

INTRA- UND INTERMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN IN EINIGEN ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN

HEINRICH KRIEGSMANN, GÜNTER ENGELHARDT, GUNTHER DUBE,
KURT LICHT, CHAU DIEU AI und OLAF NILLIUS

*Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie am
Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (DDR)*

EINLEITUNG

Über die Bindungsverhältnisse in organischen Siliciumverbindungen ist unlängst zusammenfassend berichtet worden¹. Anknüpfend an den vor drei Jahren gegebenen Überblick² soll hier eine Übersicht über einige Ergebnisse gegeben werden, die in unserem Arbeitsbereich durch Einsatz der Molekülspektroskopie und der Massenspektrometrie erzielt wurden. Dabei sollen intramolekulare Effekte, die über mehrere Bindungen hinwegreichen, und einige intermolekulare Wechselwirkungen im Vordergrund der Betrachtung stehen.

SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DIE OH-BINDUNG IN TRIORGANOSILANOLEN

Es ist allgemein bekannt, daß die Acidität der Silanole von der Art der am Silicium gebundenen organischen Reste abhängt. Aus *Abbildung 1* wird ersichtlich, wie sich dies im IR- und NMR-Spektrum bemerkbar macht. Die Wellenzahlen und damit die Kraftkonstanten der OH-Bindung fallen vom $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ ab. Daraus ergibt sich eine Abnahme der Festigkeit der Bindung. Ebenfalls nimmt die Quadratwurzel aus der absoluten integralen IR-Intensität A vom $(n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOH}$ über das $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ zu, was auf steigende Polarität der OH-Bindung hinweist. Mit diesem Ansteigen der Polarität geht eine fallende Abschirmung der OH-Protonen mit zunehmender Phenylsubstitution einher, wie die NMR-Messungen der Silanole in Dimethylsulfoxid von Brook und Pannell³ zeigen, die ebenfalls in *Abbildung 1* eingetragen sind. Alle drei Meßgrößen sind über der Summe der Taft'schen σ^* -Konstanten aufgetragen und liefern übereinstimmende Aussagen. Es sei darauf hingewiesen, daß die IR-Intensitätswerte bei den Trialkylsilanolen offensichtlich noch auf die unterschiedlichen Reste ansprechen, die Wellenzahlen dagegen nicht.

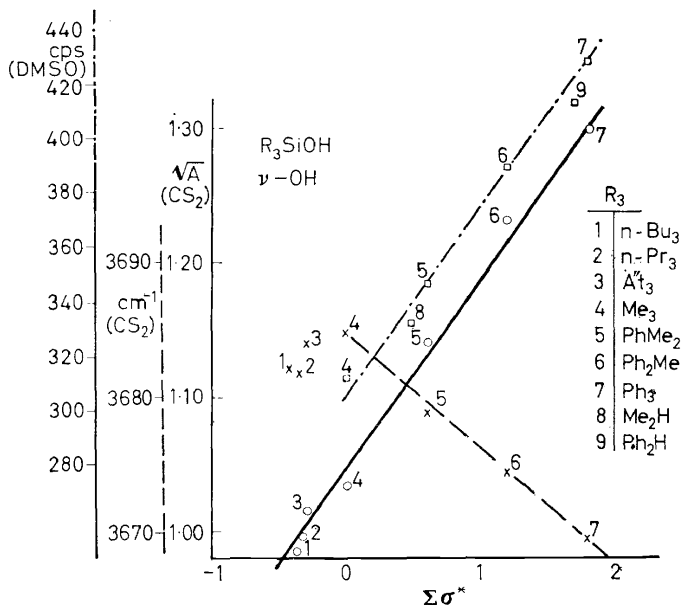


Abbildung 1. Abhängigkeit der Wellenzahlen- ν und Intensitäten $A[10^4 \cdot l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$ der OH-Valenzschwingungen sowie der chemischen Verschiebungen des OH-Protons³ (Abstand von TMS) in Triorganosilanolen

SUBSTITUENTENEINFLUß AUF DIE BINDUNGEN IN METHYLMETHOXY- UND METHYLCHLORSILANEN

Die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{CH})$, die sich aus den NMR-Spektren ermitteln läßt, ist ein geeignetes Maß für den s -Charakter des in der C-H-Bindung verwendeten Kohlenstofforbitals. In Verbindungen vom Typ H_3CX läßt sich überdies die Hybridisierung des Kohlenstofforbitals in der C-X-Bindung bestimmen.

Je größer $J(^{13}\text{CH})$ ist, um so größer ist die s -Hybridisierung im Kohlenstofforbital zum Wasserstoff und damit wächst in H_3CX -Verbindungen der p -Anteil im Kohlenstofforbital zu X.

In *Abbildung 2* sind die auf $\pm 0,1$ Hz gemessenen $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten⁵ der Methoxymethylsilane, der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen und der Methylchlorosilane gegen die CH_3 -Valenzfrequenzen der C- CH_3 - bzw. Si CH_3 -Gruppierungen aus den IR- bzw. Ramanspektren (Meßgenauigkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) aufgetragen. Diese Valenzschwingungsfrequenzen sind bekanntlich ein Maß für die Festigkeit der C-H-Bindung. Betrachten wir zunächst die Methoxyverbindungen. Bei den Kohlenstoffderivaten steigt mit wachsender Zahl elektronegativer Methoxygruppen und fallender Zahl Methylgruppen am zentralen Kohlenstoffatom die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{CH})$ um 3 Hz an und die CH_3 -Valenzschwingungen zeigen den größten Anstieg. Nach dem oben Gesagten bedeutet dies eine Zunahme des s -Anteils und der Festigkeit der CH-Bindung. Nach dem Modell der Hybridisierung 2. Ordnung von Bent⁶ heißt das aber, daß der

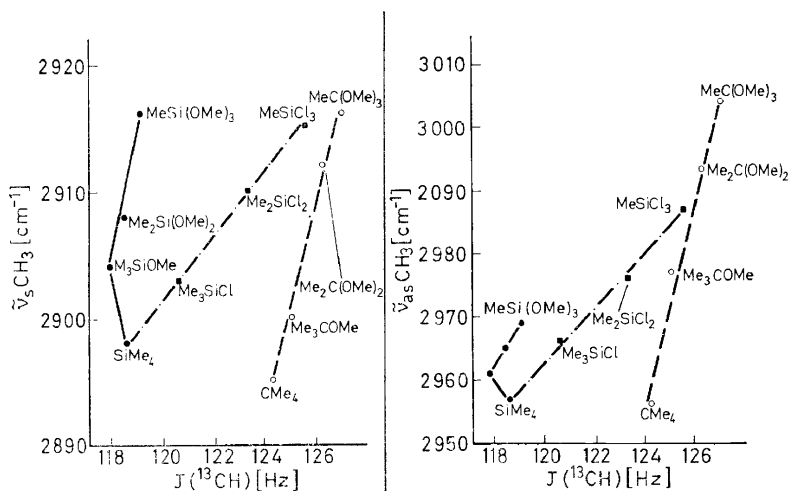


Abbildung 2. CH₃-Valenzschwingungen und $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten der C—CH₃— bzw. Si—CH₃—Methylgruppen

zentrale Kohlenstoff mit steigender Methoxysubstitution gegenüber den Methylgruppen elektronegativer wird. Wenn bei den Methylmethoxysilanen nur der gleiche induktive Mechanismus wirksam wäre, sollte man ebenfalls einen deutlichen Anstieg der $J(^{13}\text{CH})$ erwarten, der aufgrund der geringeren Elektronegativität des Si-Atoms und des größeren Unterschiedes der Atomradien von Si und O⁷ größer ausfallen müsste als in den analogen C-Verbindungen. Wie *Abbildung 2* aber zeigt, ändert sich $J(^{13}\text{CH})$ bei den Siliciumderivaten nur um 0,5 Hz mit einem Minimum beim (CH₃)₃SiOCH₃ und auch die CH₃-Valenzschwingungen zeigen ein geringeres Ansteigen als bei den Kohlenstoffverbindungen. Allerdings tritt hier beim (CH₃)₃SiOCH₃ kein Minimalwert auf. Wendet man das bei den Kohlenstoffverbindungen Dargelegte sinngemäß an, so sagen unsere Meßergebnisse aus, daß sich die Elektronegativität des Siliciums gegenüber den Methylgruppen bei steigender Methoxysubstitution wesentlich weniger ändert als die des zentralen C-Atoms bei den C-Analogen. Diese wird verständlich, wenn man die (*p* → *d*) π -Überlappungen in den SiO-Bindungen berücksichtigt, die den induktiven Einfluß der OCH₃-Gruppen weitgehend kompensieren, beim (CH₃)₃SiOCH₃ möglicherweise sogar überkompensieren. Das bedeutet, daß die durch die (*p* → *d*) π -Wechselwirkung auftretende "electron back donation" vom Sauerstoff- zum Siliciumatom die inductive Elektronenpolarisierung vom Silicium zum Sauerstoff in der σ -Bindung nahezu ausgleicht.

Analoge Verhältnisse zu den Methylmethoxysilanen zeigen vorläufige Ergebnisse an den Methyl-dimethylaminosilanen (CH₃)₃SiN(CH₃)₂, (CH₃)₂Si[N(CH₃)₂]₂ und (CH₃)Si[N(CH₃)₂]₃, deren IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen im Gange sind. Auch hier ändert sich die $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstante der SiCH₃-Gruppe nur geringfügig mit steigender N(CH₃)₂-Substitution und liegt mit $117,7 \pm 0,3$ Hz in allen drei Verbindungen unter der des Tetramethylsilans. Daraus läßt sich ableiten,

daß die ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung zwischen dem Si- und dem N-Atom die induktive Beeinflussung in der Si-N- σ -Bindung in allen Fällen leicht überkompensiert.

Im Gegensatz dazu zeigen die $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten in der Reihe der Methyl-phenylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ bis $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ einen deutlichen Anstieg von 118,5 Hz beim $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und auf 120,8 Hz beim $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Sicherlich spielen auch hier in der Si- C_6H_5 -Bindung π -Wechselwirkungen zwischen den unbesetzten $3d$ -Orbitalen des Si-Atoms und dem π -Elektronen-sextett des Phenylringes eine Rolle, doch reichen diese nicht aus, die induktive Elektronenpolarisierung in der Si-Phenyl- σ -Bindung voll auszugleichen. Die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Elektronegativität des Si-Atoms gegenüber den CH_3 -Gruppen macht sich im beobachteten Anstieg der Kopplungskonstanten bemerkbar.

Bei den Methylchlorsilanen steigt die $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstante um 7,2 Hz an, der Anstieg der CH_3 -Valenzfrequenzen liegt zwischen dem der C-Methoxy- und der Si-Methoxyverbindungen. Dies läßt die Deutung zu, daß die in der SiCl-Bindung vorhandenen ($p \rightarrow d$) π -Anteile ebenfalls nicht ausreichen, die induktive Elektronenpolarisierung in der SiCl- σ -Bindung zu kompensieren.

Daß sich bei den Methylchlorsilanen Änderungen im Charakter der SiCl-Bindungen direkt auf die CH-Bindungen auswirken und umgekehrt, zeigt deutlich *Abbildung 3*. In ihr sind die $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten gegen die Kernquadrupolkopplungskonstanten des Cl, die Birjukow, Woronkow und Safin⁸ gemessen haben, aufgetragen. Wir hatten bereits

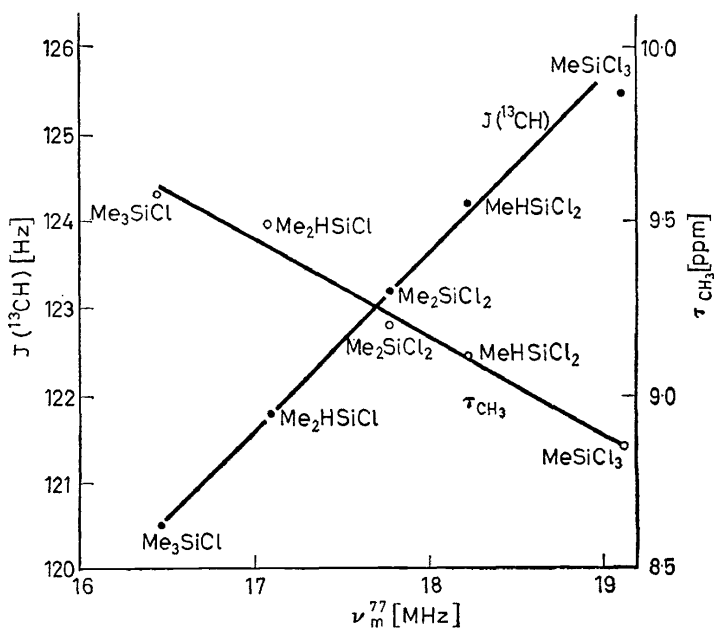


Abbildung 3. $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten, chemische Verschiebungen der Methylgruppen und Cl-Kernquadrupolresonanzfrequenzen verschiedener Methylchlorsilane

festgestellt, daß der Anstieg der $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten auf eine steigende Elektronegativität des Siliciums in der SiCH_3 -Bindung zurückgeführt werden kann. Diese erhöhte Elektronegativität führt zu einem Anstieg im kovalenten Charakter der SiCl -Bindung, der sich im Ansteigen der Quadrupolkopplungskonstanten und im übrigen auch im Ansteigen der SiCl -Valenzschwingungen zeigt. Inwieweit mögliche ($p \rightarrow d$) π -Anteile in der SiCl -Bindung die Werte der NQR-Frequenzen beeinflussen, läßt sich beim augenblicklichen Stand der Theorie noch nicht absehen.

BINDUNGSBEEINFLUSSUNGEN ÜBER DIE SILOXANKETTE

Wellenzahl⁹- und Intensitätsmessungen¹⁰ mit Hilfe der IR- und Raman-spektroskopie an Polysiloxanen hatten bereits früher darauf hingewiesen, daß sich Substituenteneffekte über das Siloxangerüst hinweg fortpflanzen. Genauere Aussagen waren aber damals nicht möglich. Mit Hilfe von NMR-Messungen ist es uns aber inzwischen gelungen nachzuweisen, daß sich in der Siloxankette solche Effekte über mehrere Siloxaneinheiten hinweg bemerkbar machen¹¹. Dazu haben wir die ^1H -NMR-Spektren einer Reihe kurzkettiger α, ω -disubstituierter Polymethylsiloxane vom Typ $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ mit $\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Cl}$ und mit $n = 0-6$ untersucht.

Wir haben weiter vorn gesehen, daß die $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstante der am Silicium sitzenden Methylgruppen sehr empfindlich gegen Veränderungen der Elektronendichte an eben diesem Silicium-Atom reagiert. Dies gilt unter bestimmten Bedingungen auch für die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppen, die ein sehr empfindliches Maß für die Elektronendichte am Wasserstoffkern darstellen. Allerdings muß dabei vorausgesetzt werden, daß keine Beiträge magnetischer Anisotropieeffekte von Nachbargruppen in der effektiven diamagnetischen Abschirmung des Protons enthalten sind, bzw. diese Beiträge in der untersuchten Reihe konstant bleiben. Letztere Bedingung erscheint aufgrund verschiedener Kriterien für die von uns untersuchten Substanzreihen erfüllt¹¹.

Für die Diskussion der chemischen Verschiebungen der CH_3 -Si-Gruppen läßt sich danach folgende Betrachtung zugrunde legen: In erster Näherung sind die gemessenen chemischen Verschiebungen ein empfindliches Maß für die Elektronendichte am Methylwasserstoffatom. Diese wird über das C-Atom hinweg direkt durch die Elektronenakzeptoreigenschaften des Si-Atoms beeinflusst. Es werden sich also Ladungsdichte- und Hybridisierungsänderungen, die durch die benachbarten SiO -Bindungen bzw. den Substituenten X auf das Si-Atom übertragen werden, das die betrachtete CH_3 -Gruppe trägt, direkt auf die chemischen Verschiebungen dieser Gruppen auswirken.

Dabei bedeuten hohe negative Verschiebungen (geringe diamagnetische Abschirmung des H-Atoms) eine höhere Elektronegativität des Siliciumatoms gegenüber den CH_3 -Gruppen und umgekehrt. Für die Änderungen der Elektronendichteverteilung in der SiOSi -Bindung sind in einem vereinfachten Modell im wesentlichen zwei Effekte maßgebend, die weiter oben bereits mehrfach diskutiert wurden:

- (1) Die induktive Polarisierung des σ -Elektronensystems in der SiOSi -

Bindung durch elektronegative Substituenten führt zu einer Verringerung der Gesamtladungsdichte am Si-Atom;

(2) ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff und dem Siliciumatom können zu einer Erhöhung der Gesamtladungsdichte am Si-Atom beitragen.

Je nach Größe des Substituenten- und Kettenlängeneinflusses sollten also im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der α,ω -substituierten Dimethylpolysiloxane mehr oder weniger starke Verschiebungen der CH_3 -Signale zueinander zu erwarten sein.

In *Abbildung 4* sind die chemischen Verschiebungen der M-, D^1 -, D^2 - und D^3 -Einheiten (bezüglich der Indizierung der D-Einheiten vgl. *Abbildung 4*) als Funktion der Kettenlänge für die Vollmethyllierten Polysiloxane

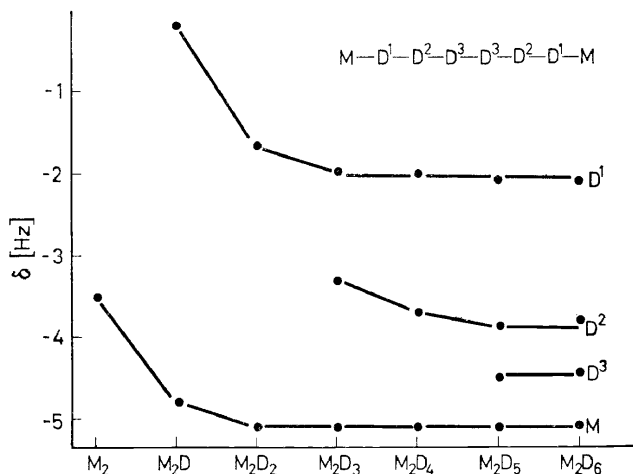


Abbildung 4. Chemische Verschiebungen δ (gegen TMS) der M-, D^1 -, D^2 - und D^3 -Einheiten der α,ω -Dimethylpolydimethylsiloxane M_2D_n in Abhängigkeit von der Kettenlänge

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ für $n = 0-6$ aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß sich deutliche Unterschiede der chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppen noch bis zur 3. D-Einheit (D^3 in M_2D_6), d.h. über drei SiOSi -Bindungen hinweg feststellen lassen. Aus dem Verlauf der Kurven lassen sich folgende Regelmäßigkeiten feststellen:

(a) Mit steigender Kettenlänge verschieben sich die δ -Werte für M-, D^1 - und D^2 -Einheiten nach negativeren Werten, d.h. es erfolgt eine Verringerung der Elektronendichte am Si-Atom. Dies muß als Folge eines Anstieges des induktiven Gesamteffektes des Restmoleküls bei steigender Kettenlänge betrachtet werden, der durch die wachsende Zahl an elektronegativen Sauerstoffatomen in der an das betrachtete Si-Atom gebundenen Siloxankette bedingt wird.

(b) Die Meßwerte liegen sowohl bei den M-Einheiten als auch bei den D^1 - und D^2 -Gruppen nach jeweils drei Meßpunkten nahezu konstant. Daraus kann gefolgert werden, daß nur die nächsten zwei benachbarten SiOSi -Bindungen zu der unter (a) diskutierten Erhöhung des induktiven Ketteneffektes beitragen, während eine weitere Kettenverlängerung ohne

Einfluß bleibt. Aus der Verringerung der Neigung der Kurven mit steigender Zahl an neu hinzukommenden D-Einheiten wird die Abnahme der induktiven Wirkung einer SiO-Bindung mit steigender Entfernung vom betrachteten Si-Atom ersichtlich, die Konstanz der δ -Werte nach jeweils zwei D-Einheiten ergibt unmittelbar die "induktive Reichweite" einer SiO-Gruppierung.

(c) Für alle entsprechenden Gruppen wird eine Verringerung der Ladungsdichten am Si-Atom in der Reihenfolge $D^1 > D^2 > D^3 > M$ gefunden. Während sich die beobachtete Verschiebung der Glieder D^1 - D^2 - D^3 zwanglos durch die unter (a) diskutierten Kettenverlängerungseffekte erklären läßt, muß für die am stärksten negative Verschiebung der M-Einheiten ein anderer Effekt von Bedeutung sein, der eine scheinbare Verstärkung der induktiven Polarisierung der σ -Elektronen bewirkt. Der Erwartung nach sollte diese in der von nur einem O-Atom benachbarten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe geringer sein als in einer D-Einheit, die zwei elektronegative Sauerstoffatome in Nachbarschaft hat. Daß dies nicht beobachtet wird, liegt offensichtlich an der Tatsache, daß die induktive Wirkung der $(\text{OSi})_n$ -Ketten auf die D-Einheit zum Teil durch eine ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung kompensiert wird, in die beide an die D-Einheit gebundenen O-Atome einbegriffen sind. In der endständigen M-Gruppierung mit nur einem benachbarten Sauerstoffatom ist dieser kompensierende Effekt bedeutend geringer zu erwarten, was zu der beobachteten relativ stärkeren Wirkung des induktiven Effektes der übrigen Siloxankette führt.

(d) Neben der chemischen Verschiebung wurden ebenfalls die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{CH})$ der SiCH_3 -Gruppen bestimmt. Die gemessenen Werte sind für alle CH_3 -Gruppen der Siloxane des Typs M_2D_n innerhalb der Fehlergrenze gleich und betragen $117,5 \pm 0,5$ Hz. Daraus kann geschlossen werden, daß keine merklichen Hybridisierungsänderungen am C-Atom stattfinden.

Abbildung 5 zeigt in gleicher Weise wie Abbildung 4 den Gang der chemi-

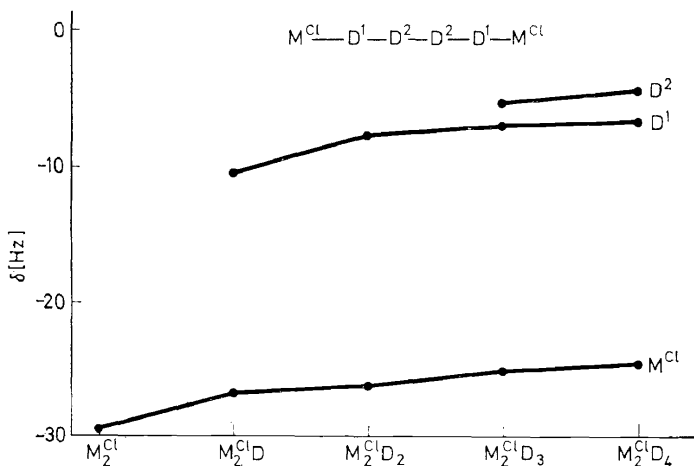


Abbildung 5. Chemische Verschiebungen δ (gegen TMS) der M^{Cl} -, D^1 - und D^2 -Einheiten der α,ω -Dichlorpolydimethylsiloxane $M_2^{\text{Cl}}D_n$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge

schen Verschiebungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in den α, ω -chlorsubstituierten Dimethylpolysiloxanen. Durch den starken induktiven Effekt des Cl-Atoms sind hier die chemischen Verschiebungen stärker nach negativen Werten verschoben als bei den vollmethylierten Verbindungen, desgleichen sind die Unterschiede zwischen den M^{Cl} , D^1 - und D^2 -Gruppen stärker ausgeprägt. Wie sich besonders in der gleichsinnigen Zunahme der Si-Elektronendichten in der Reihenfolge $\text{M}^{\text{Cl}} < \text{D}^1 < \text{D}^2$ zeigt, wird der Einfluß einer möglichen ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung in der SiCl-Bindung dabei offensichtlich durch die induktive Polarisierung im SiOSi- σ -Bindungssystem völlig überdeckt. Das gleiche gilt auch für den bei der M_2D_n -Reihe diskutierten Einfluß der Kettenverlängerung, der durch die Abnahme der Wirksamkeit des induktiven Effektes mit steigendem Abstand vom Cl-Atom kompensiert wird, woraus eine Verschiebung der Signale nach positiveren Werten, d.h. eine Erhöhung der Ladungsdichte am Si-Atom mit steigender Kettenlänge resultiert. Dies wird durch die gemessenen $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten bestätigt, die mit steigendem Abstand der CH_3 -Gruppe vom Chloratom deutlich abnehmen und mit 121,2 Hz für die M^{Cl} bzw. 118,5 Hz für die D^1 -Methylgruppen merklich größer als in der M_2D_n -Reihe sind.

Eine Mittelstellung zwischen den α, ω -dimethyl- und α, ω -dichlorsubstituierten Verbindungen nehmen die α, ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxane ein. Die chemischen Verschiebungen verhalten sich hier prinzipiell analog den für die vollmethylierten Siloxane gemessenen Werten. Durch die gegenüber der SiCH_3 -Gruppe höhere Elektronegativität der SiH-Gruppen sind jedoch alle Werte etwas nach kleineren Feldstärken verschoben, d.h. es erfolgt eine gewisse Verringerung der Elektronendichten am Si-Atom. Weiterhin ist der beobachtete Einfluß der Kettenlänge auf die chemische Verschiebung merklich geringer als bei den vollmethylierten Siloxanen. Auch hier spielt also die induktive Wirkung des Substituenten bereits eine gewisse Rolle.

In der Reihe der α, ω -Bis (chloromethyl)-polymethylsiloxane werden schließlich überhaupt nur noch zwei NMR-Signale beobachtet: Ein Signal bei ca. -13 Hz für die endständige $\text{M}^{\text{CH}_2\text{Cl}}$ -Einheit und ein weiteres bei ca. -4,5 Hz für alle D-Gruppen. Hier ist also überhaupt kein Einfluß der Kettenlänge mehr feststellbar, was unter der Annahme verständlich wird, daß in den untersuchten Verbindungen die CH_2Cl -Gruppe den gleichen effektiven induktiven Effekt zeigt, wie eine D-Einheit, wodurch alle D-Einheiten etwa gleiche Elektronendichteverteilung besitzen. Der beobachtete Unterschied zwischen der $\text{M}^{\text{CH}_2\text{Cl}}$ - und der D-Gruppe ist als Ergebnis der ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung zu betrachten, wie sie bereits bei den M_2D_n -Verbindungen diskutiert wurde: Am endständigen Si-Atom steht für die "electron back donation" vom Sauerstoff zum Silicium nur ein O-Atom zur Verfügung, während in allen D-Einheiten zwei O-Atome in ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung mit dem Si-Atom treten.

In *Abbildung 6* ist der Gang der chemischen Verschiebungen für die jeweils langkettigste Verbindung der 4 untersuchten Siloxanreihen zusammengestellt. Aus dem Verlauf dieser Kurven können zusammenfassend die folgenden allgemeinen Aussagen erhalten werden:

- (a) Die Lage der Punkte für die Endgruppen M^x zeigt unmittelbar

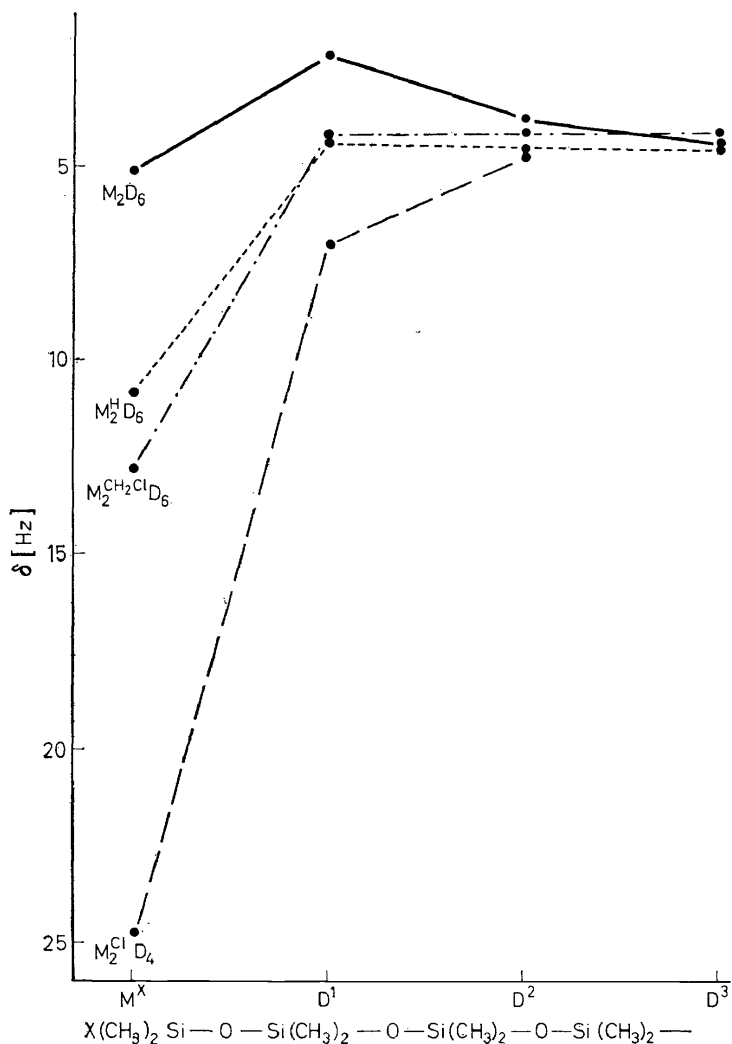


Abbildung 6. Chemische Verschiebungen δ (gegen TMS) der Methylprotonen in M_2D_6 , $M_2^H D_6$, $M_2^{CH_2Cl} D_6$ und $M_2^{Cl} D_4$ in Abhängigkeit von der Stellung der $Si(CH_3)_2$ -Einheit in der Siloxankette

die Abstufung des induktiven Effektes des Substituenten X: $Cl > CH_2Cl > H > CH_3$.

(b) Beim Übergang zur D¹-Einheit erfolgt bereits eine beträchtliche Abnahme der Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen den verschiedenen substituierten Siloxanen, die sich bei der D²-Gruppe verstärken. Im Falle der D³-Einheit schließlich sind die Meßwerte unabhängig vom Substituenten X für alle Verbindungen praktisch gleich. In diesem Verhalten zeigt sich deutlich die bereits diskutierte Abnahme des Substituenteneffektes mit steigender Kettenlänge.

(c) Beim Übergang von der endständigen M-Einheit zur benachbarten D¹-Einheit steigt im M₂D₆ die chemische Verschiebung zunächst an (Verschiebung nach positiveren Werten) und nimmt bei D² und D³ wieder ab. Für M₂^HD₆ wird das gleiche in abgeschwächter Form beobachtet, während für M₂^{CH₂Cl}D₆ bloß noch die Zunahme M₂^{ClCH}-D¹ zu verzeichnen ist, die Werte für D² und D³ liegen konstant. Für das M₂^{Cl}D₄ schließlich erfolgt eine durchgängige Zunahme der chemischen Verschiebung in der Reihenfolge M^{Cl} < D¹ < D².

Aus diesem allgemeinen Gang der chemischen Verschiebung folgt die steigende Kompensation der nur durch die Siloxankette bedingten induktiven Effekte sowie der (*p* → *d*) π -Überlappung durch den Substituenteneffekte in der Reihenfolge X = CH₃ < H < CH₂Cl < Cl.

In den Tetrasiloxanringen der Reihe D_{4-n}D_{n-4}^H (n = 0-4) haben wir ebenfalls ähnliche Substituenteneffekte über mehrere Siloxanbindungen hinweg beobachtet^{2, 12}.

EINIGE MASSENSPEKTROMETRISCHE AUSSAGEN ÜBER SUBSTITUENTENEINFLÜSSE

Daß sich intramolekulare Wechselwirkungen auch in massenspektroskopischen Meßwerten ausdrücken, konnten wir an Untersuchungen der Trimethylalkoxysilane zeigen. In den Massenspektren dieser Verbindungen tritt ein Ion der Massenzahl Molmasse minus 15 Masseneinheiten auf. Es bildet sich nach der Gleichung:

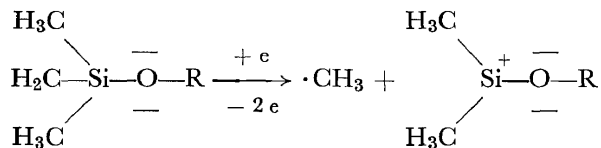
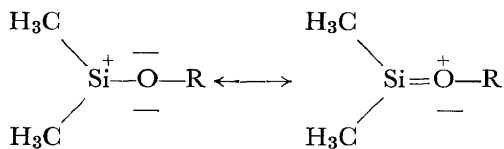


Abbildung 7 zeigt das Appearance-Potential dieses Ions als Funktion der Kohlenstoffzahl des Substituenten R. Die beobachtete Abhängigkeit der Meßgröße von der Art des Alkoxy-substituenten läßt sich auf folgende Weise erklären: Die Auftretensenergie des Ions der MZ (M-15) (MZ = Massenzahl, M = Molmasse) setzt sich aus der Dissoziationsenergie der Si-C-Bindung und der Ionisierungsenergie des entsprechenden neutralen Radikals der MZ (M-15) zusammen. Man kann annehmen, daß die Si-C-Bindungsdissoziationsenergie in der betrachteten Verbindungsklasse unabhängig von der Art des Alkoxy-substituenten praktisch konstant ist. Unter dieser Voraussetzung stellt *Abbildung 7* den Verlauf der Ionisationspotentiale des Radikals der MZ (M-15) dar. Das bei der Ionisierung gebildete Ion besitzt eine Resonanzstruktur:



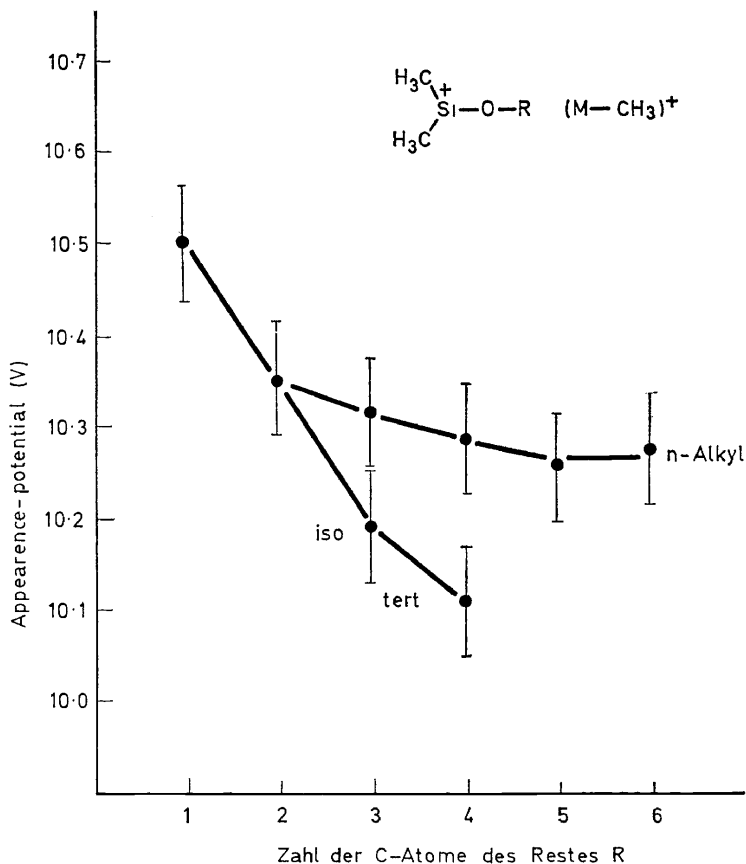


Abbildung 7. Appearance-Potential des Ions $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}]^+$ in Abhängigkeit von der C-Zahl von R

Die diesem Ion entsprechende Resonanzenergie wird bei seiner Bildung frei und setzt die Ionisierungsenergie herab. Mit zunehmender elektropositiver Substitution am Sauerstoff wird die Resonanzenergie des Ions erhöht. Die Ionisationsenergie fällt damit ab. So sind deutliche Meßeffecte bei zunehmender Methylsubstitution am α -Kohlenstoffatom des Alkoxyrestes in der Reihe von Trimethylmethoxy- bis Trimethyl-tert.-butoxysilan festzustellen. Der in *Abbildung 8* dargestellte lineare Zusammenhang zwischen Appearance-Potential und den Taft'schen σ^* -Konstanten der an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen dieser Meßreihe belegt, daß die beobachteten Effecte den beim Ablauf üblicher organisch-chemischer Reaktionen beobachteten Substituenteneffecten gleichen. Eine geradkettige Verlängerung des Alkoxyrestes bewirkt eine Erhöhung der Resonanzenergie des betrachteten Ions noch bis Trimethyl-n-butoxysilan. Längerkettige Substituenten unterscheiden sich in ihrem Einfluß nicht mehr.

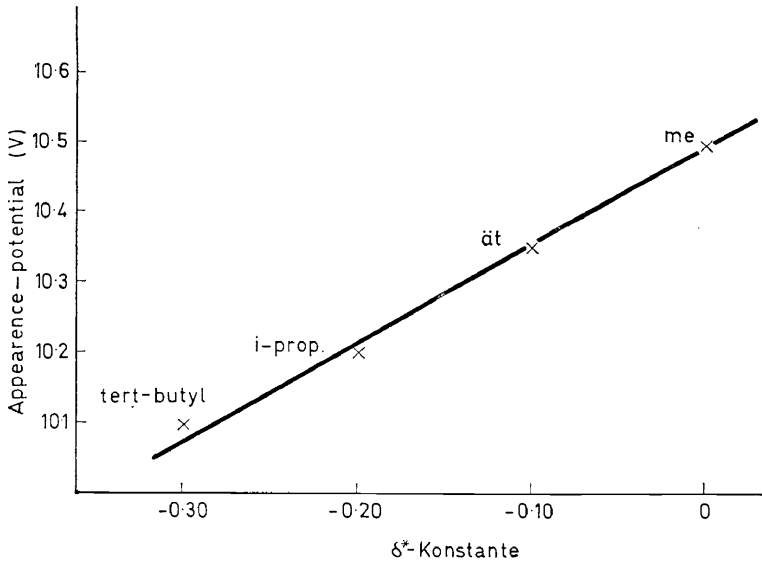


Abbildung 8. Appearance-Potential des Ions $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}]^+$ in Abhängigkeit von σ^* von R

ZUR ASSOZIATION EINIGER TRIORGANOFLUORSILANE

Wie wir früher zeigen konnten¹³, assoziieren Organohalogensilane beim Übergang von der Gasphase in den kondensierten Zustand sehr wahrscheinlich durch die Ausbildung von Silicium-Halogen..Siliciumbrücken. Ebenso wie bei den Wasserstoffbrücken läßt die Größe der Wellenzahlverschiebung beim Phasenübergang Schlüsse auf die Stärke der ausgebildeten Brückenbindungen zu. Je Stärker die Brückenbindung ist, um so mehr sinkt die Silicium-Halogen-Valenzschwingung beim Übergang vom Gaszustand in den flüssigen Zustand ab, da dabei die Silicium-Halogen-Hauptvalenz geschwächt wird.

Bei unseren früheren Messungen¹³ zeigten $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$ die größten Effekte. Wir haben deshalb begonnen, die Triorganofluorsilane in dieser Hinsicht eingehend zu untersuchen¹⁴.

Tabelle 1 zeigt zunächst, daß beim Phasenübergang gasförmig/flüssig die CH_3 -Valenzschwingungen des $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ annähernd um den gleichen Betrag verschoben werden. Das bedeutet, daß im $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Tabelle 1. Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu = \nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{l}}$ für CH-Valenzschwingungen in cm^{-1}

| | | IR _l | IR _g | $\Delta\nu$ |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ | $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ | 2907 | 2916 | 9 |
| | $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ | 2966 | 2975 | 9 |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ | 2894 | 2904 | 10 |
| | $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ | 2956 | 2964 | 8 |

keine vielleicht denkbaren Brückenbindungen zwischen den Protonen der Methylgruppen und dem Fluor nachweisbar sind.

Der Einfluß der Vergrößerung der Alkylreste auf die Assoziation ist aus *Tabelle 2* zu ersehen.

Tabelle 2. Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu$ für SiF-Valenzschwingungen in cm^{-1}

| | $\nu\text{Si-F}$ | | $\Delta\nu$ |
|--|------------------|-----------------|-------------|
| | IR ₁ | IR _g | |
| (CH ₃) ₃ SiF | 893 | → 912 | 19 |
| (C ₂ H ₅) ₃ SiF | 834 | → 850 | 16 |
| (n-C ₃ H ₇) ₃ SiF | 846 | → 856 | 10 |
| (n-C ₄ H ₉) ₃ SiF | 831 | → 838 | 7 |
| (n-C ₅ H ₁₁) ₃ SiF | 843 | → 848 | 5 |

Offensichtlich sind sterische Effekte für die Abnahme der Stärke der Si-F . . . Si-Brückenbindung mit wachsendem Alkylrest verantwortlich. Leider ist es aufgrund der Kopplung zwischen der SiF- und der gleichrassigen SiC-Valenzschwingung nicht möglich, aus der Lage der SiF-Valenzschwingungsbande zweifelsfreie Rückschlüsse auf die Kraftkonstanten der SiF-Bindungen zu ziehen, so daß eventuelle Einflüsse des Bindungscharakters auf die Assoziation noch nicht diskutiert werden können.

In *Tabelle 3* ist der Einfluß der Äthyl- bzw. Phenylsubstitution des (CH₃)₃SiF auf das Assoziationsverhalten dargestellt. Es ist zu erkennen,

Tabelle 3. Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu$ für SiF-Valenzschwingungen in cm^{-1}

| | $\Delta\nu$ | | $\Delta\nu$ |
|---|-------------|---|-------------|
| (CH ₃) ₃ SiF | 19 | (CH ₃) ₃ SiF | 19 |
| (CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ SiF | 15 | (CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiF | 16 |
| CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ SiF | 13 | CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiF | 12 |
| (C ₂ H ₅) ₃ SiF | 16 | (C ₆ H ₅) ₃ SiF | 18 |

daß die gemischt substituierten Verbindungen eine etwas geringere Tendenz zur Si-F . . . Si-Brückenbindung zeigen als die einheitlich substituierten, was auf einen Symmetrieeinfluß hindeutet.

Die Wellenzahlverschiebungen, die bei der Kondensation einiger chlor-silane¹³ bzw. das (CH₃)₃GeF¹⁴ auftreten, sind in *Tabelle 4* zusammengestellt.

Tabelle 4. Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu$ für M-Hal.-Valenzschwingungen in cm^{-1} (M = Si, Ge)

| | $\Delta\nu$ |
|--|-------------|
| (CH ₃) ₃ SiCl | 15 |
| (C ₂ H ₅) ₃ SiCl | 8 |
| (n-C ₃ H ₇) ₃ SiCl | 0 |
| (CH ₃) ₂ HSiCl | 18 |
| (CH ₃) (C ₆ H ₅)HSiCl | 2 |
| (CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)SiCl | 0 |
| (CH ₃) ₃ GeF | 36 |

Man sieht, daß, sicher durch die Größe des Chlors bedingt, mit zunehmendem Umfang des organischen Restes die Brückenbildung sehr rasch abnimmt. Besonders deutlich wird dies bei den phenylsubstituierten Verbindungen. Wird, wie im $(\text{CH}_3)_3\text{GeF}$, das Zentralatom vergrößert, nimmt die Assoziation über entsprechende Brücken gegenüber dem $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}$ ebenfalls zu. Von zur Zeit in Gang befindlichen NMR—sowie weiteren IR- und raman-spektroskopischen Messungen erwarten wir Aufklärung, inwieweit die Si-Halogen . . . Si- bzw. die Ge-F . . . Ge-Brückenbindung vom Bindungscharakter der Si-Halogen- bzw. Ge-F-Bindung in der freien Molekel abhängen.

Literatur

- ¹ H. Bürger, *Fortschritte der chemischen Forschung* **9**, 1 (1967).
- ² H. Kriegsmann, *Pure and Applied Chemistry* **13**, 203 (1966).
- ³ A. G. Brook und K. H. Pannell, *J. Organometal. Chem.* **8**, 179 (1967).
- ⁴ N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).
- ⁵ G. Engelhardt, *J. Organometal. Chem.* **8**, 27 (1967).
- ⁶ H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1960**, 276.
- ⁷ A. W. Douglas, *J. Chem. Phys.* **45**, 3465 (1966).
- ⁸ J. P. Birjukow, M. G. Woronkow und J. A. Safin, *Dokl. Akad. Nauk (SSSR)* **165**, 857 (1965).
- ⁹ H. Kriegsmann, *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press 1962, S. 1000–1014.
- ¹⁰ Nguyen Quy, Diplomarbeit, Dresden 1960.
- ¹¹ G. Engelhardt, *J. Organometal. Chem.* **11**, 243 (1968).
- ¹² H. Jancke, G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Kriegsmann, *Spectrochim. Acta* im Druck.
- ¹³ W. Förster und H. Kriegsmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 305 (1964).
- ¹⁴ K. Licht, *Z. Chem.* **7**, 242, 321, 443 (1967).
- ¹⁵ K. Licht und H. Kriegsmann, *Z. Chem.*, im Druck.