

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Cyclosilanderivaten

Harald Stüger und Edwin Hengge*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz,
Österreich

(Eingegangen 10. November 1987. Angenommen 30. November 1987)

UV/Vis-Spectroscopic Investigations of Cyclosilanes

UV/Vis-spectra of Cyclosilanes $(SiX_2)_n$ with $X = Cl, Br, I, OMe$ and $n = 4, 5, 6$ are recorded and interpreted qualitatively. The spectra exhibit increasing influence of the substituents on the Si—Si-bond system within the rings in the order $Cl \sim OMe \rightarrow Br \rightarrow I$. At the low energy side of the spectra weak absorption bands, possibly due to intramolecular charge transfer transitions, appear. The strong inductive effect of the electronegative substituents is documented by a marked increase of the first IP's compared to permethylcyclosilanes.

(Keywords: Cyclopolysilanes; UV/vis-spectra)

Einleitung

Die ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von SiSi-Bindungen haben bereits in den früheren sechziger Jahren großes Interesse erweckt. Die Beobachtung, daß Polysilane, im Gegensatz zu analogen Kohlenstoffverbindungen, im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich eines oder mehrere Absorptionsmaxima aufweisen, war der Ausgangspunkt für eine Reihe von theoretischen Untersuchungen [1]. Besonders die bei Kettenverlängerung oder Substitution auftretenden Delokalisierungserscheinungen in offenkettigen Si-Verbindungen wurden eingehend studiert, was bis heute zu einer Fülle von Material über die in solchen Substanzen auftretenden Wechselwirkungen und Bindungsverhältnisse geführt hat. In jüngster Zeit haben in diesem Zusammenhang vor allem hochpolymere Polysilane großes Interesse erweckt [2], da sie durch ausgeprägte Elektronendelokalisierung innerhalb der Siliciumketten technologisch sehr interessante elektronische Eigenschaften besitzen.

Besonders ausgeprägt sind oben erwähnte Eigenschaften bei cyclischen Polysilanen [3]. Ihre längstwelligeren UV-Absorptionsmaxima sind

im Vergleich zu Siliciumketten gleicher Größe bathochrom verschoben, sie lassen sich leicht zu Radikalanionen reduzieren und bilden mit geeigneten Acceptoren Charge-Transfer-Komplexe, die Einführung geeigneter Substituenten läßt manche Vertreter dieser Verbindungsklasse sogar farbig erscheinen. Dieses Auftreten von Farben bei Cyclosilanen scheint besonders interessant, da auch einige polymere Siliciumverbindungen wie Siloxenderivate oder schichtförmige Siliciumpolymere farbig sind [4, 5]. Genauere Untersuchungen der Gründe für diese Farben scheiterten bisher immer an experimentellen Schwierigkeiten, besonders an der Unlöslichkeit der polymeren Verbindungen. Eine elektronenspektroskopische Untersuchung der löslichen monomeren Ringe könnte nun aber auch wichtige Hinweise auf die Bindungsverhältnisse in den Polymeren liefern, da auch diese mit großer Wahrscheinlichkeit aus Ringeinheiten aufgebaut sind. Wir haben daher in dieser Arbeit die Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich von Cyclosilanderivaten Si_4X_8 , Si_5X_{10} und Si_6X_{12} mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMe}$ aufgenommen, um den Einfluß der Substituenten auf das SiSi-Bindungssystem zu zeigen. Durch Vergleich der Spektren mit denen der Permethylcyclosilane, für die nur geringe Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen und den SiSi-Bindungen angenommen wird, soll eine qualitative Interpretation versucht werden.

Experimenteller Teil

Bedingt durch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Cyclosilane muß bei allen Operationen auf sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet werden. Daher wurden sämtliche Synthesen und spektroskopischen Untersuchungen unter Verwendung einer geeigneten Arbeitstechnik in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Auf die photolytische Zersetzbarkeit der meisten Substanzen ist ebenfalls zu achten.

Die Darstellung der perhalogenierten Cyclosilane erfolgte nach bereits in der Literatur beschriebenen Vorschriften aus der entsprechenden perphenylierten Verbindung durch Abspaltung der Phenylgruppen mit HX/AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [6—10]. Lediglich $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ wurde aus $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ und HBr im Bombenrohr dargestellt [11], da in diesem Falle wegen der sehr ähnlichen Löslichkeiten und Sublimationspunkte eine Abtrennung des AlBr_3 -Katalysators nicht möglich war. Zur Synthese von Si_4Me_8 wurde Si_4Cl_8 mit $\text{AlMe}_3/\text{ZnCl}_2$ methyliert [12]. Bis auf die Iodcyclosilane wurden die Verbindungen durch Sublimation im Vakuum gereinigt. $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$, $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ wurden außerdem noch aus *n*-Heptan umkristallisiert. Die Reinigung von Si_5I_{10} und Si_6I_{12} erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan. Si_4I_8 wurde ohne weitere Reinigung verwendet, nachdem der Katalysator durch Waschen mit Benzol entfernt worden war. Zur Überprüfung der Reinheit wurden jeweils IR und, soweit möglich, ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen und mit den Spektren authentischer Proben verglichen.

Ähnlich zur Darstellung von Tetrakis-(trimethoxysilyl)-silan [13] erfolgte die Darstellung der bisher unbekanntenen Verbindungen Decamethoxycyclopentasilan und Dodecamethoxycyclohexasilan aus dem entsprechenden Perhalogenocyclosilan und Methanol/Triethylamin.

Decamethoxycyclopentasilan

Zu einer Lösung von 18 g (0.019 mol) frisch sublimiertem Decabromcyclopentasilan in 400 ml Ether werden bei -80°C unter intensivem Rühren 3.8 g (0.12 mol) gekühltes absolutes Methanol in 60 ml Ether langsam zugetropft. Dann werden die auf die stöchiometrische Menge (+ 5%) fehlenden 2.7 g (0.08 mol) Methanol gemischt mit 19.4 g (0.19 mol) Triethylamin und 40 ml Ether in gleicher Weise zugegeben. Man rührt noch etwa 6 h und läßt dabei langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Anschließend wird der voluminöse Triethylammoniumbromid-Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird nach Abziehen des Lösungsmittels mit 20 ml *n*-Hexan versetzt und über Nacht stehengelassen. Nun wird die Lösung durch ein Millipore FH 0.5 μm Membranfilter filtriert, um restliches Triethylammoniumbromid zu entfernen und dann bis auf das halbe Volumen eingeeengt. Kühlen auf -70°C und Filtration in der Kälte liefert einen weißen Feststoff, der beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zu einer öligen Substanz schmilzt und als reines Decamethoxycyclopentasilan identifiziert werden kann. Ausbeute: 5 g (= 58%). Bei längerer Lagerung, auch bei -70°C oder beim Erhitzen tritt Selbstzersezung ein. K. p.: Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, 90 MHz): $\delta = 3.68$ ppm (m, OCH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 17.88 MHz): $\delta = -4.072$ ppm (entkoppelt s; nicht entkoppelt: Septett, $J(\text{Si-H}) = 4.65 \text{ Hz} \pm 0.5 \text{ Hz}$).

IR (Nujolverreibung, cm^{-1}): 380 (m, b, $\delta \text{ SiO} + \delta \text{ SiOC}$), 500 (s, $\nu \text{ SiSi}$), 698 (m, $\nu \text{ SiO}$), 735 (m, $\nu \text{ SiO}$), 790 (s, $\nu \text{ SiO}$) + Banden der *OMe*-Gruppe. MS (70 eV) *m/e* (relative Intensität): 450 (5.16, M^+), 435 (31.30, $M^+ - \text{CH}_3$), 419 (1.30, $M^+ - \text{CH}_3\text{O}$), 391 (10.64, $M^+ - \text{SiOMe}$), 360 [56.82, $M^+ - \text{Si}(\text{OMe})_2$].

Ber. für $\text{Si}_5\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$: Si 31.10, C 26.65, H 6.71; gef.: Si 30.60, C 26.65, H 6.65.

Dodecamethoxycyclohexasilan

Analog zur Synthese von Decamethoxycyclopentasilan wird Dodecamethoxycyclohexasilan aus 4.2 g $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ (= 0.007 mol) und 2.7 g Methanol (= 0.085 mol) unter Zusatz von 8.54 g Triethylamin (= 0.085 mol) als HCl-Acceptor dargestellt. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen weißen, öligen Rohprodukt wird durch Zugabe von 5 ml Heptan ein weißer Feststoff ausgefällt. Dieser wird nach Filtration und zweimaligem Umkristallisieren aus Heptan als reines Dodecamethoxycyclohexasilan identifiziert. Ausbeute: 2.3 g (= 60%); F. p.: 134°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, 90 MHz): $\delta = 3.68$ ppm (m, OCH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 17.88 MHz): $\delta = -9.338$ ppm (entkoppelt: s; nicht entkoppelt: Septett, $J(\text{Si-H}) = 4.65 \text{ Hz} \pm 0.5 \text{ Hz}$).

IR (Nujolverreibung, cm^{-1}): 375 (m, b, $\delta \text{ SiO} + \delta \text{ SiOC}$), 483 (s, $\nu \text{ SiSi}$), 689 (m-w, $\nu \text{ SiO}$), 730 (m, $\nu \text{ SiO}$), 770 (s, $\nu \text{ SiO}$), 785 (sh, $\nu \text{ SiO}$) + Banden der *OMe*-Gruppen.

MS (70 eV) *m/e* (relative Intensität): 540 (5.16, M^+), 525 (17.33, $M^+ - \text{CH}_3$), 509 (1.71, $M^+ - \text{OCH}_3$), 481 (3.14, $M^+ - \text{SiOMe}$), 450 [9.11, $M^+ - \text{Si}(\text{OMe})_2$].

Ber. für $\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$: Si 31.18, C 26.64, H 6.66; gef.: Si 30.92, C 26.48, H 6.75.

Lösungsmittel: Als Lösungsmittel für die Aufnahme der UV-Vis-Spektren wurde Cyclohexan SPECTRANAL (Riedel de Haen, Bundesrepublik Deutschland) mit Kalium getrocknet und vor Verwendung unter N_2 destilliert. Auch alle anderen benötigten Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Kochen mit einem entsprechenden Trockenmittel von Feuchtigkeitsspuren befreit und kurz vor Verwendung unter N_2 destilliert. Methanol wurde durch mehrstündiges Ko-

Tabelle 1. UV/Vis-Absorptionsspektren cyclischer Silane Si_nX_{2n} ; $X = \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{MeO}$

X	λ_{max} [nm]	Si_4X_8 ϵ	$E[\text{eV}]^a$	λ_{max} [nm]	Si_5X_{10} ϵ	$E[\text{eV}]$	λ_{max} [nm]	Si_6X_{12} ϵ	$E[\text{eV}]$
Me	227	18 000	5.38	210	24 000	5.82 ^b	197	43 000	6.20 ^b
	250 sh	3 000	4.89	220	22 600	5.55	232	5 900	5.26
	302	250	4.04	264 sh	800	4.63	240	5 400	5.09
Cl	246	1 600	4.96	275 sh	700	4.44	258 sh	1 100	4.73
	303	230	4.03	260 sh	700	4.71	243	6 000	5.04
	394	50	3.11	277	850	4.42	258 sh	1 800	4.75
Br	270	1 600	4.54	294	1 100	4.17	298	650	4.11
	322	230	3.81	305 sh	1 000	4.02	322	300	3.81
	402	50	3.05	300 sh	1 000	4.08	255 sh	6 000	4.81
I	247	31 000	4.96	308	1 100	3.98	278 sh	1 800	4.41
	265	21 000	4.62	320 sh	900	3.83	311	550	3.94
	300 sh	10 000	4.08	230 sh	38 000	5.33	344	300	3.56
OMe	424	75	2.89	230 sh	500	4.28	244	41 000	5.02
				286	25 500	4.55	277	31 000	4.42
				380 sh	24 000	3.22	295 sh	20 000	4.15
				500	500	4.28	375 sh	800	3.27
						3.22	400 sh	450	3.06
				278	1 600	4.41	241	6 300	5.08
				295 sh	1 000	4.15	316	1 000	3.88

^a Energie des Elektronenübergangs in Elektronenvolt^b Siehe Lit. [24]

chen mit Mg-Pulver absolutiert und destilliert, die Trocknung von Triethylamin erfolgte mit LiAlH_4 .

Aufnahme der Absorptionsspektren: Die Substanzen wurden in Cyclohexan in Konzentrationen von 10^{-2} – 10^{-3} mol/l gelöst und die Lösungen für die Messungen entsprechend verdünnt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf einem Beckmann DB 2-Strahlphotometer mit externem Schreiber in gasdicht verschließbaren Quarzküvetten (SUPRASIL 1, Hellma, Bundesrepublik Deutschland) von 1 cm Schichtdicke. Der verfügbare Meßbereich lag zwischen 220 und 800 nm.

Beim Hantieren mit den Lösungen haben sich Kolbenpipetten sehr gut bewährt. Diese wurden von der Verwendung mit trockenem Stickstoff gespült. Um Fehler bei der Probenaufbereitung und Aufnahme der Spektren möglichst klein zu halten, wurden von jeder Substanz mindestens 5 verschiedene Probelösungen bereitet und vermessen und die Ergebnisse gemittelt. Bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen und apparative Details beträgt die Genauigkeit der Meßwerte für die Extinktionskoeffizienten $\pm 10\%$ und für die Lage der Absorptionsmaxima ± 0.5 nm.

Diskussion

Die Absorptionsspektren der untersuchten Cyclosilane sind in Tabelle 1 und in den Abb. 1–3 dargestellt. Für Vergleichszwecke sind jeweils auch die entsprechenden Methylverbindungen enthalten. Alle Substanzen zeigen mehrere Absorptionsmaxima im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, wobei sowohl Lage als auch Intensität der Banden von der Ringgröße und von der Art der Substituenten abhängen.

Si_4Me_8

Wie $(t\text{BuMeSi})_4$ [14] besitzt auch Si_4Me_8 ein extrem langwelliges Maximum, das bei den beiden Verbindungen bei 302 nm auftritt. Bei den permethylierten Cyclosilanen wird das längstwellige Absorptionsmaximum somit in der Reihenfolge 4-Ring \rightarrow 5-Ring \rightarrow 6-Ring hypsochrom verschoben. Verantwortlich dafür ist neben der Destabilisierung des Grundzustandes im 4-Ring jeweils eine deutliche Stabilisierung des angeregten Zustandes in Si_4Me_8 und $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$. Nach Vermutungen von West [3] ist dafür eine bessere Überlappung der am angeregten Zustand beteiligten Orbitale in den 4- und 5-Ringen verantwortlich. Zur Zeit in Graz durchgeführte MO-Rechnungen scheinen dies zu bestätigen.

Chlor-, Brom- und Methoxycyclosilane

In den Spektren der Cl-, Br- und OMe-Cyclosilane sind folgende Gemeinsamkeiten zu erkennen:

1. Alle Spektren lassen sich sehr gut aus den Spektren der entsprechenden Methylcyclosilane ableiten (Abb. 4). Sämtliche Banden der Methylcyclosilane erscheinen auch in ähnlicher Lage und Intensität in den Spektren der entsprechenden Chlor- bzw. Methoxyderivate, die Spektren der Bromverbindungen sind um ungefähr 20 nm bathochrom verschoben.

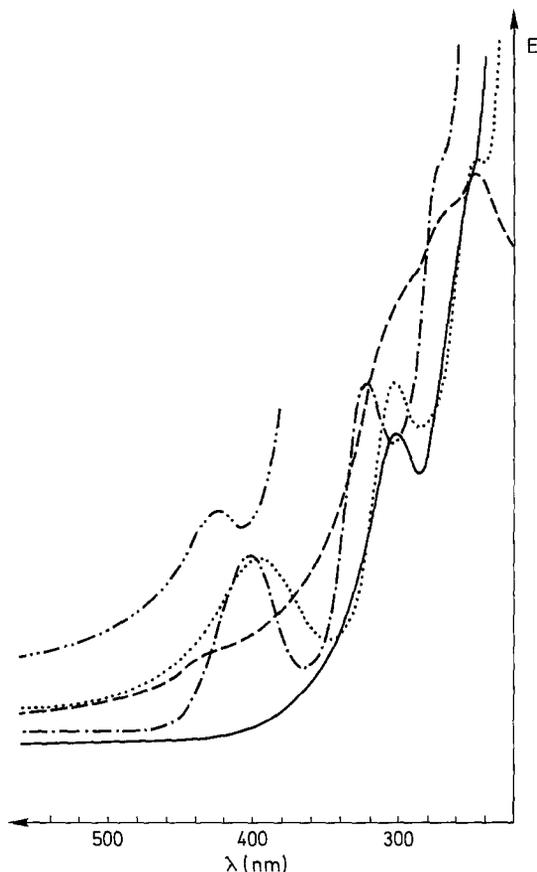


Abb. 1. UV/Vis-Absorptionsspektren verschieden substituierter Cyclotetrasilane in Cyclohexan ($c = 2 \cdot 10^{-3} M$); Si_4Cl_8 (·····); Si_4Br_8 (- - - - -); Si_4I_8 (- · - · - ·); Si_4Me_8 (—); Si_4I_8 $10^{-4} M$ (- - - - -)

2. Im langwelligen Bereich der Spektren erscheinen zusätzliche Absorptionsmaxima mit geringer Intensität, die in der Reihenfolge 5-Ring \rightarrow 6-Ring \rightarrow 4-Ring (Abb. 5) und $X = \text{Cl} \sim \text{MeO} < \text{Br}$ bathochrom verschoben werden.

Die ähnlichen Lagen und Intensitäten aller Banden in den Spektren von Methyl-, Chlor- und Methoxycyclosilanen weisen auf relativ geringe mesomere Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren an den Substituenten und den höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten MO's des SiSi-Bindungssystems hin. Bei den Bromderivaten scheinen diese Wechselwirkungen größer zu sein, was zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima führt.

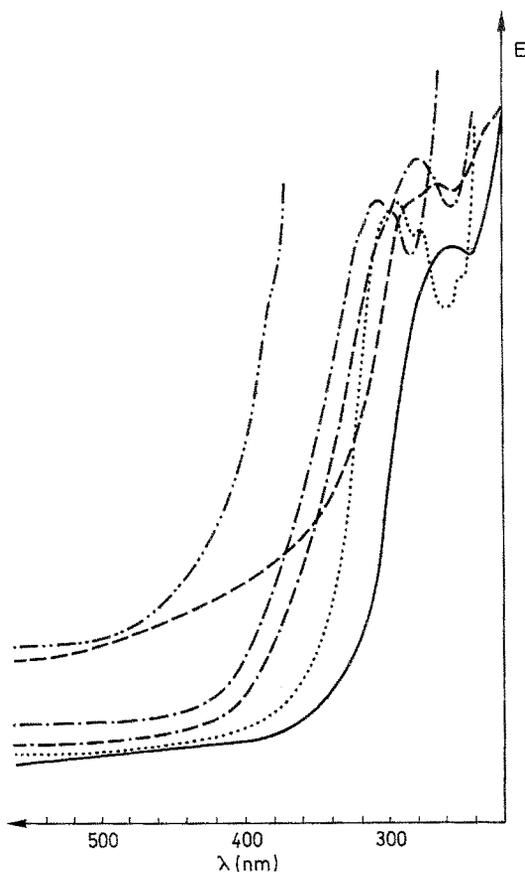


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren verschieden substituierter Cyclopentasilane in Cyclohexan ($c = 2 \cdot 10^{-3} M$); $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ ($\cdots\cdots\cdots$); $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ ($-\cdot-\cdot-\cdot-$); Si_5I_{10} ($-\cdot-\cdot-\cdot-$); $\text{Si}_5(\text{OMe})_{10}$ ($-\cdot-\cdot-\cdot-$); $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$ (—); $\text{Si}_5\text{I}_{10} 10^{-4} M$ ($-\cdot-\cdot-\cdot-$)

Wechselwirken können Orbitale geeigneter Symmetrie und Energie der Si—Si-Bindungen und der Substituenten entweder im Grundzustand (Abb. 6a) oder im angeregten Zustand (Abb. 6b) der beobachteten Übergänge. Auch eine Kombination beider Möglichkeiten ist in Betracht zu ziehen. Wechselwirkungen zwischen besetzten und leeren Orbitalen sind ebenfalls denkbar, wegen der größeren Energiedifferenzen jedoch wahrscheinlich weniger bedeutend. Der induktive Effekt der elektronegativen Substituenten beeinflusst, wie auch bei anderen Siliciumverbindungen, die UV-Spektren der untersuchten Cyclosilane nicht, da er Grund- und angeregte Zustände um den gleichen Betrag stabilisiert [15, 16].

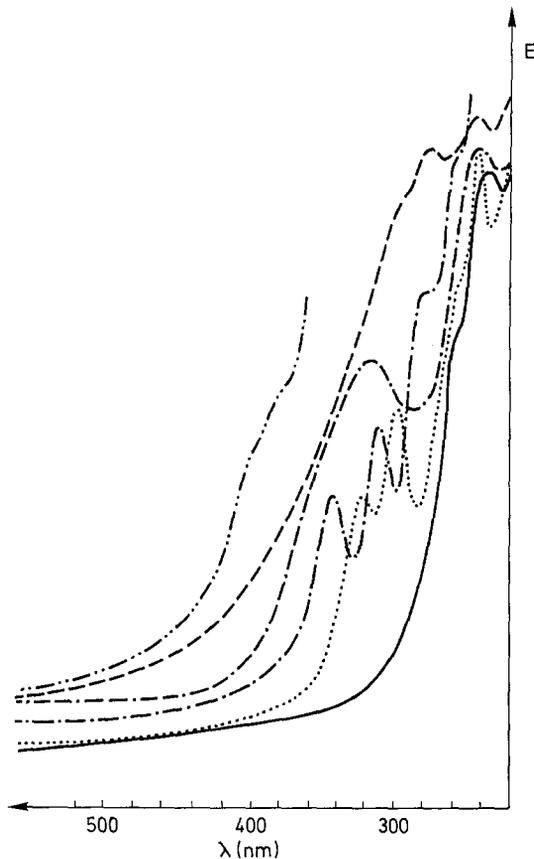


Abb. 3. UV/Vis-Absorptionsspektren verschieden substituierter Cyclohexasilane in Cyclohexan ($c = 5 \cdot 10^{-4} M$); $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ ($\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$); $\text{Si}_6\text{Br}_{12}$ (- · - · -); Si_6I_{12} (- · - · - · -); $\text{Si}_6(\text{OMe})_{12}$ (- - - - -); $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ (—); $\text{Si}_6\text{I}_{12} 10^{-4} M$ (- - - - -)

Iodcyclosilane

Die Absorptionsspektren der Iodcyclosilane unterscheiden sich sowohl in den Absorptionsintensitäten als auch in Lage und Anzahl der Maxima wesentlich von denen der übrigen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen. Dies weist, im Vergleich zu den Chlor-, Brom- und Methoxyverbindungen, auf noch stärkere Wechselwirkungen zwischen dem SiSi-Bindungssystem und den Substituenten hin.

Der steigende Einfluß der schweren Halogene auf das SiSi-Bindungssystem ist nicht verwunderlich. Die IP's der Halogene nehmen von Cl zu I um fast 2.5 eV ab [17]. Die Energiedifferenz zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren am Substituenten und den SiSi-Niveaus des Ring-

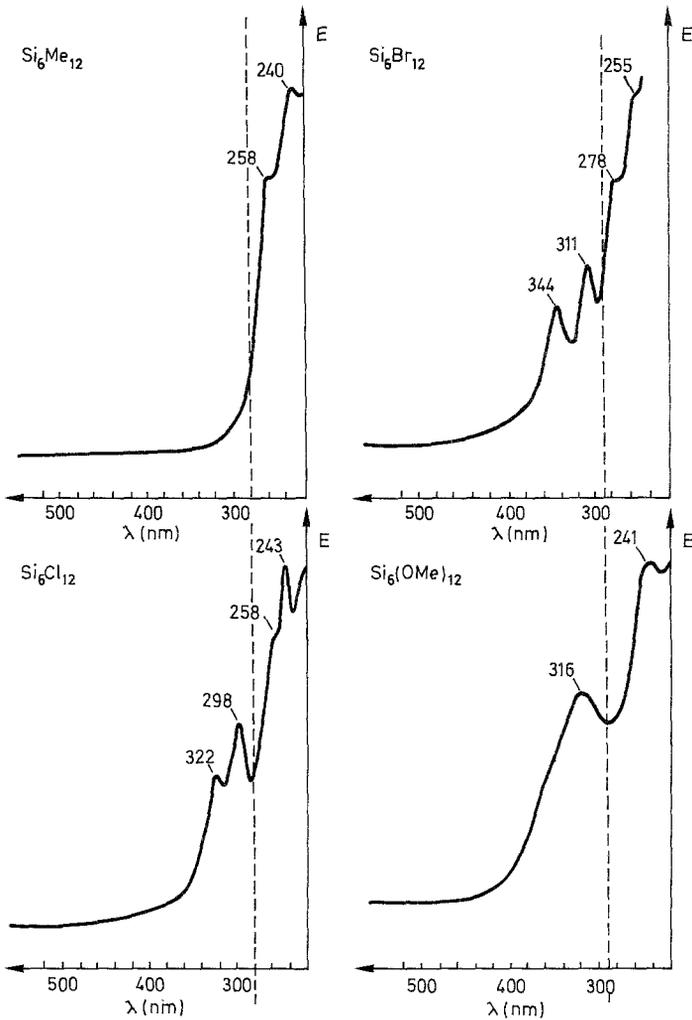


Abb. 4. Vergleich der UV-Spektren verschieden substituierter Cyclohexasilane. Neben den Banden von $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ sind links von der strichlierten Linie in den Spektren der Halogen- und Methoxyverbindungen die zusätzlichen schwachen Absorptionsmaxima zu erkennen

gerüsts wird somit kleiner, wodurch die Wechselwirkung der entsprechenden Orbitale an Bedeutung gewinnt.

Für die wesentlich größeren Absorptionsintensitäten scheinen zusätzliche intensive Substituentenbanden im ultravioletten Bereich verantwortlich zu sein, die die Banden des SiSi-Systems überlagern. Auch

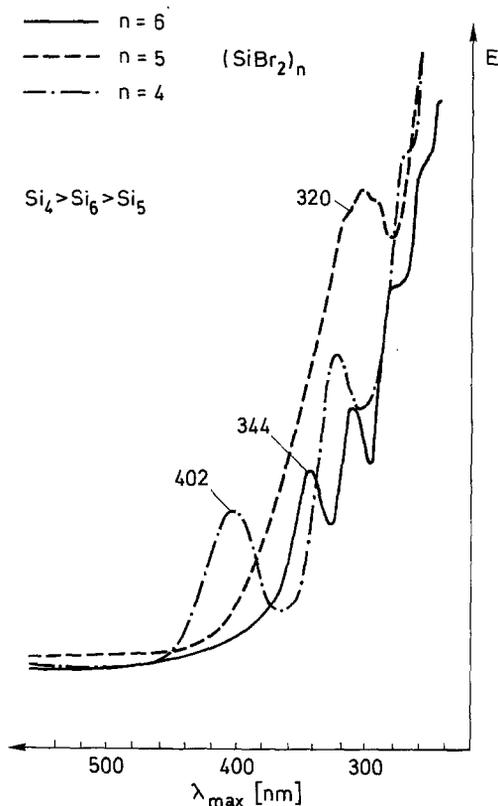


Abb. 5. Vergleich der UV-Spektren perbromierter Cyclosilane. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima sind in der Reihenfolge 5-Ring → 6-Ring → 4-Ring bathochrom verschoben

Alkyljodide [18] und Komplexverbindungen mit Iodidliganden [19] zeigen diese Banden. Sie werden als $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge interpretiert und sollten auch bei Chlor- und Bromverbindungen auftreten. Dort sind sie allerdings aufgrund der höheren IP's der n_x -Elektronen außerhalb des Meßbereiches zu erwarten.

Auch Iodcyclosilane zeigen die schwachen Absorptionsbanden im langwelligeren Bereich, wenn diese auch bei 5- und 6-Ring nur als schlecht aufgelöste Schultern zu erkennen sind. Im Vergleich zu den Bromverbindungen sind sie nochmals deutlich bathochrom verschoben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Einfluß der Halogensubstituenten auf die UV-Spektren von Cyclosilanen von Cl über Br zu I stark zunimmt. Die Wirkung von Methoxysubstituenten entspricht

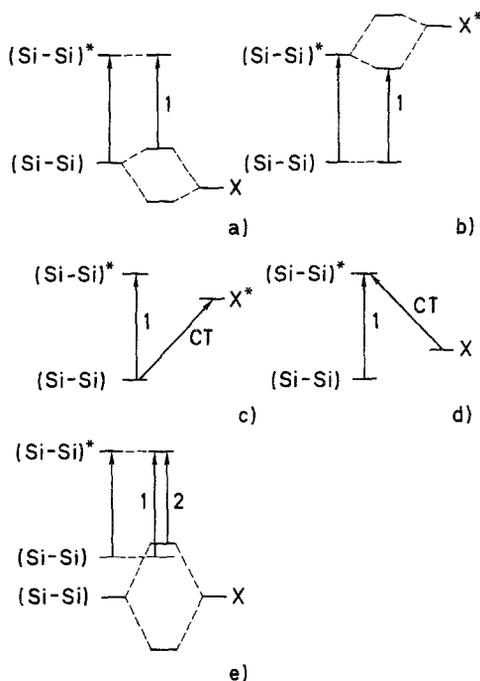


Abb. 6. Vereinfachte MO-Diagramme der möglichen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und den SiSi-Bindungen in Cyclosilanen mit Halogen- oder *OMe*-Substituenten. (Si—Si) und (Si—Si)* sind besetzte oder unbesetzte, in den SiSi-Bindungen lokalisierte Orbitale, mit X und X* sind Orbitale gekennzeichnet, die an den Substituenten lokalisiert sind. 1 und 2 bezeichnen Elektronenübergänge innerhalb des SiSi-Bindungssystems, CT solche mit Ladungsverschiebung zwischen den SiSi-Bindungen und den Substituenten

der von Chlor. Die längstwelligen Absorptionsmaxima werden dabei in der Reihenfolge $\text{Cl} \sim \text{MeO} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ bathochrom verschoben.

Diskussion der schwachen langwelligen Absorptionsbanden

Bereits *Pitt* beobachtete für verschiedene halogensubstituierte Trisilane schwache Absorptionsmaxima im langwelligen Bereich der UV-Spektren, denen er einen CT-Übergang von besetzten Orbitalen am SiSi-Gerüst zu unbesetzten Orbitalen, die vorwiegend am Substituenten lokalisiert sind, zuordnet (Abb. 6c) [15]. Auch bei cyclischen Silanen mit Cl, Br, I und *OMe*-Substituenten treten nun, wie schon erwähnt, analoge Absorptionsbanden auf, die in gleicher Weise interpretiert werden können.

Nach *Murrell* [20] ist die Energie eines Charge-Transfer-Überganges in erster Näherung gegeben durch:

$$E_{hv,CT} = I_D - E_A - C$$

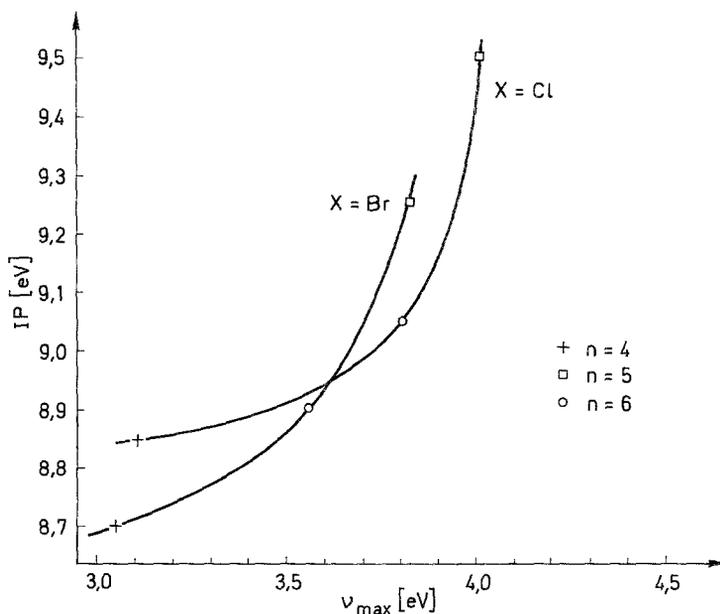
I_D ist dabei das Ionisierungspotential des Donors, E_A die Elektronenaffinität des Acceptors und C die *Coulomb'sche* Anziehung zwischen dem abgegebenen Elektron und dem zurückbleibenden positiven Loch. Interpretiert man nun die in Betracht kommenden Elektronenübergänge der untersuchten Siliciumringe als $\sigma(\text{SiSi}) \rightarrow X^* \text{CT}$ -Übergänge, ist der Siliciumring der Donor und der Halogensubstituent der Acceptor. Dies hat zur Folge, daß für jede Reihe gleich substituierter Verbindungen (E_A und C jeweils konstant) die entsprechenden Absorptionsmaxima primär von den IP's der SiSi-Ringgerüste abhängen sollten, was auch der Fall ist. Die langwelligsten Absorptionsmaxima der Halogen- und Methoxycyclosilane zeigen eine bathochrome Verschiebung in der Reihenfolge 5-Ring \rightarrow 6-Ring \rightarrow 4-Ring (Abb. 5), während für Methyl- und Phenylringe diese Reihenfolge 6-Ring \rightarrow 5-Ring \rightarrow 4-Ring lautet. Diese bathochrome Reihe der halogenierten Produkte läßt sich nun sehr gut mit den in Tabelle 2 zusammengefaßten photoelektronisch bestimmten ersten IP's [21] in Beziehung setzen, die in gleicher Reihenfolge abnehmen (Abb. 7). Nach *Briegleb* bilden solche Bandenverschiebungen nach längeren Wellen bei sinkendem IP des Donors und gleichbleibendem Acceptor eine Möglichkeit, Absorptionsbanden als CT-Banden zu identifizieren [22].

Die zweite Möglichkeit eines CT-Überganges vom Substituenten zum Siliciumring wurde bereits von *Pitt* mit dem Argument verworfen, daß auch Trisilane mit dem extrem elektronegativen Fluorsubstituenten entsprechende Banden bei niedrigen Energien zeigen. PE-spektroskopische Untersuchungen [21] sprechen ebenfalls gegen eine solche Interpretation. Für einen $X \rightarrow (\text{SiSi})^*$ -Übergang müßten energetisch hochliegende besetzte Orbitale vorhanden sein, die am Substituenten lokalisiert sind (Abb. 6). Dies steht jedoch in krassem Gegensatz zu der Annahme, daß die höchsten besetzten MO's beträchtliche SiSi-bindende Anteile enthalten, vorwiegend an den Substituenten lokalisierte besetzte Orbitale sollten energetisch tiefer liegen.

Eine völlig andere Möglichkeit der Interpretation für die beobachteten Phänomene ist die Annahme einer starken Konjugation zwischen tieferliegenden $\sigma(\text{SiSi})$ -Niveaus und Substituentenorbitalen vergleichbarer Energie (Abb. 6e). Diese könnten dadurch über die ursprünglichen höchsten besetzten MO's angehoben werden und für die langwelligsten Banden verantwortlich sein. Nach unserer Meinung ist dies jedoch unwahrscheinlich, da sich dann die Absorptionsspektren als Ganzes wesentlich stärker von denen der „ungestörten“ Methylcyclosilane unterscheiden

Tabelle 2. Erste vertikale Ionisierungsenergien cyclischer Silane Si_nX_{2n} ; $X = \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}$ ^a

X	Si_4X_8	Si_5X_{10}	Si_6X_{12}
Me	7.60	7.94 ^b	7.79 ^b
Cl	8.85	9.50	9.05
Br	8.7	9.25	8.9

^a Siehe Zitat [21]^b Siehe Lit. [25]Abb. 7. Zusammenhang zwischen ersten Ionisierungspotentialen und niederenergetischsten Absorptionsmaxima für perchlorierte und perbromierte Cyclosilane (Si_nX_{2n})

sollten. Solche starken Konjugationen würden sicherlich die Energie mehrerer Orbitale beeinflussen, was zu vollkommen anders aussehenden Spektren führen sollte.

Schluß

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Einführung der elektronegativen Substituenten Cl, Br, I und OMe erwartungsgemäß einen

beträchtlichen Einfluß auf die UV-Spektren von Cyclosilanen hat. Die Wirksamkeit der Substituenten nimmt dabei in der Reihenfolge $\text{Cl} \sim \text{OMe} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ zu. Die Spektren der Iodverbindungen sind überhaupt nicht mehr mit denen der entsprechenden Permethylylcyclosilane vergleichbar, während Cl, Br oder OMe-Substituenten lediglich Störungen bewirken. Neben den Elektronenübergängen zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus des SiSi-Gerüsts, die auch bei den methylierten Ringen zu beobachten sind, erscheinen bei allen untersuchten Verbindungen schwache Übergänge bei niedrigen Energien, mit denen wahrscheinlich ein Ladungsübergang von den SiSi-Bindungen zu den Substituenten verbunden ist. Diese sind für die Farben einiger Halogencyclosilane verantwortlich, da sich diese Absorptionsbanden bis in den sichtbaren Bereich erstrecken können. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch hochpolymere Siliciumverbindungen mit geeigneten Substituenten wie z. B. Siloxenderivate oder schichtförmige Siliciumpolymere [4, 5, 23], die aus ringförmigen Einheiten aufgebaut sind, ihre Farben solchen CT-Übergängen verdanken.

Zur endgültigen Klärung der beobachteten Phänomene sind jedoch noch weiterführende Untersuchungen theoretischer Natur notwendig.

Literatur

- [1] a) Pitt CG (1977) In: *Rheingold A* (Hg) Homotomic rings, chains and macromolecules of main-group elements, Elsevier, Amsterdam, S 203 ff.
b) Cowley AH (1977) *ibid*, S 59 ff
- [2] West R (1986) *J Organomet Chem* 300: 327
- [3] West R, Carberry E (1975) *Science* 189: 179
- [4] Hengge E (1962) *Chem Ber* 95: 648
- [5] Hengge E, Olbrich G (1970) *Monatsh Chem* 101: 1074
- [6] Hengge E, Kovar D (1979) *Z Anorg Allg Chem* 458: 163
- [7] Hengge E, Kovar D (1977) *J Organomet Chem* 125: C 29
- [8] Kovar D, Utvary K, Hengge E (1979) *Monatsh Chem* 110: 1295
- [9] Kovar D (1978) Dissertation, TU Graz
- [10] Hengge E, Kovar D (1981) *Angew Chem* 93: 698
- [11] Hengge E, Bauer G (1975) *Monatsh Chem* 106: 503
- [12] Hengge E, Schuster HG, Peter W (1980) *J Organomet Chem* 186: C 45
- [13] Höfler F, Jannach R (1975) *Z Anorg Allg Chem* 413: 285
- [14] Helmer BJ, West R (1982) *Organomet* 1: 1458
- [15] Pitt CG (1969) *J Am Chem Soc* 91: 6613
- [16] Veszprémi T, Fehér M, Zimonyi E, Nagy J (1985) *Acta Chim Hung* 120: 153
- [17] Watanabe (1957) *J Chem Phys* 26: 542
- [18] Kimura K, Nagakura S (1961) *Spectrochim Acta* 17: 166
- [19] Linhard M, Weigel M (1951) *Z Anorg Allg Chem* 266: 49
- [20] Murrell JN (1967) *Elektronenspektren organischer Moleküle*. Bibliographisches Institut, Mannheim, S 173

- [21] Die Bestimmung der ersten IP's erfolgte aus den He (I)-Photoelektronenspektren. Detaillierte Ergebnisse und eine qualitative Interpretation der PE-Spektren werden in einer nachfolgenden Arbeit veröffentlicht.
- [22] *Briegleb* (1961) Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg, S 80
- [23] *Hengge E, Pretzer K* (1963) Chem Ber 96: 470
- [24] *Brough LF, West R* (1981) J Am Chem Soc 103: 3049
- [25] *Bock H, Enßlin W* (1971) Angew Chem 83: 435