

CHROM. 3410

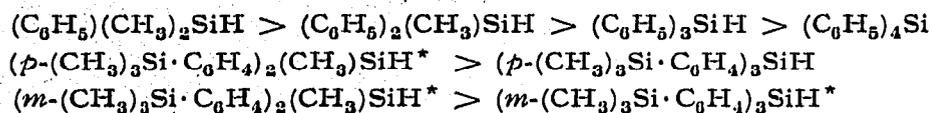
Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Organosiliciumverbindungen

In einer früheren Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass zwischen der Struktur und dem chromatographischen Verhalten einer Reihe von Organosiliciumverbindungen ein bestimmter Zusammenhang besteht¹. Es wird angenommen, dass bei den Triarylmonohydridsilanen die Arylgruppen und bei den Triarylsilanolen die stärker zur Ausbildung von Brückenbindungen neigenden silanolischen Hydroxylgruppen als Adsorptionszentren wirken. Beobachtet wurde bei Monohydridsilanen, Silanolen und auch bei Siloxanen eine Parallelität zwischen den R_F -Werten der Substanzen und dem Elektronenakzeptorcharakter der in ihnen enthaltenen Arylgruppen. Dieser Charakter wird durch die Substituenten in den Arylgruppen bestimmt. Es zeigte sich, dass eine Verbindung um so stärker adsorbiert wird, je geringer der Elektronenakzeptorcharakter der im Molekül vorhandenen Arylgruppen ist. Die vorliegende Mitteilung soll zeigen, wie sich diese Vorstellungen stützen lassen und welche anderen Faktoren zu berücksichtigen sind.

Kieselgel der Firma VEB Chemiewerk Greiz-Dölau wurde wieder als Sorptionsmittel in 500 μm starker Schicht auf Glasplatten und eine Lösung von Jod in Chloroform zum Anfärben der Substanzen auf dem Chromatogramm benutzt. Mit dieser Anfärbetechnik sind die untersuchten Monohydridsilane noch in Mengen von 1 γ deutlich erkennbar. Bei den untersuchten Silanolen liegt die Nachweisgrenze bei etwa 5 γ . Als Fließmittel dienen für die Monohydridsilane Petroläther der Siedefraktion 70–80° und für die Silanole Benzol, beide mit Natrium getrocknet.

Monohydridsilane*

In der Gruppe der Phenylmethylmonohydridsilane $(\text{C}_6\text{H}_5)_x(\text{CH}_3)_{3-x}\text{SiH}$ nehmen die R_F -Werte mit wachsender Zahl der im Molekül enthaltenen Phenylgruppen ab. Eine weitere Abnahme des R_F -Wertes ist beim Übergang zum Tetraphenylsilan zu beobachten. Die gleiche Abhängigkeit der Lage der R_F -Werte von der Zahl der Arylgruppen im Molekül ist bei den entsprechenden substituierten Monohydridsilanen nachzuweisen. Diese Beobachtungen sprechen für die Annahme von Arylgruppen als Adsorptionszentren:



Die chromatographische Untersuchung isomerer *p*- und *m*-substituierter Monohydridsilane zeigt, dass die jeweilige *p*-Verbindung einen grösseren R_F -Wert hat als die zugehörige *m*-Verbindung. Bisher wurde als einzige Ausnahme von dieser Regel gefunden, dass die beiden entsprechenden Tritolylsilane etwa gleiche R_F -Werte besitzen (siehe auch Tabelle I):

* Über die Darstellung der mit einem Stern versehenen Substanzen berichten G. SCHOTT UND S. KUHLA demnächst.

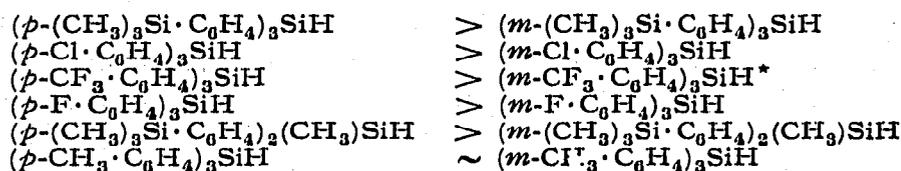


TABELLE I

 R_F -WERTE EINIGER MONOHYDRIDSILANE*

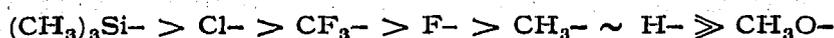
Sorptionsmittel: Kieselgel D (VEB Chem. werk Greiz-Dölau). Schichtdicke: 500 μm . Behandlung der Platten: 15 min bei 120°. Fließmittel: Petroläther der Siedefraktion 70–80°, mit Natrium getrocknet.

X-	$(X\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$		$(X\text{-C}_6\text{H}_4)_2(\text{CH}_3)\text{SiH}$		$(X\text{-C}_6\text{H}_4)\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$
	<i>p</i> -X-	<i>m</i> -X-	<i>p</i> -X-	<i>m</i> -X-	
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$	0.70	0.65	0.75	0.70	
Cl-	0.63	0.55			
$\text{CF}_3\text{-}$	0.55	0.48			
F-	0.50	0.45			
$\text{CH}_3\text{-}$	0.40	0.39			
H-		0.40		0.65	0.75

* Die angegebenen R_F -Werte sind als Richtwerte zu betrachten.

Im Gegensatz zu den aufgeführten Monohydridsilanen wandern $(p\text{-}\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$ und $(m\text{-}\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$ in Petroläther nicht.

In der *p*- und in der *m*-substituierten Reihe der Verbindungen vom Typ $(X\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$ zeigen die R_F -Werte folgende Abhängigkeit von den Substituenten X an den Phenylgruppen:



Neben der Zahl der Arylgruppen im Molekül bestimmen also die Substituenten an den Phenylgruppen das chromatographische Verhalten der Substanzen. Dieser Substituenteneinfluss kann verschiedener Art sein: (1) Die elektronische Struktur des Adsorptionszentrums Phenylgruppe wird durch den Substituenten im Sinne der in Lit. 1 diskutierten Veränderung des Elektronenakzeptorcharakters dieser Gruppe beeinflusst. (2) Der Substituent bewirkt eine sterische Behinderung der Adsorption. Dieser Effekt ist bei sperrigen Substituenten zu erwarten. (3) Der Substituent enthält selbst ein starkes Adsorptionszentrum.

Eine sterische Abschirmung der Phenylgruppe als Adsorptionszentrum liegt ohne Zweifel bei den trimethylsilylsubstituierten Verbindungen vor. Dadurch ist die aus dem Elektronenakzeptorcharakter nicht zu erklärende Stellung der Trimethylsilylgruppe in der oben angeführten Reihe zu verstehen.

Ein zusätzliches Adsorptionszentrum ist bei den methoxysubstituierten Verbindungen in den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms anzunehmen. Eine ähnliche Rolle spielen bei den trifluormethyl-substituierten Verbindungen wahrscheinlich die Fluoratome.

Silanole

Im Gegensatz zur Adsorption der untersuchten Monohydridsilane wird dieser

Vorgang bei den Silanolen von den im Molekül vorhandenen Arylgruppen nur indirekt bestimmt. Die Ergebnisse sprechen für die in Lit. 1 diskutierte Adsorption über die silanolische Hydroxylgruppe. Sie ist im Molekül im Vergleich zu den Arylgruppen das stärkere Adsorptionszentrum. So wandert Diphenylsilandiol im Gegensatz zu Triphenylsilanol in Benzol als Fließmittel nicht; zwei silanolische Hydroxylgruppen im Molekül verursachen also eine festere Adsorption als eine.

Ferner konnte beobachtet werden, dass die R_F -Werte gleichsubstituierter Arylsilanole mit abnehmender Zahl der Arylgruppen im Molekül abnehmen (siehe auch Tabelle II):

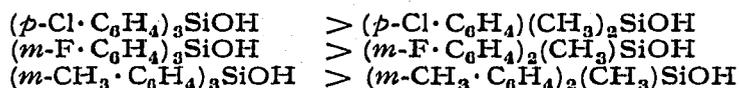


TABELLE II

 R_F -WERTE EINIGER SILANOLE*

Sorptionsmittel: Kieselgel D (VEB Chemiewerk Greiz-Dölau). Schichtdicke: 500 μm . Behandlung der Platten: lufttrocken. Fließmittel: Benzol, mit Natrium getrocknet.

X-	$(X\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOH}$		$(m\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\cdot(\text{CH}_3)\text{SiOH}$	$(m\text{-X-C}_6\text{H}_4)\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$
	<i>m</i> -X-	<i>p</i> -X-		
Cl-	0.68	0.61		0.33
F-	0.58	0.54	0.38	
CH ₃ -	0.50	0.38	0.33	
H-		0.38		

* Die angegebenen R_F -Werte sind als Richtwerte zu betrachten.

In Lit. 1 wurde bereits mitgeteilt, dass bei den untersuchten isomeren Silanolen vom Typ $(X\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOH}$ die *m*-substituierte Verbindung einen grösseren R_F -Wert besitzt als die *p*-substituierte.

Aus diesen Ergebnissen kann auf den Einfluss der substituierten Phenylgruppen auf die silanolische Hydroxylgruppe als Adsorptionszentrum geschlossen werden. Hierbei ist ein Zusammenhang zwischen dem chromatographischen Verhalten und dem Säurecharakter des Silanols zu erkennen. Ein Silanol ist um so stärker sauer, je mehr Arylgruppen es im Molekül enthält und je ausgeprägter der Elektronenakzeptorcharakter der Substituenten in den Arylgruppen ist; bei den chromatographierten isomeren Silanolen ist ferner die *m*-substituierte Verbindung stärker sauer als die *p*-substituierte Verbindung². Aus der relativen Lage der R_F -Werte ist zu erkennen, dass das Silanol um so schwächer adsorbiert wird, je stärker sauer es ist. Allerdings scheinen auch hier andere Effekte, besonders solche, die durch zusätzliche Adsorptionszentren bedingt sind, von Bedeutung zu sein. Diese Einflüsse werden noch näher untersucht.

Institut für anorganische Chemie der Universität Rostock,
Buchbinderstrasse 9, 25 Rostock (D.D.R.)

KLAUS UHLE

1 K. UHLE, *Z. Chem.*, 7 (1967) 236.

2 G. SCHOTT UND E. POPOWSKI, *Z. Chem.*, im Druck.

Eingegangen den 27. Dezember 1967