

d-ORBITALEFFEKTE IN SILIZIUM-SUBSTITUIERTEN π -ELEKTRONEN-SYSTEMEN VII*. CHARGE-TRANSFER-ÜBERGÄNGE IN TETRACYANOÄTHYLEN-KOMPLEXEN VON ALKOXY- UND SILOXYBENZOLEN UND -BIPHENYLEN

H. BOCK UND H. ALT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Germany)

(Eingegangen den 18. Januar 1968)

SUMMARY

The charge transfer maxima of the tetracyanoethylene complexes of 10 alkoxy- and siloxybenzenes and -biphenyls have been measured and are discussed by means of the calculated eigenvalue coefficients of the highest occupied molecular orbitals. The HMO model provides an excellent correlation with the experimental data and thus confirms the postulated ($d_{Si} \leftarrow n_O$) π bond in siloxy-substituted aromatic compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Charge-Transfer-Bandenmaxima der Tetracyanoäthylen-Komplexe von 10 Alkoxy- und Siloxy-benzolen und -biphenylen wurden bestimmt und anhand der berechneten Eigenwertkoeffizienten der obersten besetzten Molekülorbitale diskutiert. Das HMO-Modell führt zu einer vorzüglichen Korrelation mit den Meßdaten und bestätigt die postulierte ($d_{Si} \leftarrow n_O$) π -Bindung in Siloxyaromaten.

I. AUSGANGSPUNKT

Wechselwirkungen unbesetzter Si-3*d*-Orbitale mit benachbarten freien Elektronenpaaren sollten deren Energie erniedrigen.

Mit einer derartigen Akzeptorwirkung des Siliziums werden vielfach die Eigenschaftsunterschiede zwischen analogen R₃C- und R₃Si-substituierten Verbindungen erklärt: die abweichende Geometrie von Si/N- und Si/O-Molekülgerüsten, die geringere Basizität von Siloxanen, die höhere Azidität von Silanolen oder die Kraftkonstanten und Kernresonanzdaten in Si-X-Verbindungen³. Im Gegensatz dazu sprechen die nahezu identischen Kopplungskonstanten $J(^{15}\text{N}-\text{H})$ in ¹⁵N-Anilin und ¹⁵N-(Trimethylsilyl)anilin gegen eine ($d_{Si} \leftarrow n_N$) π -Bindung⁴: Die Meßmethode setzt allerdings voraus, daß hierfür durch Einebnung der Pyramide am Anilin-

* Für VI Mitteilung siehe Ref. 1; vgl. auch Ref. 2.

Stickstoff ein Elektronenpaar mit p_z -Charakter geschaffen werden muß, und daß sich diese Hybridisierungsänderung mithilfe von ^{15}N -H-Kopplungskonstanten erfassen läßt. d/n -Wechselwirkungen sollten jedoch auch mit sp^3 -hybridisierten Elektronenpaaren möglich sein^{5,6}, und die Elektronendichte am Anilin-Stickstoff könnte infolge einer "Phenyl/Silyl-Konkurrenz" um das freie Elektronenpaar nahezu konstant bleiben⁷. Eindeutigere Aussagen über d/n -Wechselwirkungen sind möglich, wenn es gelingt, die zu fordernde Absenkung des obersten besetzten Molekülorbitals direkt zu messen. So konnten Bell und Walsh⁸ durch Vergleich der Vakuum-UV-Spektren von Alkyl- und Silylchloriden, -äthern und -aminen die auf d -Orbital-Effekten beruhenden Energiedifferenzen erfassen, deren Beträge erwartungsgemäß mit dem Verhältnis der Zahl der Si-Substituenten zur Zahl der freien Elektronenpaare ansteigen.

Die hier beschriebenen Untersuchungen gingen von folgenden Überlegungen aus: Ein Substituent $-\text{XR}$ mit freiem Elektronenpaar n_x an einem π -Elektronensystem stört dessen Energieniveaus nach Maßgabe der zusätzlichen p_z/n_x -Wechselwirkung. Ersetzt man den Alkylrest R am Heteroatom X durch eine R_3Si -Gruppe, so kann eine "Konkurrenz" zwischen den d -Orbitalen des Siliziums und den p_z -Orbitalen des π -Systems um das n_x -Elektronenpaar dazu führen, daß die p/n_x -Wechselwirkung und damit die energetische Störung des Ausgangssystems abnimmt. Als Modellsubstanzen wählten wir Alkoxy- und Siloxybenzole und -biphenyle, in denen zwischen dem aromatischen π -Elektronensystem und dem Äther-Sauerstoff eine hinreichende und—im Gegensatz zu Anilin-Derivaten—weitgehend verdrillungsunempfindliche ($p_z \leftarrow n_o$) π -Bindung besteht. Die energetischen Veränderungen der obersten besetzten Molekülorbitale der Aryläther wurden durch Messung der Charge-Transfer-Bandenmaxima ihrer Tetracyanoäthylen-Komplexe verfolgt.

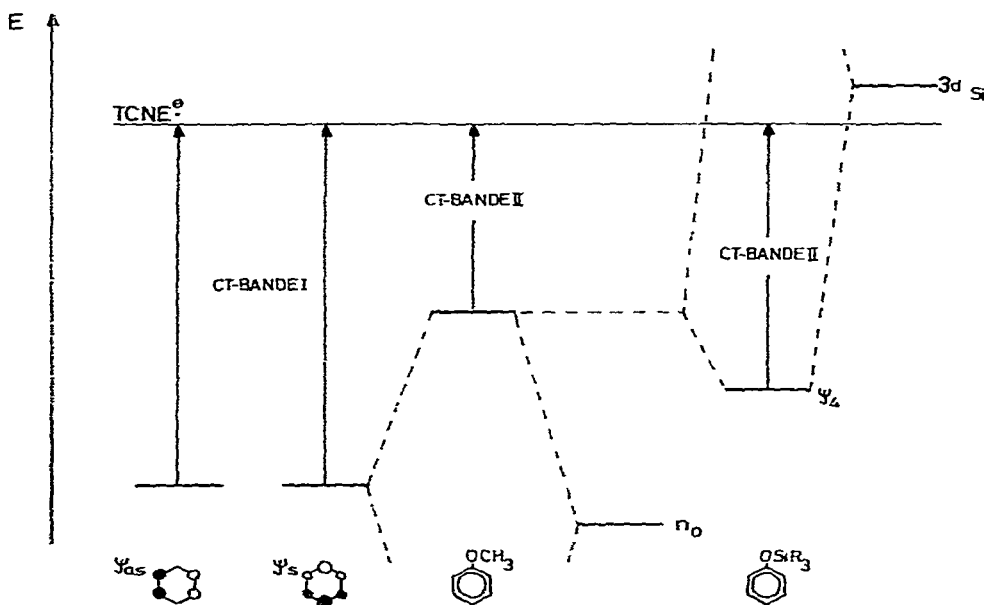


Fig. 1. Qualitatives MO-Schema für die TCNE-Komplexe von Alkoxy- und Siloxybenzol.

II. HMO-ENERGIENIVEAU-SCHEMATA

Einer Diskussion der CT-Bandenmaxima werden hier zunächst einfache MO-Energieniveau-Schemata vorangestellt, die das allgemeine Meßprinzip sowie die relativen Energieänderungen der obersten besetzten Molekülorbitale in den einzelnen Verbindungen veranschaulichen. Das allgemeine Meßprinzip sei an einem qualitativen MO-Schema für das Beispiel Benzol (Fig. 1) erläutert. Die Störung des Benzol- π -Systems durch eine Alkoxy-Gruppe hebt die Entartung der e_{1g} -Molekülorbitale auf: Während das antisymmetrische ($c_{as,1} = c_{as,4} = 0$) in 1. Näherung unverändert bleibt, wird das symmetrische ($c_{s,1} = -c_{s,4} = 1/\sqrt{3}$) durch die p/n_O -Wechselwirkung stark angehoben. Diese Aufspaltung führt zu den CT-Banden I und II; I entspricht dem entarteten CT-Übergang in Benzol; II ist beträchtlich langwellig verschoben. Zusätzliche d/n -Wechselwirkung im Siloxybenzol erniedrigt die Energie des obersten besetzten Molekülorbitals ψ_4 und verschiebt daher II kurzwellig, während I wiederum unverändert bleibt.

HMO-Berechnungen der Energie-Eigenwerte wurden durchgeführt, um auch für 1,4-disubstituierte Benzole sowie für Biphenyl-Derivate die relative Lage der CT-Übergänge festzulegen. Folgende spektroskopisch geeichte Parameter fanden Verwendung:

$$\begin{aligned}
 h_{\delta} &= 1.6 & k_{C-\delta} &= 0.8 \\
 h_{Si} &= -1.5 & k_{Si-\delta} &= 0.9
 \end{aligned}$$

Wegen der stärkeren Wechselwirkung ($Si \leftarrow O \gg Si \leftarrow C$) mit dem doppelt besetzten p_O -Orbital erhöhten wir gegenüber Curtis und Allred⁹ den Betrag des Resonanz-Integrals β_{SiX} . Für die Alkoxy- und Siloxybenzole ergeben sich damit die in Fig. 2

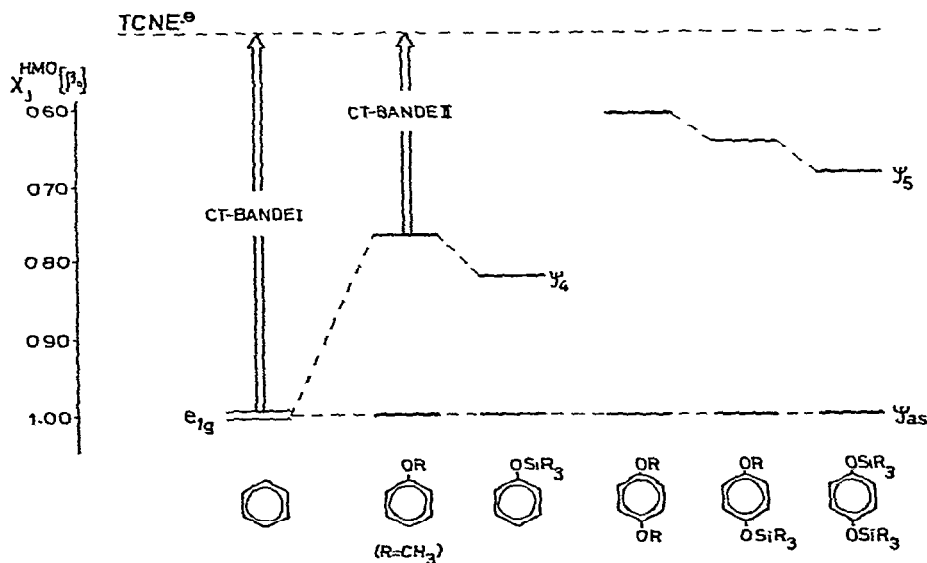


Fig. 2. HMO-Eigenwertkoeffizienten $X_j^{HMO} (\beta_o)$ der obersten besetzten Molekülorbitale von Alkoxy- und Siloxybenzolen.

aufgeführten HMO-Eigenwertkoeffizienten X_J^{HMO} .

Wie ersichtlich wird in den disubstituierten Derivaten das Molekülorbital Ψ_5 stärker angehoben als das Molekülorbital Ψ_4 in den monosubstituierten Verbindungen. Austausch von OCH_3 - gegen OSiR_3 -Gruppen erniedrigt in allen Fällen die zugehörige Orbitalenergie. Das Molekülorbital Ψ_{as} ist jeweils mit den e_{1g} -Orbitalen des unsubstituierten Benzols energiegleich und bleibt bei Alkoxy- wie Siloxy-Substitution unverändert.

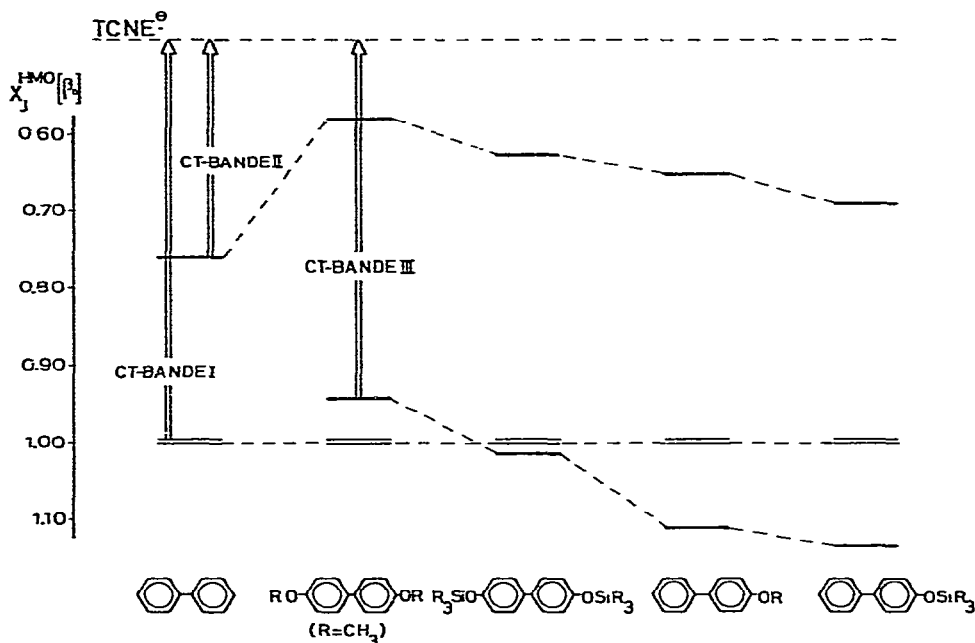


Fig. 3. HMO-Eigenwertkoeffizienten X_J^{HMO} (β_0) der obersten besetzten Molekülorbitale von Alkoxy- und Siloxybiphenylen.

Die HMO-Eigenwerte der Biphenyl-Derivate (Fig. 3) wurden unter der zusätzlichen Annahme eines Verdrillungswinkels $\Theta = 40^\circ$, d.h. $k_{\text{Biph.}} = 0.75$ berechnet. Von den vier entarteten bindenden Molekülorbitalen zweier Benzol- π -Systeme spalten bei gegenseitiger Störung im Biphenyl die beiden symmetrischen Ψ_s auf, während die beiden antisymmetrischen Ψ_{as} wiederum den Eigenwertkoeffizienten $X_{\text{as}}^{\text{HMO}} = 1$ beibehalten. Die Störung durch eine oder zwei Alkoxy-Gruppen erhöht auch hier die Energie des obersten besetzten Molekülorbitals stärker als die Störung durch Siloxy-Gruppen. Mit zunehmendem Betrag der Störung [$4\text{-OSiR}_3 < 4,4'\text{-(OR)}_2$] wird ein weiteres, zunächst unterhalb der entarteten Ψ_{as} gelegenes Molekülorbital über diese hinaus angehoben.

III. CT-BANDENMAXIMA DER TCNE-KOMPLEXE

Die rot bis grün gefärbten Lösungen der Aryläther-Tetracyanoäthylen-Komplexe wurden aus den in Methylenchlorid gelösten Komponenten hergestellt und

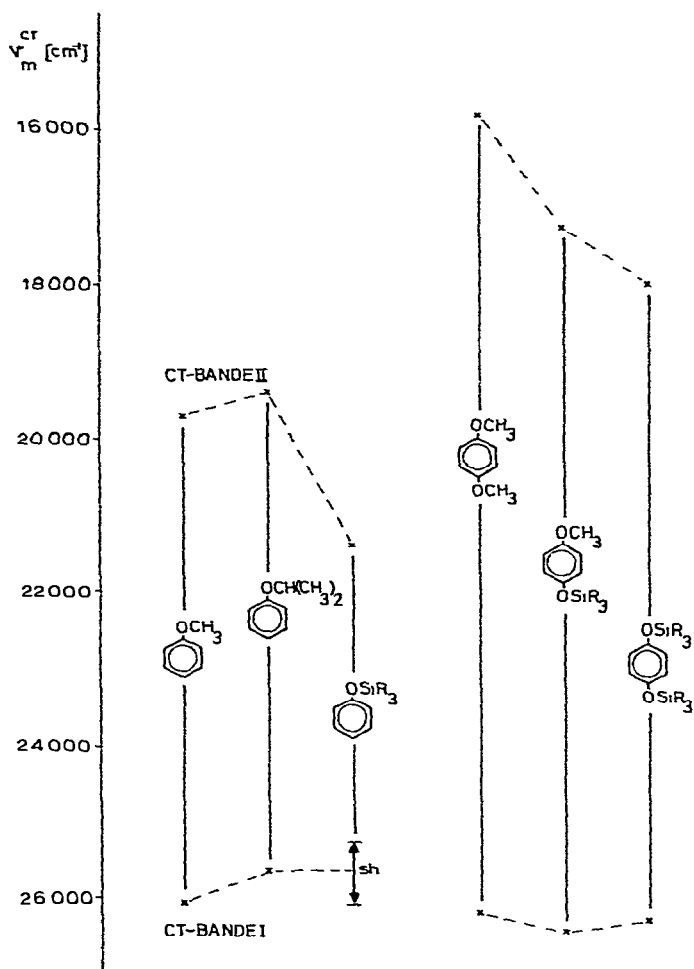


Fig. 4. CT-Bandenmaxima $\bar{\nu}_m^{CT}$ (cm^{-1}) von Alkoxy- und Siloxybenzolen

ihre Elektronenspektren bei 20° aufgenommen. Bei den gewählten Konzentrationen zeigten jeweils weder der Donator noch der Akzeptor $< 28000 \text{ cm}^{-1}$ eine nennenswerte Eigenabsorption. Molare Extinktionen und Gleichgewichtskonstanten wurden, da sie zu den d/n -Wechselwirkungen keine zusätzlichen Aussagen liefern, nicht bestimmt. Die CT-Bandenmaxima der TCNE-Komplexe von Alkoxy- und Siloxybenzolen sind in Fig. 4, die der Biphenyl-Derivate in Fig. 5 dargestellt. Die Zahlenwerte $\bar{\nu}_m^{CT}$ (cm^{-1}) sowie die zugehörigen HMO-Eigenwertkoeffizienten X_j^{HMO} enthält Tabelle 1.

Die Substituenteneffekte der CH_3 - und SiR_3 -Gruppen auf die einzelnen CT-Übergänge der Arylather wurden bereits anhand der HMO-Eigenwerte diskutiert: Während d_{S_1}/n_O -Wechselwirkungen die CT-Banden II in allen Fällen kurzweilig verschieben, sind die Anregungsenergien der CT-Banden I in den Alkoxy- und Siloxybenzolen erwartungsgemäß nahezu gleich. Die Differenzen bei den kürzerwel-

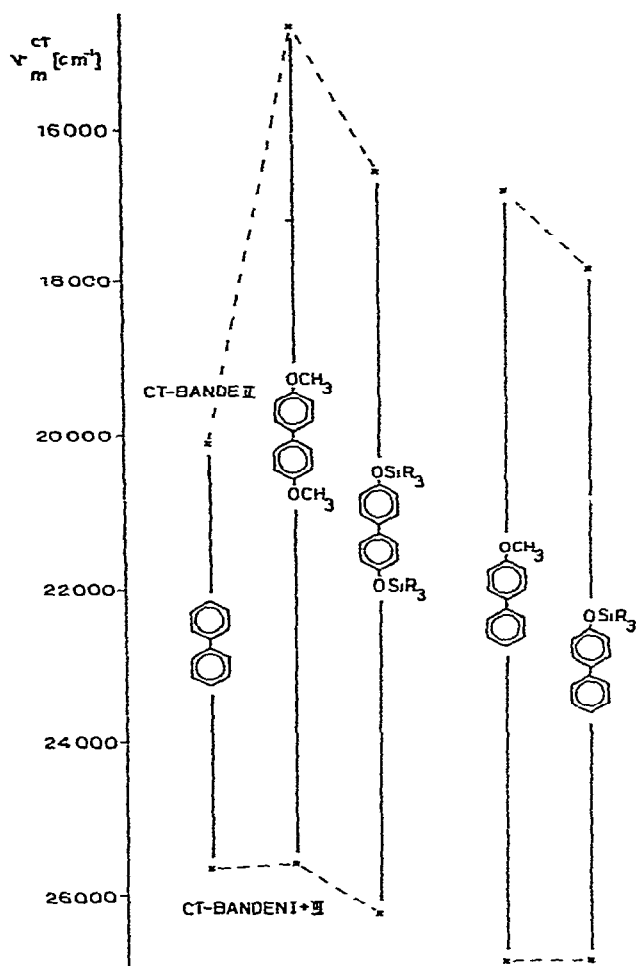


Fig. 5. CT-Bandenmaxima ν_m^{CT} (cm^{-1}) von Alkoxy- und Siloxybiphenylen.

ligen CT-Banden der Biphenyl-Derivate finden durch die verschiedenartige Überlagerung der CT-Bande I mit der zusätzlich hier auftretenden, substituentenabhängigen CT-Bande III (vgl. Fig. 3) eine zwanglose Erklärung. Ferner belegen die in Fig. 4 eingezeichneten Bandenmaxima des Phenyl-isopropyl-äthers, daß die CT-Anregungsenergien des Gesamchromophors weitgehend verdrillungsunempfindlich sind.

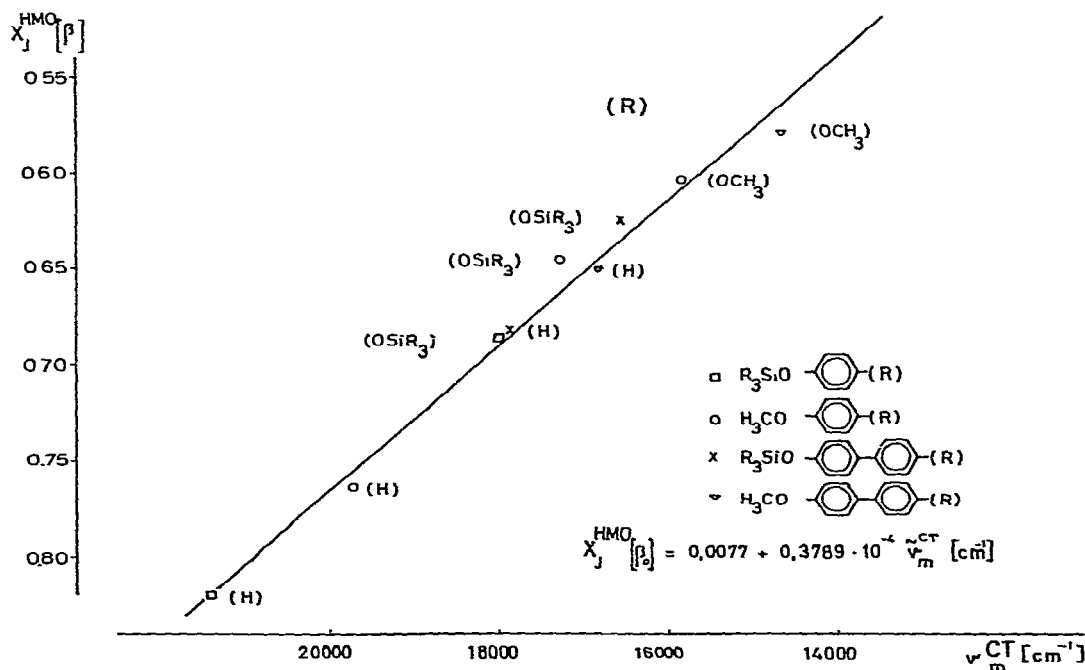
Die hier gegebene Interpretation der CT-Übergänge von Alkoxy- und Siloxy-Aromaten wird durch die vorzügliche Korrelation der experimentellen Bandenmaxima mit den berechneten HMO-Eigenwertkoeffizienten bestätigt (vgl. Fig. 6).

Wie ersichtlich resultiert aus dem verwendeten Modell, das eine ($d_{\text{Si}} \leftarrow n_{\text{O}}$) π -Bindung in Siloxyaromaten einschließt, eine sehr geringe Streuung um die Regressionsgerade.

TABELLE I

 ZAHLENWERTE DER CT-BANDENMAXIMA $\bar{\nu}_m^{CT}$ (cm^{-1}) SOWIE DER ZUGEHÖRIGEN HMO-EIGENWERTKOEFFIZIENTEN X_J^{HMO} (β) VON ALKOXY- UND SILOXYBENZOLEN UND -BIPHENYLEN

Verbindung (R = CH ₃)	CT-Bande I		CT-Bande II	
	$\bar{\nu}_m^{CT}$	X_J^{HMO}	$\bar{\nu}_m^{CT}$	X_J^{HMO}
(C ₆ H ₅)OCH ₃	26050	1.000	19700	0.765
(C ₆ H ₅)OSiR ₃	(25700)sh	1.000	21400	0.821
<i>p</i> -H ₃ CO(C ₆ H ₄)OCH ₃	26200	1.000	15800	0.604
<i>p</i> -R ₃ SiO(C ₆ H ₄)OCH ₃	26450	1.000	17250	0.644
<i>p</i> -R ₃ SiO(C ₆ H ₄)OSiR ₃	26300	1.000	18000	0.687
<i>p</i> -H ₃ CO(C ₆ H ₄) ₂ OCH ₃ - <i>p</i>	25600	{0.941 ^a 1.000	14650	0.579
<i>p</i> -R ₃ SiO(C ₆ H ₄) ₂ OSiR ₃ - <i>p</i>	26250	{1.000 ^a 1.013	16550	0.624
(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄)OCH ₃ - <i>p</i>	26900	{1.000 ^a 1.102	16800	0.650
(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄)OSiR ₃ - <i>p</i>	26900	{1.000 ^a 1.135	17850	0.683

^a Das gemessene CT-Bandenmaximum enthält die überlagerten CT-Übergänge I und III (Fig. 3).

 Fig. 6. Korrelation $\bar{\nu}_m^{CT}/X_J^{HMO}$ von Alkoxy- und Siloxy-benzolen und -biphenylen.

IV. DARSTELLUNG DER ALKOXY- UND SILOXYBENZOLE UND -BIPHENYLE

Die Siloxyaromaten ließen sich aus entsprechenden Phenolen mit einem 30%-Überschuß Trimethylchlorsilan/Pyridin in siedendem Benzol gewinnen (vgl. z.B. Ref. 10). Das hydrolyseempfindliche 4-Siloxybiphenyl wird vorteilhaft aus 4-Hydroxybiphenyl mit einem 300%-Überschuß von Trimethylchlorsilan durch Austreiben des entstehenden Chlorwasserstoffs in siedendem Toluol hergestellt. Die Synthese der Alkoxy-Derivate folgte im allgemeinen Literaturvorschriften; lediglich 4,4'-Dimethoxybiphenyl war durch Phenolmethylierung mit Dimethylsulfat nicht rein zu erhalten. Hier lieferte die oxydative Kupplung des *p*-Methoxyphenyl-Grignards mit Kupfer(II)chlorid* in THF 55% des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 179° (Literaturwert¹² 176.5–177°). Die Reinigung der Substanzen erfolgte zumeist in einem Varian-Gaschromatographen A 700 mit einer SE 30 Säule. Ausbeuten und analytische Daten der Alkoxy- und Siloxy-Aromaten enthält Tabelle 2.

TABELLE 2

AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER ALKOXY- UND SILOXYBENZOLE UND -BIPHENYLE

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp / Sdp. (°C/mm)	n_D^{25}	Analyse, ber / gef. (%)	
				C	H
$(C_6H_5)OSi(CH_3)_3$	95	182/750	1.4753	65.00	8.50
				65.17	8.55
$(C_6H_5)OCH(CH_3)_2$		66/12	1.5027	79.37	8.88
				79.39	8.53
<i>p</i> -H ₃ CO(C ₆ H ₄)OSi(CH ₃) ₃	75	56/0.1	1.4847	61.17	8.21
				61.22	7.83
<i>p</i> -(CH ₃) ₃ SiO(C ₆ H ₄)OSi(CH ₃) ₃	80	51		56.64	8.71
				56.98	8.68
<i>p</i> -H ₃ CO(C ₆ H ₄)OCH ₃		56		69.54	7.30
				69.43	7.28
$(C_6H_5)(C_6H_4)OCH_3$ - <i>p</i>		90		84.75	6.57
				84.33	6.45
$(C_6H_5)(C_6H_4)OSi(CH_3)_3$ - <i>p</i>	70	110/0.05	1.5593	74.32	7.48
				74.15	7.42
<i>p</i> -H ₃ CO(C ₆ H ₄) ₂ OCH ₃ - <i>p</i>	55	179		78.47	6.58
				78.65	6.55
<i>p</i> -(CH ₃) ₃ SiO(C ₆ H ₄) ₂ OSi(CH ₃) ₃ - <i>p</i>	85	69		65.40	7.93
				65.33	8.05

Die Elektronenspektren nahmen wir in MERCK-UVASOL Methylenchlorid mit einem CARY N 14 Spektralphotometer auf; es wurde stets frisch sublimiertes Tetracyanoäthylen verwendet.

* Vgl. die analoge Darstellung von 4,4'-Dimethylbiphenyl¹¹.

DANK

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte durch ihre großzügige Unterstützung die vorstehende Arbeit.

LITERATUR

- 1 H. BOCK UND H. SEIDL, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87
- 2 H. BOCK UND H. ALT, *Chem. Commun.*, 24 (1967) 1299.
- 3 H. BÜRGER, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 9 (1967) 1.
B. BEAGLY, A. G. ROBIETTE UND G. M. SHELDRIK, *Chem. Commun.*, 12 (1967) 601; H. A. BRUNE UND D. SCHULTE, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3438; G. ENGELHARDT, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) P 27; T. D. GOLFARB UND B. N. KHARE, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 3379, N. A. MATWIYOFF UND R. S. DRAGO, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 393; J. NAGY UND P. HENCSEI, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 57.
- 4 E. W. RANDALL, J. J. ELLNER UND J. J. ZUCKERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 622.
- 5 E. A. V. EBSWORTH, *Chem. Commun.*, 15 (1966) 530.
- 6 E. W. RANDALL UND J. J. ZUCKERMAN, *Chem. Commun.*, 20 (1966) 732.
- 7 P. G. PERKINS, *Chem. Commun.*, 6 (1967) 268.
- 8 S. BELL UND A. D. WALSH, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3005.
- 9 M. D. CURTIS UND A. C. ALLRED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2554.
- 10 F. A. HENGLEIN UND J. KRÄMER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2589.
- 11 E. SAKELLARIOS UND T. KYDIMIS, *Chem. Ber.*, 57 (1924) 322.
- 12 B. WILLIAMSON UND W. H. RODEBUSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3018.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 103–111