

# ÜBER DAS $\sigma$ -BINDUNGSSYSTEM DER SILANE; NEUE KORRELATIONSMETHODE ZWISCHEN DEN BERECHNETEN PARTIELLEN LADUNGEN $q_H$ UND DEN CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN $^1H$ NMR

Von

M. T. VÁNDORFFY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest  
Eingegangen am 30. April, 1974

Vorgelegt von Ass. Prof. Dr. J. NAGY

Bei der Bestimmung der orbitalelektronegativitätsbasischen Bindungsparameter der quantenchemischen Methode von DEL RE [1, 2] war es notwendig, die Si—C- bzw. Si—H-Bindungsparameter zu ändern. Aus den Orbitalelektronegativitätswerten [3] ist es ersichtlich, daß im tetraedrischen Silanmolekül die partielle Ladung des Wasserstoffatoms einen positiven Wert hat.  $X_H = 2,21$ ;  $X_C(\text{tetetete}) = 2,48$ ;  $X_{Si}(\text{tetetete}) = 2,25$ . Wenn die Ladungsverteilung des Metanmoleküls nach SANDERSON [4] berechnet wird, ist die partielle Ladung des Wasserstoffatoms im Metan  $+0,012$  und im Silan  $+0,002$ . Diese Ladungsverteilung des Silanmoleküls wurde von uns als Grundlage genommen und die Bindungsparameter der quantenchemischen Del Re-Methode wurden modifiziert. Die neuen Parameterwerte sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I

Die Bindungsparameter der Del Re-schen Rechnungen

Bindung	$\delta_A^0$	$\delta_B^0$	$\gamma_{A[B]}$	$\gamma_{B[A]}$	$\epsilon_{AB}$
C—H	0,07	0	0,15	0,83	1,00
C—C	0,07	0,07	0,156	0,156	0,75
Si—C	0,01	0,07	0,1	-0,1	0,48
Si—H	0,01	0	0,1	0,87	0,5

Mit den ermittelten Parametern wurden die Ladungsverteilung und der Dipolmomentenwert der Verbindungen  $(CH_3)_xSiH_{(4-x)}$  (wobei  $x = 0, 1, 2, 3, 4$  ist),  $(C_2H_5)_4Si$  und  $(C_2H_5)SiH_3$  berechnet. Tab. II enthält die berechneten Werte der partiellen Ladungen, die Bindungspolaritäten, die Bezeichnungen dieser Verbindungen und die der einzelnen Atome der Methyl-, Äthyl-Silan-Verbindungen und einiger Alkane.

Aus den Werten in Tab. II ist ersichtlich, daß in der Reihe der Methyl-Silan-Verbindungen die partielle Ladung der sich mit dem Siliciumatom ver-

**Tabelle II**  
Die Ladungsverteilung der Silan- und Alkanverbindungen

		$q_{H(C^1)}$	$q_{H(C^2)}$	$q_{H(Si)}$	$q_{C^1}$	$q_{C^2}$	$q_{Si}$	$Q_{C^1C^2}$	$Q_{CSi}$
$SiH_4$	I.			0,002			-0,008		
$CH_3SiH_3$	2.	0,0091		0,0036	-0,1099		0,0716		-0,0825
$(CH_3)_2SiH_2$	3.	0,0090		0,0049	-0,0978		0,1319		-0,0708
$(CH_3)_3SiH$	4.	0,0089		0,0059	-0,0883		0,1791		-0,0617
$(CH_3)_4Si$	5.	0,0088			-0,0807		0,2171		-0,0543
$CH_3CH_2SiH_3$	6.	0,0120	0,0101	0,0038	-0,0511	-0,0978	0,0812	-0,0151	-0,0927
$(CH_3CH_2)_4Si$	7.	0,0119	0,0098		-0,0527	-0,0640	0,2456	-0,0170	-0,0614
$CH_4$	I.	0,0119			-0,0474				
$CH_3CH_3$	II.	0,0126			-0,0379				
$CH_3CH_2CH_3$	III.	0,0128	0,0132		-0,0349	-0,0334		0,0035	
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	IV.	0,0128	0,0134		-0,0343	-0,0309		0,0042	
$(CH_3)_3CH$	V.	0,0129	0,0137		-0,0325	-0,0322		0,0062	
c-Hexan	VI.		0,0136			-0,0271			
$(CH_3)_4C$	VII.	0,0130			-0,0307	-0,0333		0,0083	

bindenden Wasserstoffatome einen positiven Wert hat und die Änderungstendenz der aufgrund der Änderung der gemessenen chemischen Verschiebungen NMR  $\tau_H$  erwarteten Richtung entspricht. Die partielle Ladung der sich mit dem Siliciumatom verbindenden Wasserstoffatome ist — wie erwartet — kleiner als die partielle Ladung der sich mit dem Kohlenstoffatom verbindenden Wasserstoffatome der Alkane.

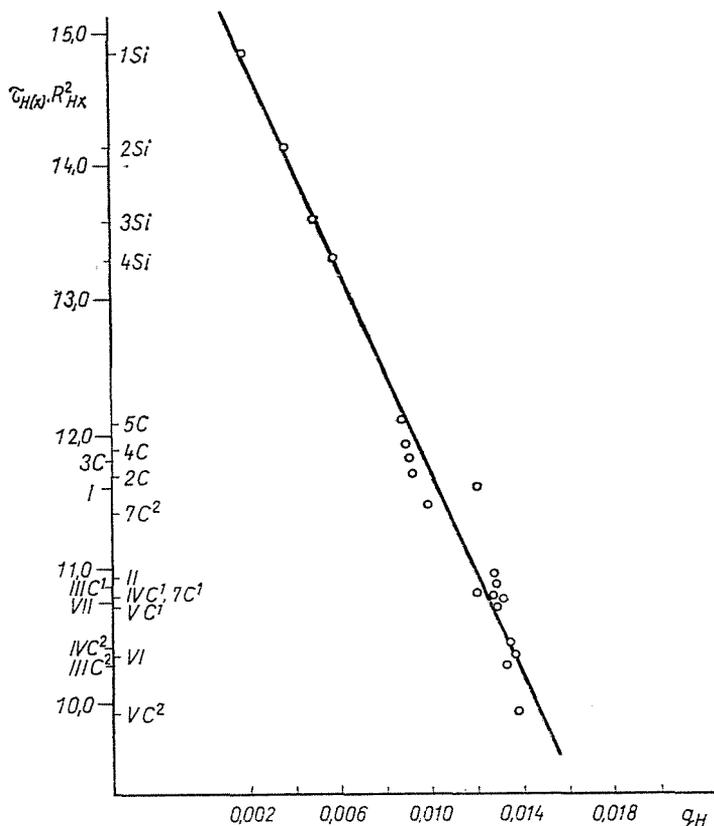


Abb. 1. Korrelation zwischen den berechneten  $q_{\text{H}}$ -Werten und den gemessenen  $^1\text{H}$  NMR-Signalen

Die Werte der chemischen Verschiebungen NMR  $\tau_{\text{H}}$  der sich mit dem Kohlenstoffatom verbindenden Wasserstoffatome liegen zwischen 8 und 10, dagegen sind diese Werte bei den sich mit dem Siliciumatom verbindenden Wasserstoffatomen zwischen 6 und 7. (Z. B.  $\tau_{\text{H}}(\text{CH}_4) = 9,77$  und  $\tau_{\text{H}}(\text{SiH}_4) = 6,80$  [5, 6].) Eben darum wurde noch keine solche Korrelation zwischen den  $q_{\text{H}}$ -Ladungen und den NMR  $\tau_{\text{H}}$ -Signalen gefunden, nach der die berechneten  $q_{\text{H}}$ -Werte sowohl der sich mit dem Siliciumatom verbindenden Wasserstoffatome wie auch der sich mit dem Kohlenstoffatom verbindenden Wasser-

stoffatome in Abhängigkeit von NMR  $\tau_{\text{H}}$ -Signalen eine einzige Gerade entlang angegeben werden könnten.

Dieses Problem wird nach einer neuen Korrelationsmethode gelöst. Wird statt der NMR  $\tau_{\text{H}}$ -Signale das Produkt aus den NMR  $\tau_{\text{H}}$ -Signalen und dem Quadrat der Bindungslängen  $R_{\text{HX}}^2$  genommen, findet man zwischen diesem Produkt und den berechneten partiellen  $q_{\text{H}}$ -Ladungen eine Korrelation, wo sich die berechneten  $q_{\text{H}}$ -Werte sowohl der sich mit dem Silicium wie auch der sich mit dem Kohlenstoff verbindenden Wasserstoffatome eine einzige Gerade entlang befinden.

Die neue  $q_{\text{H}} - \tau_{\text{H}} \cdot R_{\text{HX}}^2$  Korrelation ist in Abb. 1 dargestellt. Die zu den Rechnungen erforderlichen experimentellen chemischen Verschiebungen NMR  $\tau_{\text{H}}$  wurden den Arbeiten [5, 6, 7, 8], die Bindungsabstände der Si—H- bzw. der C—H-Bindungen den Arbeiten [8, 9, 10, 11] entnommen. Die  $q_{\text{H}}$ -Werte der Abb. 1 sowie die angewandten Bezeichnungen sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle III

Dipolmomentenwerte der Silanverbindungen

	Berechnet (D)	Gemessen (D)	$\Delta$
$(\text{CH}_3)\text{SiH}_3$	0,715	0,735 [12]	-0,020
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	0,703	0,75 [10]	-0,047
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	0,528	0,525 [13]	+0,003
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$	0,846	0,81 [14]	+0,036

In Tab. III sind die berechneten und experimentellen Werte des Dipolmoments der Methyl- und Äthyl-Silan-Verbindungen zusammengestellt. Aus den Werten in Tab. III ist ersichtlich, daß die berechneten Werte mit den experimentellen Werten gut übereinstimmen. Die Abweichungen sind unter  $\pm 0,05$ .

### Zusammenfassung

Es wurden die Si—C, Si—H Bindungsparameter der quantenchemischen Methode von Del Re unter der Berücksichtigung des Umstands modifiziert, daß nach den Orbitalelektro-negativitätswerten die partielle Ladung des Wasserstoffatoms im Silan  $+0,002$  ist.

Für die Korrelation zwischen den berechneten partiellen Ladungen und den  $^1\text{H}$  NMR-Signalen wird eine neue Korrelationsmethode ( $q_{\text{H}} - \tau_{\text{H}} R_{\text{HX}}^2$ ) empfohlen. Nach diesem Korrelationsverfahren befinden sich die berechneten  $q_{\text{H}}$ -Werte sowohl der sich mit dem Siliciumatom wie auch der sich mit dem Kohlenstoffatom verbindenden Wasserstoffatome der Silane und Alkane in Abhängigkeit von den  $^1\text{H}$  NMR-Signalen eine einzige Gerade entlang.

Die berechneten Dipolmomentenwerte stimmen mit den experimentellen Werten gut überein.

**Literatur**

1. G. DEL RE: J. Chem. Soc. 1958 4031–4040.
2. M. T. VÁNDORFFY, J. NAGY: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **18**, 263 (1974)
3. J. HINZE, H. H. JAFFÉ: J. Am. Chem. Soc. **84**, 540–546 (1962).
4. R. T. SANDERSON: Inorganic Chemistry. New York, Reinhold Publ. Co. 1967.
5. H. SUHR: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Berlin, Springer VI. 1965.
6. E. A. V. EBSWORTH, J. J. TURNER: Trans. Faraday Soc. **60**, 256–263 (1964).
7. H. SPIESECHE, W. G. SCHNEIDER: J. Chem. Phys. **35**, 722–730 (1961).
8. H. SCHMIDBAUR: Chem. Ber. **97**, 1639–1648 (1964).
9. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. London, The Chemical Society, 1958. M 174.
10. L. PIERCE: J. Chem. Phys. **34**, 498 (1961).
11. C. FLANAGAN, L. PIERCE: J. Chem. Phys. **38**, 2963–2969 (1963).
12. J. S. MUENTER, V. W. LAURIE: J. Chem. Phys. **45**, 855 (1966).
13. L. PIERCE, D. H. PETERSON: J. Chem. Phys. **33**, 907–913 (1960).
14. D. H. PETERSON, L. PIERCE: Spectrochim. Acta **16**, 1272 (1960).

Dr. Mária TÉSY-VÁNDORFFY, H-1521 Budapest