

Über die Stärke der Si—Si-Bindung in Abhängigkeit vom Substituenten

Von

E. Hengge

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Dezember 1970)

Strength of the Si—Si Bond in Dependence of Substituents

The strength of the Si—Si-bond in disilanes varies with the substituents of silicon. It is shown, that the increase of the Si—Si stretching force constant in X_3SiSiX_3 parallels an increase of the SiH-stretching force constant in the corresponding X_3SiH -compound. The coupling constant $J(^{29}SiH)$ alters in a similar manner. Exceptions are found in some disilanes with strong $d\pi p\pi$ -interactions from the substituents.

Die Stärke der Si—Si-Bindung ändert sich mit den am Silicium vorhandenen Substituenten. Es wird gezeigt, daß die Kraftkonstante der Si—Si-Bindung in einem Disilan X_3SiSiX_3 mit steigender Kraftkonstante der SiH-Bindung im korrespondierenden X_3SiH ansteigt. Ebenso verläuft der Gang der Kopplungskonstanten $J(^{29}Si-H)$. Ausnahmen mit höher liegender Si—Si-Kraftkonstante bilden Disilane mit starker $d\pi p\pi$ -Wechselwirkung von den Substituenten.

Eine Anzahl von Untersuchungen hat gezeigt, daß die Bindungsstärke der Silicium—Silicium-Bindung, die im Formelbild nur als Einfachbindung erscheint, doch sehr verschieden sein kann¹. Offensichtlich wird durch Substituenten die elektronische Umgebung des Siliciums so verändert, daß zu der normalen SiSi- σ -Bindung weitere Bindungsanteile kommen, die möglicherweise durch Überlappung von d-Orbitalen erklärt werden können.

Zur Überprüfung dieses Effektes ist es am einfachsten, auf Grund einer Schwingungsanalyse eine Kraftkonstantenrechnung durchzuführen, so daß man direkt die Kraftkonstanten der Silicium—Silicium-Bindung in Abhängigkeit vom Substituenten angeben kann. Solche Rechnungen wurden von uns durchgeführt, sind jedoch wegen der

¹ E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).

großen Zahl von Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftfeldes nur mit einfachen Substituenten möglich. Von besonderem Interesse war es natürlich, auch die Wirkung komplizierter aufgebauter Substituenten auf die Silicium—Silicium-Bindung kennenzulernen. Da nach Arbeiten von *Gilman* und anderen² auch das UV-Spektrum die Effekte nicht eindeutig wiedergibt und die Kraftkonstantenrechnung keine brauchbaren Resultate liefert, bleibt die Möglichkeit, die elektronische Umgebung des Siliciums durch eine Art Indikator-Bindung zu untersuchen. Die Eigenschaften einer solchen Indikator-Bindung müßten eine möglichst ungestörte Messung der elektronischen Umgebung am Silicium ermöglichen. Besonders geeignet ist für diesen Zweck die Silicium—Wasserstoff-Bindung, die eine vom übrigen Molekül weitgehend ungestörte Valenzfrequenz ν SiH liefert und deren Untersuchung auch mit Hilfe der Kernresonanz (chemische Verschiebung und Kopplungskonstante $J(^{29}\text{SiH})$) leicht möglich ist. Es war zu untersuchen, inwieweit Parameter von Verbindungen mit SiH-Bindungen ($X_3\text{SiH}$) mit den bisher bekannten Kraftkonstanten der Silicium—Silicium-Bindung in $X_3\text{SiSiX}_3$ in Zusammenhang gebracht werden können und ob daraus eine Voraussage für heute nicht berechenbare Kraftkonstanten der Silicium—Silicium-Bindung möglich ist. Eine weitere Möglichkeit wäre die Untersuchung der Silicium—Fluorbindung, bei der auch die Valenzfrequenz ν SiF als weitgehend ungestört anzusehen ist.

Andererseits liegt über die SiH-Bindung ein unvergleichlich größeres Datenmaterial vor; ebenso sind eine Reihe von Zusammenhängen zwischen den experimentell beobachtbaren Größen, wie Valenzfrequenz, chemische Verschiebung und Kopplungskonstante, von der SiH-Bindung bekannt.

So wurde bereits von *Smith* und *Angelotti*³ die Elektronegativität der Substituenten mit der SiH-Valenzfrequenz in Beziehung gebracht. Es zeigte sich, daß für eine Reihe von Verbindungen eine nahezu lineare Abhängigkeit besteht, während für andere Verbindungen stärkere Abweichungen auftreten. *Smith* und *Angelotti* korrigierten die Elektronegativitätswerte daraufhin auf speziell für die SiH-Gruppierung passende *E*-Werte. In ähnlicher Weise stellte *Thompson*⁴ eine lineare Abhängigkeit zwischen der Summe der *Taft*schen σ^* -Konstanten und der gemessenen Valenzfrequenz ν SiH fest. In beiden Fällen wird deutlich, daß größere Abweichungen immer dann auftreten, wenn mehrere Substituenten mit freien Elektronenpaaren im Molekül vorhanden sind, speziell dann, wenn eine stärkere $d\pi p\pi$ -Bindung angenommen werden muß.

² Zusammenfassung in: *K. M. Mackay-R. Watt*, Organomet. Chem. Rev. A **4**, 137 (1969).

³ *A. L. Smith* und *N. C. Angelotti*, Spectrochim. Acta **15**, 412 (1959).

⁴ *H. W. Thompson*, Spectrochim. Acta **16**, 238 (1960).

Weitergehende Untersuchungen von *Kriegsmann*⁵ bestätigen die gefundenen Abhängigkeiten der νSiH . Neuere Untersuchungen von *Attridge*⁶ zeigen, daß die Werte zwischen der Summe σ^* und νSiH gut korrelierbar sind, sofern die *Taft*sche σ^* -Konstante durch ein Korrekturglied ergänzt wird, das speziell für Substituenten ins Gewicht fällt, die zusätzliche Bindungseffekte mit dem Silicium zeigen.

Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch in der chemischen Verschiebung des Wasserstoffs in der SiH -Bindung. Die Verhältnisse sind zwar wesentlich unübersichtlicher, aber auch hier führt neben anderen Parameterinflüssen eine starke $d\pi p\pi$ -Bindung zu starken Abweichungen.

Deutlicher ergibt sich der Zusammenhang aus der Kopplungskonstante $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$. *Jensen*⁷ konnte zeigen, daß die Kopplungskonstante in Abhängigkeit von den Substituenten berechenbar ist. Die nach der *Pople-Santry*-Methode⁸ erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten.

Bekannt ist auch der Zusammenhang zwischen Valenz-Frequenzen und der Kopplungskonstante, die sich nach *Jouwe*⁹ als lineare, nach neueren Untersuchungen von *Bürger*¹⁰ als stetige, aber nicht lineare Abhängigkeit zeigt.

Diesem großen Erfahrungsmaterial steht mit den heute bekannten Werten über Kraftkonstanten der Silicium—Silicium-Bindung nur vergleichsweise wenig Zahlenmaterial gegenüber. Neuere Berechnungen der SiSi -Kraftkonstante mit Hilfe des allgemeinen Valenzkraftfeldes liegen von den Halogendisilanen vor¹¹. Ebenso ist der Wert des Disilans selbst seit längerem bekannt¹². Neue, z. T. noch unpublizierte Ergebnisse über verschiedene Disilane werden in dieser Arbeit bereits zum Vergleich herangezogen^{13, 14}.

Die bis heute bekannten Kraftkonstanten von Disilanen sind in Tab. 1 den SiH -Valenzkraftkonstanten, der Schwingungsfrequenz νSiH , der Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebung der entsprechenden Moleküle gegenübergestellt. Die Valenzkraftkonstanten $f(\text{SiH})$ sind dabei nach dem einfachen Zwei-Massenmodell aus den beobachteten Frequenzen errechnet worden. Dieses Verfahren liefert

⁵ *P. Reich* und *H. Kriegsmann*, Z. anorg. allgem. Chem. **334**, 283 (1965).

⁶ *C. J. Attridge*, J. Metalorg. Chem. **13**, 259 (1968).

⁷ *H. A. Jensen*, J. organomet. Chem. **11**, 423 (1968).

⁸ *J. A. Pople* und *D. P. Santry*, Mol. Phys. **8**, 1 (1964); **9**, 311 (1965).

⁹ *P. Jouwe*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **262**, 815 (1966).

¹⁰ *H. Bürger* und *W. Kilian*, J. organomet. Chem. **18**, 299 (1969).

¹¹ *F. Höfler*, *W. Sawotny* und *E. Hengge*, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 (1970).

¹² *J. L. Duncan*, Spectrochim. Acta **20**, 1807 (1964).

¹³ *F. Höfler*, *S. Waldhör* und *E. Hengge*, Spectrochim. Acta, in Vorbereitung.

¹⁴ *F. Höfler* und *E. Hengge*, noch unpubliziert, in Vorbereitung.

Tabelle 1

R-	R—H			R—F			R—R		
	ν SiH [cm^{-1}]	$J(^{29}\text{SiH})$ [Hz]	τ [ppm]	$f(\text{SiH})$ [$\text{mdyn}/\text{Å}$]	ν SiF [cm^{-1}]	$J(^{29}\text{SiF})$ [Hz]	δ [ppm]	$f(\text{SiF})$ [$\text{mdyn}/\text{Å}$]	$f(\text{SiSi})$ [$\text{mdyn}/\text{Å}$]
H ₃ Si-	2175	202.5	6.70	2.71	872	281	217	5.32	1.73
D ₃ Si-	2182	—	—	2.73	—	—	—	—	—
F ₃ Si-	2318	381.7	5.49	3.08	800/1032	175	164	6.2	2.4
Cl ₃ Si-	2260	362.9	3.93	2.92	944	311.5	93	5.73	2.4
Br ₃ Si-	2239	358	3.70	2.87	912	368.7	77.3	5.42	2.1
J ₃ Si-	2190	325	5.51	2.75	894	—	—	5.25	1.9
(CH ₃) ₃ Si-	2123	184	6.15	2.58	898 fl. 912 g	274.5	157.7	5.16	1.65
(CH ₃ O) ₃ Si-	2203	297	5.92	2.78	—	—	—	—	2.2
(C ₆ H ₅) ₃ Si-	2126	198	4.58	2.59	842	—	—	4.85	2.15
(<i>me</i> ₃ Si) ₃ Si-	2056	155	7.7	2.42	774	335	261	3.85	1.4

brauchbare Werte, da die Kopplung der SiH-Schwingung mit den übrigen Schwingungen des Moleküls zu vernachlässigen ist.

Die sonstigen angegebenen Werte der SiH-Bindung sind aus der Literatur entnommen, lediglich die SiH-Schwingung des Trijodsilans war bisher nicht bekannt, die Substanz wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Ruff*¹⁵ hergestellt und neu vermessen. Eine komplette Schwingungsanalyse mit Berechnung der Kraftkonstanten über dieses Molekül wird demnächst publiziert¹⁴.

Trägt man die Werte der SiH-Kraftkonstanten gegen die SiSi-Kraftkonstanten auf, so ergibt sich ein Zusammenhang, der in Abb. 1 wiedergegeben ist. Man sieht, daß die meisten Werte einer Geraden zugeordnet werden können, die eindeutig zeigt, daß mit einem Anstieg der SiH-Kraftkonstanten ein entsprechender Anstieg der SiSi-Kraftkonstanten erfolgt. Abgesehen von den Sonderfällen, in denen ein zusätzlicher Bindungsanteil zwischen Substituenten und Silicium wesentlich ist, scheint auch hier die Elektronegativität maßgebend für die Bindungsstärke zu sein. Je elektronegativer die Substituenten, um so stärker wird die Silicium—Silicium-Bindung. Dieser Effekt wird überlagert durch eine zusätzliche Bindungsverstärkung, sofern über $d\pi p\pi$ -Bindungen die Elektronendichte am Silicium geändert wird. Es fällt auf, daß ähnlich wie in den bisher beschriebenen, oben zitierten Untersuchungen über die SiH-Bindung auch hier jene Derivate aus der Geraden herausfallen, die eine besonders starke zusätzliche Bindung zwischen Substituenten und Silicium aufbauen können. In diesen Fällen tritt eine zusätzliche Verstärkung der Kraftkonstante der Silicium—Silicium-Bindung auf. Auch für die Trifluorsilyl-Gruppe muß man eine stärkere $d\pi p\pi$ -Wechselwirkung annehmen; da diese Substanz jedoch relativ gut auf der Kurve liegt, ist anzunehmen, daß hier die extreme Elektronegativität des Fluors in wesentlichen für das Geschehen verantwortlich ist.

Im Zusammenhang mit den Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{SiH})$ zeigt sich ein ähnliches, wenn auch nicht so deutliches Bild (Abb. 1); die Abhängigkeit ist nicht mehr linear, im Prinzip ergibt sich jedoch das gleiche Verhalten. Dies war nach Untersuchungen von *Bürger* über die Abhängigkeit von $J(^{29}\text{SiH})$ und von νSiH auch zu erwarten.

Wesentlich unübersichtlicher ist der Vergleich mit der chemischen Verschiebung. Hier läßt sich keine Koordination zwischen der SiSi-Kraftkonstante und der chemischen Verschiebung feststellen. Offensichtlich liegen hier kompliziertere Parametereinflüsse vor.

Korrelationen mit der Kraftkonstante der SiF-Bindung, der Kopplungskonstante $J(^{29}\text{SiF})$ oder der chemischen Verschiebung von ^{19}F zeigen keine eindeutigen Abhängigkeiten; offensichtlich ist die Elektro-

¹⁵ *O. Ruff*, Ber. dtseh. chem. Ges. **41**, 3738 (1908).

negativität des Fluors für einen sinnvollen Vergleich mit dem Disilan zu hoch.

Bleibt man bei dem einfachen Bild über die Bindungsverhältnisse an Silanen, indem man Kombinationen von Atomorbitalen (wie $d\pi\pi$ -Bindungen) zur Erklärung heranzieht, so kann man folgende Überlegungen anstellen: Die Kraftkonstante der Silicium—Silicium-Bindung erhöht sich mit steigender Elektronegativität. Dies würde bedeuten, daß ein

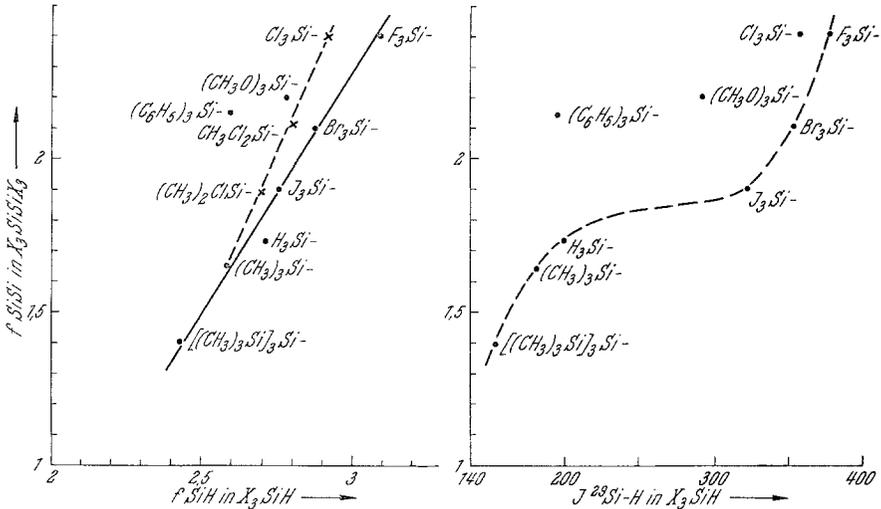


Abb. 1. Zusammenhang zwischen $J(^{29}SiH)$ und $f(SiH)$ bei verschiedenen X_3SiH -Verbindungen

elektronenärmeres Silicium stärker an ein gleichartiges Atom gebunden wird. Andererseits wird durch eine vorhandene stark wirkende $d\pi\pi$ -Bindung ebenfalls die Kraftkonstante der Silicium—Silicium-Bindung erhöht. Dies würde bedeuten, daß durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Silicium-Atom eine Verstärkung der Silicium—Silicium-Bindung eintritt.

Diese beiden Aussagen scheinen sich zu widersprechen, jedoch läßt sich der Einfluß der Elektronegativität auch in der Weise deuten, daß durch die stärker elektronegativen Substituenten die d-Orbitale am Silicium kontrahiert werden, wodurch eine effektivere Überlappung von d-Orbitalen möglich ist. Ob ein solcher Deutungsversuch zielführend ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Aus den bisherigen Untersuchungen ist jedenfalls festzustellen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Kraftkonstanten der Silicium—Silicium-Bindung und der Elektronendichte am Silicium, repräsentiert durch die Kraftkonstante SiH oder durch die Kopplungskonstante

$J(^{29}\text{SiH})$, vorhanden ist. Diese Überlegung erlaubt daher, bei chemisch ähnlichen Substanzen Voraussagen über die SiSi-Kraftkonstante zu machen.

Darüber hinaus zeigt sich eine Additivität der Substituenteneinflüsse. Die Kraftkonstanten $f(\text{SiH})$ von gemischt substituierten Verbindungen wie Methyl-chlor-silanen oder Methyl-methoxy-silanen und die Kraftkonstanten $f(\text{SiSi})$ der entsprechenden Disilane¹⁶ liegen gut auf der Verbindungslinie, die man von den Methyl- zu den Chlor- bzw. Methoxyderivaten legen kann. Die Kraftkonstanten $f(\text{SiSi})$ bei diesen gemischt substituierten Disilanen wurden näherungsweise bestimmt¹⁴, die kontinuierliche Änderung bei Substitution ist schon aus dem Gang der Frequenzwerte erkennbar.

Für eine Reihe von Disilanen, deren Kraftkonstante heute wegen der zu großen und zu komplex gebauten Substituenten nicht ohne weiteres zu berechnen ist, läßt sich der gefundene Zusammenhang dazu benutzen, um die Kraftkonstante der Silicium—Silicium-Bindung abzuschätzen. So liegt die SiH-Schwingung bei dem von uns kürzlich neu hergestellten Tris(pentafluorphenyl)-silan¹⁷ bei 2226 cm^{-1} . Eine von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2$ ausgehende Extrapolation mit gleicher Steigerung der Geraden würde eine Kraftkonstante im $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ von etwa $2.3\text{ mdyn}/\text{Å}$ ergeben.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den neu hergestellten Triacetoxysilanen¹⁸. Triacetatoxy-silan zeigt eine SiH-Valenzschwingung bei 2273 cm^{-1} [$f(\text{SiH})$: $2.96\text{ mdyn}/\text{Å}$], das neu hergestellte Tris(trifluoracetoxy)-silan bei 2328 cm^{-1} [$f(\text{SiH})$: $3.11\text{ mdyn}/\text{Å}$]. Unter der Annahme, daß der Sauerstoff einer Acetoxygruppe ein ähnliches Bindungsverhalten am Silicium zeigt, wie der einer Methoxygruppe, würden sich Kraftkonstanten für die entsprechenden Disilane von etwa $2.3\text{—}2.4\text{ mdyn}/\text{Å}$ bzw. $2.4\text{—}2.5\text{ mdyn}/\text{Å}$ beim F-Derivat ergeben. Die gefundene Korrelation erlaubt also eine zumindest näherungsweise Abschätzung der Kraftkonstanten der SiSi-Bindung.

¹⁶ E. Hengge und N. Holschmidt, Mh. Chem. **99**, 340 (1968).

¹⁷ E. Hengge, E. Starz und W. Strubert, Mh. Chem. **99**, 1787 (1968).

¹⁸ E. Hengge und E. Starz, Mh. Chem. **102**, 741 (1971).