

Hans Bock und Hartmuth Alt

d-Orbitaleffekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen, XVI¹⁾

Si \leftarrow O-Wechselwirkungen in Siloxynaphthalinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Oktober 1968)

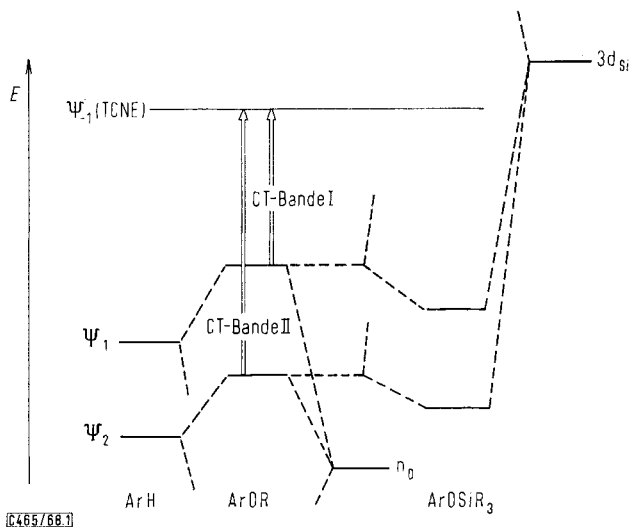
Die Tetracyanäthylen-Komplexe von 1- und 2-Siloxy-naphthalinen weisen größere Charge Transfer-Anregungsenergien auf als die entsprechender Methoxy-Derivate. HMO-Modelle, die ($d_{Si} \leftarrow n_O$)-Wechselwirkungen berücksichtigen, führen zu einer vorzüglichen Korrelation zwischen den berechneten Eigenwert-Koeffizienten der obersten besetzten Molekülorbitale und den gemessenen CT-Bandenmaxima. Halbstufen-Reduktionspotentiale stützen die Annahme von ($Si \leftarrow O$)- π -Bindungsanteilen in den Siloxy-naphthalinen.

Silyl- und Alkyl-Substituenten bewirken in vergleichbaren Sauerstoff-Verbindungen ungewöhnlich große Eigenschaftsunterschiede²⁾: So ist in Disiloxan $H_3Si-O-SiH_3$ der Bindungswinkel ($\sphericalangle Si-O-Si = 144.1^\circ$) gegenüber dem in Dimethyläther ($\sphericalangle C-O-C = 111.8^\circ$) stark aufgeweitet³⁾. Siloxane und Alkoxyasilane sind schwächere Basen⁴⁾, Silanole stärkere Säuren⁵⁾ als ihre Kohlenstoff-Analoga. Diese Befunde werden — wie auch NMR-^{6, 7)}, IR-²⁾ und UV-Daten⁸⁾ — mit ($d_{Si} \leftarrow n_O$)-Wechselwirkungen zwischen unbesetzten Silicium-3d-Atomorbitalen und den freien Elektronenpaaren des benachbarten Sauerstoffs interpretiert. Eindeutigere Aussagen sind dann möglich, wenn sich die bei ($Si \leftarrow O$)- π -Bindungsanteilen zu fordernde Absenkung der obersten besetzten Molekülorbitale direkt messen läßt. Neben Vakuum-UV-Absorptionen⁹⁾ eignen sich hierzu die Charge Transfer-Anregungsenergien der Tetracyanäthylen-Komplexe von Siloxy- und Alkoxy-Aromaten¹⁰⁾.

Das zugrundeliegende Meßprinzip sei zunächst an einem qualitativen MO-Schema (Abbild. 1) erläutert: Der Substituent OR mit dem freien Elektronenpaar n_O hebt

- 1) XV. Mitteil.: H. Bock, H. Alt und H. Seidl, J. Amer. chem. Soc. **91**, 355 (1969).
- 2) F. G. A. Stone und G. Seyferth, J. inorg. nuclear Chem. **1**, 112 (1955); H. Bürger, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 1 (1967).
- 3) A. Almennigen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg und M. Traetteberg, Acta chem. scand. **17**, 2455 (1963); Daten des Dimethyläthers vgl. L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, The Chemical Society 1965.
- 4) R. West, L. S. Whatley und K. J. Lake, J. Amer. chem. Soc. **83**, 761 (1961).
- 5) R. West, R. H. Baney und D. L. Powell, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6269 (1960); R. West und R. H. Baney, J. inorg. nuclear Chem. **7**, 297 (1958).
- 6) G. Engelhardt, J. organomet. Chem. **8**, P 27 (1967).
- 7) H. A. Brune und D. Schulte, Chem. Ber. **100**, 3438 (1967).
- 8) J. Nagy und P. Hencsei, J. organomet. Chem. **9**, 57 (1967).
- 9) S. Bell und A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **62**, 3005 (1966).
- 10) H. Bock und H. Alt, J. organomet. Chem. **13**, 103 (1968), sowie Chem. Commun. **1967**, 1299.

diejenigen besetzten Molekülorbitale Ψ_J des aromatischen π -Elektronensystems ArH an, die über dem Energieniveau n_O liegen und keine Knotenebene am Substitutionszentrum aufweisen. Hierdurch werden die Charge Transfer(CT)-Banden I und II des Tetracyanäthylen/Aromaten-Komplexes TCNE/ArH, die den Elektronenübergängen aus den obersten besetzten Donator-Molekülorbitalen Ψ_J ($J = 1, 2 \dots$) in das unterste unbesetzte Akzeptor-Molekülorbital Ψ_{-1}^{TCNE} zuzuordnen sind, langwellig verschoben. Ersetzt man den Alkylrest R am Sauerstoffatom durch eine R_3Si -Gruppe, so senkt eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem unbesetzten Silicium-Atomorbital $3d_{Si}$ die obersten besetzten Molekülorbitale des Siloxy-Aromaten $ArOSiR_3$ ab, und die CT-Banden I und II werden kurzwellig verschoben.



Abbild. 1. Qualitatives MO-Schema für Tetracyanäthylen(TCNE)-Komplexe von Siloxy- und Alkoxy-Aromaten

Für die vorstehend erläuterten CT-Messungen sind Naphthalin-Derivate besonders gut geeignet, da sich wegen der fehlenden Entartung die relativen Energien der drei obersten besetzten Molekülorbitale erfassen lassen und durch 1- oder 2-Substitution die einzelnen Energieniveaus verschieden beeinflusst werden. Zusätzlich sollte die im Gegensatz zu Benzolderivaten bei Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen mögliche polarographische Reduktion über $(d_{Si} \leftarrow n_O)$ -Wechselwirkungen im untersten unbesetzten Molekülorbital Aufschluß geben.

A. HMO-Schemata von Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen

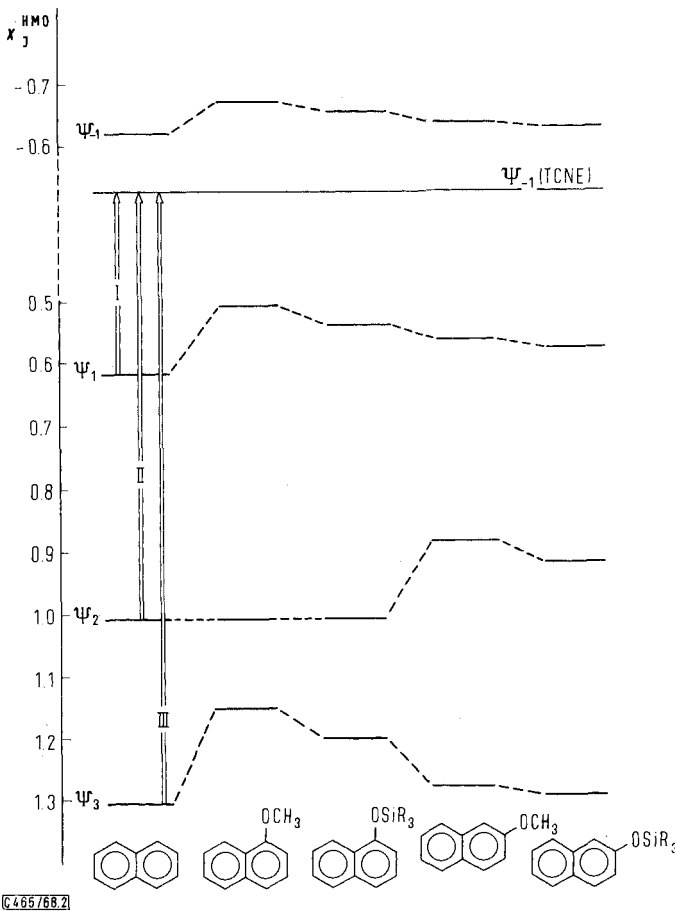
Eine Diskussion der CT-Bandenmaxima und der Halbstufen-Reduktionspotentiale von Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen erfolgt vorteilhaft anhand der HMO-Energie-niveau-Schemata der inneren Molekülorbitale, die sich bereits in vorangegangenen Untersuchungen^{10,11)} zur Interpretation von Meßergebnissen als gut geeignet erwie-

11) J. Kroner und H. Bock, Theoretica chim. Acta, 12, 214 (1968).

sen. Für die Naphthalin-Derivate wurde der folgende, an Benzol- und Biphenyl-äthern geeichte Parametersatz¹⁰⁾ verwendet:

$$\begin{array}{ll} h_{\text{O}} = 1.6 & k_{\text{C}-\text{O}} = 0.8 \\ h_{\text{Si}} = -1.5 & k_{\text{O}-\text{Si}} = 0.9 \end{array} \quad (1)$$

Mit den berechneten Eigenwert-Koeffizienten x_j^{HMO} der drei obersten besetzten Molekülorbitale Ψ_1 , Ψ_2 und Ψ_3 (Tab. 1) sowie des untersten unbesetzten Molekülorbitals Ψ_{-1} ergeben sich die HMO-Eigenwert-Schemata (Abbild. 2), aus denen die Zuordnung der einzelnen CT-Übergänge zu entnehmen ist.



Abbild. 2. HMO-Eigenwert-Schemata der inneren Molekülorbitale von Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen mit der Zuordnung der CT-Übergänge I, II und III ihrer TCNE-Komplexe

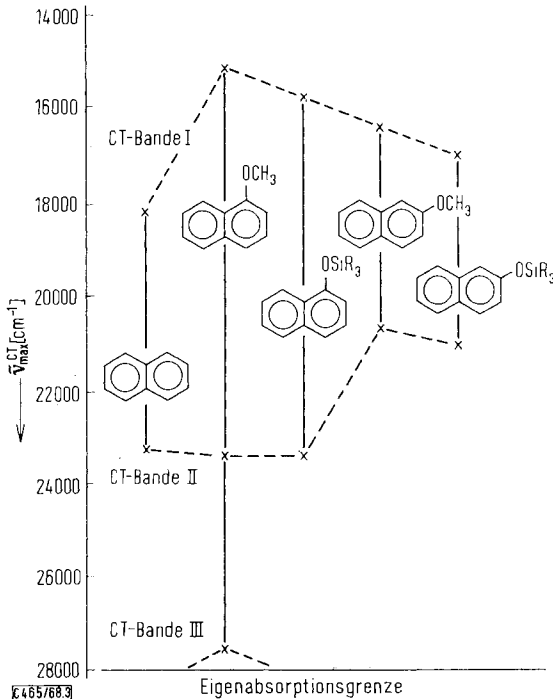
Eine Störung des Naphthalin- π -Systems durch eine Methoxy-Gruppe in 1-Stellung hebt bei Konstanz des Molekülorbitals Ψ_2 (vgl. (2); $c_{21} = 0$) die Molekülorbitale Ψ_1 und Ψ_3 an, wodurch die CT-Banden I und III bathochrom verschoben werden. Bei

Austausch der Methyl- gegen eine Silyl-Gruppe tritt eine zusätzliche, stabilisierende ($d_{Si} \leftarrow n_O$)-Wechselwirkung auf, welche die CT-Anregungsenergien I und III vergrößert, die CT-Anregungsenergie II dagegen unverändert läßt. 2-Alkoxy-Substitution erhöht auch die Energie des Molekülorbitals Ψ'_2 und verschiebt daher alle in Abbild. 2 eingetragenen CT-Banden langwellig. Im 2-Siloxy-Derivat senkt die π -Akzeptorfunktion der leeren $3d_{Si}$ -Atomorbitale die obersten besetzten Molekülorbitale ab und sollte demnach zu einer hypsochromen Verschiebung aller CT-Banden Anlaß geben.

Auch die Energie des untersten unbesetzten Molekülorbitals Ψ'_{-1} des Naphthalin- π -Systems wird durch Alkoxy-Gruppen stärker erhöht als durch Siloxy-Gruppen. Für die Siloxy-naphthaline sind daher positivere Halbstufen-Reduktionspotentiale zu erwarten als für die entsprechenden Alkoxy-Verbindungen.

B. CT-Bandenmaxima der TCNE-Komplexe

Die nach den HMO-Modellen zu erwartenden unterschiedlichen Effekte von $(CH_3)_3SiO$ - und CH_3O -Substituenten auf die CT-Absorptionen des TCNE/Naphthalin-Komplexes sind bereits an den Farbunterschieden der Methylenchlorid-Lösungen zu erkennen: So ist die Lösung des 1-Methoxy-naphthalin-Komplexes grün, die des 1-Trimethylsiloxy-naphthalin-Komplexes dagegen blau. Die CT-Bandenmaxima der bei 20° aufgenommenen Elektronenspektren sind in Abbild. 3 verglichen, ihre Zahlenwerte $\tilde{\nu}_{max}^{CT}$ sowie die zugehörigen HMO-Eigenwert-Koeffizienten x_j^{HMO} der Donator-Molekülorbitale sind in Tab. 1 angegeben.



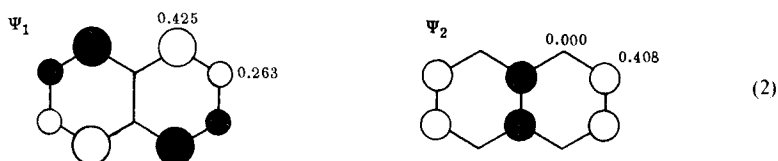
Abbild. 3. CT-Bandenmaxima der TCNE-Komplexe von Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen

Tab. 1. CT-Bandenmaxima $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT}}$ [cm⁻¹] und zugehörige HMO-Eigenwert-Koeffizienten x_j^{HMO} von Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen

Verbindung	CT-Bande I		CT-Bande II		CT-Bande III	
	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT}}$ [cm ⁻¹]	x_j^{HMO}	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT}}$ [cm ⁻¹]	x_j^{HMO}	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT}}$ [cm ⁻¹]	x_j^{HMO}
Naphthalin	18200	0.618	23300	1.000	—	1.303
1-Methoxy-naphthalin	15150	0.512	23450	1.000	27550	1.149
1-Trimethylsiloxy-naphthalin	15850	0.538	23400	1.000	≥ 28100	1.189
2-Methoxy-naphthalin	16400	0.564	20700	0.872	—	1.268
2-Trimethylsiloxy-naphthalin	17000	0.580	21050	0.903	—	1.279

Ein Vergleich der Abbildungen 2 und 3 zeigt, daß das verwendete Einelektronen-Modell die unterschiedlichen CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe von Methoxy- und Trimethylsiloxy-naphthalinen korrekt wiedergibt:

1. Die CT-Bande I liegt in 1-Methoxy-naphthalin längerwellig als in 2-Methoxy-naphthalin. Dies ist auch nach Störungsrechnungen ($\Delta x_j \sim c_{2j\mu}$) ausgehend vom Naphthalin-Molekülorbital Ψ_1 wegen $c_{11} > c_{12}$ zu erwarten.



Austausch der Methyl- gegen Trimethylsilylgruppen verschiebt sowohl bei 1- als auch bei 2-substituierten Naphthalinen die CT-Bande I kurzwellig, da der größere induktive Effekt $+I_{\text{SiR}_3} > +I_{\text{CR}_3}$ ¹²⁾ durch die ($d_{\text{Si}} \leftarrow n_{\text{O}}$)-Wechselwirkung überkompensiert wird.

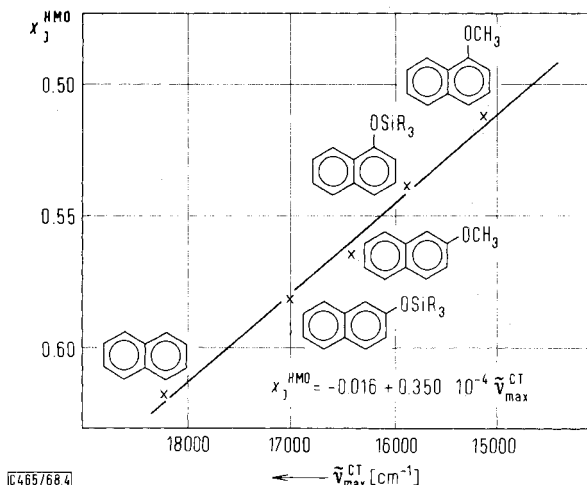
2. Die CT-Bande II bleibt bei Substitution in 1-Stellung unverändert, da das Naphthalin-Molekülorbital Ψ_2 (2) eine Knotenebene durch das Substitutionszentrum ($c_{21} = 0$) aufweist. Dieser Befund zeigt zudem, daß andere Einflüsse auf die CT-Anregungsenergien — insbesondere unterschiedliche Gleichgewichtsabstände Donator/Akzeptor — ausgeschlossen werden können. Substitution in 2-Stellung ($c_{22} = 0.408$) verschiebt dagegen die CT-Bande II erwartungsgemäß langwellig, wobei infolge der ($d_{\text{Si}} \leftarrow n_{\text{O}}$)-Wechselwirkung der Komplex des Trimethylsiloxy-Derivates wiederum kurzwelliger absorbiert.

3. Die CT-Bande III ist bei Naphthalin nicht meßbar, da sie in den Bereich der intensiveren Eigenabsorption des Aromaten fällt. Bei Anhebung des Molekülorbitals Ψ_3 durch eine 1-Methoxy-Gruppe erscheint sie dagegen außerhalb der in Abbild. 3

¹²⁾ H. Bock und H. Alt, Angew. Chem. **79**, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 943 (1967).

eingetragenen Eigenabsorptions-Grenze (Tab. 1). Ein (Si \leftarrow O)- π -Bindungsanteil sollte demgegenüber nach dem HMO-Eigenwertschema (Abbild. 2) die CT-Bande III hypsochrom verschieben. Übereinstimmend damit ist im Elektronenspektrum des TCNE-Komplexes von 1-Trimethylsiloxy-naphthalin nur noch der langwellige Anstieg der CT-Bande III erkennbar; das CT-Bandenmaximum kann aus der sichtbaren Bandenform zu $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT III}} \geq 28100 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden. Bei Substitution in 2-Stellung liegen die CT-Banden III – wie nach den größeren x_j^{HMO} -Werten (Tab. 1) zu erwarten – völlig im Eigenabsorptions-Bereich.

Die Annahme einer starken (Si \leftarrow O)- π -Wechselwirkung, die den HMO-Berechnungen zugrundeliegt, wird durch die vorzügliche Korrelation der längstwelligsten CT-Bandenmaxima I mit den berechneten HMO-Eigenwert-Koeffizienten x_1^{HMO} der obersten besetzten Molekülorbitale gestützt (Abbild. 4).



Abbild. 4. Korrelation $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT I}}/x_1^{\text{HMO}}$ für die CT-Banden I der TCNE-Komplexe von Siloxy- und Alkoxy-naphthalinen



Die Steigung der Regressionsgeraden $x_1^{\text{HMO}} = a + b \tilde{\nu}_{\max}^{\text{CT I}}$ der Abbild. 4 stimmt mit der für Phenyl- und Biphenyl-Äther¹⁰⁾ berechneten ($b = 0.379$) gut überein, und bestätigt insbesondere den hohen Wert des in die HMO-Rechnungen eingesetzten Parameters $k_{\ddot{\text{O}}-\text{Si}}$ (1) und damit des Resonanzintegrals $\beta_{\ddot{\text{O}}-\text{Si}} = k_{\ddot{\text{O}}-\text{Si}} \beta_0$.

C. Halbstufen-Reduktionspotentiale

Siloxy- und Alkoxy-naphthaline lassen sich wie Naphthalin und seine Alkyl-derivate¹³⁾ polarographisch reduzieren. Die Halbstufen-Reduktionspotentiale, bei 22.5° in 0.2 molaren Lösungen von Tetrabutylammoniumjodid in Dimethylformamid gegen die Quecksilber-Referenzelektrode bestimmt, sind in Tab. 2 zusammen mit den Vergleichswerten für Methyl- und Trimethylsilylmethyl-naphthaline aufgeführt.

¹³⁾ A. Streitwieser und I. Schwager, J. physic. Chem. 66, 2316 (1962).

Tab. 2. Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red}}$ [V] von Siloxy-, Alkoxy- und Alkyl-naphthalinen

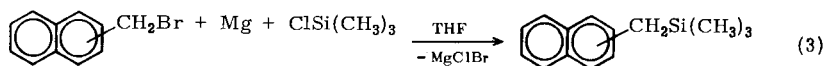
X	OCH ₃	OSi(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₂ Si(CH ₃) ₃
	-2.01	-1.95	-1.96	-2.02
	-1.97	-1.92	-1.99	-2.03

Die Differenzen in den Halbstufen-Reduktionspotentialen $E_{1/2}^{\text{Red}}$ der Siloxy- und Alkoxy-naphthaline sind nur gering. Die HMO-Rechnungen (Abbild. 2) liefern für die untersten unbesetzten Molekülorbitale Ψ_{-1} dieser Verbindungen ebenfalls die geringen Unterschiede von 0.015 und 0.005 β -Einheiten, die damit nur $1/2$ bis $1/3$ der Differenzen in den obersten besetzten Molekülorbitalen Ψ_1 betragen. Allgemein sollten die Siloxy-Derivate jeweils leichter reduzierbar sein, wenn die ($d_{\text{Si}} \leftarrow n_{\text{O}}$)-Wechselwirkung den induktiven $+I_{\text{SiR}_3}$ -Effekt übertrifft. Der $+I_{\text{SiR}_3}$ -Effekt auf das Naphthalin- π -System kann einem Vergleich der Halbstufen-Reduktionspotentiale von Methyl- und Trimethylsilylmethyl-naphthalinen (Tab. 2) entnommen werden, da die CH_2 -Gruppe eine π -Akzeptorwirkung des Siliciums auf das Naphthalin- π -System verhindert: Die R_3SiCH_2 -Derivate sind daher schwerer reduzierbar als die entsprechenden Methylverbindungen. Ein entgegengesetzter Substituenteneffekt der R_3Si -Gruppe wird bei den Naphthyläthern beobachtet: Die Halbstufen-Reduktionspotentiale der Siloxy-Derivate sind positiver als die der entsprechenden Methoxy-Verbindungen. Damit bestätigen auch die polarographischen Meßergebnisse eine ($\text{Si} \leftarrow \text{O}$)- π -Wechselwirkung in Siloxy-naphthalinen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die *Trimethylsiloxy-naphthaline* werden durch Umsetzung von α - oder β -Naphthol mit einem Überschuß von *Trimethylchlorsilan*/Pyridin in siedendem Toluol dargestellt¹⁴⁾, die *Methoxynaphthaline* nach Literaturvorschriften¹⁵⁾. *Trimethylsilylmethyl-naphthaline* lassen sich vorteilhaft durch „in situ Grignard-Reaktion“¹⁶⁾ der entsprechenden Brommethyl-Verbindungen in 80–90% Ausbeute gewinnen:



Die analytischen Daten enthält Tab. 3.

¹⁴⁾ S. H. Langer, S. Connell und I. Wender, J. org. Chemistry **23**, 50 (1958).

¹⁵⁾ L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. **244**, 72 (1888).

¹⁶⁾ R. L. Merker und M. J. Scott, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2243 (1963).

Tab. 3. Analytische Daten der Trimethylsiloxy-, Methoxy- und Trimethylsilylmethylnaphthaline

-naphthalin	Sdp./Torr (Schmp.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			C	H
1-Trimethylsiloxy-	90°/3 · 10 ⁻³	C ₁₃ H ₁₆ OSi (216.4)	Ber. 72.17 Gef. 72.41	7.45 7.35
1-Trimethylsilylmethyl-	143°/11	C ₁₄ H ₁₈ Si (214.4)	Ber. 78.45 Gef. 78.21	8.46 8.68
1-Methoxy-	135°/12	C ₁₁ H ₁₀ O (158.2)	Ber. 83.51 Gef. 83.57	6.37 6.43
2-Trimethylsiloxy-	85°/0.45	C ₁₃ H ₁₆ OSi (216.4)	Ber. 72.17 Gef. 72.46	7.45 7.52
2-Trimethylsilylmethyl-	(61°)	C ₁₄ H ₁₈ Si (214.4)	Ber. 78.45 Gef. 78.54	8.46 8.46
2-Methoxy-	(72°)	C ₁₁ H ₁₀ O (158.2)	Ber. 83.51 Gef. 83.50	6.37 6.29

Die CT-Spektren wurden in Merck Uvasol Methylenchlorid mit einem Cary N 14 Spektralphotometer aufgenommen. Tetracyanäthylen wurde durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt. Die Halbstufen-Reduktionspotentiale wurden mit einem Metrohm Polarecord E 261 R in spektralreinem Dimethylformamid (Fisher) bestimmt. Für die HMO-Rechnungen stand ein Telefunken-Rechner TR 4 des Leibniz-Rechenzentrums, München, zur Verfügung.

[465/68]