

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 2

S. 411 – 804

Über einige Verbindungen gemischter Siliciumhalogenide mit Pyridin

Karl Hensen* und Hans Bernhard Wagner

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Abt. Niederursel,
D-6000 Frankfurt/M.-Niederursel, Krautgartenweg

Eingegangen am 13. Februar 1975

Die Darstellung der Additionsverbindungen $\text{SiCl}_3\text{F} \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiCl}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiClF}_3 \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiBr}_3\text{F} \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiBr}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{Py}$ und $\text{SiBrF}_3 \cdot 3\text{Py}$ wird beschrieben und das Auftreten anomaler Donor-Akzeptorverhältnisse im Rahmen des Modells der harten und weichen Säuren und Basen diskutiert.

Some Compounds of Mixed Silicon Halides with Pyridine

The following pyridine addition compounds were prepared: $\text{SiCl}_3\text{F} \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiCl}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiClF}_3 \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiBr}_3\text{F} \cdot 2\text{Py}$, $\text{SiBr}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{Py}$, and $\text{SiBrF}_3 \cdot 3\text{Py}$. Anomalous donor acceptor ratios are discussed applying *Pearson's* concept of hard and soft acids and bases.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Komplexen zwischen Hauptgruppenelementhalogeniden und Pyridin wurden die bisher nicht beschriebenen Addukte 1–6, farblose, hydrolyseempfindliche, fein kristallin anfallende Verbindungen ohne einheitlichen Schmelzpunkt, dargestellt:



Besonders auffällig und bemerkenswert ist das Auftreten von 1:3-Addukten in $\text{SiBr}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{Py}$ und $\text{SiBrF}_3 \cdot 3\text{Py}$, obwohl die Siliciumhalogenide SiF_4 und SiBr_4 nur 1:2-Addukte bilden. Ein ähnliches Verhalten war schon früher bei den Siliciumjodid-Chem. Ber. 109, 411–414 (1976)

chloriden beobachtet worden. Dort fand man in der Reihenfolge $\text{SiJ}_4 \cdot 4 \text{Py}$, $\text{SiJ}_2\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{Py}$, $\text{SiJCl}_3 \cdot 3 \text{Py}$ und $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$ ^{1,2)} ebenfalls wechselnde Donor-Akzeptor-Verhältnisse.

Für die Pyridinaddukte der Siliciumbromidfluoride ergibt sich entsprechend die Folge $\text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{Py}$, $\text{SiBr}_3\text{F} \cdot 2 \text{Py}$, $\text{SiBr}_2\text{F}_2 \cdot 3 \text{Py}$, $\text{SiBrF}_3 \cdot 3 \text{Py}$ und $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{Py}$.

Eine Deutung dieses überraschenden Verhaltens kann mit Hilfe der *Pearsonschen* Vorstellungen^{3,4)} der harten und weichen Säuren und Basen gegeben werden. Danach ist Silicium ein sehr harter Akzeptor, denn Halogenliganden zeigen gegenüber diesem Element, wie man aus thermodynamischen Daten weiß, in der Bindungsstärke die Reihenfolge $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$. Pyridin gilt als harter Donor. Harte Donoren zeigen eine besonders starke Tendenz, sich mit harten Akzeptoren zu einem Komplex zusammenzuschließen. Besonders interessante Aspekte ergeben sich, wenn in einer Verbindung harte mit weniger harten Liganden zusammentreffen, wie es bei den Siliciumjodidchloriden und bei den -bromidfluoriden der Fall ist. Beim SiJ_4 verhalten sich die 4 Jodatome weich, so daß bei einer Adduktbildung zwei vom sehr harten Pyridin verdrängt werden können und wahrscheinlich ein ionischer Komplex $[\text{SiJ}_2\text{Py}_4]^{+2} \text{J}^{-1)}$ entsteht. Entsprechend bildet sich aus SiJ_2Cl_2 ein Addukt $[\text{SiCl}_2\text{Py}_4]^{+2} \text{J}^-$. Im SiJCl_3 ist nur noch ein Jodatom vorhanden, das vom harten Pyridin verdrängt werden kann. Das Chlor bleibt hier wegen seiner eigenen Härte als Ligand erhalten und es ergibt sich somit $[\text{SiCl}_3\text{Py}_3]^{+} \text{J}^-$.

Beim SiBr_4 genügt die Härte des Pyridins offensichtlich nicht, um das im Vergleich zu Jod härtere Brom aus dem Komplex zu verdrängen. Auch beim SiBr_3F ist dies nicht möglich. Erst im SiBr_2F_2 kann unter dem Einfluß des extrem harten Fluors ein Bromidion durch Pyridin ersetzt werden. Hier und ebenfalls beim SiBrF_3 bilden sich die beiden 1:3-Addukte mit der wahrscheinlichen Struktur $[\text{SiBrF}_2\text{Py}_3]^{+} \text{Br}^-$ und $[\text{SiF}_3\text{Py}_3]^{+} \text{Br}^-$.

Das *Pearsonsche* Konzept erlaubt somit offensichtlich eine einleuchtende Interpretation der bei diesen Addukten auftretenden „anormalen“ Donor-Akzeptor-Verhältnisse.

Von den Addukten der Siliciumbromidfluoride, der Siliciumchloridfluoride und der Siliciumbromidchloride wurden UV-Spektren aufgenommen. Wie Untersuchungen von *Hensen* und *Sarholz*⁵⁾ an den Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{Py}$, $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$ und $\text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{Py}$ zeigten, gelingt dies gut mit Hilfe einer Feststofftransmissionsmethode: die Substanzen werden dazu auf die Fenster einer, vorher durch Evakuieren und Ausheizen von Wasserresten befreiten, Gasküvette sublimiert.

Hensen und *Sarholz*⁵⁾ haben die UV-Absorptionsspektren von Additionsverbindungen des Pyridins mit Elektronenpaarakzeptoren untersucht und dabei eine Verschiebung der längstwelligsten $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande (${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{B}_1$) des Pyridins in Abhängigkeit vom Akzeptormolekül festgestellt, die fast immer zu größeren Wellenlängen hin erfolgte. Die Tatsache der Verschiebung konnten die Autoren durch die Annahme eines indirekten Einflusses des Zentralions auf das π -Elektronensystem des Pyridins plausibel machen. Das „einsame“ Elektronenpaar am Pyridinstickstoff wird danach je nach Bindungsstärke mehr oder weniger beansprucht, so daß dort eine Veränderung der σ -Elektronendichte resultiert, sicherlich nicht ohne Rückwirkung auf das π -System, dessen Energieniveau damit eine

¹⁾ U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, Monatsh. Chem. 99, 431 (1968).

²⁾ I. R. Beattie, T. R. Gilson und G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A 1968, 2772.

³⁾ S. Ahrland in Structure and Bonding, Vol. 1, Springer, Berlin, Heidelberg 1966.

⁴⁾ R. G. Pearson, Survey 5, 1 (1969).

⁵⁾ K. Hensen und W. Sarholz, Theor. Chim. Acta 12, 206 (1968).

Verschiebung erfahren. Erfolgt diese nicht zufällig für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand um den gleichen Wert, so ändern sich die Energiedifferenzen und damit auch die Lage der längstwelligen π - π^* -Bande.

Die aufgenommenen Transmissionsspektren der Addukte der gemischten Siliciumhalogenide zeigten in groben Zügen ein gleiches Bild wie die in l. c.⁵⁾ beschriebenen Spektren von $\text{SiX}_4 \cdot 2\text{Py}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$): man erkennt jeweils deutlich eine breite Bande, der eine durch Bandenschultern angedeutete Schwingungsstruktur mit den in Tab. 1 aufgeführten Maxima überlagert ist. Eine deutliche Verschiebung gegenüber den für das freie Pyridin gefundenen Werten ist festzustellen.

Tab. 1. Schwingungsmaxima der längstwelligen π - π^* -Bande des Pyridins und die Verschiebung $\Delta\lambda_0$ ihrer längstwelligen Schwingungsmaxima gegenüber freiem Pyridin

Substanz	λ_0 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	$\Delta\lambda_0$ [nm]
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ ⁵⁾	266.5	260.8	254.8	3.5
$\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ ⁵⁾	279.3	272.5	266.0	16.3
$\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{Py}$ ⁵⁾	288.7	280.2	272.8	25.7
$\text{SiBrCl}_3 \cdot 2\text{Py}$	279.8	272.8	266.9	16.8
$\text{SiBr}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Py}$	282.7	276.1	268.8	19.7
$\text{SiBr}_3\text{Cl} \cdot 2\text{Py}$	284.3	278.2	270.3	21.3
$\text{SiClF}_3 \cdot 2\text{Py}$ (3)	269.5	263.1	256.1	6.5
$\text{SiCl}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{Py}$ (2)	272.6	265.4	260.0	9.6
$\text{SiCl}_3\text{F} \cdot 2\text{Py}$ (1)	274.3	266.9	261.6	11.3
$\text{SiBrF}_3 \cdot 3\text{Py}$ (6)	266.5	259.4	254.0	3.5
$\text{SiBr}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{Py}$ (5)	277.2	—	267.7	14.2
$\text{SiBr}_3\text{F} \cdot 2\text{Py}$ (4)	280.7	274.5	269.5	17.7

λ_0 : Lage des 0-0-Übergangs.

λ_1 : Lage des 0-1-Übergangs.

λ_2 : Lage des 0-2-Übergangs.

Die Reihenfolge der Verschiebung der längstwelligen π - π^* -Bande des Pyridins durch die verschiedenen Akzeptoren konnte im Rahmen einfacher *Hückel*-Rechnungen durch Variation des *Coulomb*-Integrals am Stickstoffatom gedeutet werden.

Interpretiert man die Verschiebung dieser Bande als ein Maß für die Akzeptorstärke des jeweiligen Siliciumhalogenids, so entspricht in diesem Modell einer zunehmenden *Lewis*-Säurestärke ein Anwachsen des *Coulomb*-Integrals.

Die bei den Siliciumhalogeniden gemessenen Bandenverschiebungen liegen in der gleichen Größenordnung wie sie bei den als starke Akzeptoren bekannten Borhalogeniden⁵⁾ gefunden wurden. Danach wären die Siliciumhalogenide ebenfalls als starke *Lewis*-Säuren anzusehen. Neuere Untersuchungen sprechen jedoch deutlich gegen diese These und lassen vermuten, daß bei der Bildung der Additionsverbindungen Kristallfeldeffekte eine nicht unbedeutende Rolle spielen⁶⁾.

⁶⁾ H. B. Wagner, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1973.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der gemischten Siliciumhalogenide folgte bekannten Methoden⁷⁻¹⁰⁾.

Die Pyridinaddukte der Siliciumhalogenide fielen in der in l. c.¹¹⁾ beschriebenen Apparatur aus den Komponenten in praktisch 100proz. Ausb. als farblose, feinkristalline Verbindungen ohne definierten Schmelzpunkt an.

Die UV-Transmissionsspektren wurden mit Hilfe eines Spektrographen des Typs Cary 14 der Firma Applied Physics Corporation gegen Luft aufgenommen. Bei einigen Verbindungen, z. B. $\text{SiCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{Py}$, wurden vor und nach der Sublimation Debye-Scherrer Diagramme aufgenommen und Übereinstimmung festgestellt.

Tab. 2. Analysendaten¹¹⁾ der neu beschriebenen Verbindungen

Additionsverbindung	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse						
		C	H	N	Hal	F	Si	
Siliciumbromidtrifluorid- pyridin (1/3) (6)	$\text{SiBrF}_3 \cdot 3 \text{Py}$ (402.3)	Ber.	44.77	3.73	10.45	Br 19.88	14.18	6.99
		Gef.	43.4	3.8	9.1	Br 19.48	14.8	7.2
Siliciumdibromiddifluorid- pyridin (1/3) (5)	$\text{SiBr}_2\text{F}_2 \cdot 3 \text{Py}$ (463.2)	Ber.	38.89	3.24	9.07	Br 34.52	8.21	6.07
		Gef.	41.7	3.6	8.4	Br 33.5	8.6	6.0
Siliciumtribromidfluorid- pyridin (1/2) (4)	$\text{SiBr}_3\text{F} \cdot 2 \text{Py}$ (445.0)	Ber.	26.97	2.25	6.29	Br 53.89	4.27	6.32
		Gef.	28.7	2.6	6.0	Br 51.3	4.3	6.1
Siliciumchloridtrifluorid- pyridin (1/2) (3)	$\text{SiClF}_3 \cdot 2 \text{Py}$ (278.7)	Ber.	43.07	3.59	10.05	Cl 12.74	20.46	10.09
		Gef.	44.0	3.3	10.0	Cl 12.4	20.1	9.9
Siliciumdichloriddifluorid- pyridin (1/2) (2)	$\text{SiCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{Py}$ (295.2)	Ber.	40.66	3.39	9.49	Cl 24.06	12.88	9.52
		Gef.	40.7	3.7	9.1	Cl 24.3	12.8	9.4
Siliciumtrichloridfluorid- pyridin (1/2) (1)	$\text{SiCl}_3\text{F} \cdot 2 \text{Py}$ (311.6)	Ber.	38.51	3.21	8.99	Cl 34.18	6.10	9.02
		Gef.	38.8	3.4	8.9	Cl 34.1	5.8	8.9

⁷⁾ K. Hensen, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1962.

⁸⁾ M. Schmeisser und H. Jenkner, D.B.P. 901412 und 912330 (1953) [C. A. 52: 11373 G und 52: 12342 I].

⁹⁾ W. C. Schumb und H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 58, 994 (1936).

¹⁰⁾ W. C. Schumb und H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 651 (1937).

¹¹⁾ Die z. T. stark abweichenden Analysenwerte erklären sich aus der Tatsache, daß die Verbindungen wegen ihrer Unlöslichkeit in organ. Lösungsmitteln nicht umkristallisiert werden können.