

Zum Problem der Farbe schichtförmiger Siliciumverbindungen des Typs $(SiX)_n$

(Farbe und Fluoreszenz ringförmiger
Siliciumverbindungen, 6. Mitt.¹⁾)

Von

E. Hengge und G. Scheffler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1964)

Absorptionsspektren (in Reemission) von schichtförmigen Siliciumsubverbindungen $(SiX)_n$ zeigen, daß bei Variation von X eine gesetzmäßige Verschiebung der Farbe eintritt. Je geringer die Elektronegativität des Substituenten X ist, um so längerwellig wird die Absorption. Diese Gesetzmäßigkeit, zusammen mit den chemischen Eigenschaften, dem metallischen Aussehen und der relativen Stabilität von Radikalzuständen machen es wahrscheinlich, daß in den kumulierten Si—Si-Bindungen der Schicht durch zusätzliche Elektronen aus den Substituenten ein Resonanzzustand eintritt, der für die Farbe verantwortlich ist.

In einer Reihe von Arbeiten² konnte gezeigt werden, daß Farbe und Fluoreszenz bei Siloxen und seinen Derivaten durch eine Bindungsverstärkung der Si—Si-Bindung unter Beteiligung von Elektronen der Substituenten verursacht wird. Nach diesen Untersuchungen erschien es uns sinnvoll, an weiteren farbigen Verbindungen des Siliciums zu prüfen, ob und inwieweit die beim Siloxen gewonnenen Erkenntnisse übertragbar sind. Unter den farbigen Verbindungen des Siliciums bietet sich vor allem die Gruppe der schichtförmigen $(SiX)_n$ -Verbindung an, da sie strukturell mit dem Siloxen verwandt ist. Im Siloxen sind Si_6 -Ringe über Sauerstoff hochpolymer verknüpft, in den $(SiX)_n$ -Verbindungen sind die Si_6 -Ringe direkt bienenwabenartig miteinander verbunden.

¹ 5. Mitt.: E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1450 (1964).

² E. Hengge und K. Pretzer, Chem. Ber. **96**, 470 (1963).

Wie in der vorstehenden Arbeit ausführlich berichtet worden ist, lassen sich schichtförmig gebaute $(SiX)_n$ -Verbindungen aus $CaSi_2$ durch Abbaureaktion, z. B. mit Interhalogenverbindungen, darstellen, die dann ihrerseits durch Reaktion der Si-Halogenbindung zu verschiedenen Derivaten umgesetzt werden können.

Auch durch Reaktion von $CaSi_2$ mit Ammonsalzen³ und mit deren organischen Derivaten, also Aminhydrohalogeniden⁴ lassen sich Derivate des Verbindungstyps $(SiX)_n$ herstellen.

Bei all diesen Verbindungen erweist sich die Farbe als charakteristisch für die Zusammensetzung, sie ist in erster Näherung nicht vom Verteilungsgrad und der Art der Darstellung abhängig. Die Substanzen fluoreszieren im Gegensatz zu Siloxen und seinen Derivaten bei Zimmertemperatur nicht, bei tiefen Temperaturen ($-183^{\circ}C$) kann man manchmal eine schwache Fluoreszenz beobachten.

Da es sich um unlösliche Polymere handelt, wurden zur Charakterisierung der Farbe Reemissionsspektren aufgenommen. Diese können unter bestimmten Voraussetzungen als charakteristische Farbkurven, ähnlich den Absorptionsspektren in Lösung, aufgefaßt werden⁵. Die Aufnahme erfolgte in einem speziell dafür konstruierten Spektralphotometer, mit dem Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Reemissionsspektren von festen Substanzen unter Stickstoff vermessen werden können⁶ (nach der Methode der gekreuzten Polarisationsfilter nach *Kortüm*⁷). Die Darstellung der Spektren erfolgt logarithmisch $F(R)$ gegen Wellenlänge, wobei zum besseren Vergleich die Maxima gleich hoch gesetzt wurden.

In Abb. 1 sind die Spektren verschiedener Präparate von $(SiCl)_n$ dargestellt. Man erkennt breite, wenig charakteristische Maxima und ein relativ großes Absorptionsgebiet. Der hier interessierende langwellige Abfall ist bei den einzelnen Präparaten etwas verschieden und dürfte mit dem Verteilungsgrad und der Art der Darstellung zusammenhängen.

In Abb. 2 sind die charakteristischen Farbkurven der hergestellten $(SiX)_n$ -Derivate dargestellt. In allen Fällen besteht die Absorption aus einem breiten Absorptionsgebiet, wobei der langwellige Abfall für die Farbe der Verbindung bestimend ist. Zur Bestimmung der bathochromen Verschiebung erscheint uns an Stelle des uncharakteristischen Maximums die Wellenlänge besser geeignet, bei der die Absorption auf die Hälfte abgefallen ist. Je weiter dieser Punkt ins Langwellige verschoben ist, um so dunkler erscheint die Verbindung. Für den Substi-

³ E. Hengge, Z. anorg. allgem. Chem. **315**, 298 (1962).

⁴ E. Hengge und U. Brychcy, noch unveröffentlicht.

⁵ G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 3. Aufl., S. 332. Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1955.

⁶ E. Hengge, H. G. Krieger und H. Kubsa, Chemie-Ing.-Technik **32**, 355 (1960).

⁷ G. Kortüm und J. Vogel, Z. physik. Chem. [N. F.] **18**, 230 (1958).

tuenteneinfluß ergibt sich somit folgende Reihenfolge nach steigendem bathochromen Effekt:

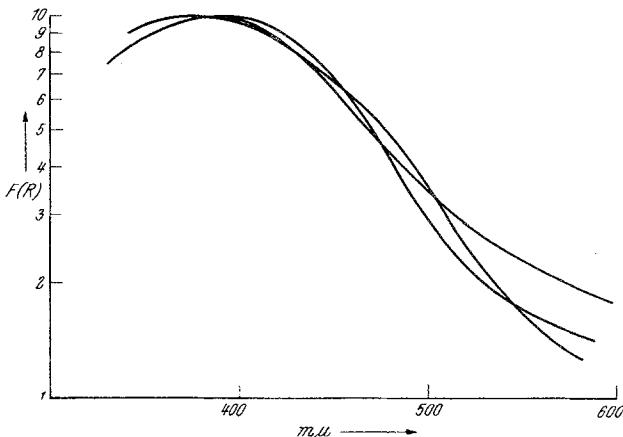


Abb. 1. Reemissionsspektren verschiedener $(SiCl)_n$ -Präparate

Betrachtet man in dieser Reihenfolge nur die Substituenten mit freien Elektronenpaaren und fragt nach der Art der Einwirkung, so fällt auf, daß die Reihenfolge der Substituenten mit der Elektronegativität ungefähr

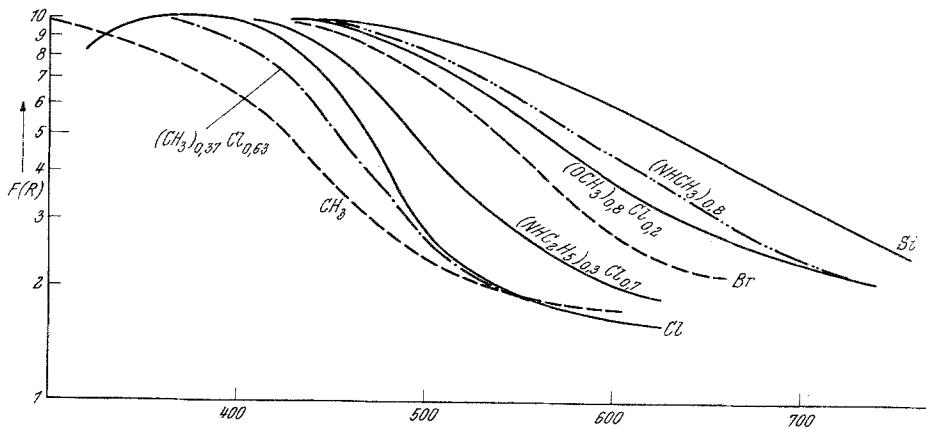


Abb. 2. Reemissionsspektren verschiedener $(SiX)_n$ -Derivate

gleichläuft. Je geringer die Elektronegativität des Substituenten, um so leichter kann er seine Elektronen abgeben und um so längerwellig wird die Farbe. Die quantitative Betrachtung wird dabei durch die Unsicherheit der Zahlenwerte der Gruppenelektronegativitäten so erschwert, daß vorläufig darauf verzichtet werden soll.

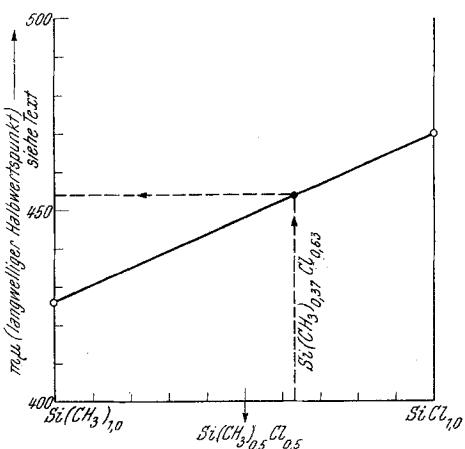
Nicht in dieses Bild paßt die Absorption des $(\text{SiCH}_3)_n$ -Derivates. Offensichtlich ist nicht die Elektronegativität allein maßgebend, sondern vor allem die Möglichkeit, Elektronen über zusätzliche Bindungsanteile an das Silicium abzugeben. Bei Substituenten mit freien Elektronenpaaren ist die Überlappung der p -Elektronenpaare mit den d -Bahnen des Siliciums bekanntlich als $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung möglich, so daß hier für die Leichtigkeit der Elektronenabgabe die Elektronegativität bestimmt wird.

Dagegen ist bei der Si—Caliph.-Bindung die Möglichkeit einer $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindung nicht gegeben. [Ähnlich liegen die Verhältnisse bei $(\text{SiH})_n$, das als hellgelb beschrieben ist⁸.] Es ist daher anzunehmen, daß die kumulierten Si-Bindungen der Si-Schicht unter Beteiligung von d -Bahnen des Siliciums einen Resonanzzustand ausbilden und somit die ganze Schicht einen Chromophor darstellt. Durch zusätzliche Elektronen aus Substituenten mit freien Elektronenpaaren werden die d -Bahnen weiter aufgefüllt, was sich in einer bathochromen Verschiebung bemerkbar macht.

Abb. 3. Linearität zwischen analytischer Zusammensetzung und Absorption [experim. gef. Wert für $\text{Si}(\text{CH}_3)_{0,37}\text{Cl}_{0,63} = 456 \text{ m}\mu$]

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des schichtförmigen „lepidoiden“ Siliciums. Wie in der vorstehenden Arbeit¹ gezeigt ist, liegt hier ein Polyyradikal vor, d. h. an Stelle des Substituenten X tritt ein freies Elektron. Die relativ hohe Stabilität dieses polyyradikalischen Zustandes und die tiefe Farbe des Produktes (es hat die längstwellige Absorption) lassen vermuten, daß die radikalischen Elektronen weitgehend in die Schicht hineingezogen sind, so daß man von einem resonanzstabilisierten Polyyradikal sprechen kann.

Auffallend ist das Verhalten gemischter Substitutionsprodukte. Jeder Substituent gibt seinen Beitrag von Elektronen an die Schicht ab, die Farbverschiebung setzt sich daher additiv aus den Anteilen der Substituenten zusammen. So liegt z. B. die Farbe eines Substitutionsproduktes $\text{Si}(\text{CH}_3)_{0,37}\text{Cl}_{0,63}$ linear zwischen $(\text{SiCH}_3)_n$ und $(\text{SiCl})_n$ (Abb. 3). Diese Additivität, die sich auch noch an anderen Beispielen zeigen läßt, paßt gut zu der Vorstellung eines delokalisierten Elektronensystems, wobei die Auffüllung der Si-Schicht mit Elektronen farbbestimmend ist.



⁸ G. Schott und W. Herrmann, Z. anorg. allgem. Chem. 288, 1 (1956).

Auch andere Eigenschaften der Verbindungen passen gut in dieses Bild. So zeigen die schuppenförmigen Verbindungen einen starken Glanz, $(\text{SiCl})_n$ sieht z. B. messingartig aus, während $(\text{SiOR})_n$ -Derivate wie Bronzefeilspäne aussehen. Schließlich zeigen auch die chemischen Eigenschaften eine starke Beteiligung von $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungsanteilen und damit einen starken Elektronensog der Schicht. Der üblicherweise leichte Angriff von *Lewis*-Säuren an das freie Elektronenpaar eines Substituenten X einer $\text{Si}—X$ -Bindung ist hier wesentlich erschwert. Borhalogenide lagern sich nur locker an Alkoxypropylane an, und können durch Abpumpen leicht wieder entfernt werden. Die Reduktion mit LiAlH_4 gelingt nicht. Wenn hier auch sterische Gründe mitdiskutiert werden müssen, so sieht man doch die hohe Inanspruchnahme der Elektronenpaare.

Die Untersuchungen zeigen die Ähnlichkeit des farbgebenden Prinzips mit dem des Siloxens. In beiden Fällen haben wir durch zusätzliche Elektronenbelastung der $\text{Si}—\text{Si}$ -Bindung die Ausbildung von besetzten d -Niveaus und die Ausbildung eines Resonanzzustandes, nur daß im Siloxen dieser Zustand auf den Si_6 -Ring begrenzt ist, während er hier über die ganze hochpolymere Schicht verteilt ist.

Dieser Unterschied könnte auch das Fluoreszenzverhalten der beiden Substanzgruppen erklären. Die Gruppe der Siloxenverbindungen fluoresziert ausnahmslos kräftig, was mit einer energetischen Isolation der Si_6 -Ringe durch die Sauerstoffatome erklärt werden könnte. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei $(\text{Si}X)_n$ -Verbindungen kaum Fluoreszenz, hier wird die Energie strahlungslos durch Verteilung über das gesamte Netz vernichtet. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß bei Einbau von Sauerstoff in das Netz (durch vorsichtige Oxydation) Fluoreszenz auftritt.

Präparatives

Die Darstellung von $(\text{SiCl})_n$, $(\text{SiBr})_n$, $(\text{SiCH}_3)_n$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_{0,8}\text{Cl}_{0,2}$ ist in der vorstehenden Arbeit ausführlich beschrieben. Gemischt substituierte Derivate, wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_{0,37}\text{Cl}_{0,63}$ und $\text{Si}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_{0,3}\text{Cl}_{0,7}$, sind durch unvollständige Reaktionen aus $(\text{SiCl})_n$ mit LiCH_3 , bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ dargestellt worden. $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_{0,8}$ entstand aus der Reaktion von CaSi_2 mit $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}^4$.

Wir danken dem Institutedirektor, Herrn Prof. Dr. *Max Schmidt*, für verständnisvolle Förderung der Arbeit und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung gedankt.