

PROTONENRESONANZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR KENNTNIS DER BINDUNGSEIGENSCHAFTEN DES SILICIUMS IN ORGANO-SILICIUM-VERBINDUNGEN*

H. A. BRUNE

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Received in Germany 16 March 1967; accepted for publication 10 April 1967)

Zusammenfassung—Die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ wurden in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ ($n = 1, 2, 3$ und 4 ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) und in einigen Verbindungen vom Typ $\text{R}_{3-m}\text{HSi}(\text{OR})_m$ ($m = 1, 2$ und 3) vermessen. Ausserdem wurden strukturanaloge Kohlenstoffverbindungen in die Untersuchung einbezogen. Die Messergebnisse wurden im Hinblick auf die Bindungseigenschaften des Siliciums diskutiert. Sie sprechen für eine Beteiligung der 3d-Zustände des Siliciums an den für die Ausbildung der Silicium-Sauerstoff- σ -Bindungen und der Silicium-Kohlenstoff- σ -Bindungen verwendeten Hybridorbitalen des Siliciums.

Abstract—Coupling constants $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ and $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ have been measured in compounds $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ ($n = 1, 2, 3$ and 4 ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, and $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) and in some compounds of the type $\text{R}_{3-m}\text{HSi}(\text{OR})_m$ ($m = 1, 2$ and 3). Carbon compounds of analogous structure have been studied for comparison. The results are discussed in terms of bonding properties of silicon. They indicate 3d levels of silicon to be involved in hybrid-orbitals in silicon-oxygen and in silicon-carbon σ -bonds.

IN FRÜHEREN Untersuchungen^{1,2} konnten durch protonenresonanz-spektroskopische Bestimmung der Elektronegativität des Sauerstoffs und der Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen detailliertere Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den Silicium-Chlor- und Silicium-Sauerstoff-Bindungen der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ erhalten werden.† Die erarbeiteten Vorstellungen wurden dabei durch die Messung und Auswertung der Kopplungskonstanten von Kernspin-Wechselwirkungen zwischen Protonen einerseits und den magnetisch aktiven Isotopen Silicium-29 bzw. Kohlenstoff-13 andererseits ergänzt und verfeinert.^{1,2} Danach ist in diesen Verbindungen dem σ -Bindungssystem ein π -Bindungssystem überlagert, das sich aus den—ihrer Herkunft nach—nichtbindenden Elektronenpaaren der elektronegativen Atome und einigen geeignet orientierten 3d-Niveaus des Siliciums aufbaut. Die Ausbildung dieser zusätzlichen π -Bindungen erzeugt dabei in den Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ offenbar keine wesentliche Änderung der Hybridisierung am Silicium, und beide Bindungssysteme scheinen dabei im Bereich dieses Atoms weitgehend

* Herrn Professor Dr. Rudolf Criegee zum 65. Geburtstag gewidmet.

† Eine umfassende Darstellung der Probleme der Silicium-Sauerstoff-Bindung findet sich in einer Studie von W. Noll.³ Daher kann hier auf eine ausführliche Wiedergabe verzichtet werden.

unabhängig voneinander zu sein. Lediglich am Sauerstoff—und in geringerem Ausmass wohl auch am Chlor—findet eine merkliche Wechselwirkung beider Bindungssysteme miteinander statt, weil die Einbeziehung der nichtbindenden Elektronenpaare in das π -Bindungssystem gleichzeitig die Hybridisierung in den für den Aufbau der σ -Bindungen verwendeten Hybridorbitalen dieser Atome beeinflusst.

Substituenten wirken zusätzlich induktiv über das σ -Bindungssystem, das dabei in seinem Verhalten weitgehend demjenigen in analogen Kohlenstoff-Verbindungen gleicht.

Die Sauerstoff-Silicium-Bindung besitzt ebenso wie die Chlor-Silicium-Bindung Mehrfachbindungscharakter. Die Elektronenanordnung am Sauerstoff entspricht einem Zwischenzustand zwischen sp - und sp^2 -Hybridisierung. Damit ist mehr als ein Elektronenpaar des Sauerstoffs an der dativen p_{π} - d_{π} -Bindung (im folgenden abgekürzt als $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindung⁴ bezeichnet) zwischen den—ursprünglich nichtbindenden—Elektronenpaaren des Sauerstoffs und unbesetzten $3d$ -Zuständen des Siliciums beteiligt.

Die Fähigkeit der Chlor-Atome zur Ausbildung von $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungsanteilen ist stärker ausgeprägt als diejenige des Sauerstoffs. Ersetzt man daher in der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ die Methylgruppen schrittweise durch Chlor-Atome, so wird durch die von diesem zum Silicium ausgebildeten $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungsanteile der $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungsanteil in der Silicium-Sauerstoff-Bindung zurückgedrängt. Die an diesen $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungen beteiligten Elektronenpaare des Sauerstoffs werden durch diese Zurückdrängung der dativen Bindungen zunehmend am Sauerstoff lokalisiert. Als Folge dieser erhöhten Elektronendichte sinkt daher die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der Alkylgruppe R trotz des starken induktiven Elektronenzuges über die σ -Bindungen mit steigender Zahl der Silicium eingeführten Chlor-Atome beträchtlich ab.¹

Die hier kurz skizzierte Vorstellung über die Bindungsverhältnisse in den untersuchten Silicium-Verbindungen wurde anschliessend durch die Bestimmung der Elektronegativitäten des Sauerstoffs und der Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ kritisch geprüft.⁵ Dabei wurde die Richtigkeit der in^{1,2} erarbeiteten Konzeption über die Bindungseigenschaften des Siliciums bestätigt.

Bei den Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ gaben—wie bereits erwähnt—die Kopplungskonstanten der elektronengekoppelten Kernspinwechselwirkung zwischen Protonen einerseits und den magnetisch aktiven Isotopen ^{13}C bzw. ^{29}Si (beide Kerndrehimpulsquantenzahl $I = \frac{1}{2}$) andererseits zusätzliche Einblicke in die Bindungsverhältnisse. Aus diesem Grunde wurden diese Kopplungskonstanten auch in den Verbindungsreihen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ ($n = 1, 2, 3$ und 4 ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) an Proben mit der natürlich vorkommenden Isotopenkonzentration (^{13}C etwa 1.1%; ^{29}Si etwa 4.7%) vermessen.

Die Messergebnisse zeigten jedoch eine grundlegend andere Abhängigkeit der beobachteten Kopplungskonstanten von der Molekülstruktur, als auf Grund der Untersuchungen an den Verbindungsreihen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ($m = 1, 2$ und 3 ;

R wie oben) eigentlich erwartet wurde. Wegen dieser aufgetretenen Diskrepanzen wurde daher das Problem in einem erweiterten Rahmen eingehender studiert. Dazu wurden solche Alkoxysilane in die Untersuchungen einbezogen, die unmittelbar am Silicium Wasserstoff-Atome tragen. Schliesslich wurden die Messungen auf strukturanaloge Kohlenstoff-Verbindungen ausgedehnt. Denn Kohlenstoff vermag als Folge seiner Hauptquantenzahl $n = 2$ im Grundzustand des Moleküls keine d-Niveaus zu betätigen. Daher erschien ein Vergleich der an den oben genannten Silicium-Verbindungen gewonnenen Messergebnisse mit denjenigen von strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen im Hinblick auf eine Analyse des Einflusses der d-Zustände auf die Bindungseigenschaften des Siliciums aufschlussreich.

A. Messergebnisse

1. *Kernspin-Kopplungen zwischen Protonen und ^{13}C bzw. ^{29}Si in den Si-Methyl- und C-Methylgruppen.* Kohlenstoff-Verbindungen enthalten das magnetisch aktive Isotop ^{13}C ($I = \frac{1}{2}$) in der natürlich vorkommenden Konzentration von etwa 1.1%. Protonen-Resonanzsignale der an dieses Isotop gebundenen Wasserstoff-Atome erscheinen daher im Kernresonanz-Spektrum als Dubletts. Dabei fällt der Schwerpunkt dieses Dubletts im allgemeinen nicht völlig mit dem Hauptsignal der an ^{12}C gebundenen Wasserstoff-Atome zusammen (sog. Isotopenverschiebung).

Die Kopplungskonstante dieser Spin-Spin-Wechselwirkung ist u.a. eine Funktion des s-Anteils in den vom Kohlenstoff für den Aufbau der C—H-Bindungen verwendeten Hybridorbitalen.⁶ Sie kann daher unter gewissen Voraussetzungen zur experimentellen Bestimmung des Hybridisierungsgrades verwendet werden.⁷

In ähnlicher Weise erzeugt das Isotop ^{29}Si (natürliche Häufigkeit 4.7%; Kernspin $I = \frac{1}{2}$) Dublettaufspaltungen an den von direkt an dieses Isotop gebundenen Protonen stammenden Signalen. Eindeutige Zusammenhänge zwischen den Kop-

TABELLE 1. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN Hz) DER PROTONEN IN DEN SI-METHYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ UND $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$
CH_3	118.5	118.9	119.8
CH_2CH_3	118.4	119.2	120.0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	118.5	119.2	120.0
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	118.5	119.0	120.1
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	119.0	119.4	119.9
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	118.8	119.3	119.6
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	118.6	119.2	119.7
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	118.7	119.1	120.1
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	118.8	119.0	120.0
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}$
CH_3	118.5	120.6	123.6
CH_2CH_3	118.4	120.6	123.7
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	118.5	120.7	123.8
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	118.5	120.5	124.0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	119.0	121.0	124.0
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	118.8	120.6	123.6
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	118.7	120.4	123.6

plungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ und den Bindungsverhältnissen am Silicium sind bis heute nicht sicher bekannt. Die beobachteten Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ sind im allgemeinen erheblich grösser als die analogen Werte $J(^{13}\text{C}-\text{H})$. Infolge dieser stärkeren Kopplungseigenschaften des Siliciums gegenüber dem Kohlenstoff⁸ —und ausserdem wegen der höheren natürlichen Konzentration des ^{29}Si —beobachtet man die Kopplung zwischen Protonen und ^{29}Si auch dann noch, wenn sich mehr als eine Bindung zwischen den koppelnden Kernen befinden. So zeigen die Protonenresonanz-Signale der an Silicium gebundenen Methylgruppen neben den Satelliten der $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplung stets zwei weitere einwandfrei beobachtbare Satelliten einer $^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung in unmittelbarer Umgebung des Hauptsignals. Beim Kohlenstoff ist die entsprechende Kopplung infolge geringerer Kopplungskonstanten und der niedrigeren natürlichen Konzentration des ^{13}C nur in wenigen Fällen einwandfrei beobachtbar.^{8,9}

TABELLE 2. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN Hz) DER PROTONEN IN DEN C-METHYLGRUPPEN EINIGER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$ UND $(\text{CH}_3)_{3-m}\text{HC}(\text{OR})_m$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{COR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OR})_3$
CH_3	125.6	126.8	127.2
CH_2CH_3	125.8	125.9	126.2
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	125.9*		
	$(\text{CH}_3)_2\text{HCOR}$	$(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{OR})_2$	
CH_3	—	126.6	
CH_2CH_3	—	126.6	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	125.9*		

* Gemessen am Di-isopropyläther.

TABELLE 3. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ (IN Hz) DER PROTONEN IN DEN Si-METHYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ UND $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OR})_3$
CH_3	6.7	7.2	8.4
CH_2CH_3	6.6	7.3	8.6
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.2	8.4
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6.7	7.2	8.5
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.2	8.6
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.2	8.4
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6.4	7.3	8.3
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.2	8.5
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6.8	7.3	8.5
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}$
CH_3	6.7	7.3	8.7
CH_2CH_3	6.6	7.6	9.2
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.4	8.8
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6.7	7.4	8.8
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.5	8.8
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.7	7.4	8.8
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.8	7.4	8.8

Tabelle 1 zeigt die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ der Protonen der Si-Methylgruppen für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$. Diesen Werten sind zum Vergleich die analogen Kopplungskonstanten der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$ gegenübergestellt.

Tabelle 2 bringt die entsprechenden Kopplungskonstanten für einige struktur-analoge Kohlenstoffverbindungen.

In der Tabelle 3 sind schliesslich die Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ der Si-Methylgruppen für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ mit den entsprechenden Vergleichswerten für die Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ zusammengefasst.

Die entsprechenden Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H})$ der strukturanaloge Kohlenstoff-Verbindungen konnten infolge der niedrigen Konzentration des ^{13}C im natürlichen Vorkommen nur in wenigen Fällen und auch dann nur—wegen ihrer unmittelbaren Nachbarschaft zum Hauptsignal—mit geringer Genauigkeit vermessen werden, Daher können sie für den hier durchgeführten Vergleich nicht verwendet werden.

2. *Kernspin-Kopplungen zwischen ^{29}Si und unmittelbar an dieses gebundenen Protonen.* In den Untersuchungen der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$ erbrachte die Ausmessung aller beobachtbaren Kopplungskonstanten zusätzliche Einblicke in die Bindungsverhältnisse. Dabei handelte es sich—mit Ausnahme der $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplung—um Kernspin-Kopplungen über zwei oder mehr Bindungen hinweg, deren Kopplungsmechanismen bereits sehr komplexe Phänomene darstellen. Übersichtlichere Verhältnisse und wesentlich ausgeprägtere Abhängigkeiten der Kopplungskonstanten von der Molekülstruktur und den Bindungsverhältnissen wären am direkt an Silicium gebundenen Wasserstoff zu erwarten. Im Rahmen der hier referierten Untersuchungen wurden daher einige solcher Verbindungen dargestellt und untersucht. Tabelle 4 enthält einige Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ dieser Kernspinkopplung.

TABELLE 4. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ (IN Hz) DER UNMITTELBAR AN SILICIUM GEBUNDENEN PROTONEN IN EINIGEN ALKOXY-SILANEN UND CHLORSILANEN

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$
179.9	230.7	290.5
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$
180.4	230.0	290.5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$	HSiCl_3
179.9	280.8	363.6

Trägt das Silicium neben dem Wasserstoff und den O-Alkylresten noch direkt gebundene Alkylgruppen, so wird zusätzlich eine Kopplung zwischen dem Si-Wasserstoff und den α -ständigen Protonen des Si-Alkylrestes beobachtet (Tabelle 5). Diese zusätzliche Kopplung erschwert die Beobachtung der $^{29}\text{Si}-\text{H}$ -Kopplung beträchtlich, weil die ohnehin intensitätsschwachen Satelliten-Signale nochmals mehrfach aufgespalten sind.

TABELLE 5. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{H—Si—C—H})$ (IN Hz) DER KERNSPINKOPPLUNG ZWISCHEN SI-PROTONEN UND α -STÄNDIGEN PROTONEN DER SI-ALKYLGRUPPEN

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$		$(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$
3·0(7)		2·8(3)
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{HSiOCH}_3$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$
3·1(7)	2·9(12)	2·7(3)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$		$(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$
3·0(7)		3·3(4)

Die in Klammern hinter die Kopplungskonstanten gesetzten Zahlen geben die Multiplizität der beobachteten Signale an.

TABELLE 6. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C—H})$ (IN Hz) DER KERNSPINKOPPLUNG IN DEN VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{2-n}\text{HC}(\text{OR})_n$, $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_2\text{C}(\text{OR})_n$, $\text{H}_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$ UND $\text{H}_{4-n}\text{CCl}_n$ *

R =	$(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{COR}$	$(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{OR})_2$	$\text{HC}(\text{OR})_3$
CH_3	140·0†	161·3	188·4
CH_2CH_3	140·0†	159·0	185·5
	H_3COR	$\text{H}_2\text{C}(\text{OR})_2$	$\text{HC}(\text{OR})_3$
CH_3		162·4	188·4
CH_2CH_3	140·0†	161·5	185·5
	H_3CCl	H_2CCl_2	HCCl_3
	150	178	209

* Werte nach Ref. 10a. S. 289.

† Gemessen am Diäthyläther.

Eine Kopplung zwischen dem Si-Wasserstoff und den Protonen der O-Alkylgruppen ist dagegen nicht mehr nachweisbar.

Zum Vergleich sind in der Tabelle 6 die den Werten der Tabelle 4 entsprechenden Kopplungskonstanten einiger strukturanaloger Kohlenstoff-Verbindungen aufgeführt.

3. Kernspin-Kopplung zwischen Protonen und ^{13}C in den O-Alkylgruppen der Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$. Tabelle 7 bringt zunächst die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C—H})$ der α -ständigen Protonen der O-Alkylgruppen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Konstanten der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si—O—R}$ gegenübergestellt.

In der Tabelle 7 fällt bei den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ der Sprung zwischen den Kopplungskonstanten für die Methyl- und Äthyl-Verbindungen einerseits und den höheren Alkyl-Verbindungen andererseits auf. Schon beim Übergang von den Methyl- zu den Äthyl-Verbindungen deutet sich ein Abfall der Kopplungskonstanten an. Dass die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C—H})$ für die O-Methyl-Protonen stets grösser ausfallen als für die übrigen Alkylgruppen, zeigt Tabelle 8 für einige weitere Verbindungen.

TABELLE 7. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN HZ) DER α -STÄNDIGEN PROTONEN IN DEN O-ALKYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ UND $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$	$\text{Si}(\text{OR})_4$
CH_3	141.4	142.2	143.0	143.8
CH_2CH_3	140.7	141.8	142.3	143.0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	139.6	140.2	141.4	142.0
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	139.5	140.2		
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	139.5	140.5	141.3	142.2
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	139.4	140.3	141.3	142.1
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	139.2	140.2	141.1	141.7
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	139.4			
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	139.8	140.5	141.5	142.2

	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}$	Cl_3SiOR
CH_3	141.5	142.8	144.8	146.3
CH_2CH_3	140.7	141.9	144.7	146.0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	139.6	140.8	143.2	144.8
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	139.5	140.5	142.0	143.0

 TABELLE 8. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN HZ) DER O-METHYLPROTONEN EINIGER WEITERER METHOXYSIANE

$(i\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
141.0	142.4	143.0
	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$
	142.2	143.5

Weiter erkennt man, dass die aufgeführten Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ für die α -ständigen Protonen bei den höheren Alkylresten nahezu unabhängig davon sind, ob es sich hierbei um Protonen an einem sekundären oder tertiären Kohlenstoff handelt. Daher wird die unterschiedliche Kopplungskonstante bei den Methyl- und Äthyl-Verbindungen nicht ausschliesslich auf den verschiedenen Charakter der Kohlenstoff-Atome zurückgeführt werden können, an die diese Protonen gebunden sind. Vielmehr scheinen auch strukturelle Einflüsse vorzuliegen. Die Fragestellung wird weiter untersucht.

In der Tabelle 9 sind der Vollständigkeit halber die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ für die β - bzw. ω -ständigen Protonen—soweit sicher beobachtbar—der O-Alkylgruppen in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ zusammengefasst und mit denjenigen der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ verglichen.

Zum Vergleich mit den Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ der Protonen in den Si—O-Alkylgruppen zeigen die Tabellen 10 und 11 die entsprechenden Kopplungskonstanten für einige strukturanaloge Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Rahmen früherer Untersuchungen wurden in den Protonenresonanz-Spektren der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ beiderseits der Signale der O-Methylgruppen Satelliten beobachtet, die als Ergebnis der Kopplung zwischen ^{29}Si und den Protonen der Methylgruppen gedeutet wurden. Das Auftreten solcher Satelliten konnte jetzt an den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ bestätigt werden. Diese Satelliten

TABELLE 9. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN HZ) DER β - BZW. ω -STÄNDIGEN METHYL-PROTONEN IN DEN O-ALKYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ UND $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$	$\text{Si}(\text{OR})_4$
CH_2CH_3	β 125.8	126.0	126.1	126.2
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	γ		126.6	126.2
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	β 124.8	125.5		
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	δ 125.2	125.3	125.4	125.3
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	β 125.4	126.5	125.9	125.7
	γ 126.0	126.0	126.3	125.9
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	γ 125.6	125.8	126.0	125.6
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	β 125.8	126.0	126.0	126.0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	δ 124.4	125.0	125.1	125.0
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}$	Cl_3SiOR
CH_2CH_3	β 125.8	126.6	127.4	127.4
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	β 124.8	125.4	126.9	126.6

TABELLE 10. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN HZ) DER α -STÄNDIGEN PROTONEN IN DEN O-ALKYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$, $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HC}(\text{OR})_n$ UND $(\text{CH}_3)_{2-n}\text{H}_2\text{C}(\text{OR})_n$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{COR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OR})_3$	$\text{C}(\text{OR})_4$
CH_3	140.0	141.5	142.7	144.4
CH_2CH_3	139.3	141.3	142.8	144.3
	$(\text{CH}_3)_2\text{HCOR}$	$(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{OR})_2$	$\text{HC}(\text{OR})_3$	$\text{C}(\text{OR})_4$
CH_3		141.2	143.4	144.4
CH_2CH_3		140.5	142.8	144.3
	$(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{COR}$	$\text{H}_2\text{C}(\text{OR})_2$	$\text{HC}(\text{OR})_3$	
CH_3		141.8	143.4	
CH_2CH_3		141.1	142.8	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
	139.9		142.8	
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$			
	139.9			

liegen nahezu symmetrisch zum Hauptsignal angeordnet und schliessen sich unmittelbar beiderseits an dieses an, sodass sich diese Kopplungen nur dann sicher beobachten lassen, wenn die Multiplizität des Hauptsignals gering ist. Tabelle 12 zeigt die Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ der sicher vermessenen Satelliten-Signale mit den Vergleichswerten für die Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$.

Analoge Kopplungen $J(^{13}\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ konnten dagegen an den O-Methylgruppen strukturanaloger Kohlenstoff-Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OCH}_3)_n$ bisher nicht beobachtet werden.

TABELLE 11. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN Hz) DER β -STÄNDIGEN PROTONEN IN DEN O-ALKYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$ UND $(\text{CH}_3)_{3-m}\text{HC}(\text{OR})_m$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{COR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OR})_3$	$\text{C}(\text{OR})_4$
C_2H_5	125.8	125.9	126.2	126.5
	$(\text{CH}_3)_2\text{HCOR}$	$(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{OR})_2$	$\text{HC}(\text{OR})_3$	
C_2H_5	125.9*	126.2	126.4	

* Gemessen am Di-isopropyläther.

 TABELLE 12. KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ (IN Hz), GEMESSEN AN DEN O-ALKYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$, $\text{R}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}(\text{OCH}_3)_n$ UND $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$	$\text{Si}(\text{OR})_4$
CH_3	4.0	3.9	3.6	3.2
CH_2CH_3	4.1	3.8	3.3	3.2
	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
	4.1	3.9	3.5	
	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
	4.0	3.8	3.5	
		$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$	
		4.5	4.2	
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOCH}_3$	$\text{Cl}_3\text{SiOCH}_3$
	4.0	4.7	5.3	6.0

B. Diskussion der Ergebnisse

1. *Kernspinkopplungen in den Si- bzw. C-Methylgruppen.* Die an den Si-Methylprotonen beobachteten Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ (Tabellen 1 und 3) nehmen mit wachsender Anzahl zur Ausbildung von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungen befähigter Substituenten am Silicium in beiden Verbindungsreihen, $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ und $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$, zu. Das Ausmass dieses Anstiegs der Kopplungskonstanten ist jedoch in der Reihe $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ grösser als in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$. Dabei ist der Unterschied zwischen den beiden Verbindungsreihen in den Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ stärker ausgeprägt als in den Werten für die $^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung.

Der Anstieg der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ wurde für die Verbindungsreihe $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$ so gedeutet, dass die Chlor-Atome am Silicium durch induktiven Elektronenzug über die Chlor-Silicium- σ -Bindungen die effektive Kernladung des Siliciums erhöhen. Dieses kompensiert den Elektronenabzug durch Polarisierung der σ -Bindungen zwischen Silicium und dem Kohlenstoff der Methylgruppen. Hierdurch wächst nach Bent¹⁰ der s-Anteil in den für die Ausbildung der

C—H-Bindungen verwendeten Hybrid-Orbitalen des Kohlenstoffs an. Dieser Anstieg äussert sich in einer zwar geringfügigen, aber eindeutig messbaren Erhöhung der Kopplungskonstanten. Durch eine analoge Überlegung wurde auch der Anstieg der Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ erklärt.

In beiden Fällen nimmt die mit jedem neu eingeführten Chlor-Atom beobachtete Erhöhung beider Kopplungskonstanten mit der Zahl vorhandener Chloratome zu. Der Betrag dieser Zunahme ist dabei in erster Näherung für jedes eingeführte Chlor-Atom konstant und unabhängig von der Zahl der bereits am Silicium befindlichen Chlor-Atome. Aus diesem Verhalten wurde gefolgert (Begründung vgl.²), dass die beobachteten Erhöhungen der Kopplungskonstanten im wesentlichen eine Folge der ansteigenden induktiven Wirkung der elektronegativen Substituenten auf das σ -Bindungssystem sind, und dass die Ausbildung der $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungen keine grundlegende Änderung der Hybridisierung in den für den Aufbau der σ -Bindungen verwendeten Hybrid-Orbitalen des Siliciums verursacht.

Dass eine ansteigende induktive Wirkung elektronegativer Substituenten über ein σ -Bindungssystem ein solches Anwachsen der Kopplungskonstanten erzeugt, wird in Tabelle 2 durch den analogen Anstieg der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ mit steigender Zahl elektronegativer Substituenten in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$ und $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HC}(\text{OR})_n$ belegt. Denn im Falle des Kohlenstoffs ist die Ausbildung von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteilen im hier untersuchten Grundzustand der Moleküle sicher auszuschliessen.

Auf der Grundlage obiger Überlegungen sollten nun in den Verbindungsreihen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ infolge der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Chlor ($E_{\text{O}} = 3.35^{11}$; $E_{\text{Cl}} = 3.00^{12}$) grössere Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ erwartet werden als für die Vergleichs-Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$. Die beobachteten Kopplungskonstanten fallen jedoch eindeutig niedriger aus. Diese Tatsache stellt aber die Richtigkeit der aus den Kopplungskonstanten der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ gezogenen Schlussfolgerungen über die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen nicht in Frage. Denn die Alkoxysilane zeigen ausser dem unerwarteten Verhalten der diskutierten Kopplungskonstanten noch eine Reihe weiterer Unterschiede in der Strukturabhängigkeit der kernresonanz-spektroskopischen Messergebnisse im Vergleich mit den entsprechenden Daten für die Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$. Es ist daher wahrscheinlich, dass in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ merklich andere Bindungsverhältnisse vorliegen als in den Chlor-alkoxysilanen. So wird in der Reihe der Chlor-alkoxysilane $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ das Resonanzsignal der Si-Methylprotonen mit steigender Zahl von Chlor-Atomen beträchtlich zu niederen Feldstärken verschoben (Tabelle 13 u.). Offenbar wirkt sich hier also zur Hauptsache der induktive Effekt der Chlor-Atome auf die chemischen Verschiebungen aus. Diese Wirkung zeigen übereinstimmend die Kopplungskonstanten an. Nun ist der Sauerstoff merklich stärker elektronegativer als Chlor (s. S. 15). Ausserdem ist er hinsichtlich der Fähigkeit zur Ausbildung von dativen π -Bindungen zum Silicium mit Sicherheit der schwächere Donator gegenüber Chlor^{1,3}. Daher sollte in der Reihe $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ im Vergleich zu $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ein noch stärkerer Abfall der Resonanzfeldstärke mit steigender Zahl elektronegativer Substituenten erwartet werden. Tatsächlich aber nimmt die Resonanzfeldstärke der Si-Methylprotonen in der Reihe $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ (Tabelle 13 o.) mit steigender Zahl O-

TABELLE 13. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ^* (IN PPM) DER SI-METHYL-PROTONEN
 IN DEN VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ UND $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$
CH_3	0.06	0.04	0.01
CH_2CH_3	0.06	0.04	0.01
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.04	0.02
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.06	0.04	0.01
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.03	0.01
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.04	0.02
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.06	0.04	0.01
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.04	0.02
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.07	0.04	0.01

	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}$
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
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.42	0.76
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.06	0.42	0.75

* Alle chemischen Verschiebungen wurden in Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als innerem Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$) gemessen. Jede Verbindung wurde in einer Messreihe mit von Messung zu Messung jeweils halbiertes Konzentration vermessen und die erhaltenen Werte gegen unendliche Verdünnung extrapoliert.

Alkylgruppen am Silicium zu. Lediglich beim Übergang vom $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ zum $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ wird der erwartete Abfall beobachtet.

Dieses anomale Verhalten ist nicht auf die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Methylgruppen beschränkt. Eine völlig parallele Abhängigkeit von der Zahl der Substituenten zeigt der unmittelbar an Silicium gebundene Wasserstoff. Auch bei ihm ändern sich die gemessenen Parameter bei den Chlorsilanen in umgekehrter Richtung wie in den Alkoxyilanen.

Die strukturanaloge Kohlenstoff-Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$ und $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HC}(\text{OR})_n$ verhalten sich dagegen hinsichtlich der chemischen Verschiebungen normal (Tabelle 14).

Der Anstieg der Resonanzfeldstärke in den Polyalkoxyilanen mit wachsender Zahl von O-Alkylgruppen am Silicium könnte als Beweis für einen elektronenliefernden Effekt der Sauerstoff-Atome gegenüber dem Silicium—mithin als Beweis für die Ausbildung von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteilen—gewertet werden. Dann aber sollten die entsprechenden Chlorsilane und Chloralkoxyilanen eine noch ausgeprägtere Verschiebung der Protonen-Resonanzen zu höheren Feldstärken mit steigender Anzahl von Chlor-Atomen am Silicium aufweisen, weil Chlor gegenüber Silicium den stärkeren Donator bildet. Das umgekehrte Verhalten wird jedoch beobachtet. Die Messungen führen mithin zu dem Ergebnis, dass chemische Verschiebungen nicht als Anzeichen für die Ausbildung von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteilen

TABELLE 14. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (IN PPM) DER PROTONEN IN DEN C-METHYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OR})_n$ UND $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HC}(\text{OR})_n$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{COR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OR})_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OR})_3$
CH_3	1.06	1.24	1.33
CH_2CH_3	1.07	1.26	1.34
	$(\text{CH}_3)_2\text{HCOR}$	$(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{OR})_2$	
CH_3		1.21	
CH_2CH_3		1.21	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.12*		

* Spektren Katalog der Varian Ass. Teil 1 S. 183 (gemessen in CDCl_3).

in Silicium-Verbindungen herangezogen werden dürfen. Hierauf wiesen in einer kritischen Bemerkung bereits Ebsworth und Frankiss hin.¹³

Aber auch die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ der Si-Methylgruppen sind für eine allgemeingültige Erfassung solcher Bindungsanteile ungeeignet. Zwar steigen in den beiden Verbindungsreihen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ und $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ die Kopplungsparameter $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ mit wachsender Zahl ($p \rightarrow d$)-bindungsfähiger Substituenten an. Ausserdem fällt dieser Anstieg bei Anwesenheit des stärkeren Donators Chlor kräftiger aus als beim Sauerstoff. Daher könnte man zunächst aus diesem Verhalten durchaus auf eine gewisse Parallelität zwischen π -Bindungsanteilen und Kopplungskonstanten schliessen. Diese Schlussfolgerung verliert jedoch völlig ihre Grundlage durch die Beobachtung, dass die strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen die gleichen Erscheinungen zeigen, aber mit Sicherheit nicht zur Ausbildung von ($p \rightarrow d$)-Bindungsanteilen befähigt sind. Daher erfasst man über diese Kopplungskonstanten offensichtlich nur die Anwesenheit der über das σ -Bindungssystem induktiv wirkenden elektronegativen—gleichzeitig aber zur Ausbildung von ($p \rightarrow d$)-Bindungen befähigten—Substituenten in Form ihrer vereinten induktiven Wirkung auf das Silicium. Dabei scheint im Falle des Sauerstoffs noch ein zusätzlicher—in entgegengesetzter Richtung wirkender—Effekt auf die chemischen Verschiebungen und auf die Kopplungskonstanten zu wirken. Seine Ursache wird zusammenhängend auf S. 17 diskutiert.

2. Kernspinkopplungen zwischen ^{29}Si bzw. ^{13}C und unmittelbar an diese Isotope gebundenem Wasserstoff. Bei den unmittelbar an das Silicium gebundenen Wasserstoff-Atomen und den zum Vergleich herangezogenen Kohlenstoff-Analogen wiederholen sich die bereits an den Si-Methylgruppen beobachteten Erscheinungen. Nur sind die Abhängigkeiten hier erwartungsgemäss stärker ausgeprägt.

Die Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ steigen in den Chlorsilanen und in den Alkoxysilanen (Tabelle 4) mit wachsender Zahl von Substituenten am Silicium an. Dabei ist das Ausmass des Anstiegs bei den Alkoxysilanen wiederum geringer.

Auch in den strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen beobachtet man mit wachsender Zahl von O-Alkylgruppen erwartungsgemäss eine Erhöhung der

Kopplungskonstanten (Tabelle 6). Allerdings beobachtet man an den Chlormethanen jeweils eine höhere Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ als an den entsprechend substituierten Alkoxy-methanen. Dabei ist jedoch der Unterschied zwischen den Kopplungskonstanten im Chlor-Methan, $\text{Cl}_n\text{CH}_{4-n}$, und im Alkoxy-methan, $(\text{RO})_n\text{CH}_{4-n}$, erheblich geringer als der Unterschied zwischen den Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ der Chlorsilane und den entsprechenden Alkoxysilanen.

Nun darf als sicher gelten, dass auf die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ in den Chlormethanen sterische Einflüsse zusätzlich wirksam sind. Die elektronenreichen und voluminösen Chlor-Atome erfahren eine beträchtliche Abstossung der Atomrümpfe aufeinander, wodurch der Valenzwinkel stärker aufgeweitet wird, als allein auf Grund der Elektronegativität des Chlors zu erwarten wäre (diese sterische Wechselwirkung ist zwischen den Sauerstoff-Atomen der Alkoxy-methane vermutlich erheblich geringer). Ein zusätzlich aufgeweiteter Valenzwinkel erzeugt aber nach Bent¹⁰ einen zusätzlichen Anstieg des s-Anteils in den restlichen C—H-Bindungen und damit eine zusätzliche Erhöhung der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$. Aus diesem Grunde erscheinen die Chlormethane für einen fundierten Vergleich ungeeignet.

Die Beobachtungen an den Alkoxysilanen und den Chlorsilanen (Tabelle 4) sprechen damit wiederum dafür, dass zur Hauptsache der induktive Elektronenzug der Substituenten über das σ -Bindungssystem die Vergrößerung aller diskutierten Kopplungskonstanten auch der Silicium-Verbindungen bewirkt.

Die chemischen Verschiebungen der Si-Protonen werden in der Reihe $\text{R}_{3-m}\text{HSiX}_m$ (Tabelle 15) für $\text{X} = \text{Cl}$ mit steigender Anzahl elektronegativer Atome X zu niedrigeren Feldstärken verschoben. Für $\text{X} = \text{OCH}_3$ dagegen fällt die Resonanzfeldstärke zwar beim Übergang von R_3SiH nach $\text{R}_2\text{HSiOCH}_3$ (völlig parallel zu den Si-Methyl-Resonanzfeldstärken (Tabelle 13)) zunächst ab, um dann jedoch mit zunehmender Zahl von O-Methylgruppen wieder anzusteigen.

TABELLE 15. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ DER PROTONEN AM SILICIUM IN EINIGEN ALKOXY-SILANEN, CHLORSILANEN UND FLUORSILANEN

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$
3-63	4-44	4-08
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	
3-68	4-42	
	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	
	4-40	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$	HSiCl_3
3-63	5-63	6-18
H_3SiF	H_2SiF_2	HSiF_3
4-76*	4-71*	4-53*

* Nach Ref. 4, S. 23.

Für die strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen (Tabelle 16) wird dagegen der zu erwartende Abfall der Resonanzfeldstärke mit steigender Zahl von O-Alkylgruppen beobachtet.

Dieses entgegengesetzte Verhalten in den chemischen Verschiebungen zwischen Alkoxysilanen und strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen könnte wiederum—völlig analog wie im Falle der Si-Methylgruppen—als Beweis für das Auftreten eines die Verschiebung der Resonanz-Signale zu höheren Feldstärken verursachenden elektronenspendenden Effekts des Sauerstoffs gegenüber dem Silicium (und damit für die Existenz von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteilen) angesehen werden. Dieser Ansicht ist jedoch wiederum (vgl. S. 11) entgegenzuhalten, dass dann in der Reihe der Chlorsilane wegen der grösseren Donatorstärke des Chlors gegenüber dem Silicium eine noch ausgeprägtere Verschiebung der Resonanzsignale mit wachsender Zahl von Chlor-Atomen gemessen werden sollte, wohingegen tatsächlich ein starker Abfall—wie bei den Kohlenstoff-Verbindungen $(\text{CH}_3)_{3-m}\text{HC}(\text{OR})_m$ und $(\text{CH}_3)_{2-m}\text{H}_2\text{C}(\text{OR})_m$ —beobachtet wird.

Würde nun auch in der Reihe der Polyalkoxysilane der Anstieg der Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$, $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ und $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ wie bei den Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ überwiegend durch den über das σ -Bindungssystem wirkenden induktiven Effekt bedingt, so sollten bei der ersteren Verbindungsreihe wegen der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Chlor ausgeprägtere Erhöhungen erwartet werden als bei den Chlor-alkoxysilanen. Das Gegenteil wird jedoch beobachtet. Dieser Widerspruch stellt aber—wie insbesondere der Vergleich mit den strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen zeigt—die Richtigkeit der in 1, 2, 5 gegebenen Erklärung der Zusammenhänge zwischen Bindungseigenschaften, Elektronegativität und Kopplungskonstanten nicht in Frage. Die vorstehend diskutierten Messergebnisse zeigen vielmehr an, dass die Bindungsverhältnisse in den Polyalkoxysilanen offensichtlich erheblich anders sind als in den Chlor-alkoxy- und in den Chlor-silanen.

Diesen Unterschied erkennt man auch an den Kopplungskonstanten $J(\underline{\text{H}}-\text{Si}-\text{C}-\underline{\text{H}})$ zwischen den unmittelbar an Silicium gebundenen Protonen und den α -ständigen Protonen der Si-Alkylgruppen (Tabelle 5) sowie an den Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ (Tabelle 12). Für die Verbindungen $\text{R}_{3-n}\text{HSi}(\text{OCH}_3)_n$ fällt die Kopplungskonstante $J(\underline{\text{H}}-\text{Si}-\text{C}-\underline{\text{H}})$ mit wachsendem n geringfügig ab, während sie in den Chlorsilanen, $\text{R}_{3-n}\text{HSiCl}_n$ in der gleichen Reihenfolge ansteigt. In den Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ ist dieses gegenläufige Verhalten noch ausgeprägter erkennbar: während $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ in den Chlor-alkoxysilanen mit steigender Anzahl von Chlor-Atomen ansteigt, fällt die Kopplungskonstante in den Polyalkoxysilanen mit wachsendem n ab.

Im folgenden sollen die Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens zwischen den beiden Verbindungstypen besprochen werden.

In^{1, 5} wurde gezeigt, dass der Sauerstoff in der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ einen Hybridisierungszustand zwischen sp und sp^2 besitzt, der durch eine nur geringfügige magnetische Anisotropie gekennzeichnet ist. Mit steigender Zahl $(p \rightarrow d)_\pi$ -bindungsfähiger Substituenten am Silicium (Cl bzw. OR) stellt sich dann eine ausgeprägte magnetische Anisotropie am Sauerstoff (in der Si—O—Bindung) ein. Dadurch enthalten die chemischen Verschiebungen der Protonen in den O-Alkylgruppen beträchtliche durch diese magnetische Anisotropie verursachte Anteile. Weiter

TABELLE 16. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (IN PPM) DER UNMITTLBAR AN DAS C(OR)_n-KOHLENSTOFF-ATOM GEBUNDENEN PROTONEN IN DEN VERBINDUNGEN (CH₃)_{3-n}HC(OR)_n, (CH₃)_{2-n}H₂C(OR)_n UND DER PROTONEN IN DEN FLUORMETHANEN

R =	(CH ₃) ₂ HCOR	(CH ₃)HC(OR) ₂	HC(OR) ₃
CH ₃	3.78	4.49	4.83
CH ₂ CH ₃		4.61	4.99
	(CH ₃)H ₂ COR	H ₂ C(OR) ₂	HC(OR) ₃
CH ₃		4.45	4.83
CH ₂ CH ₃	3.52	4.56	4.99
	H ₃ CF	H ₂ CF ₂	HCF ₃
	4.26*	5.45*	6.25*

* Nach Ref. 4, S. 23.

konnte nachgewiesen werden, dass die Wirkung dieses durch die Anisotropie erzeugten innermolekularen Zusatzfeldes über die β -ständigen Protonen der O-Alkylgruppen hinausreicht.

Es ist nun durchaus wahrscheinlich, dass dieses anisotrope Zusatzfeld auch auf die Si-Wasserstoff-Atome wirkt und sich sogar bis zu den Si-Methyl-Protonen erstreckt. Geht man nun vom Si(CH₃)₄ zum (CH₃)₃Si—O—R über, so wird—weil der Einfluss der magnetischen Anisotropie vernachlässigbar klein ist—die hierbei auftretende Änderung der chemischen Verschiebung der Si-Methyl-Protonen überwiegend durch die induktive Wirkung des stark elektronegativen Sauerstoffs bestimmt. Man beobachtet daher eine Verschiebung des Resonanzsignals zu niederen Feldstärken. Diese induktive Wirkung wächst nun mit steigender Anzahl eingeführter O-Alkylgruppen an. Gleichzeitig aber tritt (vgl.⁵) eine beträchtliche Anisotropie mit jeder neu eingeführten O-Alkylgruppe ins Molekül ein, deren vereinte Wirkung auf die chemischen Verschiebungen den induktiven Einfluss der Substituenten abschwächen oder sogar überkompensieren kann, wodurch dann die beobachtete Erhöhung der chemischen Verschiebungen entstehen könnte.

Zur Zeit wird versucht, die magnetische Anisotropie in der Umgebung des Siliciums an Hand geeigneter Modellverbindungen experimentell zu erfassen und ihren möglichen Einfluss auf chemische Verschiebungen und möglicherweise auf Kopplungskonstanten zu studieren.

Das Auftreten einer molekularen magnetischen Anisotropie kann jedoch nicht die einzige Ursache für das im Vergleich zu den Chlor-alkoxysilanen anomale Verhalten der untersuchten Polyalkoxysilane sein. Zwar liesse sich auf diese Weise wohl die beobachtete Anomalie in den chemischen Verschiebungen befriedigend erklären, jedoch versagt diese Deutung bei der Erklärung der unerwarteten Strukturabhängigkeit der gemessenen Kopplungskonstanten.

Infolge der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Chlor wäre in den Poly-alkoxysilanen mit jedem neu eingeführten Substituenten eigentlich eine stärkere Erhöhung der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ —und entsprechend

auch der anderen Kopplungskonstanten—zu erwarten als in den Chlor-alkoxysilanen. Nun ist der mit steigender Anzahl elektronegativer Substituenten am Elektronensystem des Siliciums über die σ -Bindungen—also induktiv—wirkende Elektronenzug der Alkoxygruppen mit Sicherheit grösser als derjenige der Chlor-Atome. Auf der anderen Seite ist ein Einfluss der mit steigender Zahl von Substituenten anwachsenden magnetischen Anisotropie auf die Kopplungskonstanten—wenn überhaupt vorhanden—dem Betrage nach sicher klein. Er sollte dann sogar bei den Chlor-alkoxysilanen als den Verbindungen mit der ausgeprägteren magnetischen Anisotropie ohnehin stärker ausfallen.¹ Der beobachtete—den erwarteten Werten gegenüber—wesentlich zu geringe Anstieg der Kopplungskonstanten führt daher zu dem Schluss, dass die Einführung der stark elektronegativen Sauerstoff-Atome am Silicium einen zusätzlichen Einfluss auf die Elektronenverteilung in der unmittelbaren Umgebung des Zentralatoms ausübt. Dieser Einfluss führt dabei zu einer Schwächung der Kernspin-Wechselwirkung und möglicherweise—trotz der Einführung elektronegativer Substituenten—zu einer Verringerung der elektronenziehenden Wirkung des Siliciums auf die Methylgruppen bzw. zu einer nicht so ausgeprägten Fortleitung der mit der Einführung der O-Alkylgruppen angewachsenen Elektronegativität des Siliciums auf die Si-H-Bindung.

Der geschilderte Effekt sollte beim Chlor wesentlich weniger ausgeprägt sein und könnte sich daher dem experimentellen Nachweis entziehen.

Die unterschiedliche Beeinflussung der Elektronenverteilung am Silicium durch Sauerstoff bzw. Chlor muss ihre Ursache in irgendwelchen unterschiedlichen Bindungseigenschaften dieser Atome haben. Eine solche die Bindungseigenschaften wesentlich beeinflussende Ursache ist die Elektronegativität der Atome. Daher kann es aufschlussreich sein, weitere Verbindungsklassen mit den Strukturelementen $\text{CH}_3\text{—Si—X}$ bzw. H—Si—X zum Vergleich heranzuziehen, in denen X Atome ausgeprägter elektronegativer Tendenz darstellt. Tatsächlich beobachtet man nun bei den Fluorsilanen ein analoges Verhalten wie bei den Polyalkoxysilanen (Tabelle 15). Mit jedem neu eingeführten Fluor-Atom verlagert sich die chemische Verschiebung der Protonenresonanz nicht—wie auf Grund der hohen Elektronegativität des Fluors zu erwarten wäre und wie an den Fluormethanen auch tatsächlich beobachtet wird (Tabelle 15)—zu niederen Feldstärken, sondern wandert vielmehr in entgegengesetzter Richtung. Daher scheint zwischen dem anomalen Verhalten der Alkoxy-silane und demjenigen der Fluorsilane eine gewisse Parallelität zu bestehen.

Gewöhnlich nimmt man die vom vierbindigen Silicium ausgehenden σ -Bindungen als Hybride vom sp^3 -Typ an, wobei—je nach dem Charakter und der Symmetrie der Anordnung vorhandener Substituenten—geringfügige Abweichungen von der reinen sp^3 -Hybridisierung auftreten können. Silicium besitzt zwar 3d-Zustände in der Valenzelektronenschale, die grundsätzlich in die Hybridisierung einbezogen werden könnten. In den neutralen Atomen sind diese 3d-Zustände jedoch sehr viel diffuser und von erheblich höherer Energie als die 3s- und 3p-Orbitale des Siliciums.¹⁶

Daher bestehen die normalerweise vom Silicium ausgebildeten σ -Bindungen der neutralen Atome wie in den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen aus sp^3 -Hybriden (s.o.) Nun üben jedoch bereits geringe positive Ladungen am Zentralatom einen stark kontrahierenden Einfluss auf die d-Orbitale aus. Dabei kann eine solche positive Ladung bereits durch die Anwesenheit stark elektronegativer Substituenten induziert werden, die an das Zentralatom gebunden sind.¹⁷ Bei ausreichender

Elektronegativität der Substituenten können nun die d-Orbitale des Siliciums so weitgehend kontrahiert und energetisch gesenkt werden, dass sie sowohl räumlich als auch energetisch für eine Hybridisierung mit dem 3s- und den 3p-Orbitalen geeignet werden. Durch diese Einbeziehung der 3d-Zustände kann u.a. die Maximalzahl gebildeter σ -Bindungen erhöht werden. Auf diese Weise sind die bekannten Akzeptoreigenschaften etwa des Tetrafluorsilans zu erklären, das leicht Komplexverbindungen vom Typ $\text{SiF}_4 \cdot 2$ Donator bildet. In diesen Verbindungen steuert das Silicium sp^3d^2 -Hybride zu den σ -Bindungen bei. Wenn jedoch die d-Orbitale zur Ausbildung zusätzlicher σ -Bindungen verwendet werden können, dann sollten sie grundsätzlich auch für den Aufbau der σ -Bindungen der Grundverbindung in die Hybridisierung einbezogen werden können. Mit anderen Worten sind für die Bindungsorbitale des Siliciums in Verbindungen mit stark elektronegativen Elementen möglicherweise beträchtliche d-Anteile in den näherungsweise tetraedrischen σ -Bindungen zu erwarten (da geeignete Wellenfunktionen nicht zur Verfügung stehen, lässt sich eine solche Beteiligung der d-Zustände an der Hybridisierung bis heute zahlenmässig nicht abschätzen).

Die in dieser Arbeit referierten spektroskopischen Daten und ihre kritische Analyse sprechen nun dafür, dass eine solche Einbeziehung von d-Zuständen in die Hybride der σ -Bindungen bereits in den Alkoxysilanen stattfindet. Setzt man nämlich in der Gruppierung $\text{X}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ $\text{X} = \text{OR}$, so steigt wegen der induktiven Wirkung des Sauerstoffs über die σ -Bindungen auf das Silicium in Fortleitung dieses Effektes die Elektronegativität des Siliciums gegenüber der (den) Methylgruppe(n) an. Dies sollte zu einer Verschiebung der Protonenresonanz der Methylgruppe zu niederen Feldstärken und gleichzeitig zu einer Erhöhung der Kopplungskonstanten der ^{13}C -H-Kopplung innerhalb der Methylgruppe führen (Beide Voraussagen stellen sich bei den strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen ein!). Wird aber durch die induktive Wirkung des Sauerstoffs auf das Silicium (s. o.) die Einbeziehung von d-Zuständen in die Hybridisierung der σ -Bindungen möglich, so tritt hiermit ein gegenläufiger Einfluss ein. Dadurch fällt die Verschiebung der Protonenresonanz zu niederen Feldstärken und die Vergrösserung der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ geringer aus, als auf Grund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs und aus dem Vergleich mit der Wirkung des geringer elektronegativen Chlors zu erwarten wäre. Schliesslich könnte dann der mögliche zusätzliche Einfluss der magnetischen Anisotropie der Si-O-Bindungen auf die chemischen Verschiebungen noch zu einer weiteren Verlagerung der Protonenresonanz zu höheren Feldstärken führen. Für das Vorhandensein eines solchen Einflusses sprechen die gegenläufigen Änderungen von $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und chemischen Verschiebungen der Si-Methylgruppen. Doch vermag—darauf wurde bereits hingewiesen—der Einfluss der Anisotropie allein den Gang der chemischen Verschiebungen nicht zu erklären. Sinngemäss lassen sich diese Überlegungen auch auf diejenigen Polyalkoxysilane anwenden, die Wasserstoff unmittelbar am Silicium tragen. Dabei hat es den Anschein, als ob in diesen Verbindungen die Änderungen der Si-H-Resonanz ähnlichen Einflüssen unterliegt wie die C-H-Resonanz. Jedoch erfordern die bis heute noch weitgehend undurchsichtigen Gesetzmässigkeiten der Si-H-Resonanz noch eingehendes Studium.

Die Frage nach der Möglichkeit und dem Ausmass der Beteiligung von 3d-Zuständen an der Hybridisierung der σ -Bindungen des Siliciums wird z. Zt. an geeigneten Modellverbindungen weiter studiert.

3. *Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ und $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ der Protonen in den O-Alkylgruppen.* Die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ zeigen für die α -ständigen Protonen der O-Alkylgruppen sowohl in den Chlor-alkoxysilanen und den Polyalkoxysilanen wie auch in den zu diesen strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen mit steigender Zahl elektronegativer Substituenten einen monotonen Anstieg (Tabelle 7 und 8). Dabei ist das Ausmass dieses Anstiegs bei den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ deutlich geringer als in den Verbindungsreihen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$.

Nun fällt—wie früher^{1,3} gezeigt wurde—die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der Alkylgruppe R in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ als Folge der Ausbildung von $(p \rightarrow d)_n$ -Bindungen mit steigender Zahl von Substituenten OR am Silicium ab. Dieser Abfall der Elektronegativität sollte eigentlich eine Verringerung der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ im O-Alkylrest erwarten lassen. Tatsächlich aber wird ein—wenn auch geringfügiger—Anstieg mit wachsendem n gemessen. Dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten lässt sich möglicherweise zwanglos mit einer Erkenntnis von Dreeskamp¹⁸ erklären. Nach ihm erhält man einen linearen funktionellen Zusammenhang zwischen Elektronegativität und $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ in Methylverbindungen CH_3-X , wenn man $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ gegen das Produkt aus der Pauling'schen Elektronegativität des Substituenten X und dem Bindungsabstand $1(\text{C}-\text{X})$ aufträgt.

Nun sinkt die Elektronegativität des Sauerstoffs in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ bzw. $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ mit wachsendem n bzw. m eindeutig ab.^{1,5} Gleichzeitig verringert sich in dieser Änderung auch die Hybridisierung des Sauerstoffs von einem Zwischenzustand zwischen sp und sp^2 für die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}^1$ mit steigendem n bzw. m in Richtung auf sp^2 oder eventuell sogar über sp^2 hinaus in Richtung auf sp^3 . Dieser verringerte s-Anteil in den σ -Bindungen des Sauerstoffs lässt nun gleichzeitig die Bindungslänge $1(\text{O}-\text{C})$ zwischen dem Sauerstoff und dem α -ständigen Kohlenstoff-Atom der O-Alkylgruppe anwachsen. Es ist nun durchaus möglich, dass wegen dieser Verlängerung des Bindungsabstandes das Produkt aus Elektronegativität des Sauerstoffs und $1(\text{O}-\text{C})$ trotz des Absinkens der Elektronegativität insgesamt mit wachsendem n bzw. m geringfügig zunimmt. Damit wäre der schwache Anstieg von $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ an den α -ständigen Protonen der O-Alkylgruppen bei gleichzeitigem Abfall der Elektronegativität des Sauerstoffs erklärt. Es soll betont werden, dass es sich bei dieser Deutung nur um eine Erklärungsmöglichkeit für die Substituentenabhängigkeit der beobachteten Kopplungskonstanten handelt. Ob diese—zunächst als Arbeitshypothese gedachte—Vorstellung in diesem komplexen System wirklich zutrifft, wird an geeigneten Verbindungen geprüft.

Die in den Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ beobachtete Kopplung zwischen ^{29}Si und den α -ständigen Protonen der O-Alkylgruppen—also über drei Bindungen hinweg—wurde auch im Falle der Reihen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ wieder nachgewiesen (Tabelle 12). Die Kopplungskonstanten dieser Spin-Spin-Wechselwirkung sind von nahezu der gleichen Grössenordnung die diejenigen $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ der Si-Methylprotonen. Doch liegt in diesem Falle eine Bindung mehr zwischen den koppelnden Kernen.

Diese Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ zeigen in den beiden untersuchten Verbindungsreihen mit steigender Anzahl von Substituenten einen entgegenge-

setzten Gang. Damit wiederholt sich hier das auf S. 10 ff. diskutierte Phänomen. Da an dieser Kopplung ebenfalls eine vom Silicium ausgehende σ -Bindung beteiligt ist, liegt es nahe, die Abnahme dieser Kopplungskonstanten mit wachsender Zahl von O-Alkylgruppen mit der Einbeziehung von 3d-Zuständen in die Hybridorbitale des Siliciums in Zusammenhang zu bringen. Eine endgültige Deutung der Strukturabhängigkeit dieser Kopplungskonstanten muss jedoch eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

EXPERIMENTELLES

1. *Darstellung und Charakterisierung der untersuchten Verbindungen.* Die Darstellung und Charakterisierung der untersuchten Silicium-Verbindungen wurde bereits beschrieben.^{1,5}

Die verwendeten strukturanalogen Kohlenstoff-Verbindungen, $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C(OR)}_n$, $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HC(OR)}_n$ und $(\text{CH}_3)_{2-n}\text{H}_2\text{C(OR)}_n$, sind Handelsprodukte. Sie wurden vor der Messung durch Destillation gereinigt und an Hand der bekannten physikalischen Daten auf ihre Identität geprüft.

2. *Durchführung der Messungen.* Die Protonenresonanz-Spektren wurden mit dem Kernresonanz-Spektrometer A-60 der Varian ASS. nach jeweils vorausgehender Kalibrierung der Mess-Skala aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen wurden für jede Verbindung in einer Messreihe mit von Messung zu Messung halbiertter Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als innerem Standard bestimmt und gegen unendliche Verdünnung extrapoliert.

Die angegebenen Kopplungskonstanten sind Mittelwerte aus—im allgemeinen—10 Einzelmessungen. In Fällen, in denen die Unterschiede in den Kopplungskonstanten einer Verbindungsreihe klein waren, wurden für die Mittelwertbildung eine noch grössere Zahl von Einzelmessungen herangezogen. Die grösste Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert überstieg ± 0.4 Hz nicht. Im Falle der kleinen Kopplungskonstanten konnte diese Schwankung um den Mittelwert durch Verwendung der 50 Hz-Skala noch herabgesetzt werden.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung des Protonenresonanz-Spektrometers und für finanzielle Unterstützung, dem Fonds der Chemischen Industrie sei für

LITERATUR

- ¹ H. A. Brune, *Chem. Ber.* **97**, 2829 (1964).
- ² H. A. Brune, *Chem. Ber.* **97**, 2848 (1964).
- ³ W. Noll, *Angew. Chem.* **75**, 123 (1963).
- ⁴ E. A. V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds* S. 2, Pergamon Press, Oxford (1963).
- ⁵ H. A. Brune, *Chem. Ber.* **98**, 1998 (1965).
- ⁶ N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953); M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 6 (1959).
- ⁷ J. D. Roberts, *Angew. Chem.* **75**, 20 (1963) vgl. dazu jedoch; G. J. Karabatsos und Ch. E. Orzech, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3574 (1964).
- ⁸ H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch.* **19a**, 139 (1964).
- ⁹ H. Dreeskamp, *NMR in Chemistry* (Edited by B. Pesce), S. 143 (1965).
- ¹⁰ H. A. Bent, *Chem. Rev.* **61**, 275 (1961); *Canad. J. Chem.* **38**, 1235 (1960).
- ¹¹ W. Zeil und H. Buchert, *Z. phys. Chem. (Frankfurt/M.)* **38**, 47 (1963).
- ¹² H. O. Pritchard und H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **55**, 767 (1955).
- ¹³ E. A. V. Ebsworth und S. G. Frankiss, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3561 (1963).
- ¹⁴ Ref. 4, p. 23.
- ¹⁵ D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 332 (1954).
- ¹⁶ D. P. Craig und D. W. Magnusson; *J. Chem. Soc.* 4895 (1956); D. P. Craig, *Chemical Society Symposia*, Bristol, (Special Publication, Number 12) 343 (1958).
- ¹⁷ Ref. 9, S. 144.