

- [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  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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,  $\beta=114.89(2)$ °,  $V=1775.7$  Å $^3$ ; 4134 Reflexe ( $1^\circ < \theta < 27^\circ$ , Graphitmonochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -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. Pfeffer, J. Organomet. Chem. 136, 375 (1977).  
[7] R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaez, M. R. Churchill, J. Am. Chem. Soc. 89, 6374 (1967).  
[8] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

## IR-spektroskopischer Nachweis von molekularem $\text{SiO}_2$ <sup>\*\*</sup>

Von Hansgeorg Schnöckel<sup>\*</sup>

Mit der Matrixisolationstechnik konnten in den letzten Jahren viele Verbindungen in monomerer Form spektroskopisch untersucht werden, die unter Normalbedingungen hochvernetzte Strukturen besitzen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup> monomeres  $\text{GeO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  durch Cokondensation von Metalldampf und  $\text{O}_2$  in einer Matrix erhalten und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Matrixisolation von monomerem  $\text{SiO}_2$  ist hingegen unseres Wissens bisher nicht gelungen.

Da einem Vergleich der Moleküle von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  besonderes Interesse zukommt, versuchten wir, die Matrixisolation von monomerem  $\text{SiO}_2$  auf einem neuartigen Weg zu erreichen. Dabei wurde aus einer Knudsen-Zelle verdampftes  $\text{SiO}$  zusammen mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff in Argon als Matrixsubstanz kondensiert<sup>[3]</sup>. Parallelversuche wurden mit  $^{18}\text{O}$ -angereichertem  $\text{SiO}$  und  $\text{O}_2$  ausgeführt.

In den IR-Matrixspektren traten neben starken Banden von  $\text{O}_3$  und nicht umgesetztem  $\text{SiO}$  mittelstarke Banden im Bereich um  $1400$  cm $^{-1}$  auf, die entsprechend den Angaben in Abbildung 1 der  $\nu_3$ -Schwingung isotoper  $\text{SiO}_2$ -Moleküle zuzuordnen sind. Zusätzlich beobachtet man um jeweils 26 und 53 cm $^{-1}$  erniedrigte schwächere Satellitenbanden, die auf Assoziatbildung von  $\text{SiO}_2$ -Teilchen mit  $\text{O}_2$ -Molekülen zurückgeführt werden. Derartige Effekte sind bei Matrixspektren reaktiver Teilchen in Gegenwart von  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$  mehrfach festgestellt worden<sup>[4]</sup>. Die gemessene  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von  $\nu_3$  beträgt nach einer Anharmonizitätskorrektur  $37.1$  cm $^{-1}$ <sup>[5]</sup>; sie stimmt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit der für ein lineares  $\text{SiO}_2$ -Molekül berechneten Verschiebung von  $37.2$  cm $^{-1}$  überein<sup>[6]</sup>.

Aus dem beobachteten Wert von  $\nu_3$  kann für monomeres  $\text{SiO}_2$  unmittelbar die Symmetriekraftkonstante  $f_r - f_{rr} = 8.82 \cdot 10^2$  Nm $^{-1}$  berechnet werden. Eine Auflösung nach der Valenzkraftkonstante  $f_r$  gelingt nicht, da hierzu auch  $\nu_1$  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  $\pm 0.15$  cm $^{-1}$  begrenzten Ge-

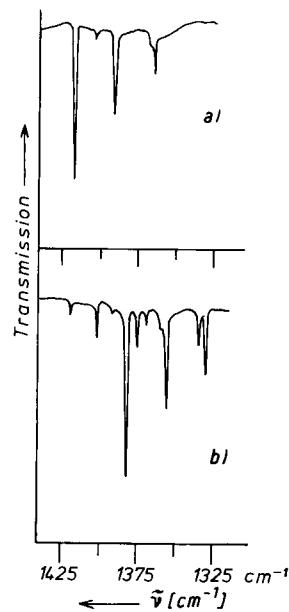


Abb. 1. Ausschnitt aus einem IR-Argon-Matrixspektrum nach Cokondensation von a)  $\text{Si}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ ; b)  $\text{Si}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$ .

nauigkeit zu keinem sinnvollen Ergebnis. Deshalb wurde anhand der Daten von Vergleichsverbindungen (einigen Siloxanen<sup>[7]</sup> sowie des von uns untersuchten isoelektronischen  $\text{AlFO}$ <sup>[8]</sup>) für das Verhältnis von  $f_{rr}$  zu  $f_r$  in  $\text{SiO}_2$  ein Erwartungswert von 0.04 geschätzt. Die damit ermittelte Valenzkraftkonstante  $f_r$  von  $\text{SiO}_2$  ist in Tabelle 1 mit anderen Valenzkraftkonstanten von CO- und SiO-Bindungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Aus beobachteten Schwingungsfrequenzen berechnete Valenzkraftkonstanten  $f_r$  [10<sup>2</sup> Nm $^{-1}$ ].

	Siebert-Regel [a]	$\text{CO}_2$ [a]	$\text{SiO}_2$	CO [b]	SiO [b]
$f_r$	5.4	3.8	15.6	9.2	18.6

[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 [ $f(\text{N}_2)=22.4$ ,  $f(\text{P}_2)=5.5 \cdot 10^2$  Nm $^{-1}$ ]<sup>[5b]</sup>.

Nach der Siebert-Regel beträgt der Bindungsgrad für das  $\text{CO}_2$ -Molekül 2.9 und für das  $\text{SiO}_2$ -Molekül 2.5. Gegenüber einer Doppelbindung deutet dies auf eine erhebliche Bindungsverstärkung hin, die bisher auch für  $\text{CO}_2$  noch nicht befriedigend erklärt werden konnte. Für die höheren Homologen  $\text{GeO}_2$  und  $\text{SnO}_2$ <sup>[2]</sup> werden auf analoge Weise Bindungsgrade von 2.0 und 1.9 berechnet. Ein Vergleich der Kraftkonstanten von  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  zeigt, daß Silicium selbst im  $\text{SiO}$ -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]

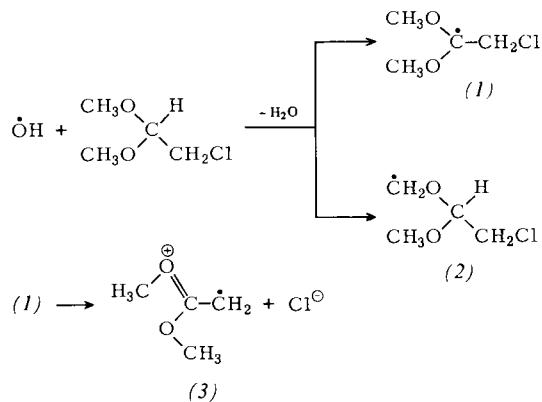
[\*] Dr. H. Schnöckel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[\*\*] 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 SiO<sub>2</sub>-Moleküle wurde auch aus der Ablenkung von Molekularstrahlen in elektrischen Feldern geschlossen: M. Kaufman, J. Muenter, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 47, 3365 (1967).
- [7] H. Bürger, U. Goetze, W. Sawodny, *Spectrochim. Acta 24A*, 2003 (1968).
- [8] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.*, im Druck.



## Nachweis eines Dialkoxyalken-Radikalkations in wässriger Lösung

Von Günther Behrens, Eberhard Bothe, Johann Eibenberger, Günther Koltzenburg und Dietrich Schulte-Frohlinde<sup>[\*]</sup>

In Zusammenhang mit Untersuchungen zur Strahlenschädigung der DNA<sup>[1]</sup> interessierte uns die Abspaltung von Phosphorsäure aus β-Phosphatoalkyrradikalen<sup>[2]</sup>. Als Modell diente das Phosphorsäure-2-methoxyethylester-2-yl-Radikal, das in wässriger Lösung rasch Phosphat verliert ( $k \approx 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) und in CH<sub>3</sub>O—CH—CH<sub>2</sub>OH und CH<sub>3</sub>O—CH(OH)—CH<sub>2</sub> übergeht<sup>[2]</sup>. Eine analoge Reaktion, bei der Chlorid anstelle von Phosphat abgespalten wird, haben Norman et al.<sup>[3]</sup> beschrieben; für das als Zwischenstufe postulierte Radikalkation CH<sub>3</sub>O=CH—CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 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 [ $a_{\text{CH}_2(2)}^{CH_2(2)} = 2.055$ ,  $a_1^{OCH_3(3)} = 0.310$ ,  $a_2^{OCH_3(3)} = 0.066 \text{ mT}$ ;  $g = 2.00306$ ] 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 Solvatation und Ladung hin. Eine unsymmetrische Spin- und Ladungsverteilung wurde bereits von Symons et al.<sup>[4]</sup> beim *m*-Dinitrobenzol-Radikalanion beobachtet und auf eine unterschiedliche Solvation der beiden Nitrogruppen zurückgeführt. Eine Oxiranumstruktur des Radikalkations (3) ist nach thermodynamischen Abschätzungen weniger wahrscheinlich. Das iso-

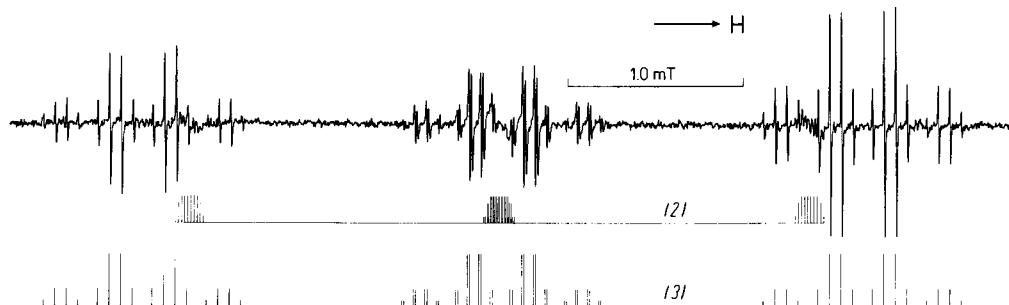


Abb. 1. ESR-Spektren des Radikalkations (3) und des Radikals (2) bei 276 K, aufgenommen während der UV-Belichtung einer wässrigen Lösung ( $\text{pH} = 3.6$ ) von 0.3 M Aceton, 0.2 M 2,2-Dimethoxyethylchlorid und  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M Peroxodisulfat. Das Spektrum von (3) besteht aus einem Triplet von zwei unterschiedlichen Quartetten. Die kleine Dublettaufspaltung der mittleren Gruppe ( $12.6 \mu\text{T}$ ) röhrt 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 CH<sub>2</sub>—C(O)OCH<sub>3</sub>.

nachweisen: Cl<sup>+</sup>-Abspaltung aus dem Radikal (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH—CH<sub>2</sub>Cl (1) führt direkt zum 1,1-Dimethoxyethen-Radikalkation (3).

Durch UV-Bestrahlung wässriger Lösungen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (oder Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) erzeugte Startradikale OH<sup>·</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 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<sup>+</sup> 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 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit 1,2-Dimethoxyethen, ist in Wasser ESR-spektroskopisch nicht beobachtbar. Hingegen sind Radikalkationen von Methoxybenzolen in wässriger Lösung schon früher untersucht worden<sup>[5]</sup>.

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).