

NEUERE ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BINDUNGSSTRUKTUR DER ELEMENTE DER VIERTEN HAUPTGRUPPE. II

Von

J. NAGY, J. RÉFFY, A. BORBÉLY-KUSZMANN, K. BECKER-PÁLOSSY,
 S. FERENCZI-GRESZ und É. GERGŐ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

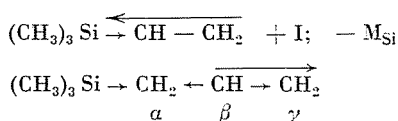
(Eingegangen am 25. Juni, 1968)

Die Verfasser beschäftigten sich nach MIRONOW und JEGOROV [1, 2] mit der Bindungsstruktur der Alkenyl-silane. Es wurde festgestellt, daß sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Homologen vom Typ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{—CH=CH}_2$ mit n nicht kontinuierlich ändern, sondern im Falle der Allyl-Gruppe ($n = 1$) ein Maximum aufweisen.

In Abb. 1 sind die Eigenschaften der einzelnen Glieder der Trimethylalkenyl-silanreihe als Funktion der Zahl der Methylgruppe verglichen.

Im ersten Bild sind die Dithiozyan-Additionsfähigkeit, im zweiten die Infrarotintensitätswerte der C=C-Bindung ($\nu = 1630\text{—}1649\text{ cm}^{-1}$), im dritten der Verlauf der Raman-Intensitätskurven der C=C-Bindung ($\nu = 1630\text{—}1649\text{ cm}^{-1}$) und im vierten das Dipolmoment zu sehen. Die Abbildungen zeigen auch die erwähnten Maxima der Allylverbindung.

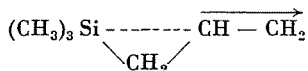
Diese experimentellen Ergebnisse stimmen mit der Tatsache gut überein, daß die Vinylgruppe ein delokalisiertes Elektronenpaar besitzt, welches sich auf das 3d Orbital des Siliziums koordiniert.



Bei der Vinylgruppe wird der +I Effekt des Siliziums durch einen —M Effekt geschwächt, wodurch auch das Dipolmoment kleiner wird und die Intensitätswerte der Raman und IR-Spektren eine abnehmende Tendenz zeigen.

Bei der Allyl-silan-Bindung dagegen tritt ein hyperkonjugativer Effekt des α -Kohlenstoffatoms auf, dessen Richtung mit dem +I Effekte des Siliziums zusammenfällt. Dies bringt eine entgegengesetzte Wirkung in den oben erwähnten physikalischen Eigenschaften mit sich.

Es gibt eine Möglichkeit zur Entstehung einer sog. »langen« Bindung zwischen Siliziumatom und Kohlenstoffatom in β Position, wegen der Überlappung der entsprechenden 3d und 2p Orbitale:



Mit den obigen Tatsachen stimmen die nach der anti-Markovnikovschen Regel verlaufende Halogenaddition des Vinylproduktes und die im Sinne dieser Regel verlaufende Halogenwasserstoffaddition des Allylproduktes überein.

Der Unterschied zwischen den Vinyl- und Allylverbindungen des Siliziums läßt sich auch mit Hilfe anderer experimenteller Angaben beweisen.

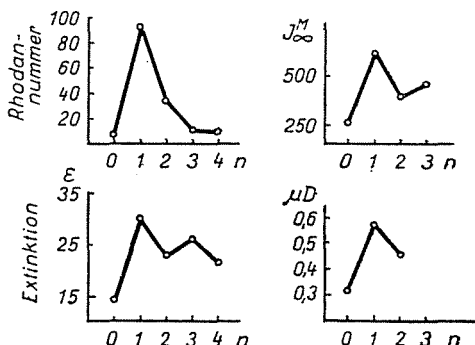
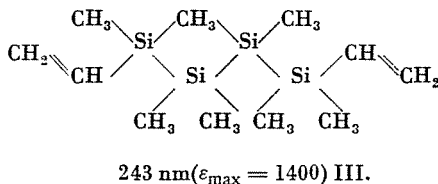
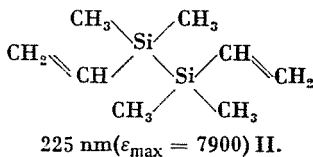
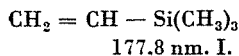


Abb. 1. 1. Änderung der Dithiozyan-Additionsfähigkeit; 2. der IR-Intensitätskurve der C=C Bindung; 3. der Raman-Intensitätskurve der C=C Bindung; 4. des Dipolmoments



Diese Formeln zeigen die Ultraviolette-Absorptions-maxima und die dazu gehörenden Extinktionswerte verschiedener Vinyl-Silizium-Verbindungen. Die erste Verbindung (I) enthält ein, die zweite (II) zwei und die dritte (III) vier Siliziumatome [3].

Die Angaben beweisen, daß Divinyl-tetramethyl-silan (II) und Divinyl-oktamethyl-tetrasilan(III) gegenüber dem Vinyl-trimethyl-silan einen großen

Bathochromeffect aufweisen. Das ist dadurch zu erklären, daß das π Elektronenpaar der Vinylgruppe mit dem Siliziumatom nicht nur eine $d\pi-p\pi$ -Bindung ergibt, sondern sich auch durch eine $d\pi-d\pi$ -Bindung über die σ -Bindungen verschiebt und so ein den Polyenen gleichendes konjugiertes π Elektronensystem entsteht.

Nach diesen qualitativen Ergebnissen wurden die Untersuchungen auch auf die Vinyl-, Phenyl- und Benzyl-Verbindungen der Elemente in der vierten Hauptgruppe ausgedehnt. Die Untersuchungen beruhen auf Dipolmomentenmessungen (nach ONSAGER und DEBYE) und auf Ergebnissen von Infrarot- und UV-spektrophotometrischen Messungen.

In Tabelle I [4] sind die Dipolmomentenwerte der Vinyl- und Allylverbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns, die Raman-Intensitätswerte der $-C=C-$ Bindung nach MIRONOW und TSCHUMAJEWSKI [5] und die von PETUHOW [6] bestimmten UV-Absorptionsmaxima dargestellt.

Tabelle I

Dipolmomentwerte der Vinyl- und Allylverbindungen von Silizium, Germanium und Zinn, Intensitätswerte der $-C=C-$ Bindung und UV-Absorptionsmaxima

	μD	Raman $\nu_{cm^{-1}}$ C = C	U.V. λ_{nm}
$(CH_3)_3C-CH=CH_2$	0,319	1648	177
$(CH_3)_3Si-CH=CH_2$	0,229	1595	177,8
$(CH_3)_3Ge-CH=CH_2$	0,319	1594	182,8
$(CH_3)_3Sn-CH=CH_2$	0,448	1581	186,7
$(CH_3)_3C-CH_2CH=CH_2$	0,297		183
$(CH_3)_3Si-CH_2CH=CH_2$	0,58	1633	192
$(CH_3)_3Si-CH_2CH_2-CH=CH_2$	0,46	1642	176

Es ist ersichtlich, daß bei den Vinylverbindungen die Raman-Intensitätswerte kleiner sind als beim Tertiärbuthyl-Aethylen. Das ist erklärbar, wenn man annimmt, daß die π Elektronenwolke der Vinylgruppe mit dem d Orbital der Elemente (Silizium, Germanium und Zinn) in Wechselwirkung tritt, d. h. daß die Bindungsordnung der Vinylgruppe abnimmt. Das Ultraviolett-Absorptionsmaximum liegt bei 165 nm und die Vinylprodukte der Elemente der IV. Hauptgruppe zeigen mit steigender Ordnungszahl einen zunehmenden bathochromen Effekt. Auf ähnliche Weise wurden die UV-Absorptionswerte und die Dipolmomente der Phenyl- und Benzylverbindungen der vierten Hauptgruppe bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen II und III zusammengefaßt.

Tabelle II

UV-Absorptionsmaxima und Dipolmomentwerte der $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Verbindungen
(E = C, Si, Ge, Sn)

M	λ (p-Band) nm	ν^* _{cm-1}	ϵ	λ (z-Band) nm	ν^* _{cm-1}	ϵ	μD
C	208,4	47 970	8 500	257,6	38 821	198	0,43
Si	211	47 393	10 600	264	37 879	300	0,25
Ge	206	48 543	9 200	258,4	38 700	198	0,38
Sn	209	47 847	12 400	252	39 683	600	0,51
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{-Si}$	211	47 393	45 000	264,6	37 794	1800	0,00

Tabelle III

UV-Absorptionsmaxima und Dipolmomentwerte der $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Verbindungen
(E = C, Si, Ge, Sn)

M	λ (p-Band) nm	ν^*	ϵ	λ (z-Band) nm	ν^*	ϵ	μD
C	211	37 393	4630	259,4	38 551	164	0,46
Si	221	45 249	8690	267,4	37 397	430	0,63
Ge	225	44 444	7200	269,4	37 123	339	0,64
Sn	236	42 373	5520	272,8	36 657	494	0,91

In Tabelle II sind die experimentellen Angaben der Trimethyl-phenyl-Verbindungen dargestellt (wobei das Zentralatom Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn sein kann). Es ist ersichtlich, daß das Maximum der Wellenlängen der Absorptionsspitzen bei Trimethyl-phenyl-silizium liegt, und daß das Dipolmoment auch bei diesem Produkt ein Minimum aufweist. Es ist besonders interessant, daß das Dipolmoment des Kohlenstoffderivates größer ist als das der Germaniumverbindung. In Tabelle III sind die Angaben der Trimethyl-benzyl-Verbindungen dargestellt, wo M ein Kohlenstoff-, Germanium oder Zinnatom sein kann. Die Werte in dieser Tabelle sind steigend.

Die Veränderung der Bindungsstruktur dieser Produkte ist in Abb. 2 gezeigt, wo die Dipolmomentenwerte dieser Produkte verglichen sind.

Es ist zu beobachten, daß das Minimum des Dipolmoments bei den Vinyl- und Phenyl-Siliziumverbindungen liegt.

Das Dipolmoment von Benzyl- und Allylverbindungen wird vom Kohlenstoff auf Silizium zu größer, bei Silizium und Germaniumverbindungen ist es fast gleich, weil die Elektronegativität beider Atome fast gleichwertig ist.

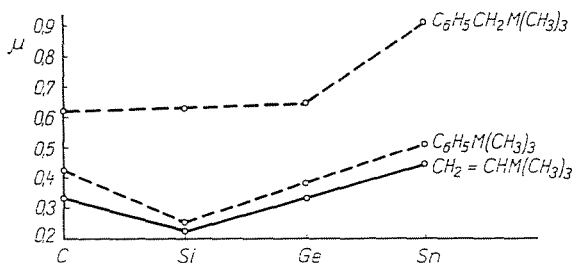
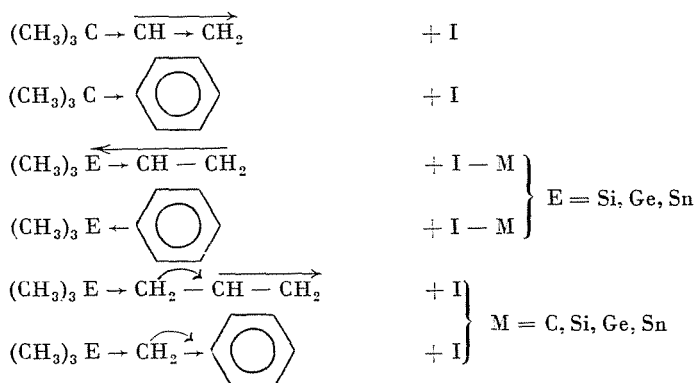


Abb. 2. Dipolmomentenveränderungen der Vinyl-, Phenyl- und Allyl-Verbindungen der Elemente der vierten Hauptgruppe

Diese experimentellen Ergebnisse können aber durch folgende Vorstellung der Bindungsstruktur einheitlich erklärt werden:



Das Tertiär-butyl-äthylen hat ein verhältnismäßig großes Dipolmoment, weil das Kohlenstoffatom nur über einen +I Effekt verfügt. Bei den analogen Verbindungen der anderen IV/1 Elemente liegt neben dem zunehmenden +I Effekt eine —M Wirkung vor. Der —M Effekt läßt sich dadurch erklären, daß das α Kohlenstoffatom der Vinylgruppe und die $p\pi$ Orbitale der Allylgruppe mit dem d Orbital des M atoms eine dative π Bindung ergeben. Die Verschiebung der π Elektronenwolke gegen das M Atom ist nicht groß, aber von besonderer Bedeutung, wie es durch quantenchemische Berechnungen bewiesen wurde.

Bei den Vinyl- und Phenylverbindungen ist zu sehen, daß der +I Effekt vom Silizium zum Zinn zunimmt, während sich der —M Effekt vermindert, deshalb haben die Werte der Dipolmomente eine steigende Tendenz.

Wegen der Methylene-Brücke kann aber bei den Allyl- und Benzylprodukten keine ähnliche Konjugation auftreten. In diesem Falle zeigen die Atome der vierten Hauptgruppe einen +I Effekt, und dazu kommt noch — von dem Siliziumatom beginnend — der gegenseitige Hyperkonjugationseffekt der Methylengruppe.

Ist der Hyperkonjugationseffekt gegenüber der Vinyl- und Phenylgruppe größer, so verschiebt sich die π Elektronenwolke bei den Allylverbindungen gegen das γ Kohlenstoffatom und bei den Benzylderivaten gegen die Phenylgruppe. Bei den Allyl- und Benzylderivaten vergrößert sich so mit zunehmenden

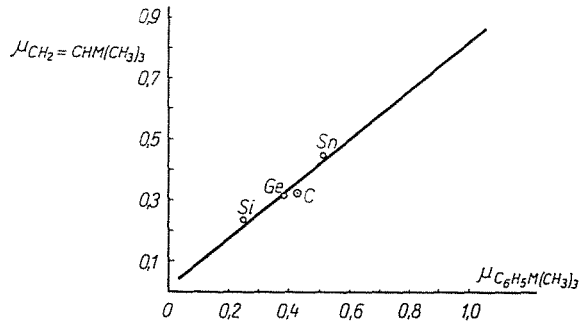


Abb. 3. Korrelation zwischen den Dipolmomenten der Phenyl- und Vinylderivate

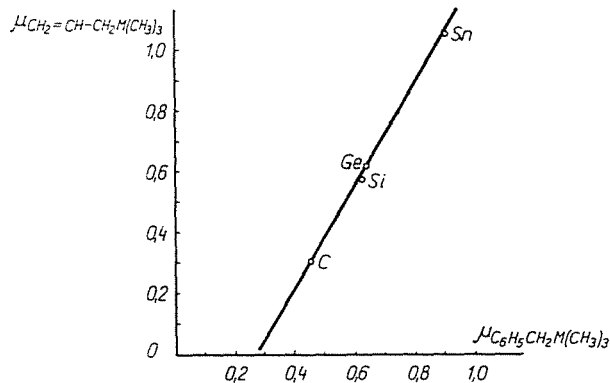


Abb. 4. Korrelation zwischen den Dipolmomenten der Allyl- und Benzylderivate

dem $+I$ Effekt des M Atoms auch das Dipolmoment. Deswegen zeigt auch das Ultraviolett-Absorptionsmaximum eine starke bathochrome Verschiebung.

Es ist zu bemerken, daß es nach Untersuchungen von KARAPETJANS möglich ist, einen linearen Korrelationszusammenhang zwischen den Dipolmomenten der Vinyl- bzw. Phenylderivate festzustellen, wie das in Abb. 3 dargestellt ist.

Auf der Abszisse stehen die Dipolmomente der Phenyl-, auf der Ordinate die der Vinylderivate. Silizium, Germanium und Zinn liegen in einer Geraden, der Kohlenstoff liegt aber etwas außerhalb derselben.

Im Falle von Allyl- und Benzylderivaten liegen die Dipolmomentenwerte aller vier Verbindungen in einer Geraden, was bei allen auf nur einen primären induktiven Effekt deutet.

Zusammenfassung

Ein $d\pi-p\pi$ -Bindungscharakter entsteht in den Vinylderivaten der Elemente der vierten Hauptgruppe vom Silizium an, durch eine Wechselwirkung zwischen der Elektronenwolke der Doppelbindung und den leeren nd Atombahnen des Siliziums, Germaniums und Zinns. Ähnliche konjugierte Systeme entstehen auch im Falle von Phenylderivaten. Die Methylengruppe erzeugt bei Allyl- und Benzylverbindungen einen gegenseitigen Hyperkonjugationseffekt, welcher in Richtung der Vinyl- bzw. Phenylgruppe größer wird. Diese Effekte wurden durch UV-Spektren und Dipolmomentwerte der gemessenen Verbindungen unterstützt.

Literatur

1. NAGY, J.—GRESZ, S. F.—MIRONOW, V. F.: Zeitschrift f. Anorg. u. Allg. Chemie. Bd. 347, 191 (1966)
2. NAGY, J.—GRESZ, S. F.—MIRONOW, V. F.: Acta Chimica Acad. Sci. Hung. 45, 190 (1966).
3. ARMSTRONG, D. R.—PERKINS, P. G.: Teoret. Chim. Acta 5, 69 (1966).
4. NAGY, J.: Wissenschaftliches Kolloquium. Budapest Bd. II. 199—233.
5. MIRONOW, V. F.—TSCHUMAJEWSKI(Миронов, В. Ф. — Щумаевский): Dokl. Akad. Nauk. USSR. 146, 1117 (1962).
6. ПЕТУХОВ, В. А.—МИРОНОВ, В. Ф.—СОРИГИН, П. П. (Петухов, В. А., Миронов, В. Ф., Соригин, П. П.): Izv. Akad. Nauk. USSR. OZhN. 2203 (1964)

Dr. József NAGY

Dr. József RÉFFY

Dr. Anna BORBÉLY-KUSZMANN

Dr. Katalin BECKER-PÁLOSSY

Sarolta FERENCZI-GRESZ

Éva GERGŐ

Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn