

## Einfluß von Substituenten auf die Farbe von Siliciumverbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$

Von

E. Hengge und G. Olbrich

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. März 1970)

Die Reemissionsspektren einer Reihe von polymeren schichtförmigen Verbindungen  $(\text{SiX})_n$  werden gemessen. Es ergibt sich eine bathochrome Verschiebung, die in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit den effektiven Gruppen-elektro negativitäten bzw. einer  $\sigma^*$  (Si)-Konstante der Substituenten  $X$  steht.

*Influence of Substituents on the Colour of Si Compounds  $(\text{SiX})_n$*

The reemission spectra of some polymer layer-compounds  $(\text{SiX})_n$  are measured. The observed bathochromic shift can be correlated with the effective electronegativities or  $\sigma^*$  (Si)-constants of the substituents  $X$ .

### Einleitung

Polymere Si-Verbindungen des Typs  $(\text{SiX})_n$ , in denen 3 Valenzen des Si wieder an Silicium gebunden sind, sind farbig, aber nicht fluoreszenzfähig. Unter Annahme tetraedrisch konfigurierten Siliciums sind solche Verbindungen schichtförmig gebaut; sie entstehen durch verschiedene Reaktionen aus  $\text{CaSi}_2$ , in dem Si-Schichten vorgebildet sind<sup>1, 2</sup>.

Bereits in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> konnte gezeigt werden, daß die Farbe dieser  $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen mit dem Substituenten  $X$  variiert, erste Überlegungen ergaben damals bereits als wesentlichen Parameter für die Verschiebung des Absorptionsmaximums die Elektronegativität des Substituenten. Um den Einfluß der Substituenten näher zu studieren, mußten jedoch erst mehr Derivate bekanntwerden. Insbesondere

<sup>1</sup> J. Böhm und O. Hassel, Z. anorg. allgem. Chem. **160**, 152 (1927).

<sup>2</sup> K. H. Janzon, H. Schäfer und A. Weiss, Z. Naturforsch. **23 b**, 1544 (1968).

<sup>3</sup> E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1461 (1964).

erschien es sinnvoll, Verbindungen mit extrem elektronegativen Substituenten wie Fluor zu synthetisieren. Auch der eigentliche Grundkörper der  $(SiX)_n$ -Klasse, das  $(SiH)_n$ , mußte von besonderem Interesse für weitere Untersuchungen sein, wie überhaupt eine möglichst vielfältige Variation von  $X$  sinnvoll erschien.

Darüber hinaus war es erforderlich, gegenüber der ersten Arbeit die experimentelle Technik der Reemissionsspektroskopie so zu verbessern, daß die Spektren auch im UV-Bereich verfolgt werden konnten, also auch die bisher unbekanntenen Absorptionsmaxima bestimmt werden können.

Die Voraussetzungen in präparativer Hinsicht wurden durch eine Reihe neu synthetisierter Derivate geschaffen. Nachdem ein  $(SiS)_n$  durch Reaktion von  $CaSi_2$  mit  $S_2Cl_2$  dargestellt werden konnte<sup>4</sup>, ist es auch gelungen, das gesuchte  $(SiF)_n$  und schließlich das schichtförmige Polysilan  $(SiH)_n$  zu synthetisieren<sup>5</sup>.

#### Aufnahme der Reflexionsspektren

Bei den zu vermessenden Schichtverbindungen  $(SiX)_n$  handelt es sich durchwegs um völlig unlösliche Stoffe. Es war daher nicht möglich, Absorptionsspektren mittels Durchstrahlung der Probe aufzunehmen, sondern es mußte die Technik der Reflexionsspektroskopie benutzt werden. Es wird dabei der von der Probe reflektierte Lichtstrom als Funktion der Wellenlänge gemessen; als Vergleich dient ein Weißstandard, dessen Reflexion = 100% gesetzt wird.

Die Reflexion besteht aus 2 Anteilen, der diffusen Reflexion und der regulären Reflexion. Nur der Lichtanteil der diffusen Reflexion ist in die Probe eingedrungen und ist durch die spezifische Absorption der Probe verändert worden, die reguläre Reflexion verfälscht daher die Messung und ist zu unterdrücken. Nach Kortüm<sup>6</sup> kann man dies durch geeignete Maßnahmen erreichen. Entsprechend diesen Richtlinien wurde die Korngröße des Pulvers klein gehalten und die Absorption durch Verdünnen mit einem Meßstandard so heruntergesetzt, daß der reguläre Anteil der Reflexion innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode herausfällt (Verdünnungsmethode). Im vorliegenden Fall wurde ein Beckman DU-Spektrophotometer mit Reflexionseinrichtung und als Weißstandard  $CaF_2$  benutzt.  $CaF_2$  zeigt im untersuchten UV und im Sichtbaren keine Absorptionsbande. Außerdem tritt mit den zu untersuchenden Substanzen keine Reaktion ein. Verwendet man dagegen  $MgO$ , den sonst üblicherweise benutzten Weißstandard, so tritt schon mit geringsten

<sup>4</sup> E. Hengge und G. Olbrich, Z. anorg. allgem. Chem. **365**, 321 (1969).

<sup>5</sup> E. Hengge und G. Olbrich, Mh. Chem. **101**, 1068 (1970).

<sup>6</sup> G. Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin 1969.

Feuchtigkeitsspuren Hydrolyse ein, und die Farbe der Verbindungen ändert sich oder wird völlig zerstört.

Zur Darstellung einer „typischen Farbkurve“, die weitgehend den Absorptionsspektren in Durchsicht entspricht, eignet sich die logarithmische Auftragung von  $F(R'_\infty)$  gegen die Wellenzahl.  $R'_\infty$  ist der reflektierte Lichtanteil gegen  $\text{CaF}_2 = 1$  bei optisch unendlicher Schichtdicke (einige Millimeter genügen in der Praxis)

$$R'_\infty = \frac{R_{\text{subst.}}}{R_{\text{CaF}_2}}$$

Mit  $F(R'_\infty)$ , der *Kubelka—Munck-Funktion*

$$F(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2 R'_\infty},$$

wurde gleichzeitig überprüft, daß im wesentlichen nur der diffuse Anteil der Reflexion erfaßt worden war. Änderungen der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes dürften keine Änderung des Spektrums (und damit der Lage der Maxima) ergeben. Diese Forderung war bei den verwendeten Konzentrationen erfüllt. Die  $F(R'_\infty)$ -Werte sind innerhalb eines Spektrums relativ vergleichbar, die einzelnen Spektren sind bezüglich der absoluten Lage von  $F(R'_\infty)$  jedoch nicht bestimmt. Alle Messungen wurden mehrfach wiederholt, bei kleinen Abweichungen wurde gemittelt.

### Ergebnisse und Diskussion

Sämtliche untersuchten  $(\text{SiX})_n$ -Derivate zeigen in den typischen Farbkurven einfache breite Spektren. Typische Farbkurven als Beispiel von  $(\text{SiH})_n$  und  $(\text{SiF})_n$  sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die Maxima der erhaltenen Spektren sind in Tab. 1 geordnet nach steigender Wellenlänge wiedergegeben.

Die sich ergebende spektroskopische Reihe für Substituenten  $X$  in  $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen mit steigender bathochromer Wirkung ist daher



und es fällt sofort auf, daß die Verschiebung etwa mit der Gruppenelektronegativität der Substituenten variiert, denn die Elektronegativität des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der  $\text{OCl}_3$ - bzw.  $\text{NHCH}_3$ -Gruppe sind sicherlich kleiner als die *Paulingschen* Elektronegativitäten für O und N. Versucht man, die Frequenzen der Absorptionsmaxima gegen die *Paulingschen* Elektronegativitäten aufzutragen, erhält man keine Korrelation.

Bekanntlich können zwischen Silicium und Substituenten mit freien Elektronenpaaren Mehrfachbindungsanteile auftreten ( $\pi$ -Acceptor-eigenschaften des Siliciums durch seine d-Orbitale). Es wäre daher günstiger, statt der *Paulingschen* Elektronegativitäten „effektive“, für die Bindung am Silicium gültige Elektronegativitätswerte zu benutzen.

Effektive Elektronegativitätswerte von Substituenten gegenüber Si sind von verschiedenen Autoren angegeben worden. So sind von *Jensen*<sup>7</sup> aus  $J_{\text{Si-H}}$ -Kopplungskonstanten bei Silanen des Typs H—SiXYZ Kopplungskonstanten-Inkrementen  $\alpha$  für die Substituenten X, Y und Z bestimmt worden, denen die Bedeutung einer effektiven Elektronegativität zugeordnet wird.

Versucht man, diese Werte gegen die von uns gefundenen Absorptionsmaxima bei  $(\text{SiX})_n$  aufzutragen, so erhält man die in Abb. 2 gezeigte Korrelation. Da mit *Paulingschen* Elektronegativitätswerten diese Abhängigkeit nicht gezeigt werden kann, folgt, daß die Verschiebung der Absorptionsmaxima nicht nur von der Elektronegativität, sondern auch — und vermutlich wesentlich — durch Elek-

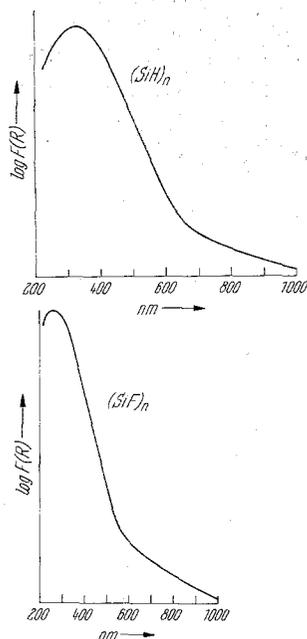


Abb. 1. Remissionsspektren  $\log F(R)$  gegen die Wellenlänge (die Ordinaten der beiden Spektren sind nicht unmittelbar vergleichbar)

Tabelle 1. Wellenlängenwerte der Absorptionsmaxima der Verbindungsklasse  $(\text{SiX})_n$

Substituent X	$\lambda$ (nm)
F	263
Cl	313
CH <sub>3</sub>	330
H	333
Br	360
S	376
OCH <sub>3</sub>	385
NHCH <sub>3</sub>	420

<sup>7</sup> M. A. Jensen, J. Organomet. Chem. **11**, 423 (1968).

tronenübertragung über  $d\pi p\pi$ -Bindungsanteile an die Si-Schicht verursacht wird. Da viele Substituenten X auf der Si-Schicht sitzen, wird die Schicht stark negativiert, was sich in einem Absinken der Bindungsstärke Si—X speziell bei stark elektronegativen Substituenten bemerkbar machen müßte. Tatsächlich findet man z. B. bei der  $\nu(\text{Si—F})$  im  $(\text{SiF})_n$  mit  $725\text{ cm}^{-1}$  ein starkes Absinken der Frequenz (normalerweise bei etwa  $850\text{ cm}^{-1}$ ). Auch  $\nu(\text{SiH})$  in  $(\text{SiH})_n$  liegt verhältnismäßig tief ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ).

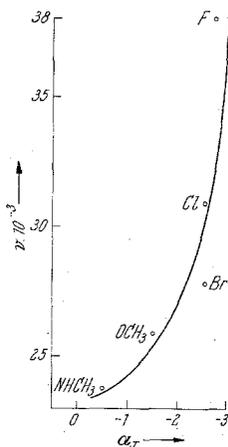


Abb. 2.

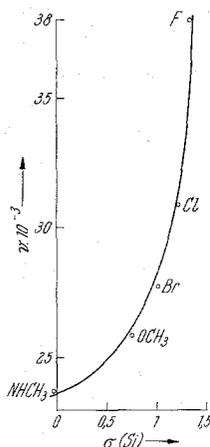


Abb. 3.

Abb. 2. Zusammenhang zwischen effektiver Elektronegativität  $\alpha_X$  und dem Absorptionsmaximum der entsprechenden  $(\text{SiX})_n$ -Verbindung

Abb. 3. Zusammenhang zwischen  $\sigma^*(\text{Si})$ -Konstanten und dem Absorptionsmaximum der entsprechenden  $(\text{SiX})_n$ -Verbindung

Eine analoge Folgerung ergibt sich auch, wenn man statt der effektiven Elektronegativität  $\alpha$  schwingungsspektroskopische Daten heranzieht. Untersuchungen von *Kriegsmann*<sup>8</sup> haben gezeigt, daß die Valenzschwingung  $\nu\text{SiH}$  eine lineare Abhängigkeit von der *Taft*schen Substituentenkonstante  $\sigma^*$  zeigt. Erweitert man dieses Verfahren auf Verbindungen mit Substituenten mit freien Elektronenpaaren, so treten Abweichungen auf. Nach *Attridge*<sup>9</sup> kann man neue Konstanten  $\sigma^*(\text{Si})$  angeben, die speziell für die Kombination mit Si-Atomen aufgestellt werden und die die erwähnten besonderen Bindungsverhältnisse am Silicium berücksichtigen. Auch mit diesen Konstanten  $\sigma^*(\text{Si})$  ergibt sich eine Kurve (Abb. 3), die der in Abb. 2 sehr ähnlich ist.

<sup>8</sup> H. *Kriegsmann*, Allgem. Prakt. Chem. **19**, 5 (1968).

<sup>9</sup> C. J. *Attridge*, J. Organomet. Chem. **13**, 259 (1968).

Die Parameter  $\sigma^*(\text{Si})$  bzw.  $\alpha_x$  berücksichtigen den induktiven Effekt auf das Si-Grundsystem und berücksichtigen dabei die besonderen Bindungszustände beim Si, speziell die auftretenden  $\pi$ -Wechselwirkungen. Nur unter Einbeziehung dieser  $\pi$ -Wechselwirkungen konnte ein gesetzmäßiger Zusammenhang mit den Absorptionsmaxima gefunden werden. Es liegt daher nahe, das  $\pi$ -Elektronensystem für die auftretende Farbe mit verantwortlich zu machen. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß die Substituenten ohne freie Elektronenpaare in die gefundene Gesetzmäßigkeit nicht einzuordnen sind.

In diesem Zusammenhang sind Arbeiten von Pitt<sup>10, 11</sup> von Interesse, der zeigen konnte, daß die Absorptionsmaxima linearer Oligosilane  $me(\text{Si}me_2)_n me$  in gesetzmäßiger Weise von der Kettenlänge  $n$  abhängen. Für  $n = \infty$  erhielt er ein theor. Absorptionsmaximum von 294 nm. Erweitert man eine solche Kette zu einer zweidimensionalen Schicht  $[\text{Si}(\text{CH}_3)]_n$ , so resultiert ein größeres konjugiertes System und zweifellos eine weitere bathochrome Verschiebung. Der von uns gefundene Wert von 330 nm paßt somit gut zu den von Pitt ermittelten Werten.

Es ist auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht möglich, die bei  $(\text{Si}X)_n$ -Verbindungen gefundenen Banden einem bestimmten Übergang zuzuordnen. Nach unseren Ergebnissen in Kombination mit den Arbeiten von Pitt ist es jedoch wahrscheinlich, daß die Anregung aus der Si—Si-Bindung erfolgt.

Die Substituenten beeinflussen die SiSi-Bindung durch ihren induktiven Effekt und durch die  $\pi$ -Rückbindung ( $\alpha$ -p). Ein starker induktiver Effekt bewirkt durch die Polarisierung der (Si—X)-Bindung eine Erhöhung der effektiven Kernladungszahl am Si-Atom und damit eine Stabilisierung (Absinken) des Grundzustandes.

Bei der Fluorverbindung ist entsprechend dem sehr starken induktiven Effekt dieses Absinken am größten, die Differenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist am größten, die Verbindung hat das kurzwelligste Absorptionsmaximum. Anders bei der Methoxy-Verbindung. Der nicht sehr starke induktive Effekt der Methoxygruppe wird durch die  $\pi$ -Rückbindung überkompensiert, der Abstand zwischen Grund- und Anregungszustand verkleinert sich und die Absorption wird bathochrom verschoben.

Alle diese Überlegungen deuten darauf hin, daß der Grundzustand des betrachteten Überganges ein  $\sigma(\text{SiSi})$ -Zustand ist. Noch schwieriger ist es, Aussagen über den Anregungszustand zu machen. Ein  $\pi$ - oder  $\pi^*$ -Zustand erscheint möglich.

Gesichert erscheint hingegen, daß die Farbe der  $(\text{Si}X)_n$ -Verbindungen eine Moleküleigenschaft ist und daß das SiSi-Gerüst mit einem

<sup>10</sup> C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. **13**, 259 (1968).

<sup>11</sup> C. G. Pitt, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5471 (1967).

delokalisierten Elektronensystem einen Chromophor darstellt, der durch die effektive Elektronegativität der Substituenten unter Berücksichtigung der  $\pi$ -Rückbindungseffekte beeinflusst wird.

Dem Fonds der chemischen Forschung, Düsseldorf, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung einiger Apparate gedankt.