

HANS ALBERT BRUNE

Protonenresonanz-spektroskopische Untersuchungen an Organosilicium-Verbindungen, II¹⁾

Spin-Spin-Kopplungen der Protonen mit den Isotopen ¹³C und ²⁹Si in den Verbindungen Cl_n(CH₃)_{3-n}Si-O-R

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 11. Mai 1964)

Die Kopplungskonstanten der Spin-Spin-Kopplungen zwischen Protonen und den magnetisch aktiven Isotopen ¹³C und ²⁹Si in den Verbindungen Cl_n(CH₃)_{3-n}Si-O-R wurden vermessen. Es wird untersucht, wie weit sich diese Meßwerte zu Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Organosilicium-Verbindungen verwenden lassen.

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ konnte die Existenz von (p→d)_π-Bindungsanteilen zwischen Sauerstoff bzw. Chlor und Silicium nachgewiesen werden. Damit entstand die Frage, wie sich die Ausbildung dieser zusätzlichen Bindungen auf die gesamten Bindungsverhältnisse am Silicium auswirkt. Die Messung der Kopplungskonstanten schien ein geeignetes Verfahren für die Untersuchung dieser Problemstellung zu bieten. Hierüber wird im folgenden berichtet.

A. *J*(¹³C-H) und *J*(²⁹Si-C-H) der Si-Methylgruppen

Die Protonensignale der an Silicium gebundenen Methylgruppen sind stets von zwei Satellitenpaaren begleitet — jedes nahezu beiderseits symmetrisch zum Hauptsignal angeordnet. Sie haben ihre Ursache in der Kopplung zwischen den Protonen und den magnetisch aktiven Isotopen ¹³C (*I* = 1/2; natürliche Häufigkeit 1.1%) bzw. ²⁹Si (*I* = 1/2; natürliche Häufigkeit 4.7%). Die Kopplungskonstanten *J*(¹³C-H) und *J*(²⁹Si-C-H) zeigen eine regelmäßige Abhängigkeit von der Zahl und Art der Substituenten am Silicium. Auf diese Zusammenhänge hat erstmals H. SCHMIDBAUR²⁾ hingewiesen.

In den Tab. 1 und 2 sind diese Kopplungskonstanten*) für die untersuchten Verbindungen Cl_n(CH₃)_{3-n}Si-O-R wiedergegeben.

Die beobachteten Kopplungskonstanten liegen für analoge Verbindungen innerhalb sehr enger Grenzen; sie steigen mit der Zahl der zur Ausbildung von (p→d)_π-Bindungen befähigten Substituenten am Silicium an. Auf die auch hier beobachteten gleichsinnigen Änderungen von *J*(¹³C-H) und *J*(²⁹Si-C-H) wies bereits SCHMIDBAUR²⁾ hin. Diese Regelmäßigkeiten können durch eine Kombination der Theorie der Spin-

*) Alle Kopplungskonstanten in Hz.

¹⁾ I. Mitteil.: H. A. BRUNE, Chem. Ber. 97, 2829 [1964], vorstehend.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 [1963].

Tab. 1. Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ der Protonen der *Si*-Methylgruppen in den Verbindungen
 $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ [CH ₂] ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
(CH ₃) ₃ Si-O-R	117.8	118.0	117.9	118.0	118.0	118.0	117.9
Cl(CH ₃) ₂ Si-O-R	120.6	120.6	120.7	120.5	121.0	120.6	120.4
Cl ₂ (CH ₃)Si-O-R	123.6	123.7	123.8	124.0	124.0	123.6	123.6
(CH ₃) ₃ C-O-R	124.7	124.9					

 Tab. 2. Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ der Protonen der *Si*-Methylgruppen in den Verbindungen
 $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ [CH ₂] ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
(CH ₃) ₃ Si-O-R	6.3	6.3	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3
Cl(CH ₃) ₂ Si-O-R	7.1	7.6	7.1	7.3	7.1	7.2	7.2
Cl ₂ (CH ₃)Si-O-R	8.7	9.2	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8

Spin-Kopplung und der Auswirkungen der Elektronegativität eines Substituenten auf die Hybridisierung der beteiligten Atome erklärt werden. Der Anteil des FERMI-Kontaktterms³⁾ zur Spin-Spin-Kopplungskonstanten zwischen zwei Kernen ist dem Produkt der Elektronendichten der beiden Bindungorbitale, durch die die Kerne aufeinander wirken, an den entsprechenden Kernorten direkt proportional. Bei Atomen mit hybridisierten Bindungorbitale ist der Kontaktterm dem Prozentsatz an s-Charakter in dem für die Ausbildung der Bindung verwendeten Atom-Orbital proportional.

Kürzlich entwickelte H. A. BENT⁴⁾ auf Grund eines umfangreichen Materials einen Zusammenhang zwischen Elektronegativität und Hybridisierung. Ersetzt man danach in einer Gruppierung $X-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}-H$, in der die vom Kohlenstoff ausgehenden Bindungen Hybridorbitale vom Typ sp^x darstellen, das Atom X durch ein stärker elektronegatives Y, so sinkt nach BENT der s-Anteil in dem zur C-Y-Bindung beigesteuerten Orbital des Kohlenstoffs. Entsprechend steigt der s-Anteil in den C-H-Bindungen^{*)}. Ersetzt man daher Methylgruppen in der Verbindung $(CH_3)_3Si-O-R$ schrittweise durch Chlor, so wird über die Cl-Si- σ -Bindung ein zunehmender Elektronenzug auf das Silicium ausgeübt. Dieses wirkt daher gegenüber den -- nur über σ -Bindungen gebundenen -- Methylgruppen stärker elektronegativer. Damit steigt in dem auf das Silicium gerichteten Hybridorbital der p-Anteil an; entsprechend wächst in den Kohlenstoff-Orbitalen der C-H-Bindungen der s-Charakter, und die Kopplungskonstante $J(^{13}C-H)$ nimmt zu.

Diese Vorstellung erklärt gleichzeitig den Abfall der Kopplungskonstanten $J(^{13}C-H)$ beim Übergang vom Neopentan zum Tetramethylsilan und allgemein von einer C-Methyl- zu einer Si-Methylgruppe (Tab. 3) zwanglos als Folge der Elektronegativitäten von Kohlenstoff ($E_C = 2.5$) und Silicium ($E_{Si} = 1.8$).

Tab. 3. Kopplungskonstanten $J(^{13}C-H)$ in einigen C- und Si-Methylgruppen

	M = C	M = Si
$(CH_3)_4M$	124 ^{a)}	118.6 ^{b)}
$(CH_3)_3M-O-CH_3$	124.7	117.8
$(CH_3)_3M-O-C_2H_5$	124.9	118.0

a) Nach H. SPIESECKE und W. G. SCHNEIDER, J. chem. Physics 35, 721 [1961].

b) Nach H. SCHMIDBAUR²⁾.

Aus diesen Messungen geht gleichzeitig hervor, daß dem Silicium in der Verbindung $Cl_2(CH_3)Si-O-R$ über die σ -Bindung auf die Methylgruppe eine elektronegative Wirkung zukommt, die mit derjenigen des tert.-Butyl-Kohlenstoffs in den Äthern der Tab. 3 vergleichbar ist.

Ein paralleles Verhalten wie bei den Verbindungen $Cl_n(CH_3)_{3-n}Si-O-R$ findet man auch in den Kopplungskonstanten $J(^{13}C-H)$ und $J(^{29}Si-C-H)$ der Si-Methyl-Protonen in den Methylchlorsilanen (Tab. 4).

*) BENT formulierte das Prinzip: Der s-Anteil konzentriert sich stets in den auf die weniger elektronegativen Bindungspartner gerichteten Hybridorbitalen.

³⁾ N. F. RAMSEY, Physic. Rev. 91, 303 [1953]; M. KARPLUS, J. chem. Physics 30, 6 [1959].

⁴⁾ Chem. Reviews 61, 275 [1961]; Canad. J. Chem. 38, 1235 [1960].

Tab. 4. Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ und $J(^{29}\text{Si-C-H})$ der Methyl-Protonen in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$

	$J(^{13}\text{C-H})$	$J(^{29}\text{Si-C-H})$
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	118.6 ^{a)}	6.6 ^{b)}
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	120.5 ^{a)}	7.1 ^{a)}
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	124.0	7.8
CH_3SiCl_3	125.8	9.2

a) Nach H. SCHMIDBAUR²⁾.

b) Nach H. DREESKAMP, Z. Naturforsch. 19a, 139 [1964].

Auch die — im wesentlichen gleichsinnige — Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si-C-H})$ von der Zahl und Art der Substituenten am Silicium (Tabb. 3 und 4) läßt sich auf der gleichen Grundlage deuten.

Die Hybridisierung am Kohlenstoff der *Si*-Methylgruppen ändert sich zwar meßbar; doch ist das Ausmaß dieser Änderung zu klein, um damit die erheblichen relativen Unterschiede in den Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si-C-H})$ zu erklären. Daher müssen die Hybridisierungsverhältnisse am Silicium als maßgebend für die Größe dieser Kopplungskonstanten angesehen werden. Wendet man nun das BENTSche Prinzip auf die Hybridorbitale der σ -Bindungen am Silicium an, so führt die Substitution von Methylgruppen in der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-R}$ durch Chlor zu einer Erhöhung des *s*-Anteils in denjenigen Hybridorbitalen des Siliciums, die die Bindungen zu den noch vorhandenen Methylgruppen bilden. Damit wächst der FERMI-Kontaktterm für die Kopplungskonstante $J(^{29}\text{Si-C-H})$ an. Gleichzeitig erhöht er sich noch zusätzlich durch den hiermit gekoppelten Anstieg des *s*-Anteils in den C—H-Bindungen dieser Methylgruppen (vgl. S. 2850).

Aus diesen Überlegungen erklärt sich auch die beobachtete gleichgerichtete Änderung in den Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ und $J(^{29}\text{Si-C-H})$ (Tabb. 3 und 4).

Die hier gegebene Deutung der Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Art und Zahl der Substituenten wird durch das parallele Verhalten der Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si-O-C-H})$ gestützt (vgl. S. 2853).

Die Zunahme von $J(^{13}\text{C-H})$ und $J(^{29}\text{Si-C-H})$ ist für jedes neu eingeführte Chloratom in erster Näherung konstant. Dies deutet darauf hin, daß die Hybridisierung der für die σ -Bindungen verwendeten Orbitale am Silicium durch die zusätzliche Ausbildung der $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteile nicht wesentlich beeinflusst wird. Würde nämlich die Ausbildung der π -Bindungen zur Beteiligung höherer Elektronenzustände an der Hybridisierung der für die σ -Bindungen verwendeten Orbitale des Siliciums führen, dann würde hieraus eine Verringerung des *s*-Anteils resultieren. Der FERMI-Kontaktterm würde mithin verringert, und die Kopplungskonstante sollte somit bei steigender Anzahl von Chloratomen einen immer geringer werdenden Zuwachs zeigen oder möglicherweise sogar eine Abnahme. Da dies nicht der Fall ist, führen die Ergebnisse zu der Folgerung, daß in den untersuchten Verbindungen das jeweils vorhandene σ - und π -Bindungssystem im Bereich des Siliciums weitgehend voneinander unabhängig sind. Im Bereich des Sauerstoffs beeinflussen sie sich jedoch gegenseitig über die Hybridisierung.

Diese Vorstellung zweier in erster Näherung unabhängiger Bindungssysteme kann auch die Anomalien in der Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der *Si*-Methyl-Protonen von der Substitution am Silicium erklären. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich die chemischen Verschiebungen dieser Protonen nicht widerspruchsfrei in die Vorstellung der $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungen einfügen⁴⁾. So sollte im allgemeinen mit steigender Zahl und Donatorstärke $(p \rightarrow d)_\pi$ -bindungsfähiger Substituenten am Silicium eine Verschiebung dieser Protonensignale zu höheren Feldstärken erwartet werden. Tatsächlich aber wird das gleiche Verhalten wie bei den analogen Kohlenstoffverbindungen beobachtet⁵⁾; diese sind jedoch nicht zur Ausbildung solcher Zusatzbindungen befähigt. Auch bei den hier untersuchten Verbindungsreihen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ (Tab. 5a) und den Methylchlorosilanen (Tab. 5b) beobachtet man mit steigender Zahl von Chloratomen am Silicium eine Verschiebung zu niederen Feldstärken.

Tab. 5a. Chemische Verschiebungen δ für die Protonen der *Si*-Methylgruppen in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$
CH_3	0.06	0.43	0.77
CH_2CH_3	0.06	0.43	0.77
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.43	0.78
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.06	0.42	0.76
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.42	0.77
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.07	0.43	0.77
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.42	0.75

Tab. 5b. Chemische Verschiebungen δ der Protonen in den Methylgruppen der Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.00	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0.81
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0.42 ^{a)}	$(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$	1.14

a) Nach H. SCHMIDBAUR²⁾.

Nun sind jedoch offenbar das σ - und π -Bindungssystem im Bereich des Siliciums weitgehend voneinander unabhängig. Auf die — praktisch ausschließlich am σ -Bindungssystem beteiligten — Methylgruppen wirkt somit der mit steigender Zahl von Chloratomen wachsende induktive Elektronenzug, während sie auf die Ladungsverschiebungen im π -System nicht ansprechen. Zusätzlich verschiebt der aus der steigenden Zahl elektronegativer Substituenten am Silicium resultierende höhere s-Anteil in den C—H-Bindungen die chemischen Verschiebungen nochmals zu niederen Feldstärken. Damit ist das in den Tab. 5a und 5b dargestellte Verhalten der chemischen Verschiebungen der *Si*-Methyl-Protonen aus der entwickelten Vorstellung zweier weitgehend unabhängiger Bindungssysteme unmittelbar zu erwarten.

Es muß aber berücksichtigt werden, daß diese chemischen Verschiebungen mit steigender Zahl $(p \rightarrow d)_\pi$ -bindungsfähiger Atome möglicherweise erhebliche Anisotropieanteile enthalten, die die tatsächlichen Zusammenhänge überdecken können. Zur weiteren Klärung dieses Problems müssen daher diese Anisotropieanteile bestimmt werden.

⁵⁾ E. A. V. EBSWORTH und S. G. FRANKISS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3516 [1963].

B. $J(^{29}\text{Si-O-C-H})$

Analog wie an den Protonensignalen der *Si*-Methylgruppen wurden auch an denen der *O*-Methylgruppen in der Verbindungsreihe $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-CH}_3$ symmetrisch zum Hauptsignal angeordnete Satelliten beobachtet^{*)}. Ihr Auftreten wird auf die Kopplung der Protonen mit dem magnetisch aktiven Isotop ^{29}Si über die Si-O -Bindung hinweg zurückgeführt. Diese Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si-O-C-H})$ zeigen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Zahl der Chloratome am Silicium (Tab. 6).

Tab. 6. Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si-O-C-H})$ in den Verbindungen
 $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-CH}_3$

	$J(^{29}\text{Si-O-C-H})$		$J(^{29}\text{Si-O-C-H})$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-CH}_3$	3.9	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si-O-CH}_3$	5.3
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-CH}_3$	4.7	$\text{Cl}_3\text{Si-O-CH}_3$	6.0

Die Kopplungskonstanten dieser Spin-Spin-Wechselwirkung sind nahezu von der gleichen Größenordnung wie diejenigen $J(^{29}\text{Si-C-H})$ der *Si*-Methylprotonen. Doch liegt in diesem Falle eine Bindung mehr zwischen den koppelnden Kernen. Entsprechend starke Kopplungen an analogen Systemen über drei Einfachbindungen hinweg werden normalerweise nicht beobachtet.

Die Ergebnisse sprechen somit für das Vorliegen eines besonderen Kopplungsmechanismus — in diesem Falle zusätzlich über das π -Bindungssystem.

C. Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ für die Protonen der *O*-Alkylreste

Schließlich wurden noch die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ für die Protonen an den α - und β -ständigen Kohlenstoffatomen der *O*-Alkylreste bestimmt (soweit die Multiplizitätsstruktur der Signale eine sichere Messung zuließ). Die Ergebnisse sind in den Tab. 7a und 7b zusammengefaßt.

Die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ beider Protonenarten steigen mit sinkender Elektronegativität des Sauerstoffs, bei den α -Protonen innerhalb jeder Reihe um etwa 6 Hz, bei den β -Protonen nur um etwa 2 Hz. In beiden Fällen sind die Werte für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-R}$ denen in $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-R}$ praktisch gleich.

Der beobachtete Anstieg der Kopplungskonstanten ist auf der Grundlage der BENTschen Konzeption zunächst nicht erklärbar. Denn sinkende Elektronegativität des Sauerstoffs sollte danach den *s*-Anteil in denjenigen Hybridorbitalen des Kohlenstoffs senken, die nicht an Sauerstoff gebunden sind. Ein Abfall der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ sollte somit für die α -ständigen Protonen erwartet werden, während ein Anstieg beobachtet wird.

Eine Lösung dieses Widerspruchs geben Arbeiten von G. S. REDDY und J. H. GOLDSTEIN⁶⁾. Die Autoren beobachteten einen linearen Zusammenhang zwischen

^{*)} Bei den höheren, in dieser Arbeit angewendeten Alkylresten wird diese Kopplung wegen der Multiplizität der α - CH_2 -Signale nicht mehr sicher beobachtet. Sie konnte jedoch in Verbindungsreihen vom Typ $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_3)_n$ wieder nachgewiesen werden.

⁶⁾ *J. chem. Physics* 38, 2736 [1963]; 36, 2644 [1962].

Tab. 7a. Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ in den zum Sauerstoff α -ständigen CH_2 - bzw. CH -Gruppen der Alkylreste R in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-R}$

	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-R}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-R}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si-O-R}$	$\text{Cl}_3\text{Si-O-R}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-O-R}$
CH_3	140.5	142.8	144.8	146.3	139.1
CH_2CH_3	139.5	141.5	144.7	146.0	138.0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	139.0	140.8	143.2	144.8	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	140.0	140.5	142.0	143.0	

Tab. 7b. Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ in den zum Sauerstoff β -ständigen CH_3 -Gruppen der Alkylreste R in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-R}$

	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-R}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-R}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si-O-R}$	$\text{Cl}_3\text{Si-O-R}$
CH_2CH_3	125.1	126.6	127.4	127.4
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	124.0	124.7	125.1	125.8

den Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ und den chemischen Verschiebungen der Protonen in solchen Verbindungen, in denen die Anisotropieeffekte der Nachbaratome und -bindungen ausreichend klein sind. Bei Vorhandensein ausgeprägter magnetischer Anisotropien treten dagegen Abweichungen von dieser Linearität auf. REDDY und GOLDSTEIN verwendeten solche Abweichungen zur Bestimmung der Anisotropieanteile an den chemischen Verschiebungen.

Nun zeigen die hier untersuchten Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-R}$ mit wachsender Anzahl von Chloratomen am Silicium ganz beträchtliche magnetische Anisotropien. Ihr Einfluß auf die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ überdeckt offenbar den leichten Abfall von $J(^{13}\text{C-H})$ der α -ständigen Protonen, der auf Grund der sinkenden Elektronegativität des Sauerstoffs eigentlich zu erwarten wäre.

Auch die gleichgerichtete Änderung von $J(^{13}\text{C-H})$ der β -ständigen Protonen wird hierdurch erklärt. Denn das anisotrope magnetische Zusatzfeld des Sauerstoffs in der Si-O-Bindung reicht offensichtlich bis zu diesen Protonen (vgl. l. c.¹¹). Dagegen wäre kaum verständlich, daß sich die geringfügige Änderung der Elektronegativität des Sauerstoffs von $E = 3.23$ [$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-R}$] nach $E = 3.08$ [$\text{Cl}_3\text{Si-O-R}$] noch auf die Kopplungskonstante der β -Methylgruppen auswirkt.

Die Anwendung des Verfahrens von REDDY und GOLDSTEIN auf die hier untersuchten Silane führt somit auf völlig unabhängigem Wege zu dem Ergebnis, daß in den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Alkylresten R der Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-R}$ mit steigender Zahl von Chloratomen wachsende Anisotropieanteile enthalten sind. Ihre quantitative Erfassung ist auch nach diesem Verfahren möglich. Der in dieser Arbeit eingeschlagene Weg führt jedoch — wenn auch mit beträchtlich größerem Aufwand — zu genaueren Ergebnissen.

Diese Resultate bilden ein weiteres Beispiel dafür, daß bei der Übertragung der aus der Kernresonanzspektroskopie gewöhnlicher Kohlenstoffverbindungen abgeleiteten Regelmäßigkeiten auf Siliciumverbindungen Vorsicht geboten ist.

Zusammenfassend gestatten die in dieser Untersuchung erhaltenen Meßergebnisse folgende Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si-O-R}$:

Dem σ -Bindungssystem ist ein π -Bindungssystem überlagert, daß sich aus den — ihrer Herkunft nach — nichtbindenden Elektronenpaaren der elektronegativen Atome und einigen 3d-Niveaus des Siliciums aufbaut. Beide Systeme sind relativ unabhängig voneinander, so daß der Aufbau der zusätzlichen π -Bindungen offenbar keinen wesentlichen Einfluß auf die Hybridisierung am Silicium ausübt. Lediglich am Sauerstoff findet eine merkliche Wechselwirkung beider Systeme statt, weil die Einbeziehung der nichtbindenden Elektronenpaare in das π -Bindungssystem gleichzeitig die Hybridisierung der für die σ -Bindungen verwendeten Bindungorbitale beeinflußt.

Die Substituenten wirken induktiv über das σ -Bindungssystem, das in seinem Verhalten weitgehend demjenigen in analogen Kohlenstoffverbindungen gleicht.

Die Sauerstoff-Silicium-Bindung besitzt wie die Chlor-Silicium-Bindung Mehrfachbindungscharakter. Die Elektronenanordnung am Sauerstoff entspricht wahrscheinlich einem Zustand zwischen einer sp - und einer sp^2 -Hybridisierung mit einem Valenzwinkel zwischen 180 und 120° . Damit ist mehr als ein Elektronenpaar des Sauerstoffs an der $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindung beteiligt.

Zunehmende Einführung $(p \rightarrow d)_\pi$ -bindungsfähiger Substituenten am Silicium drängt die dativen Bindungen des Sauerstoffs zurück und senkt die Hybridisierung in Richtung auf sp^2 oder gar sp^3 . Die hierbei beobachtete Änderung der Elektronegativität des Sauerstoffs ist das Ergebnis der Überlagerung mehrerer — miteinander gekoppelter — Vorgänge. Hierauf übt wahrscheinlich die Hybridisierungsänderung den Haupteinfluß aus.

Experimentelles

Die *präparative Darstellung* der untersuchten Verbindungen und ihre Charakterisierung wurden bereits beschrieben¹⁾.

Die *Kopplungskonstanten* wurden mit dem Kernresonanzspektrometer A 60 der Varian Ass. an den unverdünnten Verbindungen gemessen. Die in den Tab. 1 bis 7 wiedergegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus mehreren — im allgemeinen 5 — Einzelmessungen.
