

DIE NMR-SPEKTREN DER TRIÄTHYLHALOGENSILANE UND DES TRIÄTHYLSILANS

HUBERT SCHMIDBAUR und FRITZ SCHINDLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 24. April 1964)

Zur Diskussion der Protonenresonanzspektren kompliziert gebauter siliciumorganischer Verbindungen ist die Kenntnis der NMR-Daten einfacher Vergleichsubstanzen von grosser Bedeutung. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Organoheterosiloxane^{1,2} haben wir deshalb u.a. auch die ¹H-NMR-Spektren der Triäthylhalogensilane und des Triäthylsilans aufgenommen und ausgewertet. Die genannten Verbindungen waren bei der Darstellung von Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogeniden² bzw. bei der thermischen Spaltung analoger Halogenid-hydrid-Verbindungen³ als Nebenprodukte erhalten worden. Über die spektroskopischen Daten anderer Äthyl-derivate des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis haben wir bereits berichtet^{1,2} und bei dieser Gelegenheit auch die einschlägigen Arbeiten anderer Autoren mit aufgeführt. Entsprechende Werte analoger Methylverbindungen wurden ebenfalls schon früher zusammengestellt und vergleichend diskutiert^{4,5,6}.

Das PMR-Spektrum des Triäthylsilans wurde mehrfach aufgenommen^{8,9}, jedoch beschränken sich die diesbezüglichen Literaturangaben auf den bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen gemessenen Wert der Chemischen Verschiebung des Hydridwasserstoffatoms, während die Parameter der Äthylprotonen unberücksichtigt bleiben. Von den insgesamt 12 möglichen Äthylhalogensilanen wurde u. W. bisher nur das Diäthyl-dichlorsilan und das Äthyl-trichlorsilan ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht¹⁰. Darüber hinaus liegen noch für die drei möglichen Äthylfluorsilane (C₂H₅)_nSiF_{4-n} (n = 1, 2, 3) ¹⁹F-NMR-Daten vor¹¹.

DIE SPEKTREN

a) (C₂H₅)₂SiCl und (C₂H₅)₂SiBr

Die ¹H-NMR-Spektren des Triäthylchlorsilans und des Triäthylbromsilans weisen je ein kompliziertes Multiplettsignal auf, das sich in beiden Fällen als stark kontrahiertes A₃B₂-System interpretieren lässt (Fig. 3a, 4a). Die A₃X₂-Struktur 1. Ordnung ist praktisch nicht mehr erkenntlich, da die Differenzen der Chemischen Verschiebung der Methyl- und Methylenprotonen nur sehr gering sind und in der Grössenordnung der Kopplungskonstante *J*_{vic}(HCCH) liegen. Bei hoher Auflösung können neben den Hauptmultipletts auch die schwachen ¹H-¹³C-Satellitensysteme beobachtet werden. Die wegen grösserer Verschiebungsdifferenzen in diesen Satellitensystemen besser erkennbare Struktur 1. Ordnung lässt hier eine Ermittlung der Kopplungskonstanten *J*(HCCH) zu und liefert einen Wert von *J* = 8 ± 0.5 Hz, der gut mit dem an verwandten Verbindungen festgestellten übereinstimmt. Daneben können daraus teilweise auch die Kopplungskonstanten *J*(¹H₃-¹³C) und *J*(¹H₂-¹³C) bestimmt werden.

Die Werte der Chemischen Verschiebung $\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ ergeben sich durch näherungsweise Auflösung der Spektren nach erster Ordnung mittels bekannter Verfahren^{10, 12}.

Die sehr dicht am Hauptmultiplett liegenden $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Satelliten konnten in beiden Fällen nicht aufgefunden werden. Aus den erhaltenen Werten für J und $\Delta\delta$ ergaben sich bei Computerberechnung zwei Vergleichsspektren, die gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmten (Fig. 3b, 4b). Damit ist die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung innerhalb der Fehlergrenzen gewährleistet.

b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiI}$

Die an $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ gewonnenen Daten zeigten die deutliche Abnahme der Differenz der Chemischen Verschiebung von CH_3 - und CH_2 -Protonen $\Delta\delta$ bei der Substitution von Cl gegen Br (Tab. 1). Das Spektrum des Triäthyljodsilans ergab nun,

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER PROTONENSIGNALE UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER ^1H -NMR-SPEKTREN DER TRIÄTHYLHALOGENSILANE UND DES TRIÄTHYLSILANS $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiX}$ (X = H, F, Cl, Br, I), SOWIE DES TETRAÄTHYLSILANS UND HEXAÄTHYLDISILOXANS*

| | C_2H_5 | H | F | Cl | Br | I | $\text{O}_{0.5}$ |
|--|------------------------|---------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| $\delta(\text{CH}_3)$ | -56.0 | -60.5 | -61.0 | -62.0 | -62.8 | -62.5 | -57.0 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | -30.0 | -35.8 | -40.0 | -48.0 | -53.6 | -62.5 | -32.8 |
| $\delta(\text{SiH})$ | — | -221.5 ^a | — | — | — | — | — |
| $J[\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)]$ | -26.0 | -24.7 | -21.0 | -14.0 | -9.2 | 0 | -24.2 |
| $J(^1\text{H}_3\text{CC}^1\text{H}_2)^d$ | ~ 8.0 | ~ 8.0 | ~ 8.0 | ~ 8.0 | ~ 8.0 | ~ 8.0 | ^e |
| $J(^1\text{H}_2^{13}\text{C})$ | 129 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | — |
| $J(^1\text{H}_2^{12}\text{C})$ | — | 112 ^b | 113 ^b | 112.5 ^b | 114 ^b | 114.5 ^b | — |
| $J(^1\text{H}_2\text{CSi}^1\text{H})$ | — | 3.1 | — | — | — | — | — |
| $J(^1\text{H}_2\text{CSi}^{19}\text{F})$ | — | — | 6.0 | — | — | — | — |
| $J(^1\text{H}_3\text{CC}^{29}\text{Si})$ | — | — | — | — | — | 8.5 | — |
| $J(^1\text{H}_2\text{C}^{29}\text{Si})$ | — | — | — | — | — | ^e | — |

* Alle Werte in Hz bei 60 MHz. Negative Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldern, bezogen auf den inneren Standard Tetramethylsilan, an. Experimentelle Details im Versuchsteil. Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

^a Septett. ^b Unsicher. ^c Nicht bestimmbar. ^d Fehlergrenze für diese Konstante \pm 0.5 Hz.

dass eine nachfolgende Substitution von Br gegen I diese Differenz $\Delta\delta$ noch einmal so weit verringert, dass im $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiI}$ sowohl Methyl- wie auch Methylenprotonen nun gerade gleiche Chemische Verschiebung aufweisen: das Spektrum zeigt nur noch ein einziges scharfes Singulettsignal an Stelle der bisher vorhandenen Multiplettsysteme (Fig. 5a). Die Spin-spin-kopplung HCCH ist aus dem Spektrum verschwunden. Dementsprechend weist das Hauptsignal nunmehr auch symmetrisch angeordnete Satellitensysteme der Kopplungsvorgänge $^1\text{H}_3-^{12}\text{C}$, $^1\text{H}_2-^{13}\text{C}$ und $^1\text{H}_3-\text{C}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ auf und erlaubt in meist eindeutiger Weise die Messung der zugehörigen Kopplungskonstanten*. Ein vergleichbarer Fall eines vollständig zu einem Singulettsignal kontrahierten A_3B_2 -Multipletts ist vom Bleitetraäthyl bekannt geworden^{13, 14}.

* Dies ist u. W. der erste Fall, dass eine Spin-kopplung $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ über 3 Bindungen hinweg gemessen werden konnte. Bisher lagen dafür nur theoretische Berechnungen vor [G. KLOSE, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 9 (1962) 262]. Die Lage der Satelliten der $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -kopplung über 2 Bindungen konnte nicht sicher festgestellt werden.

c) $(C_2H_5)_3SiF$ und $(C_2H_5)_3SiH$

Die Spektren des Triäthylfluorsilans und des Triäthylsilans sollten prinzipiell denen der bereits genannten Verbindungen entsprechen. Sie werden jedoch durch das Auftreten einer zusätzlichen Wechselwirkung der Methylenprotonen mit den Atomkernen ^{19}F und $^1H(Si)$ kompliziert und die A_3B_2 -Systeme erscheinen demnach hier als $(A_3B_2)_3X$ -Probleme (Fig. 1a, 2a). Die deutliche Dublettaufspaltung der "Quartettteile" des ursprünglichen Systems ist offensichtlich. Eine Wechselwirkung der Methylenprotonen mit den genannten Kernen tritt erwartungsgemäss nicht ein, sodass die "Tripletteile" weitgehend unverändert, nämlich vom A_3B_2 -Typ bleiben.

Die Zuordnung der einzelnen Signale ergab für beide Verbindungen die in der Tab. 1 aufgeführten Werte der Chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten. Der Wert für $\delta(SiH)$ des Septett-signals des $(C_2H_5)_3SiH$ stimmt befriedigend mit dem von anderen Autoren gefundenen überein^{8,9}, wenn man die "nicht ganz" identischen Versuchsbedingungen berücksichtigt.

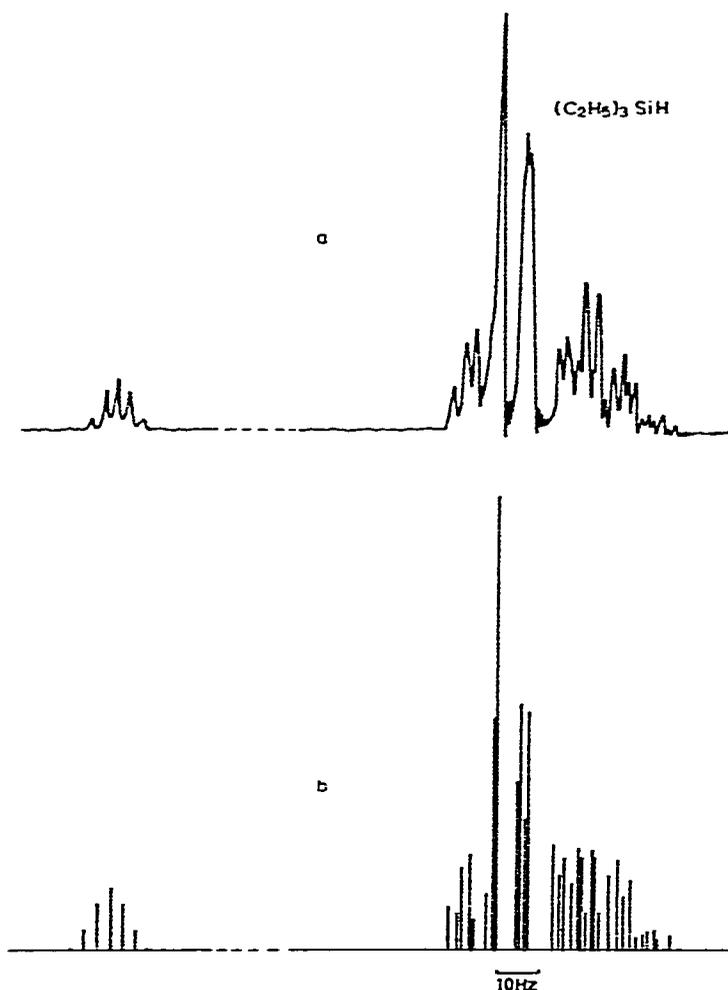


Fig. 1. NMR-Spektrum des Triäthylsilans.

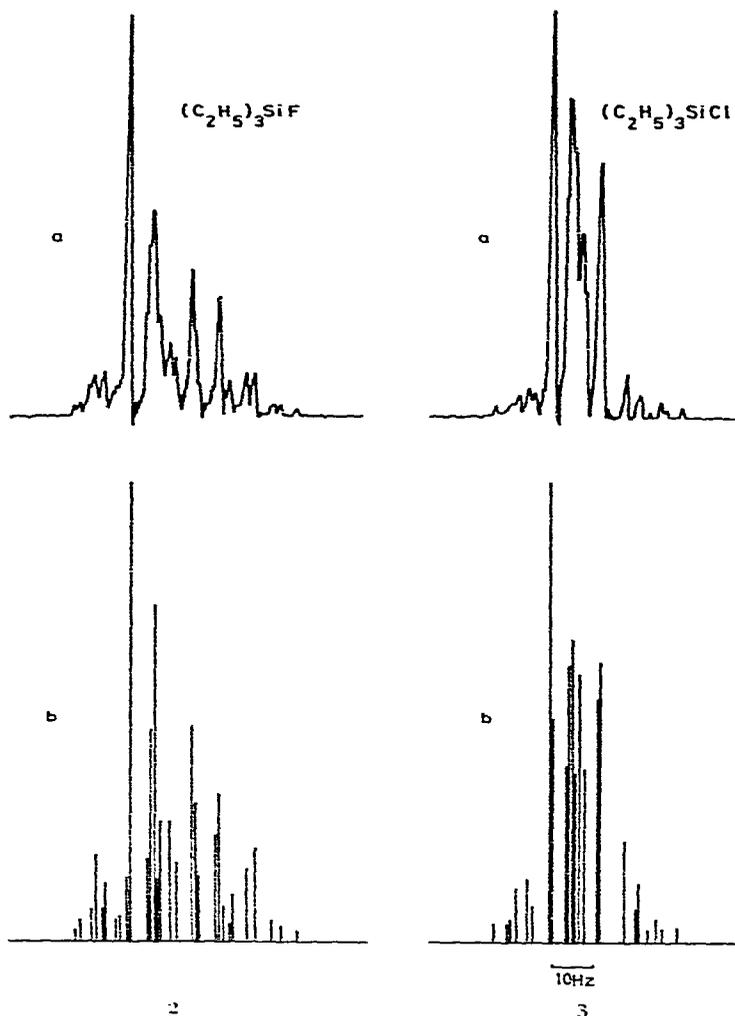


Fig. 2. NMR-Spektrum
des Triäthylfluorsilans.

Fig. 3. NMR-Spektrum des
Triäthylchlorosilans.

DISKUSSION

Die Werte der Tab. 1 zeigen bei vergleichender Betrachtung eine Reihe systematischer Veränderungen in Abhängigkeit vom Liganden der $(C_2H_5)_3Si$ -Gruppe, die grösstenteils denen der analogen Methylverbindungen entsprechen^{5,6,15}. So ist speziell die Lage des Signals der *Methylenprotonen* $\delta(CH)_2$ deutlich als Funktion der Art des Substituenten erkennbar. Die Gesamtverschiebung dieses Signals beträgt beim Übergang von $X = H$ bis $X = I$ hier 26.7 Hz (0.445 ppm), ein Betrag, der allerdings weit hinter dem der Trimethylverbindungen zurückbleibt (42.5 Hz = 0.71 ppm). In beiden Fällen wird jedoch übereinstimmend eine systematische Verschiebung nach niedrigeren Feldern mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens angetroffen. Diese Sub-

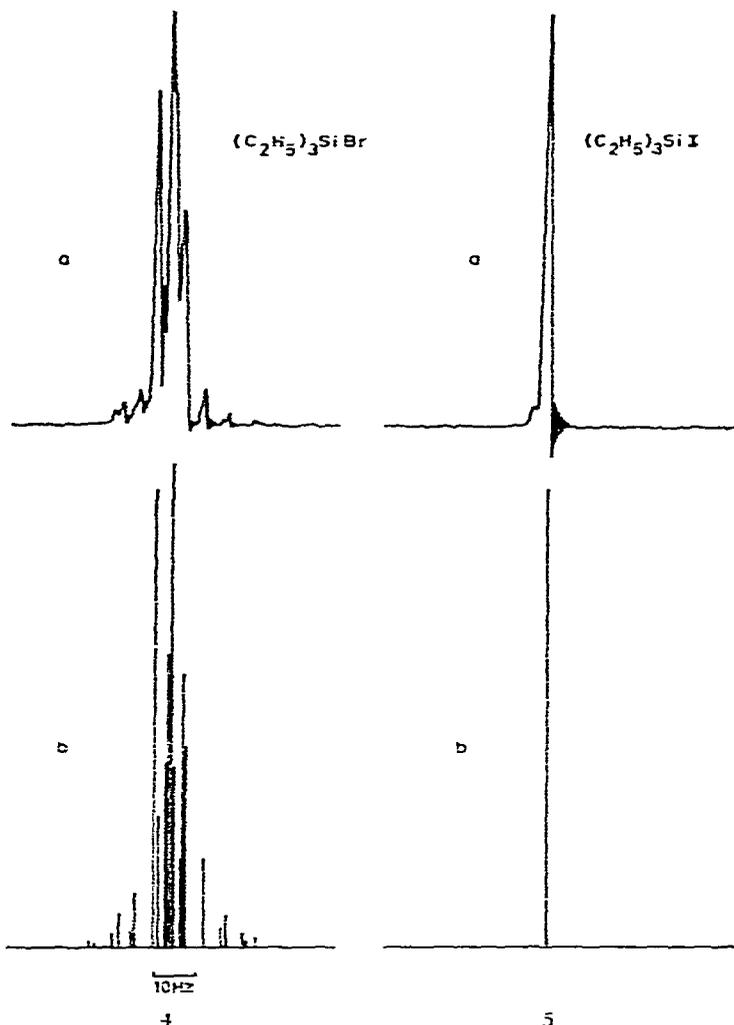


Fig. 4. NMR-Spektrum des Triäthylbromsilans.

Fig. 5. NMR-Spektrum des Triäthyljodsilans.

stituenteneffekte, die im Widerspruch zu den einfachsten Elektronegativitätsbeziehungen¹⁶ ($\delta \sim E$) standen, waren ursprünglich auf Rehybridisierungs- und d_zp_x -Effekte zurückgeführt worden⁵. Inzwischen konnte jedoch gezeigt werden (durch vergleichende Messungen an den Derivaten des Germaniums⁷, Zinns⁷ und Bleis¹⁴, wo das d_zp_x -Bindungsprinzip keine wesentliche Rolle mehr spielen sollte), dass diesen Effekten eine andere gemeinsame Ursache zu Grunde liegt, die sowohl als Anisotropie- wie auch als Dispersionswirkung der Liganden interpretiert werden kann^{17, 18, 19}. Die nur sehr geringen Veränderungen der Abschirmung der γ -ständigen *Methylprotonen* in Abhängigkeit vom Substituenten stehen damit gut in Einklang, nachdem für beide Effekte eine drastische Abnahme ihrer Wirkung mit zunehmender Entfernung der Kerne anzunehmen ist¹⁹. In gleicher Weise werden die Kopplungs-

konstanten $J(\text{HCCH})$ und $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ durch die Substitutionsvorgänge in β - oder γ -Stellung nur wenig beeinflusst*.

Wie im Falle der *Methylsilanderivate* fällt jedoch auch bei den Äthylverbindungen der nur sehr geringe Substituenteneffekt des Sauerstoffatoms auf (Hexaäthyl-disiloxan^{1,6}, Tab. 1), der in keinem Verhältnis zur Elektronegativität und zu den möglichen Anisotropie-effekten dieses Elements steht¹⁶⁻¹⁹. Dieser Tatbestand kann vorerst auch hier nur den besonders grossen π -Bindungsanteilen der Si-O-Bindungen zugeschrieben werden⁶. Diese Interpretation drängt sich umso mehr auf, nachdem jetzt gezeigt werden konnte, dass der Substituenteneffekt des Sauerstoffs *nicht nur* am Kohlenstoff²⁰, sondern auch bei Germanium⁷, Zinn⁷ und Blei¹⁴ wesentlich grösser als am Silicium ist. Der Einwand, dass die Abschirmung der Alkylprotonen in Alkylsilanderivaten eben "generell weniger empfindlich" sei als die der Protonen in analogen Kohlenstoffverbindungen²⁰, kann diese eindeutige Sonderstellung der Silane in der ganzen Reihe der vergleichbaren Verbindungen der Elemente der 4. Gruppe nicht befriedigend erklären.

Die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}_2\text{CSi}^1\text{H})$, $J(^1\text{H}_2\text{CSi}^{19}\text{F})$ und $J(^1\text{H}_3\text{CC}^{29}\text{Si})$ der Tab. 1 liegen in der gleichen Grössenordnung derer der zugehörigen Methylverbindungen. Die graduellen Abweichungen sind dem Substituenteneffekt der Methylgruppe am α -Kohlenstoffatom ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2$ -) zuzuschreiben und entsprechen den Erwartungen¹⁵.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Substanzen

Triäthylchlor-, -brom- und -jodsilan erhielten wir in reiner Form aus den Spaltungsreaktionen des Hexaäthylsiloxans mit dem entsprechenden Aluminiumtrihalogenid². Triäthylfluorsilan wurde nach der für Trimethylfluorsilan angegebenen Vorschrift ebenfalls aus der Disiloxanverbindung dargestellt²¹. Triäthylsilan entsteht bei der thermischen Spaltung von Triäthylsiloxo-aluminiumchloridhydrid²¹ und wurde durch Destillation gereinigt. Alle Verbindungen sind auch auf anderem Wege darstellbar und ihre Eigenschaften sind gut bekannt²².

2. Aufnahme der Spektren

Die IR-spektroskopisch identifizierten Substanzen wurden in standardisierten Proberöhrchen in reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst (Konz. $5 \pm 2\%$ v/v) und verschlossen bei $35 \pm 2^\circ$ in einem Varian A 60 Spektrometer vermessen. Nach Zugabe einer vergleichbaren Menge an Tetramethylsilan als innerem Standard wurden die Werte der Chemischen Verschiebung bestimmt. Die Lage der intensitätsschwachen Satellitensignale wurde an den reinen Flüssigkeiten ohne CCl_4 festgestellt. Alle J - und δ -Werte werden in Hz bei 60 MHz angegeben, negative Vorzeichen geben die Lage des Signals bei niedrigen Feldern bezogen auf den Standard an. Die Fehlergrenzen liegen durchschnittlich bei ± 1.0 Hz, für kleinere Kopplungskonstanten und Verschiebungsdifferenzen aber bei ± 0.5 Hz. Die Computerberechnungen wurden unter Verwendung des Frequent IV Programms an einer IBM 7090 Rechenanlage ausgeführt.

* Narasimhan und Rogers¹⁰ haben aus ihren an $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ gemessenen Werten für das fehlende $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ einen Wert für die interne Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ von 0.215 ppm = 12.9 Hz extrapoliert. Die von uns jetzt experimentell gefundenen Zahlen von 0.233 ppm = 14.0 Hz stimmen damit überraschend gut überein und bestätigen die Annahme einer Additivität der Substituenteneffekte.

Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT sind wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. BÄR danken wir für die Ausführung der Computerberechnungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer. F. S. dankt dem Verband der Chemischen Industrie—Fonds der Chemischen Industrie—für ein Stipendium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ^1H -NMR-Spektren der vier Triäthylhalogensilane $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und des Triäthylsilans ($\text{X} = \text{H}$) wurden aufgenommen und ausgewertet. Die Spektren der Verbindungen mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ stellen wegen der geringen Differenzen der Chemischen Verschiebung von Methyl- und Methylenprotonen jeweils stark kontrahierte A_3B_2 -Multipletts dar, die bei den Verbindungen mit $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ durch die zusätzliche Wechselwirkung dieser Atomkerne mit den Methylenprotonen zu $(\text{A}_3\text{B}_2)_2\text{X}$ -Systemen erweitert sind. Die erhaltenen und durch Computerberechnungen gesicherten Werte der Chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten werden vergleichend diskutiert.

SUMMARY

PMR spectra of the four triethylhalosilanes $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and of triethylsilane ($\text{X} = \text{H}$) were recorded and assigned. In the cases of $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ the spectra are characterized by collapsed A_3B_2 -multiplets, due to small differences in magnetic shielding of methyl and methylene protons. For $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ these multiplets are extended to $(\text{A}_3\text{B}_2)_2\text{X}$ systems by spin-spin interactions of these nuclei with the methylene protons. Triethyliodosilane shows only a singulet signal for all ethyl hydrogen atoms. The results, being confirmed by theoretically computed spectra, are subjected to a short comparative discussion.

LITERATUR

- 1 H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 235, 244, 257; H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 28; H. SCHMIDBAUR, H. S. ARNOLD UND E. BEINHOFER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 449; H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2696; 97 (1964) 270, 459, 530, 542.
- 2 H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK UND F. SCHINDLER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 255.
- 3 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 952.
- 4 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
- 5 H. SCHMIDBAUR, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2330.
- 6 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1963) 1069.
- 7 H. SCHMIDBAUR UND I. RUIDISCH, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
- 8 D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5132.
- 9 A. N. EGOROTCHKIN, M. L. KHIDEKEL, V. A. PONOMARENKO, G. Y. ZUEVA, S. S. SVIRAZHEVA UND G. A. RAZUYAEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, (1963) 1805, 1130.
- 10 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5934.
- 11 E. SCHNELL UND E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4178.
- 12 P. L. CORIO, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 393.
- 13 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 14 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 297.
- 15 H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1639.
- 16 B. P. DAILEY, J. N. SHOOLERY, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 17 H. SPIESECKE UND W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722, 731.
- 18 J. R. CAVANAUGH UND B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1099.
- 19 T. SCHÄFER, W. P. REYNOLDS UND T. YONEMOTO, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2969.
- 20 E. A. V. EBSWORTH UND S. G. FRANKISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3561.
- 21 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, unveröffentlicht. Vgl. auch *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1639.
- 22 Vgl. Monographien über Siliciumorganische Verbindungen.