

ULTRAVIOLETT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON ALLYLÄTHOXYSILANEN

Von

J. NAGY, K. BECKER-PÁLOSSY und J. RÉFFY

Lehrstuhl f. Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 5. September, 1966)

Die Frage der Bindungsstruktur der Alkenylsilane und insbesondere die der Allyl-Silizium-Bindung haben schon mehrere Forscher behandelt. Die Untersuchungen wurden teilweise mit Hilfe von Raman- und Infrarotintensitäten [1], teilweise durch Messung der Dipolmomente [2] ausgeführt. Petuchow und Mitarbeiter nahmen die Ultraviolettspektren der Alkenylverbindungen der Gruppe IV/1 auf und fanden, daß das ultraviolette Maximum des Trimethylallylsilans bei 192 nm liegt [3]. Dieselben Verfasser nahmen auf Grund sehr vereinfachter quantenchemischer Berechnungen zwischen den Elementen der Gruppe IV/1 und der Allylgruppe eine $\sigma-\pi$ -Wechselwirkung an.

Im Laufe unserer Untersuchungen wurde die alkoholytische Zersetzung der Allyläthoxysilane studiert, bei welcher auf Einwirkung von nucleophilen und elektrophilen Reagenzien aus dem Allylradikal Propilen entsteht. Unsere kinetischen Messungen zeigten, daß β die Geschwindigkeitskonstanten bei Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{O t})_{4-n}$ verschieden sind je nachdem, ob $n = 1, 2$ oder 3 beträgt (Abb. 1a, 1b). Bei Einwirkung nucleophiler oder elektrophiler Agentien zersetzt sich stets die monofunktionelle Verbindung ($n = 3$) am schnellsten. Über die Einzelheiten der kinetischen Versuche wird ein anderes Mal berichtet werden.

Zur Klärung des Zersetzungsmechanismus war es nötig, die Bindungsstruktur der Allyl-Siliziumgruppe zu untersuchen, weshalb die drei Glieder der $(\text{C}_3\text{H}_5)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$ -Reihe einer spektroskopischen Prüfung im Ultravioletten unterworfen wurden. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 2 ersichtlich. Zur Aufnahme diente ein Spektrophotometer vom Typ Spektromom 201. Da das Spektrum in Lösung nur oberhalb 200 nm untersucht werden kann, in einem Bereich also, in welchem diese Verbindungen kein Absorptionsmaximum besitzen, wurden die Spektren der Dämpfe dieser Verbindungen unterhalb 200 nm aufgenommen, und zwar folgendermaßen:

Kleine Mengen der zu prüfenden Verbindungen wurden in kleine, mit Quarzdeckeln versehene zylindrische Küvetten gesetzt und darin so lange stehengelassen, bis sich das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampfphase eingestellt hat. Dann wurde die Lichtabsorption der Substanz in der

Tabelle 1

Dampftension (p) bei 20 °C und berechnete Konzentrationswerte in Molbrüchen (x) von $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ -Verbindungen

n	1	2	3
p (Torr)	$9,87 \cdot 10^{-1}$	$5,77 \cdot 10^{-1}$	$3,98 \cdot 10^{-1}$
x	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$

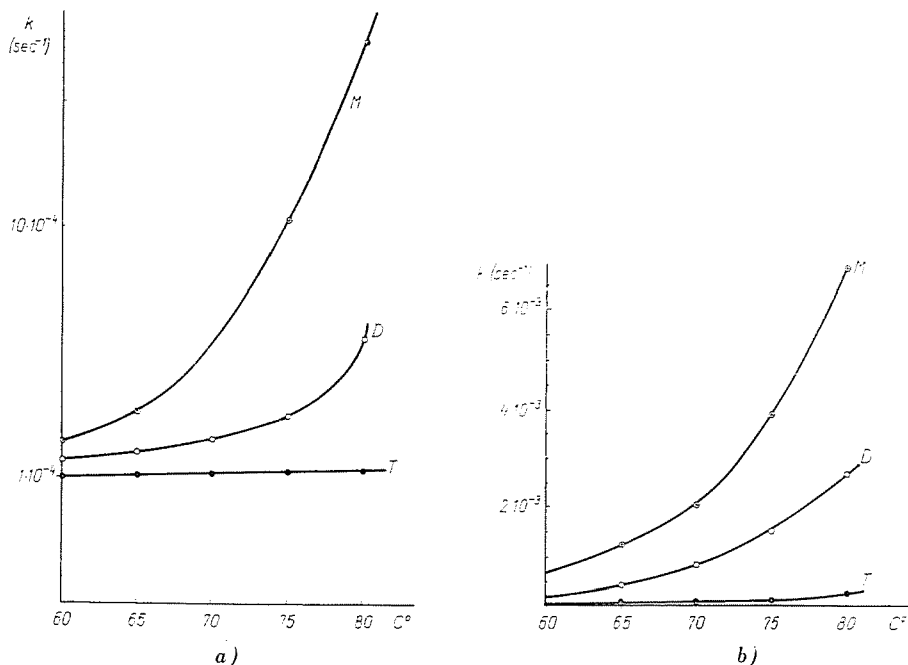


Abb. 1. Die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung von Verbindungen vom Typ $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ [wo $n = 1(T)$, $n = 2(D)$, $n = 3(M)$] in Abhängigkeit von der Temperatur; Lösungsmittel: abs. Äthanol; Katalysator: a) 0,836 Mol/Liter PTS; b) 1,17 Mol/Liter NaOÄt

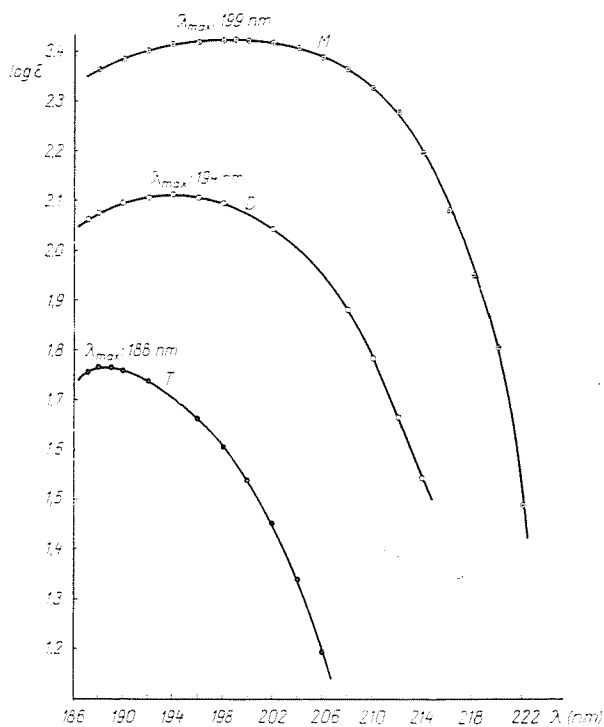
Dampfphase gegen die Lichtabsorption einer lufthaltigen, in den Lichtweg gestellten Küvette bei 20° C gemessen. Die in Molbrüchen gegebene Zusammensetzung der Allylthoxysilane wurde aus den Tensionswerten errechnet (Tab. 1). Die Lagen der UV-Absorptionsmaxima der drei Verbindungen und die zugehörigen Intensitätswerte sind in Tab. 2 angegeben.

Auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen und der früheren Dipolmomentmessungen und mit Berücksichtigung der Literaturangaben wurden sodann approximative quantenchemische Berechnungen vorgenommen.

Tabelle 2

Lage des ultravioletten Absorptionsmaximums von $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ -Verbindungen und die zugehörigen Intensitätswerte

n	1	2	3
λ_{nm}	188	194	199
ϵ	57,9	128,3	265,9

Abb. 2. Ultraviolettspektren von Verbindungen vom Typ $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ [wo $n = 1$, (T); $n = 2$, (D); $n = 3$, (M)] in der Dampfphase

Zur Approximation bedienen wir uns der L.C.A.O.-M.O. Einelektronenmethode. Aus den Abb. 3a, 3b und 3c ist zu ersehen, daß unserer Vorstellung nach die zum C_2 Atom gehörende Methylen-Gruppe in beiden Richtungen (in Richtung der Silizium- und der Vinyl-Gruppe) einen Hyperkonjugationseffekt ausübt. Gleichzeitig tritt das Silizium-Atom mit der p -Bahn des in β -Stellung befindlichen Kohlenstoffatoms (C_1) in Verbindung (lange Bindung), da sich die p -Bahn des Kohlenstoffatoms und eine leere d -Bahn des Siliziumatoms überlappen. Eine ähnliche Erscheinung wurde schon früher bei der NMR-Untersuchung der über »quasi« Allylcharakter verfügenden σ -Cyklo-

pentadienyl-Verbindungen der Elemente der Gruppe IV/1 beobachtet [5]. Auf Grund dieser Voraussetzungen gingen wir von folgenden Coulombschen und Austausch-Integralwerten aus:

$$\begin{array}{lll} \alpha_{\text{Si}} = \alpha - 2\beta & \beta_{12} = 0,7\beta & \beta_{45} = \beta \\ \alpha_{\text{C}} = \alpha & \beta_{23} = 3\beta & \beta_{14} = 0,3\beta \\ \alpha_{\text{H}} = \alpha - 0,5\beta & \beta_{24} = 0,8\beta & \beta_{15} = 0\beta \end{array}$$

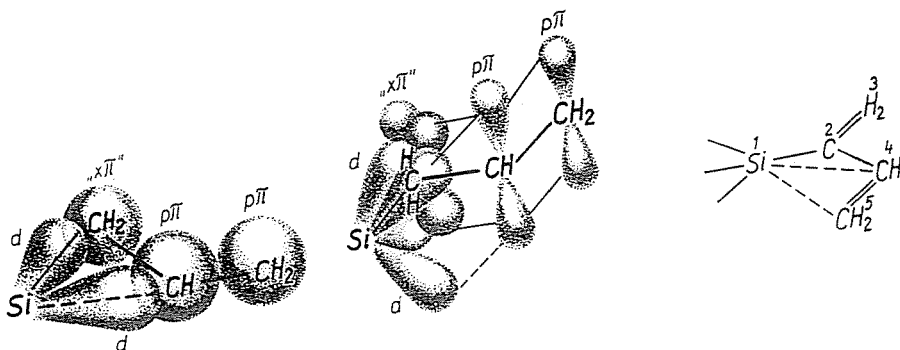


Abb. 3. Ausbildung der π -Bindung aus den Atomorbitalen der Allyl-Silizium-Gruppe
a) Draufsicht; b) Seitenansicht; c) Numerierung der Atome der Allyl-Gruppe in der quantenchemischen Berechnung

Diese Werte des Coulombschen Integrals des Siliziums und des Austausch-Integrals der Kohlenstoff-Silizium-Bindung stützen sich auf eine unserer früheren Arbeiten [6]. Die Coulombschen Integrale des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, weiterhin die Austausch-Integrale der an der Hyperkonjugation beteiligten Bindungen wurden der Literatur entnommen [7]. Das Austausch-Integral $\text{Si}-\text{C}_1$ wurde für $0,3\beta$, das Austausch-Integral $\text{Si}-\text{C}_5$ für Zero gewählt. Da die Allyl-Siliziumgruppe über kein einziges Symmetrieelement verfügt, erhält man durch Substitution der obigen Werte die folgende Matrixgleichung

$$\begin{vmatrix} \alpha - 2\beta - \varepsilon & 0,7\beta & 0 & 0,3 & 0 \\ 0,7\beta & \alpha - \varepsilon & 3\beta & 0,8 & 0 \\ 0 & 3\beta & \alpha - 0,5\beta - \varepsilon & 0 & 0 \\ 0,3\beta & 0,8\beta & 0 & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Nach Substitution von $(\alpha - \varepsilon)/\beta = x$ hat man eine Gleichung fünften Grades:

$$x^5 - 2,5x^4 - 10,22x^3 + 22,726x^2 + 8,492x - 18,245 = 0,$$

deren Lösung

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 2,9666 \beta & \varepsilon_3 &= \alpha - 0,9343 \beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0,9469 \beta & \varepsilon_4 &= \alpha - 1,9950 \beta \\ \varepsilon_5 &= \alpha - 3,4843 \beta \end{aligned}$$

ergibt.

Tabelle 3

Spektroskopische Daten und $\pi-\pi^*$ -Übergangswerte von Verbindungen aus der $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ -Reihe

n	λ_{nm}	ν^*	α	Δm
1	188	53 191	$\alpha - 2,1$	1,8850 β
2	194	51 546	$\alpha - 2$	1,8812 β
3	199	50 251	$\alpha - 1,9$	1,8780 β

Von den fünf Niveaus sind das Erste und das Zweite mit je zwei Elektronen besetzt, weshalb der Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ (Δm -Wert) durch die Differenz der Niveaus 2 und 3 bestimmt ist, die geringer ist als beim Vinylsilan [8].

Durch Variationsrechnung versuchten wir, den Unterschied zwischen den drei Allyläthoxysilanen zu klären. Vermutlich zieht sich die Elektronenwolke bei steigender Zahl der an das Silizium gebundenen Sauerstoffatome von der Allylgruppe bzw. von den Allylgruppen allmählich in Richtung des Siliziumatoms, wodurch die partielle Ladung des Coulombschen Integrals der leeren d -Bahnen ständig negativer wird. Eben deshalb vermindert sich das Coulombsche Integral der $3d$ -Bahn des Siliziumatoms bei steigender Zahl der Sauerstoffatome.

Um dies beweisen zu können, ergänzten wir die erwähnte Berechnung durch zwei weitere Variationen. Bei steigender Zahl der Sauerstoffatome ist nur im Wert des Coulombschen Integrals des Siliziums eine wesentliche Änderung zu erwarten, während die Änderungen der übrigen Coulombschen und der Austausch-Integrale vernachlässigt werden konnten. Der Wert des Coulombschen Integrals des Siliziums wurde in der ersten Variation für $\alpha - 2,1\beta$, in der zweiten für $\alpha - 1,9\beta$ gewählt. Der erste Wert entspricht ungefähr dem Allyltriäthoxysilan, der zweite dem Triallyläthoxysilan, während der Wert $\alpha - 2\beta$ (in der oben schon ausführlich besprochenen Berechnung) approximativ das dem Siliziumatom des Diallyldiäthoxysilans zugehörige Coulombsche Integral bedeutet. Die Berechnungen, die ähnlich der oben besprochenen Variationsrechnung vorgenommen wurden, lieferte in Abhängigkeit von den Ausgangswerten die in Tab. III zusammengefaßten Resultate. In der Tabelle

sind die Stellen der experimentell bestimmten Absorptionsmaxima, die variierten Coulombschen Integrale des Siliziumatoms und die dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang gehörenden Δm -Werte angegeben.

Stellt man den Wert Δm in Funktion der Wellenzahl ν^* dar (Abb. 4), dann zeigt sich, daß mit Verminderung des Coulombschen Integrals die zum

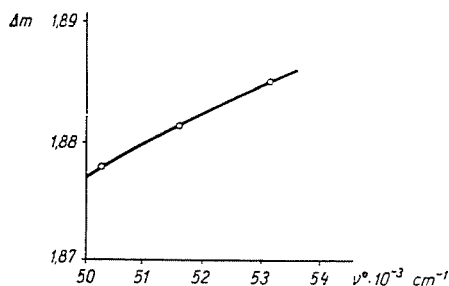


Abb. 4. Änderung des Δm -Überganges der Verbindungen vom Typ $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Absorptionsmaximums

Übergang gehörenden Niveaus sich voneinander allmählich entfernen, d. h. im Vergleich zum Triallyläthoxysilan eine hypsochrome Verschiebung auftritt. Diese Tatsache spricht auch für die Übereinstimmung unserer Meßergebnisse mit unseren quantenchemischen Vorstellungen, wobei natürlich nicht übersehen werden darf, daß die erwähnte Variationsrechnung höchstens annähernde, qualitative Ergebnisse und nur die Tendenz zu beweisen geeignet ist.

Tabelle 4

Infrarot- und Raman-Frequenzen der C—C-Doppelbindung in $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ -Verbindungen

n	IR	Raman
1	1650	1638
2	1648	1637
3	1644	1634

Die Berechnungen beweisen in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, daß die Bindungsordnung Si—C beim Triallyläthoxysilan die geringste ist, weil die π -Elektronenwolke der Allylgruppe nur durch ein Sauerstoffatom gestört wird, wogegen sich die höchste Bindungsordnung und damit die stärkste Bindungskraft beim Allyltriäthoxysilan ergibt, weil hier drei Sauerstoffatome auf die π -Elektronenwolke der einzigen Allylgruppe einwirken. Diese Feststellung wird durch die infrarot- und Raman-spektroskopischen

Untersuchungen bestätigt. Offensichtlich üben nämlich die verschiedenen Elektronenverschiebungen auch auf die Vinylgruppe einen Einfluß aus, und mit zunehmender Zahl der Sauerstoffatome wächst auch in der Vinylgruppe die Bindungsordnung; somit müssen auch die infraroten und die Ramanfrequenzen der C=C Bindung wachsen.

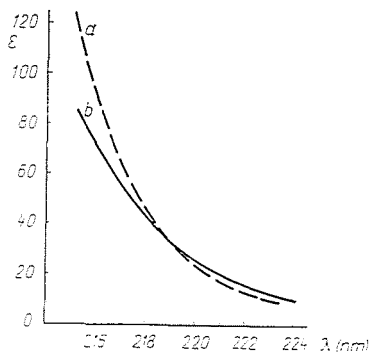


Abb. 5. Ultraviolettspektrum des Allyltriäthoxysilans
 a) in abs. alkoholischer 1 m salzsaurer Lösung, b) im salzsäurefreien abs. Äthanol

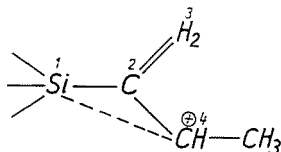
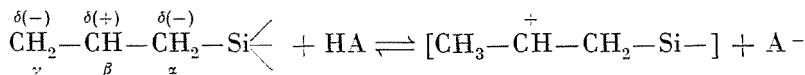


Abb. 6. Numerierung des aus der Allyl-Siliziumgruppe stammenden Kations

In völliger Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten und den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen bestätigten auch unsere reaktionskinetischen Messungen die Richtigkeit der obigen Feststellungen.

Ähnliche Methoden wurden herangezogen um den in den schon früher erwähnten kinetischen Untersuchungen angedeuteten Zersetzungsmechanismus zu beweisen. Wie bekannt, werden die Säuren im Falle eines elektrophilen Angriffs so an der Oleffingruppe (wie auch die Allylsiliziumgruppe ist) auf die Weise additioniert, daß das partial negativ geladene Kohlenstoffatom (hier das γ -Kohlenstoffatom) das Proton bindet:



Um dies zu beweisen, wurde das UV-Spektrum einer Allyltriäthoxysilanlösung von 10^{-2} Mol/l Konzentration in abs. äthanolischer 1 m Salzsäure und das Absorptionsspektrum derselben Verbindung in gleicher Konzentration in

salzsäurefreier alkoholischer Lösung aufgenommen. Im ersten Fall diente abs. äthanolische Salzsäurelösung, im zweiten abs. Alkohol als Vergleichslösung. Die Spektren sind in Abb. 5 dargestellt. Wie zu ersehen, nimmt die Extinktion der ursprünglichen Kurve in Gegenwart von Säure dem obigen Gleichgewicht entsprechend erheblich ab. Da das Absorptionsmaximum des Allyltriäthoxysilans unter 200 nm liegt, erscheint im Spektrum in alkoholischer Lösung nur die absteigende Strecke des Absorptionsbandes.

Die Lage des Absorptionsmaximums des aus der Allyl-Siliziumgruppe stammenden Kations versuchten wir durch quantenchemische Berechnung zu beurteilen. Bei der Berechnung gingen wir von dem in Abb. 6 dargestellten Modell aus. Die Werte der entsprechenden Coulombschen und der Austausch-Integrale wurden wie bei der Berechnung der Allyl-Siliziumgruppe gewählt

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Si}} &= \alpha - 2\beta & \beta_{12} &= 0,7\beta \\ \alpha_{\text{C}} &= \alpha & \beta_{14} &= 0,3\beta \\ \alpha_{\text{H}} &= \alpha - 0,5\beta & \beta_{23} &= 3\beta \\ & & \beta_{24} &= 0,8\beta \end{aligned}$$

Da dieses Kation über kein einziges Symmetrieelement verfügt, läßt sich das Problem durch die Matrix

$$\begin{vmatrix} \alpha - 2\beta - \varepsilon & 0,7\beta & 0 & 0,3\beta \\ 0,7\beta & \alpha - \varepsilon & 3\beta & 0,8\beta \\ 0 & 3\beta & \alpha - 0,5 - \varepsilon & 0 \\ 0,3\beta & 0,8\beta & 0 & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

beschreiben.

Mit $(\alpha - \varepsilon)/\beta = x$ gelangt man zu einer Gleichung vierten Grades

$$x^4 - 2,5x^3 - 9,22x^2 + 20,181x + 0,002 = 0,$$

deren Lösung die folgenden Eigenwerte liefert:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 2,9485\beta & \varepsilon_3 &= -1,9649\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0,0001\beta & \varepsilon_4 &= -3,483\beta \end{aligned}$$

Da im Falle eines Kations nur das erste Niveau durch zwei Elektronen besetzt ist, benötigt der $\pi - \pi^*$ Übergang auf Grund obiger Berechnung eine erheblich größere Energie ($\Delta m = 2,9484\beta$) als bei der Allylsilizium-Gruppe. Zur Ver-

anschaulichung dieser Tatsache wurde in Abb. 7 die Termskala der Allylsilizium-Gruppe und des daraus ableitbaren Kations aufgezeichnet. In der Abbildung sind auch die Äthylen-Niveaus angegeben.

Der Wert des Austausch-Integrals zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff im Äthylen beträgt, bezogen auf das Austausch-Integral zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff im Benzol, 1, 1β , da im Äthylen der Bindungsabstand geringer ist. (Der dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang im Äthylen zugehörige Δm -Wert ergibt sich folglich auf Grund quantenchemischer Berechnungen für $2,2\beta$.)

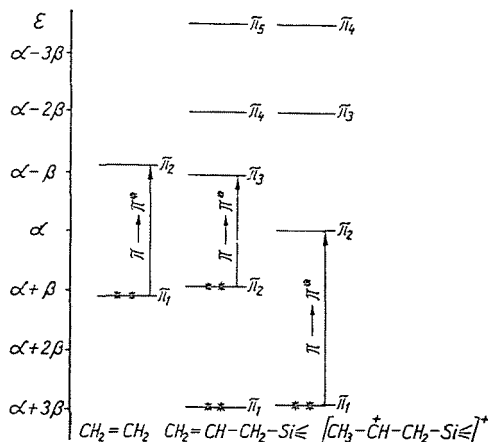


Abb. 7. Molekelbahnniveaus der Allyläthoxy-Silizium-Gruppe und des aus dieser stammenden Kations

Aus den Δm -Werten geht hervor, daß das Absorptionsmaximum des aus der Allylsilizium-Gruppe stammenden Kations nur im fernen Ultraviolettem wahrgenommen werden könnte. Weiterhin folgt aus den Berechnungen (wie auch aus Abb. 7 ersichtlich), daß die Allylsilizium-Gruppe im Vergleich zum Äthylen über einen starken bathochromen Effekt verfügen muß, ein Umstand, den auch die Erfahrung bestätigt. Wie bekannt ist das ultraviolette Absorptionsmaximum des Äthylens bei 165 nm, und das Trimethylallylsilan z. B. absorbiert bei 192 nm maximal.

Zusammenfassung

1. Um für die β -Zersetzung der Allyl-Gruppe eine kinetische Erklärung zu finden, wurden die UV-Absorptionsspektren der $(C_3H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ Verbindungen ($n = 1, 2, 3$) aufgenommen.

2. Es wurde festgestellt, daß sich die Elektronenwolke mit Zunahme der Zahl der Äthoxygruppen (Sauerstoffatome) allmählich nach dem Siliziumatom hin verschiebt, so daß das Coulombsche Integral ständig abnimmt. In Einklang damit erfährt die Lage des dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang entsprechenden UV-Absorptionsmaximums eine hypochrome Verschiebung, während gleichzeitig die Stärke der Si—C Bindung zunimmt.

3. Wir gelangten zu dem Schluß daß das zur Allylgruppe gehörige Kohlenstoffatom bei saurer Zersetzung ein Proton aufnimmt, so daß die Extinktion der Allylgruppe abnimmt.

Literatur

1. NAGY, J.—FERENCZI-GRESZ, S.—MIRONOW, W. F.: *Acta Chimica* 47, 189 (1966).
2. PETUCHOW, A. D.—MIRONOW, W. F.—TSCHEPNISCHEW, E. A.—PONOMARENKO, W. A.: *Sintez kremnijorganitscheskich monerow*, Isd. Akad. Nauk S. S. S. R. Moskau, 1961.
3. PETUCHOW, W. A.—MIRONOW, W. F.—SORIGIN, P. P.: *Isd. Akad. Nauk. S. S. S. R. Seria Chimitscheskaja*. 1964. Nr. 12. 2203.
4. NAGY, J.—BECKER-PÁLOSSY, K.: im Druck.
5. FRITZ, H. P.—KREITER, C. G.: *Journal of Organometallic Chemistry* 4, 313 (1965).
6. NAGY, J.—RÉFFY, J.—BECKER-PÁLOSSY, K.—BORBÉLY-KUSZMANN, A.: *Proceedings of the Conference on Some Aspects of Physical Chemistry*. Budapest, 1966. 535.
7. STREITWEISER, A.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*. New York—London, Wiley, 1961.
8. NAGY, J.: *Proceedings of the Conference on Some Aspects of Physical Chemistry*. Budapest, 1966. 513.

Dr. József NÁGY

Katalin BECKER-PÁLOSSY

József RÉFFY

} Budapest, XI. Gellért tér 4. Ungarn