

EDWIN HENGGE und KLAUS PRETZER

Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, III¹⁾

Über das Bindungssystem des Siloxens

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 3. August 1962)

Mit Hilfe von Fluoresenzspektren ausgeführte Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten an Siloxen lassen den Schluß zu, daß der für die Farbe wesentliche Teil der Si_6 -Ring ist, in dem über d-Bahnen ein zusätzliches Elektronensystem aufgebaut wird. Die dazu notwendigen Elektronen stammen aus den Substituenten und aus den die Ringe verknüpfenden Sauerstoffatomen.

In der zweiten Mitteil.¹⁾ über Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen konnte gezeigt werden, daß Siloxen (Strukturformel s. Abbild. 1) ein selbständige fluoreszenzfähiger Körper ist, und Farbe und Fluoreszenz nicht durch Verunreinigungen, Fehlstellenaktivierung usw. hervorgerufen werden.

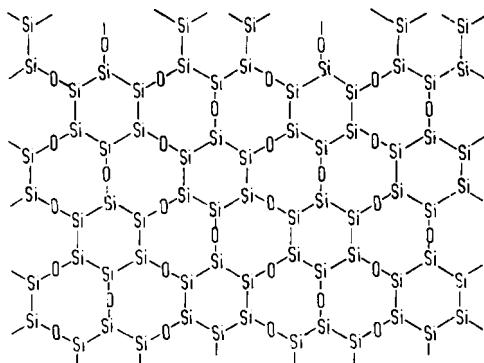


Abbildung. 1. Strukturformel des Siloxens. Die an jedem Silicium noch vorhandenen Wasserstoffatome (pro Si ein H) stehen abwechselnd nach oben und unten aus der Ebene und sind nicht eingezeichnet

Eine Substitution der Si—H-Bindungen durch beispielsweise OCH_3 -Gruppen ergab eine gesetzmäßige Verschiebung der Banden ins Langwellige¹⁾. Für diese gesetzmäßige Verschiebung läßt sich bisher in der anorganischen Chemie kein Beispiel finden. Sie ist umso interessanter, als sie große Ähnlichkeit mit der von H. KAUFMANN²⁾ untersuchten Verschiebung bei verschiedenen hoch substituierten Methoxybenzolen hat.

¹⁾ II. Mitteil.: E. HENGGE, Chem. Ber. 95, 648 [1962].

²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 139, 136 [1924].

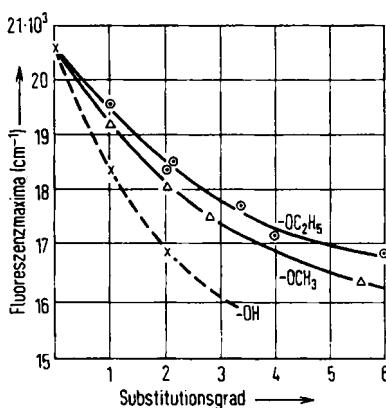
Wahrscheinlich tritt daher im Siloxen ein ähnlicher Substituenteneinfluß auf wie beim Benzol. Ein direkter Vergleich mit Benzol ist natürlich bedenklich, da Benzol als monomere Verbindung schlecht zum zweidimensional hochpolymeren Netz des Siloxens in Beziehung gesetzt werden kann. Außerdem ist ein π -Elektronensystem wie im Benzol beim Siloxen nicht erkennbar.

Es lag nahe, den Substituenteneinfluß weiter zu untersuchen, um daraus nähere Schlüsse auf das Elektronensystem des Siloxens ziehen zu können. Insbesondere ist natürlich der Einfluß der freien OH-Gruppe sowie anderer OR-Gruppen interessant, um dann mit den bereits untersuchten OCH_3 -Derivaten eine erste Reihenfolge der bathochromen Wirkung verschiedener Substituenten zu erhalten.

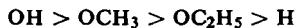
In Abbild. 2 sind die Fluoreszenzmaxima gegen den Substitutionsgrad von verschiedenen OR-Derivaten aufgetragen. Das Fluoreszenzmaximum wurde dem Absorptionsmaximum vorgezogen, da die Absorptionsspektren der festen Substanzen (die nur in Reemission aufgenommen werden können) sehr flach und breit sind und so eine genaue Bestimmung des Maximums schlecht möglich ist. Daß Absorptions- und Fluoreszenzspektren spiegelbildlich erscheinen, wurde bereits gezeigt¹⁾.

Abbildung. 2

Verschiebung der Fluoreszenzmaxima mit steigender Substitution bei Hydroxy- und Alkoxy siloxenen



Aus Abbild. 2 sieht man, daß die OH-Gruppe die stärkste bathochrome Wirkung ausübt, gefolgt von der OCH_3 -Gruppe und schließlich von der OC_2H_5 -Gruppe. Alle OR-Derivate zeigen längerwellige Fluoreszenz als unsubstituiertes Siloxen. Somit gilt folgende Substituentenfolge abnehmender bathochromer Wirkung:



OR-Derivate mit $R > \text{C}_2\text{H}_5$ werden zwischen OC_2H_5 und H einzuordnen sein.

Abbildung. 2 läßt weiter erkennen, daß das Fluoreszenzmaximum um so längerwellig wird, je mehr gleichartige Substituenten eingeführt sind. Die Verschiebung pro Substituent wird jedoch mit zunehmender Zahl der eingeführten Substituenten kleiner.

Bei den Halogensubstitutionsprodukten, die untersucht wurden, soweit präparativ leicht zugänglich, ist der bathochrome Effekt umso stärker, je schwerer das Halogen ist (Abbildung. 3). Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß das Elektronensystem des

Siloxengerüstes mit dem des Substituenten in Wechselwirkung tritt. Um die Frage nach der Natur dieser Wechselwirkung zu beantworten, muß man das Siloxengerüst näher untersuchen.

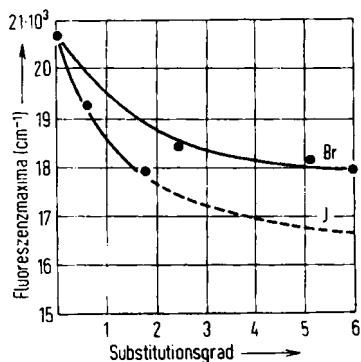


Abbildung. 3
Verschiebung der Fluoreszenzmaxima mit steigender Substitution bei Halogensiloxenen

DER BINDUNGSCHARAKTER IM SILOXEN

Es liegt nahe, als fargebenden Teil des Systems den Si-Sechsring anzusehen. Ein Hinweis darauf ist auch die bekannte Erscheinung, daß beim Abbau des Ringes durch Hydrolyse oder kräftige Halogeneinwirkung Farbe und Fluoreszenz sofort verschwinden. Offen bleibt natürlich, ob der Si-Sechsring an sich den fargebenden Teil bildet oder ob der die Ringe koppelnde Sauerstoff beteiligt ist.

Betrachtet man zuerst nur den Si-Sechsring, so müßte dieser in irgend einer Weise ein leicht anregbares Elektronensystem besitzen. Wir haben im Siloxen nur normal vierwertige Si-Atome, also kein delokalisiertes π -Elektronensystem wie im Benzol. Andererseits kann beim Silicium das Elektronenoktett unter Beteiligung von d-Bahnen aufgeweitet werden. So ist z. B. das Hexafluorosilikat-Ion ein sp^3d^2 -Hybrid, und auch mit Sauerstoff kann Silicium Komplexe mit der Koordinationszahl 5 und 6 unter Benutzung von sp^3d^2 - und sp^3d -Zuständen bilden.

Es wären also auch im Si-Sechsring geeignete Elektronenzustände unter Benutzung von d-Kopplungen oder entsprechenden Hybriden möglich, vorausgesetzt, daß dafür Elektronen zur Verfügung stehen. Bei Substitutionsprodukten mit freien Elektronenpaaren wäre ein solches System mit Hilfe der freien Elektronenpaare des Substituenten möglich. Solche Substituenten würden über $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen an dem Resonanzsystem teilnehmen und in dem Si-Sechsring ein zusätzliches Bindungssystem aufbauen können.

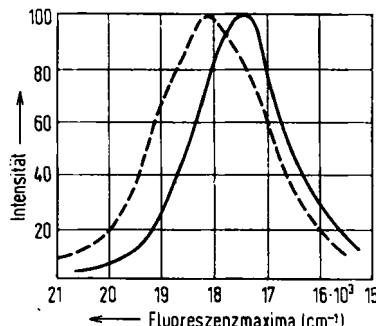
Diese Theorie muß sich durch Blockierung freier Elektronenpaare von Substituenten am Siloxen prüfen lassen, z. B. durch Anlagerung von BF_3 , die viel langsamer stattfindet, als normal für eine Si—O—C-Bindung zu erwarten³⁾. Die Untersuchung der Fluoreszenzspektren liefert so tatsächlich auch die zu erwartende hypsochrome Verschiebung (Abbildung. 4). Damit ist beim Siloxen eine Beteiligung der freien

³⁾ E. WIBERG und U. KRÜERKE, Z. Naturforsch. **8b**, 610 [1953].

Elektronenpaare am Ringsystem erwiesen, was bedeutet, daß ein dem σ -Bindungssystem überlagertes Elektronensystem über d-Bahnen vorliegt. Nicht erklärt wird dadurch, weshalb Siloxen selbst bereits Fluoreszenz zeigt und die Absorption knapp an der Grenze des Sichtbaren liegt.

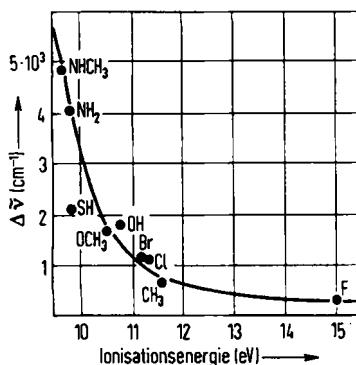
Abbild. 4

Hypsochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums von Methoxysiloxen (—) beim Behandeln mit BF_3 (---)



Die vier Bindungselektronen des Siliciums können für eine zusätzliche Bindung nicht genutzt werden und vom Wasserstoff selbst, der bekanntlich in der $\text{Si}-\text{H}$ -Bindung negativ polarisiert ist, ist die notwendige Elektronenspende an den Ring nicht zu erwarten. Somit bleibt nur die Möglichkeit, daß die die Ringe koppelnden Sauerstoffatome ihre Elektronen zur Verfügung stellen. Eine solche Möglichkeit ist gegeben und soll später im einzelnen diskutiert werden.

Zieht man das Benzol zum Vergleich heran, so ist dort bekanntlich der spektroskopische Substituenteneffekt bei den hier untersuchten Substituenten 1. Ordnung auf eine Beteiligung der einsamen Elektronenpaare an der Konjugation zurückzuführen. Die Verschiebung ist beim Benzol um so größer, je kleiner die Elektronegativität,



Abbild. 5

Verschiebung der längstwelligen Bande ins Langwellige bei Benzolderivaten als Funktion der Ionisationsenergie (Elektronegativität)

je größer also die Tendenz zur Abgabe von Elektronen ist. In Abbild. 5 ist die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande gegenüber der des unsubstituierten Benzols als Wellenzahldifferenz $\Delta\tilde{\nu}$ gegen die Ionisationsenergie in eV aufgetragen;

letztere ist ein Maß für die Elektronegativität des Substituenten⁴⁾. Fast alle Substituenten fügen sich gut in den Kurvenverlauf ein; lediglich die Werte für die SH-Gruppe liegen zu tief. Man erklärt diese Ausnahme mit einem zu großen Bindungsabstand zwischen C und S, bedingt durch die Größe des Schwefelatoms, wodurch die Überlappung der π -Elektronenbahnen ungenügend wird⁵⁾.

Untersucht man die analoge Beziehung für die Fluoreszenzmaxima der Siloxenderivate, so liegen auch diese Werte interessanterweise auf einer ähnlichen Kurve. Damit ist der Schluß erlaubt, daß auch beim Siloxen die Beteiligung der freien Elektronenpaare der Substituenten am Resonanzsystem des Siloxens die wesentliche Rolle bei der farbvertiefenden Wirkung spielen. Bemerkenswerterweise liegt beim Siloxensystem der Wert der SR-Gruppe auf der Kurve, was durch die nun bessere Überlappung des großen S-Atoms mit dem ebenfalls großen Si-Atom leicht erklärt werden kann. Andererseits fällt hier der Wert der OH-Gruppe wesentlich aus dem Rahmen,

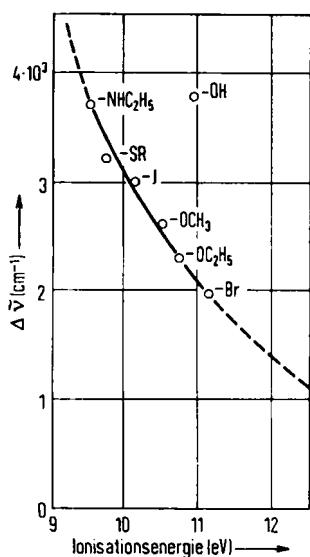


Abbildung. 6
Verschiebung des Fluoreszenzmaximums
bei Siloxanderivaten als Funktion der
Ionisationsenergie (Elektronegativität)

allerdings in die positive Richtung. Dies bedeutet, daß zwischen Silicium und dem Sauerstoff einer OH-Gruppe eine extrem gute Kopplung des ungebundenen Elektronenpaares mit dem Silicium auftreten muß.

Nach den bisherigen Befunden liegt im Siloxen ein Bindungssystem vor, das durch Substituenten in ähnlicher Weise wie Benzol beeinflußt wird. Weiterhin findet man als Kern des Resonanzsystems den Si_6 -Ring, wobei die Frage offengeblieben ist, ob der die Ringe verknüpfende Sauerstoff am Resonanzsystem beteiligt ist.

4) A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, 1. Aufl., S. 673, Interscience Publishers 1956.

5) H. A. STAAB, Einf. in die theoret. organ. Chemie, S. 366, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.

EINFLUSS DES BINDENDEN SAUERSTOFFS

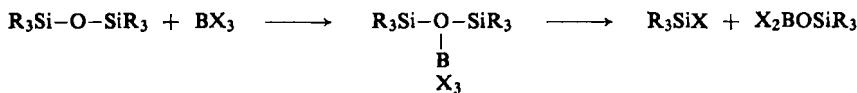
Für eine Beteiligung des Sauerstoffs am Resonanzelektronensystem sprechen einige Gründe:

1. Wie schon erwähnt, zeigt Siloxen selbst ebenfalls Fluoreszenz und Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Fluoresenzspektrum. Es müssen also bereits beim unsubstituierten Siloxen Bindungen über d-Bahnen im Si₆-Ring vorhanden sein. Da die dazu notwendigen Elektronen nicht den normalen vier Bindungselektronen des Siliciums entstammen können und auch aus dem vorhandenen Substituenten, Wasserstoff, keine Elektronenspende an den Ring zu erwarten ist, bleibt nur die Möglichkeit, daß die Elektronen von den die Ringe verknüpfenden Sauerstoffatomen geliefert werden.

2. Untersuchungen der Fluoresenzspektren lassen erkennen, daß mit steigender Substitution eine kontinuierliche Verschiebung der Fluoreszenzmaxima erfolgt. Bei unganzzahliger Substitution (d. h. statistisch Si : Substituenten = 6 : Zwischenwerten z. B. 3.5, 4.8) müssen natürlich Ringe mit verschiedenem Substitutionsgrad auftreten. Stellte jeder einzelne Ring ein Chromophorsystem dar, so müßte im Spektrum einer solchen Verbindung ein Doppelmaximum oder bei ungenügender Auflösung zumindest ein verbreitertes Spektrum auftreten. Obwohl die experimentellen Bedingungen (Halbwertsbreite usw.) zum Erkennen eines solchen Effekts gegeben waren, konnten wir in keinem Fall einer uneinheitlichen Substitution eine Verbreiterung oder gar ein Doppelmaximum beobachten.

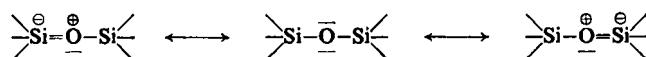
3. Wenn das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs an der Bindung beteiligt ist, muß sich das chemisch bei Anlagerungsversuchen mit BF₃ feststellen lassen.

E. WIBERG und U. KRÜERKE⁶⁾ fanden, daß Si—O—Si-Bindungen im Hexamethyl-disiloxan BF₃ anlagern und diese Bindungen anschließend gespalten werden.



Eine analoge Reaktion müßte man auch beim Siloxen erwarten. Wie schon H. KAUTSKY und T. RICHTER⁷⁾ feststellten, wird BF₃ nicht an ein Elektronenpaar im Siloxen angelagert, sondern nur vorübergehend locker adsorbiert.

Es zeigt sich also, daß das „freie Elektronenpaar“ des Sauerstoffs nicht verfügbar, sondern für eine zusätzliche Bindung verwendet worden ist. Die Möglichkeit, einer zusätzlichen Bindung nach Art einer d_π-p_π-Bindung ist im Fall der Si—O—Si-Bindung ohne weiteres gegeben. Wie R. C. LORD, D. W. ROBINSON und W. C. SCHUMB⁸⁾ aus Schwingungsspektren schließen, liegen bei der Si—O—Si-Bindung im Disiloxan H₃SiOSiH₃ ebenfalls zusätzliche Bindungen vor. Die Autoren nehmen ein System folgender Art an:



⁶⁾ Z. Naturforsch. **8 b**, 610 [1953].

⁷⁾ T. RICHTER, Dissertat., Univ. Marburg 1956.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 327 [1956].

Noch ausgeprägter dürfte die Beteiligung mesomerer Grenzformen mit Doppelbindungen beim Siloxen sein. Der Winkel der Si—O—Si-Bindung müßte durch Beteiligung des Elektronenpaars an der Bindung aufgeweitet sein. Tatsächlich mißt man Winkel von z. B. 140° beim Hexamethyldisiloxan. Im Siloxenmodell ist der Winkel der Si—O—Si-Bindung noch gestreckter anzunehmen, da sonst der ebene Aufbau und damit die leidoide Struktur nicht möglich wäre. Diese Modellvorstellung steht daher im Einklang mit den angeführten Überlegungen.

Wir nehmen im Si_6 -Ring des Siloxens daher Si—Si-Bindungen an, bei denen über d-Bahnen Bindungsverstärkungen auftreten. Die dazu notwendigen Elektronen stammen aus den die Ringe verknüpfenden Sauerstoffatomen und aus Substituenten, die Elektronen zur Verfügung stellen können. Dieses zusätzlich zu den σ -Bindungen vorhandene Elektronensystem scheint innerhalb des Ringes nicht lokalisiert zu sein. Neben von W. MAHLER und A. B. BURG⁹⁾ aufgefundenen cyclischen Verbindungen des Phosphors, bei denen ebenfalls Bindungsverstärkungen über d-Bahnen angenommen werden, ist der Si_6 -Ring im Siloxen eines der wenigen Beispiele für Bindungsverstärkungen über d-Bahnen. Er ergänzt hiermit das Bild über cyclische Systeme mit delokalisierten Elektronen, die zwischen p-Orbitalen (aromatische Körper), dp-Orbitalen (z. B. Phosphornitrilchlorid) und nun auch zwischen d-Orbitalen möglich sind. Es scheint angebracht, den Ausdruck „aromatisch“ ausschließlich auf die pp-Kombinationen zu beschränken, da für die übrigen Kombinationen andere Gesetzmäßigkeiten gelten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Präparatives

Die Darstellung von Siloxen, den Brom- und Methoxyderivaten wurde erst kürzlich nochmals beschrieben¹⁾.

Die Äthoxyderivate stellten wir analog den Methoxyderivaten sinngemäß mit Äthanol her.

Die Darstellung der Hydroxyderivate¹⁰⁾ und ihre Vermessung ist insofern schwierig, als sie sehr zersetzblich sind und innerhalb von Minuten ausbleichen und zerstört werden. Sie entstehen bei der Reaktion von Wasser mit Bromsiloxenen unter HBr-Abspaltung. Um die Fluoreszenzspektren dieser Verbindungen vermessen zu können, haben wir die Hydrolyse der Bromsiloxene in einer schon beschriebenen Frittenapparatur¹¹⁾ direkt im Spektralphotometer vorgenommen, das durch seine besondere Konstruktion¹¹⁾ die Aufstellung größerer Apparaturen im Küvettenraum erlaubt. Es ist möglich, bereits während der Darstellung des Hydroxysiloxens Fluoreszenzspektren aufzunehmen. Da Lichteinwirkung zu einer sehr schnellen Zerstörung der Hydroxysiloxene führt, wird während Darstellung und Vermessung die währ. Suspension kräftig gerührt, um so immer noch unbelichtete Teilchen in den Strahlengang zu bringen.

*Bis-äthylamino-siloxen*¹²⁾ entstand aus *Dibromsiloxen* durch Reaktion mit wasserfreiem Äthylamin in Gegenwart von Pyridin als Protonenacceptor in glatter Reaktion. Wie bei allen Reaktionen mit Siloxen ist Luftsauerstoff peinlichst auszuschalten.

9) J. Amer. chem. Soc. **79**, 251 [1957].

10) H. KAUTSKY und H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 115 [1928].

11) E. HENGGE, H. G. KRÜGER und H. KUBSA, Chemie-Ing.-Techn. **32**, 355 [1960].

12) H. KAUTSKY und H. P. SIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 113 [1953].

Bis-äthylmercapto-siloxen bereiteten wir analog mit *Äthylmercaptan*.

*Jodsiloxene*¹³⁾: Monojodsiloxen erhielten wir analog der Darstellung des Dibromsiloxens (aus Siloxen + Br₂) mit elementarem *Jod* + CS₂. Im Gegensatz zum Bromsiloxen bleibt die Reaktion mit Jod jedoch auf der Monosubstitutionsstufe stehen.

Zur Darstellung der *Dijodsiloxene* mußte daher der Umweg über das Di-acetato-siloxen, gewonnen aus Bis-äthylamino-siloxen mit wasserfreier Essigsäure, gewählt werden. Das Di-acetato-siloxen reagiert mit gasförmigem Jodwasserstoff unter Bildung von Dijodsiloxen und Essigsäure, die i. Vak. leicht entfernt werden kann.

B. Apparatives

Zur Vermessung der Fluoreszenzspektren diente eine speziell für diesen Zweck konstruiertes Fluoreszenzspektralphotometer, über das bereits berichtet wurde¹⁰⁾.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. H. KAUTSKY für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für wesentliche apparative Unterstützung gedankt.

¹³⁾ H. KAUTSKY und G. HERZBERG, Z. anorg. allg. Chem. 139, 136 [1924].