

HANS ALBERT BRUNE

Protonenresonanz-spektroskopische Untersuchungen an
Organosilicium-Verbindungen, III¹⁾

**Zur Kenntnis des Bindungszustandes
in der Silicium-Sauerstoff-Bindung in Alkoxy silanen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 11. Januar 1965)

Die effektiven und inneren Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ (R = CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂[(CH₂)₂]CH₃, CH(CH₃)CH₂CH₃ und CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃; n = 1, 2, 3 und 4) wurden mit der kernmagnetischen Resonanz bestimmt und die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen berechnet. Die Ergebnisse bestätigen die an Hand früherer Messungen^{1,2)} abgeleiteten Vorstellungen über das σ - und π -Bindungssystem in den Verbindungen vom Typ Cl_m(CH₃)_{3-m}SiOR (m = 1, 2 und 3).

Im Bindungssystem der Verbindungen Cl_m(CH₃)_{3-m}SiOR ist dem σ -Bindungssystem ein π -Bindungssystem überlagert, das sich aus den — ihrer Herkunft nach — nichtbindenden Elektronenpaaren der elektronegativen Atome und einigen 3d-Niveaus des Siliciums aufbaut. Dies konnte in früheren Arbeiten^{1,2)} durch protonen-resonanzspektroskopische Bestimmung von inneren und effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs unter Einbeziehung der Kopplungskonstanten zwischen Protonen und den magnetisch aktiven Isotopen ¹³Kohlenstoff und ²⁹Silicium gezeigt werden. Dabei ergab sich, daß im Bereich des Silicium-Atoms beide Bindungssysteme relativ unabhängig voneinander sind, so daß der Aufbau der zusätzlichen π -Bindungen keine wesentliche Änderung der Hybridisierung am Silicium erzeugt. Lediglich am Sauerstoff (und am Chlor) findet eine merkliche Wechselwirkung beider Systeme statt, weil die Einbeziehung der nichtbindenden Elektronenpaare in das π -Bindungssystem gleichzeitig die für die σ -Bindungen verwendeten Bindungsortiale beeinflußt.

Die Substituenten wirken induktiv über das σ -Bindungssystem, das in seinem Verhalten weitgehend demjenigen in analogen Kohlenstoffverbindungen gleicht. Die Sauerstoff-Silicium-Bindung besitzt wie die Chlor-Silicium-Bindung Mehrfachbindungscharakter. Die Elektronenanordnung am Sauerstoff entspricht einem Zustand zwischen einer sp- und einer sp²-Hybridisierung. Damit ist mehr als ein nichtbindendes Elektronenpaar des Sauerstoffs an der (p→d)_π-Bindung beteiligt.

Die Fähigkeit des Chlors zur Ausbildung von (p→d)_π-Bindungen ist stärker ausgeprägt als diejenige des Sauerstoffs. Ersetzt man daher in der Verbindung (CH₃)₃SiOR die Methylgruppe schrittweise durch Chlor, so wird durch die von diesem zum Silicium ausgebildeten (p→d)_π-Bindungsanteile der (p→d)_π-Bindungsanteil der Silicium-Sauer-

1) II. Mitteil.: H. A. BRUNE, Chem. Ber. 97, 2848 [1964].

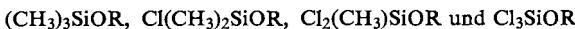
2) H. A. BRUNE, Chem. Ber. 97, 2829 [1964].

stoff-Bindung zurückgedrängt. Als Folge hiervon sinkt die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R trotz des starken induktiven Elektronenzuges über die σ -Bindungen mit steigender Anzahl von Chlor-Atomen am Silicium beträchtlich ab. Dabei dürfte die Änderung der Elektronegativität des Sauerstoffs wohl zur Hauptsache durch die sich den Bindungsverhältnissen anpassende Hybridisierung des Sauerstoffs bedingt sein²⁾.

PROBLEMSTELLUNG

In der hier vorgelegten Untersuchung sollte die aus früheren Messungen erarbeitete und oben skizzierte Vorstellung über die Bindungseigenschaften der Bindungen zwischen Silicium und elektronegativen Atomen mit Hilfe anderer übersichtlicher Bindungssysteme kritisch geprüft werden. Auf diese Weise sollte festgestellt werden, wie weit die erarbeitete Konzeption allgemeine Gültigkeit besitzt oder noch in gewissen Punkten modifiziert werden muß.

Der Untersuchung lag folgender Gedankengang zu Grunde: Substituiert man in der Verbindung $(CH_3)_3SiOR$ die Methylgruppen schrittweise durch zur Ausbildung von $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungen befähigte elektronegative Atome X, so wird die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R über das π -Bindungssystem mit steigender Zahl von X herabgesetzt, steigt jedoch durch die induktive Wirkung von X über das σ -Bindungssystem gleichzeitig wieder an. Je nach dem Ausmaß der polarisierenden Wirkung von X und seiner Donatorstärke beobachtet man daher einen Anstieg oder einen Abfall der Elektronegativität des Sauerstoffs. Ist X = Chlor, so wird die Elektronegativität des Sauerstoffs durch die Ausbildung der Si—Cl-($p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungsanteile stärker herabgesetzt, als sie durch die induktive Wirkung des Chlors auf die Si—O- σ -Bindung erhöht wird. Insgesamt resultiert daher in der Verbindungsreihe



eine schrittweise Verringerung der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der Alkylgruppe R von $E_O = 3.25$ (in $(CH_3)_3SiOR$) bis $E_O = 3.08$ in Cl_3SiOR ²⁾. Ist X dagegen ein Atom (oder eine Atomgruppe), dessen Donatorwirkung gegenüber Silicium stärker, dessen induktiver Elektronenzug dagegen schwächer ausgeprägt ist als im Chlor, so wäre eine noch ausgeprägtere Herabsetzung der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber R zu erwarten als in der Reihe $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$.

Ist X schließlich ein Atom (oder Atomgruppe), dessen Donatorwirkung schwächer, dessen induktiver Elektronenzug aber stärker ist als im Chlor, so sollte eine geringere Erniedrigung oder — je nach dem Ausmaß beider Effekte — sogar eine Erhöhung der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber R resultieren als in der Verbindungsreihe $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$.

Diese Eigenschaft besitzt nun der Sauerstoff in Form der Alkoxygruppe: seine Donatorfähigkeit gegenüber Silicium ist geringer ausgeprägt als beim Chlor²⁾, während seine Elektronegativität mit $E_O = 3.35$ im Diäthyläther³⁾ gegenüber derjenigen des Chlors von $E_{Cl} = 3.00$ ⁴⁾ beträchtlich höher liegt.

Zur kritischen Prüfung der Richtigkeit der erarbeiteten Vorstellungen über die Bindungseigenschaften des Siliciums wurden daher die effektiven Elektronegativitäten

³⁾ W. ZEIL und H. BUCHERT, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 38, 47 [1963].

⁴⁾ H. O. PRITCHARD und H. A. SKINNER, Chem. Reviews 55, 745 [1955].

des Sauerstoffs gegenüber R in den beiden Verbindungsreihen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$ und $(\text{RO})_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR} \equiv (\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si(OR)}_n$ miteinander verglichen. In diesen Vergleich wurden neben den Elektronegativitäten auch die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen der Protonen der Alkylreste R einbezogen. Sie hatten sich früher als wertvolle Meßgrößen für die Gewinnung von Aussagen über die Elektronenanordnung in der Silicium-Sauerstoff-Bindung erwiesen. Zur optimalen Sicherung des als klein zu erwartenden Effektes wurden insgesamt 7 verschiedene Alkylgruppen R verwendet ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

MESSMETHODIK UND MESSERGEBNISSE

Die inneren Elektronegativitäten wurden aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der α - und β - (bzw. ω -) ständigen Protonen der Alkylgruppen R an Hand der früher abgeleiteten Funktionen $E = E(\Delta\delta)^2$) berechnet.

Durch Differenzbildung der chemischen Verschiebungen jeweils zweier Protonenarten, die in verschiedenen Alkylgruppen enthalten sind, aber zum Ursprung der magnetischen Anisotropie (dem Sauerstoff der Si—O-Bindung) gleichen Abstand und gleiche richtungsmäßige Orientierung besitzen, gelingt die Eliminierung des Einflusses der magnetischen Anisotropie. Dadurch kann die effektive Elektronegativität des Sauerstoffs berechnet werden.

Schließlich erlaubt ein Vergleich von innerer und effektiver Elektronegativität die Bestimmung der Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen. Das angewandte Verfahren wurde bereits in früheren Arbeiten^{2,5)} ausführlich beschrieben. Daher kann hier auf eine eingehende Wiedergabe verzichtet werden.

Tab. 1 gibt zunächst die für die Protonen in den Alkylgruppen R gemessenen chemischen Verschiebungen δ wieder. Aus diesen Werten bringt Tab. 2 die für die Berechnung der Elektronegativitäten verwendeten Differenzen $\Delta\delta = \delta(\text{H}_\alpha) - \delta(\text{H}_\beta)$ bzw. $\Delta\delta = \delta(\text{H}_\alpha) - \delta(\text{H}_\omega)$.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^*)$ der Protonen in den Alkylgruppen R der Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si(OR)}_n$

$\text{R} =$		$(\text{CH}_3)_4\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si(OR)}_2$	$(\text{CH}_3)\text{Si(OR)}_3$	Si(OR)_4
CH_3		3.37	3.45	3.50	3.54
$\text{CH}_2^\alpha\text{CH}_3\beta$	α	3.64	3.72	3.76	3.80
	β	1.19	1.18	1.19	1.21
$\text{CH}_2^\alpha\text{CH}_2\text{CH}_3\gamma$	α	3.50	3.60	3.66	3.69
	γ	0.89	0.91	0.92	0.93
$\text{CH}^\alpha(\text{CH}_3\beta)_2$	α	3.96	4.11	4.15	4.19
	β	1.14	1.18	1.17	1.17
$\text{CH}_2^\alpha\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\delta$	α	3.56	3.64	3.69	3.72
	δ	0.90	0.93	0.94	0.94
$\text{CH}^\alpha(\text{CH}_3\beta)\text{CH}_2\text{CH}_3\gamma$	α	3.69	3.84	3.93	3.98
	β	1.09	1.13	1.15	1.16
	γ	0.86	0.87	0.89	0.90
$\text{CH}^\alpha(\text{CH}_3\beta)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\delta$	α	3.73	3.92	4.00	4.04
	β	1.08	1.13	1.15	1.16
	δ	0.85	0.91	0.92	0.92

* Chemische Verschiebungen δ in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) als innerem Standard in CCl_4 als Funktion der Verdünnung aufgenommen und gegen unendliche Verdünnung extrapoliert.

⁵⁾ H. HEEL und W. ZEIL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 962 [1960].

Tab. 2. Chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ in ppm für die Protonen der Alkylgruppen in den Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$

R =	Diff.	$(CH_3)_3SiOR$	$(CH_3)_2Si(OR)_2$	$(CH_3)Si(OR)_3$	$Si(OR)_4$
CH_3		3.37	3.45	3.50	3.54
CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	2.45	2.54	2.57	2.59
$CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	2.61	2.69	2.74	2.76
$CH(CH_3)_2$	$\alpha-\beta$	2.82	2.93	2.98	3.02
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	2.66	2.71	2.75	2.78
$CH(CH_3)CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	2.60	2.71	2.79	2.82
	$\alpha-\gamma$	2.83	2.97	3.04	3.08
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	2.65	2.79	2.85	2.88
	$\alpha-\delta$	2.88	3.00	3.08	3.12

Die aus den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ berechneten inneren Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$ zeigt Tab. 3. Zum Vergleich enthält Tab. 4 die entsprechenden Daten für die Verbindungsreihe $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$.

Tab. 3. Innere Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$

R =	Diff.	$(CH_3)_3SiOR$	$(CH_3)_2Si(OR)_2$	$(CH_3)Si(OR)_3$	$Si(OR)_4$
CH_3		3.22	3.25	3.27	3.28
CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	3.26	3.30	3.32	3.33
$CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	3.28	3.31	3.34	3.35
$CH(CH_3)_2$	$\alpha-\beta$	3.25	3.29	3.32	3.34
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	3.28	3.31	3.33	3.34
$CH(CH_3)CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.29	3.35	3.38	3.41
	$\alpha-\gamma$	3.29	3.36	3.39	3.41
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.28	3.35	3.38	3.40
	$\alpha-\delta$	3.27	3.31	3.34	3.36

Tab. 4. Innere Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$ ²⁾

R =	Diff.	$(CH_3)_3SiOR$	$Cl(CH_3)_2SiOR$	$Cl_2(CH_3)SiOR$	Cl_3SiOR
CH_3		3.22	3.26	3.31	3.36
CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	3.26	3.33	3.37	3.39
$CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	3.28	3.34	3.40	3.44
$CH(CH_3)_2$	$\alpha-\beta$	3.25	3.33	3.40	3.43
$CH_2CH_2CH_2CH_3$ ^{*)}	$\alpha-\delta$	3.28	3.34	3.40	3.41
$CH(CH_3)CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.28	3.38	3.46	3.49
	$\alpha-\gamma$	3.29	3.39	3.49	3.53
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.28	3.37	3.45	3.48
	$\alpha-\delta$	3.27	3.33	3.38	3.49

*) Die Gleichung $E = E(\Delta\delta)$ wurde durch neuere Messungen für die n-Butyl-Verbindungen inzwischen verbessert. Die neue Gleichung lautet: $E = 2.10 + 0.4461\{\delta(CH_2)_\alpha - \delta(CH_3)_\delta\}$. Mit ihr wurden die oben angegebenen und von den in I. c.²⁾ abweichenden inneren Elektronegativitäten für die Verbindungen $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOCH_2CH_2CH_2CH_3$ neu berechnet.

Die nach Eliminierung des Einflusses der magnetischen Anisotropie auf die chemischen Verschiebungen resultierenden effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$ enthält Tab. 5. Als Vergleich sind in Tab. 6 die entsprechenden Elektronegativitätswerte für die Verbindungen $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$ angeführt.

Tab. 5. Effektive Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$

R =	Diff.	$(CH_3)_3SiOR$	$(CH_3)_2Si(OR)_2$	$(CH_3)Si(OR)_3$	$Si(OR)_4$
1. CH_3		3.25	3.25	3.25	3.25
2. CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	3.21	3.19	3.19	3.18
3. $CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	3.24	3.18	3.15	3.14
4. $CH(CH_3)_2$	$\alpha-\beta$	3.21	3.19	3.19	3.18
5. $CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	3.23	3.18	3.16	3.15
6. $CH(CH_3)CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.22	3.20	3.18	3.15
7. $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	3.24	3.18	3.15	3.14
8. $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.21	3.17	3.14	3.13
9. $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	3.23	3.18	3.15	3.14

Die vorstehenden effektiven Elektronegativitäten wurden aus folgenden Kombinationen berechnet:

1. $\delta(CH_2)\text{Äthyl}-\delta(CH_3)\text{Methyl}$
2. $[8(CH)_\alpha-\delta(CH_3)_\beta]\text{i-Prop}-[\delta(CH_2)_\alpha-\delta(CH_3)_\beta]\text{Äthyl}$
3. $[\delta(CH)_\alpha-\delta(CH_3)_\gamma]\text{sek.-But}-[\delta(CH_2)_\alpha-\delta(CH_3)_\gamma]\text{n-Prop}$
4. wie 2.
5. $[\delta(CH)_\alpha-\delta(CH_3)_\delta]\text{sek.-Am}-[\delta(CH_2)_\alpha-\delta(CH_3)_\delta]\text{n-But}$
6. $[\delta(CH)_\alpha-\delta(CH_3)_\beta]\text{sek.-But}-[\delta(CH_2)_\alpha-\delta(CH_3)_\beta]\text{Äthyl}$
7. wie 3.
8. $[\delta(CH)_\alpha-\delta(CH_3)_\beta]\text{sek.-Am}-[\delta(CH_2)_\alpha-\delta(CH_3)_\beta]\text{Äthyl}$
9. wie 5.

Tab. 6. Effektive Elektronegativitäten *) des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$ ²⁾

R =	$(CH_3)_3SiOR$	$Cl(CH_3)_3SiOR$	$Cl_2(CH_3)SiOR$	Cl_3SiOR
1. CH_3		3.25	3.18	3.16
2. CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	3.21	3.18	3.12
3. $CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	3.24	3.15	3.09
4. $CH(CH_3)_2$	$\alpha-\beta$	3.21	3.18	3.12
5. $CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	3.23	3.14	3.09
6. $CH(CH_3)CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.22	3.19	3.13
7. $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	3.24	3.15	3.09
8. $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	3.21	3.17	3.12
9. $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	3.23	3.14	3.09

*) Die für die Berechnung der effektiven Elektronegativitäten verwendeten Kombinationen wurden bereits in Tab. 5 aufgeführt.

Schließlich zeigt Tab. 7 die in den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der Tab. 2 enthaltenen Anteile der magnetischen Anisotropie der Silicium-Sauerstoff-Bindung für die Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$ und Tab. 8 die entsprechenden Vergleichswerte für die Verbindungen $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$.

Tab. 7. Anteile der magnetischen Anisotropie (in ppm) an den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der Protonen in den Alkylresten R der Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$

R =	Diff.	$(CH_3)_3SiOR$	$(CH_3)_2Si(OR)_2$	$(CH_3)Si(OR)_3$	$Si(OR)_4$
CH_3		-0.10	-0.01	+0.03	+0.07
CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	+0.04	+0.17	+0.28	+0.29
$CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	+0.10	+0.30	+0.41	+0.46
$CH(CH_3)_2$	$\alpha-\beta$	+0.08	+0.22	+0.29	+0.33
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	+0.10	+0.28	+0.39	+0.45
$CH(CH_3)CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	+0.13	+0.28	+0.38	+0.48
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\gamma$	+0.11	+0.37	+0.50	+0.56
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\beta$	+0.13	+0.34	+0.47	+0.51
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	$\alpha-\delta$	+0.08	+0.27	+0.41	+0.48

Tab. 8. Anteile der magnetischen Anisotropie (in ppm) an den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der Protonen in den Alkyresten R der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$ ²⁾

R =	Diff.	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}$	Cl_3SiOR
CH_3		-0.10	+0.22	+0.42	+0.56
CH_2CH_3	$\alpha-\beta$	+0.04	+0.31	+0.52	+0.63
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\gamma$	+0.10	+0.41	+0.69	+0.78
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\alpha-\beta$	+0.08	+0.31	+0.60	+0.72
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\delta$	+0.10	+0.26	+0.55	+0.75
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\beta$	+0.13	+0.35	+0.61	+0.67
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\gamma$	+0.11	+0.50	+0.83	+0.92
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\beta$	+0.13	+0.40	+0.65	+0.73
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\delta$	+0.08	+0.34	+0.69	+0.95

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die effektiven Elektronegativitäten der Tab. 5 liegen für analoge Verbindungen innerhalb sehr enger Grenzen. Diese Tatsache beweist zunächst — wie auch die früheren Untersuchungen²⁾ (Tab. 6) ergaben — die Brauchbarkeit des angewandten Verfahrens. Die Übereinstimmung darf als Beweis dafür angesehen werden, daß es sich bei den ermittelten Elektronegativitätswerten um physikalisch reale Molekülgrößen handelt.

Auch im Falle der hier untersuchten Verbindungsreihen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si(OR)}_n$ fällt die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Alkyrest R mit steigender Zahl von Substituenten monoton ab. Das Ausmaß dieser Verringerung der Elektronegativität ist jedoch eindeutig geringer (nur etwa die Hälfte) als bei den Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$. Damit bestätigt dieses Ergebnis an Hand der Überlegungen auf S. 1999 die Richtigkeit der früher^{1, 2)} erarbeiteten und in der Einleitung skizzierten Vorstellungen über den Charakter der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$ und damit über die Bindungen zwischen Silicium und elektro-negativen Atomen überhaupt (vgl. dazu l. c.^{6a, b)}). Eine weitere Bestätigung der Vorstellungen über die untersuchten Bindungssysteme liefern die Werte über die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen. In einer früheren Untersuchung²⁾ konnte an Hand der Anteile der magnetischen Anisotropie der Silicium-Sauerstoff-Bindung an den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Alkyresten R der Verbindungen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$ gezeigt werden, daß der Sauerstoff in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ einen Hybridisierungszustand zwischen sp und sp^2 einnimmt. Dieser Zustand ist durch eine nur geringfügige magnetische Anisotropie gekennzeichnet. Mit steigender Anzahl zur Ausbildung von ($p \rightarrow d$)_n-Bindungen befähigter Substituenten (Chlor) am Silicium geht der Bindungsgrad in der Silicium-Sauerstoff-Bindung zurück, und die Hybridisierung am Sauerstoff ändert sich in Richtung auf sp^2 . Diese Änderung ist von einer ausgeprägten Erhöhung der magnetischen Anisotropie begleitet. Substituiert man nun am Silicium an Stelle von Chlor

⁶⁾ a) C. EABORN, Organosilicon Compounds, S. 91 ff., Butterworth's Scientific Publications, London 1960. b) W. NOLL, Angew. Chem. 75, 123 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 73 [1963].

den Sauerstoff in Form der Alkoxygruppe, so wird wegen dessen geringer ausgeprägten Fähigkeit zur Ausbildung von ($p \rightarrow d$) π -Bindungen (s. S. 1998) die Zurückdrängung des Bindungsgrades der bereits vorhandenen Silicium-Sauerstoff-Bindung *) geringer ausfallen als bei der analog substituierten Chlor-Verbindung. Daher sollte bei Gültigkeit der erarbeiteten Vorstellung über die Elektronenanordnung in der Silicium-Sauerstoff-Bindung in den Alkoxy silanen eine gegenüber den Chlor-alkoxy silanen merklich verminderte magnetische Anisotropie erwartet werden. Dieses Verhalten wird nun tatsächlich eindeutig beobachtet. Die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Resten R der Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$ (Tab. 7) erreichen in den Reihen mit der ausgeprägtesten Anisotropie nur etwa die Hälfte der Werte in den entsprechend substituierten Verbindungen $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$ (Tab. 8). Damit bestätigt dieses Ergebnis auf einem weiteren und unabhängigen Wege die Richtigkeit der auf S. 1998 und 1999 zusammengefaßten Vorstellungen über die Bindungseigenschaften des Siliciums. Gleichzeitig erweist sich damit offenbar die zahlenmäßige Erfassung des Anteils der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen als brauchbares Verfahren zur Gewinnung von Aussagen über Elektronenanordnungen in chemischen Bindungen. Innerhalb der Verbindungsreihe $(CH_3)_{4-n}Si(OR)_n$ ändert sich die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber R nur etwa um den halben Betrag wie in der Reihe $Cl_m(CH_3)_{3-m}SiOR$. Gleichzeitig fällt auch in der ersten Reihe die Änderung der Anteile der magnetischen Anisotropie nur halb so groß aus wie in der zweiten Verbindungsreihe. Eine eingehendere Betrachtung der Tabb. 5–8 zeigt, daß offenbar ein Zusammenhang zwischen Elektronegativität des Sauerstoffs und magnetischer Anisotropie besteht. Vom Standpunkt der Hybridisierung des Sauerstoffs wäre ein solcher Zusammenhang durchaus zu erwarten. Doch geht in die Elektronegativität des Sauerstoffs sowohl seine Hybridisierung als auch bis zu einem gewissen Ausmaß die induktive Wirkung von Substituenten am Silicium ein. Zur Untersuchung des möglichen und oben bereits abgezeichneten Zusammenhangs zwischen Elektronegativität und magnetischer Anisotropie muß daher zunächst weiteres experimentelles Material gesammelt werden.

Die Meßergebnisse für die Methoxysilane stimmen nicht gänzlich mit den — unter sich völlig übereinstimmenden — Werten der anderen Verbindungsreihen überein. Diese Abweichungen sind verständlich. Denn bei den Methyl-Verbindungen gehen die gemessenen chemischen Verschiebungen unmittelbar — und nicht nach vorheriger innermolekularer Differenzbildung wie bei den übrigen Verbindungsreihen — in die Rechnungen ein. Dabei fallen alle Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen (insbesondere diejenigen der Solvation (vgl. I. c. 7)) — die bei den anderen Alkylresten durch die Differenzbildung eliminiert werden — mit ins Gewicht. Das Ergebnis wird hierbei um so stärker beeinflußt, je kleiner die zu erfassenden Unterschiede in den Elektronegativitätswerten sind.

Die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen steigen in jedem Verbindungstyp mit wachsender Kettenlänge des Alkylrestes R an (Tab. 7). Eine ana-

*) Selbstverständlich sind die ursprüngliche und die jeweils neu eingeführte Alkoxygruppe ununterscheidbar. Daher bezieht sich diese Aussage auf alle vorhandenen Silicium-Sauerstoff-Bindungen.

7) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 80, McGraw Hill, 1. Aufl., New York 1959.

loge Abhängigkeit wurde an den Verbindungsreihen $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{SiOR}$ beobachtet. Der Anstieg hat seine Ursache in dem Abfall des anisotropen molekularen magnetischen Zusatzfeldes mit steigender Entfernung von seinem Ursprung (der Silicium-Sauerstoff-Bindung). Die Erscheinung wurde bereits früher²⁾ ausführlich diskutiert.

In diesem Zusammenhang muß noch die Frage aufgeworfen werden, ob das Ergebnis dieser Untersuchungen möglicherweise — insbesondere bei den Alkoxy silanen mit höheren Alkylgruppen — durch sterische Wechselwirkung der voluminösen Alkylgruppen beeinflußt oder sogar verfälscht sein könnte. Nun erweisen sich jedoch die Werte für die effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs als unabhängig von der Größe des für die Bestimmung verwendeten Alkylrestes. Diese Tatsache zeigt zunächst an, daß im Zeitraum des Kernresonanzexperiments gegenseitige sterische Hindernisse der Freiheitsgrade der Alkylgruppen offenbar nicht ins Gewicht fallen oder sich in ihrer Auswirkung auf die chemische Verschiebung zeitlich herausmitteln.

Dieses Ergebnis scheint nun in einem gewissen Gegensatz zu den Folgerungen von R. W. CROWE und C. H. CAUGHLAN⁸⁾ aus Messungen des Dipolmoments von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ zu stehen. Die Autoren fanden für diese Verbindung in benzolischer Lösung ein Dipolmoment von 1.7 D, während die Berechnung des Moments nach der Gleichung von H. EYRING⁹⁾ unter der Annahme völlig ungehinderter Drehbarkeit der OC_2H_5 -Gruppen einen Wert von 2.11 D ergab. Den Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Dipolmoment führten die Autoren auf eine behinderte freie Drehbarkeit der Liganden zurück. Der Berechnung wurde nun allerdings ein Valenzwinkel am Sauerstoff von 105° zu Grunde gelegt. Dieser ist nach unserer heutigen Kenntnis^{6b)} eindeutig zu klein. Eine Neuberechnung würde daher einen kleineren Wert für das zu erwartende Dipolmoment ergeben. Darüber hinaus muß aber berücksichtigt werden, daß dem Begriff der „behinderten Drehbarkeit“ im Kernresonanzexperiment eine etwas andere Bedeutung zukommt als im Falle der Bestimmung der Dipolmomente.

Die Sauerstoffatome sind tetraedrisch um das Silicium angeordnet. Die vier Silicium-Sauerstoff-Bindungsmomente heben sich somit gegenseitig auf. Das Gesamtdipolmoment setzt sich daher zum ganz überwiegenden Teil aus den Bindungsmomenten der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen zusammen. Der Anteil der Alkylreste dürfte dagegen — wenn überhaupt vorhanden — von untergeordneter Größe sein. Das Dipolmoment entsteht nun dadurch, daß im äußeren elektrischen Felde alle vier Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen gleichzeitig eine möglichst weitgehende Angleichung zur Feldrichtung anstreben, so daß die Summe der Komponenten der C—O-Bindungsmomente in der Feldrichtung ein Maximum erreicht. Es tritt hier also eine *gleichzeitige und gleichsinnige Ausrichtung aller Alkylgruppen* und damit ein Zusammendrängen in einem energetisch bevorzugten Molekülbereich ein. Hierbei ist eine gegenseitige räumliche Behinderung der Gruppen hinsichtlich der energetisch günstigsten Ausrichtung durchaus wahrscheinlich.

Unter den Bedingungen des Kernresonanzexperiments unterliegen dagegen die Alkylreste keinen ausrichtenden Kräften. Die Gruppen R sind damit energetisch äquivalent. Würde nun im Falle größerer Alkylreste R eine gewisse räumlich begünstigte und über einen gewissen Zeitraum aufrecht erhaltene Fixierung jedes R durch seine jeweiligen drei Nachbargruppen eintreten, dann sollten gegenüber den dieser Fixierung weniger oder gar nicht unterliegenden kleinen Gruppen R Unterschiede in den die chemischen Verschiebungen der Protonen bestimmenden Parametern zu erwarten sein. Tritt andererseits keine räumliche Fixierung,

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 5654 [1951].

⁹⁾ Physic. Rev. 39, 747 [1932].

wohl aber eine durch die Sperrigkeit der Alkylgruppen bedingte Erhöhung der Potentialschwellen hinsichtlich der Rotationen um die C—O- und C—C-Bindungen ein, so sollte eine erkennbare Linienverbreiterung beobachtet werden.

Die völlige Übereinstimmung der ermittelten effektiven Elektronegativitäten — deren Berechnung nur unter der Annahme eines gleichartigen innermolekularen Verhaltens der homologen Verbindungen erfolgen kann — und die beobachteten Linienschärfen zeigen damit an, daß in den untersuchten Verbindungsreihen keine merklichen sterischen Behinderungen der innermolekularen Freiheitsgrade — bezogen auf den relativ langen Zeitraum des Kernresonanzexperimentes — wirksam sind.

Dieses Ergebnis steht nun nach den vorhergehenden Überlegungen nicht mehr im Gegensatz zu der aus Messungen der Dipolmomente gefolgerten behinderten Rotation. Vielmehr stimmen beide Ergebnisse sogar recht gut überein. CROWE und CAUGHLAN⁸⁾ schlossen aus dem beobachteten und dem berechneten Dipolmoment, daß die freie Drehbarkeit zu etwa 20% behindert sein müsse (die Berücksichtigung höherer Valenzwinkel am Sauerstoff würde diesen Anteil noch herabsetzen). Diese Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit ist nun durch die räumliche Zusammendrängung als Folge der ausrichtenden Wirkung eines elektrischen Feldes bedingt. Liegt dagegen diese ausrichtende Wirkung nicht vor, so verteilen sich die Alkylreste gleichmäßig um das SiO₄-Tetraeder. Da nun die Behinderung im Falle der ausrichtenden Kräfte nur gering ist, wird sie bei der gleichmäßigen Verteilung wenig oder gar nicht mehr ins Gewicht fallen, und die Alkylreste sind keinen zusätzlichen Kraftwirkungen ausgesetzt.

Zu den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen (CH₃)_{4-n}Si(OR)_n existieren struktur-analoge Kohlenstoff-Verbindungen (CH₃)_{4-n}C(OR)_n. In diesen können wegen der Hauptquantenzahl 2 des Kohlenstoffs keine (p→d)_π-Bindungen ausgebildet werden. Eine parallel laufende Untersuchung der Verbindungsreihen (CH₃)_{4-n}C(OR)_n wäre daher als Vergleich zu den Ergebnissen an den Verbindungen (CH₃)_{4-n}Si(OR)_n interessant gewesen. Die Untersuchung der Kohlenstoff-Verbindungen ergab jedoch, daß hier offenbar ein Einfluß des Volumens der Alkylgruppen vorhanden war. Dadurch konnten zunächst keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden. Die Erfassung dieses Einflusses macht jedoch wesentlich umfangreichere Untersuchungen — auch an anderen Verbindungsklassen — erforderlich, die noch nicht abgeschlossen sind.

Herrn Professor Dr. R. CRIEGEE danke ich herzlich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für das zur Verfügung gestellte Kernresonanzspektrometer und den FARBFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für großzügige Sachspenden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Die Alkoxy-alkylsilane, (CH₃)_{4-n}Si(OR)_n, mit niederen Alkoholen ROH (R = Methyl bis Propyl) wurden in der bekannten Weise¹⁰⁻¹²⁾ aus den Methylchlorsilanen, (CH₃)_{4-n}SiCl_n, und den entsprechenden — in etwa 3fachem Überschuß angewendeten — Alkoholen dargestellt. Dabei wurde der entstehende Chlorwasserstoff durch eine geeignete Base (Pyridin oder Chinolin) abgefangen. Schließlich wurden das entstandene Hydrochlorid und überschüss. Alkohol mit Wasser ausgewaschen und das getrocknete Produkt über eine wirksame Kolonne destilliert.

¹⁰⁾ I. R. WRIGHT, R. O. BOLT, A. GOLDSCHMIDT und A. D. ABOTT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1733 [1958].

¹¹⁾ S. H. LANGER, S. CONNELL und I. WENDER, J. org. Chemistry **23**, 50 [1958].

¹²⁾ C. TANBORSKI und H. W. POST, J. org. Chemistry **17**, 1400 [1952].

Tab. 9. Charakteristische Daten der untersuchten Verbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{nSi}(\text{OR})_n$

$\text{R} =$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OR})$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OR})_3$	$\text{Si}(\text{OR})_4$
CH_3	Sdp. 56° ¹¹⁾ n_D^{20} 1.3675	Sdp. 82° ¹³⁾ n_D^{20} 1.3706	Sdp. 102° ¹²⁾ n_D^{20} 1.3687	Sdp. 121° ¹⁴⁾ n_D^{20} 1.3688
CH_2CH_3	Sdp. 75.5° ¹¹⁾ n_D^{20} 1.3742	Sdp. $113 - 114^\circ$ ¹³⁾ n_D^{20} 1.3814	Sdp. 144.5° ¹²⁾ n_D^{20} 1.3817	Sdp. $168 - 169^\circ$ ¹⁸⁾ n_D^{20} 1.3829
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 101° ¹¹⁾ n_D^{20} 1.3838	Sdp. 152° ¹⁴⁾ n_D^{20} 1.3954	Sdp. $190 - 91^\circ$ ¹²⁾ n_D^{20} 1.3970	Sdp. 107° ¹⁴⁾ n_D^{20} 1.4012
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Sdp. 92° ²⁾ n_D^{20} 1.3812	Sdp. 133° ¹⁴⁾ n_D^{20} 1.3863	Sdp. 169° ¹²⁾ n_D^{20} 1.3841	Sdp. 185° ¹⁴⁾ n_D^{20} 1.3851
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 125° ¹¹⁾ n_D^{20} 1.3925	Sdp. 187° ¹⁵⁾ n_D^{20} 1.4051	Sdp. $134 - 135^\circ$ ¹²⁾ n_D^{20} 1.4081	Sdp. 150° ¹⁴⁾ n_D^{20} 1.4134
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 112° ¹⁶⁾ n_D^{20} 1.3898	Sdp. 174° ¹⁷⁾ n_D^{20} 1.4014	Sdp. 107° ¹²⁾ n_D^{20} 1.4029	Sdp. 108° ¹⁰⁾ n_D^{20} 1.4076
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 138° n_D^{20} 1.3960	Sdp. $19.98 - 98.5^\circ$ n_D^{20} 1.4084	Sdp. 3° n_D^{20} 1.4130	Sdp. 150° n_D^{20} 1.4148
	$\text{C}_3\text{H}_{20}\text{OSi}$ (160.3) Ber. C 59.94 H 12.58 Gef. C 60.13 H 12.70	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ (232.4) Ber. C 62.01 H 12.14 Gef. C 62.19 H 12.31	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}$ (304.5) Ber. C 63.16 H 11.92 Gef. C 63.16 H 12.04	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Si}$ (376.6) Ber. C 63.78 H 11.78 Gef. C 63.84 H 11.92

13) B. SMITH, Doctoral Thesis 1951, Chalmers Technical High School, Rundqvists Boktryckeri, Gothenberg; C. EABORN, Organosilicon Compounds, S. 310, Butterworth's Scientific Publications, London 1960.

14) M. G. WORONKOW, J. allg. Chem. UDSSR **29** [91], 907 [1959], C. **1961**, 1891.

15) R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 138 [1946].

16) J. FERTIG, W. GERBRAND und H. J. HERBST, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1488.

17) R. H. KRIEBLE und C. A. BURHARD, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2689 [1947].

18) W. J. SVIRBELEY und J. J. LANDER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4121 [1948].

Für die Darstellung der Alkoxy-alkylsilane der höheren, mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnis mischbaren Alkohole wurde das Verfahren wie folgt modifiziert: 1 Mol Alkohol wurde in etwa dem 4fachen Volumen absol. Diäthyläther gelöst und 23 g fein verteiltes Natrium zugegeben. Nachdem sich die Hauptmenge des Natriums gelöst hatte, wurde unter starkem Rühren die äquivalente Menge des Methylchlorsilans, $(CH_3)_{4-n}SiCl_n$, mit solcher Geschwindigkeit zugetropft, daß die Lösung gerade am Sieden erhalten wurde. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch noch solange unter Rückfluß erhitzt, bis alles Natrium verbraucht war. Die äther. Lösung wurde dann vom gebildeten Natriumchlorid abgesaugt und der Kristallbrei 2mal mit absol. Äther ausgewaschen. Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt und anschließend über eine wirksame Kolonne destilliert.

Tab. 9 bringt die charakteristischen Daten der dargestellten Verbindungen.

Bei der Darstellung der Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Si(O\text{-sek.}-Butyl)_n$ und $(CH_3)_{4-n}Si(O\text{-sek.}-n\text{-Amyl})_n$ sind ab $n = 2$ Isomere zu erwarten. Im Rahmen der hier referierten Untersuchungen wurden die in Tab. 9 charakterisierten Hauptfraktionen vermessen. Aus ihnen ergaben sich keine klaren Anzeichen dafür, daß sich die Protonenresonanzspektren dieser Isomeren merklich unterscheiden. Sie lassen sich vielmehr wie Spektren einheitlicher Verbindungen auswerten.

B. Durchführung der Messungen

Die Protonen-Resonanzspektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer A 60 der Varian Ass. in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Für jede Verbindung wurden die chemischen Verschiebungen in einer Meßreihe mit von Messung zu Messung jeweils halbiert Konzentration gemessen. Die hieraus in unendliche Verdünnung extrapolierten Werte wurden bereits in Tab. 1 zusammengefaßt. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind Mittelwerte aus — im allgemeinen — drei Messungen. Die Einzelwerte weichen dabei um höchstens ± 0.5 Hz vom Mittelwert ab.

[7/65]