

HUBERT SCHMIDBAUR

NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Trimethylsilanol

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 19. Oktober 1963)

Die Protonenresonanzspektren des reinen Trimethylsilanols und seiner Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff wurden aufgenommen und die in Abhängigkeit von der Konzentration erhaltenen Verschiebungen der Signale gemessen. Beim Vergleich mit entsprechenden Messungen an tert.-Butylalkohol zeigt sich der gegenüber dem Carbinol deutlich erhöhte saure Charakter des Silanols und dessen größere Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. — Das Problem der Existenz des bisher unbekanntenen Trimethylgermanols wird in Hinsicht auf die Mittelstellung dieser Verbindung zwischen dem wasserstoffbrückenbildenden Trimethylsilanol und dem oxoniumbrückenbildenden Trimethylstannol diskutiert.

Die besonderen Eigenschaften des Trimethylsilanols im Vergleich mit analogen Alkoholen und Trimethylhydroxyverbindungen anderer Elemente der vierten Hauptgruppe haben seit der Entdeckung¹⁾ dieser Verbindung zu zahlreichen physikalisch-chemischen Untersuchungen angeregt²⁻¹⁰⁾. Vor allem IR- und Raman-Messungen haben dabei den überraschend stark ausgeprägten aciden Charakter des Hydroxywasserstoffatoms sowie seine Tendenz zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen aufgezeigt⁵⁻⁹⁾ und damit die schon älteren diesbezüglichen chemischen Befunde bestätigt¹⁻⁴⁾. Auch NMR-Messungen an Trimethylsilanol, aus denen solche Bindungsverhältnisse besonders deutlich feststellbar sein sollten, werden in der Literatur kurz erwähnt¹⁰⁾, jedoch beschränken sich diese Angaben auf die Aussage, daß das OH-Proton des Trimethylsilanols entgegen den Erwartungen weniger abgeschirmt ist als das des tert.-Butylalkohols. Da indes nicht ersichtlich war, unter welchen experimentellen Bedingungen diese Beziehung festgestellt worden war und da gerade die Signale von OH-Gruppen stark von der Konzentration, der Temperatur und der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängen, haben wir die NMR-Spektren beider Substanzen aufgenommen und in Abhängigkeit von der Konzentration (bei

1) R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 [1944].

2) L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 [1946].

3) W. T. GRUBB und R. C. OSTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2230 [1953].

4) W. S. TATLOCK und E. G. ROCHOW, J. org. Chemistry **17**, 1555 [1952].

5) M. J. BATUEV, M. F. SHOSTAKOVSKIJ, V. I. BELYAEV, A. D. MATVEEVA und E. V. DUBROVA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **95**, 531 [1954]; C. A. **49**, 6089 [1955].

6) R. WEST und R. H. BANEY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6145 [1959].

7) H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 113 [1958].

8) K. LICHT und H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 190, 239, 252 [1963].

9) C. G. BARRACLOUGH, D. C. BRADLEY, J. LEWIS und J. H. THOMAS, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2601.

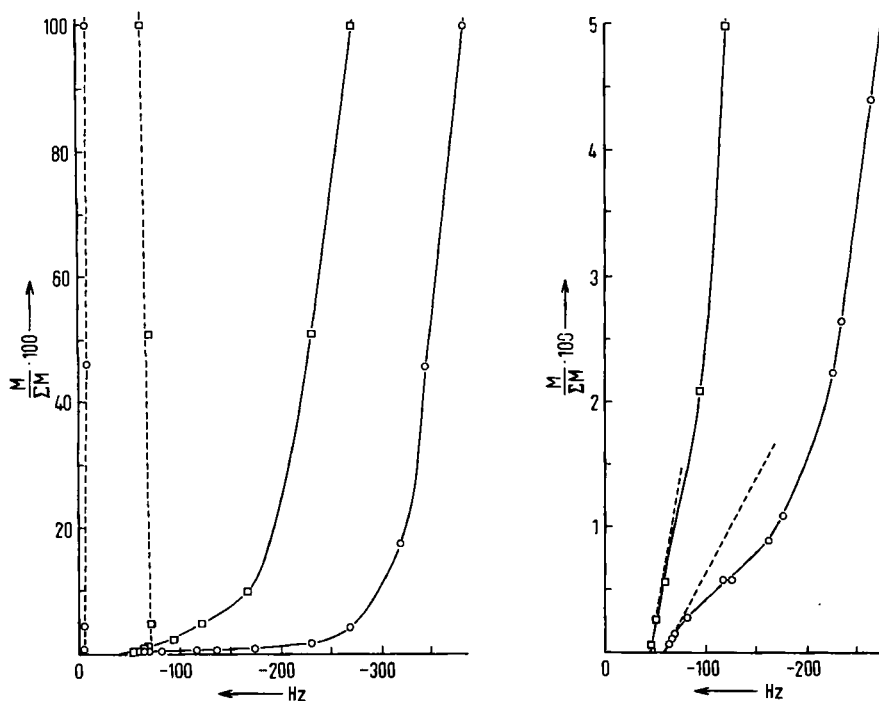
10) L. ALLRED, E. G. ROCHOW und F. G. A. STONE, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 416 [1956].

gleicher Temperatur und im gleichen Lösungsmittel) vermessen. Die bisher nicht berücksichtigten Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ und $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ wurden bestimmt und in der Diskussion der Ergebnisse mit verwendet.

ERGEBNISSE

In Abbild. 1 sind die Ergebnisse unserer Messungen am Trimethylsilanol graphisch dargestellt. Die chemischen Verschiebungen der OH- und CH_3 -Protonen wurden in Abhängigkeit von der Konzentration des Silanols in reinem Tetrachlorkohlenstoff, gemessen gegen Tetramethylsilan als inneren Standard bei 28° , aufgetragen. Zum Vergleich wird diesem Ergebnis eine zweite Meßreihe mit entsprechenden Werten des tert.-Butylalkohols gegenübergestellt (Abbild. 1). Letztere stimmen nach der nötigen Umrechnung in guter Näherung mit unvollständigen Angaben in der Literatur überein¹¹⁾. In Tab. 1 sind die zugehörigen Zahlenwerte zusammengestellt, während Tab. 2 die den Spektren entnommenen Kopplungskonstanten der Verbindungen und einiger wichtiger Vergleichssubstanzen enthält.

Demnach ergibt sich nach Tab. 1 für die Lösungsmittelverschiebung der OH-Protonen des Silanols ein Wert Δ , der weit über dem am tert.-Butylalkohol gemessenen



Abbild. 1 und 2. Chemische Verschiebung der Signale der OH- (—) und CH_3 -Protonen (---) des Trimethylsilanols (o) und tert.-Butylalkohols (□) in Abhängigkeit von der Konzentration (Ordinate: Molenbruch; Abszisse: Chemische Verschiebung in Hz bei 60 MHz; CCl_4 als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als innerer Standard, $t = 28^\circ$)

¹¹⁾ J. C. DAVIS, K. S. PITZER und C. N. R. RAO, *J. physic. Chem.* **64**, 1744 [1960].

liegt, wobei sowohl die Werte der chemischen Verschiebung bei (extrapolierter) unendlicher Verdünnung δ_2 als auch die der reinen Substanz δ_1 jeweils größer sind als die der entsprechenden Grenzwerte des Carbinols. (In der Tabelle geben negative Vorzeichen die Lage bei niedrigeren Feldstärken, bezogen auf den Standard, an.) Die CH_3 -Protonen weisen dagegen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel nur geringe Verschiebungsdifferenzen auf. Ihre Absolutwerte der chemischen Verschiebung sind allerdings wesentlich verschieden und entsprechen den Verhältnissen beim Übergang vom Neopentan zum Tetramethylsilan¹²⁾. Während dabei vor allem die größere Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber der des Siliciums zum Ausdruck kommt, überlagert von dem Effekt wichtiger Umhybridisierungsvorgänge¹²⁾, müssen zur Erklärung der Verhältnisse bei den Signalen der OH-Gruppen in erster Linie die intermolekularen Beziehungen bei Silanolen und Carbinolen herangezogen werden¹³⁾.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Protonensignale von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, gemessen an den reinen Flüssigkeiten (δ_1) und in unendlicher Verdünnung (δ_2). Δ repräsentiert die totale Lösungsmittelverschiebung, α den Grenzwinkel der Kurven in den Abbild. 1 und 2 bei unendlicher Verdünnung (alle Daten in Hz bei 60 MHz, $t = 28^\circ$, CCl_4 als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard)

Verbindung	δ_1 (100%)		δ_2 (0%)		Δ (100-0%)		$\text{tg}\alpha(0\%)^*)$
	OH	CH_3	OH	CH_3	OH	CH_3	
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	-270	-62	-42	-73	228	11	-0.047
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	-384	-7.5	-56	-6.0	328	1.5	-0.015

*) [Molenbruch/Hz].

Tab. 2. Kopplungskonstanten J der NMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ sowie von einigen Vergleichssubstanzen (alle Daten in Hz)

Verbindung	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	$J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	125	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	119	7.02
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	118.5	6.78
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	118.0	6.86
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2]_2$	118.5	7.05

DISKUSSION

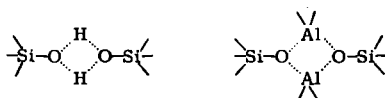
Die starke Konzentrationsabhängigkeit von Protonensignalen bei Hydroxyverbindungen ist, ebenso wie die OH-Bandenverschiebung in ihren IR-Spektren, eine direkte Folge von Wasserstoffbrückenbindungen¹³⁾. Dementsprechend ist die Größe solcher Verschiebungen gleichzeitig ein Maß für die Stärke solcher H-Brücken in den jeweiligen Verbindungen. Tab. 1 zeigt, daß Trimethylsilanol gegenüber tert.-Butylalkohol der weitaus stärkere Wasserstoffbrückenbildner ist. Die Ergebnisse bestätigen weiterhin die auch auf anderen Wegen bewiesene Tatsache, daß die Siliciumverbindung gegenüber dem Carbinol die stärkere Säure ist²⁻¹⁰⁾, also allgemein beweglichere Hydroxywasserstoffatome aufweist.

¹²⁾ N. MÜLLER und D. E. PRITCHARD, J. chem. Physics **31**, 76, 1471 [1959].

¹³⁾ J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance“, 1. Aufl., S. 400, McGraw Hill, New York 1959.

Die gesteigerte Acidität des Silanols steht im Widerspruch zu herkömmlichen Elektronegativitätsbetrachtungen¹⁰⁾, da nach letzteren der Alkohol die stärkere Säure sein müßte. Diese Überlegung führte zu dem Schluß, daß die freien Elektronenpaare des Silanolsauerstoffatoms in bekannter Weise zur Ausbildung von d_{π} - p_{π} -Bindungsanteilen herangezogen werden, wie das auch für Siloxane, Silazane und andere Derivate des Siliciums postuliert wird^{10,14)}. Solche Umhybridisierungsvorgänge bewirken nicht nur eine geringere magnetische Abschirmung der Hydroxyprotonen, sondern verhelfen diesen Wasserstoffkernen auch (durch Stabilisierung des Silanolatanions und Schwächung der O—H-Bindung) zu größerer Beweglichkeit. Die vorliegenden Meßwerte zeigen aber, daß dem Silanolsauerstoff trotzdem noch gute Donatoreigenschaften zukommen⁶⁾. Unsere Untersuchungen über die Struktur von Silanolaten und Alumosiloxanen, in denen Siloxansauerstoffe sogar als drei- und mehrbindige Liganden wirken, geben weitere Beispiele für die Richtigkeit dieser Annahme^{14,15)}.

Der Absolutwert der chemischen Verschiebung der Methylprotonen des Silanols bei hoher Verdünnung und die zugehörigen Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ und $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden Daten des Hexamethyldisiloxans und schließen die Möglichkeit aus, daß es sich in diesen Verbindungen prinzipiell um verschiedene Typen von Si—O-Bindungen handelt, jedoch ist beim Silanol die zu erwartende geringfügige Schwächung derselben deutlich erkennbar (kleinere Werte für δ , größere für J). Letztere muß, neben der energetisch begründeten hohen Bildungstendenz der Siloxane, für die große Kondensationsbereitschaft des Silanols mit verantwortlich gemacht werden. Die gefundenen Kopplungskonstanten stimmen interessanterweise recht gut mit den an Methylalumosiloxanen gemessenen^{14,15)} überein und kennzeichnen die Analogie der jeweiligen „verbrückten“ Strukturen:



Eine Spin-Spin-Wechselwirkung $^1\text{H}-\text{O}-^{29}\text{Si}$ wurde beim Trimethylsilanol erwartungsgemäß nicht beobachtet.

Die graphische Darstellung unserer Meßergebnisse im Bereich kleiner Konzentrationen unter Verwendung eines größeren Maßstabs, wie sie in Abbild. 2 ausgeführt ist, zeigt zwar einen prinzipiell analogen Verlauf der Kurven für $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$, die Tangente an die Kurve im letzten Meßpunkt, die eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung zum Ziele hat, schließt jedoch in beiden Fällen verschiedene Neigungswinkel ein, deren Steigungen in Tab. 1 mit aufgeführt sind. Nach Berechnungen anderer Autoren¹¹⁾ besteht ein direkter Zusammenhang zwischen diesem Grenzwinkel und der Gleichgewichtskonstanten des H-Brücken-Gleich-

14) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1069 [1962]; Angew. Chem. **74**, 328 [1962].

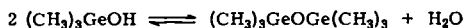
15) H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **96**, 2696 [1963]; J. Organometal. Chem. **1**, 28 [1963] und Chem. Ber. **96**, 2696 [1963].

gewichts, so daß in unserem Fall auch aus diesem Parameter auf besonders starke Silanolassoziation geschlossen werden kann, die selbst bei unendlicher Verdünnung noch überraschend groß ist^{3,5,6,8}).

ZUM PROBLEM DES TRIMETHYLGERMANOLS

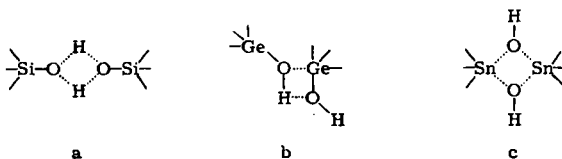
Die am Trimethylsilanol erhaltenen Ergebnisse würden nun einen Vergleich mit der analogen Germaniumverbindung besonders interessant erscheinen lassen. Bisher ist jedoch die Reindarstellung des entsprechenden Trimethylgermanols trotz intensiver Bemühungen, vor allem auch in den hiesigen Laboratorien^{16,17}), nicht gelungen.

Als Grund für diese Mißerfolge wird die große Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts



herangezogen werden müssen. Die geringen Aktivierungsenergien der Reaktionen resultieren einerseits aus der Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen, welche die (im Vergleich zu der Si—O-Bindung) ohnehin nicht so stabile Ge—O-Bindung weiter schwächen müssen, und andererseits aus der gegenüber dem Si-Atom erhöhten Bereitschaft des Germaniumatoms, beim nucleophilen Angriff eines Germanolsauerstoffatoms eine höhere Koordinationszahl zu erreichen. Das Zusammenspiel beider Effekte laut Skizze b läßt die bevorzugte Germoxan-Bildung leicht verständlich erscheinen.

Die prinzipielle Richtigkeit dieser Annahme wird bestärkt durch die Strukturverhältnisse beim Trimethylstannol, die gewissermaßen bereits ein anderes Extrem erreicht haben, während die Germaniumverbindung eine ungünstige Mittelstellung zwischen Silanol und Stannol einnehmen muß. Eingehende Untersuchungen, vor allem von H. KRIEGSMANN und Mitarbb.¹⁸), zeigten nämlich, daß beim Trimethylstannol die Tendenz zur Ausbildung eines dimeren Komplexes mit Koordinationszahl 5 am Zinn jene zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen weit überwiegt, so daß letztere praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt. Dieser Komplex (Skizze c) ist sogar so stabil, daß die Distannoxanbildung erzwungen werden muß, ohne daß dabei die intermediäre Wasserstoffbrückenbildung eine Hilfestellung leisten kann.



Die in diesen Bildern symbolisierten Strukturverhältnisse sollen nicht beinhalten, daß die einzelnen Verbindungen tatsächlich in solchen Dimeren vorliegen. Nach den Ergebnissen aller bisher angestellten Untersuchungen werden auch höhere Assoziate

¹⁶) M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 [1961].

¹⁷) I. RUIDISCH, unveröffentlichte Versuche.

¹⁸) Z. anorg. allg. Chem. 315, 283 [1962].

gebildet. Es soll aber darin zum Ausdruck kommen, daß bei der Siliciumverbindung die intermolekularen Beziehungen vorwiegend durch Wasserstoffbrücken, bei der Zinnverbindung jedoch durch Oxoniumbrücken geregelt werden. Die etwa gleichgroße Tendenz zu beiden Bindungsprinzipien läßt dann die Labilität der Germaniumverbindung recht plausibel erscheinen¹⁹⁾.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT bin ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethylsilanol wurde nach der Methode von L. H. SOMMER und Mitarbb.²⁾ frisch hergestellt und IR- sowie NMR-spektroskopisch auf seine Reinheit, vor allem auf Abwesenheit von Hexamethyldisiloxan, untersucht. Käuflicher tert.-Butylalkohol wurde mehrfach fraktioniert kristallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen Substanzen wurden rein oder, in der gewünschten Konzentration gelöst, in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Tetramethylsilan als innerem Standard vermessen. Die Werte der chemischen Verschiebung und die $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ -Konstanten wurden bei normaler Auflösung des verwendeten Varian-A-60-Spektrometers bestimmt (Fehlergrenze ± 1 Hz). Die kleinen Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ wurden bei höchster Auflösung (Fehlergrenze ± 0.1 Hz) jeweils mehrfach reproduziert. Die Versuchstemperatur entsprach der im Spektrometer herrschenden Meßkammertemperatur, bei der die Proberöhrchen bei raschem Arbeiten nicht über ca. 28° erwärmt werden. Diese Temperatur ist für alle Messungen als befriedigend konstant anzunehmen.

¹⁹⁾ Auch Trimethylsilanol ist in Bezug auf die Kondensationsprodukte Hexamethyldisiloxan und Wasser nur metastabil, jedoch bedarf die Kondensationsreaktion der Säurekatalyse zur Durchstoßung des Aktivierungsberges.