

### Preliminary communication

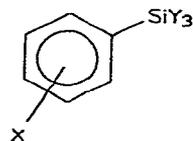
## ZUR THEORETISCHEN INTERPRETATION ENTGEGENGESETZTER SUBSTITUENTENEFFEKTE AUF DIE $^{29}\text{Si}$ -NMR-CHEMISCHE VERSCHIE- BUNG IN SUBSTITUIERTEN TRIFLUORPHENYL- UND TRIMETHYL- PHENYL-SILANEN

R. RADEGLIA und G. ENGELHARDT

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199  
 Berlin-Adlershof (DDR)

(Eingegangen den 11. Januar 1974)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit haben Ernst, Spialter, Buell und Wilhite [1] auf eine ungewöhnliche Substituentenabhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebung von Phenylsilanen des Typs (I) mit  $\text{Y} = \text{CH}_3$  und  $\text{F}$  aufmerksam gemacht. Für beide Substanzreihen wurde



(I)

eine lineare Korrelation zwischen  $\delta(^{29}\text{Si})$  und der Hammettschen  $\sigma$ -Konstante des Substituenten X gefunden. Der Anstieg der beiden Korrelationsgeraden unterscheidet sich aber im Vorzeichen: Für  $\text{Y} = \text{CH}_3$  wird  $\delta(^{29}\text{Si})$  mit wachsenden  $\sigma(\text{X})$  zu tieferen Feldern, und für  $\text{Y} = \text{F}$  dagegen zu höheren Feldern verschoben.

Wie im folgenden gezeigt wird, ist diese entgegengesetzte Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebung an Hand des von uns vorgestellten theoretischen Modells zur Interpretation von  $\delta(^{29}\text{Si})$  zwanglos zu erklären [2]. Mit Hilfe dieses Modells konnte in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden (s. z.B. auch Lit. 3) quantitativ nachgewiesen werden, dass abnehmende negative Ladung  $\Delta q(\text{Si})$  am Si-Atom (steigende Substituentenelektro negativität) bei hoher Gesamtladung  $q(\text{Si})$  (schwach elektronegative Liganden) zur Verschiebung nach tieferem Feld, bei niedriger Gesamtladung  $q(\text{Si})$  (stark elektronegative Liganden) nach höheren Feldern führt.

Bei der Ableitung des Modells wurde davon ausgegangen, dass in tetraedrisch koordinierten Verbindungen des Typs  $\text{A}_4 - \text{nMB}_n$  die chemische Verschiebung  $\delta(\text{M})$  wesentlich nur vom lokalen paramagnetischen Term der Abschirmungskonstanten bestimmt wird [4]. Wenn der Einfluss der Besetzung von  $3d$ -

Orbitalen am Si-Atom auf  $\delta(^{29}\text{Si})$  vernachlässigt wird (eine Annahme, die auch in der zitierten Arbeit von Ernst und Mitarbeitern [1] bestätigt wird), so ergibt sich näherungsweise:

$$\delta(M) = k_1 + k_2 R^* P_u^* \quad (1)$$

wobei die Verschiebung zu tieferen Feldern positiv definiert ist. In Gl. (1) sind  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten ( $k_2 > 0$ ) und nach Lit. 2 ergibt sich bei dem hier diskutierten Fall  $\text{A}_3\text{MB}$  mit  $\text{A} = \text{CH}_3$  oder  $\text{F}$ ,  $\text{B} = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  für den reduzierten Radialanteil  $R^*$ :

$$R^* = \langle r^{-3} \rangle_p / \langle r^{-3} \rangle_p^0 = [1 - (0.35f/Z)(3a - 4 + b)]^3 \quad (2)$$

und für den reduzierten Beitrag der Elemente der Ladungsdichte-Bindungsordnungsmatrix  $P_u^*$

$$P_u^* = P_u/P_u^0 = 0.5(3a - a^2) + 0.5(1 - a)b \quad (3)$$

Dabei ist  $Z$  die effektive Kernladungszahl des Zentralatoms  $M$ ,  $f$  ist ein angepasster Korrekturfaktor, der den Näherungscharakter der verwendeten Slater-Regeln berücksichtigt und  $a$  bzw.  $b$  beschreiben die Polaritäten der Bindungen  $\text{A}-\text{M}$  bzw.  $\text{B}-\text{M}$ . Nach Coulson [5] gilt

$$a = 1.0 - 0.16(EN_A - EN_M) + 0.035(EN_A - EN_M)^2 \quad (4)$$

und entsprechend für  $b$ .

Zur Anwendung dieser theoretischen Vorstellungen auf die Ergebnisse an den Phenylsilanen  $\text{Y}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{X}$  wird zunächst die Ableitung der chemischen Verschiebung  $\delta$  des Zentralatoms  $M = ^{29}\text{Si}$  nach der Hammett-Konstante  $\sigma$  des Substituenten  $\text{X}$  gebildet:

$$\frac{d\delta}{d\sigma} = k_2 \cdot \frac{d}{db} (R^* P_u^*) \cdot \frac{db}{dEN_B} \cdot \frac{dEN_B}{d\sigma} \quad (5)$$

$dEN_B/d\sigma$  kann als positive Konstante betrachtet werden, die unabhängig von der Art der Liganden  $\text{A}$  die Weiterleitung des Substituenteneffekts von  $\text{X}$  durch den Phenylring bis zum Phenylkohlenstoff am Si-Atom beschreibt. Für  $db/dEN_B$  ergibt sich mit den in Tabelle 1 angegebenen Elektronegativitäten  $EN$  ein Wert von  $-0.10$ . Da  $k_2$  eine positive Konstante darstellt (s. Gl. 1), muss die Ableitung  $d(R^* P_u^*)/db$  das entgegengesetzte Vorzeichen von  $d\delta/d\sigma$  haben und proportional zu  $d\delta/d\sigma$  sein.

Aus den Gl. 2 und 3 ergibt sich

$$\frac{d}{db} (R^* P_u^*) = R^* \frac{d}{db} (P_u^*) + P_u^* \frac{d}{db} (R^*) = \frac{1}{2}(1 - a)R^* - \frac{1.05f}{Z} P_u^* (R^*)^{2/3} \quad (6)$$

In Tab. 2 sind die mit den in Tab. 1 angeführten Ausgangsparametern nach den Beziehungen 2, 3, 4 und 6 für die Phenylsilane  $\text{YSiC}_6\text{H}_4\text{X}$  mit  $\text{Y} = \text{A} = \text{CH}_3$

TABELLE 1

AUSGANGSPARAMETER ZUR BERECHNUNG VON  $P_u^*$  UND  $R^*$ 

$EN(\text{Si})$	1.90	$EN(\text{C}^{\text{Methyl}})$	2.60
$EN(\text{F})$	3.93	$EN(\text{C}^{\text{Phenyl}})$	2.70
$f$	0.2135	$Z(\text{Si})$	4.15

TABELLE 2  
NACH GLN. 2, 3, 4 UND 6 BERECHNETE WERTE

	Y = CH <sub>3</sub>	Y = F
a	0.9052	0.8194
b	0.8944	0.8944
R*	1.0212 (1.0279) <sup>a</sup>	1.0354 (1.0466) <sup>a</sup>
P <sub>u</sub> *	0.9905	0.9742
$\frac{d}{db} (R^*P_u^*)$	-0.0059 (-0.0228) <sup>a</sup>	0.0396 (0.0234) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Für  $f = 0.28$ .

und  $Y = A = F$  berechneten Werte angegeben. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund ergeben sich für die Trimethyl- bzw. Trifluor-phenylsilane für  $d(R^*P_u^*)/db$  und damit für  $d\delta/d\sigma$  unterschiedliche Vorzeichen: Mit wachsendem  $\sigma$  des Substituenten X steigt die chemische Verschiebung  $\delta$  (<sup>29</sup>Si) für  $Y = CH_3$ , während sie für  $Y = F$  fällt. Die Absolutbeträge der Anstiegswerte unterscheiden sich aber um den Faktor 6, während die experimentellen Werte nahezu den gleichen Betrag haben [1]. Durch geeignete Wahl des Korrekturfaktors  $f$  kann eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment hergestellt werden. An Stelle des früher angegebenen Wertes von  $f = 0.2135$  haben wir mit einem besser angepassten Faktor  $f = 0.28$  die in Tab. 2 in Klammern angegebenen Werte erhalten, die eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. Zur genaueren Abschätzung von  $f$  muss die experimentelle Untersuchung weiterer Systeme mit verschiedenen Y-Substituenten abgewartet werden.

Da  $R^*$  und  $P_u^*$  relativ nahe 1 liegen, kann Gl. 6 wesentlich vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{db} (R^*P_u^*) &= \frac{1}{2}(1-a) - \frac{1.05}{Z} f \\ &= 0.08(EN_A - EN_M) - 0.0175(EN_A - EN_M)^2 - \frac{1.05}{Z} f \end{aligned} \quad (7)$$

Weitere experimentelle Untersuchungen werden zeigen, ob  $d\delta/d\sigma$  in derartigen Systemen näherungsweise durch Gl. 7 beschrieben werden kann.

## Literatur

- 1 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.L. Wilhite, J. Organometal. Chem., 59 (1973) C13.
- 2 G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, Org. Magn. Resonance., 5 (1973) 561.
- 3 E.V. Van den Berghe und G.P. Van der Kelen, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 175.
- 4 C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 40 (1964) 1714.
- 5 C.A. Coulson, Die chemische Bindung. S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1969, S. 133.