

Die Anwendung von Parametern der gegenseitigen Wechselwirkung in der ^{29}Si -Resonanz

The Use of Pairwise Interaction Parameters
for ^{29}Si -Chemical Shifts

M. VONGEHR und H. C. MARSMANN
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Ruhruniversität Bochum

(Z. Naturforsch. **31b**, 1423-1424 [1976]; eingegangen am 14. Juli 1976)

Pairwise Interaction Parameters,
Halogen Substituted Silanes, ^{29}Si NMR

Silicon 29-chemical shifts can be described in some cases in terms of pairwise interaction parameters, although the influence of higher order effects is always perceptible. These are especially significant where fluorine or oxygen are the ligands around the silicon. Parameter of pairwise interaction for a number of ligands are given.

Wie schon frühzeitig in der Geschichte der ^{29}Si -Kernresonanz erkennbar wurde, lassen sich die chemischen Verschiebungen nur sehr unvollkommen durch lineare Substituenteneffekte beschreiben^{1,2}. Bessere Resultate erhält man, wenn man die Substituentenparameter durch Parameter der gegenseitigen Wechselwirkung ersetzt, wie sie von MALINOWSKI vorgeschlagen wurden³.

Von vier Liganden umgebenes Silicium läßt sich durch sechs derartige Parameter beschreiben, die nicht unbedingt voneinander verschieden sein müssen:

$$\delta = \sum \eta_{i,j}$$

Aus bisher bekannten Daten der chemischen Verschiebung⁴⁻⁷ und Werten der Tab. I lassen sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die einzelnen Substituenten die in der Tab. II angegebenen Parameter berechnen. Die mittleren Fehler berücksichtigen einerseits die Streuung der Werte

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. C. MARSMANN, Ruhr-Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Postfach 2148, D-4630 Bochum.

Tab. I. ^{29}Si -Kernresonanzdaten substituierter Silane vom Typ $\text{H}_n\text{SiX}_{4-n}$.

<i>n</i>	X = F	X = Br	X = J
1	$\delta = -77,8$ ppm ^a $J_{\text{Si-F}} = 275,7$ Hz $J_{\text{Si-H}} = 388,0$ Hz	$\delta = -43,30$ ppm ^b $J_{\text{Si-H}} = 357,1$ Hz	$\delta = -175,90$ ppm ^b $J_{\text{Si-H}} = 324,7$ Hz
2	$\delta = -28,5$ ppm ^a $J_{\text{Si-F}} = 297,3$ Hz $J_{\text{Si-H}} = 288,2$ Hz	$\delta = -30,36$ ppm ^b $J_{\text{Si-H}} = 290,0$ Hz	$\delta = -99,60$ ppm ^b $J_{\text{Si-H}} = 280,8$ Hz
3	$\delta = -17,4$ ppm ^b $J_{\text{Si-F}} = 278,7$ Hz $J_{\text{Si-H}} = 233,6$ Hz	$\delta = -48,54$ ppm ^b $J_{\text{Si-H}} = 240,0$ Hz	$\delta = -83,25$ ppm ^b $J_{\text{Si-H}} = 239,5$ Hz

^a Verschiebungen nach höherem Feld mit negativem Vorzeichen. Gemessen bei -100 °C. Wegen der geringen Löslichkeit von $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ bezogen auf $\delta(\text{CH}_3)_4\text{Si} = 0$ (extern).

^b Bezogen auf $\delta(\text{CH}_3)_4\text{Si} = 0$ (intern).

Tab. II. Parameter der paarweisen Wechselwirkung $\eta_{i,j}$ für ^{29}Si -chemische Verschiebungen.

$\eta_{i,j}$	CH_3	C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CH}$	F	Cl	Br	J	H
CH_3	0,0 $\pm 0,2$	-1,5 $\pm 0,1$	-2,3 $\pm 0,1$	6,1 $\pm 4,0$	9,1 $\pm 1,0$	8,8 $\pm 0,2$	6,4 $\pm 3,7$	-5,5 $\pm 0,2$
C_6H_5	-1,5 $\pm 0,1$	-2,6 $\pm 0,2$	-	1,8 $\pm 4,1$	3,4 $\pm 1,2$	-2,9	-	4,2 $\pm 0,2$
$\text{CH}_2=\text{CH}$	-2,3 $\pm 0,1$	-	-4,6 $\pm 0,1$	-	1,7	-	-	-
F	+6,1 $\pm 4,0$	1,8 $\pm 4,1$	-	-19,0 $\pm 0,9$	-8,6 $\pm 0,3$	-8,5 $\pm 0,4$	-	1,4 $\pm 8,3$
Cl	9,1 $\pm 1,0$	-	1,7	-8,6 $\pm 0,3$	-3,2 $\pm 0,5$	-8,1 $\pm 0,1$	-22,7 $\pm 0,4$	1,2 $\pm 0,4$
Br	8,8 $\pm 0,2$	-2,9	-	-8,4 $\pm 0,4$	-8,1 $\pm 0,1$	-15,3 $\pm 0,4$	-34,7 $\pm 0,7$	0,1 $\pm 0,8$
J	6,4 $\pm 3,7$	-	-	-	-22,7 $\pm 0,4$	-34,7 $\pm 0,4$	-58,3 $\pm 0,4$	-6,5 $\pm 5,1$
H	-5,5 $\pm 0,2$	-4,2 $\pm 0,2$	-	1,4 $\pm 8,3$	1,2 $\pm 0,4$	0,1 $\pm 0,3$	-6,5 $\pm 5,1$	-15,5 $\pm 0,4$

der chemischen Verschiebungen durch Messungen der gleichen Substanz durch verschiedene Autoren und zum anderen Abweichung vom Modell. Dessen quadratischer Charakter verlangt, daß sich für Verbindungen des Typs $\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$ die Differenz der chemischen Verschiebung beim Ersatz des Substituenten X gegen Y linear mit der Zahl n ändert. Wie aus der Abbildung hervorgeht, gehorchen die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen einem Gesetz höherer Ordnung. Das wird besonders deutlich für Silicium-Fluorverbindungen – erkennbar an den großen mittleren Fehlern des Parameters – und gilt auch für Silicium-Sauerstoff-Verbindungen. Allerdings liegen für viele Substanzklassen die Abwei-

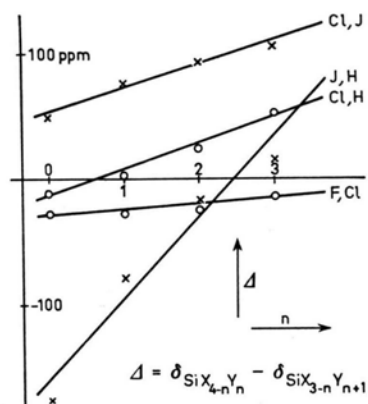


Abb. Die Änderung der ^{29}Si -chemischer Verschiebung beim Ersatz der Liganden X gegen Y in Verbindungen des Typs $\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$.

chungen von der Linearität innerhalb der Meßgenauigkeit für die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen. Das zeigt eine Gegenüberstellung zwischen den mit den Werten von Tab. II berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen wie sie in Tab. III vorgenommen wird. Ähnliche Ansätze sind auch für die Kopplungskonstanten des Siliciums mit ^1H ^{8,9}, ^{13}C ¹⁰ und ^{19}F ¹¹ vorgeschlagen worden. Auch bei der chemischen Verschiebung anderer Isotope mit tetraedrischer Umgebung wie ^{11}B ¹², ^{13}C ¹³ und ^{27}Al ¹⁴ sind Wechselwirkungen dieser Art bekannt.

Tab. III. Beispiele gemessener und mit Werten der Tab. II berechneter ^{29}Si -chemischer Verschiebungen.

Verbindungen	^{29}Si (beob.) ^a	^{29}Si (ber.)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	29,4 → 35,5	27,3
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	31,8 → 40,5	33,3
CH_3SiCl_3	8,0 → 16,5	17,7
CH_3SiBr_3	— 19,20 → — 18,18	— 19,5
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$	19,20 → 19,86	19,9
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	26,41	26,4
CH_3SiJ_3	— 17,96 ^b	—
	— 144,0 ^c	— 155,7
SiCl_2BrJ	— 98,9	— 99,5
SiClBrJ_2	— 181,9	— 181,2
SiF_3Cl	— 85,6	— 82,8
CH_3SiF_3	— 55,7	— 38,7
SiF_3H	— 77,8	— 52,8

^a Unter Verwendung von in Lit. ² und ¹⁵ zitierter Literatur.

^b Lit. ⁵.

^c Wir danken Herrn Dipl.-Chem. WINKLER für eine Probe dieser Substanz.

¹ K. B. HUNTER u. L. W. REEVES, Canadian J. Chem. **45**, 1399–1414 [1968].

² G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA, H. JANCKE, E. LIPPMAN u. M. MÁGI, Org. Magn. Res. **5**, 561–566 [1973].

³ T. VLADIMIROFF u. E. R. MALINOWSKI, J. Chem. Phys. **46**, 1838 [1967].

⁴ R. B. JOHANNESSEN, F. E. BRINCKMAN u. T. D. COYLE, J. Phys. Chem. **72**, 660–667 [1968].

⁵ E. V. VAN DEN BERGHE u. G. P. VAN DER KELEN, J. Organomet. Chem. **59**, 175–187 [1973].

⁶ U. NIEMANN u. H. C. MARSMANN, Z. Naturforsch. **30b**, 202–206 [1975].

⁷ R. LÖWER, M. VONGEHR u. H. C. MARSMANN, Chemiker-Ztg. **99**, 33 [1975].

⁸ E. O. BISHOP u. M. A. JENSEN, Chem. Commun. **1966**, 922.

⁹ H. J. CAMPBELL-FERGUSON, E. A. V. EBSWORTH, A. G. MCDIARMID u. T. YOSHIOKA, J. Phys. Chem. **71**, 732 [1967].

¹⁰ R. K. HARRIS u. B. J. KIMBER, Org. Mag. Res. **7**, 460–464 [1975].

¹¹ F. HÖFLER u. H. D. PLETKA, Monatsh. Chem. **104**, 1 [1973].

¹² J. S. HARTMAN u. G. J. SCHROBILGEN, Inorg. Chem. **11**, 950–951 [1972].

¹³ B. F. SPIELVOGEL u. J. M. PUSSEY, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4418 [1971].

¹⁴ E. R. MALINOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4701 [1969].

¹⁵ H. C. MARSMANN, Chemiker-Ztg. **97**, 128 [1973].