

JOM 24052

## Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften

CXLVIII \*. Die niedrigen ersten Ionisierungsenergien  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierter Ether  $\text{RO}-\text{CH}_{3-n}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$  und  $\text{RO}-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  \*\*

Hans Bock und Jochen Meuret

Chemisches Institut, Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Juli 1993)

## Abstract

The first vertical ionization energies of dialkylethers are lowered up to 3 eV (!) by  $\beta$ -trimethylsilyl substituents and, therefore, further confirm the powerful electron donor effect of  $-\text{CH}_{3-n}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$  and  $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  groups. The gas-phase photoelectron spectra are assigned based on geometry-optimized MNDO calculations and the substituent effects are discussed in terms of conformationally dependent hyperconjugative second order perturbations.

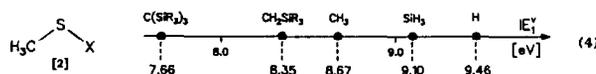
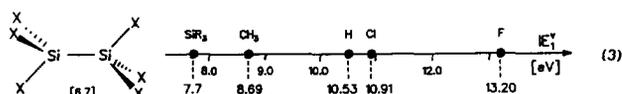
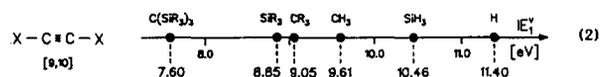
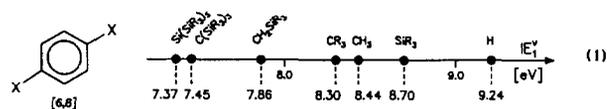
## Zusammenfassung

Die ersten vertikalen Ionisierungsenergien von Dialkylethern werden durch  $\beta$ -Trimethylsilyl-Substituenten bis zu 3 eV (!) erniedrigt und hierdurch der beträchtliche Elektronendonator-Effekt von Gruppen  $-\text{CH}_{3-n}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$  und  $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  weiterhin bestätigt. Die Gasphasen-Photoelektronen-Spektren werden anhand geometrieoptimierter MNDO-Berechnungen zugeordnet und die Substituenteneffekte als konformationsabhängige hyperkonjugative Störungen 2. Ordnung diskutiert.

## 1. Ausgangspunkte

Trimethylsilyl-Substituenten in  $\beta$ -Position zu  $\pi$ -Systemen oder Elektronenpaaren wirken als starke Elektronendonatoren [1–10] und insbesondere "Supersilyl-Gruppen"  $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  führen zu ungewöhnlichen Moleküleigenschaften [6]. So werden PE-spektroskopisch bestimmte erste Ionisierungsenergien vor allem

bei Mehrfach- $\beta$ -Substitution  $\text{X} = \text{EH}_{3-n}[\text{SiR}_3]_n$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}$ ) um Rekordwerte erniedrigt ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ):

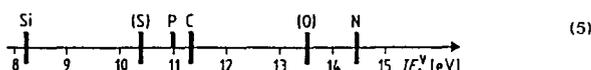


Correspondence to: Prof. Dr. H. Bock.

\* CXLVII. Mitteilung vgl. Lit. 1; für die vorangegangene Diskussion von Dialkylsulfiden vgl. Lit. 2.

\*\* Gewidmet Professor E.O. Fischer zu seinem 75. Geburtstag.

Die substituierten  $\pi$ -Systeme können planar (1) oder rotationssymmetrisch (2) sein; auch  $\sigma$ -Systeme, welche mit LCBO-MO-Näherungen beschreibbar sind (3), lassen sich in derartige Radikalkationzustands-Vergleiche einbeziehen. Bei Heteroelement-Elektronenpaaren (4) spielt die Differenz der von den Atomionisierungsenergien (5) widerspiegelten effektiven Kernladungen zu der besonders niedrigen von Si-Zentren eine wesentliche Rolle [2–4].

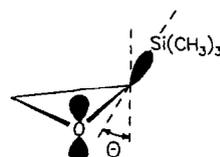


Für äquivalente Radikalkationzustände chemisch verwandter Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen läßt sich der Einfluß unterschiedlicher effektiver Kernladungen durch einen Vergleich der ersten vertikalen Ionisierungsenergien jeweils gleichartig substituierter Oxirane und Thiirane [11] aufzeigen:

Gerüst	X = O		X = S	
	$IE_1^v$ (eV)	$\Delta IE_1^v$ ( $\nabla$ ) (eV)	$IE_1^v$ (eV)	$\Delta IE_1^v$ ( $\nabla$ ) (eV)
	10.57		9.03	
	10.26	0.31	8.88	0.15
	10.04	0.53	8.58	0.45
	9.67	0.90	8.44	0.59
	9.07	1.50	8.19	0.84
	9.01	1.56	—	—

Zweifache Trimethylsilyl-*trans*-2,3-Substitution erniedrigt die erste vertikale Ionisierungsenergie des Oxirans um 1.50 eV und damit 0.66 eV stärker als im Thiiran-Derivat. Gegenüber  $H_2O$  ( $IE_1^v = 12.62$  eV) [12] ist die erste Ionisierungsenergie von 2,2-Bis(trimethylsilyl)oxiran von 9.01 eV sogar um  $\Delta IE_1^v = 3.61$  eV (!) abgesenkt. Dieser riesige Substituenteneffekt im Radikalkation-Grundzustand sollte sich bei  $[(H_3C)_3Si]_n H_{3-n} C$ -substituierten Benzolen [4] durch winkelabhängige hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen dem  $n\pi$ -Elektronenpaar und den  $\beta$ -C-Si-Bin-

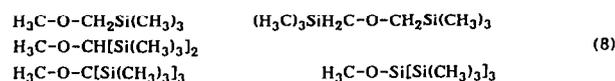
dungen beschreiben lassen. Nach geometrieoptimierten quantenchemischen Berechnungen für die trimethylsilylsubstituierten Oxirane [11] sollten deren Diederwinkel  $\theta$  zwischen den SiC-Bindungen und dem  $n\pi$ -Elektronenpaar zwischen  $30^\circ$  und  $35^\circ$  betragen:



Das Maximum der  $n\pi/\sigma_{SiC}$ -Wechselwirkungen ist nach  $\beta = \beta_0 (\cos^2 \theta)$  [13] erst für einen Diederwinkel  $\theta = 0^\circ$  zu erwarten.

Zahlreiche weitere Moleküleigenschaften  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierter Dialkylether wie beispielsweise ihre Oxidationspotentiale sind nach MNDO-Berechnungen ebenfalls von den jeweiligen Molekülkonformationen abhängig [14]. In den Radikalkationen  $(H_3C)_3Si$ -substituierter Ether und Sulfide, welche sich durch  $\gamma$ -Bestrahlung in Matrix bei tiefen Temperaturen erzeugen lassen, belegen ESR-Untersuchungen die unterschiedliche Ladungsdelokalisation [15]: In  $H_3C-O^{\cdot-}CH_2Si(CH_3)_3$  ist die Spindichte beträchtlich in die Trimethylsilylmethyl-Gruppe delokalisiert, während sie sich in  $H_3C-S^{\cdot-}CH_2Si(CH_3)_3$  weitgehend am Schwefel-Zentrum befindet.

Im folgenden werden die Substituenteneffekte von  $\beta$ -Trimethylsilyl-Gruppen an den Verbindungen



PE-spektroskopisch sowie ergänzend cyclovoltammetrisch mit dem Ziel untersucht, auch bei den acyclischen Ethern (8) eine Konformationsabhängigkeit ihrer Redoxeneigenschaften nachzuweisen.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Darstellung der $\beta$ -trimethylsilyl-substituierten Ether

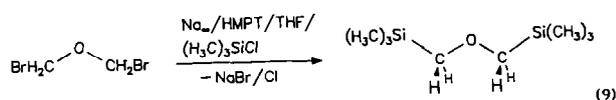
#### 2.1.1. Trimethylsilylmethyl-methylether [16]

9.37 g (408 mmol) entkrustetes Natrium werden in kleinen Stücken in 150 ml getrocknetes Methanol eingebracht, nach Beendigung der Gasentwicklung 50.0 ml (43.95 g, 358 mmol) Chlormethyltrimethylsilan hinzugefügt und 24 h Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen NaCl wird bei Normaldruck über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert und

nach einem Vorlauf bis 330 K je eine Fraktion bei 331–332 K (Azeotrop Methanol/Trimethylsilylmethyl-methylether) [16] und eine bei 334 K (Azeotrop Methanol/Trimethylsilylmethyl-methylether/Chlor-methyltrimethylsilan) abgetrennt. Diese werden gemeinsam zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und erneut an der Drehbandkolonne fraktioniert destilliert, wobei die Hauptfraktion bei 356 K reinen Trimethylsilylmethyl-methylether enthält.  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ : 30.2 g (71% d. Th.) farblose Flüssigkeit; Kp.: 356 K (Lit. [16]: 356 K);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 0.13 ppm (s, 9 H), 3.13 ppm (s, 2 H), 3.40 ppm (s, 3 H); Massenspektrum:  $m/e = 118$  ( $\text{M}^\oplus$ ), 103 ( $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ), 88 ( $\text{M}^\oplus - 2\text{CH}_3$ ), 73 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ), 45 ( $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 31 ( $\text{H}_3\text{CO}^\oplus$ ).

### 2.1.2. Bis(trimethylsilylmethyl)ether

Durch Kochen von  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  über  $\text{KHCO}_3$  [17] konnte keine Umsetzung erzielt werden; dagegen eignet sich die reduktive Kupplung von Di(brommethyl)ether [18] und Trimethylsilylchlorid in THF mit überschüssigem Natrium unter Zugabe einer äquimolaren Menge Hexamethylphosphorsäuretriamid:



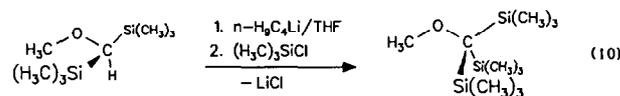
Arbeitsvorschrift [10]: 16.7 g (726 mmol) entkrustetes Natrium werden unter Argon in kleinen Stücken zu einer Lösung von 33.6 g (165 mmol) Di(brommethyl)ether, 46.1 ml (39.5 g, 363 mmol) Trimethylsilylchlorid und 63.5 ml (65.4 g, 365 mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid in 300 ml trockenem THF eingebracht und 2 d unter Rückfluß gekocht. Die tiefblaue Reaktionslösung wird vom entstandenen Salz und dem Überschuß Natrium unter Argon abfiltriert, 100 ml Diethylether und 200 ml Wasser zugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht noch zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen werden dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei 10 mbar hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit, die an einer Drehbandkolonne unter Normaldruck fraktioniert destilliert eine Fraktion bei 435 K von Bis(trimethylsilylmethyl)ether liefert.  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3$ : 8.4 g (27% d. Th.) farblose Flüssigkeit; Kp.: 435 K (Lit. [17]: 435 K);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 0.07 ppm (s, 18 H), 3.13 ppm (s, 4 H); Massenspektrum:  $m/e = 190$  ( $\text{M}^\oplus$ ), 175 ( $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ), 160 ( $\text{M}^\oplus - 2\text{CH}_3$ ), 117 ( $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 73 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ).

### 2.1.3. Bis(trimethylsilyl)methyl-methylether [19]

60 ml (84 mmol) einer 1.4-molaren Lösung sek.-Butyllithium in Cyclohexan werden unter Argon bei 200 K zu einer Lösung von 9.93 g (84 mmol) Trimethylsilylmethyl-methylether in 120 ml trockenem THF getropft und die gelb gefärbte Lösung bei 255 K 1 h gerührt. Nach Abkühlen auf 235 K werden 11.3 ml (9.67 g, 89 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugetropft, wobei unter Entfärbung  $\text{LiCl}$  ausfällt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur und 2 h Rückfluß kochen wird mit 100 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, die wäßrige Schicht dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Abziehen der flüchtigen Anteile bei 10 mbar ergibt eine farblose Flüssigkeit, deren fraktionierte Destillation über eine Drehbandkolonne nach einem Vorlauf zwischen 309–319 K/12 mbar bei 320 K/12 mbar Bis(trimethylsilyl)methyl-methylether liefert.  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ : 12.6 g (79% d. Th.) farblose Flüssigkeit; Kp.<sup>12</sup>: 320 K;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 0.20 ppm (s, 18 H), 2.53 ppm (s, 1 H), 3.40 ppm (s, 3 H); Massenspektrum:  $m/e = 190$  ( $\text{M}^\oplus$ ), 175 ( $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ), 160 ( $\text{M}^\oplus - 2\text{CH}_3$ ), 117 ( $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 73 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ), 31 ( $\text{H}_3\text{CO}^\oplus$ ).

### 2.1.4. Tris(trimethylsilyl)methyl-methylether

Diese Verbindung, nach Literaturrecherche unbekannt, kann durch Lithiierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-methylether mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid in THF dargestellt werden:



Arbeitsvorschrift [10]: 3.0 g (15.8 mmol) Bis(trimethylsilyl)methyl-methylether werden unter Argon in 15 ml trockenem THF gelöst und nach Abkühlen auf 200 K 9.9 ml (15.8 mmol) einer 1.6-molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan langsam zugetropft. Die gelb gefärbte Lösung wird 1 h bei 273 K gerührt, auf 235 K gekühlt und 2.1 ml (1.8 g, 16.6 mmol) Trimethylsilylchlorid, gelöst in 10 ml THF, langsam zugegeben, wobei unter Entfärbung  $\text{LiCl}$  ausfällt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur und 2 h Rückflußkochen wird mit 30 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei  $10^{-1}$  mbar hinterbleibt eine farblose wachsartige Masse, die sich aus Diethylether/Ethanol umkristallisieren läßt.  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ : 3.1 g (75% d. Th.)

farblose, luftstabile, wachsartige Kristalle mit  $F_p = 468$  K;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 0.30 ppm (s, 27 H), 3.55 ppm (s, 3 H); Massenspektrum:  $m/e = 263$  ( $\text{M}^\oplus$ ), 248 ( $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ), 233 ( $\text{M}^\oplus - 2\text{CH}_3$ ), 190 ( $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 73 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ), 31 ( $\text{H}_3\text{CO}^\oplus$ ).

### 2.1.5. Tris(trimethylsilyl)silyl-methylether [20]

Eine Lösung von 5.0 g (17.7 mmol) Tris(trimethylsilyl)chlorosilan in 30 ml trockenem Diethylether wird unter Argon auf 200 K abgekühlt und ein Gemisch aus 0.80 ml (0.63 g, 19.7 mmol) Methanol und 2.47 ml (1.79 g, 17.7 mmol) Triethylamin zugetropft, wobei augenblicklich ( $\text{H}_5\text{C}_2$ ) $_3\text{NHCl}$  ausfällt. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluß wird der Niederschlag abfiltriert und bei  $10^{-1}$  mbar die flüchtigen Anteile der Lösung im Vakuum abgezogen. Die erhaltene farblose Masse kann durch Sublimation bei  $10^{-2}$  mbar gereinigt werden.  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ : 3.94 g (80% d. Th.) wachsartiger, farbloser Feststoff mit  $F_p = 320$  K (Lit. [20]: 320 K);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 0.31 ppm (s, 27 H), 3.41 ppm (s, 3 H); Massenspektrum:  $m/e = 279$  ( $\text{M}^\oplus$ ), 264 ( $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ), 249 ( $\text{M}^\oplus - 2\text{CH}_3$ ), 206 ( $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 73 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ), 31 ( $\text{H}_3\text{CO}^\oplus$ ).

Alle dargestellten  $\beta$ -Trimethylsilylether besitzen einen, für die Registrierung von PE-Spektren ausreichenden Dampfdruck.

*He(I)-PE-Spektren* registriert ein PE-Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200, das über ein modifiziertes Interface on line an einen Rechner Atari Mega-ST 2 angeschlossen ist. Die PES-Daten werden innerhalb eines vorwählbaren Meßbereiches zwischen 6.0–21.21 eV akkumuliert, gespeichert und mithilfe des Programmes PES ausgewertet (Autor: M. Kremer [21]). Die Anzahl der Meßbereichsdurchläufe ist wählbar, praxisgerecht sind 3–4 Scans. Der Substanzdruck am Probeneinlaß des PE-Spektrometers – in der Regel zwischen  $10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-1}$  mbar – wird bei leichtflüchtigen Proben über einen PTFE-Dosierhahn am Probenvorratsgefäß und bei der Verdampfung von Feststoffen über die Temperatur der beheizbaren Schubstange eingestellt. Die Spektren werden mit der  $\tilde{X}(^2\text{P}_{3/2})$ -Ionisierung des Argons bei 15.76 eV geeicht und können, falls erforderlich, mit zahlreichen Subroutinen des Programmes PES verbessert werden, z.B. durch Korrektur der Basislinie, Addieren mehrerer Spektren oder Rauschunterdrückung.

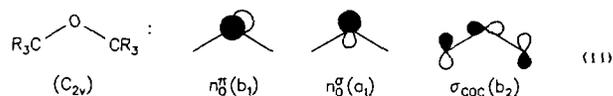
*Cyclovoltammogramme* werden mit einem Geräteensemble von Princeton-Applied-Research (Potentiostat M 173, Funktionsgenerator M 175, XY-Schreiber RE 0074) gemessen. Die Meßzelle enthält eine Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff (GCE), eine Gegenelektrode aus Platin und als Referenzelektrode entweder eine gesättigte Kalomel- (SCE) oder eine Ag/AgCl-Elektrode.

*MNDO-Berechnungen* [22] werden mit den Programmen AMPAC/SCAMP (Version 4.3) von M.J.S. Dewar auf den Rechnern IBM RISC 6000–320 oder der VAX 11/750 des Frankfurter Arbeitskreises durchgeführt.

### 3. He(I)-Photoelektronen-Spektren und ihre Zuordnung

Über Radikalkationzustände silicium-organischer Verbindungen [3–5] und über die Zuordnung ihrer PE-spektroskopischen Ionisationsbandenmuster [4] ist vor drei Jahren zusammenfassend berichtet worden.

In den He(I)PE-Spektren  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierter Ether werden in enger Analogie zu denen  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierter Sulfide [2] drei charakteristische und in MO-Notierung wie folgt gekennzeichnete Radikalkationzustände erwartet:



Im niederenergetischen Bereich sind zusätzlich die  $\sigma_{\text{SiC}}$ -dominierten  $\text{M}^\oplus$ -Zustände zu beobachten. Die im He(I)-Meßbereich bis 21 eV für die einzelnen Moleküle zu erwartende Anzahl von Ionisierungen läßt sich mithilfe der bewährten PE-spektroskopischen Faustregel,  $\sum_m \text{IE}_m^\vee = (n_{\text{PE}} + 1_{\text{SH}})/2$ , abschätzen, welche für Silicium enthaltende Verbindungen um die Anzahl der  $3s_{\text{Si}}$ -Ionisierungen zu erweitern ist [4].

Bei der Zuordnung der PE-Spektren durch Koopmans<sup>2</sup>-Vergleich mit MNDO-Eigenwerten,  $\text{IE}_n^\vee = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$ , und vor allem bei der Diskussion der  $n_{\text{O}}^\pi$ -Grundzustände spielen die jeweiligen Molekül-Konformationen eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grunde werden für jede Verbindung und ausgehend von verschiedenen Vorzugskonformationen mehrere vollständig geometrieoptimierte MNDO-Berechnungen durchgeführt.

#### 3.1. Trimethylsilylmethyl-methylether

Aus dem literaturbekannten He(I)PE-Spektrum [11] ist die erste vertikale Ionisierungsenergie nur ungefähr abzulesen und das Ionisationsmuster wird daher bei Raumtemperatur erneut registriert (Abb. 1: A). Es zeigt zwischen 9.2–12.3 eV drei sich überlagernde Banden mit Maxima bei 9.67 eV, 10.35 eV und 11.80 eV. Zwischen 12.4–15.3 eV folgt ein Vielfachionisations-Hügel und daran anschließend eine Mehrfachionisations-Bande mit Maximum bei 15.91 eV. Für das Molekül  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{OSi}$  werden im He(I)-Meßbereich mindestens 15 Ionisierungen vorausgesagt.

Vollständig geometrieoptimierte MNDO-Rechnun-

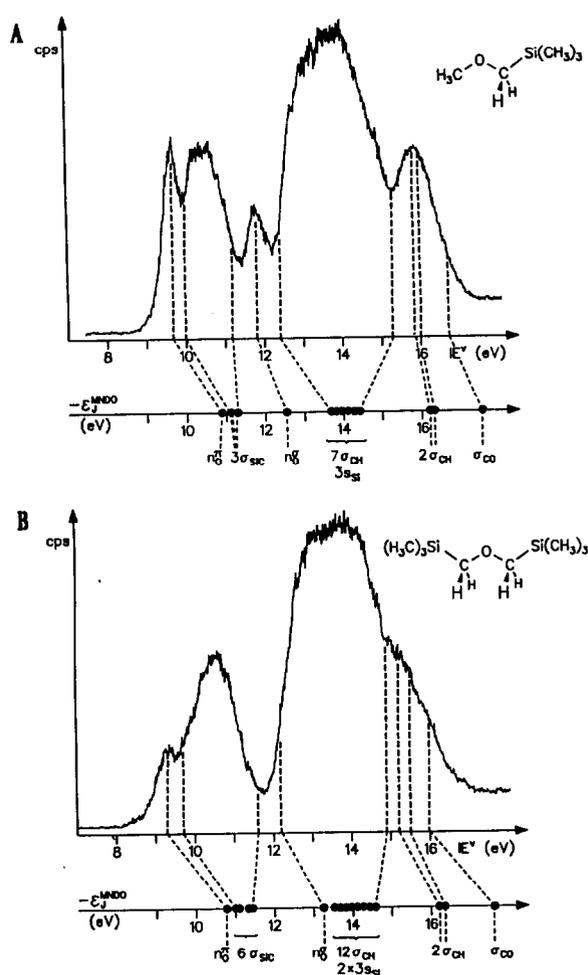
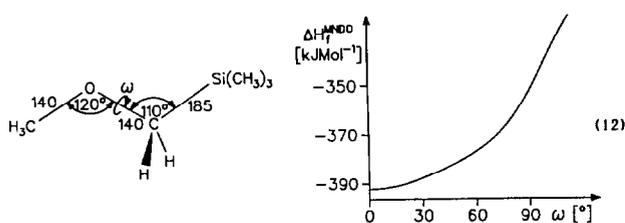


Abb. 1. He(I)PE-Spektren von (A) Trimethylsilylmethyl-methylether und (B) Bis(trimethylsilylmethyl)ether jeweils bei Raumtemperatur mit Koopmans'-Zuordnung durch MNDO-Eigenwerte.

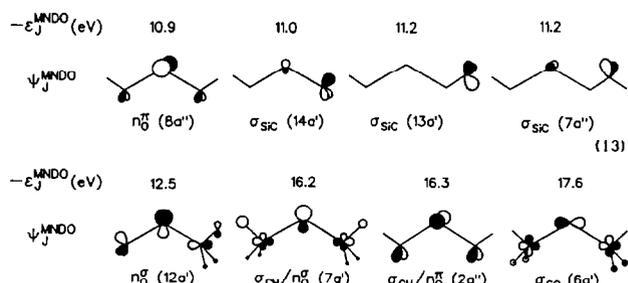
gen sagen eine Struktur mit angenähert  $C_s$ -Symmetrie voraus (Bindungslängen in pm):



Die zusätzlich für eine Rotation um die Bindung O-CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 15°-Schritten berechnete MNDO-Bildungsenthalpie-Potentialkurve liefert als energetisch günstigste Konformation die antiperiplanare mit dem Diederwinkel  $\omega = 0^\circ$ , in der die voluminöse (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si-Gruppe mit einem van der Waals-Radius von 380 pm (!) [23] weitestmöglich von der COC-Kette entfernt ist. Die oberhalb  $\omega = 75^\circ$  steil anwachsende

MNDO-Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  erreicht bei  $\omega = 180^\circ$  in der synperiplanaren Konformation ihr Maximum, ein mit literaturbekannten MM2-Rechnungen [14,24] übereinstimmendes Ergebnis.

Für die Zuordnung des He(I)PE-Spektrums (Abb. 1: A) durch Koopmans'-Korrelation,  $IE_n^V = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ , sind 16 MNDO-Eigenwerte zu berücksichtigen, von denen folgende Prototypen mit ihren zugehörigen Eigenfunktionen  $\psi_j^{\text{MNDO}}$  vorgestellt seien:



Hiernach weist der durch die erste PE-Bande mit Maximum bei 9.67 eV (Abb. 1: A) repräsentierte Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(^2A')$  einen hohen  $n_O^\pi$ -Anteil (MNDO-Orbitalkoeffizient  $O(p_z) = 0.73$ ) und – infolge der  $C_s$ -Molekülsymmetrie – geringe  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Anteile auf (13:  $n_O^\pi$ ). Der Bandengruppe zwischen 10.0 und 11.2 eV sind drei  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Radikalkationzustände zuzuweisen (13:  $\sigma_{\text{SiC}}$ ). Die Ionisierung des  $n_O^\pi$ -Elektronenpaares (13) (MNDO-Orbitalkoeffizienten  $O(s) = -0.17$ ,  $O(p_y) = 0.51$ ) folgt bei 11.80 eV. Dem unstrukturierten Ionisationshügel zwischen 12.4 und 15.3 eV werden 8  $\sigma_{\text{CH}}$ -Ionisierungen sowie der  $3s_{\text{Si}}$ -Radikalkationzustand zugewiesen. Unter der Bande mit Maximum 15.91 eV sollten die beiden  $\sigma_{\text{CH}}$ -Zustände mit größeren  $n_O^\pi$ - oder  $n_O^\pi$ -Anteilen (13:  $\epsilon_j^{\text{MNDO}} = 16.2$  und 16.3 eV) liegen sowie an der höherenergetischen Flanke der  $\sigma_{\text{COC}}(A')$ -Zustand (13). Das Verhältnis der PE-spektroskopischen Bandenintensitäten von 1:3:1:8:3 (Abb. 1: A) stimmt mit dem berechneten MNDO-Eigenwertmuster überein.

Der Radikalkation-Grundzustand von H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist bislang wie folgt unterschiedlich zugeordnet worden: RHF-Berechnungen mit einem Minimal-Basissatz 3-21G liefern für H-O-CH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> als oberstes besetztes Molekülorbital eines vom  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Typ [14]. Für einen dominanten  $n_O^\pi$ -Anteil [11] sprechen demgegenüber folgende Argumente: Erste vertikale  $n_O^\pi$ -Ionisierungsenergien z.B. von H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>3</sub> ( $IE_1^V = 10.04$  eV [12,25]) sind in der Regel niedriger als solche vom  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Typ z.B. von Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ( $IE_1^V = 10.5$  eV [4]); sogar für (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wird ein  $n_O^\pi$ -Radikalkation-Grundzustand zugeordnet [26]. Zahlreiche weitere Argumente wie die eher spitze Bandenform oder das mit der Koopmans'-Korrelation (13) übereinstim-

mende Intensitätsverhältnis 1:3:1 der ersten drei Banden, der zwanglose Radikalkationzustands-Vergleich mit den nachfolgend diskutierten  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierten Dialkylethern oder die zusammenfassende Diskussion mit einem konformationsabhängigen  $n_{\text{O}}^{\pi}/\sigma_{\text{SiC}}$ -Hyperkonjugationsmodell – alles spricht für eine  $n_{\text{O}}^{\pi}$ -Zuordnung des  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Grundzustandes, die hiermit als gesichert betrachtet wird.

### 3.2. Bis(trimethylsilylmethyl)ether

Das bei Raumtemperatur aufgenommene He(I)PE-Spektrum (Abb. 1: B) weist zwei große Bandenkomplexe zwischen 8.7–11.6 eV mit deutlich ausgeprägter Schulter in der niederenergetischen Flanke bei 9.30 eV sowie zwischen 12.2–17.0 eV auf. Für das Molekül  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$  werden im He(I)-Meßbereich mindestens 23 Ionisierungen erwartet.

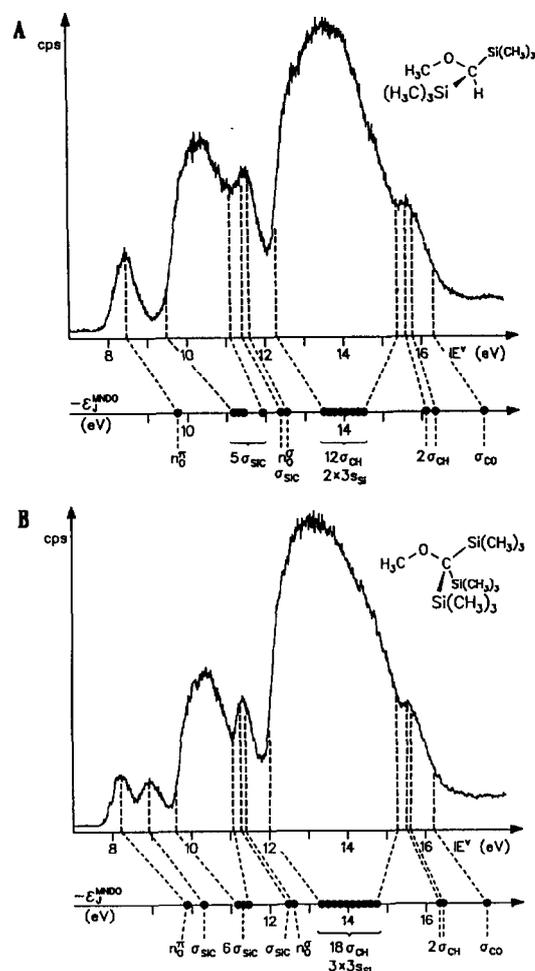


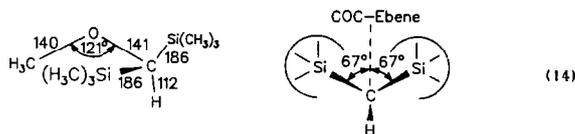
Abb. 2. He(I)PE-Spektren von (A) Bis(trimethylsilyl)methylmethylether und (B) Tris(trimethylsilyl)methylmethylether jeweils bei Raumtemperatur mit Koopmans'-Zuordnung durch MNDO-Eigenwerte.

Vollständig geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen sagen als günstigste Konformation eine von angenähert  $C_{2v}$ -Symmetrie voraus, in der beide Trimethylsilyl-Substituenten in Übereinstimmung mit der Potentialkurve (12) antiperiplanar angeordnet sind. Die Zuordnung des PE-Spektrums folgt wiederum der Sequenz der für den He(I)-Meßbereich berechneten 25 MNDO-Eigenwerte (Abb. 1: B). Hiernach folgen auf die, erneut dem  $n_{\text{O}}^{\pi}(\text{B}_1)$ -Radikalkation-Grundzustand (MNDO-Orbitalkoeffizient  $O(p_z) = 0.75$ ) zugewiesene Bandenschulter bei  $\text{IE}_1^{\text{V}} = 9.30$  eV, im Bereich 9.7–11.6 eV sechs  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Ionisierungen. Zwischen 12.2 eV und 14.9 eV sollten die  $n_{\text{O}}^{\pi}(\text{A}_1)$ -, insgesamt 12  $\sigma_{\text{CH}}$ - sowie zwei  $3s_{\text{Si}}$ -Radikalkationzustände auftreten und unter der höherenergetischen Flanke die als  $\sigma_{\text{CH}}/n_{\text{O}}^{\pi}$ ,  $\sigma_{\text{CH}}/n_{\text{O}}^{\pi}$  sowie  $\sigma_{\text{COC}}$  gekennzeichneten Ionisierungen (13) liegen. Das Intensitätsverhältnis 7:18 der beiden Bandenkomplexe wird vom berechneten Eigenwert-Muster wiedergegeben (Abb. 1: B).

### 3.3. Bis(trimethylsilyl)methylmethylether

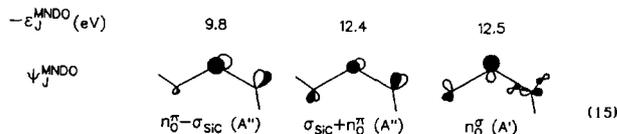
Das bei Raumtemperatur aufgenommene PE-Spektrum (Abb. 2: A) läßt drei Bandengruppen zwischen 7.9–9.0 eV, 9.9–12.0 eV und 12.3–16.5 eV erkennen. Für das Molekül der Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$  werden mindestens 23 Ionisierungen erwartet.

Vollständig geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen aus mehreren unterschiedlichen Ausgangskoordinaten sagen übereinstimmend folgende Konformation mit  $C_s$ -Gerüstsymmetrie als energetisch günstig voraus (Bindungslängen in pm):



Sie gleicht der für  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$  geometrieoptimierten Anordnung und entspricht der für  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  berechneten Potentialkurve (12), nach welcher eine Verdrillung  $\omega = 0^\circ \rightarrow 75^\circ$  aus der antiperiplanaren Anordnung nur geringe Energie erfordert.

Für den He(I)-Meßbereich werden 25 MNDO-Eigenwerte berechnet und nach Koopmans'-Korrelation ist die erste PE-Bande bei  $\text{IE}_1^{\text{V}} = 8.49$  eV dem Radikalkation-Grundzustand  $\dot{\text{X}}(\text{A}')$  mit  $n_{\text{O}}^{\pi}$ - und  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Anteilen (MNDO-Orbitalkoeffizienten  $O(p_z) = -0.61$ ,  $(\text{Si})_2\text{C}(p_z) = 0.53$ ,  $\text{Si}(p_x) = 0.12$ ,  $\text{Si}(p_z) = 0.29$ ) zuzuordnen.

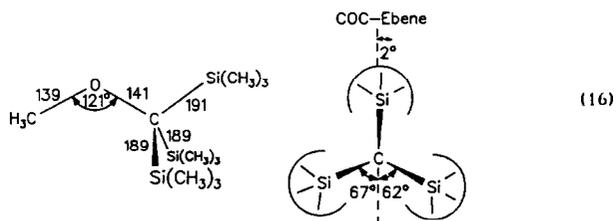


Im Bereich 9.9–12.0 eV folgen 6  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Ionisierungen sowie die  $n_{\text{O}}^{\sigma}$ -Ionisierung (15), welche zusammen mit dem energetisch nahezu entarteten  $\sigma_{\text{SiC}} + n_{\text{O}}^{\pi}(A'')$ -Zustand (15) der Bande mit Maximum bei 11.50 eV zugewiesen wird. Der Ionisationshügel zwischen 12.3 und 16.5 eV enthält nach der MNDO-Eigenwert-Sequenz 12  $\sigma_{\text{CH}}$ - und zwei  $3s_{\text{Si}}$ -Ionisierungen und an seiner höherenergetischen Flanke werden bei etwa 15.7 eV die  $\sigma_{\text{CH}}$ -Radikalkationzustände mit  $n_{\text{O}}^{\sigma}$ - oder  $n_{\text{O}}^{\pi}$ -Anteilen (13) sowie der vom  $\sigma_{\text{COC}}$ -Typ erwartet. Das PES-Bandenverhältnis 1:7:17 wird vom berechneten Eigenwertmuster zufriedenstellend wiedergegeben (Abb. 2: A).

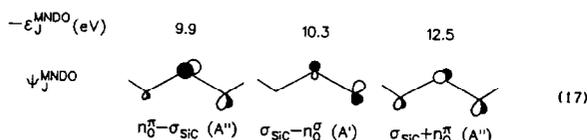
### 3.4. Tris(trimethylsilyl)methyl-methylether

Das bei Raumtemperatur aufgenommene He(I)PE-Spektrum (Abb. 2: B) zeigt zwischen 7.7–9.4 eV zwei Banden geringerer und zwischen 9.6–11.7 eV zwei teils erheblich größerer Intensität. Es folgt der Ionisationshügel im Bereich 11.9–16.3 eV mit Schulter bei 15.7 eV, unter dem zahlreiche Banden überlappen. Insgesamt werden für die Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{OSi}_3$  im He(I)-Meßbereich mindestens 31 Ionisierungen vorausgesagt.

Mehrere unabhängige und jeweils vollständig geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen ergeben erneut (vgl. (12) und (14)) eine Vorzugskonformation von angenähert  $C_s$ -Symmetrie (Bindungslängen in pm):



Für den He(I)-Meßbereich werden 34 MNDO-Eigenwerte berechnet. Der ersten PE-Bande wird durch Koopmans'-Korrelation (17) der Radikalkation-Grundzustand  $\bar{X}(A')$  mit  $n_{\text{O}}^{\pi}-\sigma_{\text{SiC}}$ -Anteilen (MNDO-Orbitalkoeffizienten  $O(p_z) = -0.59$ ,  $(\text{Si})_3\text{C}(p_z) = 0.52$ ) zugeordnet. Mit  $\text{IE}_1^{\text{V}} = 8.23$  eV ist es die bislang niedrigste  $n_{\text{O}}^{\pi}$ -Ionisierungsenergie; die Differenz gegenüber der von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{IE}_1^{\text{V}} = 12.62$  eV [12]) beträgt 4.39 eV!



Die zweite Bande gleicher Intensität mit Maximum  $\text{IE}_2^{\text{V}} = 8.93$  eV wird dem Zustand  $\sigma_{\text{SiC}}-n_{\text{O}}^{\sigma}(A')$  (17)

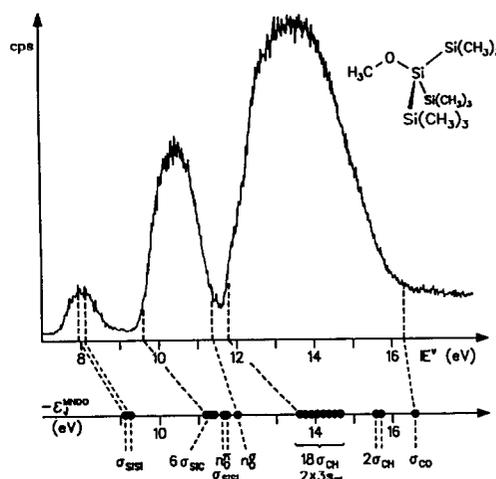


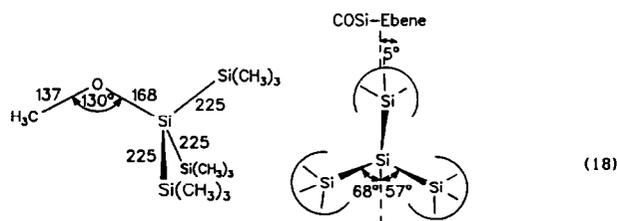
Abb. 3. He(I)PE-Spektrum von Tris(trimethylsilyl)silyl-methylether bei 325 K mit Koopmans'-Zuordnung durch MNDO-Eigenwerte.

zugewiesen, dessen Energie infolge der zusätzlichen  $n_{\text{O}}^{\sigma}$ -Delokalisation geringer ist als die der sechs  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Zustände zwischen 9.6 und 11.1 eV. Nach Koopmans'-Korrelation (Abb. 2: B) sollte die vierte Bande bei 11.33 eV die  $\sigma_{\text{SiC}} + n_{\text{O}}^{\pi}(A'')$ - und  $n_{\text{O}}^{\sigma}(A')$ -Ionisierungen und der Hügel zwischen 11.9–16.3 eV insgesamt 18  $\sigma_{\text{CH}}$ - und drei  $3s_{\text{Si}}$ - sowie die  $\sigma_{\text{CH}}/n_{\text{O}}^{\sigma}$ ,  $\sigma_{\text{CH}}/n_{\text{O}}^{\pi}$ - und  $\sigma_{\text{COC}}$ -Ionisierungen (vgl. (13)) enthalten. Das PES-Bandenintensitäts-Verhältnis 1:1:6:2:24 (Abb. 2: B) wird vom MNDO-Eigenwertmuster wiederum zufriedenstellend reproduziert.

### 3.5. Tris(trimethylsilyl)silyl-methylether

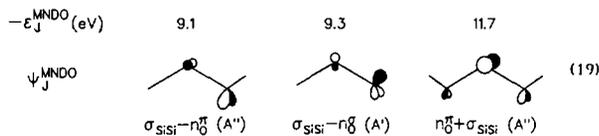
Das bei einer Ofentemperatur von 325 K registrierte He(I)PE-Spektrum (Abb. 3) weist drei Mehrfachionisationsbanden zwischen 7.3–8.8 eV, 9.4–11.4 eV und 11.6–16.3 eV im Intensitätsverhältnis 2:9:23 auf. Die Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{OSi}_4$  läßt im He(I)-Meßbereich mindestens 31 Ionisierungen erwarten.

Für  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$  wird von vollständig geometrieoptimierten MNDO-Rechnungen die erwartete (vgl. (12), (14) und (16)) Konformation mit angenähert  $C_s$ -Gerüstsymmetrie vorausgesagt (Bindungslängen in pm):



Trotz der vermutlich zu kurzen SiSi-Bindungslängen [27] reproduziert das MNDO-Eigenwertmuster über

Koopmans'-Korrelation das PES-Bandenintensitätsverhältnis von etwa 2:10:23 zufriedenstellend. Die beiden noch aufgelösten Maxima der ersten PE-Bande bei 7.97 und 8.09 eV werden den  $\sigma_{\text{SiSi}}$ -Radikalkationzuständen  $\tilde{X}(A'')$  und  $\tilde{A}(A')$  mit dominanten Anteilen  $\sigma_{\text{SiSi}}-n_{\text{O}}^{\pi}$  und  $\sigma_{\text{SiSi}}-n_{\text{O}}^{\sigma}$  zugeordnet, wobei ihre Reihenfolge wegen der geringen Energiedifferenzen mit Vorbehalt angegeben wird. (MNDO-Orbitalkoeffizienten für  $\sigma_{\text{SiSi}}-n_{\text{O}}^{\pi}(A'')$ :  $(\text{Si})_3\text{Si}(p_z) = 0.56$ ,  $\text{O}(p_z) = -0.38$ ).



Die Zuordnung  $\text{IE}_{1,2}^{\text{V}} < \text{IE}^{\text{V}}(n_{\text{O}}^{\pi})$  kann durch zahlreiche Vergleiche äquivalenter Radikalkationzustände gestützt werden, so durch die mit den PE-Spektren von  $\text{Cl-Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  [7], von Methylpolysilanen [4,28] oder von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{IE}_1^{\text{V}} = 8.69$  eV [4,28]) mit  $\text{H}_3\text{C-C-O-CH}_3$  ( $\text{IE}_1^{\text{V}} = 10.04$  eV [12,25]). Nach der MNDO-Eigenwertsequenz (Abb. 3) sollte der unstrukturierte Bandenkomplex zwischen 9.4–11.4 eV sechs der  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Radikalkationzustände sowie drei mit  $n_{\text{O}}^{\pi}$ ,  $n_{\text{O}}^{\sigma}$ - und  $\sigma_{\text{SiSi}}$ -Anteilen (vgl. (19)) enthalten und der riesige Hügel zwischen 11.6–16.3 eV insgesamt 20  $\sigma_{\text{CH}}$ , zwei  $3s_{\text{Si}}$  und die  $\sigma_{\text{CO}}$ -Ionisierungen.

Zusammenfassend sind für  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierte Ether insbesondere die Radikalkationzustände mit hohen  $n_{\text{O}}^{\pi}$ -Anteilen charakteristisch und liefern die abschließend im Detail diskutierten Informationen über die energetisch günstige  $n_{\text{O}}^{\pi}/\sigma_{\text{SiC}}$ -Ladungsdelokalisierung bei vertikaler Ionisation.

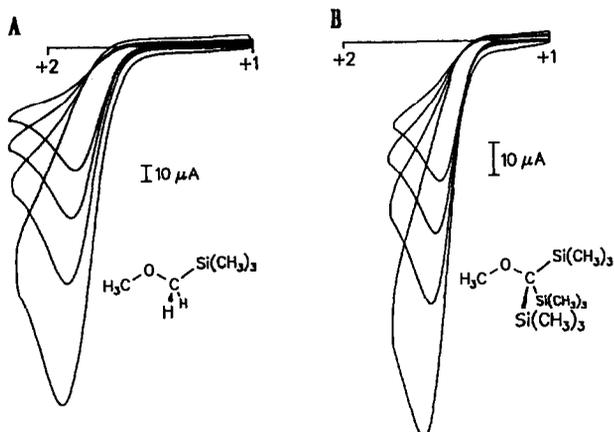


Abb. 4. Cyclovoltammogramme von (A) Trimethylsilylmethyl-methyl-ether und (B) Tris(trimethylsilyl)methyl-methylether bei 295 K (Oxidationsbereich +1 V bis +2 V in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  m  $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ , GCE vs. SCE;  $\bar{v} = 50\text{--}500$  mV/s).

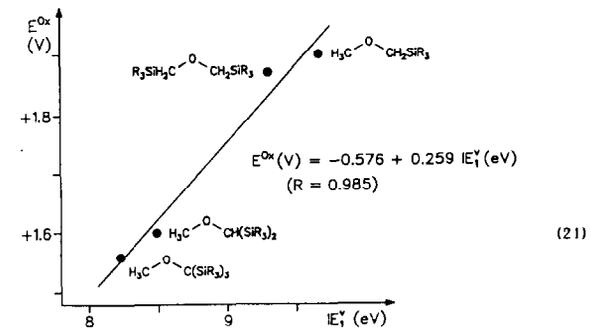
#### 4. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Zusätzliche cyclovoltammetrische Untersuchungen der  $\beta$ -trimethylsilylsubstituierten Ether sollten zeigen, ob die Oxidationspotentiale  $E^{\text{Ox}}$  vergleichbare charakteristische Unterschiede aufweisen wie die ersten vertikalen Ionisierungsenergien. Für alle hier untersuchten gesättigten Organosilicium-Verbindungen werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$  irreversible und von der Registriergeschwindigkeit weitgehend unabhängige Elektronentransfer-Stufen gemessen (Abb. 4 und (20)).

Korrelation der mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von  $\bar{v} = 100$  mV/s gemessenen Oxidationspotentiale (20) mit den ersten vertikalen Ionisierungsenergien liefert eine Regressionsgerade mit unerwartet geringer Standardabweichung ((21):  $R = 0.985$ ).

$\bar{v}$ (mV/s)	$\text{R}_3\text{SiH}_2\text{C-O-CH}_3$ $E^{\text{Ox}}$ (V)	$\text{R}_3\text{SiH}_2\text{C-O-CH}_2\text{SiR}_3$ $E^{\text{Ox}}$ (V)	$(\text{R}_3\text{Si})_2\text{HC-O-CH}_3$ $E^{\text{Ox}}$ (V)	$(\text{R}_3\text{Si})_3\text{C-O-CH}_3$ $E^{\text{Ox}}$ (V)
50	1.87	1.85	1.57	1.54
100	1.90	1.87	1.60	1.56
200	1.92	1.89	1.64	1.58
500	1.93	1.92	1.68	1.61

(20)



(21)

Wie ersichtlich (21) weisen die Verbindungen  $\text{H}_3\text{C-C-O-CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  und  $\text{H}_3\text{C-O-C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  mit den niedrigsten ersten vertikalen Ionisierungsenergien (Abb. 5) auch die geringsten Oxidationspotentiale auf. Die Güte der Korrelation (21) überrascht, da die Oxidation unter den cyclovoltammetrischen Meßbedingungen adiabatisch mit struktureller Relaxation abläuft und die Potentialwerte (20) zusätzlich Solvatations- und Elektrodeneffekte beinhalten und legt daher nahe, daß die Oxidationspotentiale wie die ersten vertikalen Ionisierungsenergien wesentlich von den Molekülkonformationen bestimmt werden, welche demnach in Lösung denjenigen in der Gasphase vergleichbar sein sollten.

Ungeachtet der irreversiblen cyclovoltammetrischen Oxidationspotentiale ist versucht worden, aus der Verbindung  $\text{H}_3\text{C-O-C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  durch Umsetzung mit den Oxidationssystemen  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}/\text{H}_3\text{CCN}$  oder  $\text{SbCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das Radikalkation zu erzeugen. In keinem der Versuche ließ sich jedoch



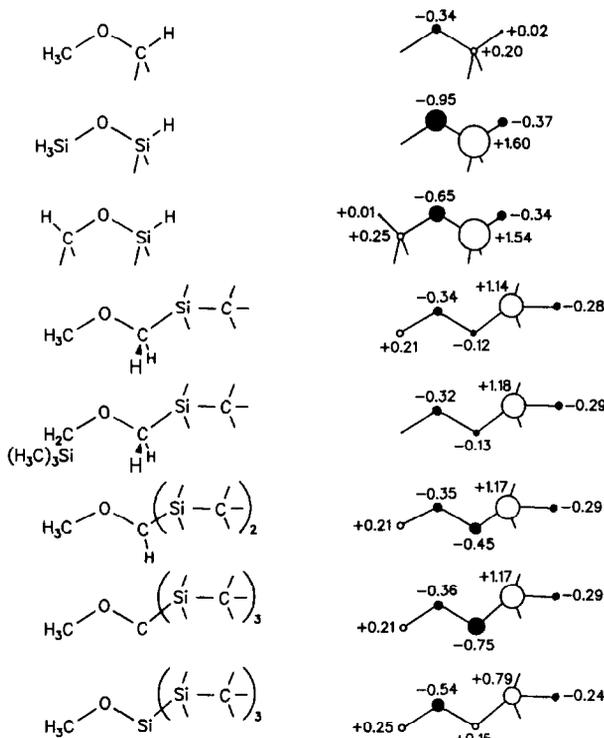


Abb. 6. MNDO-Ladungsverteilungen für verschiedenartig substituierte Alkyl- und Silyl-Ether R-O-R (vgl. Text).

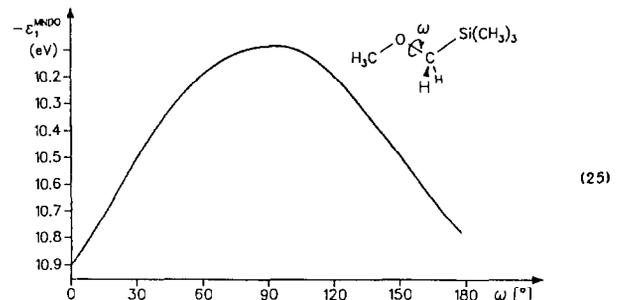
Koopmans'-Defekte annähernd vergleichbar und der Unterschied  $\Delta IE_1^V = 0.81$  eV zwischen  $(H_3C)_3SiH_2C-O-CH_2Si(CH_3)_3$  und  $H_3C-O-CH[Si(CH_3)_3]_2$  wird von der Differenz  $\Delta \epsilon_1^{MNDO}$  zufriedenstellend reproduziert. Der extreme Substituenteneffekt in  $H_3C-O-C[Si(CH_3)_3]_3$  relativ zu Dimethylether wird andererseits nur ungenügend erfaßt.

Die MNDO-Ladungsverteilungen (Abb. 6) spiegeln die hohe effektive Kernladung des Sauerstoffs gegenüber Kohlenstoff und insbesondere gegenüber Silicium wider (5). Dies läßt sich durch einen Vergleich mit gleichartig substituierten Sulfiden RSR [2] verdeutlichen: So ist  $H_3Si-O-SiH_3$  mit beträchtlicher negativer Ladung des Sauerstoff-Zentrums stärker polarisiert als  $H_3Si-S-SiH_3$  und in  $H_3C-O-CH_3$  weisen die Kohlenstoff-Zentren im Gegensatz zur ausgeglichenen Ladungsverteilung in  $H_3C-S-CH_3$  positive Teilladungen auf.

Für die hier untersuchten Trimethylsilylmethylmethylether werden vergleichbare Sauerstoff-Partialladungen von etwa  $-0.34$  (Abb. 6) berechnet, während die an den C-Zentren der  $[(H_3C)_3Si]_nH_{3-n}C$ -Substituenten mit zunehmender Anzahl  $n$  der  $R_3Si$ -Gruppen von  $-0.12$  auf  $-0.75$  steigt. Die hohen  $Si^{\delta\oplus}$ -Partialladungen von durchschnittlich  $+1.17$  sinken erst im  $O^{\delta\ominus}-Si^{\delta\oplus}-Si^{\delta\oplus}$ -polarisierten Tris(trimethylsilyl)silyl-Derivat auf  $+0.79$  ab (Abb. 6). Für die Isomeren

$(H_3C)_3SiH_2C-O-CH_2Si(CH_3)_3$  und  $H_3C-O-CH[Si(CH_3)_3]_2$ , deren erste vertikale Ionisierungsenergien sich um  $0.81$  eV unterscheiden (23), resultieren für den Ether-Sauerstoff und seine Nachbarzentren vergleichbar große MNDO-Ladungssummen  $\sum_{XOX}^{MNDO}$  von  $-0.58$  und  $-0.59$  (Abb. 6) und belegen, daß sich bei den  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierten Ethern im Gegensatz zu den entsprechenden Sulfiden RSR [2] die vertikalen Ionisierungsenergien auch nicht mit den Beträgen  $\sum_{XOX}^{MNDO}$  korrelieren lassen.

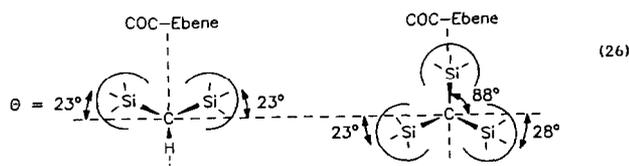
Zur weiteren Diskussion der  $n_O^\pi$ -Ionisierungen wird daher für die ausgewählte Modellverbindung  $H_3C-O-CH_2Si(CH_3)_3$  die Abhängigkeit des MNDO-Eigenwertes  $-\epsilon_1^{MNDO}$  vom Diederwinkel  $\omega(SiC-OC)$  zwischen der geometrieoptimierten antiperiplanaren (12) und der synperiplanaren Konformation in  $15^\circ$ -Schritten berechnet:



Hiernach wird die Wechselwirkung des  $n_O^\pi$ -Elektronenpaares mit der  $\beta$ -ständigen  $\sigma_{SiC}$ -Bindung vom Diederwinkel  $\omega$  wie folgt beeinflusst [3,4,14,33]: In den Konformationen  $\omega = 0^\circ$  und  $180^\circ$  mit jeweils zueinander senkrechter Anordnung von  $n_O^\pi$ -Elektronenpaar und  $\beta$ -SiC-Bindung erreicht die Wechselwirkung ihr Minimum ( $\langle \cos^2 90^\circ \rangle = 0$ ) und  $-\epsilon_1^{MNDO}$  sein Maximum, während bei koplanarer Anordnung von  $n_O^\pi$  und  $\sigma_{SiC}$  ( $\omega = 90^\circ$ ) eine maximale Störung 2. Ordnung ( $\langle \cos^2 0^\circ \rangle = 1$ ) den MNDO-Eigenwert um  $0.8$  eV auf  $10.1$  eV (!) erniedrigt. Die beträchtlichen  $n_O^\pi/\sigma_{SiC}$ -Wechselwirkungen werden insbesondere in den MNDO-Berechnungen der Konformationen von  $H_3C-O-CH[Si(CH_3)_3]_2$  ((14):  $2 \cdot \langle \cos^2 23^\circ \rangle = 1.69$ ) und  $H_3C-O-C[Si(CH_3)_3]_3$  ((16):  $\langle \cos^2 23^\circ \rangle + \langle \cos^2 28^\circ \rangle + \langle \cos^2 88^\circ \rangle = 1.63$ ) deutlich, für deren Radikalkation-Grundzustände vom Typ ( $n_O^\pi-\sigma_{SiC}$ ) zugleich nennenswerte  $\sigma_{SiC}$ -Bindungsaneile (15) und (17) ausgewiesen werden. Der  $\beta$ -Trimethylsilyl-Effekt in Dialkylethern läßt sich damit als Störung 2. Ordnung [13] vor allem auf den geringen Unterschied in den Coulomb-Energietermen  $E(n_O^\pi) - E(\sigma_{SiC})$  zurückführen [3,4,11,14], der beispielsweise aus den ersten vertikalen Ionisierungsenergien  $IE_1^V = 10.04$  eV von  $H_3C-O-CH_3$  [12,25] und  $IE_1^V = 10.5$  eV von  $Si(CH_3)_4$  [4,28] abzulesen ist.

Die vom Diederwinkel  $\omega(\text{SiC-OC})$  abhängigen  $n\pi/\sigma_{\text{SiC}}$ -Wechselwirkungen (25) tragen wesentlich zu den niedrigen ersten vertikalen Ionisierungsenergien  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierter Ether bei (Abb. 5) und eignen sich daher zur qualitativen Diskussion der insgesamt  $\Delta IE_1^V = 1.44 \text{ eV}$  betragenden Unterschiede: So sollten in den geometrie-optimiert berechneten Konformationen von  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (12) und von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  im Gegensatz zu denen von  $\text{H}_3\text{C-O-CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (14) und von  $\text{H}_3\text{C-O-C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  (16) keine oder bestenfalls geringe  $n\pi/\sigma_{\text{SiC}}$ -Wechselwirkungen möglich sein. Hiermit läßt sich sowohl der große Unterschied  $\Delta IE_1^V = 0.81 \text{ eV}$  zwischen den Isomeren  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{H}_3\text{C-O-CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (23) erläutern als auch der sonst unverständlich riesige Effekt  $\Delta IE_1^V = 1.18 \text{ eV}$  (!) der zweiten  $\beta$ - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Substitution von  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (22). Die zusätzliche und durch den Unterschied in den effektiven Kernladungen von O und Si (5) geförderte Stabilisierung der Radikalkation-Grundzustände durch Delokalisation der erzeugten positiven Ladung in die Trimethylsilyl-Substituenten zeigt sich in den additiven Inkrementen  $\Delta IE_1^V = -0.37 \text{ eV}$  der folgenden Verbindungsreihe  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$  ( $IE_1^V = 10.04 \text{ eV}$ ) >  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $IE_1^V = 9.67 \text{ eV}$ ) >  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $IE_1^V = 9.30 \text{ eV}$ ) mit weitgehend eingeebneten Molekülgerüsten (Abb. 5).

Die konformationsabhängigen Effekte von  $\beta$ -Trimethylsilyl-Substituenten auf die ersten vertikalen Ionisierungsenergien von Dialkylethern legen ihre quantitative Erfassung durch ein winkelabhängiges Hyperkonjugationsmodell nahe, welches sich bereits bei  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierten Alkylbenzolen [3-5,34-36], bei  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  [6,8] oder bei  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}_3\text{C-HC=CH-C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  [37] bewährt hat. Das Vorgehen sei hier an den Verbindungen  $\text{H}_3\text{C-O-CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (14) und  $\text{H}_3\text{C-O-C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  (16) mit den durch die Auslenkwinkel  $\theta$  definierten Vorzugskonformationen relativ zur COC-Ebene erläutert:



#### Die Gesamt-Störung

$$P_{\text{total}} = 10.04 - IE_1^V = \sum \sigma_{\text{SiC}} \langle \cos^2 \theta \rangle + n \cdot 0.37 \text{ eV} \quad (27)$$

ist durch die PE-spektroskopische Ionisierungsenergie-Differenz zwischen Zielmolekül und der Bezugsver-

bindung Dimethylether (Abb. 5:  $IE_1^V = 10.04 \text{ eV}$ ) vorgegeben und setzt sich aus der Produktsumme eines C-Si-Bindungsparameters  $\sigma_{\text{SiC}}$  mit der Diederwinkel-Komponente  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  sowie dem vorstehend PE-spektroskopisch definierten, winkelunabhängigen und additiven Inkrement  $n \cdot 0.37 \text{ eV}$  für  $n \text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen zusammen (27). Der Parameter  $\sigma_{\text{SiC}}$  welcher im Gegensatz zu den Hyperkonjugationsmodellen für  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierte  $\pi$ -Systeme [3-6,8,34-37] ausschließlich für den Austausch  $\text{CH} \rightarrow \text{SiC}$  in Dialkylethern abgeleitet wird, ergibt sich aus der Differenz  $\Delta IE_1^V = 0.81 \text{ eV}$  zwischen den Isomeren  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C-O-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{H}_3\text{C-O-CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (23) unter Berücksichtigung ihrer Konformationsunterschiede (vgl. (26)):

$$\sigma_{\text{SiC}} = 0.81 \text{ eV} / 2 \cdot \cos^2(23^\circ) = 0.48 \text{ eV} \quad (28)$$

Die Güte des Parameters  $\sigma_{\text{SiC}}$  läßt sich an der niedrigen ersten vertikalen Ionisierungsenergie von  $\text{H}_3\text{C-O-C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  (Abb. 5:  $IE_1^V = 8.23 \text{ eV}$ ) testen: Für die geometrieoptimiert berechnete Konformation (16) resultieren als Gesamtstörung und als erste vertikale Ionisierungsenergie:

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= 0.48 \text{ eV} (\cos^2 23^\circ + \cos^2 28^\circ + \cos^2 88^\circ) + 3 \cdot 0.37 \text{ eV} \\ &= 1.89 \text{ eV} \\ IE_1^V (\text{ber.}) &= 10.04 \text{ eV} - 1.89 \text{ eV} = 8.15 \text{ eV} \end{aligned} \quad (29)$$

Wie ersichtlich liegt die Abweichung exp./ber., welche nur  $0.08 \text{ eV}$  beträgt, innerhalb der Meßfehlergrenze.

Insgesamt stützt die durch die Abschätzung (29) demonstrierte Anwendbarkeit des Hyperkonjugationsmodells (27) zugleich die Zuordnung der jeweils ersten Bande in den PE-Spektren  $\beta$ -trimethylsilyl-substituierter Ether zu Radikalkation-Grundzuständen mit überwiegenden  $n\pi$ -Anteilen.

#### Dank

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A. Messer-Stiftung gefördert.

#### Literatur

- 1 H. Bock, J. Meuret und C. Näther, *Chem. Ber.*, 126 (1993), im Druck.
- 2 H. Bock, J. Meuret und U. Stein, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 65.
- 3 Vgl. H. Bock, Grundlagen der Silicium-Chemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1659-1682; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1627-1650 und zit. Lit.
- 4 Vgl. die Übersicht H. Bock und B. Solouki, Photoelectron Spectra of Silicon Compounds, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.),

- The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989, S. 555–653 und zit. Lit.
- 5 Vgl. H. Bock und W. Kaim, Organosilicon Radical Cations, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 9.
  - 6 H. Bock, J. Meuret und K. Ruppert, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 413; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 414.
  - 7 H. Bock, J. Meuret und K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 19.
  - 8 H. Bock, J. Meuret, R. Baur und K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) 113.
  - 9 H. Bock, J. Meuret und K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
  - 10 J. Meuret, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1993.
  - 11 E. Block, A.J. Yench, M. Aslam, V. Eswarakrishnan, J. Luo und A. Sano, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4748.
  - 12 K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, *Handbook of the He(I)-Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halstead Press, New York, 1981.
  - 13 Vgl. E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968 und 1978; englische Übersetzung: Wiley & Sons Ltd., London, 1976; japanische Übersetzung: Hirokawa, Tokyo, 1972.
  - 14 J. Yoshida, T. Maekawa, T. Murata, S. Matsunaga und S. Isoe, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1962.
  - 15 M. Kira, H. Nakazawa und H. Sakurai, *Chem. Lett.*, (1986) 497.
  - 16 J.L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 4142.
  - 17 J. Pola, J. Schraml und V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 3158.
  - 18 M.H. Beeby und F.G. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1799.
  - 19 J. Yoshida, S. Matsunaga und S. Isoe, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 219.
  - 20 H.C. Marsmann, W. Raml und E. Hengge, *Z. Naturforsch.*, 35b (1980) 1541.
  - 21 M. Kremer, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1991. Vgl. H. Bock, M. Kremer und H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, 429 (1992) 1.
  - 22 M.J.S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899, 4907.
  - 23 H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel und B. Solouki, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 564; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 550 und zit. Lit.
  - 24 M.R. Frierson, M.R. Imam, V.B. Zalkow und N.L. Allinger, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 5248.
  - 25 H. Bock, P. Mollère, G. Becker und G. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 113.
  - 26 K.A. Ostoja-Starzewski, H. tom Dieck und H. Bock, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 311.
  - 27 Vgl. die Übersicht, W.S. Sheldrick, Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989, S. 227–303 und zit. Lit.
  - 28 H. Bock und W. Enßlin, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 435; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 404; vgl. auch W. Enßlin, H. Bock und G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2757. Beide grundlegenden Veröffentlichungen finden sich in der Zusammenfassung von R. West über Polysilane in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989, S. 1207–1240, überraschenderweise nicht erwähnt.
  - 29 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1970.
  - 30 A. Almennigen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg und T. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2455.
  - 31 K. Kimura und M. Kubo, *Nature*, 39 (1959) 533.
  - 32 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, B. Beagley und J.M. Freeman, *J. Mol. Struct.*, 5 (1970) 417.
  - 33 C.G. Pitt, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 49.
  - 34 H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3552.
  - 35 H. Bock, W. Kaim und H.E. Rohwer, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3573.
  - 36 H. Bock, J. Meuret und K. Ruppert, *Chem. Ber.*, 126 (1993), im Druck.
  - 37 H. Bock, J. Meuret und H. Schödel, *Chem. Ber.*, 126 (1993), im Druck.