

## Untersuchungen der $J(^{13}\text{C}\text{H})$ -Kopplungskonstanten zur Frage der Bindungsverhältnisse in Alkoxysilanen

Direkte Aussagen über die Bindungsverhältnisse, insbesondere zur Frage der  $(p \rightarrow d)_\pi$ -Wechselwirkung in siliciumorganischen Verbindungen aus den  $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen sind aufgrund von theoretisch schwer erfaßbaren Beiträgen magnetischer Anisotropie- bzw. Dispersionseffekte zur chemischen Verschiebung recht problematisch, wie besonders von Ebsworth<sup>1</sup> sowie Schmidbaur und Ruidisch<sup>2</sup> gezeigt wurde. Unserer Meinung nach scheinen dagegen die Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}\text{H})$  zur Untersuchung des vorliegenden Problems besser geeignet zu sein. Aufgrund einer direkten Proportionalität der Größe von  $J(^{13}\text{C}\text{H})$  zum  $s$ -Charakter des in der C-H-Bindung verwendeten Kohlenstofforbitals lassen sich unmittelbare Aussagen über die Hybridisierung der Kohlenstofforbitale in der CH-Bindung und im Falle von X-CH<sub>3</sub>-Gruppen auch in der C-X-Bindung erhalten<sup>3</sup>.

Nach dem Modell der Hybridisierung zweiter Ordnung<sup>4</sup> sollte sich der  $s$ -Hybridisierungsanteil im CH-Bindungsorbital erhöhen, wenn die Elektronegativität des Substituenten X ansteigt. Auf die Si-CH<sub>3</sub>-Gruppierung übertragen bedeutet dies, daß der  $s$ -Charakter und damit die  $J(^{13}\text{C}\text{H})$ -Kopplungskonstanten der CH<sub>3</sub>-Gruppe mit steigender elektronegativer Substitution des Si-Atoms anwachsen sollte. Dies wurde bereits von Brune<sup>5</sup> anhand der Methylchloresilane  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$  diskutiert, deren  $J(^{13}\text{C}\text{H})$ -Konstanten von 118.6 Hz für  $n=0$  auf 125.8 Hz für  $n=3$  ansteigen. Es sei darauf hingewiesen, daß Schlußfolgerungen dieser Art nur dann korrekt sind, wenn die eingeführten Substituenten gleiche oder sehr ähnliche Orbitaldimensionen besitzen, da der  $s$ -Anteil und damit die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}\text{H})$  auch vom Atomradius der Bindungspartner abhängig ist<sup>6</sup>.

Ein ähnliches Verhalten wie bei den Methylchloresilanen erwarteten wir in der Reihe der Methylmethoxysilane  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_3)_n$ , deren Kopplungskonstanten in Tab. 1 wiedergegeben sind. (Alle Werte in Hz)

TABELLE 1

$J(^{13}\text{C}\text{H})$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN DER METHYLMETHOXY-SILANE UND IHRER C-ANALOGEN VERBINDUNGEN (X = Si, C)

	Si-CH <sub>3</sub>	C-CH <sub>3</sub>	SiOCH <sub>3</sub>	C-OCH <sub>3</sub>
$(\text{CH}_3)_4\text{X}$	118.5	124 <sup>8</sup>	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{XOCH}_3$	117.8	125.0	140.5	139.1
$(\text{CH}_3)_2\text{X}(\text{OCH}_3)_2$	118.4	126.2	141.4	140.8
$(\text{CH}_3)\text{X}(\text{OCH}_3)_3$	119.0	127.0	142.0	142.7
$\text{X}(\text{OCH}_3)_4$	—	—	142.9	143.6

Wie aus der zweiten Spalte der Tabelle ersichtlich ist, liegen die Werte wider Erwarten in einem relativ engen Bereich, d.h. die steigende Methoxysubstitution verändert offensichtlich die  $s$ -Hybridisierung im CH-Bindungsorbital nicht wesentlich. Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß der, die Elektrone-

gativität des Si-Atoms steigernde Einfluß der  $\text{OCH}_3$ -Substitution weitgehend durch eine "electron back donation" vom Sauerstoff zum Silicium über einen ( $p \rightarrow d$ ) $_{\pi}$ -Mechanismus kompensiert wird. Dabei zeigt offensichtlich die erste substituierte  $\text{OCH}_3$ -Gruppe die relativ zum induktiven Effekt stärkste ( $p \rightarrow d$ ) $_{\pi}$ -Wechselwirkung, was zu einem geringen Absinken des  $J(^{13}\text{CH})$ -Wertes von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$  gegenüber  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  führt.

Eine Bestätigung dieser Annahme findet man in den  $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten der C- $\text{CH}_3$ -Gruppen in den analogen Kohlenstoffverbindungen (Tab. 1, Spalte 3), in denen ( $p \rightarrow d$ ) $_{\pi}$ -Bindungsanteile aufgrund der fehlenden  $d$ -Orbitale des C-Atoms nicht möglich sind. Erwartungsgemäß steigen hier die Kopplungskonstanten mit zunehmender  $\text{OCH}_3$ -Substitution am C-Atom deutlich an. Es sei bemerkt, daß ohne den Einfluß der ( $p \rightarrow d$ ) $_{\pi}$ -Überlappung bei den Alkoxysilanen aufgrund des größeren Unterschiedes der Atomradien von Silicium und Sauerstoff sogar ein stärkeres Anwachsen der  $J(^{13}\text{CH})$  mit zunehmender Zahl an  $\text{OCH}_3$ -Gruppen zu erwarten wäre als bei den analogen Kohlenstoffverbindungen<sup>6</sup>.

Die  $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen zeigen ebenfalls im Falle der Alkoxysilane weniger starke Änderungen als bei den analogen Kohlenstoffverbindungen (Tab. 1, Spalte 4 bzw. 5). Auch hier spielt offensichtlich eine gewisse Kompensation der Elektronegativität des O-Atoms in einer  $\text{SiOCH}_3$ -Gruppierung durch die über das Si-Atom hinweg wirkenden ( $p \rightarrow d$ ) $_{\pi}$ -Anteile der anderen Si-O-Bindungen (die sich natürlich nicht unterscheiden lassen!) eine Rolle. Allerdings behält hier die steigende Elektronegativität mit zunehmender Zahl an  $\text{OCH}_3$ -Gruppen das Übergewicht, wie aus dem immer noch deutlichen Anwachsen der  $J(^{13}\text{CH})$  von 140.5 auf 142.9 Hz ersichtlich ist. Damit können die von Brune<sup>7</sup> angegebenen Ergebnisse auf diesem Wege nicht bestätigt werden, der aus Messungen der chemischen Verschiebungen nach Eliminierung der Anisotropieanteile auf eine abnehmende Elektronegativität des Sauerstoffatoms in der  $\text{SiOR}$ -Bindung von Alkoxysilanen mit steigender Alkoxy substitution geschlossen hatte.

### Experimentelles

Die  $J(^{13}\text{CH})$ -Kopplungskonstanten wurden mit einem JNM-3H-60 NMR-Spektrometer der Fa. JEOL, Tokio, bei 60 MHz an den reinen Substanzen gemessen. Die angegebenen Konstanten sind Mittelwerte von im allgemeinen 8 mit Hilfe der Seitenbandtechnik ausgewerteten Messungen. Der Fehler liegt bei  $\pm 0.1$  Hz.

*Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie, am Institut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof.*

G. ENGELHARDT

1 E. A. V. EBSWORTH UND S. G. FRANKISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.

2 H. SCHMIDBAUR UND J. RUIDISCH, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.

3 N. MÜLLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1471.

4 H. A. BENT, *Chem. Rev.*, (1960) 276.

5 H. A. BRUNE, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2848.

6 A. W. DOUGLAS, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3465.

7 H. A. BRUNE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1998.

8 N. MÜLLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 768.

Eingegangen den 2. März 1967