

## Untersuchungen über die diamagnetische Suszeptibilität einiger Organo(imino-oxy)silane

Von

A. B. Goel, A. Singh\* und R. C. Mehrotra\*\*

Chemistry Department, Delhi University, Delhi, Indien

(Eingegangen am 19. August 1975)

### *Studies on the Diamagnetic Susceptibility of Some Organo(imino-oxy)silanes*

Diamagnetic susceptibilities of trimethyl(imino-oxy)silanes,  $Me_3SiON:CM_eR$ , and dimethyldi(imino-oxy)silanes,  $Me_2Si(ON: :CM_eR)_2$ , containing Si—O bonds are reported.  $\chi_M$  of these silicon compounds has been calculated theoretically from the method of *Baudet* et al. and a good agreement has been obtained between the observed  $\chi_M$  values and the corresponding calculated values.  $\chi_{Si}$  in these compounds has been calculated graphically and the lower values have been explained on the basis of "back-bonding" to the silicon atom from the oxygen lone pair.

Aus der Literatur<sup>1</sup> geht hervor, daß im Vergleich zu analogen Kohlenstoffverbindungen die Siliciumverbindungen mit Si—O-Bindungen in einigen Eigenschaften, wie Bindungslängen, Kräftekonstanten, Bindungsenergien und Bindungswinkel am O, Abnormalitäten aufweisen. In den letzten Jahren wurde das diamagnetische Verhalten von Siliciumverbindungen als recht interessant und wichtig für Strukturfragen betrachtet<sup>2</sup>. Vor kurzem haben *Goel* und *Gupta* das diamagnetische Verhalten von Siliciumderivaten der Amidoxime, welche Si—O- und Si—N-Bindungen enthalten, untersucht und die Anwesenheit von  $p\lambda-d\lambda$ -Bindungen entlang der Si—O- und Si—N-Bindungen nachgewiesen<sup>3</sup>. Da anscheinend bisher keine systematischen Untersuchungen über den molekularen Diamagnetismus der Oximderivate von Alkylsiliciumverbindungen<sup>4</sup> durchgeführt wurden, wurde die vorliegende experimentelle und theoretische Untersuchung des diamagnetischen Verhaltens dieser Derivate und die Bestimmung der  $\chi_{Si}$ - und  $\chi_{CH_2}$ -Werte derselben unternommen.

\* Chemistry Department, Rajasthan University, Jaipur, India.

\*\* Vizekanzler der Delhi University.

Trimethyl(imino-oxy)silane,  $Me_3SiON : CMeR$ , und Dimethyldi(imino-oxy)silane,  $Me_2Si(ON : CMeR)_2$ , worin  $R = Me, Et, Pr, n-Bu$  oder  $n-Am$  ist, wurden durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan oder Dimethyldichlorsilan mit Oximen in Gegenwart von Triäthylamin<sup>4</sup> dargestellt. Diese monomeren, farblosen Flüssigkeiten wurden durch Redestillation unter vermindertem Druck gereinigt, wobei äußerste Sorgfalt darauf verwendet wurde, während aller experimenteller Handlungen den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhüten. Die Massen-Suszeptibilitätsmessungen wurden nach dem *Gouy*-Verfahren, unter Verwendung einer empfindlichen *Gouy*-Waage, durchgeführt; die Waage wurde hiezu gegen eine Anzahl von Standardsubstanzen (Leitfähigkeitswasser, trockenes Benzol, Nickelchlorid u. a.) geeicht. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war recht zufriedenstellend. Die Massen-Suszeptibilität wurde in molare Suszeptibilität  $\chi_M$  umgerechnet (Tab. 1).

Für die Berechnung der molaren Suszeptibilität wurde ein von *Baudet* und Mitarbeitern<sup>5, 6</sup> theoretisch entwickeltes wellenmechanisches Verfahren benutzt. Nach diesem Verfahren wird die molare Suszeptibilität einer Verbindung durch die Summierung von vier getrennten Beiträgen erhalten:

$$\chi_M(\text{theoretisch}) = \sum \chi_{BE} + \sum \chi_{NBE} + \sum \chi_{ISE} + \sum \chi_{\lambda\text{-Elektronen}}$$

Alle Symbole erhielten ihre üblichen Bedeutungen. Diese berechneten  $\chi_M$ -Werte sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. *Daten für die diamagnetische Suszeptibilität\* von Trimethyl(imino-oxy)silanen und Dimethyldi(imino-oxy)silanen*

Verbindung	$\chi_M$ beob.	$\chi_M$ ber.	% Unterschied zwischen beob. und ber. $\chi_M$ -Werten
<i>Me</i> <sub>3</sub> SiON : C <i>Me</i> R			
R = <i>Me</i>	104,0	105,4	— 1,3
<i>Et</i>	115,6	116,8	— 1,0
<i>Pr</i>	127,0	128,1	— 0,9
<i>n-Bu</i>	138,5	139,5	— 0,7
<i>n-Am</i>	149,6	150,8	— 0,8
<i>Me</i> <sub>2</sub> Si(ON : C <i>Me</i> R) <sub>2</sub>			
R = <i>Me</i>	133,2	136,3	— 2,3
<i>Et</i>	156,0	159,0	— 1,9
<i>Pr</i>	178,3	181,7	— 1,9
<i>n-Bu</i>	201,1	204,4	— 1,6
<i>n-Am</i>	224,2	227,1	— 1,3

\* Alle numerischen Werte sind — 10<sup>-6</sup> c. g. s.-Einheiten.

## Diskussion

Die prozentuelle Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten beträgt bei den Trimethyl(imino-oxy)silanen — 1,3 bis — 0,7 und bei den Dimethyldi(imino-oxy)silanen — 2,3 bis — 1,3. Eine kritische Prüfung zeigt, daß sie mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Oximatogruppe abnehmen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß für die Abweichungen ein gemeinsamer Faktor verantwortlich sei und fast in dem gleichen Ausmaß bei jedem einzelnen Trimethylsilyloximat und Dimethylsilyldioximat seinen Beitrag leisten könnte.

Die in Tab. 1 aufgeführten Werte wurden sowohl für die Reihe  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{ON} : \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{H}]$  als auch für die Reihe  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{ON} : \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{H}]_2$  graphisch untersucht, indem man die molare Suszeptibilität  $\chi_M$  (beobachtet) gegen die Länge der Alkylgruppen ( $n$ ) in den homologen Verbindungen auftrug. In beiden Diagrammen wurden Gerade erhalten, wodurch gezeigt ist, daß das Additivitätsgesetz in diesen Reihen befolgt wird. Die Ordinatenabschnitte dieser Diagramme betragen 92,90 und 110,2 und stellen die durchschnittlichen Suszeptibilitätsbeiträge von  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{ON} : \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{H})]$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{ON} : \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{H}]_2$  für  $n = 0$  dar. Mit  $\chi_{\text{H}} = 2,0$ ,  $\chi_{\text{O}} = 5,3$ ,  $\chi_{\text{N}} = 4,55$ ,  $\chi_{\text{C}} = 7,40$  und  $\chi_{\text{CH}_3} = 13,45$  wurde, unter Anwendung der Additivitätsregel, ein Durchschnittswert für  $\chi_{\text{Si}}$  berechnet. Alle wesentlichen Informationen, die für beide Reihen erhalten wurden, sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Werte für die diamagnetische Suszeptibilität der Methylengruppen und des zentralen Siliciumatoms in den untersuchten Reihen

Reihe	Steigungs- winkel des Diagramms $\chi_M$ gegen $n$	$\chi_{\text{CH}_2}$	Achsen- abschnitt	$\chi_{\text{Si}}$
$\text{Me}_3\text{Si}[\text{ON} : \text{CMe}(\text{CH}_2)_n\text{H}]$	11,44	11,44	92,90	19,85
$\text{Me}_2\text{Si}[\text{ON} : \text{CMe}(\text{CH}_2)_n\text{H}]_2$	11,28	11,28	110,2	17,90

Es wurde beobachtet, daß der  $\chi_{\text{Si}}$ -Wert für Dimethyldi(imino-oxy)silane niedriger ist als der für Trimethyl(imino-oxy)silane, und dies läßt annehmen, daß  $\chi_{\text{Si}}$  mit steigender Anzahl von Si—O-Bindungen abnimmt. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Si—O-Bindung in irgendeiner Weise fundamentale Bedeutung hat und der Ersatz einer Si—C-Bindung durch eine Si—O-Bindung eine Depression des Wertes von  $\chi_{\text{Si}}$  verursacht. Die niedrigeren Werte von  $\chi_{\text{Si}}$  ( $\chi_{\text{Si}} = 19,85$  bzw.

17,90) in diesen Reihen (Tab. 2), im Vergleiche zu den  $\chi_{\text{Si}}$ -Werten für das Si—C-System (diese wurden mit 21,00 für Tetraverbindungen angegeben<sup>10</sup>), könnten durch eine „Rückbindung“ („back-bonding“) des einsamen Elektronenpaars von Sauerstoff an das Siliciumatom, unter Ausbildung einer  $p\lambda$ — $d\lambda$ -Bindung, verursacht werden. Obwohl das Sauerstoffatom zwei einsame Elektronenpaare aufweist, kann doch nur eines derselben mit einem Siliciumatom in gegenseitige Einwirkung treten<sup>11</sup>. Die Bildung einer  $p\lambda$ — $d\lambda$ -Bindung läßt annehmen, daß das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs und freie d-Orbitale des Siliciumatoms sich gegenseitig beeinflussen, und dies hat zur Voraussetzung, daß sich das d-Orbital des Siliciumatoms so weit zusammengezogen hat, daß es hinsichtlich der Energie und räumlichen Ausdehnung geeignet wird für die Mischung mit den s- und p-Orbitalen. Bei diesem Stand der Angelegenheit sollte ein Abfall von  $\Sigma v^{-2}$  bei diesen Molekülen auftreten und dieser Abfall von  $\Sigma v^{-2}$  führt zu einer Depression in *Paulis* diamagnetischem Ausdruck in der wohlbekannten quantenmechanischen Gleichung von *Van Vleck*. Der Gesamteffekt solcher  $p\lambda$ — $d\lambda$ -Bindungen, verursacht durch die gegenseitigen Einwirkungen der einsamen Elektronenpaare von Sauerstoff und der „d“-Orbitale von Silicium, ergibt eine Erniedrigung der  $\chi_{\text{Si}}$ -Werte. Die so entstehende Erniedrigung der  $\chi_{\text{Si}}$ -Werte hängt von der Anzahl der Si—O-Bindungen in dem Molekül ab und läßt erwarten, daß die Abnahme von  $\chi_{\text{Si}}$  um so größer sein wird, je größer die Anzahl der Si—O-Bindungen im Molekül ist. Diese Erklärung wird durch unsere experimentellen Ergebnisse stark gestützt.

### Danksagung

Einer der Autoren (A. B. G.) dankt dem C. S. I. R., New Delhi, für eine finanzielle Unterstützung in Form eines Senior Research Fellowship.

### Literatur

- <sup>1</sup> E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon compounds, S. 124. Oxford: Pergamon Press. 1963.
- <sup>2</sup> R. L. Mital und R. R. Gupta, Inorg. Chim. Acta. Rev. **4**, 97 (1970).
- <sup>3</sup> A. B. Goel und V. D. Gupta, Indian J. Chem. **13**, 181 (1975); J. Organometal. Chem. **85**, 327 (1975).
- <sup>4</sup> A. Singh, A. K. Rai und R. C. Mehrotra, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 1911.
- <sup>5</sup> J. Baudet, J. Chim. Phys. **58**, 228 (1961).
- <sup>6</sup> J. Baudet, J. Tillieu und J. Guy, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **224**, 2920 (1957).
- <sup>7</sup> A. Pacault, J. Hoarau und A. Marchand, Advances in Chemical Physics, Vol. **3** (I. Prigogine, Hrsg.), S. 171. New York: Interscience. 1961.
- <sup>8</sup> Ya. G. Dorfman, Diamagnetism and Chemical Bond, S. 192. New York: Elsevier. 1965.

- <sup>9</sup> *W. R. Angus, G. I. W. Llewelyn und G. Scott*, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 887 (1959).
- <sup>10</sup> *E. W. Abel, R. P. Bush, C. R. Jenkins und T. Zobel*, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1214 (1964).
- <sup>11</sup> *R. West und R. H. Baney*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6145 (1959).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. R. C. Mehrotra*  
*Chemistry Department*  
*Delhi University*  
*Delhi 110007*  
*India*