

“D-ORBITAL-EFFEKTE” IN SILICIUM-SUBSTITUIERTEN π-SYSTEMEN—XIX¹

DER EINFLUSS VON R₃Si- UND R₃SiCH₂-GRUPPEN AUF DIE ELEKTRONENSTRUKTUR VON NITROBENZOL

H. ALT und H. BOCK

Institut für Anorganische Chemie, Universität München

(Received in Germany 11 June 1969; Received in the UK for publication 23 June 1969)

Zusammenfassung—Elektronenspektren, NO₂-Valenzschwingungsfrequenzen und Halbstufen-Reduktionspotentiale p-substituierter Nitrobenzole O₂N—C₆H₄—X (X = H, CH₃, Si(CH₃)₃, CH₂Si(CH₃)₃) werden bestimmt und mit Hilfe eines “localized orbital”-Modells interpretiert. Die Ergebnisse belegen für die Neutralverbindungen eine steigende Elektronendonator-Funktion der Substituenten X in der Reihenfolge H < Si(CH₃)₃ < CH₃ < CH₂Si(CH₃)₃. Die zu folgernde Si \leftarrow Cπ-Akzeptorfunktion in unbesetzte Silicium-Atomorbitale des R₃Si-Substituenten zeigt sich insbesondere in der erhöhten Stabilität des Radikalions von p-Trimethylsilyl-nitrobenzol.

Abstract—Electronic spectra, NO₂-vibrational frequencies and half-wave reduction potentials of p-substituted nitrobenzenes O₂N—C₆H₄—X (X = H, CH₃, Si(CH₃)₃, CH₂Si(CH₃)₃) were determined and interpreted by means of a “localized orbital” model. The results prove for the neutral molecules increasing donor properties of the substituents in the order H < Si(CH₃)₃ < CH₃ < CH₂Si(CH₃)₃. The Si \leftarrow Cπ-acceptor function into empty silicon atomic orbitals of the R₃Si substituent is demonstrated especially in the enhanced stability of the p-trimethylsilyl-nitrobenzene radical anion.

Es ist bekannt,² dass R₃Si-Gruppen infolge ihres starken + I_{Si}-Effektes π-Molekülorbitale stark anheben können. R₃SiCH₂-Substituenten, in denen ein sp³-Kohlenstoffzentrum π-System und Silicium voneinander isoliert, sind daher starke Elektronendonatoren. Ist jedoch zwischen dem gestörten π-Molekülorbital und unbesetzten Silicium-Atomorbitalen (3d, 4p) eine endliche Überlappung möglich, so wird die induktive Anhebung je nach Energiedifferenz und Wechselwirkung zwischen den Orbitalen durch eine Si \leftarrow Cπ-Rückbindung weitgehend kompensiert (Grundzustand²) oder überkompensiert (angeregte Zustände,² Radikalionen³). Vergleichende Messungen an Akzeptor-substituierten Benzolen sollten klären, ob auch in π-Systemen mit elektronenabziehenden Gruppen Si \leftarrow Cπ-Rückbindungen möglich sind. Nitrobenzol-Derivate schienen hierzu besonders geeignet, da die intramolekularen Charge-Transfer-Banden ihrer Elektronenspektren durch Lage und Solvatochromie über die Donatorstärke von Substituenten Aufschluß geben,⁴ mit der asymmetrischen NO₂-Schwingung eine substituentenabhängige IR-Frequenz zur Verfügung steht,⁵ und die polarographische Reduktion zu Phenylhydroxylamin-Derivaten⁶ Aussagen über die Elektronenakzeptorstärke von Substituenten liefert.

Elektronenspektren

Die π-Elektronen-Zustände von Nitrobenzol lassen sich nach der von Longuet-Higgins und Murrell⁷ entwickelten “localized orbital”-Methode aus der Grundkonfiguration, 5 lokal angeregten sowie 2 Charge-Transfer-Konfigurationen durch Konfigurations-Wechselwirkung berechnen.⁸ Die Energien der lokal angeregten

Konfigurationen $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$, $^1E_{1u}^{s,as}$ und $LE(NO_2)$ können den 1L_b -, 1L_a - und $^1B_{a,b}$ -Banden des Benzols sowie der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von Nitromethan entnommen werden. Die CT-Konfigurationen entstehen durch Anregung von Elektronen der obersten besetzten Benzolorbitale in das antibindende, unbesetzte π -Molekülorbital der NO_2 -Gruppe; der Anregung aus dem symmetrischen Benzolorbital ψ_s entspricht die symmetrische CT-Konfiguration CT_s , derjenigen aus dem antisymmetrischen Orbital ψ_{as} die antisymmetrische CT-Konfiguration CT_{as} . Ihre Energien ergeben sich—in Analogie zu den intermolekularen CT-Zuständen von Donator-Akzeptor-Komplexen—aus der Ionisierungsenergie IE von Benzol und der Elektronenaffinität EA der Nitrogruppe unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung C zwischen dem resultierenden Benzolkation und der negativ geladenen NO_2 -Gruppe:⁸

$$E_{CTs, as} = IE - EA + C \quad (1)$$

Konfigurations-Wechselwirkung liefert für die Interpretation des Nitrobenzol-Elektronenspektrums das Zustandsschema der Abbildung 1.⁸ Der energieärmste

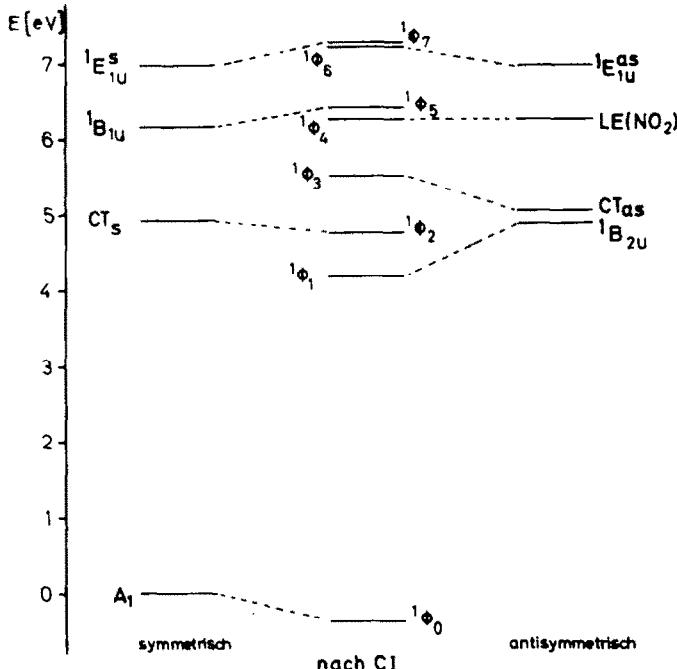


ABB. 1. Zustandsschema für Nitrobenzol nach dem "localized orbital"—Modell

Übergang $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_1$ ist demnach für die im Elektronenspektrum von Nitrobenzol nur als Schulter angedeutete Bande bei 34500 cm^{-1} verantwortlich; für die Beurteilung der Substituenteneffekte von p-Alkyl- und p-Silygruppen ist die intensivere Bande bei 40000 cm^{-1} ($^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$) wichtiger, da sie den Charakter eines intramolekularen CT-Übergangs besitzt—entsprechend einer etwa 70-prozentigen Beteiligung⁵ der symmetrischen CT-Konfiguration CT_s im angeregten Zustand $^1\Phi_2$. Das Donatororbital ist das symmetrische Orbital ψ_s der e_{1g} -Benzol-Molekülorbitale, das

durch *p*-Substituenten stark beeinflußt wird ($c_{s4}^{HMO} = 1/\sqrt{3}$). Die elektronenspektroskopischen Daten für diesen "CT-Übergang" der untersuchten Nitrobenzolderivate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und zeigen erwartungsgemäß eine starke Substituentenabhängigkeit. Die Elektronenspektren sind in Abb 2 wiedergegeben.

TABELLE 1. BANDENMAXIMA $\tilde{\nu}_m$ [cm⁻¹] UND MOLARE EXTINKTIONEN ε_m [1/MOL·CM]
DES ÜBERGANGS $^1\Phi_0 \leftarrow ^1\Phi_2$ VON *p*-SUBSTITUIEREN NITROBENZOLEN

Substituent X	$\tilde{\nu}_m/\varepsilon_m$	Lösungsmittel	
		n-Hexan	Methanol
H	39850/8500	38550/7500	
Si(CH ₃) ₃	38400/10500	37050/10650	
CH ₃	37900/9500	36450/9600	
CH ₂ C(CH ₃) ₃	37400/— ⁴	36050/— ⁴	
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	35300/10900	33550/10350	

Die beträchtlichen Unterschiede—so ist die "CT-Bande" der *p*-R₃SiCH₂-Verbindung gegenüber Nitrobenzol um 5000 cm⁻¹ langwellig verschoben—lassen sich mit Hilfe des "localized orbital"-Modells wie folgt interpretieren:

Zu dem Übergang $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$ können nach Abb. 1 nur Konfigurationen beitragen, die bezüglich der Symmetrieebene durch die CN-Bindung senkrecht zur Molekülebene symmetrisch sind. Von den acht zur Beschreibung aller π -Zustände erforderlichen Konfigurationen werden daher für eine Diskussion der "CT-Bande" nur die symmetrischen, d.h. die Grund-, die CT_s-sowie die lokal angeregten $^1B_{1u}$ - und $^1E_{1u}^*$ -Konfigurationen benötigt. Ausgangspunkt der Berechnung der π -Zustände $^1\Phi_0$ und $^1\Phi_2$ ist daher die folgende Wechselwirkungs-Matrix der symmetrischen Konfigurationen:

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_1 & 0 & a\beta_{CN} & 0 & 0 \\
 CT_s & a\beta_{CN} & E(CT_s) & b\beta_{CN} & -b\beta_{CN} \\
 ^1B_{1u} & 0 & b\beta_{CN} & E(^1B_{1u}) & 0 \\
 ^1E_{1u}^* & 0 & -b\beta_{CN} & 0 & E(^1E_{1u}^*) \\
 \hline
 \end{array} \quad (2)$$

Die einzelnen Matrixelemente ergeben sich wie folgt: Die Hauptdiagonalelemente entsprechen den Energien der lokal angeregten Konfigurationen sowie der CT-Konfiguration, bezogen auf die Energie 0 der Grundkonfiguration A_1 . Für $E(^1B_{1u})$ und $E(^1E_{1u}^*)$ werden jeweils die Anregungsenergien aus den *n*-Hexan-Elektronenspektren der zugehörigen Benzolderivate C₆H₅—X in eV eingesetzt. Die Energien $E(CT_s)$ der entsprechenden Nitrobenzol-Derivate O₂N—C₆H₄—X erhält man nach (1) aus folgenden Größen: der Ionisierungsenergie IE der Benzolderivate C₆H₅—X,⁹

X	H	Si(CH ₃) ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ Si(CH ₃) ₃
IE	9.24	8.72	8.41	7.96 eV

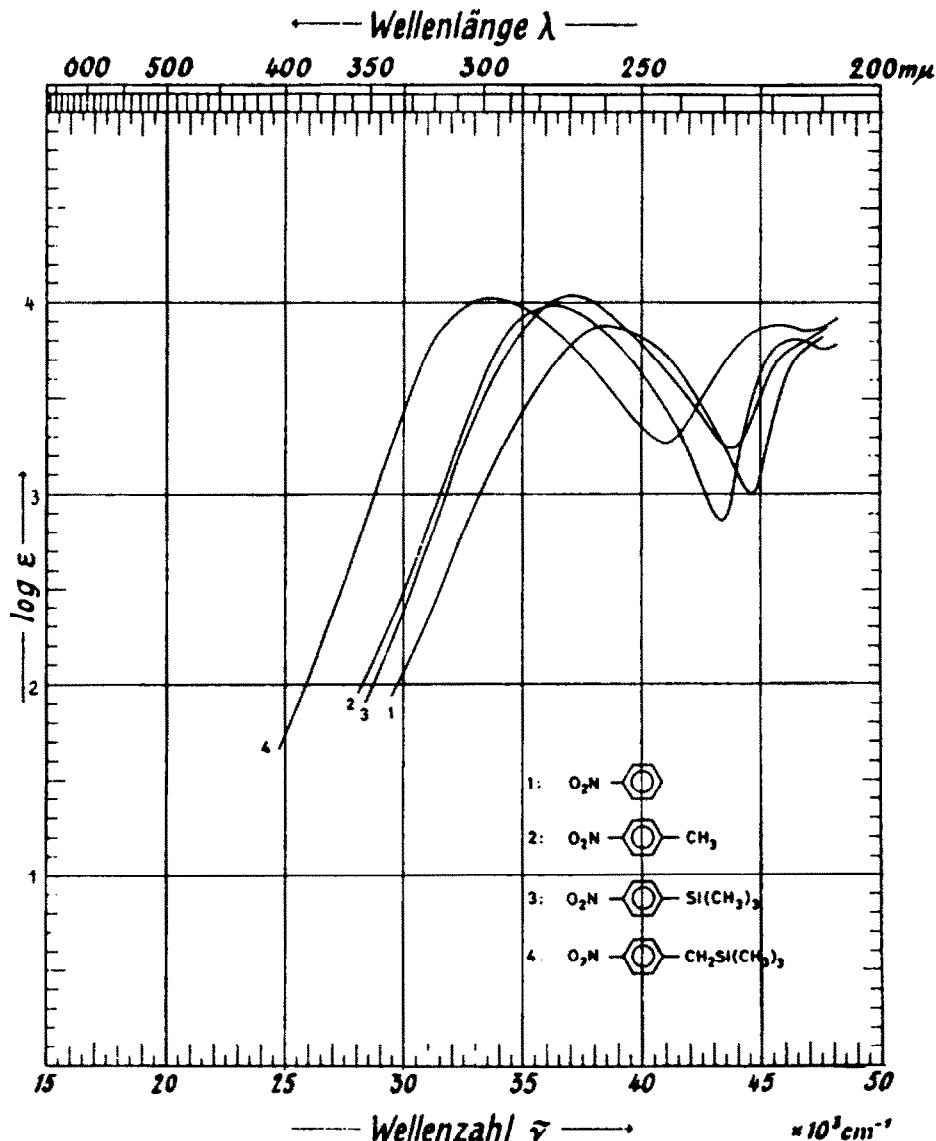


ABB. 2. Elektronenspektren p-Alkyl- und -Silyl-substituierter Nitrobenzole in Methanol.

der in ⁸ angegebenen Elektronenaffinität der NO₂-Gruppe ($EA = 0.40$ eV) und dem für alle Derivate näherungsweise identisch gesetzten Coulombterm C.⁸

Die Nichtdiagonalelemente, die zur Berechnung der Konfigurationswechselwirkung benötigt werden, sind Funktionen des als konstant angenommenen Resonanzintegrals $\beta_{CN} = -2.4$ eV.⁸ Die Parameter $a = 0.7009 \sqrt{2/3}$ und $b = 0.7009/\sqrt{6}$ ⁸ werden für alle Nitrobenzolderivate verwendet, da mögliche Änderungen durch die p-Substituenten in erster Näherung vernachlässigbar sind.

In Abb. 3 sind die nach (1) ermittelten Energien der Ausgangskonfigurationen für

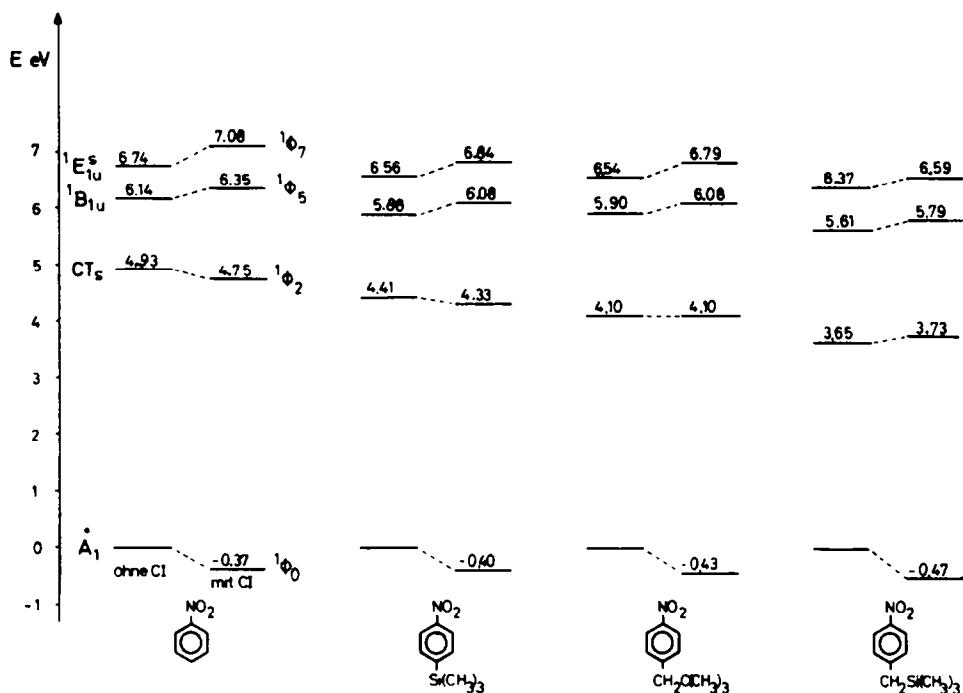


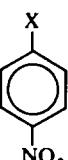
ABB. 3. Energien der symmetrischen π -Zustände p-substituierter Nitrobenzole ohne und mit Konfigurationswechselwirkung (Cl).

die Derivate $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ mit denjenigen von Nitrobenzol verglichen. Die Ergebnisse der CI-Rechnungen nach (2) sind ebenfalls in Abbildung 3 eingetragen.

Die Konfiguration A_1 wird durch Wechselwirkung mit CT_s abgesenkt. Die Stabilisierung des Grundzustands nimmt mit abnehmender Energie von CT_s zu. Sie ist deshalb bei der R_3SiCH_2 -Verbindung am grössten und nimmt zu Nitrobenzol hin ab. Eine experimentelle Stütze dieses Ergebnisses liefern die im Folgenden diskutierten asymmetrischen NO_2 -Schwingungen. Berechnete und experimentelle Anregungsenergien der intramolekularen CT -Übergänge stimmen in Anbetracht der verwendeten Näherungen vorzüglich überein (Tabelle 2).

Eine Zuordnung des angeregten Zustandes $^1\Phi_2$ als intramolekularem CT -Zustand wird dadurch bestätigt, dass die Substituenten-Reihenfolge $\text{H} < \text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ sinkender Anregungsenergien $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$ (Tab. 2) derjenigen sinkender Ionisierungsenergien der Benzol-Derivate $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$ entspricht: Da die Anregungsenergien $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$ vornehmlich von den Energien der CT_s -Konfigurationen abhängen und diese nach (1) vornehmlich von den Ionisierungsenergien bestimmt werden, lassen sich die Anregungsenergien mit den Energien der obersten besetzten Benzol-Molekülorbitale Ψ , korrelieren. Ein Vergleich der ν_m -Werte (Tab. 1) ergibt daher für die induktive Anhebung des Ψ -Molekülorbitals die Reihenfolge $\text{H} < \text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -entsprechend der zunehmenden langwelligen Verschiebung der CT -Bande durch den $p\text{-CH}_3$, $p\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $p\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Substituenten. Da $p\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ -Nitrobenzol kürzerwellig absorbiert als die Alkyl-

TABELLE 2. BERECHNETE UND EXPERIMENTELLE ANREGUNGSENERGIEN DES INTRAMOLEKULAREN *CT*-ÜBERGANGS $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$ VON NITROBENZOLEN $O_2N-C_6H_4-X$; WELLENFUNKTIONEN VON $^1\Phi_0$ UND $^1\Phi_2$.

X	$E(^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2)$			Wellenfunktionen
	ber.	eV	exp.	
H	5.12	4.94		$^1\Phi_0 = 0.9649(A_1) + 0.2600(CT_s) - 0.0274(B_{1u}) - 0.0251(E_{1u}^*)$ $^1\Phi_2 = 0.8314(CT_s) - 0.4107(B_{1u}) - 0.2869(E_{1u}^*) - 0.2403(A_1)$
	4.73	4.76		$^1\Phi_0 = 0.9593(A_1) + 0.2794(CT_s) - 0.0305(B_{1u}) - 0.0276(E_{1u}^*)$ $^1\Phi_2 = 0.8477(CT_s) - 0.3755(B_{1u}) - 0.2688(A_1) - 0.2610(E_{1u}^*)$
$CH_2C(CH_3)_3$	4.53	4.63		$^1\Phi_0 = 0.9534(A_1) + 0.2985(CT_s) - 0.0324(B_{1u}) - 0.0294(E_{1u}^*)$ $^1\Phi_2 = 0.8648(CT_s) - 0.3299(B_{1u}) - 0.2997(A_1) - 0.2434(E_{1u}^*)$
$CH_2Si(CH_3)_3$	4.20	4.36		$^1\Phi_0 = 0.9450(A_1) + 0.3234(CT_s) - 0.0365(B_{1u}) - 0.0325(E_{1u}^*)$ $^1\Phi_2 = 0.8649(CT_s) - 0.3185(A_1) - 0.3159(B_{1u}) - 0.2250(E_{1u}^*)$

Derivate, muss in der R_3Si -Verbindung mit α -ständigem Silicium die Elektronendonator-Funktion $+I_{Si}$ stark reduziert sein. Dies spricht für eine dem beträchtlichen $+I_{Si}$ -Effekt entgegenwirkende $Si \leftarrow C\pi$ -Akzeptorfunktion unbesetzter Silicium-Atomorbitale (3d, 4p).

In Tabelle 2 sind zusätzlich die aus der *CI*-Rechnung resultierenden und normierten Wellenfunktionen des Grundzustandes $^1\Phi_0$ sowie des angeregten Zustandes $^1\Phi_2$ angegeben. Die grossen Beträge der Koeffizienten von CT_s in den Wellenfunktionen der Zustände $^1\Phi_2$ kennzeichnen ebenfalls deren intramolekularen *CT*-Charakter. Es ist daher zu fordern, dass sich die intramolekularen *CT*-Anregungsenergien der Nitrobenzole $O_2N-C_6H_4-X$ mit den Energien der intermolekularen *CT*-Übergänge der TCNE-Komplexe der entsprechenden Benzolderivate C_6H_5-X korrelieren lassen: Für die Energie intermolekularer *CT*-Zustände ist eine Wechselwirkung der *CT*-Konfiguration mit lokal angeregten Konfigurationen von geringerer Bedeutung;¹⁰ die Wechselwirkung zwischen der *CT*-Konfiguration und der Grundkonfiguration A_1 sollte jedoch durch Substituenten X in beiden Fällen gleichsinnig beeinflusst werden. In der Tat stimmen—wie aus Tabelle 3 ersichtlich—die Bandenverschiebungen durch die Substituenten X für intra- und intermolekulare *CT*-Übergänge nicht nur bezüglich der Reihenfolge der Substituenten, sondern auch in der Größenordnung überein, und stützen somit weiterhin die Zuordnung und Interpretation der Elektronenspektren *p*-substituierter Nitrobenzole.

Bei *p*-substituierten Nitrobenzolen $O_2N-C_6H_4-X$ mit Substituenten X, die einen starken $+I$ -Effekt ausüben, macht sich die gegenüber dem Grundzustand erhöhte Polarität des angeregten Zustandes $^1\Phi_2$ in verstärkter Solvatochromie bemerkbar. Tabelle 4 enthält die beobachtete Verschiebung der Hauptbande ($^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$) in Methanol relativ zu *n*-Hexan.

Aus den Daten folgt wiederum die aussergewöhnliche Elektronendonator-Funktion von $(CH_3)_3SiCH_2$ -Gruppen. Die geringe Solvatochromie der R_3Si -Verbindung bestätigt dagegen die dem $+I$ -Effekt entgegengerichtete, die Polarität des angeregten Zustandes vermindende $Si \leftarrow C\pi$ -Rückbindung.

TABELLE 3. VERGLEICH DER VERSCHIEBUNGEN $\Delta\nu_m$ [cm⁻¹] DER LANGWELLIGEN CT-BANDEN VON C₆H₅—X/TCNE-KOMPLEXEN MIT DEN JENIGEN DER ABSORPTIONSBANDEN ($^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$) VON NITROBENZOL-DERIVATEN O₂N—C₆H₄—X.

X	$\Delta\nu_m^{\text{CT}}$ (TCNE)	$\Delta\nu_m$ ($^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$)
H	0	0
(CH ₃) ₃ Si	2450	1500
CH ₃	2850	2100
(CH ₃) ₃ CCH ₂	3250	2500
(CH ₃) ₃ SiCH ₂	5500	5000

TABELLE 4. SOLVATOCHROMIE DER HAUPTBANDEN ($^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$) p-SUBSTITUIERTER NITROBENZOLE O₂N—C₆H₄—X IN METHANOL RELATIV ZU N-HEXAN.

X	H	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ CCH ₂	CH ₃	(CH ₃) ₃ SiCH ₂
$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	1300	1350	1350	1450	1750

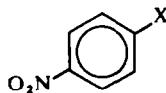
NO₂-Valenzschwingungsfrequenzen

Im Gegensatz zur symmetrischen Schwingung $\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$, die durch Kopplung mit der C-N-Schwingung beeinflusst wird, ist die asymmetrische Schwingung $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$ p-substituierter Nitrobenzole mit substituentenspezifischen Parametern wie den Hammett-Konstanten korrelierbar.⁵ In Tabelle 5 sind für p-Silyl- und p-Alkyl-nitrobenzole die Wellenzahlen von $\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$ und $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$ angegeben:

TABELLE 5. SYMMETRISCHE UND ASYMMETRISCHE NO₂-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN [cm⁻¹] p-SUBSTITUIERTER NITROBENZOLE O₂N—C₆H₄—X.

X	H	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ SiCH ₂
$\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$	1348	1352	1347	1342
$\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$	1527	1520	1517	1515

Während die Werte für $\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$ erwartungsgemäss keine eindeutige Beziehung zu Substituenteneffekten erkennen lassen, entspricht die Reihenfolge der Substituenten X abnehmender Schwingungsfrequenzen von $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$ der Reihenfolge zunehmender Elektronendonator-Funktion von X und damit auch zunehmender bathochromer Verschiebung der Elektronenübergangs $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$. Dieser Befund lässt sich anhand des Zustandsschemas (Abb. 3) deuten: Zunehmende Donatorstärke von X erniedrigt die Energie der Konfiguration CT_s und erhöht damit deren Anteil am Grundzustand. In der CT-Konfiguration werden jedoch durch Besetzung des antibindenden NO₂-Molekülorbitals die NO-Bindungen geschwächt. Mithilfe der Wellenfunktionen (Tab. 2) berechnet man die Beiträge (4) zum Grundzustand: Mit diesen Beiträgen ist die Reihenfolge abnehmender Valenzschwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$ aus Tabelle 5 in Einklang, da $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$ im wesentlichen von der N-O-Bindungsordnung bestimmt wird.¹³ Auch die Beziehung zu den Elektronenspektren

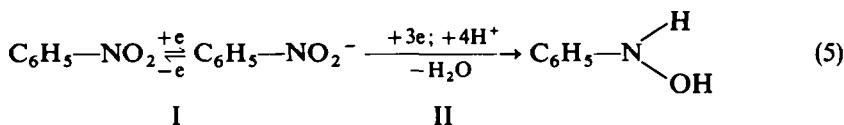


X	H	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	(4)
c _{CT.} ²	6.76	7.81	8.91	10.46%	

wird so verständlich: Die verstärkte Beteiligung der CT_1 -Konfiguration im Grundzustand beruht auf deren Absenkung, wodurch sich zugleich die Energie des angeregten Zustandes $^1\Phi_2$ verringert. Die geringere langwellige Verschiebung von $\nu_{as}(NO_2)$ durch den (CH₃)₃Si-Substituenten stützt die elektronenspektroskopischen Befunde: Offensichtlich wird der erwartete $+I_{Si}$ -Effekt durch eine Si \leftarrow C π -Wechselwirkung reduziert.

Halbstufen-Reduktionspotentiale

Die polarographische Reduktion von Nitrobenzol verläuft in Lösungen geringer Protonenkonzentration in zwei Stufen und führt zu Phenylhydroxylamin:^{6, 14-16}



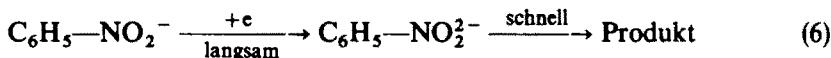
Stufe I ist—wie ESR-Untersuchungen von Geske und Makt⁶ beweisen—eine reversible Einelektronen-Einlagerung zum Radikal anion, Stufe II liefert unter Aufnahme von 3 Elektronen und 2 Protonen Phenylhydroxylamin. Für die nachstehend beschriebenen Messungen wurde als Lösungsmittel Dimethylformamid gewählt, das im Gegensatz zu Acetonitril⁶ eine exaktere Messung der Stufe II bei -1.70 V gegen Quecksilber ermöglicht und zugleich störende Überströme verhindert. Die bei 25° erhaltenen Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red}}$ beider Reduktionsstufen sind in Tabelle 6 zusammengestellt:

TABELLE 6. HALBSTUFEN-REDUKTIONSPOTENTIALE $E_{1/2}^{\text{Red}}$ [V]
 p -SUBSTITUIERTER NITROBENZOLE $O_2N-C_6H_4-X$ BEI 25°
 GEGEN HG.

X	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ [V]	
	Stufe I	Stufe II
H	-0.58 ₃	-1.69 ₃
(CH ₃) ₃ Si	-0.55 ₃	-1.58
CH ₃	-0.63 ₃	-1.75
(CH ₃) ₃ SiCH ₂	-0.68	-1.88 ₃

Bei allen Derivaten wird in Stufe I reversibel das Radikal anion gebildet, wie Wechselstrompolarogramme und logarithmische Analysen der Gleichstrompolarogramme¹⁷ beweisen. Das Verhältnis der Diffusionsströme der 2. und 1. Stufe $i_d^{\text{II}}/i_d^{\text{I}}$ beträgt übereinstimmend ca. 2.0, entspricht dem in Acetonitril gemessenen⁶ und belegt einen analogen Reduktionsverlauf bei allen untersuchten Verbindungen. Die Messwerte für Stufe I lassen sich wegen der Reversibilität der Elektronenreaktion wie folgt interpretieren: $+I$ -Substituenten (CH₃, CH₂Si(CH₃)₃) heben das im

Radikal anion einfach besetzte tiefste antibindende Molekül orbital von Nitrobenzol an und führen daher zu negativeren Potentialen $E_{1/2}^{\text{Red}}$. *p*-Trimethylsilyl-nitrobenzol ist trotz der induktiven Effekte $+I_{\text{Si}} > +I_{\text{C}}$ leichter reduzierbar als Nitrobenzol; der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituent senkt also in einem Einelektronen-MO-Schema das tiefste antibindende Molekül orbital von Nitrobenzol, ab. Die $\text{Si} \leftarrow \text{C}\pi$ -Bindung zwischen Si-Akzeptororbitalen und dem aromatischen π -System übertrifft im Radikal anion von *p*-Silyl-nitrobenzol in ihrer elektronischen Wirkung den entgegengesetzten induktiven Effekt, der im Grund- und "CT"-Zustand noch überwiegt: In einem qualitativen MO-Schema wird die Anregungsenergie des CT-Übergangs $^1\Phi_0 \rightarrow ^1\Phi_2$ im wesentlichen von der Lage des höchsten besetzten Molekül orbitals, das Halbstufen-Reduktionspotential dagegen von der des untersten unbesetzten Molekül orbitals bestimmt. Die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den π -Molekül orbitalen und den energiereichen unbesetzten Silicium-Atomorbitalen, die von ihrer Energiedifferenz abhängig ist, erklärt die gegensätzlichen Gesamteffekte von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituenten auf CT-Anregungsenergien und Reduktionspotentiale. Die Stufe II der polarographischen Reduktion wird analog beeinflusst, die Substituenteneffekte nehmen jedoch auf das Zwei—bis Dreifache zu: So beträgt die Differenz zwischen dem Silyl—und dem Silylmethyl-Derivat 0.3 V. Diese grossen Unterschiede werden verständlich, wenn man den folgenden, von Hollek und Kastening¹⁶ diskutierten Mechanismus der Reduktion des in Stufe I reversibel gebildeten Radikal anions zugrundelegt:



Geschwindigkeitsbestimmend wäre demnach die Bildung des Nitrobenzol-Dianions. Da die Reduktion insgesamt irreversibel ist, ist das Halbstufen-Reduktionspotential eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten. Dies ist die Grundlage der "polarographischen Hammett-Beziehung"¹⁷ $E_{1/2}^{\text{Red}} = E_{1/2}^{\circ} + \rho\sigma$. Die gemessenen Halbstufen-Reduktionspotentiale (Tab. 6) geben daher trotz der Irreversibilität über Substituenteneffekte Auskunft. Die Geschwindigkeit der Bildung des Dianions nach (6) sollte durch Elektronenakzeptoren erhöht, durch $+I$ -Substituenten dagegen erniedrigt werden. Das positivere Halbstufen-Reduktionspotential der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindung belegt wiederum eine starke $\text{Si} \leftarrow \text{C}\pi$ -Rückbindung in unbesetzte Atomorbitale des unmittelbar an das π -System gebundenen Siliciums. Eine Trennung vom Nitrobenzol- π -System durch eine CH_2 -Gruppe verhindert demgegenüber eine stabilisierende Delokalisierung der negativen Ladung auf das Silicium; der $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ -Substituent übt daher lediglich einen relativ zu Alkylgruppen erhöhten, den Reduktionsschritt (6) erschwerenden $+I$ -Effekt aus.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Elektronenspektren wurden mit einem Spektrometer CARY N 14 in Merck Uvasol n-Hexan oder Methanol aufgenommen; für den Vakuum-UV-Bereich stand ein Zweistrahl-Spektrograph McPherson 225 mit einer Hinteregger-Wasserstofflampe zur Verfügung. IR-Spektren wurden kapillar mit einem Perkin-Elmer 21 Spektrographen registriert. Halbstufen-Reduktionspotentiale konnten mit einem

Metrohm-Polarecord E 261 R bestimmt werden. Die Messungen erfolgten in 0.1 m Lösungen von Tetrabutylammoniumjodid in Dimethylformamid (FISHER, spektralrein) bei 25° gegen Quecksilber.

p-Trimethylsilyl-nitrobenzol wurde nach¹⁸ durch vorsichtiges Eintropfen einer Mischung von Essigsäureanhydrid/rauchender Salpetersäure in eine Lösung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol in Essigsäureanhydrid dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation ($C_9H_{13}NO_2Si$ (195.3) Ber: C, 55.35; H, 6.71; N, 7.17. Gef: C, 55.44; H, 6.80; N, 7.14%), Schmp. 36–37°.

p-(Trimethylsilylmethyl)nitrobenzol ist nach Benkeser und Brunfield¹⁹ durch Nitrierung von Benzyltrimethylsilan mit $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ in Essigsäureanhydrid erhältlich. Das anfallende *o/p*-Isomerengemisch wurde fraktioniert destilliert, und aus der Fraktion mit dem Siedepunkt 149–150°/12 mm gaschromatographisch in einem Varian Gaschromatographen A 700 mit einer 6 m Siliconsäule SE 30 das reine *p*-Isomere gewonnen ($C_{10}H_{15}NO_2Si$ (209.3) Ber: C, 57.49; H, 6.95; N, 6.69. Gef: C, 57.38; H, 7.22; N, 6.53%). Darstellung und analytische Daten der Benzolderivate C_6H_5-X sind in¹¹ beschrieben.

LITERATUR

- ¹ 18. Mitt. H. Alt, E. Franke und H. Bock, *Angew. Chem.* **81**, 538 (1969), *Internat. Edit.* **8**, 525 (1969).
- ² Vgl. z.B. H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, *J. Am. chem. Soc.* **92**, 355 (1969); *J. Chem. Soc. B* 1158 (1968); *Chem. Ber.* **101**, 2815 (1968); *Angew. Chem.* **80**, 906 (1968); *Internat. Edit.* **7**, 885 (1969); **79**, 934 (1967), *Internat. Edit.* **6**, 943 (1967).
- ³ H. Alt, H. Bock, F. Gerson und J. Heinzer, *Angew. Chem.* **79**, 933 (1967), *Internat. Edit.* **6**, 941 (1967); F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, *Helv. Chim. Acta* **51**, 707 (1968).
- ⁴ Vgl. z. B. J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules* S. 234. Wiley, N.Y. (1963) und H. H. Jaffe und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* S. 262. Wiley, N.Y. (1962).
- ⁵ R. D. Kross und V. A. Fassel, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4225 (1956); B. Franck, H. Hörmann und S. Scheibe, *Chem. Ber.* **90**, 330 (1957).
- ⁶ D. H. Geske und A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2671 (1960).
- ⁷ H. C. Longuet-Higgins und J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 601 (1955); vgl. auch 4.
- ⁸ S. Nagakura, M. Kojima und Y. Maruyama, *J. Mol. Spectroscopy* **13**, 174 (1964).
- ⁹ H. Bock, H. Seidl und M. Fochler, *Chem. Ber.* **101**, 2815 (1968).
- ¹⁰ M. Chowdhury und L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2777 (1964).
- ¹¹ H. Bock und H. Alt, *Ibid.* **92**, im Druck (1969).
- ¹² J. Tanaka, *Nippon Kagaku Zasshi* **79**, 1373 (1958).
- ¹³ J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6341 (1955).
- ¹⁴ D. H. Geske, J. L. Lagle, M. A. Bembeneck und A. L. Baleh, *Ibid.* **86**, 987 (1964).
- ¹⁵ L. Hollek und D. Becker, *J. Electroanalyt. Chem.* **4**, 321 (1962).
- ¹⁶ L. Hollek und B. Kastening, *Rev. Polarogr. Kyoto* **11**, 129 (1963).
- ¹⁷ J. Heyrovsky und J. Kuta, *Principles of Polarography*. Academic Press, N.Y. (1966).
- ¹⁸ C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* 493 (1957).
- ¹⁹ R. A. Benkeser und P. E. Brunfield, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4770 (1951).