

### Preliminary communication

## ZUR HALBEMPIRISCHEN INTERPRETATION DER $^{29}\text{Si}$ -NMR-CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN VON DISILANDERIVATEN

R. RADEGLIA\* und G. ENGELHARDT

*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,  
 Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin (Deutsche Demokratische Republik)*

(Eingegangen den 13. Mai 1983)

### Summary

The  $^{29}\text{Si}$  NMR chemical shifts of the series of disilanes  $\text{R}'_{3-x}\text{R}''_x\text{Si}-\text{SiR}'_{3-y}\text{R}''_y$  ( $\text{R}'$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Ph}$ ) are interpreted in terms of the electronegativities of the substituents  $\text{R}'$  and  $\text{R}''$ .

Auf der Grundlage eines einfachen Modells konnten wir die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen  $\delta$  einer Vielzahl von substituierten Monosilanen halbquantitativ theoretisch beschreiben [1,2], wobei zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse Elektronegativitätsdifferenzen benutzt wurden. Quantenchemische Allvalenzelektronenberechnungen bestätigten die allgemeine Gültigkeit des Modells [3]. Auch zur Interpretation der Substituentenabhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen von verschiedenen Disilanen haben wir das theoretische Modell erfolgreich herangezogen [4], wobei nur der Einfluss der Substituenten berücksichtigt wurde, die direkt an das betrachtete Si-Atom gebunden sind.

Kürzlich haben Söllradl und Hengge die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von Disilanderivaten  $\text{R}'_{3-x}\text{R}''_x\text{Si}-\text{SiR}'_{3-y}\text{R}''_y$  (mit  $\text{R}'$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $x, y = 0$  bis 3) publiziert [5], ohne dass die Messwerte vertieft interpretiert worden sind. Hier soll geprüft werden, inwieweit die beobachteten Substituentenabhängigkeiten auf der Basis unserer Modellbetrachtungen [1,2] beschrieben werden können.

Berechnet wird ein relativer Abschirmungsterm  $\Delta$ , der nur von den Polaritätsindizes  $h_i$  der vier Bindungen  $i$  abhängen soll, die vom betrachteten Siliciumatom  $\text{Si}^{\text{A}}$  ausgehen [2]:

$$\Delta = \left\{ \left[ 1 + 0.35 \frac{f}{Z^0} \left( 4 - \sum_i h_i \right) \right]^3 \left[ \frac{1}{2} \sum_i h_i - \frac{1}{6} \sum_{i > j} \sum_j h_i h_j \right] - 1 \right\} \cdot 10^3 \quad (1)$$

Die Polaritätsindizes  $h_i$  wurden aus den Elektronegativitäten  $EN_i$  der Substituentenatome und der des betrachteten  $Si^A$ -Atoms  $EN_{Si^A}$  berechnet [6]:

$$h_i = 1 - 0.16(EN_i - EN_{Si^A}) + 0.035(EN_i - EN_{Si^A})^2 \quad (2)$$

Für die effektive Kernladungszahl des neutralen Siliciumatoms wurde der Wert  $Z^0 = 4.15$  und für den Anpassungsfaktor  $f = 0.19$  verwendet (vgl. Ref. 1–4). Das betrachtete Siliciumatom  $Si^A$  und die Substituenten der Chlorphenyldisilane, Wasserstoff-phenyldisilane und Chlor-wasserstoffdisilane wurden mittels folgender Elektronegativitätswerte charakterisiert:  $EN_{Si^A} = 1.9$ ;  $EN_{Cl} = 3.15$ ;  $EN_{Ph} = 2.5$  und  $EN_H = 2.1$ . Die Elektronegativität des zweiten Siliciumatoms  $Si^B$  im Disilanmolekül wird von den daran gebundenen Substituenten modifiziert. Wir haben zur Beschreibung von  $EN_{Si^B}$  eine lineare Abhängigkeit von

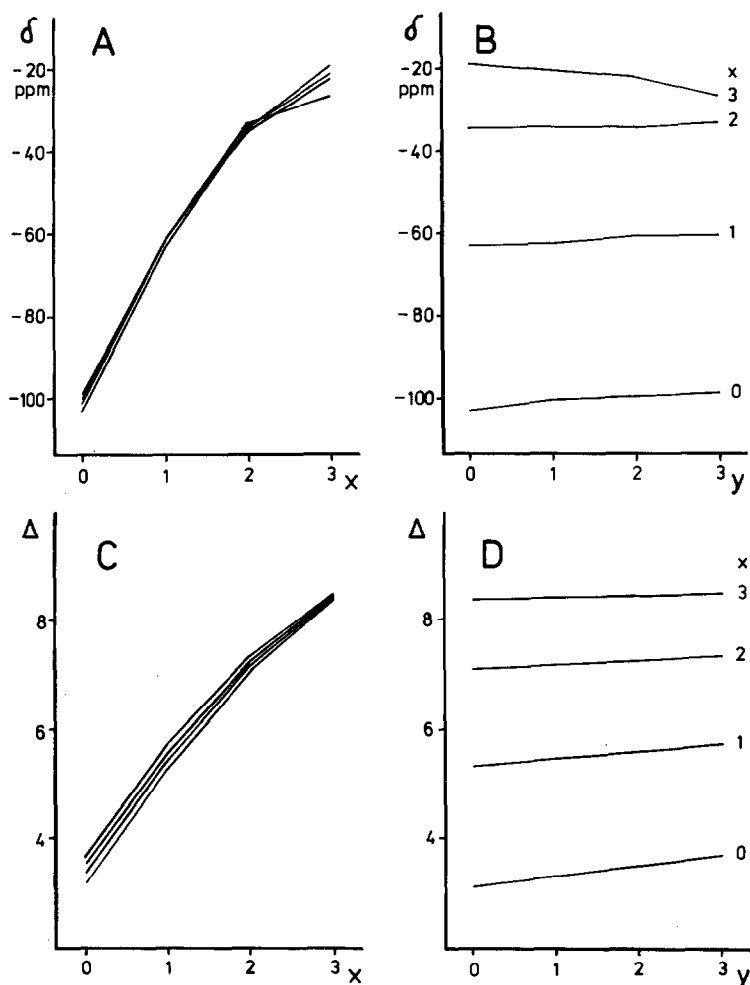


Fig. 1. Experimentelle  $^{29}Si$ -NMR-chemische Verschiebungen  $\delta$  (nach Ref. 5) und berechnete Verschiebungsparameter  $\Delta$  für das  $Si^A$ -Atom der Disilanderivate  $H_{3-x}Ph_xSi^A-Si^B H_{3-y}Ph_y$  in Abhängigkeit von den Substitutionsaufzahlen  $x$  und  $y$ .

den Elektronegativitätswerten der Substituenten gewählt, wobei  $k$  ein empirisch zu bestimmender Faktor ist, der die Weiterleitung der Substituenteneffekte beschreibt:

$$EN_{Si^B} = K + k[(3 - y)EN_{R'} + y \cdot EN_{R''}] \quad (3)$$

Die Konstanten  $K$  und  $k$  wurden so bestimmt, dass die Chlor-phenyldisilan-Reihe optimal beschrieben werden kann:

$$EN_{Si^B} = 1.18 + 0.27 EN_{R'} + 0.09(EN_{R''} - EN_{R'}) \cdot y \quad (4)$$

Auf der Grundlage der Gl. 1, 2, 4 wurden die  $\Delta$ -Werte für die oben genannten Disilanderivate berechnet. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1–3 zusammen mit den Messwerten nach Ref. 5 in Abhängigkeit von den Substitutionslaufzahlen  $x$  (bei konstantem  $y$ ) und  $y$  (bei konstantem  $x$ ) graphisch dargestellt. (Auf die Berechnung der ebenfalls in Ref. 5 angegebenen Brom-chlordisilane wurde ver-

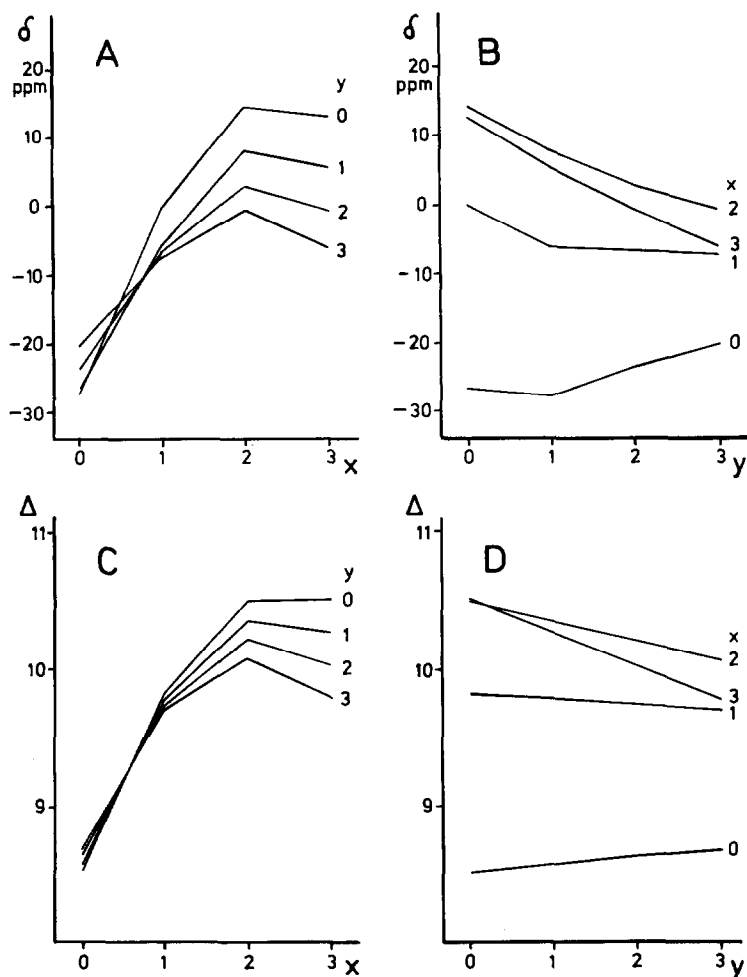


Fig. 2. Disilanderivate  $Ph_{3-x}Cl_xSi^A-Si^BPh_{3-y}Cl_y$  (vgl. Legende von Fig. 1).

zichtet, weil die "Schweratomeffekte" mit dem angewendeten Modell nur schlecht zu beschreiben sind [2].)

Wenn von wenig ins Gewicht fallenden Abweichungen abgesehen wird, zeigen die berechneten  $\Delta$ -Werte den gleichen Substituententrend wie die gemessenen chemischen Verschiebungen  $\delta$ . Das betrifft nicht nur den Umfang und generellen Trend der Werte (man beachte die unterschiedliche Wahl des  $\delta$ - bzw.  $\Delta$ -Massstabes für die drei Verbindungsreihen) sondern auch die parabelförmig gekrümmten Kurven (vgl. A und C in Fig. 1–3) bei Variation von  $x$  und den unterschiedlichen Kurvenanstieg bei Veränderung von  $y$  (vgl. B und D in Fig. 1–3). Damit wird theoretisch verständlich, dass der Einfluss eines Siliciums als Substituent auf die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung nicht als konstant angesehen werden kann.

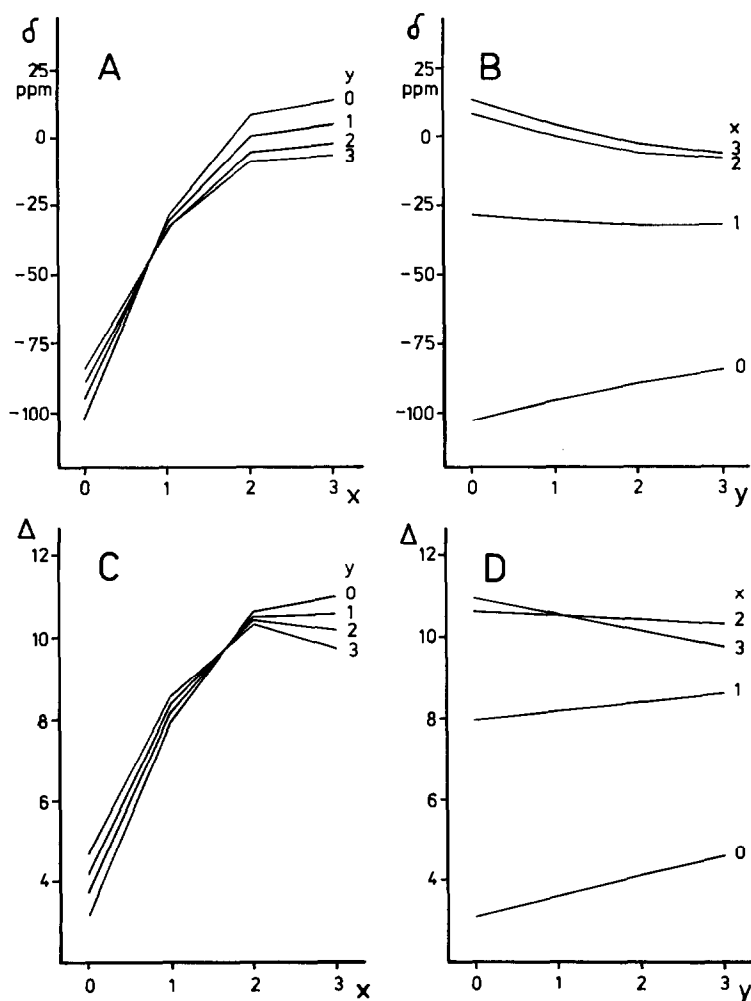


Fig. 3. Disilanderivate  $\text{H}_{3-x}\text{Cl}_x\text{Si}^A\text{-Si}^B\text{H}_{3-y}\text{Cl}_y$  (vgl. Legende von Fig. 1).

Eine Ausgleichsrechnung für die 45 Wertepaare ergab die Korrelationsbeziehung

$$\delta(\text{ppm}) = 14.51 \cdot \Delta - 146.6 \quad (5)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten  $r = 0.990$ . Die Abweichungen können auf Veränderungen der Bindungswinkel, sterische Wechselwirkungen und eventuell auf elektrische Feldeffekte [7] zurückgeführt werden, die bei der Berechnung von  $\Delta$  nicht berücksichtigt worden sind.

Aus der guten Reproduktion der experimentellen chemischen Verschiebungen mit dem einfachen Elektronegativitätsmodell folgt, dass auch bei den hier untersuchten Disilanderivaten die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von der Polarität der  $\sigma$ -Bindungen bestimmt werden und dass ein Einfluss von ( $p-d$ ) $\pi$ -Bindungen auf die  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen nicht nachweisbar ist.

## Literatur

- 1 G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, *Org. Magn. Reson.*, 5 (1973) 561; R. Radeglia, *Z. Naturforsch.*, B32 (1977) 1091.
- 2 R. Radeglia, *Z. phys. Chem. [Leipzig]*, 256 (1975) 453.
- 3 R. Wolff und R. Radeglia, *Z. phys. Chem. [Leipzig]*, 258 (1977) 145, 261 (1980) 726; *Org. Magn. Reson.*, 9 (1977) 64.
- 4 G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Kelling und R. Stendel, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 51.
- 5 H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 257.
- 6 C.A. Coulson, *Die chemische Bindung*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1969.
- 6 R. Wolff, R. Radeglia und R. Ponec, *Org. Magn. Reson.*, 20 (1982) 31.