

Indirekte Kernspinkopplung in den Tetramethylverbindungen der IV. Gruppe *

HERBERT DREESKAMP und GERHARD STEGMEIER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 22 a, 1458—1464 [1967]; eingegangen am 27. Mai 1967)

The indirect nuclear spin-spin coupling between protons, C^{13} and the spin $\frac{1}{2}$ isotopes of the group IV elements (Si^{29} , Sn^{119} and Pb^{207}) were investigated in the tetramethylcompounds $X(CH_3)_4$. Substances enriched in C^{13} were used. The absorption of the most sensitive nucleus H^1 was observed directly while the resonances of the other nuclei were located by a double resonance technique. The normalized coupling constants between directly bonded nuclei were found to be positive in all cases while their magnitudes are in good agreement with a semi-empirical estimate using the contact mechanism. All normalized two-bond $X—C—H$ coupling constants are negative while the three-bond $C—X—C—H$ coupling constants are positive as well as the four-bond $H—C—Si—C—H$ coupling constant. Using these results it is shown that the sign of the normalized $X—H$ coupling constants in the analogous hydrides XH_4 are positive confirming a theoretical prediction made in previous work.

Für die indirekte magnetische Spin—Spin-Wechselwirkung der Kerne eines Moleküls untereinander, die sich in einer Feinstruktur des Kernresonanzspektrums von Flüssigkeiten manifestiert, sind drei Terme verantwortlich: Eine Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments mit dem Bahndrehmoment des Elektrons, eine dipolare Kernspin-Elektronenspin- und die sogen. FERMI-Kontaktwechselwirkung. Ausgehend von der grundlegenden Arbeit von RAMSEY¹ stimmen alle quantitativen Abschätzungen darin überein, daß für leichte Kerne der Kontaktterm den überwiegenden Beitrag liefert². In einer früheren Arbeit³ wurde für die Kopplung der Protonen mit dem Zentralatom der Hydride XH_4 aus einer Korrelation der Absolutwerte dieser Konstanten mit empirischen Daten der Valenz-Elektronendichten am Kernort $|\varphi_X(0)|^2$ auch in diesen Fällen ein Dominieren des Kontaktterms gefolgert und auf die Kopplung schwerer Kerne untereinander übertragen⁴.

Diese Arbeit liefert eine Untersuchung der indirekten Kernspinkopplung in den Tetramethylverbindungen der IV. Gruppe $X(CH_3)_4$. Alle Elemente dieser Gruppe bis auf Germanium besitzen zumindest ein Isotop mit dem Spin $\frac{1}{2}$, allerdings geringer natürlicher Häufigkeit: C^{13} mit 1,1%; Si^{29} mit 4,7%; Sn^{119} mit 8,7%; Pb^{207} mit 21%. Prinzipiell lassen sich die magnetischen Resonanzspektren dieser Kerne

direkt messen und daraus die Absolutwerte aller Kopplungskonstanten bestimmen. Zweckmäßiger ist es jedoch, zur Beobachtung den Kern mit dem größten magnetogyrischen Verhältnis γ und damit der größten Empfindlichkeit im Kernresonanzexperiment — in diesem Fall also Protonen — zu benutzen. Die Absolutgrößen der Kopplung zwischen Protonen und anderen nichtäquivalenten Kernen lassen sich direkt aus den Protonenspektren entnehmen, in diesem Fall also $J_{C—H}$, $J_{X—C—H}$, $J_{C—X—C—H}$ und $J_{H—C—X—C—H}$ in $X(C^{13}H_3)(CH_3)_3$. Die Resonanzen der anderen Kerne können im gleichen Magnetfeld bei niedriger Frequenz durch Doppelresonanzexperimente lokalisiert und damit $J_{X—C}$ bestimmt werden^{4, 5}, sofern eine indirekte Kernspinkopplung zwischen gestörten und beobachteten Kernen besteht. Für hinreichend geringe Amplitude des Störfeldes H_2 , so daß jeweils nur ein Übergang des Kerns X oder C^{13} gestört wird, spalten diejenigen Linien im Protonenspektrum in ein Dublett auf, die mit dem gestörten Übergang ein gemeinsames Energieniveau haben. Da im vorliegenden Fall der Tetramethylverbindungen die Protonenlinien sich aus mehreren energieentarteten Übergängen zusammensetzen, wird die ursprüngliche Protonenlinie noch in dem Maße vorhanden sein, als noch Übergänge zwischen nicht gestörten Energieniveaus beteiligt sind⁶. Indem so in einem Doppel-

* Auszugsweise vorgetragen auf der 7. Conf. on Experimental Aspects of Nuclear Magnetic Resonance, ENC, Pittsburgh, März 1966.

¹ N. F. RAMSEY, Phys. Rev. **91**, 303 [1953].

² Siehe z. B.: J. A. POPEL u. D. P. SANTRY, Mol. Phys. **8**, 1 [1964].

³ H. DREESKAMP, Z. Naturforschg. **19 a**, 139 [1964].

⁴ H. DREESKAMP in L. VAN GERVEN, Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation, Proc. XIII. Coll. Ampere 1964, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1965, p. 400.

⁵ R. FREEMAN u. W. A. ANDERSON, J. Chem. Phys. **37**, 2053 [1962].

⁶ K. A. McLAUCHLAN, D. H. WHIFFEN u. L. W. REEVES, Mol. Phys. **10**, 131 [1966].



resonanzexperiment die Lage der Übergänge des gestörten Kernes relativ zu denen des beobachteten Kerns im Termschema lokalisiert wird, lassen sich ferner die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten dieser beiden Kerne mit einem dritten Kern bestimmen. Im vorliegen Fall erhält man also z. B. die Vorzeichen von J_{C-H} und J_{X-C} aus einem $H-\{X\}$ -, oder von J_{X-C} und J_{X-C-H} aus einem $H-\{C\}$ -Doppelresonanzexperiment, wobei durch das Symbol $H-\{C\}$ üblicherweise der beobachtete Kern H und der gestörte Kern C bezeichnet werden.

Das absolute Vorzeichen einer der hier auftretenden Kopplungskonstanten, nämlich von J_{C-H} , ist jedoch durch die Arbeiten von SAUPE und ENGLERT^{7,8} an orientierten Flüssigkeiten als positiv bekannt. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die absoluten Vorzeichen der in dieser Arbeit gemessenen Kopplungskonstanten zu bestimmen und — wie in der Diskussion gezeigt wird — eine Aussage über die Konstanten der Kopplung J_{X-H} über eine Bindung in den analogen Hydriden zu machen.

Experimentelles

Die geringe natürliche Häufigkeit der Isotope mit dem Spin $\frac{1}{2}$ in den Tetramethylverbindungen machte eine Verwendung von Substanzen mit angereichertem C^{13} erforderlich. In einer früheren Arbeit⁴ konnten zwar am $PbMe_4$ und von McLAUCHLAN⁹ am $SiMe_4$ die Metall-Kohlenstoff-Kopplungskonstante bei natürlicher Isotopenhäufigkeit gemessen werden, allerdings mit einem relativ großen Fehler. Die Synthese der Tetramethylverbindungen erfolgte analog¹⁰ aus stöchiometrischen Mengen von $X(CH_3)_3Cl$, CH_3J (angereichert zu 65% C^{13} bei $SiMe_4$ und $SnMe_4$, 32% C^{13} bei $PbMe_4$) und Mg in Dibutyläther. Die gebildete Tetramethylverbindung wurde gaschromatographisch getrennt.

Als Kernresonanzspektrometer wurde zunächst ein Varian DP 60 und später ein Varian HA 60 mit Feld-Frequenz-Stabilisierung jeweils mit der Meßfrequenz 60 MHz benutzt. Zur Feldstabilisierung wurde das Signal von 10 Vol.-% Benzol verwendet. Die Zweitfrequenz zur Störung der X- bzw. C^{13} -Übergänge wurde durch das Entkopplungsgerät SD 60 der Fa. NMR Specialties erzeugt. Eine gute thermische Isolierung der frequenzbestimmenden Schwingquarze des Spektrometers und des Senders SD 60 bewirkte eine Konstanz der beiden unabhängigen Frequenzen von je 1 Hz über eine Stunde, die mit dem Zähler 5245 L der Fa. Hewlett-Packard gemessen wurden.

Die Spektren sowohl der reinen Substanzen als auch die einer Lösung von 10% in CCl_4 wurden untersucht.

Es wurde keine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Konzentration festgestellt.

Ergebnisse

In Abb. 1 ist das Protonenresonanzspektrum von Tetramethylblei dargestellt, aus dem sofort die absolute Größe der Kopplungskonstanten J_{C-H} , J_{Pb-C-H} und $J_{C-Pb-C-H}$ aus der Absorption der Moleküle $Pb(C^{13}H_3)(CH_3)_3$ (I), $Pb^{207}(CH_3)_4$ (II) und $Pb^{207}(C^{13}H_3)(CH_3)_3$ (III) zu entnehmen ist. Da in diesem Fall eine Proton-Proton-Kopplung über vier Bindungen nicht beobachtbar ($< 0,05$ Hz) und eine Kohlenstoff-Proton-Kopplung über drei Bindungen relativ klein ist (1,0 Hz) soll an diesem Beispiel zunächst die Bestimmung von J_{Pb-C} aus Doppelresonanzexperimenten dargestellt werden.

Für die zunächst unbekannte Pb^{207} -Resonanz ist unter der Annahme eines Spektrums erster Ordnung folgendes Spektrum zu erwarten: Ein Multiplett von 13 Linien der Moleküle (II) mit der Intensitätsverteilung der Binominalkoeffizienten und dem Abstand J_{Pb-C-H} , symmetrisch umgeben von zwei ähnlichen Multipletts im Abstand J_{Pb-C} der Moleküle (III). Die Frequenzen dieser Übergänge wurden durch ein $H-\{Pb^{207}\}$ -Doppelresonanzexperiment bestimmt, indem jeweils in einen dieser Übergänge mit einer Zweitfrequenz ν_2 geringer Amplitude ($\gamma H_2/2\pi \sim 5$ Hz) eingestrahlt und die Aufspaltung derjenigen Protonenresonanzen beobachtet wurde, die damit ein gemeinsames Energieniveau haben. Da hierbei jeweils nur in eine Linie des Pb^{207} -Multipletts eingestrahlt wurde, ist die Intensität der gestörten Protonenlinie der Intensität dieser Linie proportional⁶.

In Abb. 2 sind einige typische $H-\{Pb\}$ -Spektren angegeben. Die Frequenzskala entspricht dabei denjenigen von Abb. 1. Als Parameter ν'_2 ist die Frequenz des Störfeldes gegen eine willkürliche, aber feste Frequenz angegeben, und zwar einmal für die allein mit Pb^{207} substituierten Moleküle (II) und dann für die sowohl mit Pb^{207} als auch mit C^{13} substituierten Moleküle (III). Offensichtlich ist die durch eine C-H-Kopplung zu höherem Magnetfeld verschobene Protonenresonanz derjenigen Pb^{207} -Resonanz zuzuordnen, welche durch die Pb-C-Kopplung zu niedriger Frequenz verschoben ist. Daraus ergeben sich gleiche Vorzeichen von J_{C-H} und J_{Pb-C} .

⁷ A. SAUPE u. G. ENGLERT, Z. Naturforschg. **19a**, 161 [1964].

⁸ G. ENGLERT u. A. SAUPE, Mol. Crystals **1**, 503 [1966].

⁹ K. A. McLAUCHLAN, Mol. Phys. **11**, 303, 503 [1966].

¹⁰ J. B. RUST u. C. A. MCKENZIE, US Patent 2 426 122 [1947].

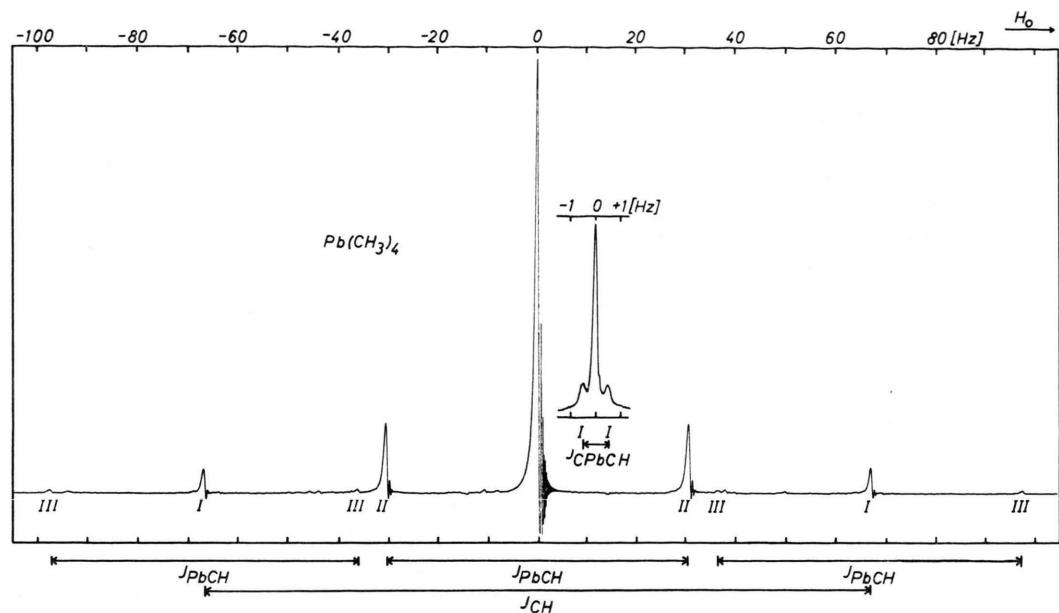


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von Tetramethylblei, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (10 Vol.-% in CCl_4 ; ca. 8% C^{13} -Konzentration).

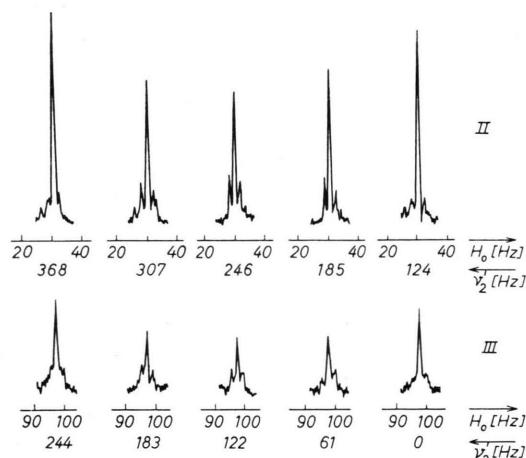


Abb. 2. Ausschnitt aus den Protonenresonanzspektren der Moleküle (II) $\text{Pb}^{207}(\text{CH}_3)_4$ und (III) $\text{Pb}^{207}\text{C}^{13}\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ bei Störung der Pb^{207} -Resonanz. Die Frequenz ν_2 des Störfeldes ist als Differenz zu einer festen Frequenz ν_0 als Parameter $\nu_2' = \nu_2 - \nu_0$ angegeben.

und da allgemein $J_{\text{C}-\text{H}}$ als positiv angenommen werden kann¹¹, folgt $J_{\text{Pb}-\text{C}} = +248$ Hz.

Dieser Wert der Pb—C-Kopplung lässt sich andererseits durch ein analoges H—{C¹³}-Doppelresonanzexperiment bestimmen. Unter Vernachlässigung der sehr kleinen Kopplung zwischen C und H über drei Bindungen ($J_{\text{C}-\text{Pb}-\text{C}-\text{H}} = 1$ Hz) besteht das C¹³-

¹¹ E. SACKMANN U. H. DREESKAMP, Spectrochim. Acta **21**, 2005 [1965].

Spektrum aus einem Quartett der Moleküle (I) symmetrisch umgeben von zwei ähnlichen Quartetts im Abstand $J_{\text{Pb}-\text{C}}$ der Moleküle (III). Durch ein dem oben beschriebenen analoges H—{C¹³}-Doppelresonanzexperiment wurden die Frequenzen dieser Übergänge lokalisiert, wobei die Amplitude des Störfeldes der Bedingung genügte:

$$J_{\text{Pb}-\text{C}} \gg \gamma_{\text{C}} H_2 / 2 \pi > J_{\text{C}-\text{Pb}-\text{C}-\text{H}}.$$

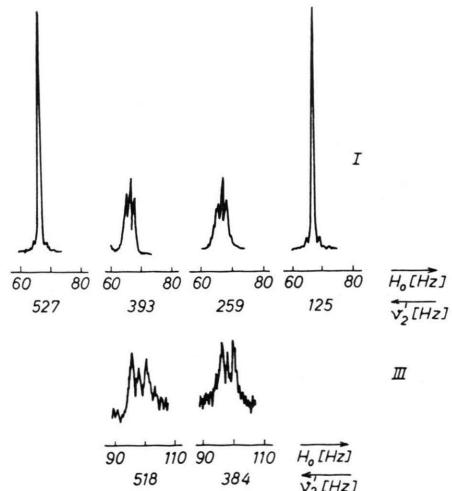


Abb. 3. Ausschnitt aus den Protonenresonanzspektren der Moleküle (I) $\text{Pb}(\text{C}^{13}\text{H}_3)(\text{CH}_3)_3$ und (III) $\text{Pb}^{207}(\text{C}^{13}\text{H}_3)(\text{CH}_3)_3$ bei Störung der C^{13} -Resonanz. Die Frequenz ν_2 des Störfeldes ist als Differenz zu einer festen Frequenz ν_0 als Parameter $\nu_2' = \nu_2 - \nu_0$ angegeben.

Einige typische H- $\{C^{13}\}$ -Doppelresonanzspektren sind in Abb. 3 angegeben, wobei wieder die Frequenzskala derjenigen der Abb. 1 entspricht und als Parameter ν_2' die Frequenz des Störfeldes gegen einen willkürlichen Nullpunkt angegeben ist. In diesem Fall ist eine durch die Pb-C-H-Kopplung zu höherem Magnetfeld verschobene Protonenresonanz einer durch eine Pb-C-Kopplung zu höherer Frequenz verschobenen C¹³-Resonanz zuzuordnen. Mit dem Ergebnis des vorigen Abschnittes ($J_{Pb-C} > 0$) ergibt sich somit ein negatives Vorzeichen von J_{Pb-C-H} und ein Absolutwert für $J_{Pb-C} = 250$ Hz, der mit dem früher bestimmten Wert gut übereinstimmt.

Für Tetramethylsilan und Tetramethylzinn wurde auf gleiche Art Größe und Vorzeichen von J_{X-C} und das Vorzeichen von J_{X-C-H} gemessen, wobei zu beachten ist, daß in diesen Fällen das gyromagnetische Verhältnis der Isotope Si²⁹ und Sn¹¹⁹ negativ ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Die angegebene Fehlergrenze scheint aus zwei Gründen realistisch: Die Frequenzkonstanz des Spektrometers und die des Senders betragen über die Dauer eines Experiments etwa 1 Hz. Weiterhin besteht in allen hier untersuchten Substanzen eine beobachtbare Kopplung über mehr als zwei Bindungen (siehe Tab. 1). Eine Analyse der Spektren als reiner AX_n-Spektren ist damit nicht mehr exakt, jedoch noch eine sehr gute Näherung. Die Berechnung von theoretischen Spektren ergab, daß der so bedingte Beitrag zum Fehler von J_{X-C} in jedem Fall kleiner als 1 Hz ist.

Eine beobachtbare Größe einer Kopplung über drei und vier Bindungen ($J_{C-X-C-H}$ bzw. $J_{H-C-X-C-H}$), deren Absolutwerte direkt aus dem Protonenresonanzspektrum zu entnehmen sind (siehe Tab. 1), gestattet andererseits auch die Vorzeichen dieser Konstanten durch Doppelresonanzexperimente zu bestimmen. Als Beispiel hierzu sei Tetramethylsilan gewählt, dessen Protonenresonanzspektrum in Abb. 4 dargestellt ist.

Die Signale der Moleküle Si(C¹³H₃)(CH₃)₃ sind aufgespalten durch eine Kopplung über eine (J_{C-H}), drei ($J_{C-Si-C-H}$) und vier Bindungen

($J_{H-C-Si-C-H}$). Damit war es möglich, auch die absoluten Vorzeichen der beiden Kopplungskonstanten über mehrere Bindungen durch Doppelresonanzexperimente zu bestimmen. Das Vorzeichen von $J_{C-Si-C-H}$ folgt aus einem H- $\{H\}$ -Doppelresonanzexperiment (siehe Abb. 5). Bei Einstrahlung mit einer Zweitfrequenz in das Dezett bei niedrigem Feld entkoppelt das Quartett bei niedrigem Feld (Abb. 5 a), während andererseits bei Einstrahlung in das Dezett bei hohem Feld das Quartett bei höherem Feld (Abb. 5 b) entkoppelt. Diese beiden Multiplets gehören also je paarweise zur selben Spineinstellung des C¹³. Damit folgt gleiches Vorzeichen von J_{C-H} und $J_{C-Si-C-H}$, also ein positives Vorzeichen für $J_{C-Si-C-H}$. Beim Neopentan, das in einer Konzentration von 10% in CCl₄ mit natürlicher C¹³-Häufigkeit gemessen wurde, sind die beiden entsprechenden Kopplungskonstanten je etwas größer als bei SiMe₄ (siehe Tab. 1). Auch hier wurde durch ein H- $\{H\}$ -Experiment ein positives Vorzeichen von $J_{C-C-C-H}$ gefunden. Im Fall des Tetramethylzinn ist $J_{H-C-Sn-C-H}$ so klein, daß keine Aufspaltung der Protonenresonanzen mehr beobachtet werden konnte, sondern allein eine Linienerweiterung, deren Analyse einen Wert für diese Kopplungskonstante ergab. Durch eine H- $\{H\}$ -Entkopplung konnte diese Linienerweiterung aufgehoben und das Vorzeichen von $J_{C-Sn-C-H}$ als positiv bestimmt werden. Bei Tetramethylblei schließlich ist eine H-H-Kopplung über vier Bindungen nicht mehr beobachtbar.

Mit dem so bestimmten Vorzeichen von $J_{C-Si-C-H}$ wurde schließlich durch ein H- $\{C^{13}\}$ -Experiment auch das Vorzeichen der H-H-Kopplung über vier Bindungen in SiMe₄ festgelegt: Die C¹³-Resonanz der Moleküle Si(C¹³H₃)(CH₃)₃ ist zunächst durch die Kopplung J_{C-H} (= 118 Hz) mit drei Protonen in ein Quartett aufgespalten, von denen jede Linie wieder durch eine wesentlich kleinere Kopplung $J_{C-Si-C-H}$ (= 2,0 Hz) mit neun Protonen in ein Dezett aufgespalten ist. Jede dieser Linien ist charakterisiert durch einen Wert der Gesamtquantenzahl der Gruppe von neun Protonen F_z (- $\frac{9}{2}$, - $\frac{7}{2}$, ..., + $\frac{9}{2}$). Durch eben diese Quantenzahlen ist aber auch jede der Linien der durch die H-H-Kopplung auf-

Isotop	J_{CH}	J_{XC}	J_{XCH}	J_{CXCH}	J_{HCXCH}
C ¹³	+124,2 ± 0,3		± 3,7 ± 0,1	+4,4 ± 0,1	± 0,35 ± 0,05
Si ²⁹	+118,4 ± 0,3	- 50 ± 3	+ 6,5 ± 0,1	+2,0 ± 0,1	+0,2 ± 0,05
Sn ¹¹⁹	+127,8 ± 0,2	- 336 ± 3	+54,0 ± 0,2	+1,5 ± 0,1	± 0,1 ± 0,05
Pb ²⁰⁷	+133,9 ± 0,2	+249 ± 3	-61,2 ± 0,2	± 1,0 ± 0,1	< 0,05

Tab. 1. Zusammenstellung der in dieser Arbeit gemessenen Kopplungskonstanten der Tetramethylverbindungen in Hz.

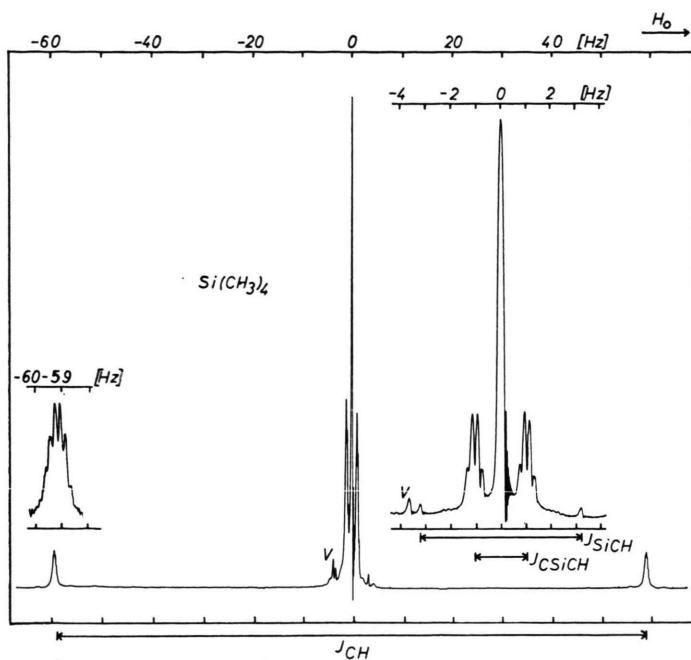


Abb. 4. Protonenresonanzspektrum von Tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (10 Vol.-% in CCl_4 ; ca. 16% C^{13} -Konzentration).
 V = Verunreinigung.

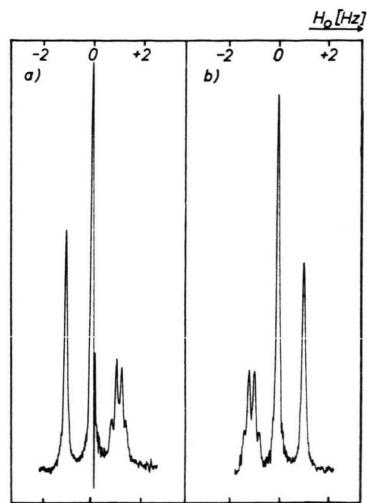


Abb. 5. Ausschnitt aus dem H—{H}-Doppelresonanzspektrum von Tetramethylsilan:
 a) Entkopplung der Resonanz bei $-59,2\text{ Hz}$,
 b) Entkopplung der Resonanz bei $+59,2\text{ Hz}$.

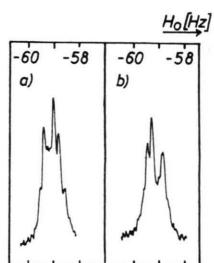


Abb. 6. Ausschnitt aus dem $H - \{C^{13}\}$ -Doppelresonanzspektrum von $Si(C^{13}H_3)(CH_3)_3$ (Nullpunkt der Frequenzskala bei 60,000611 MHz): a) Störung der C^{13} -Resonanz bei 15,087440 MHz; b) Störung der C^{13} -Resonanz bei 15,087438 MHz.

gespaltenen Resonanz der C^{13}H_3 -Protonen bestimmt. Durch selektive Störung jeweils einer Linie des C^{13} -Dezets wird im Spektrum der C^{13} -Methylprotonen gerade diejenige Linie gestört, die zum selben Wert von F_z gehört. In Abb. 6 sind zwei typische $\text{H}-\{\text{C}^{13}\}$ -Spektren angegeben, und zwar für eine Einstrahlung in die größere C^{13} -Quartettlinie bei höherem Feld. Daraus ergibt sich sofort, daß die Protonenresonan-

zen bei höherem Feld den C¹³-Resonanzen bei niedriger Frequenz zuzuordnen sind. Mit dem Ergebnis des vorigen Abschnitts ($J_{C-Si-C-H} > 0$) ergibt sich damit auch ein positives Vorzeichen von $J_{H-C-Si-C-H}$:

Diskussion

Während bisher in der Literatur die Absolutwerte der Kopplungskonstanten zwischen schweren Kernen in vielen Fällen bekannt sind, ist die Zahl der Konstanten, für die auch die Vorzeichen bekannt sind, relativ klein: C^{13} – C^{13} (siehe ¹²), C^{13} – N^{15} (siehe ¹³), C^{13} – F^{19} (siehe ^{14, 15}), C^{13} – Hg^{199} (siehe ⁶), C^{13} – Pb^{207} (siehe ⁴) und Sn^{117} – Sn^{119} (siehe ¹⁶). Zur vergleichenden Diskussion dieser und der hier bestimmten Daten ist es zweckmäßig, statt der experimentellen Kopplungskonstanten J_{XY} eine Größe einzuführen, die unabhängig von den speziellen Werten der magnetischen Momente der Kerne ist und somit allein von der elektronischen Struktur des Moleküls ab-

¹² K. A. McLAUCHLAN, Chem. Commun. 1965, 105.

¹³ W. McFARLANE, Mol. Phys. **10**, 603 [1966].

¹⁴ G. V. D. TIERS, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3972 [1962].

¹⁵ E. L. MACKOR u. C. McLEAN, J. Chem. Phys. **44**, 64 [1966].

¹⁶ H. DREESKAMP, *Habilitationsschrift*, Technische Hochschule Stuttgart 1965.

hängt. Eine geeignete Größe ist die früher¹⁷ definierte normierte Kopplungskonstante J' ,

$$J'_{XY} = \frac{J_{XY}}{\gamma_X \gamma_Y} \frac{\mu_0^2}{\hbar^2} \text{ Hz}, \quad (1)$$

die in Bezug auf die Einheiten von ähnlichen Definitionen abweicht, wie sie von LYNEN-BELL und SHEPPARD¹⁸ und POPLE und SANTRY² gegeben wurden. Es erscheint jedoch sinnvoll auch für eine normierte Kopplungskonstante die Einheit [Hz] beizubehalten. In allen bisher untersuchten Fällen wurde für die Kopplung zwischen je zwei Elementen der IV. Hauptgruppe über eine Bindung eine positive normierte Kopplungskonstante gefunden. Die Größe dieser Konstanten andererseits ist in recht guter Näherung proportional dem Produkt der Valenzelektronendichten am Ort der beiden koppelnden Kerne:

$$J'_{XY} \sim |\varphi_X(0)|^2 \cdot |\varphi_Y(0)|^2. \quad (2)$$

In Abb. 7 sind die Logarithmen der in dieser Arbeit bestimmten normierten Kopplungskonstanten sowie die von C¹³—C¹³ in Äthan¹⁸ und die von Sn¹¹⁷—Sn¹¹⁹ in 1,1,1-Triphenyl-2,2,2-trimethyldistanan¹⁶ gegen den Logarithmus der Ordnungszahl eines der koppelnden Kerne aufgetragen. Weiter sind in dieser Abbildung die aus Atomspektren bestimmten Werte von $|\varphi_X(0)|^2$ aus einer früheren Arbeit³ zum Vergleich angegeben. Eine Deutung dieser empirischen Korrelation ergibt sich aus der Annahme, daß auch in allen diesen Fällen der Kontakt-Mechanismus den überwiegenden Beitrag zur Kopplung liefert^{3, 16}.

Das Vorzeichen der normierten Kopplungskonstanten J'_{X-C-H} zwischen Protonen und einem Element X der IV. Hauptgruppe ist in den Tetramethylverbindungen stets negativ, wobei für Neopentan die Ergebnisse einer anderen Arbeit¹¹ benutzt seien. Andererseits ist die Größe dieser Konstanten proportional der Konstanten J_{X-H} in den Hydriden XH₄, multipliziert mit einem Faktor, der von der Hybridisierung des zwischengeschalteten C-Atoms abhängt^{3, 19}. Dieser Zusammenhang läßt sich deuten durch den gleichen Kopplungsmechanismus in beiden Fällen. In einer früheren Arbeit³ ist gezeigt worden, daß der Absolutwert von J'_{X-H} für die Hydride XH₄ übereinstimmt mit einer halbempirischen Abschätzung

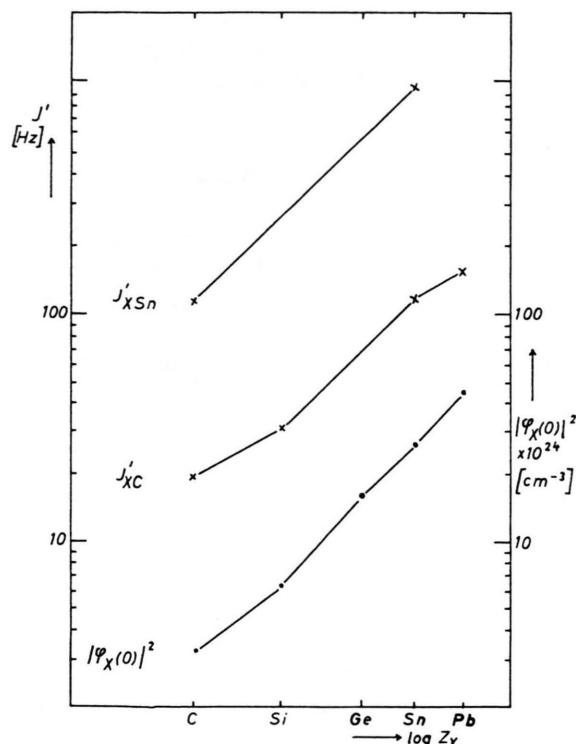
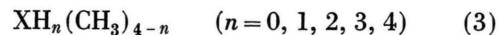


Abb. 7. Normierte Kopplungskonstanten J' sowie die Valenzelektronendichte am Kernort $|\varphi_X(0)|^2$ als Funktion der Ordnungszahl von X.

dieser Konstanten unter Berücksichtigung allein des Kontaktterms. Insbesondere sollte danach das Vorzeichen der normierten Konstanten J'_{X-H} stets positiv sein. Mit dem in dieser Arbeit bestimmten Vorzeichen von J'_{X-C-H} ist der Nachweis für die Richtigkeit dieser Voraussage sofort zu geben: Für die Verbindungen des Typs



wurde eine relativ geringe Änderung der Konstanten J_{X-H} und J'_{X-C-H} mit n gefunden und außerdem für $n = 1, 2, 3$ ein ungleiches Vorzeichen von J_{X-H} und J'_{X-C-H} bestimmt^{4, 19}. Mit dem nunmehr bekannten Vorzeichen von J'_{X-C-H} folgt damit ein positives Vorzeichen von J'_{X-H} in den Hydriden der IV. Hauptgruppe als wesentliche Stütze der theoretischen Interpretation dieser Konstanten. Die Kopplung über drei Bindungen $J_{C-X-C-H}$ zwischen Protonen und C¹³ schließlich ist stets positiv analog der vizinalen H—H-

¹⁷ H. DREESKAMP, Z. Phys. Chem. Frankfurt **38**, 121 [1963].

¹⁸ R. M. LYNDEN-BELL u. N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. London A **269**, 385 [1962].

¹⁹ H. DREESKAMP, H. ELSER u. C. SCHUMANN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 751 [1966].

Kopplung in Äthan. Ferner ist $J_{C-X-C-H}$ um einen bemerkenswert konstanten Faktor, der in guter Näherung gleich dem Verhältnis von $\gamma_C \cdot |\varphi_C(0)|^2$ zu $\gamma_H \cdot |\varphi_H(0)|^2$ ist, kleiner als $J_{H-X-C-H}$ in den Trimethylverbindungen $HX(CH_3)_3$ ^{4, 20}. Auch in diesen Fällen sei als Deutung dieser Beobachtung ein Dominieren des Kontaktterms postuliert. Danach ist eine Kopplungskonstante im wesentlichen durch das Produkt zweier voneinander unabhängiger Faktoren gegeben, von denen der eine die Dichte der Valenzen

elektronen am Ort der koppelnden Kerne und der andere die durch die chemische Bindung bedingte Korrelation der Elektronenspins charakterisiert.

Herrn Prof. Dr. TH. FÖRSTER möchten wir für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für apparative und finanzielle Unterstützung danken. Herrn Dr. A. A. BOTHNER-BY dankt der eine von uns (H. D.) sehr herzlich für die Ermöglichung eines Gastaufenthaltes am Mellon-Institute, wo ein Teil dieser Arbeit entstand.

²⁰ N. FLITCROFT u. H. D. KAESZ, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1377 [1963].