

## ÜBER DIE $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ - UND $^{29}\text{Si}$ -NMR CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN EINIGER LINEARER, VERZWEIGTER UND CYCLISCHER METHYLSILOXAN-VERBINDUNGEN

G. ENGELHARDT, H. JANCKE

Zentralinstitut für physikalische Chemie der DAW zu Berlin, Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, 1199 Berlin-Adlershof (D.D.R.)

M. MÄGI, T. PEHK UND E. LIPPMAA

Institut für Kybernetik der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR, Lenini puiestee 10, Tallinn-1 (U.S.S.R.)

(Eingegangen den 16. Dezember 1970)

### SUMMARY

The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  chemical shifts of some linear, branched and cyclic methylsiloxanes were measured and interpreted through the use of the theory of Pople. It appears that mono-(M-), di-(D-), tri-(T-) and tetra-(Q-) functional silicon atoms in siloxanes exhibit very characteristic sharp and non-overlapping shift ranges that are useful for both qualitative and quantitative analysis of polysiloxane mixtures.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen wurden bestimmt und mit Hilfe der Theorie von Pople interpretiert. Es stellte sich heraus dass es für die mono- (M-), di- (D-), tri- (T-) und tetra- (Q-) funktionellen Siliciumatome streng voneinander abgegrenzte Bereiche für  $\delta(^{29}\text{Si})$  gibt, die sich gut zur qualitativen und quantitativen analytischen Bestimmung dieser Gruppen in Polysiloxan-Gemischen eignen.

---

### EINFÜHRUNG

$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen werden bereits seit mehr als 10 Jahren zur analytischen Charakterisierung und zum Studium der Bindungsstruktur von siliciumorganischen Verbindungen in grossem Masse eingesetzt. Demgegenüber tritt bisher die Anwendung der  $^{13}\text{C}$ - und erst recht der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie noch stark in den Hintergrund. Dies dürfte insbesondere durch die grösseren experimentellen Schwierigkeiten bei der Aufnahme solcher Spektren durch die geringe natürliche Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ - (1.1 %) und  $^{29}\text{Si}$ -Isotops (4.5 %), verbunden mit einer geringen relativen Empfindlichkeit im Vergleich zu  $^1\text{H}$ , begründet sein.

Mit der in den vergangenen Jahren erfolgten Verbesserung der apparativen Technik konnte dieses Problem weitgehend überwunden werden, so dass damit zu rechnen ist, dass in der Zukunft auch die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie in grösserem Masse eingesetzt werden kann.

Unter diesem Aspekt ist es von besonderem Interesse, an einem möglichst breitem Material von Modellverbindungen zu prüfen, in welchem Masse und in welcher Art die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Kerne von der Änderung der Molekülstruktur abhängig sind und welche speziellen Anwendungsbereiche sich daraus ergeben. Die vorliegende Arbeit soll an Hand der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen einiger Methylsiloxane verschiedener Struktur einen Beitrag zu dieser Frage leisten.

#### EXPERIMENTELLES

Die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzuntersuchungen wurden mit Frequenzabtastung und totaler Entkopplung aller  $^1\text{H}$ -Kerne bei einer Messfrequenz von 15.1 MHz und der Feldstärke von ca. 14.0 kG mit Hilfe des "time-sharing"-Verfahrens ausgeführt. Die prinzipielle Arbeitsweise des Doppelresonanz-Spektrometers ist in Ref. 1 beschrieben. Es wurden nichtrotierende Proberöhrchen von 15 mm Durchmesser benutzt. Alle Substanzen wurden als reine Flüssigkeiten untersucht. Die  $^1\text{H}$ -Spektren wurden mit einem JNM-3H-60 gemessen. Die den Spektren entnommenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen sind in Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt. Die Messfehler gleicht etwa  $\pm 0.002$  ppm für  $\delta(^1\text{H})$ , ist aber gleich  $\pm 0.2$  ppm für  $\delta(^{13}\text{C})$  und  $\pm 0.3$  ppm für  $\delta(^{29}\text{Si})$ . Für alle Kerne wird nur die  $\delta$ -Skala benutzt.

Die Verschiebungen werden in ppm angegeben und sind auf den jeweiligen Resonanzkern in Tetramethylsilan als Standard [ $\delta(\text{TMS})=0$ ] bezogen. Ein positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung des Signals nach höherem Frequenz (tieferem Feld).

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER METHYL-TRIMETHYLSILOXY- UND METHYL-METHOXY-SILANE<sup>a</sup>

Verbindung	Si <sup>A</sup> CH <sub>3</sub> oder SiCH <sub>3</sub>			Si <sup>B</sup> CH <sub>3</sub> oder OCH <sub>3</sub>		
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>A</sup> OSi <sup>B</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (M <sub>2</sub> )	+0.058	+1.2	+6.3	+0.058	+1.2	+6.3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>A</sup> [OSi <sup>B</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> D)	+0.003	+0.7	-22.1	+0.080	+1.2	+6.1
(CH <sub>3</sub> )Si <sup>A</sup> [OSi <sup>B</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (M <sub>3</sub> T)	-0.027	+2.1	-65.0	+0.095	+1.6	+6.7
Si <sup>A</sup> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> (M <sub>4</sub> Q)			-105.2	+0.100	+1.3	+8.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub>	+0.05	-1.9	+17.2	+3.32	+48.9	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+0.02	-5.1	-2.5	+3.45	+48.9	
(CH <sub>3</sub> )Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.00	-10.3	-41.4	+3.50	+48.8	
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>			-79.2	+3.54		

<sup>a</sup> In ppm; relativ zu Tetramethylsilan.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER CYCLOSILOXANE<sup>a</sup>

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
D <sub>3</sub>	+0.120	+1.1	-9.2
D <sub>4</sub>	+0.078	+0.3	-20.0
D <sub>5</sub>	+0.065	+0.7	-22.8
D <sub>6</sub>	+0.062		-23.0
D <sup>2</sup> D <sub>2</sub> D(CH <sub>2</sub> Cl)			
D(CH <sub>2</sub> Cl)	+0.205	-3.1	-30.6
D <sup>1</sup>	+0.108	+0.3	-18.5
D <sup>2</sup>	+0.086	+0.3	-19.5
D <sup>2</sup> D <sub>2</sub> D(CHCl <sub>2</sub> )			
D(CHCl <sub>2</sub> )	+0.310		-38.4
D <sup>1</sup>	+0.139		-17.8
D <sup>2</sup>	+0.095		-17.8

<sup>a</sup> In ppm; relativ zu Tetramethylsilan.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN LINEARER POLYSILOXANE<sup>a</sup>

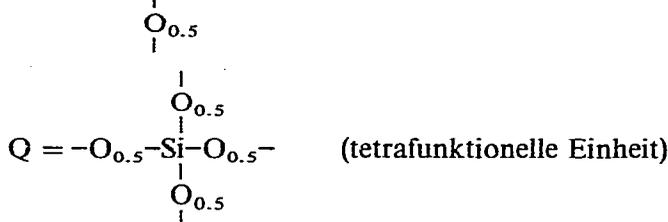
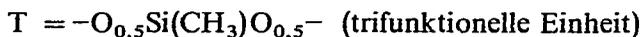
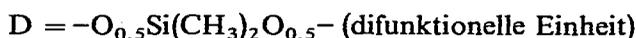
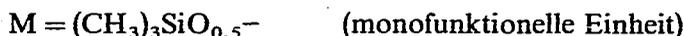
Verbindung	M			D		
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
M <sub>2</sub>	+0.058	+1.2	+6.3			
M <sub>2</sub> D	+0.080	+1.2	+6.1	+0.003	+0.7	-22.1
M <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	+0.085	+1.4	+6.7	+0.028	+0.7	-22.3
M <sub>2</sub> D <sub>3</sub>	+0.085	+1.3	+6.5	+0.043	+0.6	-22.4
M <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	+0.085	+1.4	+6.5	+0.046	+0.7	-22.9
M <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	+0.085	+1.3	+6.4	+0.057	+0.6	-22.9
M <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)	+0.220		+3.5			
M <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)D	+0.218		+2.5	+0.078		-19.6
M <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)D <sub>2</sub>	+0.217		+2.1	+0.072		-20.7
M <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)D <sub>x</sub>	+0.215	-1.4	+1.8	+0.070	+1.0	-22.2
M <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )	+0.052		-12.0			
M <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )D	+0.060		-12.5	+0.092		-22.0
M <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )D <sub>2</sub>	+0.055		-12.0	+0.085		-20.4

<sup>a</sup> In ppm; relativ zu Tetramethylsilan.

## MESSERGEBNISSE

In den Tabellen 1 bis 3 sind die chemischen Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$  und  $\delta(^{29}\text{Si})$  der Methyl-trimethylsiloxy-silane  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_n$ , Methyl-methoxy-silane  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_3)_n$  sowie einiger cyclischer und linearer Siloxane zusammen-

gestellt\*. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die in der Siloxanchemie allgemein gebräuchlichen Symbole verwendet:



Bei Substitution einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch einen anderen Substituenten X in den M- bzw. D-Einheiten, wird dies durch die Angabe der Gruppe X gekennzeichnet [z.B.  $M(\text{CH}_2\text{Cl}) = (\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}^-$ ].

Aus den Messwerten ist ersichtlich, dass die verschiedenen Resonanzkerne in der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppierung recht unterschiedliche Gesamtbereiche ihrer chemischen Verschiebungen zeigen. So liegen alle  $^1\text{H}$ -Signale in dem sehr engen Bereich von nur 0.35 ppm, alle  $^{13}\text{C}$ -Signale innerhalb 12.5 ppm, während für  $^{29}\text{Si}$  Gesamtverschiebungen bis zu 125 ppm beobachtet werden. Stärkere Änderungen für  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{29}\text{Si})$  werden nur im Falle der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen der Methylmethoxysilane gefunden, die jedoch hier nicht näher betrachtet werden. Im Rahmen der untersuchten Verbindungen lassen sich typische Bereiche angeben, in denen die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen der unsubstituierten M-, D-, T- und Q-Einheiten auftreten, signifikante Unterschiede zeigt dabei jedoch nur  $\delta(^{29}\text{Si})$  (Tabelle 4). Der für die T- bzw. Q-Einheit angegebene  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Wert aus  $M_3T$  und  $M_4Q$  wurde mit nur geringer Veränderung auch für  $M_4T_2$  ( $T - 66.2$  ppm,  $M + 7.3$  ppm) bzw.  $M_6^H Q_2$  ( $Q - 106.5$  ppm,  $M^H - 4.5$  ppm) beobachtet [ $M^H = (\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{0.5}^-$ ].

## DISKUSSION

Nach Pople<sup>5</sup> lässt sich die, die chemische Verschiebung bestimmende Kernabschirmungskonstante  $\sigma^A$  des Resonanzkernes A in einzelne atomare Anteile aufspalten nach:

$$\sigma^A = \sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}} + \sigma_{\text{para}}^{\text{AA}} + \sum_{B(\neq A)} \sigma^{\text{AB}} + \sigma_{\text{Ring}}^A \quad (1)$$

Der diamagnetische Term  $\sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}}$  kann durch die Lamb-Formel<sup>6</sup>

$$\sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}} = \frac{e^2}{3m \cdot c^2} \cdot \sum_i \left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle \quad (2)$$

\* Von einigen der untersuchten Verbindungen wurden bereits von Lauterbur<sup>2,3</sup> bzw. Hunter und Reeves<sup>4</sup> die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen gemessen. Mit wenigen Ausnahmen ( $M_3T$ ,  $QM_4$ ) wird eine gute Übereinstimmung mit den von uns erhaltenen Werten festgestellt.

berechnet werden und berücksichtigt diamagnetische Ströme am Atom A, die durch die freie Zirkulation der Elektronen im Molekül entstehen. Der paramagnetische Term  $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$  ergibt sich aus der unter dem Einfluss des äusseren Magnetfeldes auftretenden Mischung von Grund- und angeregten Elektronenzuständen geeigneter Symmetrie und ist nur für Atome mit *p*- und *d*-Orbitalen von Bedeutung.  $\sigma^{\text{AB}}$  und  $\sigma_{\text{Ring}}^{\text{A}}$  können als Störterme betrachtet werden, die nur bei Vorhandensein diamagnetisch anisotroper Nachbargruppen bzw. delokalisierter Elektronensysteme eine merkliche Rolle spielen. Da die Änderungen von  $\sigma_{\text{para}}$  i.a. die der übrigen Terme um 2–3 Grössenordnungen übertreffen, werden die chemischen Verschiebungen bei allen Resonanzkernen ausser  $^1\text{H}$  von diesem Term bestimmt.

### $^1\text{H}$ -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN

Die chemische Verschiebung des  $^1\text{H}$ -Atoms wird im wesentlichen durch den diamagnetischen Term  $\sigma_{\text{dia}}^{\text{HH}}$  bestimmt, sofern keine grösseren Beiträge diamagnetischer Anisotropieeffekte ( $\Sigma\sigma^{\text{AB}}$ ) oder Ringstromeffekte ( $\sigma_{\text{Ring}}^{\text{A}}$ ) wirksam sind.  $\sigma_{\text{dia}}^{\text{HH}}$  ist über die Lamb-Formel (2) direkt mit der Elektronendichte am H-Atom verknüpft. Somit lässt sich aus den geringen Änderungen von  $\delta(^1\text{H})$  für die untersuchten Siloxanverbindungen schliessen, dass die Elektronendichteverteilung an den Methyl-H-Atomen der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen nur geringe Unterschiede zeigt. Aufgrund der hohen Messgenauigkeit, die die weitentwickelte Technik der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gestattet, lassen sich jedoch auch aus den sehr kleinen Unterschieden von  $\delta(^1\text{H})$  z.T. systematische Änderungen innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen erkennen, die gewisse Aussagen über die elektronische Struktur der untersuchten Moleküle zulassen.

So ist z.B. aus Tabelle 1 ersichtlich, dass bei den Methyl-trimethylsiloxysilanen  $\delta(^1\text{H})$  der am zentralen Si-Atom A gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei steigender Zahl an  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen schwach abnimmt, während für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Substituenten der entgegengesetzte Trend beobachtet wird. Analoge Änderungen treten bei den Methylmethoxysilanen auf. Dies lässt sich durch die Konkurrenz von induktiver Elektronenpolarisierung im  $\sigma$ -Bindungsgerüst und (*p-d*) $\pi$ -Bindungseffekten bei steigender Zahl an OR-Gruppen am zentralen Si-Atom interpretieren, die für die  $\text{CH}_3\text{Si}^{\text{A}}$ -Methylgruppen zu einem Anstieg, für  $\text{Si}^{\text{B}}\text{CH}_3$  bzw.  $\text{OCH}_3$  zu einer Verringerung der Elektronendichte führt.

Eine systematische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale nach höherem Feld ist auch aus Tabelle 2 für den Übergang  $\text{D}_3 \rightarrow \text{D}_4 \rightarrow \text{D}_5 \rightarrow \text{D}_6$ , sowie für die Ringglieder  $\text{D}^{\text{X}} \rightarrow \text{D}^1 \rightarrow \text{D}^2$  der  $\text{D}_3\text{D}^{\text{X}}$ -Verbindungen zu erkennen. Ersteres weist u.U. auf einen geringen Anstieg der (*p-d*) $\pi$ -Bindungsanteile in der SiO-Bindung bei Ringerweiterung hin, letzteres zeigt die Abnahme des induktiven Effektes der Substituenten X mit steigender Entfernung vom Substitutionszentrum.

Die Bedeutung der Änderungen von  $\delta(^1\text{H})$  im Falle der linearen Siloxane in Tabelle 4 für Aussagen über die elektronische Struktur dieser Verbindungen wurde bereits in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> ausführlich dargestellt.

### $^{13}\text{C}$ -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN

Die chemischen Verschiebungen des  $^{13}\text{C}$ -Atoms werden im wesentlichen durch den paramagnetischen Term  $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$  in Gl. (1) bestimmt, der sich nach Jameson

und Gutowsky<sup>8</sup> darstellen lässt als

$$\sigma_{\text{para}}^{\text{C}} = - \frac{2e^2 \cdot \hbar^2}{3m^2 \cdot c^2 \cdot \Delta E} \cdot \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \cdot \sum_{\text{B}} Q_{\text{CB}}^{\text{p}} \quad (3)$$

Darin bedeuten  $\Delta E$  die mittlere Anregungsenergie und  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  die dritte Potenz des mittleren inversen Radius der C(2p)-Orbitale.  $Q_{\text{CB}}^{\text{p}}$  beschreibt die Hybridisierung und Besetzung mit Elektronen der vom C-Atom verwendeten Bindungsorbitale und besteht aus Elementen der charge-bond order-matrix  $P_{\nu\mu}$  in der MO-Theorie des ungestörten Moleküls<sup>9</sup>.

Da in der vorliegenden Arbeit durchweg C-Atome von SiCH<sub>3</sub>-Gruppierungen betrachtet werden, kann  $\Delta E$  in guter Näherung als konstant betrachtet werden. Merkliche Unterschiede in den gemessenen <sup>13</sup>C-Verschiebungen können damit auf die Änderung der Besetzungszahlen der C-Orbitale zurückgeführt werden. Mit Ausnahme der Methylmethoxysilane (Tabelle 1) beobachtet man jedoch sehr nahe beieinanderliegende Verschiebungswerte im Bereich von 0.6 bis 2.1 ppm, woraus sich auf nur sehr geringe Änderungen in der Elektronendichteverteilung um das C-Atom der SiCH<sub>3</sub>-Gruppen schliessen lässt.

Innerhalb des genannten Bereichs sind systematische Unterschiede nur zwischen den M- und D-Einheiten festzustellen, erstere liegen durchweg bei etwas tieferem Feld als letztere. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen<sup>7</sup> kann dies als Resultat der verstärkten (p-d)π-Wechselwirkungen in den D-Gruppen durch die Nachbarschaft von 2 Sauerstoffatomen erklärt werden. Eine deutliche Verschiebung nach höherem Feld zeigen mit steigender Zahl von OCH<sub>3</sub>-Substituenten am Si-Atom die <sup>13</sup>C-Signale der SiCH<sub>3</sub>-Gruppen der Methylmethoxysilane. Auch hierfür sollte der steigende (p-d)π-Bindungscharakter am Si-Atom verantwortlich sein, der zu einer steigenden Besetzung der C-(Si)-σ-Bindungsorbitale und damit zur Verringerung von  $\sigma_{\text{para}}$  beiträgt.

#### <sup>29</sup>Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN

Zur Interpretation der Verschiebungen des <sup>29</sup>Si-Kerns muss Gl. (3) um einen Term erweitert werden, der dem Effekt der 3d-Orbitale auf die Abschirmungskonstante  $\sigma_{\text{para}}$  Rechnung trägt:

$$\sigma_{\text{para}}^{\text{Si}} = - \frac{2e^2 \cdot \hbar^2}{3m^2 \cdot c^2 \cdot \Delta E} \cdot \left[ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \cdot \sum_{\text{B}} Q_{\text{SiB}}^{\text{p}} + \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d \cdot \sum_{\text{B}} Q_{\text{SiB}}^{\text{d}} \right] \quad (4)$$

Geht man vor der Annahme aus, dass die Si(2p)-Orbitale in sp<sup>3</sup>-hybridisierten Zuständen zur Bildung der 4σ-Bindungen verwendet werden, während Si(3d)-Orbitale nur durch (p-d)π-Überlappung mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffatoms besetzt werden können, so kann man die p- und d-Orbitalterme in Gl. (4) getrennt voneinander betrachten. Nimmt man wiederum an, dass  $\Delta E$  näherungsweise als konstant angesehen werden kann, so sollte  $\delta(^{29}\text{Si})$  im wesentlichen von den Besetzungszahlen der Si(2p)- und Si(3d)-Orbitale abhängen. Eine genaue theoretische Analyse dieser Abhängigkeit steht bisher noch aus, doch lässt sich aus den <sup>29</sup>Si-Verschiebungen einer grösseren Zahl von substituierten Methylsilanen<sup>4</sup> schliessen, dass die Erhöhung der Besetzungszahlen sowohl der Si(2p)- als auch Si(3d)-Orbitale zu einer Abnahme von  $\sigma_{\text{para}}^{\text{Si}}$  und damit zu einer Abnahme der  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte führen. Sollte sich diese Annahme beim

Vorliegen von weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen bestätigen, so würde der Einfluss von ( $p-d$ ) $\pi$ -Bindungen am Si-Atom auf  $\delta(^{29}\text{Si})$  im Gegensatz zu den Verhältnissen am  $^{31}\text{P}$ -Atom stehen, für das von Letcher und van Wazer<sup>10</sup> aus einer detaillierten theoretischen Analyse der Orbitalbeiträge zur chemischen Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns eine Zunahme von  $\delta(^{31}\text{P})$  mit steigenden  $\pi$ -Bindungsanteilen am P-Atom erhalten wurde.

Von den in Tabellen 1–3 angegebenen Verschiebungswerten zeigen die  $\delta(^{29}\text{Si})$  die weitaus stärksten Änderungen, was besonders bei den Methyl-trimethylsiloxy- und Methyl-methoxy-silanen in Tabelle 1 ersichtlich ist. Mit steigender Zahl an Sauerstoffatomen am zentralen Si-Atom wird hier eine starke Abnahme von  $\delta(^{29}\text{Si})$  beobachtet. Berücksichtigt man, dass in der gleichen Richtung der Gesamtbindungscharakter an diesem Si-Atom merklich zunimmt, so lässt sich die Abnahme von  $\delta(^{29}\text{Si})$  nach Gl. (4) durch die zunehmende Besetzung der Si( $3d$ )-Orbitale deuten. Eine gleichzeitige Abnahme der Si( $2p$ )-Orbitalbesetzung durch die steigende Zahl elektronegativer O-Atome wird offensichtlich durch den  $\pi$ -Effekt stark überkompensiert. Dass ersterer jedoch nicht ohne Bedeutung ist, lässt sich daraus erkennen, dass die gegenüber der OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe elektronegativere OCH<sub>3</sub>-Gruppe zu einem merklich grösseren Anstieg von  $\delta(^{29}\text{Si})$  führt und insgesamt weniger negative Verschiebungen ergibt. Allerdings kann dieser Unterschied auch durch eine verbesserte ( $p-d$ ) $\pi$ -Überlappung bei den Methyl-trimethylsiloxy-silanen bedingt sein, die sich theoretisch aufgrund der im Vergleich zu SiOC-vergrösserten SiOSi-Bindungswinkel ergibt.

Bemerkenswert ist weiterhin der deutliche Unterschied der  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>) und der analogen Cyclo-tetra-, -penta- und -hexasiloxane (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>). Der Wert von  $-9.2$  ppm für D<sub>3</sub> fällt deutlich aus dem Bereich von ca.  $-18$  bis  $-23$  ppm für die D-Si-Atome in den übrigen Cyclosiloxanen und linearen Polysiloxanen heraus. Da D<sub>3</sub> im Gegensatz zu den höheren Cyclosiloxanen eben gebaut ist und einen kleineren SiOSi-Bindungswinkel besitzt, kann auch dieser Effekt durch geringere ( $p-d$ ) $\pi$ -Anteile in der SiO-Bindung gedeutet werden. Inwieweit sich im D<sub>3</sub>-Ring vorhandene Ringspannungen auf  $\delta(^{29}\text{Si})$  auswirken, kann nicht abgeschätzt werden.

Innerhalb der übrigen M- und D-Einheiten werden nur geringfügige Änderungen von  $\delta(^{29}\text{Si})$  gefunden, in den linearen Polysiloxanen (Tabelle 3) ist mit steigender Kettenlänge für (D-) eine schwache Tendenz nach negativeren Werten erkennbar. Wie die Beispiele der D(CH<sub>2</sub>Cl), D(CHCl<sub>2</sub>), M(CH<sub>2</sub>Cl), M(H)- und M(OCH<sub>3</sub>)-Einheiten zeigen, hat die Einführung von Substituenten stärkeren Einfluss auf  $\delta(^{29}\text{Si})$  des substituierten Si-Atoms. Auf diese Frage wird in einer folgenden Arbeit an Hand weiterer Untersuchungen näher eingegangen werden.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus der Diskussion der Messergebnisse an den untersuchten Siloxanverbindungen ergibt sich, dass die Aussagekraft NMR-spektroskopischer Untersuchungen stark erweitert werden kann, wenn neben den bisher im wesentlichen verwendeten  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen auch die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren herangezogen werden. In vielen Fällen, bei denen die  $\delta(^1\text{H})$ -Werte nur eine geringe Abhängigkeit von der Molekülstruktur zeigen, werden besonders für die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte

starke Änderungen beobachtet, die eine bessere Interpretation der Bindungsverhältnisse ermöglichen. Eine weitere Ausweitung dieser Möglichkeiten sollte sich aus einer vertieften theoretischen Untersuchung der einzelnen Orbitalbeiträge zur  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebung ergeben, deren Bedeutung in einzelnen heute noch nicht voll erfasst werden kann.

Über die Frage der Untersuchung der Bindungseigenschaften von Si-organischen Verbindungen hinaus sei noch auf die analytische Bedeutung besonders der  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen hingewiesen. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, werden

TABELLE 4

BEREICHE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN UNSUBSTITUIERTER M-, D-, T- UND Q-EINHEITEN<sup>a</sup>

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
M	+0.1 – +0.05	+1.6 – +1.2	+8.0 – +6.1
D	+0.14 – 0.00	+0.7 – +0.3	–17.8 – –23.0 ( $D_3 = -9.2$ )
T	0.00 – –0.03	+2.1	–65.0; –66.2
Q			–105.2; –106.5

<sup>a</sup> In ppm; relativ zu Tetramethylsilan.

für die mono- (M-), di- (D-), tri- (T-) und tetra- (Q-) funktionellen Siliciumatome streng voneinander abgegrenzte Bereiche für  $\delta(^{29}\text{Si})$  gefunden, die sich gut zur qualitativen und quantitativen analytischen Bestimmung dieser Gruppen in Polysiloxangemischen eignen sollten. Daraus müssten sich auf relativ einfache Weise Aussagen über Kettenlängen bzw. Vernetzungs- und Verzweigungsgrad von höhermolekularen Siloxanen gewinnen lassen. Dies scheint von besonderer Bedeutung, da von den bisher angewandten Methoden sowohl die  $^1\text{H}$ -NMR- als auch die IR-Spektroskopie nur sehr beschränkte Aussagen zu diesem Problem liefern können.

## LITERATUR

- 1 E. LIPPMÄA, T. PEHK UND J. PAST, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim.*, Füüs.-Mat. Tehnikalead. Seer., 16 (1967) 345.
- 2 P. C. LAUTERBUR, im F. C. NACHOD UND W. D. PHILLIPS (Ed.), *Determination of organic structures by physical methods*, Vol. 2, Academic, London, 1962, S. 465.
- 3 G. R. HOLZMANN, P. C. LAUTERBUR, J. H. ANDERSON UND W. KOTH, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 172.
- 4 B. K. HUNTER UND L. W. REEVES, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1399.
- 5 J. A. POPLÉ, *Disc. Farad. Soc.*, (1962) 7.
- 6 W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 60 (1941) 817.
- 7 G. ENGELHARDT, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 243.
- 8 C. J. JAMESON UND H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1714.
- 9 J. A. POPLÉ UND D. P. SANTRY, *Mol. Phys.*, 7 (1963) 269.
- 10 J. H. LETCHER UND J. R. VAN WAZER,  $^{31}\text{P}$ -Nuclear Magnetic Resonance, Interscience, New York, 1967, Kap. 2.

*J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 293–300