

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an pentafluorphenyl-substituierten Silanen, I

Zusammenhänge zwischen chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und (p-d) π -Wechselwirkungen

Gerhard Hägele und Manfred Weidenbruch*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf (G. H.),
und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen*,
D-5100 Aachen, Templergraben 55

Eingegangen am 28. September 1972

Es werden Silane des Typs $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$ ($X = F, Cl, Br, H, \text{Alkyl}, C_6H_5$; $n = 1-4$) sowie die Disilane $C_6F_5(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2X$ ($X = CH_3, C_6F_5$) ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand der Φ_F^* - und J_{FF} -Werte wird die π -Akzeptorwirkung des Siliciums in Abhängigkeit von der Art der Substituenten und vom Substitutionsgrad diskutiert.

Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Pentafluorophenyl-substituted Silanes, I Correlations of Chemical Shifts, Coupling Constants, and (p-d) π -Interactions

The ^{19}F n.m.r. spectra of silanes $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$ ($X = F, Cl, Br, H, \text{Alkyl}, C_6H_5$; $n = 1-4$) and disilanes $C_6F_5(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2X$ ($X = CH_3, C_6F_5$) are analysed. Using the Φ_F^* and J_{FF} values π -acceptor properties of silicon are discussed as function of substituents.

Bei der Einführung der Pentafluorphenylgruppe in organische, metallorganische und Komplex-Verbindungen resultieren neue Substanzklassen mit interessanten chemischen Eigenschaften¹⁾. Gleichzeitig vermag die C_6F_5 -Gruppierung als kernresonanzspektroskopischer Indikator für die Bindungsverhältnisse innerhalb der angegebenen Systeme zu fungieren²⁻⁶⁾.

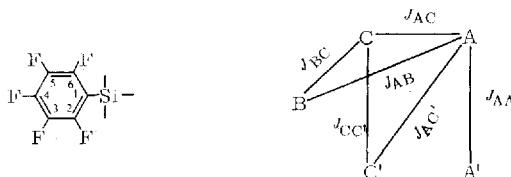
Die in den letzten Jahren von anderen Arbeitskreisen und von uns realisierte Synthese zahlreicher pentafluorphenyl-substituierter Silane und Disilane legte es nahe, einige Modellsubstanzen aus dieser Reihe⁷⁾ ^{19}F -NMR-spektroskopisch vornehmlich im Hinblick auf die oft diskutierte (p-d) π -Wechselwirkung in Verbindungen des vierfach koordinierten Siliciums¹⁸⁾ zu untersuchen.

- 1) S. C. Cohen und A. G. Massey in *Advances in Fluorine Chemistry* **6**, 92 (1970) (Übersicht).
- 2) M. G. Hogben, R. S. Gay und W. A. G. Graham, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3457 (1966).
- 3) M. G. Hogben und W. A. G. Graham, J. Amer. chem. Soc. **91**, 283 (1969).
- 4) M. G. Hogben, R. S. Gay, A. J. Olivier, J. A. G. Thompson und W. A. G. Graham, J. Amer. chem. Soc. **91**, 291 (1969).
- 5) K. W. Jolley und L. H. Sutcliffe, Spectrochim. Acta **24A**, 1191 (1968).
- 6) W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5419 (1970).
- 7) L. A. Wall, R. E. Donadio und W. J. Pummer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4846 (1960).
- 8) M. Fild, O. Glemser und G. Christoph, Angew. Chem. **76**, 953 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 801 (1964).
- 9) C. Tamborski, E. J. Soloski und J. P. Ward, J. org. Chemistry **31**, 4230 (1966).

Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Silanen und Disilanen und diskutieren die Zusammenhänge der Parameter ϕ_F^* und J_{FF} mit der Konstitution. Es gelang zusätzlich, interanulare long-range-Kopplungen des Typs J_{FF} und J_{FH} nachzuweisen, über die wir unter dem Gesichtspunkt von „through-space-Effekten“ getrennt berichten werden¹⁹⁾.

I. Spektroskopische Analyse

Die Fluorresonanzspektren von (Pentafluorphenyl)silanen und -disilanen weisen den typischen Habitus von $[AC]_2B$ -Spektren mit großer Nähe zum $[AX]_2M$ -Typus auf. Somit muß die Potentialschwelle für die Rotation der Phenylreste sehr niedrig sein. Hierbei verwenden wir folgende Notation²⁰⁾



wobei aus Symmetriegründen gilt:

$$\begin{array}{ll} \nu_A = \nu_{A'} & \nu_C = \nu_{C'} \\ J_{AC} = J_{AC'} & J_{A'C} = J_{AC'} \\ J_{AB} = J_{A'B} & J_{BC} = J_{BC'} \end{array}$$

Wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt wurde²¹⁾, bestimmen neben ν_A , ν_B , ν_C , J_{AB} und J_{BC} folgende kombinierten Parameter das äußere Erscheinungsbild eines $[AC]_2B$ -Spektrums:

$$\begin{array}{l} K = J_{AA'} + J_{BB'} \\ L = J_{AB} - J_{AB'} \\ M = J_{AA'} - J_{BB'} \\ N = J_{AB} - J_{AB'} \end{array}$$

Wir verzichten hier auf eine ausführliche Diskussion der Subspektren-Methode und stellen stattdessen schematisch in Abb. 1 die Zerlegung der hier vorliegenden $[AC]_2B$ -Spektren in $[AX]_2M$ -Näherungen dar.

¹⁰⁾ M. Schmeißer, N. Wessal und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **101**, 1897 (1968).

¹¹⁾ E. Henge, E. Starz und W. Strubert, Mh. Chem. **99**, 1787 (1968).

¹²⁾ M. F. Lappert und J. Lynch, Chem. Commun. **1968**, 750.

¹³⁾ R. R. Schrieke und B. O. West, Austral. J. Chem. **22**, 49 (1969).

¹⁴⁾ M. Weidenbruch und N. Wessal, Angew. Chem. **82**, 483 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 467 (1970).

¹⁵⁾ M. Weidenbruch, G. Abrotat und K. John, Chem. Ber. **104**, 2124 (1971).

¹⁶⁾ M. Weidenbruch und N. Wessal, Chem. Ber. **105**, 173 (1972).

¹⁷⁾ A. J. Olivier und W. A. G. Graham, J. organomet. Chem. **19**, 17 (1969).

¹⁸⁾ C. J. Attridge, Organometallic Chemistry Reviews Section A [Lausanne] **5**, 323 (1970) (Übersicht).

¹⁹⁾ G. Hägele und M. Weidenbruch, Org. Magn. Resonance, in Vorbereitung.

²⁰⁾ C. W. Haigh, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 1682.

²¹⁾ D. Whitman, J. molecular Spectroscopy **10**, 250 (1963).

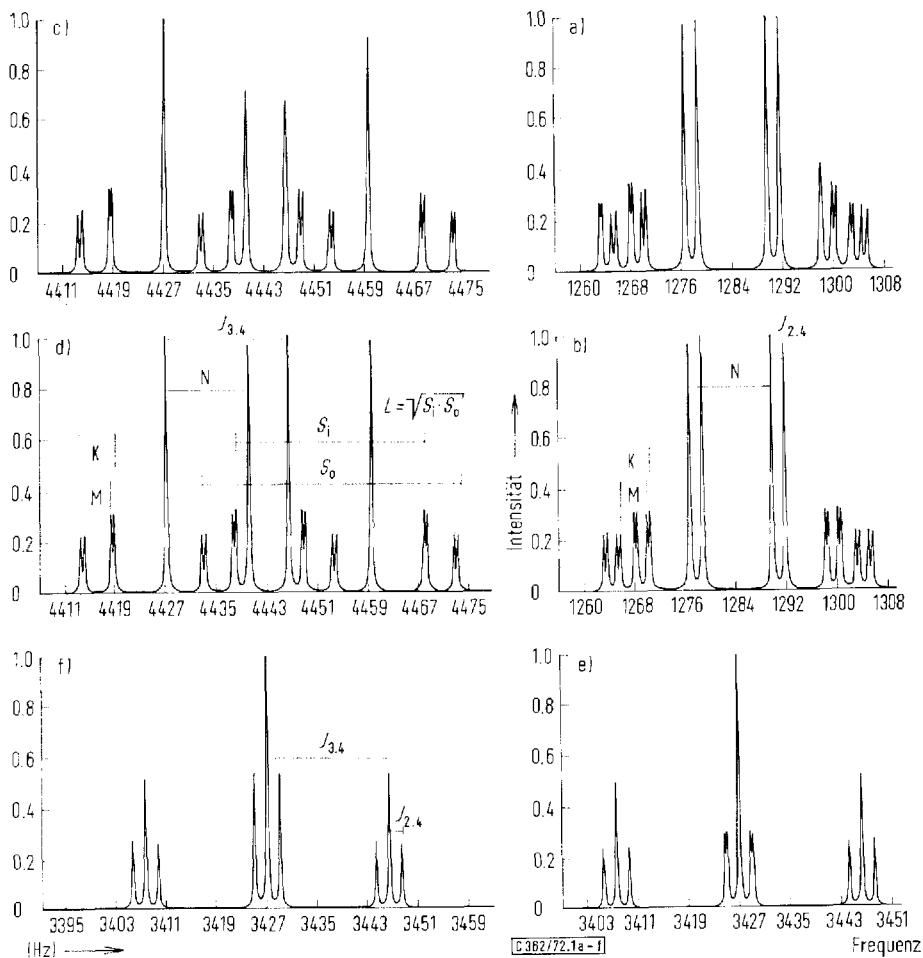


Abb. 1. Fluorresonanzspektren von (Pentafluorophenyl)silanen: a): Berechneter *o*-Fluoranteil (A) eines typischen $[AC]_2B$ -Spektrums. b): Zerlegung in Subspektren für den Grenzfall $[AX]_2M$ c): Berechneter *m*-Fluoranteil (C). d): Zerlegung für den Grenzfall $[AX]_2M$. e): Berechneter *p*-Fluoranteil (B). f): Zerlegung für den Grenzfall $[AX]_2M$

Man erwartet im AX-Teil zwei Subspektren des $[ax]_2$ -Typs mit den effektiven Larmor-Frequenzen

$$\nu_{a_1} = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AM} \quad (1)$$

$$\nu_{x_1} = \nu_X - \frac{1}{2} J_{MX}$$

$$\nu_{a_2} = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AM} \quad (2)$$

$$\nu_{x_2} = \nu_X + \frac{1}{2} J_{MX}$$

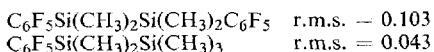
$[ax]_2$ -Spektren bestehen aus zwei identisch aussehenden, jeweils um ν_a bzw. ν_x zentrierten Teilspektren. Für die Spektren der *m*-Fluor-Kerne (x) beobachten wir im Falle der pentafluorophenyl-substituierten Silane tatsächlich das erwartete Bild. Die Teilspektren der A-Kerne (*o*-F) können jedoch durch Kopplung mit spin-aktiven Kernen

in den Substituenten X des (Pentafluorphenyl)silylrestes $(C_6F_5)_nSiX_4-n$ (X = H, F, Alkyl, C_6H_5) weiteren Feinaufspaltungen unterliegen. Diese zusätzlichen Kopplungseffekte werden gesondert diskutiert werden¹⁹⁾.

Relativ einfach erscheint letztlich das Bild der M-Kern(*p*-F)-Spektren: Ein Triplet von Triplets, dessen Feinaufspaltung in einigen Fällen den Second-Order-Charakter der $[AC]_2B$ -Spektren indiziert.

Da eine $[AX]_2M$ -Analyse keinen vollständigen Aufschluß über die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten liefern kann, wurden in einigen Fällen mit den aus der Untersuchung von C_6F_5X -Verbindungen^{3, 22-24)} bekannt gewordenen Vorzeichen iterative Berechnungen der ^{19}F -Spektren bis zu befriedigenden r.m.s.-Werten²⁵⁾ durchgeführt.

Wir erhielten für:



Als ein Beispiel für die praktisch ermittelten Kernresonanzspektren der (Pentafluorphenyl)silane ist in Abb. 2 (Pentafluorphenyl)pentamethyldisilan angeführt. Während die Spektren des *m*-Fluor(C)- und *p*-Fluor(B)-teils gut mit den Berechnungen eines $[AC]_2B$ -Systems übereinstimmen, werden im *o*-Fluor(A)-teil long-range-Kopplungen des Typs $^5J_{HF}$ und $^6J_{HF}$ vermutet.

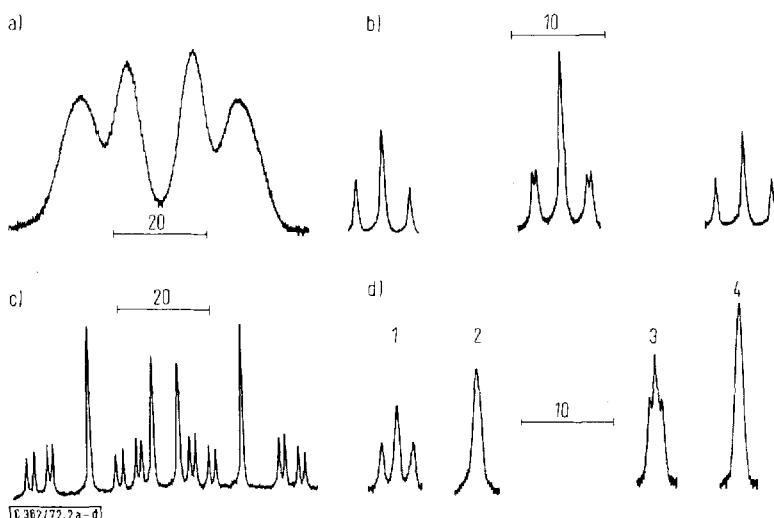


Abb. 2. Fluor- und Protonenresonanzspektrum von $C_6F_5Si(CH_3)_2Si(CH_3)_3$. a) *o*-Fluor(A)-teil; b): *p*-Fluor(B)-teil; c): *m*-Fluor(C)-teil; d): 1 Si(CH₃)₂-Gruppe; 2 Fluor entkoppelt; 3 Si(CH₃)₃-Gruppe; 4 Fluor entkoppelt

²²⁾ E. Lustig, E. A. Hansen und E. P. Raghavan, Org. Magn. Resonance **1**, 295 (1969).

²³⁾ E. A. Cohen, A. J. R. Bourn und S. L. Manatt, J. Magn. Resonance **1**, 436 (1969).

²⁴⁾ M. A. Cooper, Org. Magn. Resonance **1**, 363 (1969).

²⁵⁾ J. Topping, Errors of Observation and their Treatment, Chapman and Hall, Ltd., London 1965.

Diese Kopplungskonstanten lassen sich tatsächlich im Protonenresonanzspektrum direkt beobachten und durch $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -Entkopplungsexperimente beweisen. Über unsere weiterführenden Untersuchungen an Weitbereichskopplungen und through-space-Effekte soll gesondert berichtet werden¹⁹⁾.

In den Tab. 1 und 2 sind unter Einschluß einiger Literaturwerte die chemischen Verschiebungen Φ^* und die intraanularen Kopplungsparameter J_{FF} [Hz] der hier vermessenen (Pentafluorphenyl)silane und -disilane zusammengestellt.

Tab. 1. Φ^* -Werte^{a)} einiger (Pentafluorphenyl)silane und -disilane (ppm)

Nr.	Verbindung	Φ^*_{ortho}	Φ^*_{meta}	Φ^*_{para}
1	R_4Si	127.50	159.66	146.21
2	R_3SiMe	127.61	160.26	147.88
3	R_2SiMc_2	127.85	161.42	150.62
4	RSiMc_3	127.97	162.37	152.90
5	R_2SiAt_2	127.10	161.29	150.55
6	RSiAt_3	127.20	162.00	152.56
7	R_3SiPh	125.22	159.99	147.56
8	R_2SiPh_2	125.22	160.50	150.31
9	R_3SiF	127.66	159.22	144.74
10	R_2SiF_2	127.19	159.33	144.39
11	RSiF_3	125.64	160.08	144.14
12	R_3SiCl	127.06	157.50	145.33
13	R_3SiBr	128.92	160.30	146.52
14	R_2SiBr_2	126.30	159.70	145.58
15	RSiBr_3	125.70	160.40	145.57
16	R_3SiH	126.96	159.62	146.34
17	RSiMe_2H ¹⁷⁾	127.7	161.9	152.0
18	RSiMe_2Br ¹⁷⁾	126.8	161.1	149.7
19	RSiMe_2OMe ¹⁷⁾	128.0	161.9	151.9
20	$\text{RSiMe}_2\text{NMe}_2$ ¹⁷⁾	129.0	162.1	153.3
21	$\text{RSiMe}_2\text{NHPh}$ ¹⁷⁾	128.2	161.6	151.5
22	$[\text{RSiMe}_2]_2$	126.60	162.29	153.44
23	$\text{RSiMe}_2\text{SiMe}_3$	126.70	161.86	152.23

a) Φ^* in ppm zu höherem Felde von CFCl_3 gemessen gegen Sekundärstandards ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$).

Tab. 2. Intraanulare Kopplungsparameter $^nJ_{\text{FF}}$ (Hz) ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$)

Nr.	Verbindung	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{2,6}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	N
3	R_2SiMe_2	-23.94	+4.08	+10.87	-4.85	-19.35	-0.55	13.07
4	RSiMe_3	-24.63	+3.40	-10.12	-4.37	-19.75	-1.17	13.51
5	R_2SiAt_2	-24.41	+4.00	+10.93	-5.35	-19.30	-0.67	13.48
15	RSiBr_3	-23.08	+6.56	+9.75	-6.56	-20.5	0.0	13.33
17	RSiMe_2H ¹⁷⁾	-24.8	+3.4	+10.9	-4.3	-19.1	-0.9	13.9
18	RSiMe_2Br ¹⁷⁾	-23.6	+4.8	+10.4	-5.2	-19.7	-0.7	13.2
19	RSiMe_2OMe ¹⁷⁾	-24.0	+3.8	+10.9	-4.5	-19.1	-1.1	13.1
20	$\text{RSiMe}_2\text{NMe}_2$ ¹⁷⁾	-25.3	+3.1	+10.9	-4.4	-19.4	-1.5	14.4
21	$\text{RSiMe}_2\text{NHPh}$ ¹⁷⁾	-24.4	+3.9	+10.7	-4.3	-19.5	-1.0	14.7
22	$[\text{RSiMe}_2]_2$	-24.109	+3.303	+10.527	-4.636	-19.227	-0.969	13.582
23	$\text{RSiMe}_2\text{SiMe}_3$	-24.577	+2.943	+10.666	-4.289	-19.504	-1.402	13.911

Bei einigen der untersuchten (Pentafluorphenyl)silane führten Fernkopplungen zu einer starken Verbreiterung der *o*- und *m*-Fluorsignalgruppen, so daß hier zum Teil nur die *p*-Fluorsignale analysiert werden konnten (Tab. 3).

Tab. 3. Intraanulare Kopplungskonstanten $J_{2,4}$ und $J_{3,4}$ (Hz) ($R = C_6F_5$)

Nr.	Verbindung	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$	N
2	R_3SiMe	+4.8	-19.8	
6	$RSi\ddot{A}t_3$	+3.4	-19.1	13.5
7	R_3SiPh	+5.1	-19.9	
8	R_2SiPh_2	+4.5	-19.7	
10	R_2SiF_2	+6.0	-18.5	11.5
11	$RSiF_3$	+6.5	-18.1	11.0
12	R_3SiCl	+5.8	-19.8	
14	R_2SiBr_2	+6.3	-19.8	13.2
16	R_3SiH	+4.9	-19.5	12-13

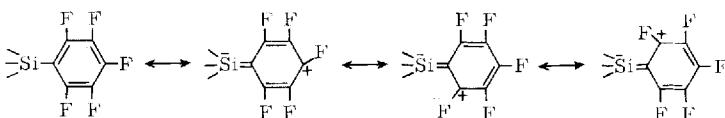
II. Zusammenhänge zwischen chemischer Verschiebung Φ^* , Kopplungskonstanten und π -Elektronenwechselwirkungen

Die von uns untersuchten Silane und Disilane weisen folgende charakteristischen Bereiche der chemischen Verschiebung Φ^* auf (vgl. Tab. 1).

- a) $\Phi^* = 125-129$ ppm für *o*-Fluor-Atome
- b) $\Phi^* = 159-163$ ppm für *m*-Fluor-Atome
- c) $\Phi^* = 144-154$ ppm für *p*-Fluor-Atome

Trotz der zum Teil erheblichen Unterschiede in den Φ^* -Werten fällt es schwer, diese Daten durch ein gemeinsames Modell als Funktion von Substituenten-Parametern zu interpretieren.

Beim Vorliegen von (p-d) π -Wechselwirkungen zwischen der Pentafluorphenylgruppe und dem Silicium-Atom sollten folgende mesomere Formen eine Deutung der differierenden Φ^* -Werte ermöglichen:



Die aus der Reduzierung der Elektronendichte an den *o*- und *p*-Fluor-Atomen abzuleitende Verschiebung der Signalgruppen dieser Fluor-Atome nach schwächerem Feld ist jedoch allein nicht zur Interpretation dieses Effektes geeignet, da hier die besonders an den *o*-Fluor-Positionen wirksamen induktiven Einflüsse der übrigen Substituenten unberücksichtigt bleiben.

Dennoch fallen zwei gegenläufige Tendenzen auf, die beispielsweise in den a) Methyl- und b) Fluorsubstitutionsserien $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$; $X = CH_3, F$; $n = 1-4$, zu beobachten sind. Mit zunehmendem Zahlenwert n nehmen die Φ^* -Werte bei a) ab, bei b) dagegen zu.

Darüber hinaus kann in Serien mit konstantem n ein überraschend konsistenter Trend in den Φ_{para}^* -Werten bei der Variation von X in $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$ festgestellt werden. Φ_{para}^* nimmt numerisch ab in den folgenden Horizontalreihen.

n	X ...			
1	$CH_3 \geq C_2H_5 >$	$C_6F_5 > Br >$	F	
2	$CH_3 \geq C_2H_5 > C_6H_5 >$	$C_6F_5 > Br >$	F	
3	$CH_3 > C_6H_5 > H >$	$C_6F_5 = Br > Cl > F$		

Das Auftreten additiver Effekte demonstriert die Verbindungsreihe $C_6F_5Si(CH_3)_2X$. Auch hier nimmt Φ_{para}^* wie folgt ab: $CH_3 > H > Br$.

Weitergehende Aussagen über π -Elektronenwechselwirkungen in den (Pentafluorphenyl)silanen lassen sich nur durch Separierung von induktiven Effekten und Resonanzparametern machen. Hierzu wurden zuerst von *Taft* und Mitarb.²⁶⁻²⁸⁾ durch kinetische Messungen an Monofluoraromaten Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung δ_F und den induktiven (σ_I)- und Resonanz-Parametern (σ_{R^0}) aufgezeigt und später durch semiempirische MO-Rechnungen nach der CNDO/2-Methode²⁹⁾ gesichert. Für *p*-Fluorophenyl- und *m*-Fluorophenyl-Derivate erhielten sie folgende Beziehungen^{27, 28)}:

$$\delta_{para}^F = -29.5 \sigma_{R^0} + 7.1 \sigma_I + 0.60 \quad (3)$$

$$\delta_{meta}^F = \dots + 7.1 \sigma_I + 0.60 \quad (4)$$

Die zufällige Zahlengleichheit der Koeffizienten von σ_I erlaubt es, durch Subtraktion einen Ausdruck zu bilden, der nur noch eine Funktion des Resonanzparameters σ_{R^0} sein sollte:

$$|\delta_{para}^F - \delta_{meta}^F| = 29.5 \sigma_{R^0} \quad (5)$$

*Parshall*³⁰⁾ verwendete diesen Ausdruck als Detektor der π -Bindungsverhältnisse in Komplexen des Typs $RPt[P(C_2H_5)_3]_2X$ ($R = p$ -C₆H₄F, *m*-C₆H₄F; $X = CH_3, C_6H_5, Cl, Br, J, CN$ usw.). Für Pentafluorphenyl-Derivate wurden später von *Hogben* und *Graham*³¹⁾ analoge Beziehungen aufgestellt:

$$\Phi_{para} = -49.05 \sigma_{R^0} - 16.00 \sigma_I + 153.72 \quad (6)$$

$$\Phi_{meta} = -9.36 \sigma_{R^0} - 6.91 \sigma_I + 162.71 \quad (7)$$

Für die Kopplung der *o*- und *p*-ständigen Fluoratome zueinander wurde gefunden:

$$J_{2,4} = 21.00 \sigma_{R^0} + 6.21 \sigma_I + 1.88 \quad (8)$$

Die Kopplungskonstanten $J_{2,4}$ und entsprechend $J_{2,6}$ waren hierbei linear mit der chemischen Verschiebung des *p*-ständigen Fluoratoms korreliert. *Graham* und Mitarb.⁴⁾ verwendeten anschließend erfolgreich die $J_{2,4}/\Phi_{para}^*$ -Relation zu Aussagen über die π -Elektronenwechselwirkungen des Substituenten X mit dem Ringsystem in

²⁶⁾ R. W. Taft, S. Ehrenson, I. C. Lewis und R. E. Glick, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5352 (1959).

²⁷⁾ R. W. Taft, J. physic. Chem. **64**, 1805 (1960).

²⁸⁾ R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, K. K. Anderson, I. C. Lewis und G. T. Davies, J. Amer. chem. Soc. **85**, 709, 3146 (1963).

²⁹⁾ R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7007 (1970).

³⁰⁾ G. W. Parshall, J. Amer. chem. Soc. **88**, 704 (1966).

C_6F_5X -Verbindungen, vornehmlich in Pentafluorphenylphosphin-Derivaten. Zusätzlich gelang es, die chemischen Verschiebungen der *o*-Fluoratome mit Allred-Rochow-Elektronegativitäten in Beziehung zu setzen³⁾.

Im folgenden prüfen wir, inwieweit die angeführten Kriterien mit den Daten der (Pentafluorphenyl)silane und -disilane korrespondieren.

Durch Umformen der Beziehungen (6) und (7) resultiert eine Gleichung (9), die ausschließlich vom Resonanzparameter σ_{R^0} abhängig ist:

$$\Phi^*_{meta} - 0.4319 \cdot \Phi^*_{para} = 11.8238 \cdot \sigma_{R^0} + 96.3319 \quad (9)$$

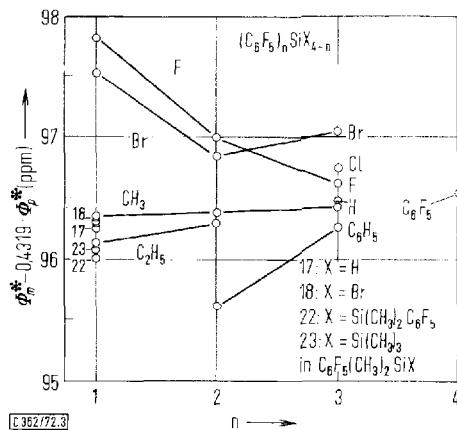


Abb. 3. Abhängigkeit des $(\Phi^*_{meta} - 0.4319 \cdot \Phi^*_{para})$ -Wertes vom Substitutionsgrad n in Silanen des Typs $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$

Die unterschiedliche Steigung der resultierenden Kurven demonstriert deutlich die verschiedenen π -Donatoreigenschaften der Substituenten am Siliciumatom. Aus (9) könnte unter ausschließlicher Berücksichtigung der Resonanzparameter σ_{R^0} folgende π -Donor-Reihe aufgestellt werden:



Werden dagegen die σ_I -Werte³¹⁾ mit in Betracht gezogen, kann der Beitrag des induktiven Effektes unter Umständen zu einer vollständigen Umkehrung der angegebenen Reihenfolge führen, wie im folgenden untersucht wird.

Korreliert man $J_{2,4}$ der hier diskutierten Silane und Disilane (Tabb. 2 und 3) mit den chemischen Verschiebungen Φ^*_{para} , so findet man durch lineare Regressionsanalyse folgende Beziehung:

$$J_{2,4} = 57.883 \pm 0.072 - (0.357 \pm 0.000) \cdot \Phi^*_{para} \quad (10)$$

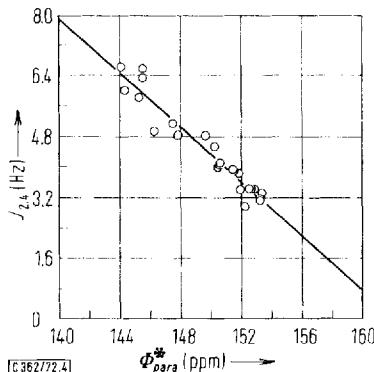
r.m.s. = 0.329 \pm 0.053
Korrelationskoeffizient = -0.963

In Tab. 4 und Abb. 4 sind die experimentell ermittelten Daten mit den nach (10) erhaltenen Werten verglichen.

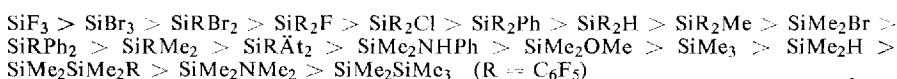
³¹⁾ R. W. Taft und I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2436 (1958).

Tab. 4. Korrelation: $J_{2,4} = 57.883 \mp 0.072 \mp (0.357 \mp 0.000) \Phi_{para}^*$ (F = Abweichung von (10))

Nr.	Verbindung (R = C ₆ F ₅)	Φ_{para}^* gef.	$J_{2,4}$ gef.	$J_{2,4}$ ber.	$F(J_{2,4})$ %
2	R ₃ SiMe	147.88	4.8	5.075	5.73
3	R ₂ SiMe ₂	150.62	4.08	4.097	0.41
4	RSiMe ₃	152.90	3.40	3.282	-3.46
5	R ₂ SiÄt ₂	150.55	4.00	4.122	3.04
6	RSiÄt ₃	152.56	3.4	3.404	0.11
7	R ₃ SiPh	147.56	5.1	5.189	1.75
8	R ₂ SiPh ₂	150.31	4.5	4.207	-6.51
10	R ₂ SiF ₂	144.39	6.0	6.321	5.36
11	RSiF ₃	144.14	6.6	6.411	-2.87
12	R ₃ SiCl	145.33	5.8	5.986	3.20
14	R ₂ SiBr ₂	145.58	6.3	5.896	-6.41
15	RSiBr ₃	145.57	6.56	5.900	-10.06
16	R ₃ SiH	146.34	4.9	5.625	14.80
17	RSiMe ₂ H	152.0	3.4	3.604	5.99
18	RSiMe ₂ Br	149.7	4.8	4.425	-7.81
19	RSiMe ₂ OMe	151.9	3.8	3.639	-4.22
20	RSiMe ₂ NMe ₂	153.3	3.1	3.100	1.28
21	RSiMe ₂ NHPh	151.5	3.9	3.782	-3.02
22	[RSiMe ₂] ₂	153.44	3.303	3.090	-6.46
23	RSiMe ₂ SiMe ₃	152.33	2.943	3.486	18.45

Abb. 4. Korrelation der Kopplungskonstanten $J_{2,4}$ mit der chemischen Verschiebung Φ_{para}^* in (Pentafluorphenyl)silanen und -disilanen

Nach den von *Hogben* und *Graham* an anderen Verbindungsklassen ermittelten Kriterien³⁾ sind π -Akzeptorgruppierungen durch niedrige Φ_{para}^* - und hohe $J_{2,4}$ -Werte, π -Donorsysteme dagegen durch hohe Φ_{para}^* - und negative $J_{2,4}$ -Werte charakterisiert. Da bei den hier untersuchten Silanen und Disilanen durch iterative Berechnungen ausschließlich positive Zahlenwerte für $J_{2,4}$ resultierten, muß den Silylgruppierungen in allen Fällen eine π -Akzeptorwirkung bezüglich des Pentafluorphenylringsystems zugeordnet werden. Aus Tab. 4 und Abb. 4 läßt sich folgende relative Reihenfolge der π -Akzeptorstärke herleiten:



Die fluorresonanzspektroskopische Untersuchung von Verbindungen des Typs C_6F_5SiXYZ stellt sich somit als eine einfache Methode zur vergleichenden Einordnung der π -Akzeptorwirkung von Silylgruppen SiXYZ dar. Sie scheint den bisher durchgeführten Messungen an *p*- und *m*-(Fluorphenyl)silanen, FC_6H_4SiXYZ ³²⁾, überlegen zu sein, da hier alle Informationen aus jeweils nur einem Spektrum und damit unter den gleichen äußereren Bedingungen zu gewinnen sind. Wie die Mehrzahl der bisher angewandten Meßmethoden¹⁸⁾ erlaubt sie es jedoch nicht, Aussagen über das Ausmaß der (p-d) π -Wechselwirkungen zu machen. Als limitierende Faktoren wirken beispielsweise die interanularen J_{FF} -Kopplungen und die J_{FH} -Fernkopplungen¹⁹⁾, deren Auftreten auf eine Hinderung der intramolekularen Rotation hindeutet. Damit im Einklang sind die größten Abweichungen von den Beziehungen (9) und (10) bei den Tris(pentafluorphenyl)silanen ($C_6F_5)_3SiX$ oder bei Silanen, in denen neben der C_6F_5 -Gruppe weitere raumerfüllende Substituenten, z.B. C_6H_5 , Br, auftreten, zu beobachten.

Experimenteller Teil

Tab. 5. Darstellung der (Pentafluorphenyl)silane und -disilane nach der Literatur

Nr.	Verbindung	Reinigungs-Methode	Sdp./Torr (Schmp.)	Literatur
1	$(C_6F_5)_4Si$	c	(248–250°)	7, 9)
2	$(C_6F_5)_3SiCH_3$	a	305°/750 (88,5–89°)	10)
3	$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$	a	250°/750 (31,5–32°)	10)
4	$C_6F_5Si(CH_3)_3$	b	165°/760	8)
5	$(C_6F_5)_2Si(C_2H_5)_2$	a	90°/0,4	14, 16)
6	$C_6F_5Si(C_2H_5)_3$	a	225°/760	16)
7	$(C_6F_5)_3SiC_6H_5$	a	180°/0,6 (149°)	10)
8	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	a	175°/0,2 (152°)	10)
9	$(C_6F_5)_3SiF$	a	118–120°/0,1	16)
10	$(C_6F_5)_2SiF_2$	b	207°/760	14, 16)
11	$C_6F_5SiF_3$	b	102°/760	16)
12	$(C_6F_5)_3SiCl$	a	(91–93°)	11–13)
13	$(C_6F_5)_3SiBr$	a	(83–85°)	13)
14	$(C_6F_5)_2SiBr_2$	a	110°/0,6	14, 16)
15	$C_6F_5SiBr_3$	a, b	210°/760	14, 16)
16	$(C_6F_5)_3SiH$	c	(135°)	11–13)
17	$C_6F_5Si(CH_3)_2H$	a	157°/685	17)
18	$C_6F_5Si(CH_3)_2Br$	a	56°/1	17)
19	$C_6F_5Si(CH_3)_2OCH_3$	a	45°/2	17)
20	$C_6F_5Si(CH_3)_2N(CH_3)_2$	a	49°/1,2	17)
21	$C_6F_5Si(CH_3)_2NHC_6H_5$	a	114°/1,2	17)
22	$[C_6F_5(CH_3)_2Si]_2$	a	86–87°/0,05 (32,5–33°)	15)
23	$C_6F_5(CH_3)_2SiSi(CH_3)_3$	a	95–97°/10	15)

Reinigungsmethoden: a mehrfache Destillation i. Vak., b fraktionierende Destillation bei Normaldruck, c Sublimation i. Vak.

³²⁾ J. Lipowitz, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1582 (1972).

Spektroskopische Untersuchungen: Die flüssigen Substanzen wurden zu 50% (v/v), die Festkörper bis zur Sättigung in CCl_4 gelöst, die Proben entgast und i.Vak. abgeschmolzen. Die Spektren wurden im Frequenz-Sweep-Verfahren mit der Sweepgeschwindigkeit 0.05 Hz/s im Maßstab 1 Hz/cm aufgenommen. Locksignale waren TMS ($\delta_H = 0.0$ ppm) und 1,1,2,2-Tetrachlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobutan ($\Phi = 114.2$ ppm)³³⁾. Durch elektronische Zählung der Frequenzen wurde eine Genauigkeit von <0.1 Hz erreicht. Für die iterativen Berechnungen der Spinsysteme wurden jeweils drei Spektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen und die erhaltenen Werte gemittelt. Zur Aufnahme der Spektren dienten das Varian-Gerät HA 100 und die Bruker-Geräte HX 60 und HX 90.

Computer-Rechnungen: Die Kernresonanzspektren wurden mit den LAOCOON-4-, -7- und -8-Spin-Versionen^{34,35)} auf dem 1CL-Computer in Norwich/England, dem Atlas-Computer des SCR und dem Siemens-Rechner 4004 in Düsseldorf berechnet. Zeichnungen lieferte das Programm VLPlot³⁶⁾ mit dem Calcomp-Plotter des Siemens Rechenzentrums in Düsseldorf.

³³⁾ Φ^* ist die auf CFCl_3 berechnete, gegen Sekundärstandards gemessene chemische Verschiebung des Fluors in ppm (positives Vorzeichen für zunehmende Feldstärke). Φ ist die analog definierte, direkt gegen CFCl_3 als Primärstandard gemessene chemische Verschiebung des Fluors.

³⁴⁾ G. Hägele, Programm LDC8, 8-Spin LAOCOON-Version.

³⁵⁾ R. K. Harris und J. Stokes, Privatmitteilung, 4- bzw. 7-Spin-LAOCOON-Versionen.

³⁶⁾ G. Hägele, Programm VLPlot, Zeichnung von Lorentz-, Strich- und Überlagerungsspektren.