

Journal of Organometallic Chemistry, 140 (1977) C17-C20
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

¹³C-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ELEMENT-ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

H. MÜLLER, L. RÖSCH*, W. ERB,

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Str. d. 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

und R. ZEISBERG

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Str. d. 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. August 1977)

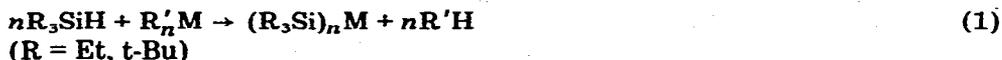
Summary

The carbon-13 chemical shifts of 23 organometallic compounds have been measured. It is shown that carbon-13 NMR might be a valuable tool for the investigation of mixtures of alkylsilyl compounds.

Einleitung

Während sich die ¹³C-NMR-Spektroskopie in vielen Bereichen der elementorganischen Chemie bereits als hervorragendes Hilfsmittel durchsetzen konnte, beschränkte sich ihre Anwendung in der Organosiliciumchemie bisher vor allem auf Phenylsilane [1], Methylsilane [2] und Alkoxysilane [3].

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Metallierungsreaktionen an Silanen [4,5] ergaben die aus der Vyazankin'schen Hydridmethode [6] nach Gl. 1 resultierenden, schwer trennbaren Substanzgemische aus Silylmetallver-



bindung, Triorganosilan und Zerfallsprodukten neue Probleme der routinemässigen Untersuchung, die mit der üblichen 60 oder 100 MHz-Protonenkernresonanzspektroskopie oder mit schwingungsspektroskopischen Methoden nicht lösbar waren.

Neben den weniger gebräuchlichen Kernresonanzarten (etwa ²⁹Si, ¹¹³Cd und ¹⁹⁹Hg) die an anderer Stelle besprochen werden sollen [7], ergab sich als überlegene Methode der Untersuchung die ¹³C-Kernresonanzspektroskopie.

Diskussion der Ergebnisse

(a) *t*-Butylmetall- und Trimethylsilylmetallverbindungen

In den untersuchten *t*-Butylmetallverbindungen ist die Chemische Verschiebung der CH_3 -Kohlenstoffe bei wechselndem Metall wenig beeinflusst. Starke Änderungen zeigt dagegen die Verschiebung der quartären Kohlenstoffe, die offenbar nicht mit der Elektronegativität des Zentralatoms korreliert, wie der Vergleich der Werte in Tabelle 1 zeigt.

Beim Ersatz des quartären Kohlenstoffs durch Silicium werden die Signale der β -Kohlenstoffatome sämtlich sehr stark nach hohem Feld verschoben, was zweifelsohne auf den elektropositiven Charakter dieses Elements zurückzuführen ist.

(b) Äthylsilane und Äthylsilylmetallverbindungen

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen sowohl bei 60 als auch bei 100 MHz lediglich kontrahierte A_3B_2 -Systeme [8], die beim Vorliegen mehrerer Äthylsilylverbindungen nebeneinander nicht mehr zugeordnet werden können. Die von uns erstmals vermessenen ^{13}C -NMR-Spektren zeigen bei Protonenrauschentkopplung jeweils nur zwei Signale für die reine Verbindung. Die Komponenten eines Gemisches lassen sich also relativ leicht mit den in Tabelle 2 mitgeteilten Daten identifizieren.

Durch die Nachbarschaft des Siliciums wird wiederum das Signal des CH_2 -Kohlenstoffatoms stark in Hochfeldrichtung verschoben und erscheint rechts vom CH_3 -Signal. Dieselbe Beobachtung ist auch bei den äthylsubstituierten Metallverbindungen zu machen. Die Signallage der CH_2 -Gruppe hat in etwa

TABELLE 1

 ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $(\text{Me}_3\text{M})_n$ -ELEMENTVERBINDUNGEN^a (M = C, Si)

Verbindung	αC	βC	$^1\text{J}(\text{CM})$	$^2\text{J}(\text{CM})$
$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Al}$	26.35	30.55		
$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Zn}$	28.43	31.03		
$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{P}$	34.45	32.60	34.0 Hz	13.3 Hz
$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Hg}$	60.30	31.53	^b	29.2 Hz
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Al}$		2.84		
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}$		4.16		11.1 Hz
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$		6.67		92.3 Hz

^a Verschiebungen in ppm gegen TMS. ^b Konnte im Spektrum nicht aufgefunden werden.

TABELLE 2

 ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN EINIGER (CHLOR)ÄTHYLSILANE^a

Verbindung	αC	βC
Et_4Si	1.19	6.62
Et_3SiH	2.83	8.26
Et_3SiCl	3.35	7.56
Et_2SiCl_2	6.05	12.59
Et_2Si_2	4.49	8.59

^a Verschiebungen in ppm gegen TMS.

denselben Gang wie die Elektronegativität des Metallatoms. Beim Diäthylcadmium fallen beide Signale zusammen. Durch Komplexierung mit Elektronendonatoren, z.B. 1,2-Dimethoxyäthan (DME), findet eine zusätzliche Abschirmung statt, sodass die Resonanz des α -ständigen C-Atoms gegenüber dem freien Metallorganyl noch weiter in Hochfeldrichtung verschoben wird, wie die Daten des freien und komplexierten Diäthylzink zeigen (Tabelle 3).

Die Hochfeldverschiebung des α -Kohlenstoffatoms am Silicium wird überraschend durch Metallsubstitution (Cd, Hg) an diesem wieder rückgängig gemacht. Beim Bis(triäthylsilyl)cadmium liegt das Signal noch auf der Hochfeldseite der Resonanz des CH_3 -Kohlenstoffatoms, während beim Bis(triäthylsilyl)quecksilber der Effekt bereits überkompensiert wird, und das Signal auf der Tieffeldseite des Methylkohlenstoffatoms erscheint (Tabelle 4).

(c) Tri-*t*-butylsilylverbindungen

Bei den Tri-*t*-butylsilylverbindungen erscheint im Protonenkernresonanzspektrum nur ein Singulett, dessen Resonanzlage von der Substitution am Silicium nur wenig betroffen wird [5]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Metallverbindungen zeigt sich jedoch eine deutliche Tieffeldverschiebung des quartären Kohlenstoffs (in α -Stellung zum Silicium) gegenüber dem Tri-*t*-butylsilan

TABELLE 3

 ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON ÄTHYLMETALLVERBINDUNGEN^a

Verbindung	αC	βC	$^1\text{J}(\text{CM})$	$^2\text{J}(\text{CM})$
Et_2Al	0.42	8.80		
Et_2Zn	6.82	10.35		
Et_2Cd	12.52	12.52	491.8 Hz 519.3 Hz	17.5 Hz
$\text{Et}_2\text{Zn DME}$	4.58	11.38		

^aVerschiebungen in ppm gegen TMS.

TABELLE 4

 ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ZWEIER ÄTHYLSILYLMETALLVERBINDUNGEN^a

Verbindung	αC	βC	$^2\text{J}(\text{CM})$	$^3\text{J}(\text{CM})$
$(\text{Et}, \text{Si})_2\text{Cd}$	7.63	10.49	^b	^b
$(\text{Et}, \text{Si})_2\text{Hg}$	11.42	9.81	75.5 Hz	37.4 Hz

^aVerschiebungen in ppm gegen TMS. ^bKonnte im Gemisch nicht gefunden werden.

TABELLE 5

 ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN EINIGER TRI-*t*-BUTYLSILYLVERBINDUNGEN (Vgl. Lit. [5])

Verbindung	αC	βC	$^2\text{J}(\text{CM})$	$^3\text{J}(\text{CM})$
$[(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{Cd}$	32.90	25.38	31.0 Hz	11.4 Hz
$[(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{Hg}$	33.12	28.56	^b	24.9 Hz
$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{SiH}$	30.90	21.04		

^aVerschiebungen in ppm gegen TMS. ^bKonnte im Spektrum nicht aufgefunden werden.

(Tabelle 5). Ein zusätzlicher Vorteil ist das Auftreten von Kopplungssatelliten mit den kernresonanzaktiven Isotopen des Cadmiums und Quecksilbers, die in den Protonenspektren wegen der grossen Entfernung zum Metallatom (4 Bindungen) nicht beobachtet werden können.

Experimentelles

Die Metallorganyle [9], Äthylsilane [10] und Tri-*t*-butylsilan [11] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Bis(trimethylsilyl)quecksilber wurde nach Lit. [12], Tris(trimethylsilyl)aluminium nach Lit. [13], die Triäthylsilylmetallverbindungen nach Lit. [6] und die Tri-*t*-butylsilylmetallverbindungen nach Lit. [4,5] synthetisiert.

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an einem Varian CFT-20 Impulsspektrometer bei 20 MHz in ca. 50%iger Lösung in Hexadeuterobenzol. Luftempfindliche Substanzen kamen im abgeschmolzenen Röhrchen zur Vermessung. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme der "off resonance" bzw. der "gated-decoupling"-Technik. Alle Chemischen Verschiebungen wurden gegen das Zentrum des C_6D_6 -Triplets vermessen und auf TMS (mit δ 128.0 ppm) umgerechnet. Mit positivem Vorzeichen wurden die Verschiebungen nach der Niedrigfeldseite von TMS versehen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und Herrn Professor Dr. Herbert Schumann für sein Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 P.E. Rakita, J.P. Srebro und L.S. Worsham, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 27.
- 2 R.K. Harris und B.J. Kimber, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 174.
- 3 P.E. Rakita, J.P. Srebro und L.S. Worsham, *Org. Magn. Res.*, 8 (1976) 310.
- 4 L. Rösch und H. Müller, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 681.
- 5 H. Müller und L. Rösch, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 1.
- 6 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev und O.A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 323.
- 7 H. Müller, L. Rösch und H.-J. Kroth, in Vorbereitung.
- 8 H. Schmidbaur und F. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 466.
- 9 Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973; Vol. XIII, 12a, S. 594, 868 (Zn, Cd); Vol. XIII, 12b, S. 68 (Hg); Vol. XIII, 14, S. 50 (Al).
- 10 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London, 1960.
- 11 M. Weidenbruch und W. Peter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 670.
- 12 L. Rösch und W. Erb, in Vorbereitung.
- 13 L. Rösch, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 497.