

- <sup>18</sup> H. REISS, J. L. KATZ, and O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.* **36**, 144 [1961].  
<sup>19</sup> M. BLANDER, *J. Chem. Phys.* **37**, 172 [1962].  
<sup>20</sup> H. T. DAVIS and S. A. RICE, *J. Chem. Phys.* **41**, 14 [1964].  
<sup>21</sup> H. T. DAVIS, *J. Chem. Phys.* **41**, 2761 [1964].  
<sup>22</sup> K. D. LUKS and H. T. DAVIS, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **6**, 194 [1967].  
<sup>23</sup> B. CLEAVER and B. C. J. NEIL, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2860 [1969].  
<sup>24</sup> L. S. HERSH, A. NAVROTSKY, and O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.* **42**, 3752 [1965].  
<sup>25</sup> T. J. ROWLAND and J. P. BROMBERG, *J. Chem. Phys.* **29**, 626 [1958].  
<sup>26</sup> S. HAFNER and N. H. NACHTRIEB, *J. Chem. Phys.* **40**, 2891 [1964].  
<sup>27</sup> N. H. NACHTRIEB and S. HAFNER, *Z. Naturforsch.* **20a**, 321 [1965].  
<sup>28</sup> S. HAFNER and N. H. NACHTRIEB, *J. Chem. Phys.* **42**, 631 [1965].  
<sup>29</sup> E. D. BOURDREAU, L. D. DUREAU, and H. B. JONASSEN, *Mol. Phys.* **6**, 377 [1963].  
<sup>30</sup> P. DROSSBACH, *Elektrochemie geschmolzener Salze*, Springer-Verlag, Berlin 1938. See also W. BILTZ and W. KLEMM, *Z. Anorg. Chem.* **152**, 267 [1926].

## Infrarot-Intensitäten von Acetylenen des Typs (XYZ)Si—C≡C—H

G. STEHLIK und V. HOFFMANN

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm  
(Abteilung für Physikalische Chemie)

(Z. Naturforsch. **27a**, 1764–1771 [1972]; eingegangen am 30. September 1972)

*IR-intensities of acetylenes of the type (XYZ)Si—C≡C—H*

The infrared absorption intensities of the ≡C—H and C≡C stretching vibrations of 13 ethynylsilanes of the type (XYZ)Si—C≡C—H have been measured in CCl<sub>4</sub>-solution. The results were compared to those for 1-alkynes (XYZ)C—C≡C—H of BAYER<sup>3</sup>. A linear relationship between the square root of the ≡C—H infrared intensity and the sum of Taft's parameters  $\sum \sigma^*$  of the substituents X, Y and Z was found. The relations are:

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| = 0.0217 \sum \sigma^* + 0.654$$

for the ethynylsilanes and

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| = 0.0199 \sum \sigma^* + 0.766$$

for the 1-alkynes. Assuming an additional parameter for Si ( $\sigma_{\text{Si}}^* = -5.50$ ;  $\sigma_{\text{C}}^* = 0$  is defined), one can find a common relation for both series of acetylenes:

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| = 0.0201 (\sum \sigma^* + \sigma_{\text{M}}^*) + 0.742.$$

By this procedure the correlation coefficient increases from 0.93 for Si and 0.98 for C to 0.995 for both. Assuming "characteristic intensities", i.e. mechanical and electronical decoupling, this behaviour demonstrates that the ≡C—H bond moment of polarity C—H<sup>+</sup> is altered by the substituent with the same inductive mechanism for both classes of acetylenes. This means that the electron withdrawing effect in the ethynyl groups of the ethynylsilanes is not reduced in respect to other substituents by the (d-p)<sub>π</sub> back bonding.

In both cases the square root of the C≡C intensity is also linearly correlated to the sum of Taft's parameters. The relations are:

$$|I(\text{C}\equiv\text{C})^{1/2}| = 0.0914 \sum \sigma^* + 0.793$$

with a correlation coefficient of 0.94 for ethynylsilanes and

$$|I(\text{C}\equiv\text{C})^{1/2}| = -0.0431 \sum \sigma^* + 0.415$$

with a correlation coefficient of 0.95 for 1-alkynes. The opposite dependence on the substituent can be explained in terms of the strong restriction on "characteristic intensities" in a very simple model. The bond moments  $\mu(\equiv\text{C}-\text{H})$  and  $\mu(\text{C}\equiv\text{C})$  have the same polarity in the case of ethynylsilanes, namely (XYZ)Si—C≡C—H and (XYZ)Si—C≡C—H. In 1-alkynes, however, they have the opposite polarity: (XYZ)C—C≡C—H and (XYZ)C—C≡C—H due to the changed electronegativities of neighbour atoms ( $\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{H}}$  in 1-alkynes,  $\chi_{\text{Si}} < \chi_{\text{H}}$  in ethynylsilanes).

Total charge calculations using the CNDO/2-approximation confirm the expected charge distribution in the C≡C—H group and also the observed dependence of the total charges on the polar electron withdrawing effect of the substituents.

### Einleitung

Unsere molekulophysikalischen Untersuchungen an Acetylenen<sup>1</sup> wurden an 13 verschieden sub-

stituierten Äthynylsilanen, (XYZ)Si—C≡C—H, fortgesetzt. Die IR-Intensitäten der ≡C—H- und der C≡C-Valenzschwingungen,  $I(\equiv\text{C}-\text{H})$  und  $I(\text{C}\equiv\text{C})$ , wurden bestimmt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. GERHARD STEHLIK, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, Lehrbereich Chemie, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die IR-Intensitäten  $I(k)$  einer Normalschwingung  $k$  stehen in Zusammenhang mit den Ableitungen des elektrischen Momentes  $\mu_{\text{ges}}$  eines Moleküls nach den Normalkoordinaten  $Q_k$  [Gl. (1)] bzw. nach den Symmetriekoordinaten  $S_t$  [Gl. (2)], die für diese Valenzschwingungen mit den inneren Koordinaten  $R_j$  ( $R_j = S_t$ ) identisch sind<sup>2</sup>,

$$I(k) = \int \varepsilon_k \cdot d\lambda_k = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 (\partial \mu_{\text{ges}} / \partial Q_k)^2, \quad (1)$$

$$(\partial \mu_{\text{ges}} / \partial Q_k)^2 = \sum_{tt'} (\partial \mu_{\text{ges}} / \partial S_t) (\partial \mu_{\text{ges}} / \partial S_{t'}) L_{tk} L_{t'k} \\ = \|L_k\| \|\partial \mu_{\text{ges}} / \partial S_t\| \|\partial \mu_{\text{ges}} / \partial S_{t'}\| \|L_k\|, \quad (2)$$

wobei  $\lambda_k$  die Wellenlänge bedeutet und  $L_{tk} = (\partial S_t / \partial Q_k)$  ist.

In günstigen Fällen können Molekülschwingungen zu typischen Gruppenschwingungen mechanisch entkoppelt sein. Bei einer in einer einzigen Bindung lokalisierten Normalschwingung ändert sich im wesentlichen nur die innere Koordinate, die mit dieser Bindung verknüpft ist. Für diesen idealen Fall einer mechanisch vollständig entkoppelten Schwingung einer Einzelbindung werden — bis auf ein Element  $L_{tk}$  — alle Elemente des Zeilenvektors  $\|L_k\|'$  und des Spaltenvektors  $\|L_k\|$  zu null. Für die IR-Intensität einer solchen Schwingung ergibt sich damit:

für eine mechanisch vollständig entkoppelte Molekülschwingung

$$I(k) = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 L_{tk}^2 (\partial \mu_{\text{ges}} / \partial S_t)^2 \quad (3)$$

Eine „charakteristische IR-Intensität“ liegt bei einer Normalschwingung erst dann vor, wenn diese Schwingung sowohl *mechanisch* als auch *elektronisch* entkoppelt ist. Elektronische Entkopplung bedeutet dabei, daß während der Schwingung das elektrische Moment des Moleküls  $\mu_{\text{ges}}$  nur durch die Veränderungen in der schwingenden Gruppe variiert wird; die elektronischen Verhältnisse im „ruhenden“ Molekülrest bleiben unverändert. Bei elektronischer Entkopplung gilt:

$$(\partial \mu_{\text{ges}} / \partial S_t) = (\partial \mu_t / \partial S_t) \quad (4)$$

und damit aus Gl. (3):

für eine charakteristische IR-Intensität

$$I(k) = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 L_{tk}^2 (\partial \mu_t / \partial S_t)^2, \quad (5)$$

wobei  $\mu_t$  das Bindungsmoment der schwingenden Gruppe bedeutet.

Die elektrischen Momente  $\mu_{\text{ges}}$  und die Bindungsmomente  $\mu_t$  dieser Acetylenmoleküle (XYZ)Si—C≡C—H werden von den verschiedenen Substituenten X, Y und Z beeinflußt. Die Substituentenabhängigkeit der IR-Intensitäten sollte daher Hinweise liefern, ob die ≡C—H- oder die C≡C-Schwingungen mechanisch und elektronisch entkoppelt sind. Bei günstigem Kopplungsverhalten werden dann indirekt Aussagen über die Bindungsmomente selbst und über die Bindungsverhältnisse in der Acetylengruppe der Äthinylsilane möglich.

Dabei ist die Frage nach der möglichen (d-p) $_{\pi}$ -Rückbildung zwischen dem  $\pi$ -Bindungssystem der Acetylengruppe und den vakanten d-Orbitalen des Siliziumatoms in einer Diskussion der Bindungsverhältnisse zu beachten. Die (d-p) $_{\pi}$ -Rückbindung könnte die induktiv polare Substituentenwirkung der Acetylengruppe gegenüber dem Silicium deutlich herabsetzen. Hierüber ließen unsere bisherigen Ergebnisse<sup>1</sup> noch keine eindeutige Aussage zu.

Die Untersuchung der Substituentenabhängigkeit der IR-Intensitäten der ≡C—H- und der C≡C-Schwingungen in den Äthinylsilanen ermöglicht einen Vergleich mit den Ergebnissen einer entsprechenden Arbeit von BAYER<sup>3</sup> an aliphatischen Acetylenen (XYZ)C—C≡C—H.

## Meßergebnisse

In Schichtdicken von 0,05 cm wurden die verdünnten ( $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mol/l)  $\text{CCl}_4$ -Lösungen gemessen. Bei einer spektralen Spaltbreite von  $1 \text{ cm}^{-1}$  und Halbwertsbreiten von über  $6 \text{ cm}^{-1}$  wurde die „wahre Bandenform“ registriert<sup>4</sup>. Eine Konzentrationsabhängigkeit der IR-Intensitäten wurde in diesem Konzentrationsbereich nicht beobachtet. Der relative Meßfehler beträgt ca. 5%, der absolute ca. 10%. Die Auswertung erfolgte nach Methode II in<sup>4</sup>. Die ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb jeder ≡C—H-Bande erscheinende „heisse Bande“<sup>5</sup> wurde in die Integration einbezogen. Die Tab. 1 enthält die untersuchten Verbindungen, über deren Darstellung an anderer Stelle berichtet wird, die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_k$  und die IR-Intensitäten  $I(k)$  der beiden Schwingungen.

## Diskussion der Ergebnisse für die ≡C—H-Schwingung

Die CH-Schwingungen gelten allgemein als mechanisch vollständig entkoppelt<sup>6</sup>. Das wird auch

Tab. 1. IR-Intensitäten und Wellenzahlen der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ - und  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen der Äthinylsilane  $(\text{XYZ})\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  sowie die Summe der Taftschen Parameter  $\sum \sigma^*$  der Substituenten X, Y und Z

Nr.	Verbindung	$I(\equiv\text{C}-\text{H})$ cm <sup>3</sup> /mol (ln)	$\tilde{\nu}(\equiv\text{C}-\text{H})$ cm <sup>-1</sup>	$I(\text{C}\equiv\text{C})$ cm <sup>3</sup> /mol (ln)	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ cm <sup>-1</sup>	$\sum \sigma^*$
1	$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,498	3293,2	1,735	2052,0	5,80
2	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$	0,500	3293,6	1,007	2043,6	2,37
3	$\text{MeSi}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_3$	0,406	3295,4	1,156	2047,5	2,34
4	$\text{PhHSi}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$	0,488	3294,4	1,021	2046,3	2,26
5	$\text{MeHSi}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$	0,471	3295,0	0,942	2045,4	1,66
6	$\text{PhH}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,471	3294,4	0,841	2043,4	1,58
7	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$	0,415	3294,1	0,805	2044,8	1,17
8	$\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,463	3292,0	0,799	2039,2	1,05
9	$\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Br})\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,458	3292,8	0,761	2037,0	1,00
10	$\text{Me}_2\text{HSi}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,457	3294,9	0,758	2039,3	0,49
11	$\text{Me}_2\text{PhSi}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,455	3292,9	0,732	2037,0	0,60
12	$\text{Me}_2(\text{NMe}_2)\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,436	3293,2	0,650	2030,4	0,49
13	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^a$	0,411	3293,0	0,650	2037,5	0,00

<sup>a</sup> nach V. HOFFMANN, G. STEHLIK u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **25a**, 572 [1970].

Tab. 2. IR-Intensitäten der 1-Alkine  $(\text{XYZ})\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  nach BAYER<sup>3</sup> sowie die Summe der Taftschen Parameter  $\sum \sigma^*$  der Substituenten X, Y und Z

Nr.	Verbindung	$I(\equiv\text{C}-\text{H})$ cm <sup>3</sup> /mol (ln)	$I(\text{C}\equiv\text{C})$ cm <sup>3</sup> /mol (ln)	$\sum \sigma^*$
14	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,830	0,149	0,88
15	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,624	0,147	0,86
16	$(n\text{-C}_4\text{H}_8)\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,609	0,162	0,85
17	$\text{BrH}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,708	0,059	3,78
18	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me}(\text{OH})\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,649		1,94
19	$(\text{NMe}_2)\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,623		1,47
20	$\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^a$	0,583	0,148	0,00

<sup>a</sup> nach V. HOFFMANN, G. STEHLIK u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **25a**, 572 [1970].

durch die Meßergebnisse an den Äthinylsilanen bestätigt:

1. Die  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Schwingungsfrequenzen bzw. -wellenzahlen (vgl. Tab. 1 in Spalte III) sind extremlagekonstant ( $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ !).

2. Bezieht man die  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensität in den Polyäthinylsilanen auf einen  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Oszillator, d.h. dividiert man den Meßwert durch die Zahl der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungen im Molekül, dann fügt sich sein  $I(\equiv\text{C}-\text{H})$ -Wert in die Ausgleichsgerade [Gl. (9a), vgl. auch Abb. 1] ein. Jeder  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Oszillator trägt also seinen unabhängigen Anteil zur  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensität bei.

Über die mechanische Entkopplung hinaus wird für die CH-Schwingungen sogar eine elektronische Entkopplung und damit eine „charakteristische IR-Intensität“ erwartet<sup>6</sup>. Weiterhin soll für diese

Schwingungen die Proportionalität

$$(\partial\mu_{\text{CH}}/\partial S_{\text{CH}}) \sim \mu_{\text{CH}} + \text{const} \quad (6)$$

gelten<sup>7</sup>. In diesem Fall muß mit Gl. (5) zwischen der Wurzel aus der IR-Intensität  $I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}$  und dem  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment  $\mu(\equiv\text{C}-\text{H})$  ein linearer Zusammenhang bestehen:

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| \sim \mu(\equiv\text{C}-\text{H}). \quad (7)$$

Der induzierte Anteil im  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment und damit das  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment selbst

$$\begin{aligned} \mu(\equiv\text{C}-\text{H}) &= \mu_{\text{induziert}}(\equiv\text{C}-\text{H}) \\ &\quad + \mu_{\text{permanent}}(\equiv\text{C}-\text{H}), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mu_{\text{permanent}}(\equiv\text{C}-\text{H}) = \text{const}$$

hängen linear von der polaren Wirkung der Substituenten X, Y und Z ab. Bei Gültigkeit von Gl. (6) und einem induktiv polaren Mechanismus der Substituentenwirkung ist auch eine lineare Abhängigkeit zwischen  $I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}$  und der Summe der Taftschen Parameter  $\sum \sigma^*$  zu erwarten, da die Taftschen Parameter den induktiven Substituenteneffekt charakterisieren<sup>8</sup>.

Die  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensität ändert sich beim Übergang vom Äthynyl-trimethylsilan zum Äthynyl-dichlor-methylsilan nur um ca. 20% von 0,41<sub>1</sub> cm<sup>3</sup>/mol auf 0,49<sub>8</sub> cm<sup>3</sup>/mol, da die Polarisierbarkeit der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung und der stark abstandsabhängige polare Effekt der Substituenten in der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung nicht bedeutend sind. Die Abhängigkeit der  $I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}$ -Werte von den Taftschen Parametern kann dennoch mit einem Korrelationskoeffizienten

$$r [\text{Gl. (9a)}] = 0,930$$

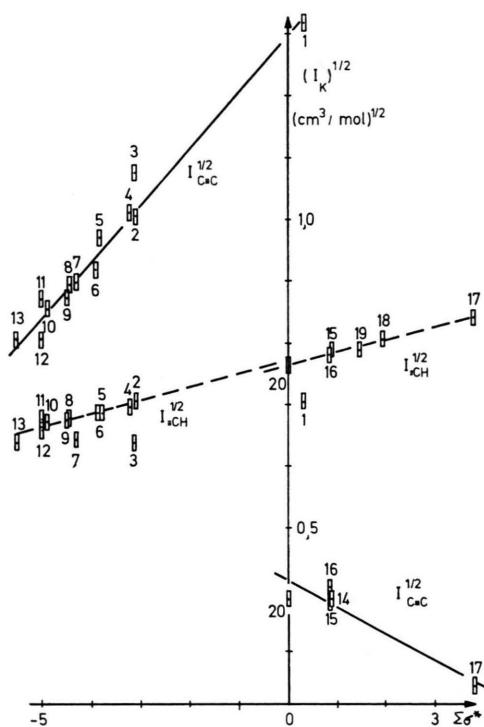


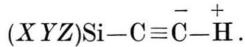
Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Quadratwurzel aus den Intensitäten der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ - und  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen  $|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}|$  und  $|I(\text{C}\equiv\text{C})^{1/2}|$  und der Summe der Taftschenschen Parameter  $\sum\sigma^*$  der Substituenten  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  der Acetylene des Typs  $(XYZ)\text{M—C}\equiv\text{C—H}$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}$ ).

$$(\Sigma\sigma^*) = \sigma_x^* + \sigma_y^* + \sigma_z^* + \sigma_M^*$$

durch folgende Ausgleichsgerade\* [Gl. (9a)] charakterisiert werden:

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| = 0,0217 \cdot \sum\sigma^* + 0,654. \quad (9\text{a})$$

Die positive Steigung der Geraden [Gl. (9a)] zeigt, daß elektronenabziehende Substituenten die IR-Intensität der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung und damit nach Gl. (7) das  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment vergrößern. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß der positive Ladungsschwerpunkt in der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung in der Nähe des H-Atoms liegen muß:



Die von BAYER<sup>3</sup> gemessenen  $I(\equiv\text{C}-\text{H})$ -Werte für aliphatische 1-Alkine zeigen gegenüber elektronenziehenden Substituenten das gleiche Verhalten, das

\* Die Meßwerte für die Verbindungen Nr. 1, 3 und 7 wurden nicht in die Ausgleichsrechnung einbezogen. Die Meßwerte von 3 und 7 sind vielleicht durch Kopplungen mit anderen  $A_1$ -Schwingungen gestört [vgl.  $I(\text{C}\equiv\text{C})$  von Nr. 7 in Abb. 1]. Verbindung 1 war möglicherweise z. Z. der Messung von  $I(\equiv\text{C}-\text{H})$  teilweise hydrolysiert [vgl.  $I(\text{C}\equiv\text{C})$  von Nr. 1 in Abb. 1].

durch eine Ausgleichsgerade Gl. (9b) mit einem Korrelationskoeffizienten

$$r [\text{Gl. (9b)}] = 0,984$$

charakterisiert werden kann:

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| = 0,019_9 \cdot \sum\sigma^* + 0,76_6 \quad (9\text{b})$$

(für die 1-Alkine).

Die für beide Verbindungsreihen praktisch identische Steigung ( $0,021_6$  bzw.  $0,019_9$ ) der Ausgleichsgeraden ist bemerkenswert. Offensichtlich sind diejenigen elektronischen Veränderungen der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung, die von den verschiedenen Substituenten  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  verursacht werden und die sich auf die  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -IR-Intensität auswirken, in der Reihe  $(XYZ)\text{M—C}\equiv\text{C—H}$  von  $\text{M}$  unabhängig und für die Substituenten charakteristisch. Erfäßt ein konstanter und für  $\text{M}$  charakteristischer Parameter  $\sigma_M^*$  die unterschiedliche chemische Wirkung der Elemente der IV. Hauptgruppe gegenüber dem Acetylenrest, dann lassen sich Gl. (9a) und (9b) zu Gl. (9) zusammenfassen:

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| = 0,020_1 \cdot (\sum\sigma^* + \sigma_M^*) + 0,76_6. \quad (9)$$

Mit folgenden Werten für  $\sigma_M^*$ :

$$\sigma_C^* = 0 \quad (\text{definiert})$$

$$\sigma_{\text{Si}}^* = -5,50$$

ergibt sich für Gl. (9) ein Korrelationskoeffizient von

$$r [\text{Gl. (9)}] = 0,995!$$

Die verbesserte Korrelation der Gl. (9) beweist, daß der Mechanismus der Substituentenwirkung in den Acetylenen der IV. Hauptgruppe  $(XYZ)\text{M—C}\equiv\text{C—H}$  auf die  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung für  $\text{M} = \text{C}$  und  $\text{M} = \text{Si}$  identisch ist! Aufgrund der Korrelation von  $I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}$  mit der Summe der Taftschenschen Parameter ist der Mechanismus der Substituentenwirkung praktisch ausschließlich induktiv polarer Natur. Eine mögliche (d-p) $_\pi$ -Rückbindung in der Reihe  $\text{M} = \text{Si}$  hat daher für die hier untersuchten Substituenten keinen Einfluß auf solche elektronischen Bereichen der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung, die für die IR-Intensität der  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung verantwortlich sind\*\*.

\*\* Der von Gl. (9) bzw. (9a) deutlich abweichende Meßpunkt für Verbindung Nr. 1 (vgl. Tab. 1 und Abb. 1) liefert nicht notwendig einen Hinweis für einen (d-p) $_\pi$ -Effekt, da der auf den Substituenteneinfluß empfindlichere Meßwert  $I(\text{C}\equiv\text{C})$  (s. u.) keinen derartigen Einfluß zeigt. Auch die von uns gemessenen NMR-Parameter dieser Verbindung liefern keinen Hinweis auf eine (d-p) $_\pi$ -Rückbindung in der Si—Cl- bzw. in der Si—C≡-Bindung.

### Diskussion der Ergebnisse für die C≡C-Schwingung

Wie die Tab. 1 zeigt, wird die C≡C-IR-Intensität beim Übergang vom Äthynyl-trimethylsilan zum Äthynyl-dichlor-methylsilan (von 0,65<sub>0</sub> auf 1,73<sub>5</sub> cm<sup>3</sup>/mol) nahezu verdreifacht. Diese stärkere Substituentenabhängigkeit der IR-Intensität dieser Schwingung hat mehrere Ursachen:

1. Das C≡C-Bindungsmoment  $\mu(C\equiv C)$  ist ausschließlich induziert:

$$\mu(C\equiv C) = \mu_{\text{induziert}}(C\equiv C), \quad \mu_{\text{permanent}}(C\equiv C) = 0.$$

2. Die Polarisierbarkeit der C≡C-Bindung ist größer als die der ≡C—H-Bindung.

3. Die C≡C-Bindung wird durch den induktiv polaren Effekt der Substituenten aufgrund der geringeren Entfernung zu den Substituenten stärker beeinflußt als die ≡C—H-Bindung.

Über die Verteilung der potentiellen Energie bei den Normalschwingungen der Äthynylsilane ist wenig bekannt, so daß die C≡C-Schwingungen im Gegensatz zu den ≡C—H-Schwingungen nicht a priori als mechanisch entkoppelt angesehen werden können. Für eine weitgehende mechanische Entkopplung auch der C≡C-Schwingungen liefert unsere Untersuchung folgende Hinweise \*\*:

1. Die C≡C-Schwingungsfrequenzen bzw. -wellenzahlen sind relativ lagekonstant (vgl. Tab. 1:  $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2040 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), wobei die C≡C-Kraftkonstante  $f_{C\equiv C}$  und  $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$  mit zunehmend elektronenziehender Wirkung der Substituenten X, Y und Z geringfügig anwachsen. Ähnlich verhalten sich  $f_{C\equiv C}$  und  $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$  bei aliphatischen Acetylenen vom Typ R—C≡C—H<sup>9</sup>.

2. Die C≡C-IR-Intensität  $I(C\equiv C)$  in Polyäthynylsilanen scheint nach Abb. 1 bzw. Gl. (10) auf einen C≡C-Oszillator bezogen zu sein, wenn der Meßwert durch die Zahl der C≡C-Bindungen dividiert ist. Dieses Verfahren führt i.a. nur bei isolierten Oszillatoren zu sinnvollen Ergebnissen.

3. Es existiert eine eindeutige, lineare Beziehung zwischen  $I(C\equiv C)^{1/2}$  und der Summe der Taftschenschen Parameter  $\sum \sigma^*$  (vgl. Abb. 1):

\*\* Weitere Hinweise auf eine Entkopplung der C≡C-Valenzschwingungen in Äthynylsilanen liefern eine vorläufige Normalkoordinatenanalyse<sup>10</sup> und eine Bemerkung von PARKER und LADD<sup>11</sup>.

$$|I(C\equiv C)^{1/2}| = + 0,091_4 \cdot \sum \sigma^* + 0,79_3 \quad (10)$$

(für die Äthynylsilane)

mit einem Korrelationskoeffizienten von

$$r [\text{Gl. (10)}] = 0,94_0!$$

Die gute Korrelation der Gl. (10) bei einer Meßunsicherheit von ca.  $\pm 5\%$  beweist, daß auch für die C≡C-Valenzschwingungs-Intensität eine zu Gl. (7) analoge Proportionalität — aus welchen Gründen auch immer — besteht, und sie schließt zumindest nicht aus, daß auch diese Schwingung bei geeigneter Definition des C≡C-Bindungsmomentes als elektronisch entkoppelt angesehen werden kann.

Für die von BAYER<sup>3</sup> untersuchten 1-Alkine lassen sich die  $I(C\equiv C)^{1/2}$ -Werte (vgl. Tab. 2) mit den Taftschens Parametern nach Gl. (11) korrelieren:

$$|I(C\equiv C)^{1/2}| = - 0,043_1 \cdot \sum \sigma^* + 0,41_5 \quad (11)$$

$$r [\text{Gl. (11)}] = 0,95_0.$$

Die Gln. (10) und (11) (vgl. Abb. 1) zeigen, daß elektronenziehende Substituenten die  $I(C\equiv C)$ -Werte in beiden Verbindungsreihen entgegengesetzt beeinflussen: Bei den 1-Alkinen wird die (C≡C)-IR-Intensität durch elektronenziehende Substituenten verringert, bei den Äthynylsilanen dagegen vergrößert! Daher kann auch nach der Korrektur der  $\sum \sigma^*$  mit dem Parameter  $\sigma_M^*$  keine einheitliche, für die  $I(C\equiv C)^{1/2}$ -Werte beider Verbindungsreihen gültige Ausgleichsgerade entstehen:

$$|I(C\equiv C)^{1/2}| = + 0,091_4 \cdot (\sum \sigma^* + \sigma_M^*) + 1,29_6 \quad (10a)$$

$$|I(C\equiv C)^{1/2}| = - 0,043_1 \cdot (\sum \sigma^* + \sigma_M^*) + 0,41_5 \quad (11a)$$

Die entgegengesetzte Substituentenabhängigkeit der IR-Intensität der C≡C-Valenzschwingung in den Acetylenen der IV. Hauptgruppe (XYZ)M—C≡C—H für M = C und M = Si wird von uns mit folgender Arbeitshypothese gedeutet:

1. Die C≡C-Valenzschwingungen der Verbindungen des Typs (XYZ)M—C≡C—H sind im allg.\* mechanisch und bei sinnvoll definiertem C≡C-Bindungsmoment (vgl. Punkt 4) auch weitgehend elektronisch entkoppelt.

\* Das heißt, für Einzelverbindungen sind Ausnahmesituationen möglich, was die auftretende Fermi-Resonanz im Fall des Me<sub>3</sub>C—C≡C—H<sup>12</sup> zeigt.

2. Es existiert für die IR-Intensität der C≡C-Valenzschwingungen eine zu Gl. (6) analoge Proportionalität:

$$(\partial\mu_{C \equiv C}/\partial S_{C \equiv C}) \sim \mu(C \equiv C) + \text{const.} \quad (6a)$$

3. Die nach Gl. (5) für die IR-Intensität  $I(C \equiv C)$  verantwortlichen C≡C-Bindungsmomente sind entsprechend den Elektronegativitäten der Nachbaratome ( $\chi_C > \chi_H$  für M = C;  $\chi_{Si} < \chi_H$  für M = Si) in 1-Alkinen und Äthinylsilanen entgegengesetzt gerichtet.

Aufgrund der gleichsinnigen Substituentenabhängigkeit der  $I(\equiv C-H)^{1/2}$ - und der  $I(C \equiv C)^{1/2}$ -Werte für die Äthinylsilane haben hier die beiden Bindungsmomente  $\mu(\equiv C-H)$  und  $\mu(C \equiv C)$  die gleiche Richtung:

$(XYZ)Si-C \equiv \overset{-}{C} \overset{+}{H}$  und  $(XYZ)Si-\overset{-}{C} \overset{+}{C}-H$ , während sie in den 1-Alkinen aufgrund der gegensinnigen Substituentenabhängigkeit entgegengesetzt gerichtet sind:

$(XYZ)C-C \equiv \overset{-}{C} \overset{+}{H}$  und  $(XYZ)C-\overset{+}{C} \overset{-}{C}-H$ .

4. Eine sinnvolle Definition des C≡C-Bindungsmomentes besteht darin, daß  $\mu(C \equiv C)$  aus unterschiedlichen, an den Atomkernen C 1 und C 2

lokalisierten effektiven Ladungen  $n(C 1)$  und  $n(C 2)$  resultiert. Bei zweckmäßiger Wahl des Massenschwerpunktes der C≡C-Bindung, d.h. des Bindungsmittelpunktes, als Aufpunkt ergibt sich für das C≡C-Bindungsmoment:

$$\mu(C \equiv C) = \frac{1}{2} r_{C \equiv C} \cdot [n(C 1) - n(C 2)]. \quad (12)$$

Die Differentiation von Gl. (12) nach der Symmetriekoordinate  $S_{C \equiv C}$  bzw. nach der inneren Koordinate  $R_{C \equiv C} (= S_{C \equiv C})$

$$\partial S_{C \equiv C} = \partial R_{C \equiv C} = \partial r_{C \equiv C} \quad (13)$$

liefert aus Gl. (5) folgende Proportionalität zwischen  $I(C \equiv C)^{1/2}$  und  $|n(C 1) - n(C 2)|$ :

$$|I(C \equiv C)^{1/2}| \sim |n(C 1) - n(C 2)|. \quad (14)$$

Eine äquivalente Überlegung für die ≡C—H-Bindung und die IR-Intensität der ≡C—H-Valenzschwingung führt zur Proportionalität

$$|I(\equiv C-H)^{1/2}| \sim |n(H)|, \quad (15)$$

da bei der Differentiation nach der Symmetriekoordinate  $S_{\equiv C-H}$  in Gl. (5) zu beachten ist, daß sich bei der ≡C—H-Valenzschwingung aufgrund der Massenunterschiede praktisch nur der Ortsvektor  $r(H)$  ändert\*\* und daher der Aufpunkt zweckmäßigweise in C 1 gelegt wird.

Tab. 3. Strukturdaten der Verbindungen (XYZ)M—C≡C—H für die CNDO/2-Rechnungen.

Verbindung	$r(\equiv C-H)$ Å	$r(C \equiv C)$ Å	$r(\equiv C-M)$ Å	$r(M-C)$ Å	$r(M-H)$ Å	$r(C-H)$ Å	$r(C-F)$ Å
$M_3Si-C \equiv C-H^a$							
$Me_2Si(C \equiv C-H)_2^b$							
$MeSi(C \equiv C-H)_3^b$							
$H-C \equiv C-SiMe_2(CH_2F)_2^{b,d}$	1,048	1,200	1,825	1,865		1,100	1,385
$H-C \equiv C-SiMe(CH_2F)_2^{b,d}$							
$H-C \equiv C-Si(CH_2F)_3^{b,d}$							
$Me_3C-C \equiv C-H^a$							
$H-C \equiv C-CMe_2(CH_2F)_2^{b,d}$							
$H-C \equiv C-CMe(CH_2F)_2^{b,d}$	1,056	1,210	1,498	1,529		1,110	1,385
$H-C \equiv C-C(CH_2F)_3^{b,d}$							
$H_3C-C \equiv C-H^c$	1,059	1,207	1,468		1,110		

<sup>a</sup> nach W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, Disc. Faraday Soc. **1969**, 149.

<sup>b</sup> nach Lit. <sup>a</sup> angenommene Werte.

<sup>c</sup> nach D. V. R. RAO, D. K. RAI, Current Sci. **37**, 41 [1968].

<sup>d</sup> nach dem  $r(C-F)$ -Wert in  $CH_3F$  nach L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

\*\* Der Zusammenhang nach Gl. (15) wird auch von anderen Autoren<sup>13</sup> angenommen.

Tab. 4. Effektive Ladungen der Atome (in Elementarladungen pro Atom) aus den CNDO/2-Rechnungen

Verbindung	$n(\text{H})$	$n(\text{C 1})$	$n(\text{C 2})$	$\Delta n(\text{C 1/C 2})$
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	-0,0475	0,0628	0,1893	-0,1265
$(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{SiMe}_2$	-0,0490	0,0586	0,1889	-0,1303
$(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C})_3\text{SiMe}$	-0,0505	0,0544	0,1884	-0,1340
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{F})$	-0,0509	0,0570	0,1865	-0,1295
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{F})_2$	-0,0543	0,0513	0,1833	-0,1320
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{F})_3$	-0,0577	0,0459	0,1798	-0,1339
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$	-0,0628	0,1283	0,0047	0,1236
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-0,0630	0,1168	-0,0033	0,1201
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_2(\text{CH}_2\text{F})$	-0,0667	0,1205	0,0046	0,1159
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}(\text{CH}_2\text{F})_2$	-0,0705	0,1112	0,0057	0,1055
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{F})_3$	-0,0743	0,1033	0,0054	0,0979

### Diskussion der Ergebnisse der CNDO/2-Rechnungen \*

Wir haben eine Stützung unserer Arbeitshypothese besonders in Punkt 3 und in dem grob vereinfachten Schwingungsmodell (Punkt 4) durch CNDO/2-Rechnungen versucht. Die Rechnungen liefern mit den in Tab. 3 angegebenen Strukturdaten die in Tab. 4 enthaltenen effektiven Ladungen  $n(\text{A})$  für 11 Verbindungen des Typs  $(X\text{YZ})\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , wobei die vakanten d-Orbitale des Si-Atoms nicht in die Rechnungen einbezogen wurden. Die berechneten Ladungen  $n(\text{A})$  erfüllen unsere Erwartungen, da sich mit

$$\begin{array}{l|l} n(\text{C 1}) > n(\text{C 2}) & \\ \text{für } \text{M} = \text{C} & \\ \text{und} & \\ n(\text{C 1}) < n(\text{C 2}) & \quad (X\text{YZ})\text{M}-\text{C}_2\equiv\text{C}_1-\text{H} \\ \text{für } \text{M} = \text{Si} & \end{array}$$

die in Punkt 3 postulierten Vorzeichen bzw. Richtungen der  $(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungsmomente tatsächlich verifizieren lassen.

Was die grob vereinfachte Modellvorstellung (Punkt 4) und die daraus entwickelten Proportionalitäten, Gl. (14) und (15), anbetrifft, so verhalten sich die berechneten Atomladungen  $n(\text{A})$  rein qualitativ auch hinsichtlich der Substituentenabhängigkeit (vgl. die Abb. 1 und 2) wie

$$|I(\equiv\text{C}-\text{H})^{1/2}| \quad \text{und} \quad |I(\text{C}\equiv\text{C})^{1/2}| !$$

So wird die effektive Ladung  $n(\text{H})$  am acetylenischen H-Atom für  $\text{M} = \text{C}$  und  $\text{M} = \text{Si}$  in der aus

\* Die CNDO/2-Rechnungen (Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana) wurden auf der UNIVAC 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe durchgeführt.

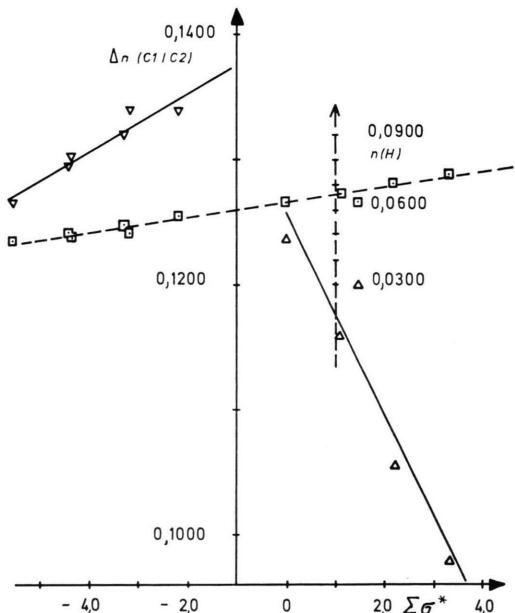


Abb. 2. Zusammenhang zwischen effektiven Ladungen  $n(\text{H})$  bzw. Ladungsdifferenzen  $\Delta n(\text{C 1/C 2})$  aus CNDO/2-Rechnungen und der Summe der Taft'schen Parameter  $\sum\sigma^*$ .

$$(\Sigma\sigma^* = \sigma_x^* + \sigma_y^* + \sigma_z^* + \sigma_m^*)$$

Gl. (9) und (15) zu erwartenden Weise von den Substituenten  $(X\text{YZ})\text{M}-$  beeinflußt. Auch die bemerkenswerte gegensinnige Substituentenabhängigkeit von  $|I(\text{C}\equiv\text{C})^{1/2}|$  für  $\text{M} = \text{C}$  und  $\text{M} = \text{Si}$  wird von den Ladungsdifferenzen  $|n(\text{C 1}) - n(\text{C 2})|$  nachvollzogen.

Die CNDO/2-Näherung und unser grob vereinfachtes Schwingungsmodell (Punkt 4 der Arbeitshypothese) reichen jedoch nicht aus, die Zahlenverhältnisse der Steigungen der Geraden ( $|I(\text{C}\equiv\text{C})^{1/2}|$  gegen  $\sum\sigma^*$ ) für beide Verbindungsreihen,  $\text{M} = \text{C}$  und  $\text{M} = \text{Si}$ , richtig abzuschätzen.

Für die 1-Alkine ( $M = C$ ) folgt aus den CNDO/2-Rechnungen eine größere (negative) Steigung der Geraden [ $I(C \equiv C)^{1/2}$  gegen  $\sum \sigma^*$ , vgl. Abb. 2], d.h. eine stärkere Substituentenabhängigkeit von

$$|n(C\ 1) - n(C\ 2)|$$

bzw. der  $C \equiv C$ -IR-Intensität. Experimentell ist die  $C \equiv C$ -IR-Intensität der Äthinylsilane ( $M = Si$ ) dem Substituenteneinfluß besser zugänglich (vgl. Abb. 1). Das experimentelle Ergebnis ist aufgrund der größeren Atompolarisierbarkeit des Siliziums gegenüber dem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff plausibel, ohne daß daraus notwendig eine  $(d-p)\pi$ -Bindung in der  $Si-C \equiv C$ -Bindung abgeleitet werden kann.

Die Substituentenabhängigkeit der IR-Intensitäten der  $\equiv C-H$ - und der  $C \equiv C$ -Valenzschwingungen in den Acetylenen der IV. Hauptgruppe  $(XYZ)M-C \equiv C-H$  mit  $M = C, Si$  liefern damit keinen zwingenden Hinweis auf eine  $(d-p)\pi$ -Rückbindung zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem der Acetylengruppe und den vakanten d-Orbitalen des Siliziumatoms. Eine damit übereinstimmende Aussage kann aus einer Untersuchung der NMR-Parameter ( $^1H$ -chemische Verschiebungen,  $^{13}C-H$ -,  $^{29}Si-H$ - und  $H-H$ -Kopplungskonstanten) dieser Verbindungen gemacht werden, über die an anderer Stelle berichtet wird.

- <sup>1</sup> V. HOFFMANN, G. STEHLIK u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **25a**, 572 [1970].
- <sup>2</sup> E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. D. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.
- <sup>3</sup> R. W. BAYER, U.S. Atom Energy Comm. TID 15193, 10 F 4.
- <sup>4</sup> D. A. RAMSAY, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 [1952].
- <sup>5</sup> C. S. KRAIHANZEL u. R. WEST, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3670 [1962].
- <sup>6</sup> L. A. GRIBOV, Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, Consultants Bureau, New York 1964.
- <sup>7</sup> E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].
- <sup>8</sup> R. W. TAFT, jr., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2729 [1952]; M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley & Sons, New York 1956.
- <sup>9</sup> B. WOJTKOWIAK, R. QUEIGNEC u. M. L. LECOMPTE, C. R. Acad. Sci. Paris **262B**, 811 [1966].
- <sup>10</sup> W. HÜTTNER, Universität Ulm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>11</sup> J. PARKER u. J. A. LADD, Trans. Faraday Soc. **66**, 1907 [1970].
- <sup>12</sup> W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS, H. BUCHERT, Z. Elektrochem. **67**, 476 [1963].
- <sup>13</sup> P. JOUVE, Ann. Phys. **1**, 127 [1966]. — H. KRIEGSMANN, R. HEESS, P. REICH u. O. NILLIUS, Z. Chemie **7**, 449 [1967].