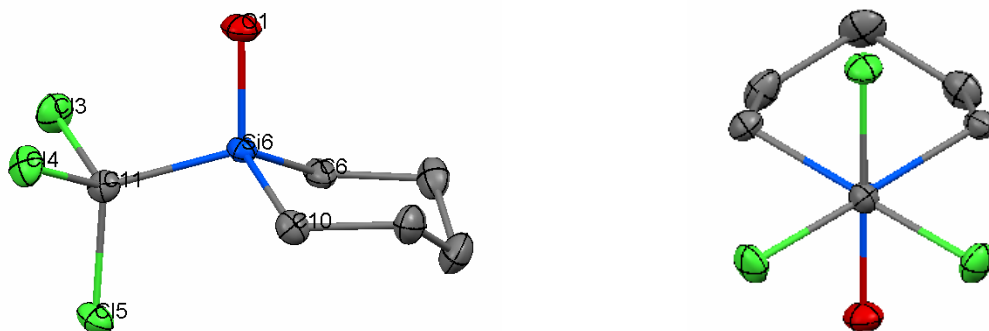


Abbildung 69: Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiOH}(\text{CCl}_3)$ im Kristall von der Seite (links) und in Richtung der C11-Si6-Bindung

Die Anordnung der Moleküle im Kristall zeigt, dass jeweils vier Moleküle über Wasserstoffbrücken ein Rechteck bilden. Dieses weist O-H \cdots O-Bindungslängen von 2.659 \AA bis 2.721 \AA auf und ist nahezu planar (Abbildung 70). Die O-O-O-Winkel betragen alle 90° .

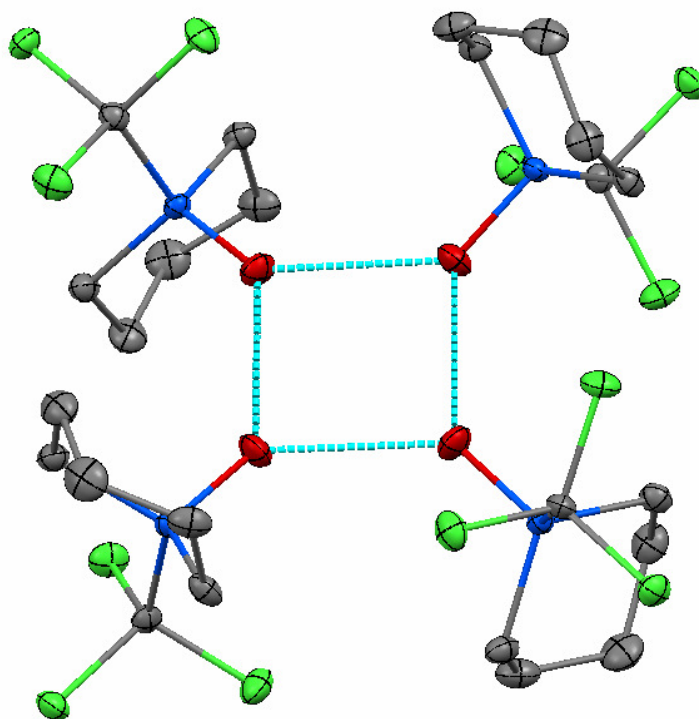


Abbildung 70: Wasserstoffbrücken im Kristall von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiOH}(\text{CCl}_3)$

Berechnungen zeigen das Konformer mit der CCl_3 -Gruppe in äquatorialer Position als das globale Minimum. Steht diese in axialer Position liegt es energetisch $\sim 4 \text{ kJmol}^{-1}$ über dem äquatorialen Konformer. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Berechnete axial/äquatorial-Energieunterschiede von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiOH}(\text{CCl}_3)$

	rB3LYP/6-31G*			rmPW1PW91/6-31G*		
	ΔE [kJmol ⁻¹]	ΔH [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)	ΔE [kJmol ⁻¹]	ΔH [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)
äquatorial	0.0	0.0	81.9	0.0	0.0	81.3
axial	4.0	3.8	18.1	3.9	3.7	18.7

Die Verbindung wird mittels Raman Spektroskopie untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 71 dargestellt. Dabei wird die Verbindung als kristalliner Feststoff vermessen (links) sowie gelöst in Toluol (rechts). Die Signale des Lösungsmittels sind mit einem X markiert.

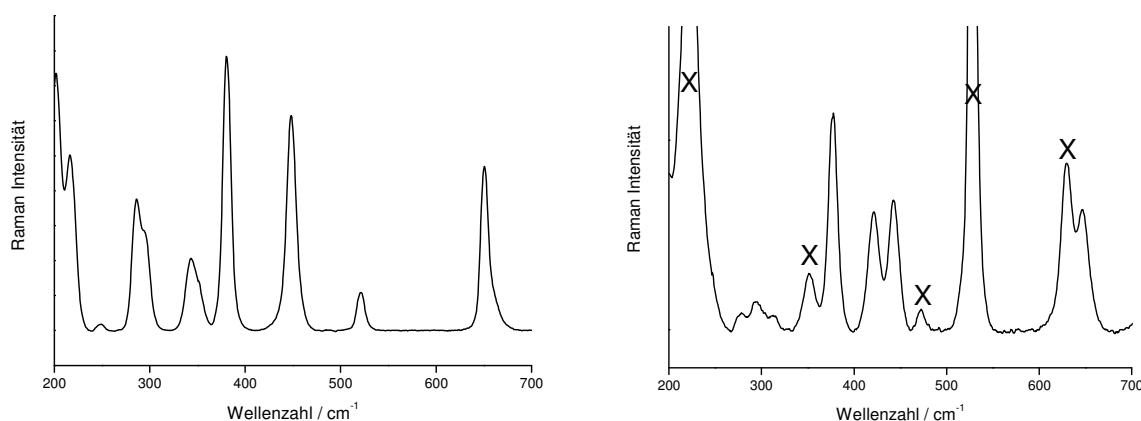


Abbildung 71: Raman Spektren von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiOH}(\text{CCl}_3)$ als kristalliner Feststoff (links) und gelöst in Toluol (rechts)

Das Spektrum des Festkörpers zeigt ein symmetrisches Signal bei 448 cm^{-1} . Wird die Verbindung in einer Toluollösung vermessen, sind zwei Signale bei 421 und 442 cm^{-1} vorhanden. Da aus der Festkörperstruktur schon bekannt ist, dass es sich im kristallinen Zustand um das Konformer mit der CCl_3 -Gruppe in äquatorialer Stellung handelt, kann das Signal bei 421 cm^{-1} dem Konformer mit dem CCl_3 -Substituenten in axialer Stellung zugeordnet werden.

Dies wird zusätzlich durch die Rechnungen unterstützt. Abbildung 72 zeigt die gemessenen Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen (links) sowie die Ergebnisse der Rechnungen

(rechts) im Bereich von 400 cm^{-1} bis 460 cm^{-1} . Die berechneten Spektren stimmen mit den gemessenen gut überein. Sie zeigen die Signale für das axiale Konformer bei 407 cm^{-1} und jenes für das äquatoriale bei 433 cm^{-1} .

Durch Abkühlen der Probe verringert sich die Konzentration an axialem Konformer. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen können Van't Hoff Geraden für die Berechnung des axial/äquatorial Enthalpieunterschieds über die Höhen beziehungsweise Flächen aufgestellt werden. Diese sind in Abbildung 73 dargestellt.

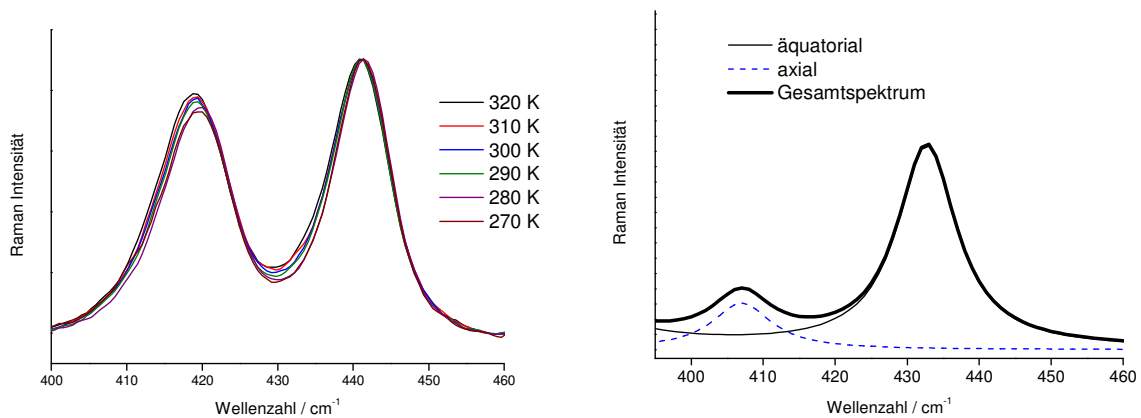


Abbildung 72: Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiOH}(\text{CCl}_3)$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts) im Bereich von 400 bis 460 cm^{-1}

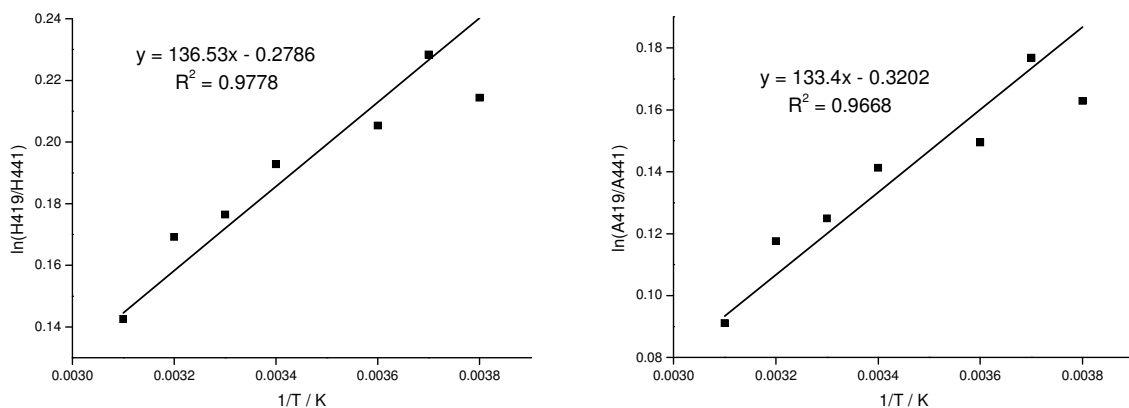


Abbildung 73: Van't Hoff Geraden der Höhen (links) und der Flächen (rechts)

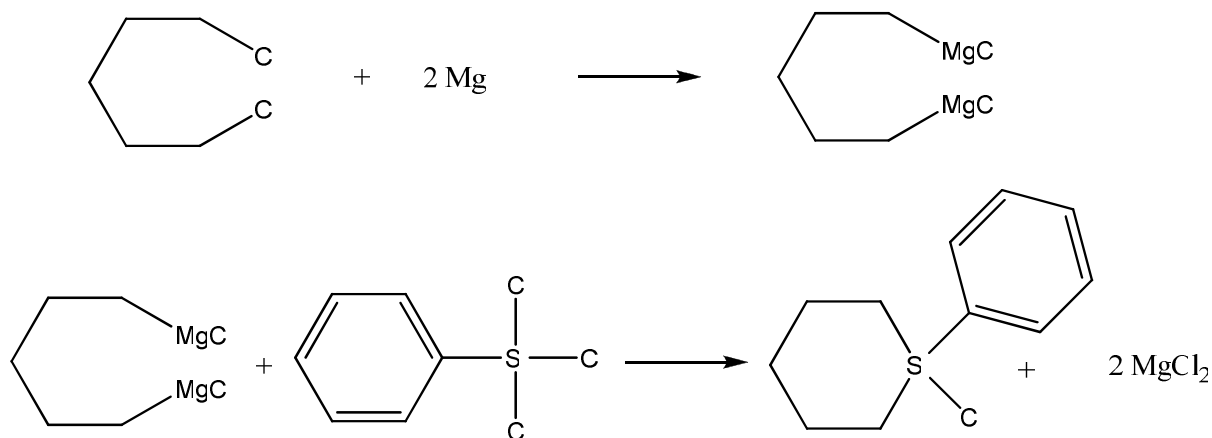
Durch Auswertung der Van't Hoff Geraden können ΔH -Werte von 1.2 kJmol^{-1} mit der Berechnung über die Höhen, sowie 1.1 kJmol^{-1} für die Berechnung über die Flächen bestimmt werden.

Diese Werte liegen unterhalb der berechneten ΔH -Werte von 3.8 bzw. 3.9 kJmol^{-1} . Dieser Unterschied ist dadurch zu erklären, dass die Verbindung in Lösung wahrscheinlich ebenfalls Wasserstoffbrücken ausbildet und dadurch ein kleinerer Enthalpieunterschied ermittelt wird.

Zusätzlich zu den Raman Messungen, wird versucht die Verbindung in einer Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Professor Arnason mittels Tieftemperatur NMR Spektroskopie zu charakterisieren. Als Lösungsmittel dient dabei CD_2Cl_2 sowie eine Mischung aus ClCHF_2 und F_3CBr im Verhältnis 1:3. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung, konnte allerdings mit dieser Kombination kein Tieftemperatur Spektrum erhalten werden. Daher wird auf CD_4 als Locksubstanz zurückgegriffen, was anfangs zu einer besseren Löslichkeit führte. Allerdings war auch hier die Konzentration der Verbindung in Lösung bei den Messungen bei 180 K zu gering, um die Signale eines zweiten Konformers auszumachen.

5.2.5 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Wie die bereits besprochenen Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{SiCl}_3)$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{CCl}_3)$ wird auch $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ über die Grignard Methode hergestellt [43]. Der Synthesepfad ist in Schema 5 dargestellt.



Schema 5: Synthese von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Laut den durchgeführten Rechnungen liegt der Ring wie erwartet in der Sesselform vor (Abbildung 74). Die Phenyl-Gruppe kann nun sowohl axial als auch äquatorial stehen. Dadurch ergeben sich zwei Minimumstrukturen, wobei jene in der die Phenyl-Gruppe die äquatoriale Position einnimmt das globale Minimum darstellt.

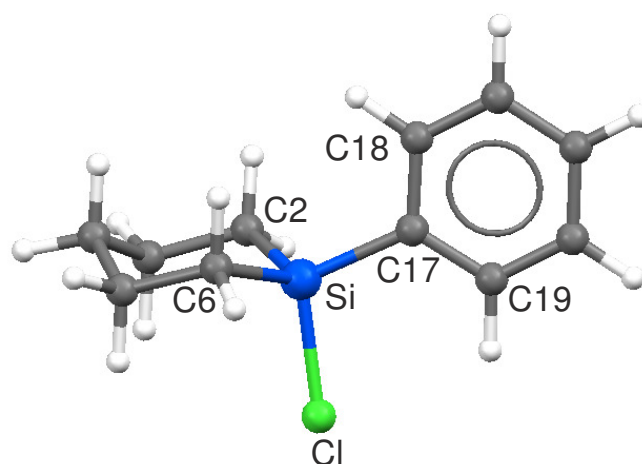


Abbildung 74: Berechneten Struktur von $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ mit der Phenyl-Gruppe in äquatorialer Position

Eine Rotation der Phenyl-Gruppe, um die Bindung Si-C17 führt je nach äquatorialer bzw. axialer Stellung zu 3 bzw. 2 Minima. Die Rotationsprofile sind in Abbildung 75 dargestellt und alle Minima sind in Abbildung 77 ersichtlich.

Zur vereinfachten Benennung der einzelnen Minimumstrukturen wird eine Nomenklatur eingeführt, die sich auf die Position der Phenyl-Gruppe bezieht, wobei e = äquatorial und a = axial bezeichnen. Die Zahl hinter der Positionsangabe gibt den Torsionswinkel Cl-Si-C17-C19 an.

Wenn die Phenyl-Gruppe bei der Rotation die äquatoriale Position einnimmt, kommt es zu Minima bei Cl-Si-C17-C19-Torsionswinkeln von 0° , 72° und 90° . Alle Minima und Übergangsstrukturen werden zusätzlich einer Optimierung und Frequenzrechnung unterzogen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind als Quadrate in den Rotationsprofilen eingezeichnet. Das Rotationsisomer e/0 stellt dabei das energetisch tiefste Minimum dar. Die Umwandlung e/0 \rightarrow e/70 erfolgt über eine Barriere von $+1.1 \text{ kJmol}^{-1}$. Dieses ist über eine Barriere von $+0.3 \text{ kJmol}^{-1}$ von e/90 getrennt. Das Minimum e/90 ist sehr flach und nur durch eine Barriere von $+0.06 \text{ kJmol}^{-1}$ von e/70 getrennt.

Eine Rotation des Cl-Si-C17-C19-Torsionswinkel mit der der Phenyl-Gruppe in axialer Position führt zu den zwei Minima a/0 und a/70. Das Konformer a/70 liegt um $+3.4 \text{ kJmol}^{-1}$ energetisch tiefer, als a/0. Auch hier ist a/0 ein sehr flaches Minimum und die Barriere für eine Umwandlung a/0 \rightarrow a/70 beträgt $+0.01 \text{ kJmol}^{-1}$.

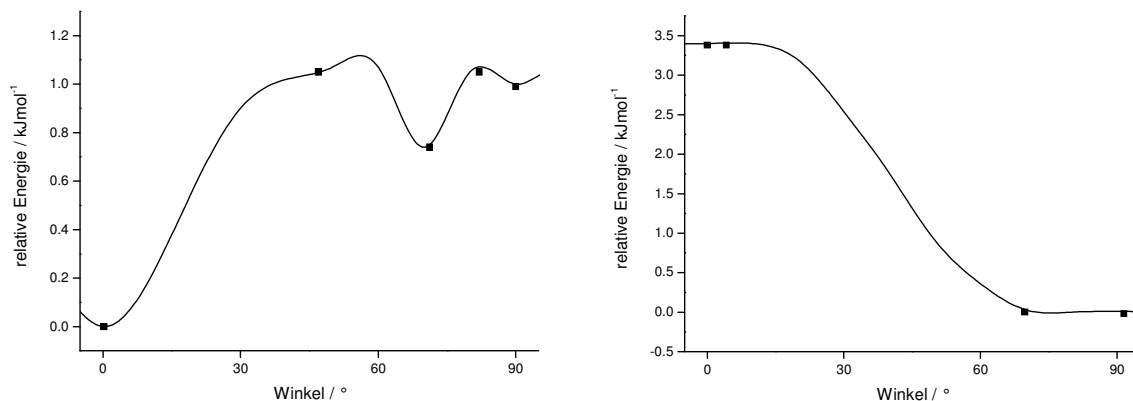


Abbildung 75: Rotationsprofil um den Cl-Si-C-C-Torsionswinkel von $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ mit der Phenyl-Gruppe in äquatorialer (links) oder axialer Position (rechts)

Wie auch schon bei den Rotationsprofilen der bisher besprochenen Verbindungen (siehe in den Kapiteln 3 und 4), werden auch im Fall des $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ aufgrund zu flacher Minima, nur die Konformere $e/0$ und $a/70$ für die Interpretation der gemessenen Raman Spektren herangezogen, da die Lebensdauern der anderen selbst auf der Zeitskala der Schwingungsspektroskopie zu kurz sind.

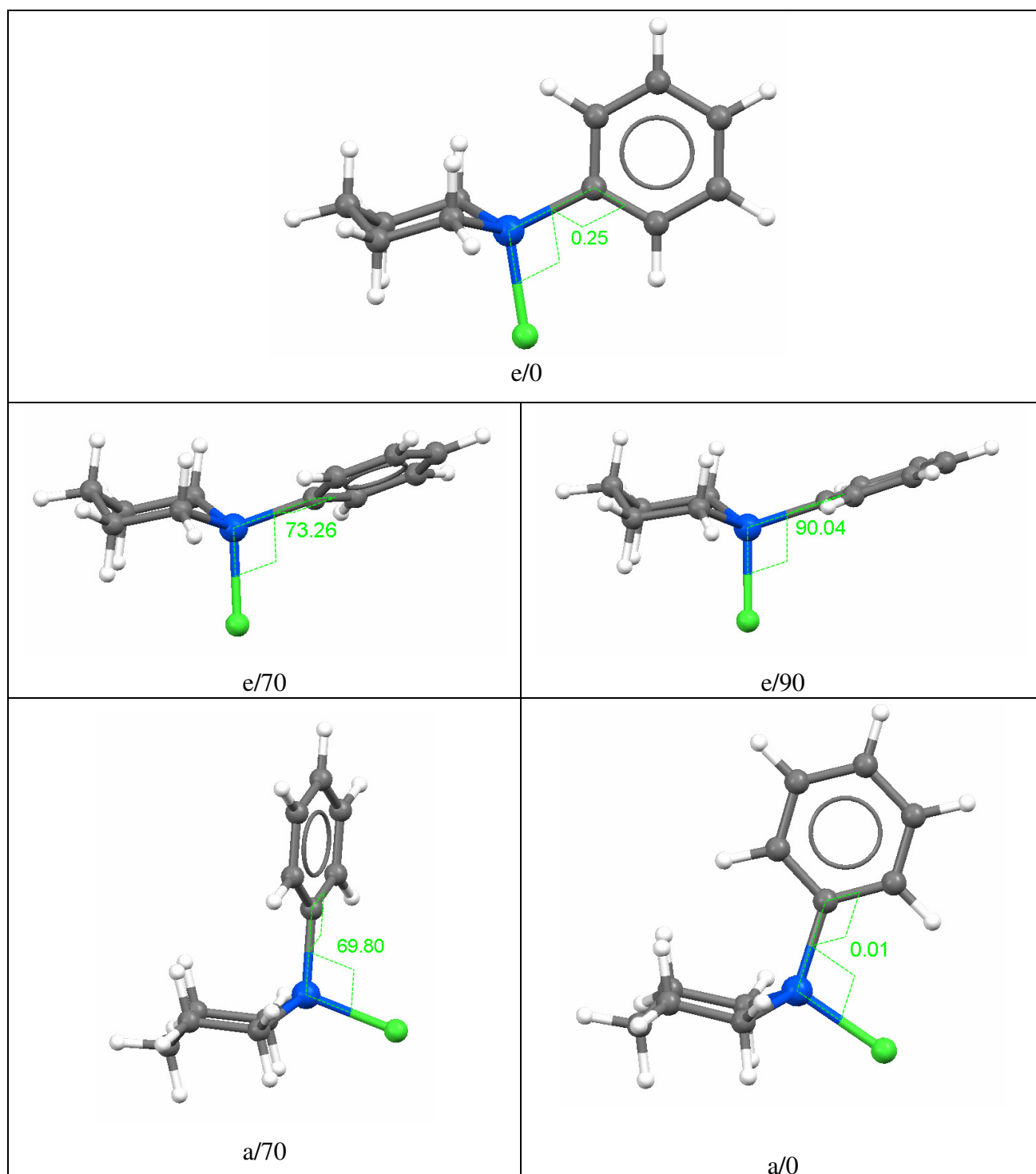


Abbildung 76: Berechnete Minimumstrukturen von $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Mit einem Energieunterschied von $+3.3$ bzw. $+6.7 \text{ kJmol}^{-1}$ liegen die beiden gefundenen axialen Strukturen energetisch über dem globalen Minimum e/0.

Tabelle 20: Relative Energien und Enthalpien der berechneten Minima von $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ mit rmPW1PW91

Konformer	E_{rel} [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)
e/0	0.0	0.0	0.0	38.6
e/70	1.1	1.1	0.7	25.1
e/90	1.0	1.2	1.0	23.9
a/70	3.3	3.4	3.2	9.9
a/0	6.7	6.8	6.6	2.5

Die Verbindung $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ wird als reine flüssige Probe zur Untersuchung mittels Raman Spektroskopie vermessen. Das gemessene Spektrum bei Raumtemperatur ist in Abbildung 77 dargestellt. Unter der Annahme, dass die Konformere e/0 und a/70 bei Raumtemperatur vorhanden sind ergibt sich das berechnete Gesamtspektrum, welches ebenfalls in Abbildung 77 gezeigt ist.

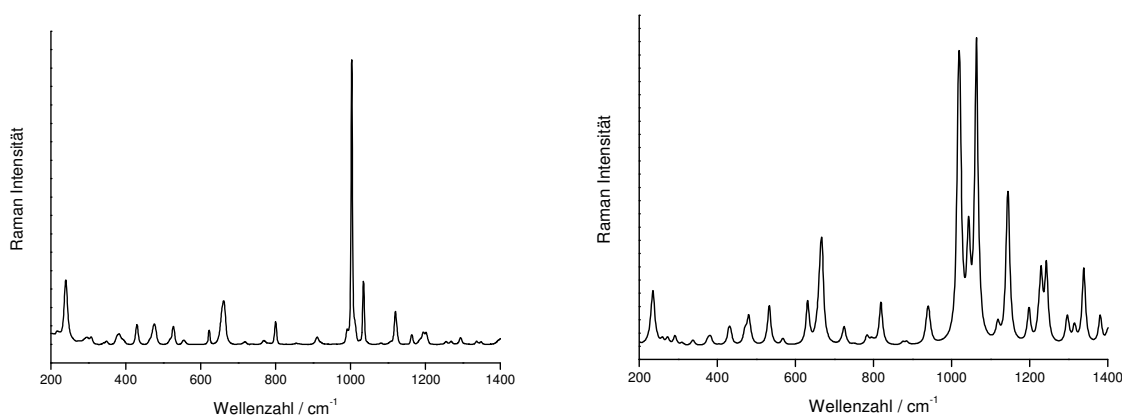


Abbildung 77: Gemessenes Spektrum der reinen, flüssigen Verbindung $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$ (links) im Vergleich mit den berechneten Spektren (rechts)

Eine genaue Betrachtung des Bereichs 415 bis 445 cm^{-1} (Abbildung 78) zeigt, dass laut Rechnungen die beiden Rotationsisomere e/0 und e/70 je ein Signal bei 429 cm^{-1} und 433 cm^{-1} aufweisen. Im gemessenen Spektrum erscheint allerdings nur ein Signal bei 431 cm^{-1} . Dies bekräftigt die Vermutung, dass die Rotationsbarrieren e/70 \rightarrow e/0 mit +1.1 kJmol⁻¹ bzw. e/70 \rightarrow e/0 mit +0.3 kJmol⁻¹ zu klein sind, um als zusätzliches Konformer detektiert zu werden, so dass nur eine gemittelte Schwingungsbande bei 431 cm^{-1} im Spektrum erkennbar ist. Unter dieser Annahme werden nur die Konformere e/0 und a/70 zur Auswertung des Spektrums verwendet. Daher wird das Bandenpaar 431/557 für eine Analyse verwendet. Das Signal bei 557 cm^{-1} ist in Abbildung 79 dargestellt und es ist ersichtlich, dass dieses Signal dem

Konformer a/70 zuzuordnen ist. Aus diesem Van't Hoff Diagramm (Abbildung 80) lässt sich ein experimenteller ΔH -Wert zwischen e/0 und a/70 von 2.1 kJmol^{-1} ermitteln. Da es sich sowohl bei e/0 als auch e/70 um gemittelte Konformere handelt, ist die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 3.3 kJmol^{-1} (Tabelle 20) zufrieden stellend.

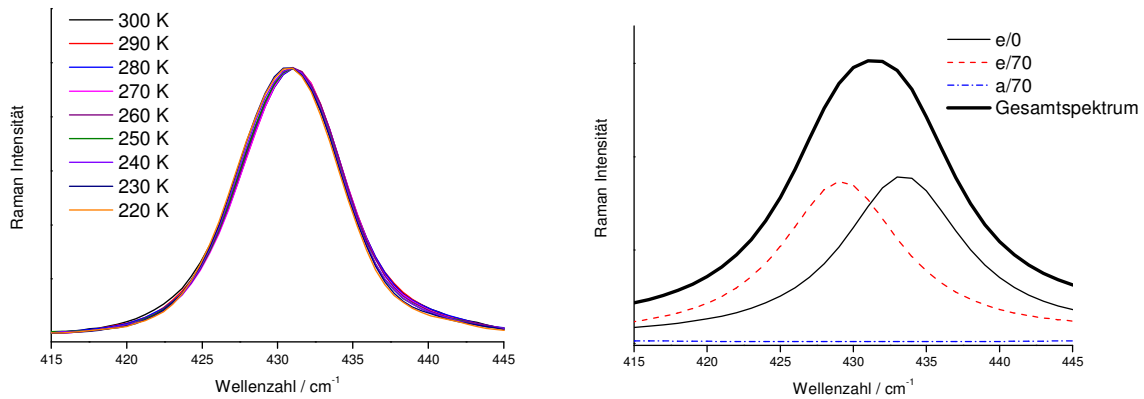


Abbildung 78: Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ bei verschiedenen Temperaturen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts) im Bereich von 505 bis 560 cm^{-1}

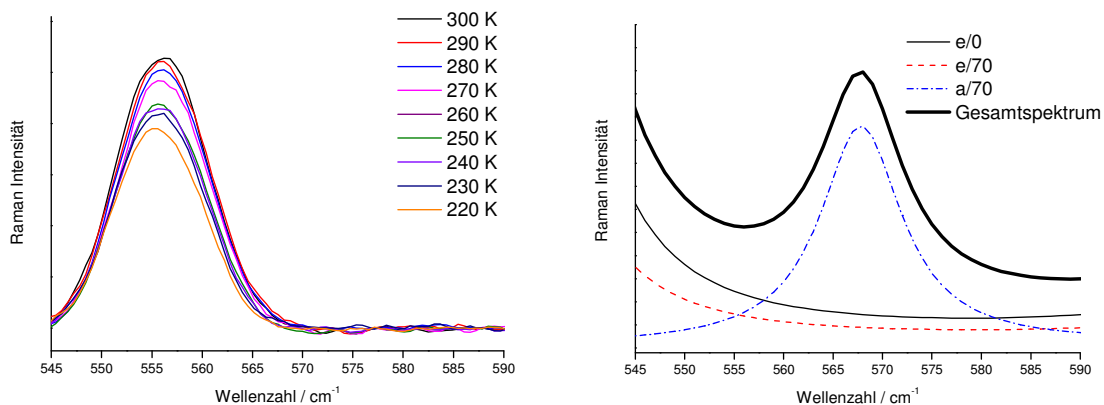


Abbildung 79: Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ bei verschiedenen Temperaturen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts) im Bereich von 545 bis 590 cm^{-1}

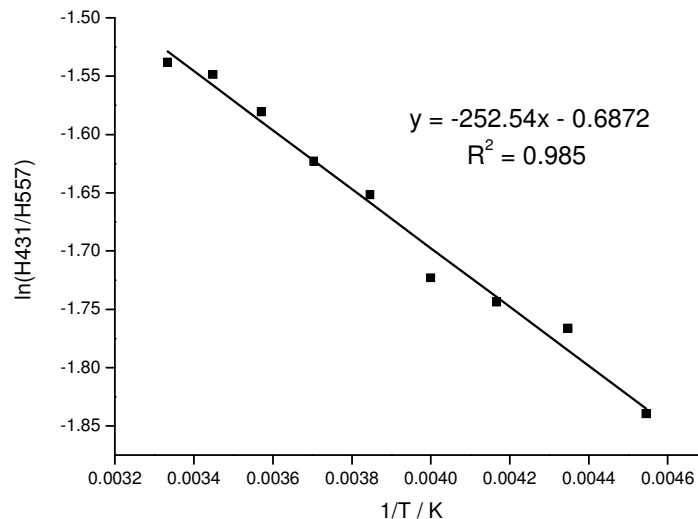


Abbildung 80: : Van't Hoff Geraden der Höhen des Bandenpaares 431/557

Zusätzlich dazu wird der Bereich von 280 bis 320 cm^{-1} genauer betrachtet. Dieser zeigt zwei Signale bei 297 und 310 cm^{-1} . Die Rechnungen zeigen, dass das Konformer a/70 zwei Signale aufweist (291 und 309 cm^{-1}). Ein Signal bei 291 cm^{-1} stammt von e/70. Das experimentell erhaltene Spektrum zeigt bei 300 K Signale bei 296 und 308 cm^{-1} , sowie eine Schulter bei 299 cm^{-1} . Bei Abkühlen der Probe verschwindet die Schulter bei 299 cm^{-1} . Aufgrund der geringen Intensität dieser Schulter können keine Van't Hoff Geraden aus diesem Signal erstellt werden.

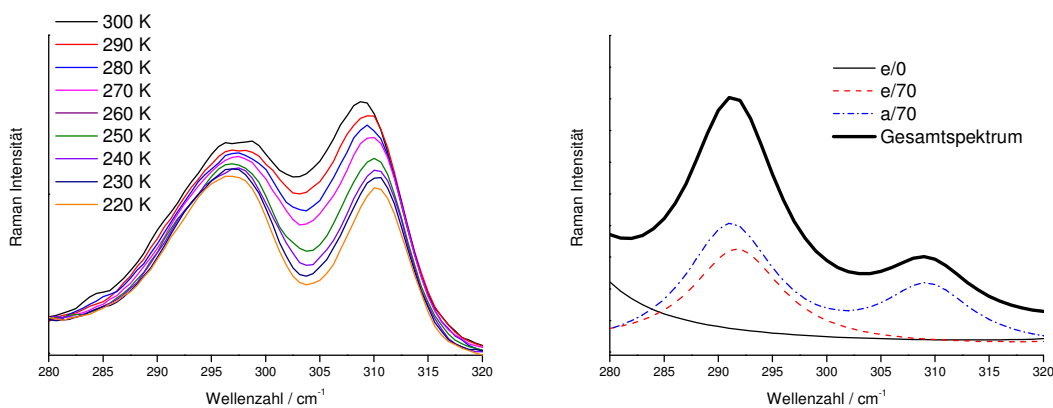


Abbildung 81: Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ bei verschiedenen Temperaturen (links) im Vergleich zu den berechneten Spektren (rechts) im Bereich von 280 bis 320 cm^{-1}

Zusätzlich zu den Untersuchungen mittels Raman Spektroskopie wird die Verbindung durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ wird in einem 1:1:3 Gemisch aus CD_2Cl_2 , CHFCl_2 und CHF_2Cl gelöst und in ausgehend von 168 K vermessen. Abbildung 82 zeigt einen Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums im Bereich von 0 – 36 ppm

mit einer Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen im C₅Si-Ring. Dabei zeigt sich ein Signal bei 15.7 ppm, das nicht direkt zugeordnet werden kann.

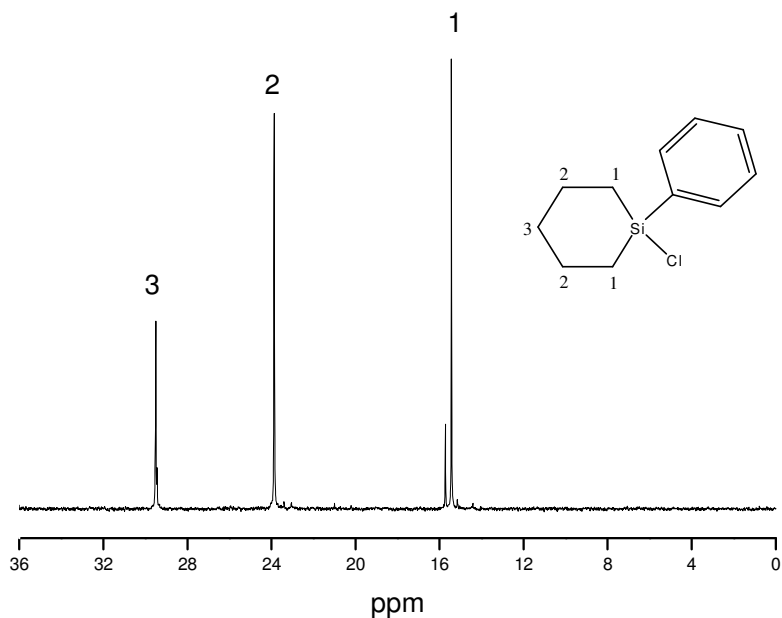


Abbildung 82: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von C₅H₁₀SiCl(C₆H₅) bei 168 K

Die ¹³C-NMR-Spektren bei den unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 83 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei 25.3 ppm bei tieferen Temperaturen ein schwaches zusätzliches Signal aufscheint, das nun jenem Konformer mit der Phenyl-Gruppe in axialer Position zugeordnet werden kann. Durch Fitten der Banden mit dem Programm WinDNMR kann ein ΔG -Wert von 2.2 kJmol⁻¹ bestimmt werden [44]. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den aus der temperaturabhängigen Ramanspektroskopie ermittelten 2.1 kJmol⁻¹ überein.

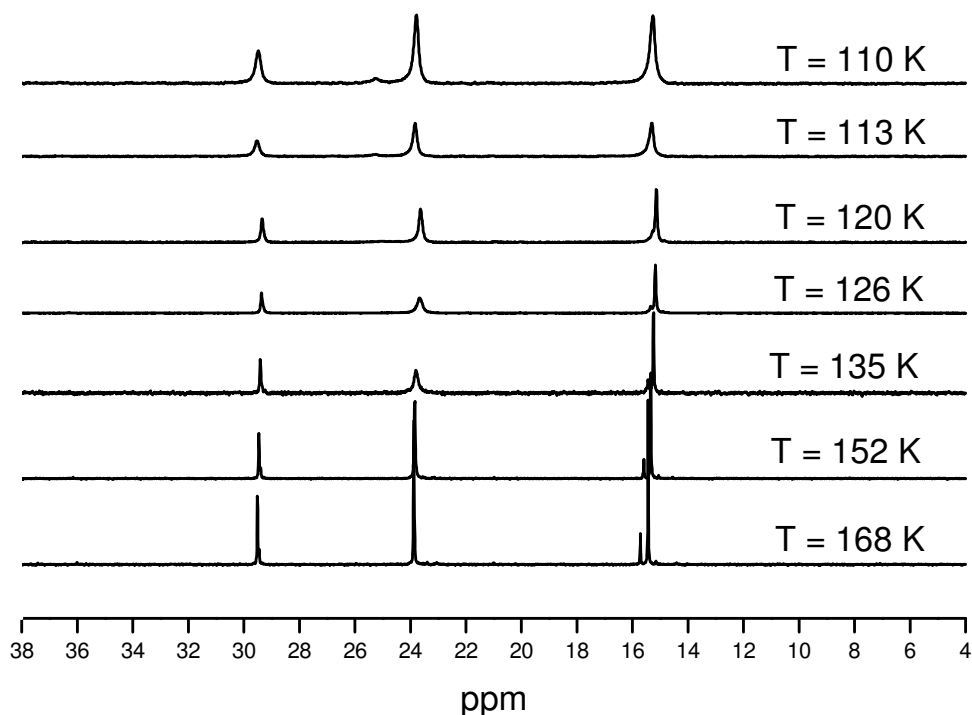


Abbildung 83: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ bei unterschiedlichen Temperaturen

5.2.6 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ist in der Literatur schon bekannt und fand als Ligandensystem für Eisen- und Kobalt-Komplexe Verwendung [45]. Im Laufe der Fertigstellung dieser Dissertation veröffentlichten Shainyan und Kleinpeter eine Arbeit, worin sie das konformative Verhalten dieser Verbindung mittels B3LYP und MP2 Rechnungen, sowie experimentell mittels temperaturabhängigen NMR-Messungen [46].

In dieser Arbeit werden nun DFT-Rechnungen zu diesem Molekül vorgestellt, deren Ergebnisse in Tabelle 21 zusammengefasst sind. Zusätzlich dazu wird die Verbindung mit Raman Spektroskopie auf das axial/äquatoriale Gleichgewicht hin untersucht.

Die Nomenklatur für die in den Rechnungen gefundenen Minima bezieht sich, wie bei der Chlorverbindung auf die Position der Phenyl-Gruppe, wobei e = äquatorial und a = axial bezeichnen. Die Zahl hinter der Positionsangabe gibt den Torsionswinkel H-Si-C-C an, welcher in Abbildung 84 eingezeichnet sind.

Diese Nomenklatur ist notwendig, da bei der axialen Stellung der Phenyl-Gruppe mehrere Konformere mit unterschiedlichen Torsionswinkeln gefunden werden. Die Rotationsprofile mit einer Rotation um den H-Si-C-C-Torsionswinkel in 10° Schritten sind in Abbildung 85 dargestellt.

Bei der Rotation der Phenyl-Gruppe in äquatorialer Stellung wird nur ein Minimum bei 3.7° gefunden.

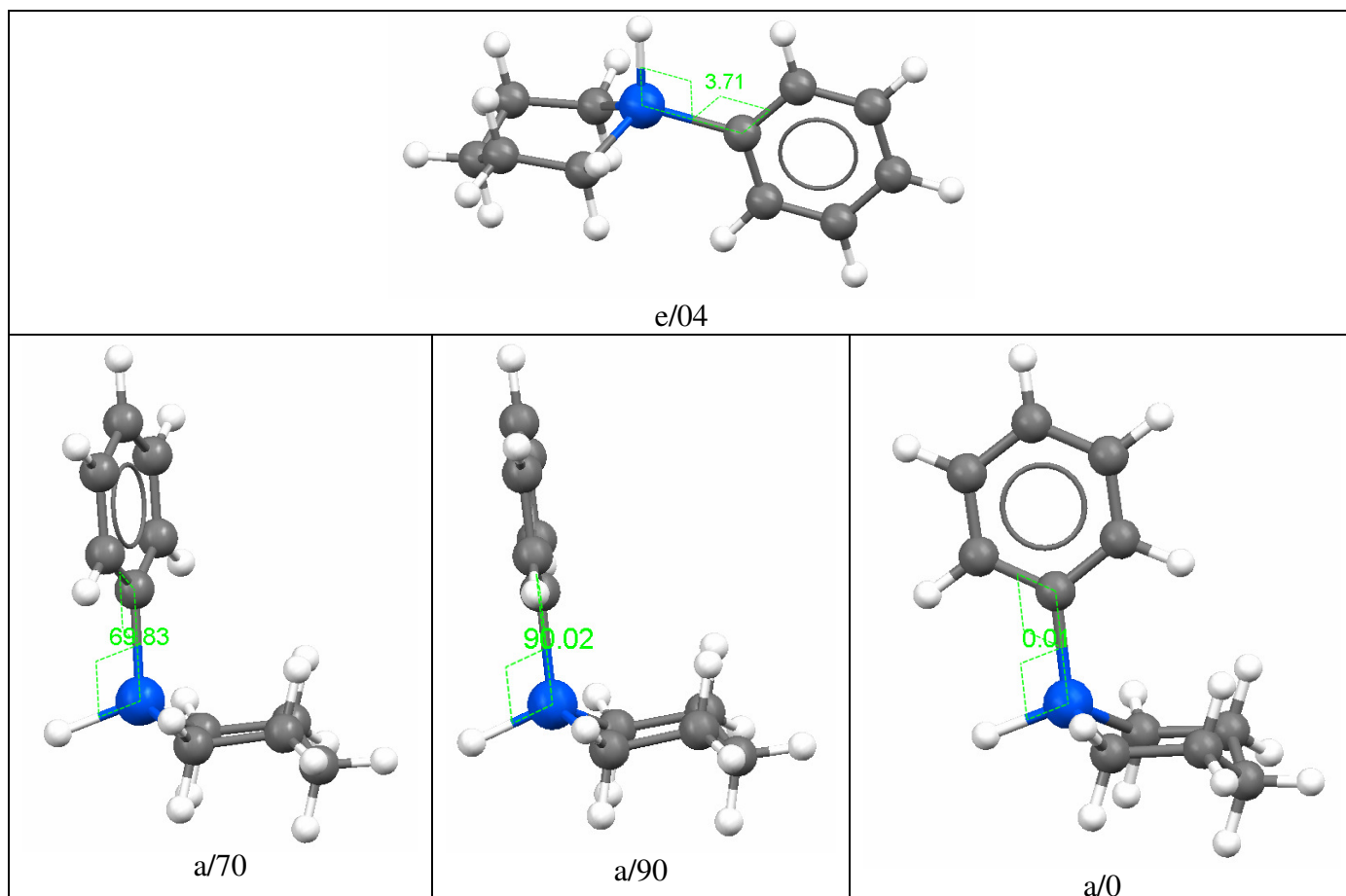


Abbildung 84: Berechnete Minimumstrukturen von $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$

Die Rotation um den H-Si-C-C-Torsionswinkel mit der Phenyl-Gruppe in axialer Position zeigt drei Minima bei 70° , 90° und 0° . Das Konformer a/70 stellt von diesen das energetisch günstigste Minimum dar. Das Konformer a/90 liegt nur $+0.08 \text{ kJmol}^{-1}$ über a/70 und beide sind durch eine Barriere von nur $+0.02 \text{ kJmol}^{-1}$ getrennt. Dies hat zur Folge, dass wie schon bei $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$, nur ein gemitteltes axiales Konformer experimentell detektierbar ist.

Das Minimum a/0 liegt $+5.3 \text{ kJmol}^{-1}$ über e/04 und besitzt laut Boltzmannverteilung eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 8.5%. Allerdings ist seine Lebensdauer auf der Zeitskala der Schwingungsspektroskopie so klein, dass es nicht als getrenntes Konformer in Erscheinung tritt.

Shainyan und Kleinpeter erhalten durch dynamische Tieftemperatur-NMR-Messungen eine experimentell bestimmte axial/äquatorial Enthalpiedifferenz von 3.3 kJmol^{-1} (berechnet aus dem in der Veröffentlichung angegebenen Verhältnis), welcher sehr gut mit berechneten 3.9 kJmol^{-1} übereinstimmt.

Tabelle 21: Relative Energien und Enthalpien der berechneten Minima von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ mit rmPW1PW91

Konformer	E_{rel} [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (0 K) [kJmol ⁻¹]	H_{rel} (300 K) [kJmol ⁻¹]	% (bei 300 K)
e/04	0.0	0.0	0.0	64.8
a/70	4.1	3.8	3.9	13.7
a/90	4.2	3.8	4.0	13.1
a/0	5.3	4.8	5.1	8.5

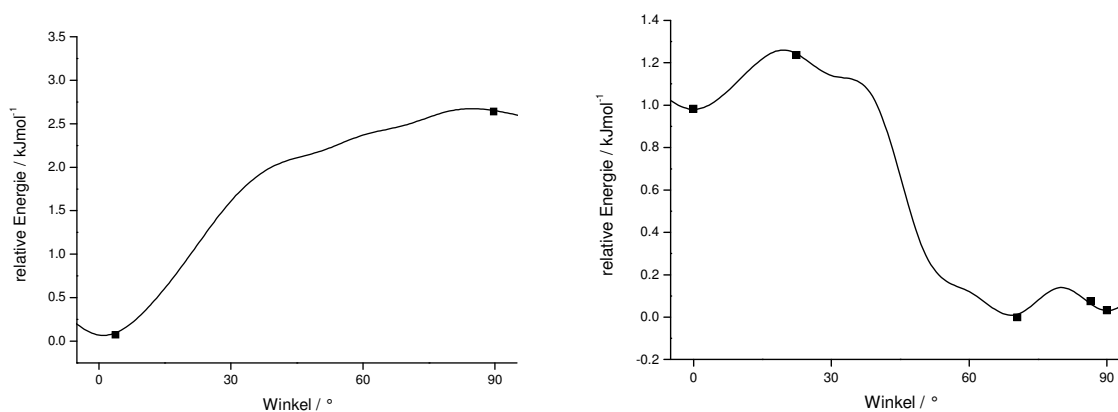


Abbildung 85: Rotationsprofil um den H-Si-C-C-Torsionswinkel von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ mit der Phenyl-Gruppe in äquatorialer (links) und axialer Position (rechts)

Abbildung 86 zeigt das gemessene Raman Spektrum von reinem, flüssigen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ohne Lösungsmittel sowie das berechnete Gesamtspektrum. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt im Bereich der Si-Si-Schwingung (320 cm^{-1} bis 450 cm^{-1}) sowie im Bereich der Si-C-Schwingung (610 cm^{-1} bis 680 cm^{-1}) Unterschiede.

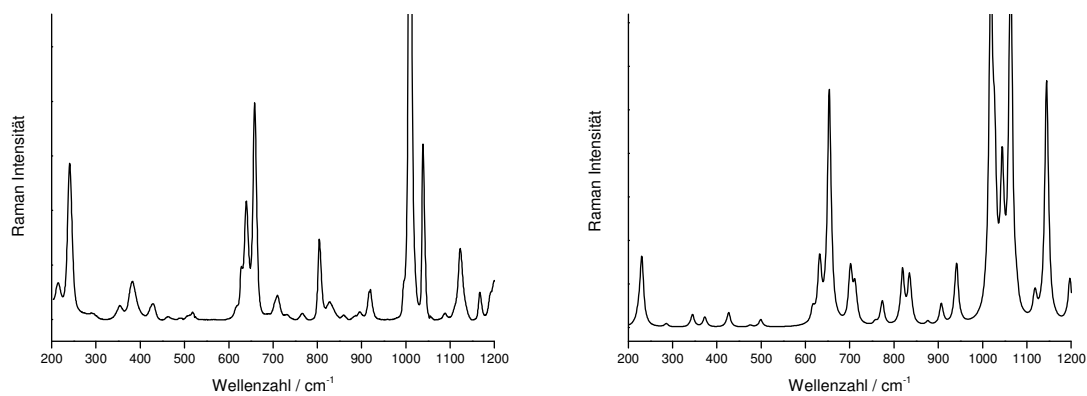


Abbildung 86: Raman-Spektrum von reinem flüssigem $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$ (links) und das berechnete Spektrum (rechts)

Die Probe wird in 20 K Schritten auf 220 K abgekühlt. Ein Vergleich für die einzelnen Bereiche des Spektrums sind in den Abbildung 87 bis Abbildung 89 dargestellt.

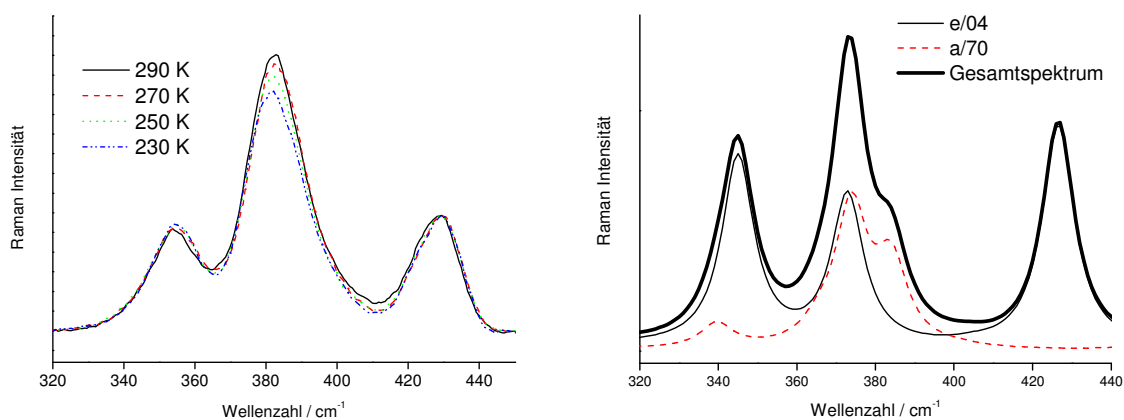


Abbildung 87: Vergleich des gemessenen Spektrums von $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$ in Toluol mit den berechneten Werten im Bereich von 320 cm^{-1} bis 450 cm^{-1}

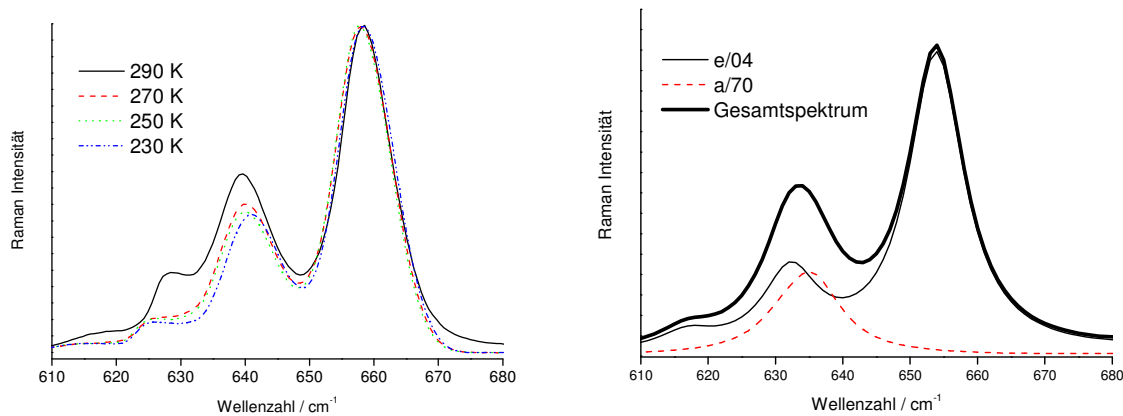


Abbildung 88: Vergleich des gemessenen Spektrums von $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$ in Toluol mit den berechneten Banden im Bereich von 610 cm^{-1} bis 680 cm^{-1}

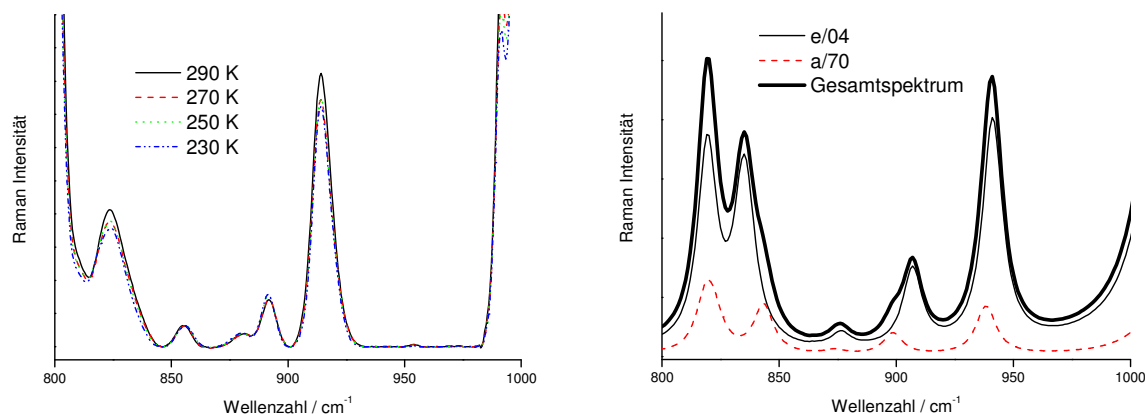


Abbildung 89: Vergleich des gemessenen Spektrums von $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$ in Toluol mit den berechneten Werten im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1}

Die Schwingungen der einzelnen Konformere überlagern sich in den Bereichen 320 bis 450 cm^{-1} und 610 bis 680 cm^{-1} und können daher nicht für eine Analyse zur Bestimmung eines ΔH -Wertes herangezogen werden. Die Signale der Si-H-Deformationsschwingung bei 881 ($e/04$) und 892 cm^{-1} ($a/70$) lassen sich mit einer Wellenzahldifferenz von 11 cm^{-1} gut trennen und können laut Rechnungen nur den Konformeren $e/04$ und $a/70$ zugeordnet werden. Bei der an diesem Signal durchgeführten Bandenzerlegung konnten allerdings weder über die Höhen noch über die Flächen ΔH -Wert bestimmt werden, da kein linearer Zusammenhang der bestimmten Werte in einer Auftragung in einem Van't Hoff Diagramm bestand.

Zusätzlich zu den Raman Messungen wird die Verbindung $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$ mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Probe zeigt eine gute Löslichkeit in der

als Lösungsmittel verwendeten Mischung aus CD_2Cl_2 , CHFCl_2 und CHF_2Cl im Verhältnis 1:1:3, wodurch bis auf einer Temperatur von 110 K gekühlt werden kann.

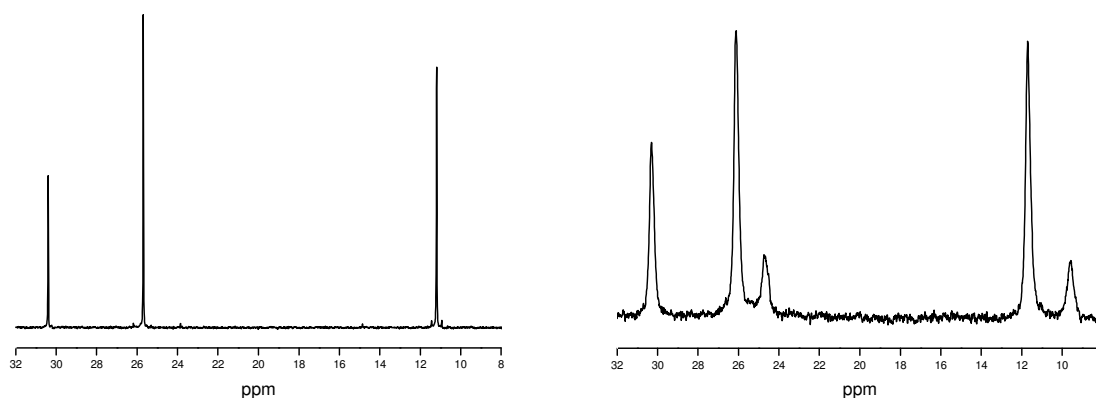


Abbildung 90: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ im Bereich von 8 – 32 ppm bei den Temperaturen 166 K (links) und 110 K (rechts)

Abbildung 90 zeigt einen Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums der Verbindung bei 166 K und 110 K. Die Signale können wie schon bei der Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ näher besprochen den Kohlenstoffatomen im C_5Si -Ring zugeordnet werden. Bei 110 K ist das Konformer mit der Phenyl-Gruppe in axialer Position durch zusätzliche Signale bei 24.7 und 9.6 ppm erkennbar. Da diese Verbindung von Shainyan und Kleinpeter ebenfalls mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht wurde, wird in dieser Arbeit nicht näher auf eine Auswertung eingegangen, sondern auf die Veröffentlichung von Shainyan et. al. verwiesen [46].

6 Experimentalteil

6.1 Analysenmethoden

6.1.1 Quantenchemische Rechnungen

Alle Optimierungs- sowie Frequenzrechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 durchgeführt [47].

Die Verbindungen wurden mittels DFT-Rechnungen untersucht, wobei die Methoden MPW1PW91 und B3LYP eingesetzt wurden. Als Standardbasissatz diente 6-31+G* [48]. Für vereinzelte Untersuchungen der Basissatzabhängigkeit wurde auf den höheren Satz 6-311+G* zurückgegriffen.

Die Frequenzrechnungen wurden durchgeführt, um zu ermitteln, ob es sich bei einem stationären Punkt um ein Minimum oder über eine Übergangsstruktur handelt. Minima besitzen nur reale Frequenzen, während Übergangsstrukturen eine imaginäre Frequenz aufweisen.

Die Verknüpfung der einzelnen Konformationen zu einem Reaktionspfad erfolgte über IRC Rechnungen (intrinsic reaction coordinate) ausgehend von einer Übergangsstruktur.

Die Silizium-Schwefelringe aus Kapitel 2 wurden zur Vollständigkeit zusätzlich zu den DFT-Rechnungen mit MP2 berechnet, um Artefakte einer Methode ausschließen zu können. Dies gelang allerdings nur bei den Ringen der H-Reihe, da die Rechenkapazität für eine Berechnung mehrerer Methyl-Gruppen im Ring nicht ausreichte.

Für die Untersuchung von Verbindungen, die Brom, Iod oder Germanium beinhalten, mussten wie in Kapitel 3 beschrieben, relativistische Effekte berücksichtigt werden. Dies erfolgte mit der Einführung von Pseudo-Potentialen durch Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVTZ-PP. Dieser wird dabei der Homepage „Environmental Molecular Sciences Laboratory“ entnommen [36].

Die Bestimmung der Delokalisierung der Elektronen erfolgte über NBO (natural bond orbital) Rechnungen, welche lokalisierte Orbitale, die ein Bindungsmuster ähnlich der Lewis Struktur aufweisen, beschreiben [22].

6.1.2 Raman Spektroskopie

Alle Raman Messung wurden mit einem Jobin Yvon T64000 Spektrometer mit drei Monochromatoren und einer CCD Kamera aufgenommen. Die Auflösung des Geräts beträgt 3 cm^{-1} .

Die Probe wurde in eine 1 mm Glaskapillare gefüllt und mit einem Nd-YAG Laser (DPSS Model 532-20, 10 mW) mit einer ausgesendeten Wellenlänge von 532 nm bestrahlt. Handelt es sich bei der Verbindung um einen Feststoff, wurde die Probe sowohl als Feststoff als auch in Lösung gemessen. Von flüssigen Proben wurde zuerst ein Spektrum als Reinsubstanz aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden Toluol und THF Verwendung, da diese eine geringe Anzahl an Signalen in den relevanten Bereichen aufweisen.

Zur Kühlung der Proben wurde ein „Oxford Instruments OptistatCFTM“ Kryostat mit kontinuierlicher Kühlung verwendet. Als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff.

Wurden Signale mehrerer Konformationen im Spektrum bei Raumtemperatur gefunden, wurde die Probe bei verschiedenen Temperatur gemessen, was zu einer Änderung der Intensitäten der einzelnen Banden führte. Diese Zu- oder Abnahme schließt auf die qualitative Stabilität der einzelnen Konformere. Zur Untersuchung dieser Intensitätsänderung können sowohl die Höhen als auch die Flächen der einzelnen Banden herangezogen werden. Aus diesen wird eine quantitative Bestimmung der Enthalpiedifferenzen basierend auf der Van't Hoff Gleichung durchgeführt (Gleichung 2).

$$\Delta H = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right) + C \quad \text{Gleichung 2}$$

Dabei sind A_1 und A_2 die Intensitäten der spektralen Banden der Konformere 1 und 2. C beschreibt eine Konstante. Für eine Auswertung mittels der Van't Hoff Gleichung wird eine flache Basislinie angenommen [49]. Zusätzlich wird angenommen, dass die Raman Streuungs-Koeffizienten α_1 und α_2 , welche in der Konstante enthalten sind, temperaturunabhängig sind. Eine Auftragung des natürlichen Logarithmus der Intensitätsverhältnisse gegen die inverse Temperatur führt zu einer linearen Beziehung der Messpunkte.

Details der Auswertung der in dieser Arbeit enthaltenen Verbindungen wurden in den einzelnen Kapiteln besprochen.

6.1.3 NMR

^1H (299.953 MHz), ^{13}C (75.430 MHz), und ^{29}Si (59.592 MHz) NMR-Messungen wurden auf einem INOVA 300 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen wurden gelöst in C_6D_6 sowie als reine flüssige Probe mit einer D_2O Kapillare als externem Locksignal durchgeführt. Für die Aufnahme von $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ wurden INEPT Standard Pulssequenzen verwendet.

6.1.4 Tieftemperatur NMR

Die in Island durchgeführten NMR-Messungen erfolgten auf einem Bruker 250 MHz NMR-Spektrometer. Für die Tieftemperatur Messungen wurde eine Mischung aus CD_2Cl_2 , CHFCl_2 und CHF_2Cl im Verhältnis 1:1:3 als Lösungsmittel verwendet. Die Temperatur der Probe wurde dabei mit einer Genauigkeit von ± 2 K bestimmt. Die Messungen starteten bei einer Temperatur von 180 K und wurden bei einer Temperatur von 117 K abgebrochen.

Zur Auswertung wird die Geschwindigkeitskonstante k für den Austausch zweier Konformere herangezogen. Diese ist abhängig von der Temperatur und wird nach Gleichung 3 berechnet.

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gleichung 3}$$

In dieser Gleichung stehen A für einen präexponentiellen Faktor, E_A für die Aktivierungsenergie, R für die ideale Gaskonstante und T für die Temperatur.

6.1.5 GC/MS

Alle chromatographischen Messungen wurden mit einem 7890A GC System von Agilent Technologies mit einem 5975C VL MS Detektor durchgeführt.

6.1.6 Röntgenstrukturanalyse

Die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden an einem BRUKER-AXS KAPPA8 APEX II Diffraktometer mit einem CCD Detektor und einer monochromatischen $\text{Mo Ka } \alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Zur Korrektur der Absorption wurde das

Programm SADABS verwendet. Die Strukturen wurden mit der direkten Methode gelöst und mittels „anisotropic displacement parameters“ präzisiert. Alle Wasserstoffatome wurden anisotrop präzisiert und werden mit Standard Bindungslängen und Bindungswinkel mit dem Programm SHELXTL berechnet.

6.1.7 Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus VARIO ELEMENTAR EL durchgeführt.

6.2 Synthesen

6.2.1 Allgemein

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mittels herkömmlicher Schutzgastechnik in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der dafür verwendete Stickstoff wurde über P_2O_5 getrocknet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden unter Vakuum ausgeheizt.

Verwendete Lösungsmittel wurden aus Sicherheitsgründen durch eine Trockenanlage über Al_2O_3 getrocknet. Da die erhaltenen Lösungsmittel trocken, aber nicht sauerstofffrei sind, wird wenn notwendig zusätzlich über Kalium destilliert.

6.2.2 Spezielle Synthesevorschriften

6.2.2.1 Verweise auf die Publikationen

Undecamethylbicyclohexasilanyl, $Si_{12}Me_{22}$, wird ausgehend von $Si_6Me_{11}Cl$ wie in der Arbeitsvorschrift von Hassler et. al. hergestellt [27].

Die Synthesen der Verbindungen $(C_5H_{10}SiH)_2$, $(C_5H_{10}SiD)_2$, $(C_5H_{10}SiF)_2$, $(C_5H_{10}SiCl)_2$, $(C_5H_{10}SiBr)_2$, $(C_5H_{10}SiI)_2$ und $(C_5H_{10}SiPh)_2$ sind der Publikation auf den Seiten 76 bis 95 zu entnehmen.

Die Herstellung der Verbindungen $S(Si_2Me_4)_2S$, $(SiMe_2S)_3$ und $(GeMe_2S)$ erfolgt ausgehend von $ClSiMe_2SiMe_2Cl$, Cl_2SiMe_2 und Cl_2GeMe_2 durch die Umsetzung mit Li_2S [15]. Zusätzlich sind die Arbeitsanweisungen der Veröffentlichung auf den Seiten 29 und 30 zu entnehmen.

Die Synthese von $C_5H_{10}SiCl(SiCl_3)$ sowie alle Daten zur Charakterisierung sind in der Publikation auf den Seiten 125 bis 129 in Kapitel 5 nachzulesen.

Die Verbindung $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ wird nach der Methode von West synthetisiert [43].

6.2.2.2 $C_5H_{10}SiH(C_6H_5)$

22.64 g $C_5H_{10}SiCl(C_6H_5)$ (107.4 mmol) werden in 200 ml Diethylether gelöst und auf $0^\circ C$ gekühlt. Anschließend wird ein Überschuss an $LiAlH_4$ (gelöst in Diethylether) zugetropft und die Reaktion bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in eine auf $0^\circ C$ gekühlte 2N H_2SO_4 -Lösung getropft und anschließend ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird 2 Mal mit Ether gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt bleibt als farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 16.11 g (85.1%)

1H -NMR (reine Verbindung, 299.953 MHz): $\delta = 0.63 - 0.78$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.11 - 1.45$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.46 - 1.63$ ppm (m, 2H), 4.3 ppm (s, 1H), 7.0 - 7.3 (m, 5H).

^{29}Si -NMR (reine Verbindung, 59.592 MHz): $\delta = -18.9$ ppm, ($^1J(SiH) = 193 \pm 5$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (reine Verbindung, 75.430 MHz): $\delta = 10.5$ ppm, $\delta = 24.7$ ppm, $\delta = 29.7$ ppm, $\delta = 127.6$ ppm, $\delta = 128.9$ ppm, $\delta = 134.1$ ppm, $\delta = 135.3$ ppm.

6.2.2.3 $C_5H_{10}SiCl(CCl_3)$

7.69 g Mg-Granulat (316.3 mmol) werden in 200 ml Diethylether vorgelegt und auf $0^\circ C$ gekühlt. 22.31 g 1,5-Dichlorpentan (158.2 mmol) werden in 50 ml Diethylether gelöst und langsam zu der Mg-Suspension zugetropft. Die Reaktion startet nach 15 Minuten und wird über Nacht gerührt. 40 g (Trichlormethyl)trichlorsilan (158.2 mmol) werden in 500 ml

Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt. Anschließend wird die Grignard-Verbindung zugetropft, die bei den tiefen Temperaturen fest wird. Nach dem Zutropfen wird die Reaktion bei Normaltemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung werden 400 ml Toluol hinzugegeben und der Ether wird bei 40°C abdestilliert. Das MgCl_2 wird abfiltriert und Toluol abgezogen. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das mittels fraktionierter Destillation (31°C , 5 Torr) aufgereinigt wird.

Ausbeute: 14.62 g (35.3%)

^1H -NMR (reine Verbindung, 299.953 MHz): $\delta = 0.93 - 0.98$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.32 - 1.43$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.64 - 1.82$ ppm (m, 2H).

^{29}Si -NMR (reine Verbindung, 59.592 MHz): $\delta = 11.9$ ppm (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (reine Verbindung, 75.430 MHz): $\delta = 12.2$ ppm, $\delta = 23.0$ ppm, $\delta = 29.2$ ppm, $\delta = 90.2$ ppm.

6.2.2.4 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{CCl}_3)$

12.61 g (48 mmol) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{CCl}_3)$ werden in 250 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird ein Überschuss an LiAlH_4 in Diethylether langsam zugetropft. Das Gemisch wird für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in eine auf 0°C gekühlte 2N H_2SO_4 -Lösung getropft und anschließend ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird 2 Mal mit Ether gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und es bleibt ein farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 2.10 g (38.2%)

^1H -NMR (in C_6D_6 , 299.953 MHz): $\delta = 0.78 - 0.82$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.10 - 1.15$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.51 - 1.59$ ppm (m, 2H).

^{29}Si -NMR (in C_6D_6 , 59.592 MHz): $\delta = 21.9$ ppm (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in C_6D_6 , 75.430 MHz): $\delta = 7.7$ ppm, $\delta = 18.5$ ppm, $\delta = 23.5$ ppm, $\delta = 93.2$ ppm.

6.2.2.5 C₅H₁₀SiOH(CCl₃)

12.6 g (47.2 mmol) C₅H₁₀SiCl(CCl₃) werden in 250 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird ein Überschuss an LiAlH₄ in Diethylether langsam zugetropft und die Reaktion wird nach drei Tagen abgebrochen. Die Reaktionslösung wird in eine auf 0°C gekühlte 2N H₂SO₄ getropft, ausgeschüttelt und die wässrige Phase wird zwei Mal mit Diethylether gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und beim entfernen des Lösungsmittels fällt das Produkt in Form farblose Kristalle aus, welche zusätzlich aus Toluol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4.06 g (31.1%)

¹H-NMR (in C₆D₆, 299.953 MHz): δ = 0.52 – 0.70 ppm (m, 4H), δ = 0.79 - 1.24 ppm (m, 4H), δ = 1.46 – 1.52 ppm (m, 2H), δ = 1.94 ppm (s, 1H).

²⁹Si-NMR (in C₆D₆, 59.592 MHz): δ = 42.6 ppm (s).

¹³C{¹H}-NMR (in C₆D₆, 75.430 MHz): δ = 10.4 ppm, δ = 23.2 ppm, δ = 28.8 ppm, δ = 88.2 ppm.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde sowohl theoretisch als auch experimentell das konformative Verhalten von auf Silizium basierenden Sechsringen untersucht. Die dazu verwendeten Methoden waren quantenchemische Rechnungen, Raman und NMR Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse. Dabei stellte sich die Kombination aus DFT-Rechnungen und temperaturabhängiger Schwingungsspektroskopie als gut geeignetes Instrument heraus, um Rotation bzw. Ringinversion zu beschreiben.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine theoretische Studie über Silizium-Schwefel-Sechsringe durchgeführt. Ausgehend von S_6 , bei welchem durch quantenchemische Rechnungen hohe Energieunterschiede zwischen den einzelnen Konformeren nachgewiesen wurden, wurden ein oder mehrere Schwefelatome des Ringes durch Silizium ersetzt. Bei der ersten Substitution von S durch SiH_2 halbierte sich die Sessel-Twist-Energiedifferenz im Vergleich zu S_6 . NBO Analysen ergaben, dass eines der beiden „lone pairs“ der Schwefelatome in Form von hyperkonjugativen Effekten für die hohen Energiedifferenzen zwischen den Konformeren verantwortlich ist. Weitere Substitutionen führen zu einer weiteren Reduzierung der Sessel-Twist-Energieunterschiede. Die Ergebnisse der Rechnungen konnten durch Synthese der Verbindungen $S(Si_2Me_4)_2S$ und $(SiMe_2S)_3$ und Charakterisierung dieser mittels Raman Spektroskopie bestätigt werden.

Durch die Untersuchung des konformativen Verhaltens von $(SiMe_2S)_3$ stellte sich heraus, dass in diesem Ringsystem das Twistkonformer und nicht wie anzunehmen der Sessel das stabilste Konformer ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich $(GeMe_2S)_3$ synthetisiert. Raman Messungen sowie Röntgenstrukturanalyse an einem geeigneten Kristall zeigten auch hier eine Bevorzugung der Twistform, was mit den theoretischen Berechnungen übereinstimmt.

Neben dieser Studie wurden auch die komplexeren Systeme Bicyclohexasilanyl, $Si_6H_{11}-Si_6H_{11}$, und Undecamethylbicyclohexasilanyl, $Si_6Me_{11}-Si_6Me_{11}$, untersucht. In diesen bicyclischen Verbindungen musste zusätzlich zu der Ringinversion die Rotation um die verknüpfende Si-Si-Bindung beachtet werden, sowie die Möglichkeit, dass die Ringe eine äquatoriale als auch eine axiale Position zueinander einnehmen können. $Si_{12}H_{22}$ wurde nur mittels DFT-Rechnungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass 8 Konformere innerhalb eines Bereiches von 9 kJmol^{-1} liegen. Diese konnten sowohl den Isomeren der Rotation um die verknüpfende Si-Si-Bindungen, der axial/äquatorialen Ringstellung, als auch der Sessel-Twist-Inversion zugeordnet werden. Eine experimentelle Charakterisierung der methylierten Verbindung $Si_6Me_{11}-Si_6Me_{11}$ mittels Raman Spektroskopie zeigte hingegen drei detektierte

Rotationsisomere, die eine Enthalpiedifferenz zu dem globalen Minimum von 0.8 kJmol^{-1} und 8.1 kJmol^{-1} aufweisen.

Da die experimentelle Analyse von $\text{Si}_{12}\text{Me}_{22}$ ergab, dass die Ringinversion keine Rolle mehr spielt, wurden zur weiteren Untersuchung der Si-Si-Rotation die Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiX})_2$, mit $\text{X} = \text{H}, \text{Ph}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I , herangezogen, da in diesen die Twistform durch einen Sessel-Twist-Energieunterschied von $\sim 16 \text{ kJmol}^{-1}$ vernachlässigbar ist. Eine Rotation um die Si-Si-Bindung zeigte bei allen Verbindungen sehr flache Minima der zusätzlichen Rotationsisomeren, die nur durch kleine Barrieren voneinander getrennt sind. Dies führt dazu, dass die Lebensdauer dieser Rotationsisomeren selbst auf der Zeitskala der Schwingungsspektroskopie zu kurz ist und in einer Untersuchung mittels Raman Spektroskopie nur gemittelte Signale auftreten. Dadurch konnte experimentell nur eine Enthalpiedifferenz zwischen jenem Konformer, in dem beide Ringe die äquatoriale Position einnehmen, und jenem, in dem ein Ring die axiale Position einnimmt bestimmt werden. Diese Differenz nimmt dabei in der Reihe von $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I von $\sim 0 \text{ kJmol}^{-1}$ in $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiF})_2$ bis auf $\sim 7 \text{ kJmol}^{-1}$ in $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiI})_2$ zu.

Zusätzlich zu den Bicyclen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Professor Ingvar Arnason von der Universität von Island die bisher unbekanntenen Monocyclohexasilane $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiClSiCl}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiClCCl}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiHCCl}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiOHCCl}_3$ synthetisiert und mittels Raman Spektroskopie die axiale/äquatoriale Stellung der Substituenten untersucht. Bei den theoretischen Berechnungen stellte sich heraus, dass bei allen Silacyclohexanen die SiCl_3 - bzw. CCl_3 -Gruppe die äquatoriale Position bevorzugt. Dies wird durch die spektroskopischen Untersuchungen mit Ausnahme von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiClCCl}_3$, in welchem die CCl_3 -Gruppe die axiale Position einnimmt, bestätigt. Zusätzlich zu diesen Verbindungen wurden die bereits bekannten, allerdings nicht auf ihr Konformationsverhalten hin untersuchten, Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ synthetisiert. Durch Berechnungen dieser Moleküle zeigten sich bei der Rotation der Phenyl-Gruppe mehrere Rotationsisomere, deren Lebensdauer aber aufgrund der kleinen Barrieren zwischen den einzelnen Rotationsminima ebenfalls zu kurz für die Zeitskala der Schwingungsspektroskopie ist, um detektiert zu werden. In den Raman Spektren dieser Verbindungen zeigt sich, dass die Phenyl-Gruppe, wie in den dazu durchgeführten DFT-Rechnungen, die äquatoriale Position bevorzugt.

8 Anhang

Tabelle 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung C₅H₁₀SiOHCCl₃.
(beschrieben in Kapitel 5)

Identifikationsnummer	rf220_fin
Summenformel	C6 H11 Cl3 O Si
Molekulargewicht	233.59
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2/c
Dimension der Einheitszelle	a = 11.3477(3) Å α = 90°. b = 11.3738(3) Å β = 109.1380(10)°. c = 16.9073(5) Å γ = 90°.
Volumen	2061.56(10) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.505 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.952 mm ⁻¹
F(000)	960
Kristallgröße	0.386 x 0.327 x 0.065 mm ³
Theta Bereich für Datensammlung	1.79 to 28.06°.
Index Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gesammelten Reflexionen	74578
Unabhängige Reflexionen	5004 [R(int) = 0.0396]
Absorptionskorrektur	SADABS
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	5004 / 3 / 205
Goodness-of-fit für F ²	1.234
Final R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0808
R Indizes für alle Daten	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0860
Größter diff. Peak	0.664 and -0.739 e.Å ⁻³

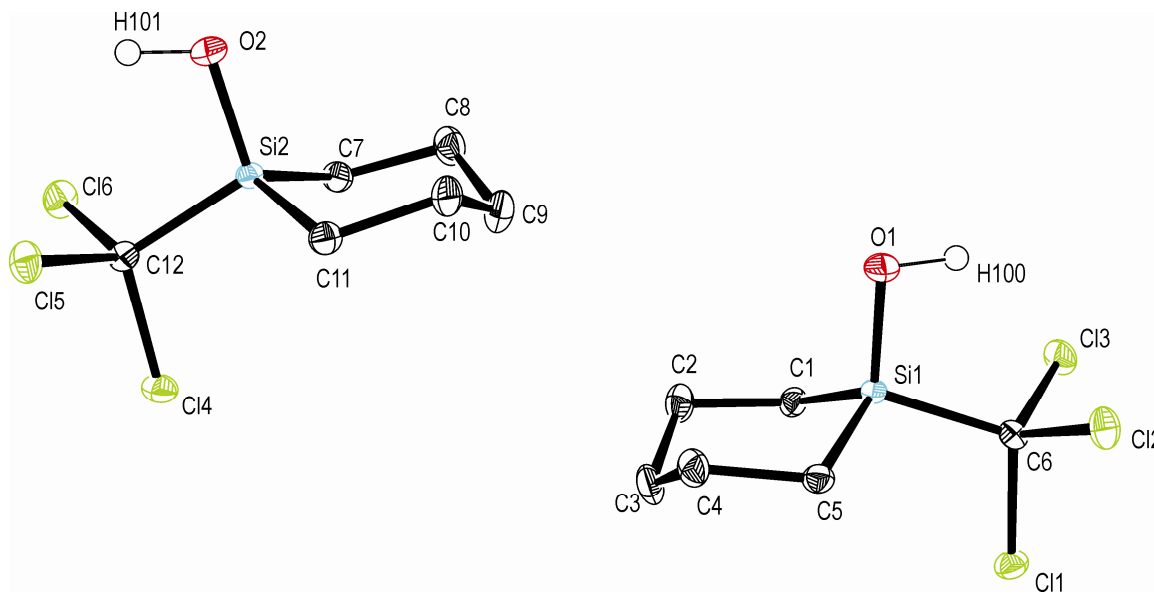


Abbildung 91: Kristallstruktur von $C_5H_{10}SiOHCl_3$

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] der Kristallstruktur $C_5H_{10}SiOHCl_3$

Si(1)-O(1)	1.6450(19)	O(1)-Si(1)-C(5)	111.10(11)
Si(1)-C(5)	1.846(3)	O(1)-Si(1)-C(1)	111.34(11)
Si(1)-C(1)	1.851(3)	C(5)-Si(1)-C(1)	108.79(12)
Si(2)-O(2)	1.6459(19)	O(1)-Si(1)-C(6)	106.83(10)
Si(2)-C(7)	1.845(3)	C(5)-Si(1)-C(6)	109.48(11)
Si(2)-C(11)	1.918(3)	C(1)-Si(1)-C(6)	109.26(11)
Si(1)-C(6)	1.778(2)	O(2)-Si(2)-C(7)	111.26(11)
Si(2)-C(12)	1.779(2)	O(2)-Si(2)-C(11)	111.10(11)
		C(7)-Si(2)-C(11)	108.14(12)
		O(2)-Si(2)-C(12)	106.74(10)
		C(7)-Si(2)-C(12)	109.66(11)
		C(11)-Si(2)-C(12)	109.93(11)
		Si(2)-O(2)-H(101)	107.2(17)
		Cl(3)-C(6)-Cl(2)	108.82(13)
		Cl(6)-C(12)-Cl(5)	108.53(13)
		O(1)-Si(1)-C(6)-Cl(1)	179.80(12)
		O(2)-Si(2)-C(12)-Cl(4)	179.70(12)
		C(3)-C(4)-C(5)-Si(1)	53.5(3)
		Si(2)-C(7)-C(8)-C(9)	53.5(3)

9 Literaturverzeichnis

- [1] S. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler, F. Höfler, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 715; F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 723.
- [2] Daten für C₆H₁₂: E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley, N. Y. **1994**.
Si₆H₁₂ und Ge₆H₁₂: M. K. Leong, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6961 und M. Hölbling, M. Flock, J. Baumgartner, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *31*, 4952.
- Daten für Sn₆H₁₂ and Pb₆H₁₂ wurden vom Arbeitskreis Hassler durchgeführt und sind in dieser Publikation enthalten.
- [3] O. V. Dorofeeva, V.S. Mastryukov, A. Almenningen, A. Horn, P. Klæboe, L. Yang, N. L. Allinger, *J. Mol Struct.* **1991**, *263*, 281.
- [4] J. Ackermann, R. Tacke, U. Wannagat, U. Koke, F. Meyer, *Archiv der Pharmazie* **1980**, *313*, 129.
- [5] I. Arnason, G. K. Thorarinnsson, E. Matern. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**; *626*: 853.
- [6] R. Björnsson, I. Arnason. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8689.
- [7] J. Cioslowski, A. Szarecka, D. Moncrieff, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 501.
- [8] L. Sommer, U.S.Patent *US19490097083 19490603*.
- [9] M. Yokoi, T. Nomura, K. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4484
- [10] U. Wannagat and O. Brandstätter, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 1090.
- [11] A. Haas, M. Vongher, *Chem.-Ztg.* **1975**, *99*, 432.
- [12] M. Wojnowska, W. Wojnowski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, C1.
- [13] E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, C65.
- [14] B. Becker, W. Wojnowski, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 287.
- [15] H. Stüger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 1.
- [16] A. Haas, R. Sülentrup, C. Krüger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 819.
- [17] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 23; U. Herzog, U. Böhme, *Silicon Chem.* **2003**, *2*, 77.
- [18] F. Freeman, E. Derek, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 909; F. Freeman, E. Derek, *Structural Chem.* **2003**, *14*, 497.
- [19] F. Feher, J. Lex, , *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, *423*, 103; M. V. Roux, P. Jimenez, J. Z. Davalos, R. Notario, E. Juaristi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5343; I. Yavari, M. Haghdi, R. Amiri, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2004**, *179*, 2015.
- [20] G. Tekautz, A. Binter, K. Hassler, M. Flock, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 421.
- [21] V. Pophristic, L. Goodman, *Nature* **2001**, *411*, 565.
- [22] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg; Berlin; Oxford, **1996**
- [23] D. W. Aksnes, L. Kimtys, P. Klæboe, V. Sablinskas, E. W. Hansen, *J. Mol. Struct.* **1995**, *350*, 1.
- [24] A. Takashi, *U.S. Pat. Appl.* **2005**, US 20050176183.
- [25] M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumuda, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, C11.
- [26] F. K. Mitter, G.I. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 1.
- [27] K. Hassler, F. K. Mitter, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 291.

-
- [28] G. Tekautz, *Dissertation*, TU Graz, **2004**.
- [29] J. O. Daiß, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 678; M. W. Büttner, C. Burschka, K. Junold, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, *8*, 1447.
- [30] L. Goodman, R. R. Sauer, *J. Chem. Theor. Comput.* **2005**, *1*, 1185.
- [31] L. B. Favero, B. Velino, W. Caminati, I. Arnason, A. Kvaran, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9995.
- [32] S. Weiss, M. Buchner, Th. Dormüller, *J. Phys. Condens Matter* **1994**, *6*, A217-A220.
- [33] R. Stølevik, P. Bakken, *J. Mol. Struct.* **1989**, *197*, 131.
- [34] A. Jähn, K. Schenzel, R. Zink, K. Hassler, *Spectrochimica Acta Part A* **1999**, *55*, 2677.
- [35] K. Kveseth, *Acta Chem. Scand. Part A* **1979**, *33*, 453.
- [36] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 13877; D. Feller, <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [37] A. Bydgen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1915**, *48*, 1236.
- [38] I. Arnason, P. Gudnason, R. Björnsson, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10000.
- [39] F. Freeman, C. Cha, C. Fang, A. C. Huang, J. H. Hwang, P. L. Louie, B. A. Shainyan, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 35.
- [40] Kleinpeter E, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2004**, *86*, 41.
- [41] J. Ackermann, R. Tacke, U. Wannagat, *Arch. Pharm.* **1980**, *313*, 129.
- [42] A. Bodi, R. Björnsson, I. Arnason, *J. Mol. Struct.* **2010**, *978*, 14.
- [43] R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6012.
- [44] H. J. Reich, *J. Chem. Educ. Software* **1996**, 3D2.
- [45] R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1982**, *12*, 2461.
- [46] B. A. Shainyan, E. Kleinpeter, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 114.
- [47] Gaussian 03, Revision E.01, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven Jr. T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani Rega GN, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Bakken V, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople AJ, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [48] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664; J. P. Perdew, K. Burke, Y. Yang, *Phys. Rev. B.* **1996**, *54*, 16533.
- [49] P. Klaboe, *Vibrational Spectr.*, **1995**, *9*, 3.