

- [3] P. Braunstein, J. Dehand, C. R. Acad. Sci. 274, 175 (1972); Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 1997.
- [4] Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse (C, H, P) und durch IR- sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.
- [5] Monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$, $a=10.924(2)$, $b=9.474(2)$, $c=17.596(5)$ Å, $\beta=114.89(2)^\circ$, $V=1775.7$ Å 3 ; 4134 Reflexe ($1^\circ < \theta < 27^\circ$, Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung), davon 3179 ($I > \sigma I$) zur Strukturbestimmung und Verfeinerung; $R=0.032$.
- [6] a) B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, Chem. Commun. 1968, 1507; b) G. le Borgne, S. E. Bouaoud, D. Grandjean, P. Braunstein, J. Dehand, M. Pfeiffer, J. Organomet. Chem. 136, 375 (1977).
- [7] R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaesz, M. R. Churchill, J. Am. Chem. Soc. 89, 6374 (1967).
- [8] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

IR-spektroskopischer Nachweis von molekularem SiO_2 ^[**]

Von Hansgeorg Schnöckel^[*]

Mit der Matrixisolationstechnik konnten in den letzten Jahren viele Verbindungen in monomerer Form spektroskopisch untersucht werden, die unter Normalbedingungen hochvernetzte Strukturen besitzen^[1]. Dabei werden die aus einer Knudsen-Zelle verdampfenden Teilchen mit einem Inertgas in hohem Überschuß auf einer kalten Fläche abgeschieden. Ist die Verdampfung der Monomere aus einer festen Verbindung wegen Zerfallsreaktionen nicht möglich, versucht man ihre Synthese auf der Kaltfläche durch Cokondensation reaktiver Komponenten. So haben Bos und Ogden^[2] monomeres GeO_2 und SnO_2 durch Cokondensation von Metaldampf und O_2 in einer Matrix erhalten und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Matrixisolation von monomerem SiO_2 ist hingegen unseres Wissens bisher nicht gelungen.

Da einem Vergleich der Moleküle von SiO_2 und CO_2 besonderes Interesse zukommt, versuchten wir, die Matrixisolation von monomerem SiO_2 auf einem neuartigen Weg zu erreichen. Dabei wurde aus einer Knudsen-Zelle verdampftes SiO zusammen mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff in Argon als Matrixsubstanz kondensiert^[3]. Parallelversuche wurden mit ^{18}O -angereichertem SiO und O_2 ausgeführt.

In den IR-Matrixspektren traten neben starken Banden von O_3 und nicht umgesetzttem SiO mittelstarke Banden im Bereich um 1400 cm^{-1} auf, die entsprechend den Angaben in Abbildung 1 der ν_3 -Schwingung isotoper SiO_2 -Moleküle zuzuordnen sind. Zusätzlich beobachtet man um jeweils 26 und 53 cm^{-1} erniedrigte schwächere Satellitenbanden, die auf Assoziatbildung von SiO_2 -Teilchen mit O_2 -Molekülen zurückgeführt werden. Derartige Effekte sind bei Matrixspektren reaktiver Teilchen in Gegenwart von O_2 oder N_2 mehrfach festgestellt worden^[4]. Die gemessene $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von ν_3 beträgt nach einer Anharmonizitätskorrektur 37.1 cm^{-1} ^[5]; sie stimmt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit der für ein lineares SiO_2 -Molekül berechneten Verschiebung von 37.2 cm^{-1} überein^[6].

Aus dem beobachteten Wert von ν_3 kann für monomeres SiO_2 unmittelbar die Symmetriekraftkonstante $f_r - f_{rr} = 8.82 \cdot 10^2\text{ Nm}^{-1}$ berechnet werden. Eine Auflösung nach der Valenzkraftkonstante f_r gelingt nicht, da hierzu auch ν_1 bekannt sein müßte. Die prinzipiell mögliche Ermittlung von f_{rr} durch zusätzliche Auswertung der Isotopenverschiebung $\Delta\nu_3$ bei $\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ führt wegen einer als Folge von Anharmonizitäts- und Matrixeffekten auf $\pm 0.15\text{ cm}^{-1}$ begrenzten Ge-

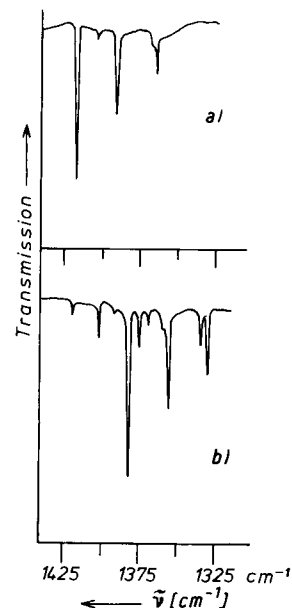


Abb. 1. Ausschnitt aus einem IR-Argon-Matrixspektrum nach Cokondensation von a) $\text{Si}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$; b) $\text{Si}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$.

nauigkeit zu keinem sinnvollen Ergebnis. Deshalb wurde anhand der Daten von Vergleichsverbindungen (einigen Siloxanen^[7] sowie des von uns untersuchten isoelektronischen $\text{AlFO}^{[8]}$) für das Verhältnis von f_{rr} zu f_r in SiO_2 ein Erwartungswert von 0.04 geschätzt. Die damit ermittelte Valenzkraftkonstante f_r von SiO_2 ist in Tabelle 1 mit anderen Valenzkraftkonstanten von CO- und SiO-Bindungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Aus beobachteten Schwingungsfrequenzen berechnete Valenzkraftkonstanten f_r [10^2 Nm^{-1}].

	Siebert-Regel [a]		CO_2 [a]	SiO_2	CO [b]	SiO [b]
	>C-O-	>Si-O-				
f_r	5.4	3.8	15.6	9.2	18.6	9.1

[a] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1966.

[b] Vgl. Lit. [5b].

Die Abnahme $f(\text{CO}) \rightarrow f(\text{SiO})$ bei vergleichbaren Verbindungen ist nicht verwunderlich, denn in der Regel sind Valenzkraftkonstanten für Bindungen zwischen Elementen der 1. Periode erheblich größer als für solche von Elementkombinationen der 2. oder der 1. und 2. Periode [$f(\text{N}_2) = 22.4$, $f(\text{P}_2) = 5.5 \cdot 10^2\text{ Nm}^{-1}$]^[5b].

Nach der Siebert-Regel beträgt der Bindungsgrad für das CO_2 -Molekül 2.9 und für das SiO_2 -Molekül 2.5. Gegenüber einer Doppelbindung deutet dies auf eine erhebliche Bindungsverstärkung hin, die bisher auch für CO_2 noch nicht befriedigend erklärt werden konnte. Für die höheren Homologen GeO_2 und SnO_2 ^[2] werden auf analoge Weise Bindungsgrade von 2.0 und 1.9 berechnet. Ein Vergleich der Kraftkonstanten von SiO und SiO_2 zeigt, daß Silicium selbst im SiO -Molekül nur eine Doppelbindung zum Sauerstoff eingehen kann, während der Kohlenstoff im CO -Molekül durch eine Dreifachbindung mit dem Sauerstoff verknüpft ist.

Eingegangen am 12. Juni 1978 [Z 22]

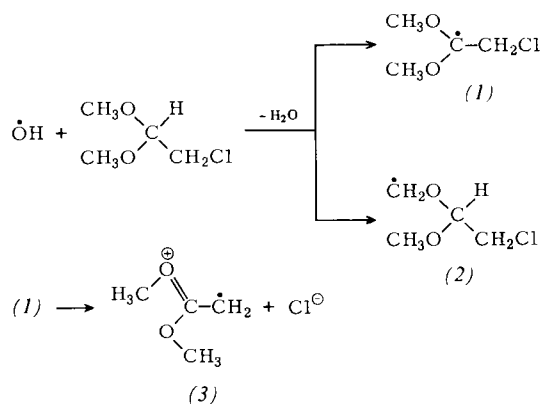
[*] Dr. H. Schnöckel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn H. J. Göcke danke ich für experimentelle Hilfe.

[1] A. Snelson in H. E. Hallam: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species. Wiley, New York 1973, S. 203–244.

[2] A. Bos, J. S. Ogden, J. Phys. Chem. 77, 1513 (1973); A. Bos, J. S. Ogden, L. Orgee, ibid. 78, 1763 (1974).

- [3] Solche Matrixreaktionen mit atomarem Sauerstoff haben uns bereits die erstmalige Isolierung von monomeren AlFO und GaFO ermöglicht: H. Schnöckel, H. J. Göcke, J. Mol. Struct., im Druck.
- [4] D. A. van Leirsburg, C. W. DeKock, J. Chem. Phys. 78, 134 (1974); H. Schnöckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 424, 203 (1976); J. Mol. Struct., im Druck.
- [5] a) H. J. Becher, Fortschr. Chem. Forsch. 10, 156 (1968); b) G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950.
- [6] Auf die Linearität monomerer SiO₂-Moleküle wurde auch aus der Ablenkung von Molekularstrahlen in elektrischen Feldern geschlossen: M. Kaufman, J. Muentert, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 47, 3365 (1967).
- [7] H. Bürger, U. Goetze, W. Sawodny, Spectrochim. Acta 24 A, 2003 (1968).
- [8] H. Schnöckel, J. Mol. Struct., im Druck.



Nachweis eines Dialkoxyalken-Radikalkations in wäßriger Lösung

Von Günter Behrens, Eberhard Bothe, Johann Eibenberger, Günther Koltzenburg und Dietrich Schulte-Frohlinde^[*]

In Zusammenhang mit Untersuchungen zur Strahlenschädigung der DNA^[1] interessierte uns die Abspaltung von Phosphorsäure aus β -Phosphatoalkylradikalen^[2]. Als Modell diente das Phosphorsäure-2-methoxyethylster-2-yl-Radikal, das in wäßriger Lösung rasch Phosphat verliert ($k \approx 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) und in $\text{CH}_3\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ übergeht^[2]. Eine analoge Reaktion, bei der Chlorid anstelle von Phosphat abgespalten wird, haben Norman et al.^[3] beschrieben; für das als Zwischenstufe postulierte Radikalkation $\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ wurden keine Beweise angegeben. Wir konnten jetzt erstmals eine derartige Eliminierungsreaktion

Das Radikalkation (3) verschwindet bimolekular ($2k = 2.5 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$) unter anschließender Wasseranlagerung und Freisetzung eines Protons, wie ebenfalls durch zeitabhängige Leitfähigkeitsmessung bestimmt wurde. Das ESR-Spektrum [$a^{\text{CH}_{2(2)}} = 2.055$, $a_1^{\text{OCH}_{3(3)}} = 0.310$, $a_2^{\text{OCH}_{3(3)}} = 0.066 \text{ mT}$; $g = 2.00306$] spricht für die Abwesenheit von Chlor und für eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der positiven Ladung an den Sauerstoffatomen. Die Nichtäquivalenz der beiden Methoxygruppen weist auf unterschiedliche Solvation und Ladung hin. Eine unsymmetrische Spin- und Ladungsverteilung wurde bereits von Symons et al.^[4] beim *m*-Dinitrobenzol-Radikalanion beobachtet und auf eine unterschiedliche Solvation der beiden Nitrogruppen zurückgeführt. Eine Oxiraniumstruktur des Radikalkations (3) ist nach thermochemischen Abschätzungen weniger wahrscheinlich. Das iso-

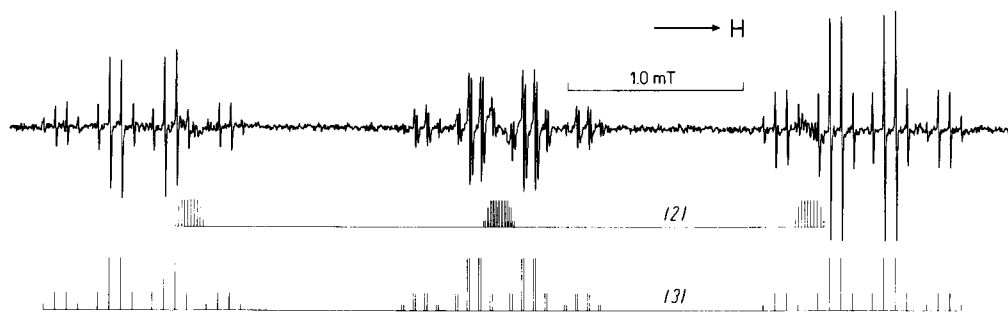


Abb. 1. ESR-Spektren des Radikalkations (3) und des Radikals (2) bei 276 K, aufgenommen während der UV-Belichtung einer wäßrigen Lösung (pH = 3.6) von 0.3 M Aceton, 0.2 M 2,2-Dimethoxyethylchlorid und $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Peroxodisulfat. Das Spektrum von (3) besteht aus einem Triplett von zwei unterschiedlichen Quartetten. Die kleine Dublettaufspaltung der mittleren Gruppe (12.6 μT) rührt von Effekten zweiter Ordnung her. Die Linien der mittleren Gruppe erscheinen etwas verbreitert. Dies deutet auf eine kleine Rotationsbarriere um die C—C-Bindung hin, ähnlich wie bei Esterradikalen vom Typ $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$.

nachweisen: Cl^- -Abspaltung aus dem Radikal $(\text{CH}_3\text{O})_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (1) führt direkt zum 1,1-Dimethoxyethen-Radikalkation (3).

Durch UV-Bestrahlung wäßriger Lösungen von H_2O_2 (oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) erzeugte Startradikale $\text{OH} \cdot$ ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) bilden mit 2,2-Dimethoxyethylchlorid die Radikale (1) und (2) in ungefähr gleichen Ausbeuten. (1) kann wegen seiner kurzen Lebensdauer (nach Pulsleitfähigkeits-Messungen $< 5 \mu\text{s}$) nicht beobachtet werden; es zerfällt in Cl^- und das Radikalkation (3), das während der Beobachtungsdauer von einigen Millisekunden nicht mit Wasser reagiert. Im Formelschema ist (3) nur durch eine kanonische Form repräsentiert. Der Radikalcharakter und die Struktur von (3) wurden ESR-spektroskopisch (Abb. 1), die Ladung durch Pulsleitfähigkeitsmessungen nachgewiesen.

[*] Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Dr. G. Behrens, Dr. E. Bothe, J. Eibenberger, Dr. G. Koltzenburg
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

mere 1,2-Dimethoxyethen-Radikalkation, hergestellt durch Reaktion von $\text{SO}_4^{\cdot -}$ mit 1,2-Dimethoxyethen, ist in Wasser ESR-spektroskopisch nicht beobachtbar. Hingegen sind Radikalkationen von Methoxybenzolen in wäßriger Lösung schon früher untersucht worden^[5].

Eingegangen am 4. April.
in geänderter Fassung am 5. Juni 1978 [Z 13]

- [1] M. Dizdaroglu, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, J. Am. Chem. Soc. 97, 2277 (1975); C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde in A. J. Bertinchamps: Effects of Ionizing Radiation on DNA. Springer-Verlag, Berlin 1978, S. 204–225.
- [2] G. Behrens, G. Koltzenburg, A. Ritter, D. Schulte-Frohlinde, Int. J. Radiat. Biol. 33, 163 (1978).
- [3] B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 794.
- [4] D. Jones, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. 67, 961 (1971).
- [5] P. O'Neill, S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, Angew. Chem. 87, 417 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 430 (1975); J. Phys. Chem. 79, 2773 (1975); P. O'Neill, D. Schulte-Frohlinde, S. Steenken, Faraday Discuss. Chem. Soc. 63, 141 (1978).