

¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM SUBSTITUENTEN- UND KETTENLÄNGENEINFLUSS AUF DIE SiOSi-BINDUNGSSTRUKTUR IN α,ω -DISUBSTITUIERTEN POLYDIMETHYLSILOXANEN

G. ENGELHARDT

*Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Institut für Physikalische Chemie der
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1199 Berlin-Adlershof (DDR)*

(Eingegangen den 14. Juli 1967)

EINFÜHRUNG

Frühere Untersuchungen¹⁻⁴ an substituierten Disiloxanen hatten gezeigt, daß die Elektronendichteverteilung der Siloxanbindung deutlich durch die am Siliciumatom substituierten Gruppen bzw. Atome beeinflußt wird. Es schien nun interessant zu untersuchen, inwieweit sich derartige Substituenteneffekte über eine längere Kette von Siloxanbindungen hinweg fortpflanzen und welchen Einfluß die Kettenverlängerung selbst auf die Elektronenverteilung in der SiOSi-Bindung hat. Wir untersuchten deshalb die ¹H-NMR-Spektren einer Reihe von kurzkettingen α,ω -disubstituierten Polydimethylsiloxanen des Typs $X(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_2]_nOSi(CH_3)_2X$ mit $X \approx CH_3, H, CH_2Cl, Cl$ und $n = 0-6$, die uns zur Klärung des genannten Problems besonders geeignet erschienen, wie im folgenden näher ausgeführt werden wird*.

GRUNDLAGEN DER UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Eindeutige Aussagen über die elektronischen Änderungen der SiOSi-Bindungsstruktur wären aus einer direkten Betrachtung der Elektronendichteverteilung um das Si-Atom zu erhalten. Da derartige Untersuchungen jedoch nur schwer durchführbar sind, erscheint es günstiger, am Silicium substituierte Gruppen zu betrachten, die selbst nur einen geringen und möglichst konstanten Einfluß auf die SiOSi-Bindungsstruktur haben, aber "passiv" jede Änderung der Elektronendichte am Si-Atom widerspiegeln. Besonders gut geeignet scheinen zu diesem Zweck die H-Atome von am Silicium substituierten CH_3 -Gruppen zu sein, deren chemische Verschiebungen ein empfindliches Maß für die Elektronendichte am Wasserstoffkern darstellen.

Dazu muß jedoch folgendes bemerkt werden: Die Darstellung der chemischen Verschiebung als direkte Funktion der Elektronendichte ist nur dann korrekt, wenn keine Beiträge magnetischer Anisotropieeffekte von Nachbargruppen in der effek-

* Von K. Moedritzer^{5,6} wurden die NMR-Spektren von Gemischen analoger Polydimethylsiloxane verschiedener Kettenlänge in Reorganisationsgleichgewichten untersucht. Soweit die angegebenen NMR-Daten vergleichbar sind, wurde eine befriedigende Übereinstimmung mit unseren Meßwerten festgestellt.

tiven diamagnetischen Abschirmung des Protons enthalten sind. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht auszuschließen und hat des öfteren zu einer merklichen Verwirrung der Interpretation von chemischen Verschiebungen beigetragen^{7,8}. Aus dem von Pople⁹ diskutierten Modell der Dipolnäherung für das anisotrope Zusatzfeld kann man jedoch ableiten, daß bei gleichen Winkel- und Abstandsverhältnissen der untersuchten Gruppen zum Anisotropiezentrum auch gleiche Anisotropiebeiträge in der Abschirmungskonstanten enthalten sind. Da man im Falle der in der vorliegenden Untersuchung diskutierten Polymethylsiloxane annähernd gleiche geometrische Verhältnisse aller SiCH₃-Gruppen annehmen kann und sich die Größe des Anisotropiebeitrages selbst bei der Substitution am Kettenende nur wenig ändern sollte, kann man auch annähernd gleiche Anisotropiebeiträge zur chemischen Verschiebung erwarten. Bei einer nur relativen Betrachtung der Meßwerte untereinander sollten sich diese dann weitgehend eliminieren. Da weiterhin die Stärke des anisotropen Zusatzfeldes mit der 3. Potenz des Abstandes zur betrachteten Gruppe abnimmt, sind weiter entfernte Anisotropiezentren praktisch ohne Bedeutung.

Für die Diskussion der chemischen Verschiebungen der CH₃Si-Gruppen läßt sich danach folgende Betrachtung zugrundelegen: In erster Näherung sind die gemessenen chemischen Verschiebungen ein empfindliches Maß für die Elektronendichte am Methylwasserstoffatom. Diese ist abhängig von der Orbitalelektronegativität¹⁰ des in der CH-Bindung verwendeten C-Orbitals, die wiederum eindeutig durch die Elektronegativität des Si-Orbitals in der SiC-Bindung bestimmt wird. Nach den Ergebnissen der SGOBE-Methode (Self-consistent Group Orbital and Bond Electronegativity)¹¹ ist die Elektronegativität eines betrachteten Bindungsorbitals abhängig von der Kernladung, der Hybridisierung und Ladung aller anderen Bindungsorbitale des betrachteten Atoms und vom eigenen Hybridisierungszustand. Dabei ist besonders die Gesamtladung der anderen Orbitale (Summe der Besetzungszahlen) von Bedeutung und weniger die spezielle Konfiguration der einzelnen Orbitale. Auf diese Weise werden sich also Ladungsdichte- und Hybridisierungsänderungen, die durch die benachbarten SiO-Bindungen bzw. den Substituenten X auf die Bindungsorbitale des Si-Atoms übertragen werden, das die betrachtete CH₃-Gruppe trägt, direkt auf die chemischen Verschiebungen dieser Gruppe auswirken.

Dabei bedeuten hohe negative Verschiebungen (=geringe diamagnetische Abschirmung des H-Atoms) eine höhere Elektronegativität des Si-C-Bindungsorbitals, d.h. eine geringere Gesamtladungsdichte um das Si-Atom und umgekehrt.

In einem vereinfachten Modell lassen sich diese Änderungen der Elektronendichteverteilung in der SiOSi-Bindung im wesentlichen durch zwei miteinander in Wechselwirkung stehende Effekte darstellen:

- (1) Elektronegative Substituenten X am Si-Atom (als solcher ist auch der Siloxansauerstoff zu betrachten) bewirken eine Polarisierung des σ -Elektronensystems in der SiOSi-Bindung, d.h. eine Verringerung der Besetzungszahl des in der SiO- σ -Bindung verwendeten Si-Orbitals ("induktiver Effekt") sowie evtl. geringe Umhybridisierungsvorgänge in den anderen Si-Bindungsorbitalen ("second order hybridization" nach Bent¹²). Dieser Effekt pflanzt sich "induktiv" über die benachbarten Bindungen fort und nimmt mit steigendem Abstand vom Substitutionszentrum ab.
- (2) Durch Überlappung der unbesetzten 3d-Orbitale des Si-Atoms mit den beiden doppelt besetzten nichtbindenden Orbitalen des Sauerstoffs können partielle

$p_\pi-d_\pi$ -Bindungen ausgebildet werden, die zu einer Erhöhung der Gesamtladungsdichte am Si-Atom führen. Wie bereits früher^{1,4} gezeigt werden konnte, hängt das Ausmaß dieser $p_\pi-d_\pi$ -Überlappung ebenfalls von den am Siliciumatom gebundenen Substituenten ab.

Eine gewisse Wechselwirkung zwischen beiden genannten Effekten besteht darin, daß Substituenten mit starkem "induktiven Effekt" zu einer Verstärkung der $p_\pi-d_\pi$ -Bindungsanteile beitragen werden, während diese ihrerseits durch einen gewissen "Polaritätsausgleich" die Wirkung des induktiven Effektes abschwächen werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Geht man von dem Modell einer unendlich langen Kette von $-O-Si(CH_3)_2-$ Einheiten aus, so wird die Elektronendichteverteilung in allen CH_3 -Gruppen gleich sein, d.h. im 1H -NMR-Spektrum wäre nur ein Signal zu erwarten. Begrenzt man dagegen die Polysiloxankette durch Substitution an 2 beliebigen Si-Atomen, so wird die Elektronenverteilung nicht mehr über alle $-O-Si(CH_3)_2-$ -Gruppen gleich sein, sondern sowohl von der Art des Substituenten als auch von der jetzt definierten Kettenlänge abhängig sein. Je nach der Größe des Substituenten- und Kettenlängeneffektes sind im 1H -NMR-Spektrum mehr oder weniger starke Verschiebungen der CH_3 -Signale zueinander zu erwarten.

Da bei der Substitution je einer Methylgruppe an beiden endständigen $Si(CH_3)_2$ -Gruppen der geringste Effekt zu erwarten sein sollte, soll zunächst dieser Fall betrachtet werden.

(1) Die α,ω -Dimethylpolymethylsiloxane $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ ($n = 0-6$)

Aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Daten der Siloxane vom Typ $M_2D_n^*$ ist ersichtlich, daß sich deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppen noch bis zur dritten D-Einheit (D^3 in M_2D_n), d.h. über 3 SiOSi-

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (in Hz) DER VOLLMETHYLIERTEN SILOXANE VOM TYP M_2D_n

Alle angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als inneren Standard bezogen. Negative Vorzeichen geben Verschiebung nach tieferen Feldwerten an.

	M	D ¹	D ²	D ³
M_2	-3.5			
M_2D	-4.8	-0.2		
M_2D_2	-5.1	-1.7		
M_2D_3	-5.1	-2.0	-3.3	
M_2D_4	-5.1	-2.0	-3.7	
M_2D_5	-5.1	-2.1	-3.9	-4.5
M_2D_6	-5.1	-2.1	-3.8	-4.4

* Zur besseren Übersichtlichkeit werden weiterhin die folgenden allgemein gebräuchlichen Symbole verwendet: $M = (CH_3)_3Si-O_{0.5}^-$; $D = -O_{0.5}^-Si(CH_3)_2-O_{0.5}^-$; $M^X = X(CH_3)_3SiO_{0.5}^-$. Die Indizierung der D-Gruppen erfolgt in der Weise, daß die der endständigen M-Gruppe benachbarte D-Einheit mit D^1 bezeichnet wird, die folgende mit D^2 usw. (z.B. $MD^1D^2D^3D^4D^5M = M_2D_6$).

Bindungen hinweg feststellen lassen. In der Fig. 1 sind die chemischen Verschiebungen der M-, D¹-, D²- und D³-Einheiten in Abhängigkeit von der Kettenlänge aufgetragen.

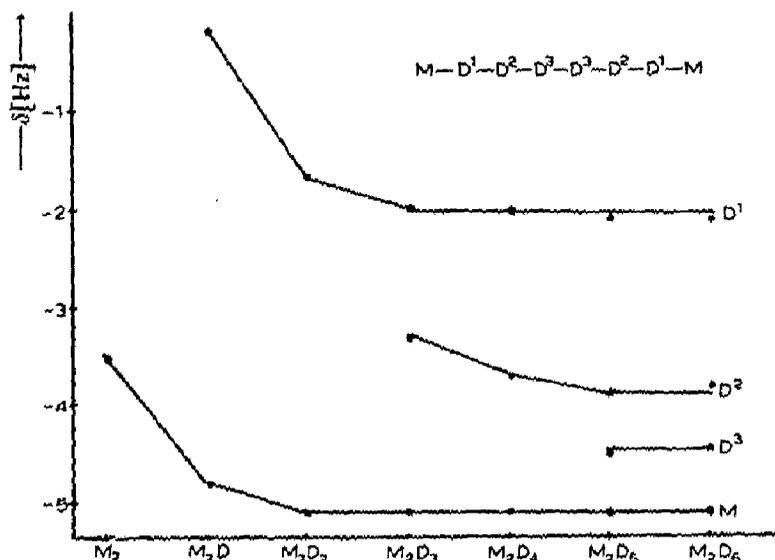


Fig. 1. Chemische Verschiebungen δ (gegen TMS) der M-, D¹-, D²- und D³-Einheiten der α,ω -Dimethylpolydimethylsiloxane M_2D_n in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Aus dem Verlauf der Kurven lassen sich folgende Regelmäßigkeiten feststellen.

(a) Mit steigender Kettenlänge verschieben sich die δ -Werte für die M-, D¹- und D²-Einheiten nach negativeren Werten, d.h. es erfolgt eine Verringerung der Elektronendichte am Si-Atom. Dies muß als Folge eines Anstieges des induktiven Gesamteffektes des Restmoleküls bei steigender Kettenlänge betrachtet werden, der durch die wachsende Zahl an elektronegativen Sauerstoffatomen in der an das betrachtete Si-Atom gebundenen Siloxankette bedingt wird.

(b) Die Meßwerte liegen sowohl bei den M-Einheiten als auch bei den D¹- und D²-Gruppen nach jeweils 3 Meßpunkten nahezu konstant. Daraus kann gefolgert werden, daß nur die nächsten zwei benachbarten SiOSi-Bindungen zu der unter (a) diskutierten Erhöhung des induktiven Ketteneffektes beitragen, während eine weitere Kettenverlängerung ohne Einfluß bleibt. Zwanglos erklärt sich damit die für D³ beobachtete Konstanz der δ -Werte im M_2D_3 und M_2D_6 , da definitionsgemäß eine D³-Einheit immer 2 D- und eine M-Einheit in der benachbarten Kette enthält.

Aus der Verringerung der Neigung der Kurven mit steigender Zahl an neu hinzukommenden D-Einheiten wird die Abnahme der induktiven Wirkung einer SiO-Bindung mit steigender Entfernung vom betrachteten Si-Atom ersichtlich, die Konstanz der δ -Werte nach jeweils 2 D-Einheiten ergibt unmittelbar die "induktive Reichweite" einer SiO-Gruppierung.

(c) Für alle entsprechenden Gruppen wird eine Verringerung der Ladungsdichten am Si-Atom in der Reihenfolge D¹ > D² > D³ > M gefunden. Während sich die beobachtete Verschiebung der Glieder D¹-D²-D³ zwanglos durch die unter (a) diskutierten Kettenverlängerungseffekte erklären läßt, muß für die am stärksten negative Verschiebung der M-Einheit ein anderer Effekt von Bedeutung sein, der

eine scheinbare Verstärkung der induktiven Polarisierung der σ -Elektronen bewirkt. Der Erwartung nach sollte diese in der von nur einem O-Atom benachbarten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe geringer sein als in einer D-Einheit, die zwei elektronegative Sauerstoffatome in Nachbarschaft hat. Daß dies nicht beobachtet wird, liegt offensichtlich an der Tatsache, daß die induktive Wirkung der $(\text{OSi})_n$ -Ketten auf die D-Einheit z.T. durch eine p_π - d_π -Wechselwirkung kompensiert wird, in die beide an die D-Einheit gebundenen O-Atome einbegriffen sind. In der endständigen M-Gruppierung mit nur einem benachbarten Sauerstoffatom ist dieser kompensierende Effekt bedeutend geringer zu erwarten, was zu der beobachteten relativ stärkeren Wirkung des induktiven Effektes der übrigen Siloxankette führt.

(d) Neben der chemischen Verschiebung wurden ebenfalls die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ der SiCH_3 -Gruppen bestimmt. Die gemessenen Werte sind für alle CH_3 -Gruppen der Siloxane des Typs M_2D_n innerhalb der Fehlergrenze gleich und betragen 117.5 ± 0.5 Hz. Da nach Muller und Pritchard¹³ die $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ -Kopplungskonstante direkt proportional dem s -Charakter des in der CH-Bindung verwendeten Kohlenstofforbitals ist, kann daraus geschlossen werden, daß keine merklichen Hybridisierungsänderungen am C-Atom stattfinden.

(2) Die α,ω -dichlorsubstituierten Polydimethylsiloxane $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($n=0-4$)

Die chemischen Verschiebungen δ und die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ der Siloxane vom Typ $\text{M}_2^{\text{Cl}}\text{D}_n$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In Fig. 2 sind die

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (IN HZ) DER α,ω -DICHLORSUBSTITUIERTEN SILOXANE $\text{M}_2^{\text{Cl}}\text{D}_n$

	δ			$J(^{13}\text{C}-\text{H})$		
	M^{Cl}	D^1	D^2	M^{Cl}	D^1	D^2
M_2^{Cl}	-29.4			121.2		
$\text{M}_2^{\text{Cl}}\text{D}$	-26.9	-10.5		120.9	118.5	
$\text{M}_2^{\text{Cl}}\text{D}_2$	-26.4	-7.8		120.5	118.2	
$\text{M}_2^{\text{Cl}}\text{D}_3$	-25.2	-7.2	-5.5	120.6	118.1	117.5
$\text{M}_2^{\text{Cl}}\text{D}_4$	-24.8	-7.0	-4.8	120.5	118.0	117.2

δ -Werte der M^{Cl} , D^1 und D^2 -Einheiten wiederum als Funktion der Kettenlänge aufgetragen. Daraus ergeben sich die folgenden Aussagen.

(a) Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind im allgemeinen stärker nach negativen Werten verschoben als in den vollmethylierten Siloxanen, ebenfalls sind die Unterschiede zwischen den M^{Cl} und D^1 bzw. D^2 -Gruppen stärker ausgeprägt. Dies ist offensichtlich eine Folge des starken induktiven Effektes des elektronegativen Cl-Atoms. Dabei muß berücksichtigt werden, daß sicher auch in der SiCl -Bindung p_π - d_π -Anteile enthalten sind, die bereits zu einer gewissen Kompensation der induktiven Wirksamkeit führen, über deren Ausmaß jedoch an Hand der NMR-Spektren keine Aussagen möglich sind.

(b) Mit steigender Kettenlänge wird im Gegensatz zur M_2D_n -Reihe eine Verschiebung der Signale nach positiveren Werten beobachtet, d.h. es erfolgt eine

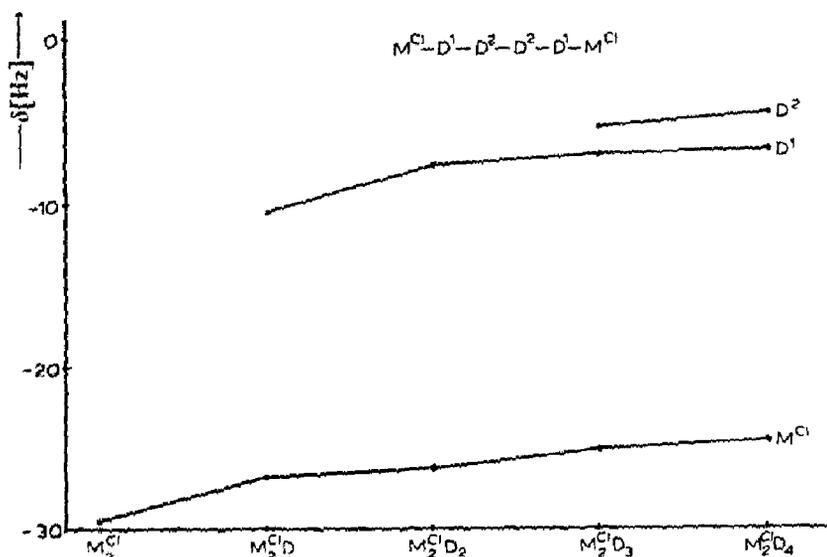


Fig. 2. Chemische Verschiebungen δ (gegen TMS) der M^{Cl}, D¹- und D²-Einheiten der *zee*-Dichloropolydimethylsiloxane M₂^{Cl}D_n in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Erhöhung der Ladungsdichte am Si-Atom. Darin kommt offensichtlich die Abnahme des induktiven Effektes des Cl-Atoms mit steigendem Abstand von der endständigen SiCl-Gruppierung zum Ausdruck, die hier die in 1 (b) diskutierte Zunahme des nur von den SiOSi-Bindungen herrührenden Ketteneffektes deutlich überkompensiert. Die induktive Wirksamkeit des Cl-Atoms muß dabei von beiden Seiten der Kette her betrachtet werden. So wird sich auf die M^{Cl} und auch die D¹-Gruppe der einen Seite des Moleküls die Abstandsvergrößerung zum anderen Kettenende auswirken, während bei den D²-Gruppen beidseitig relativ große Abstände zum Substitutionszentrum vorliegen.

(c) Die Elektronendichte am Si-Atom nimmt in allen Fällen erwartungsgemäß in der Reihenfolge D² > D¹ > M^{Cl} ab (Verschiebung von δ nach negativeren Werten), d.h. die bei den M₂D_n-Verbindungen auftretende Umkehr D¹ > D² > M wird nicht beobachtet. Daraus ergibt sich, daß die starke Abnahme des induktiven Effektes des Cl-Atoms mit steigendem Abstand die relativ geringen Elektronendichteänderungen weitaus überkompensiert, die auf Grund von Kettenverlängerung bzw. p_n-d_n-Wechselwirkungen durch die Siloxankette selbst induziert werden.

(d) Die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (Tabelle 2) zeigen eine eindeutige Abhängigkeit vom Abstand der CH₃-Gruppe zum Cl-Atom und sind für die M^{Cl}- und D¹-Einheit mit 121.2 bzw. 118.5 Hz merklich größer als in der M₂D_n-Reihe. Steigende $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ -Werte bedeuten zunehmende s-Hybridisierung im C-H-Bindungsorbital des Kohlenstoffs, die über Hybridisierungseffekte 2. Ordnung durch eine steigende Elektronegativität des Si-Atoms hervorgerufen wird. In Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen wird also auch hier die abnehmende Polarisierung des σ -Elektronensystems der SiOSi-Kette in der Reihenfolge M^{Cl} > D¹ > D² mit steigendem Abstand vom Kettenende deutlich. Dabei macht sich innerhalb der M^{Cl}, D¹ und D²-Gruppen selbst in geringem Maße auch eine Abstandsvergrößerung zum "anderen Kettenende" bemerkbar: M^{Cl}: 121.2 Hz für M₂^{Cl}D, 120.5

Hz für $M_2^{Cl}D_4$; D^1 : 118.5 für $M_2^{Cl}D$, 118.0 Hz für $M_2^{Cl}D_3$, 117.2 für $M_2^{Cl}D_4$ (Meßgenauigkeit hier ± 0.1 Hz!).

(3) Die α,ω -dihydrogensubstituierten Polydimethylsiloxane $H(CH_3)_2SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_2H$ ($n=0-6$)

Die chemischen Verschiebungen der $M_2^H D_n$ -Reihe (Tabelle 3) verhalten sich prinzipiell analog der für die vollmethylierten $M_2 D_n$ -Siloxane gemessenen Werten. Durch die gegenüber der $SiCH_3$ -Gruppe höhere Elektronegativität der SiH -Gruppierung sind jedoch alle Werte etwas nach tieferem Feld verschoben, d.h. es erfolgt eine gewisse Verringerung der Elektronendichten am Si-Atom. Weiterhin ist der beobachtete Einfluß der Kettenlänge auf die chemische Verschiebung merklich geringer als bei den vollmethylierten Siloxanen. Dies wird verständlich, wenn man die bei den $M_2^{Cl} D_n$ -Verbindungen diskutierten Effekte in abgeschwächter Form auf das $M_2^H D_n$ -System überträgt: Die durch eine steigende Abstandsvergrößerung bedingte Abnahme des induktiven Effektes der SiH -Gruppe kompensiert teilweise den Anstieg der induktiven Wirksamkeit der verlängerten Siloxankette. Dieser Effekt reicht jedoch nicht aus, um, wie im Falle der chlorsubstituierten Siloxane, den Einfluß der $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung völlig zu kompensieren, wie bei den $M_2 D_n$ -Verbindungen zeigt die M^H -Gruppe die geringste, die D^1 -Gruppe die höchste Elektronendichte am Si-Atom. Dabei ist jedoch hier die Differenz zwischen M^H und D^1 -Gruppe deutlich größer (induktiver H-Effekt mit kurzer Reichweite), während die zwischen D^1 und D^2 viel geringer ist als bei den $M_2 D_n$ -Siloxanen.

(4) Die α,ω -bis(chlormethyl)substituierten Polydimethylsiloxane $CH_2Cl(CH_3)_2SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_2CH_2Cl$ ($n=0-6$)

Alle Verbindungen vom Typ $M_2^{CH_2Cl} D_n$ zeigen im NMR-Spektrum nur noch zwei Signale: ein Signal bei ca. -13 Hz für die endständige M^{CH_2Cl} -Einheit und ein weiteres mit ebenfalls fast konstanter Lage bei ca. -4.5 Hz für alle D-Gruppen. Es ist in diesem Falle also kein Einfluß der Kettenlänge mehr feststellbar. Dieses Ergebnis läßt sich am besten dadurch deuten, daß man annimmt, daß in den α,ω -Bis(chlormethyl)siloxanen die CH_2Cl -Gruppe den gleichen effektiven induktiven Effekt zeigt, wie eine D-Einheit, d.h. es liegt bezogen auf das σ -System eine "quasi ungestörte" Kette von D-Einheiten vor, die alle etwa gleiche Elektronendichteverteilung besitzen.

In dem deutlichen Unterschied der Verschiebungen der M^{CH_2Cl} und D-Einheiten kommt wiederum die bereits bei den $M_2 D_n$ -Verbindungen diskutierte $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung zum Ausdruck, die sich dem σ -Elektronensystem überlagert: Am

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (IN HZ) DER α,ω -WASSERSTOFFSUBSTITUIERTEN SILOXANE $M_2^H D_n$

	M^H	D^1	D^2	D^3
M_2^H	-10.3			
$M_2^H D$	-10.7	-2.3		
$M_2^H D_2$	-10.9	-3.4		
$M_2^H D_3$	-10.9	-4.4	-4.7	
$M_2^H D_{3-6}$	-10.9	(-4.5)	(-4.6)	(-4.6)

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (IN HZ) DER α,ω -CHLORMETHYL-SUBSTITUIERTEN SILOXANE $M_2^{(Cl)CH_2} D_n$

	$M_2^{(Cl)CH_2}$	$D^{1,2,3}$
$M_2^{(Cl)CH_2}$	-13.2	
$M_2^{(Cl)CH_2} D$	-13.1	-4.7
$M_2^{(Cl)CH_2} D_2$	-13.0	-4.3
$M_2^{(Cl)CH_2} D_3$	-12.9	-4.2
$M_2^{(Cl)CH_2} D_{3-6}$	-12.9	-4.2

endständigen Siliciumatom steht für die "electron back-donation" von Sauerstoff zum Si-Atom nur ein O-Atom zur Verfügung, während in allen D-Einheiten zwei O-Atome in $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung mit dem Si-Atom treten.

ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

In Fig. 3 ist der Gang der chemischen Verschiebungen für die jeweils langkettigste Verbindung der 4 untersuchten Siloxanreihen zusammengestellt. Aus dem Verlauf dieser Kurven können zusammenfassend die folgenden allgemeinen Aussagen erhalten werden:

(a) Die Lage der Punkte für die Endgruppen M^X zeigt unmittelbar die Abstufung des induktiven Effektes des Substituenten X: $\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl} > \text{H} > \text{CH}_3$.

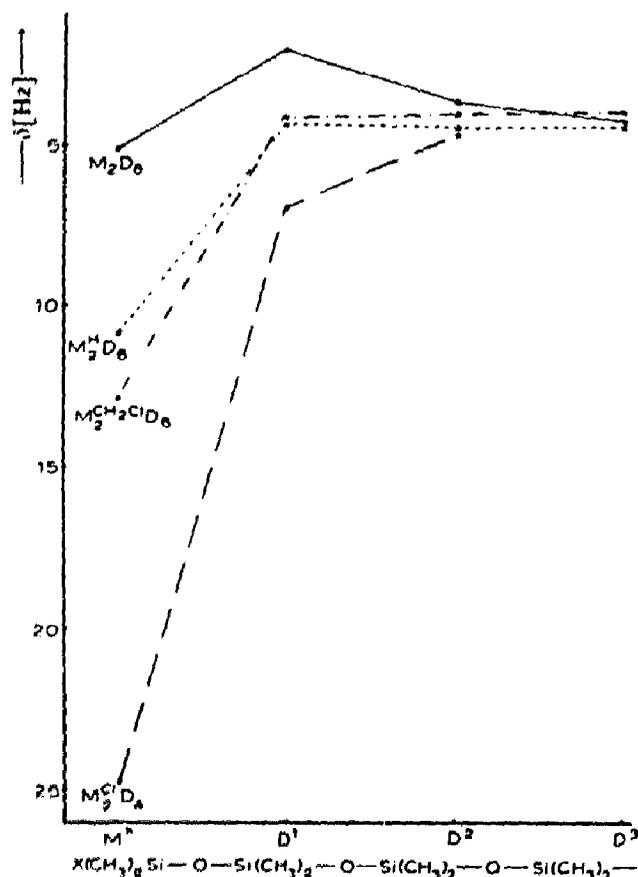


Fig. 3. Chemische Verschiebungen δ (gegen TMS) der Methylprotonen in M_2D_0 , $M_2^H D_0$, $M_2^{CH_2Cl} D_0$ und $M_2^{Cl} D_0$ in Abhängigkeit von der Stellung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Einheit in der Siloxankette.

(b) Beim Übergang zur D¹-Einheit erfolgt bereits eine beträchtliche Abnahme der Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen den verschiedenen substituierten Siloxanen, die sich bei der D²-Gruppe verstärkt. Im Falle der D³-Einheit schließlich sind die Meßwerte unabhängig vom Substituenten X für alle Verbindungen praktisch gleich. In diesem Verhalten zeigt sich deutlich die bereits disku-

tierte Abnahme des Substituenteneffektes mit steigender Kettenlänge.

- (c) Beim Übergang von der endständigen M-Einheit zur benachbarten D^1 -Einheit steigt im M_2D_6 die chemische Verschiebung zunächst an (Verschiebung nach positiveren Werten) und nimmt bei D^2 und D^3 wieder ab. Für $M_2^H D_6$ wird das Gleiche in abgeschwächter Form beobachtet, während für $M_2^{CH_2Cl} D_6$ bloß noch die Zunahme $M^{CH_2Cl}-D^1$ zu verzeichnen ist, die Werte für D^2 und D^3 liegen konstant. Für das $M_2^Cl D_4$ schließlich erfolgt eine durchgängige Zunahme der chemischen Verschiebung in der Reihenfolge $M^{Cl} < D^1 < D^2$.

Aus diesem allgemeinen Gang der chemischen Verschiebungen folgt die steigende Kompensation der nur durch die Siloxanketten bedingten induktiven Effekte sowie der $p_\pi-d_\pi$ -Überlappung durch den Substituenteneffekt in der Reihenfolge $X = CH_3 < H < CH_2Cl < Cl$.

EXPERIMENTELLES

Aufnahme der NMR-Spektren: Die chemischen Verschiebungen wurden an 15%igen CCl_4 -Lösungen der Substanzen mit einem JNM-3H-60 NMR-Spektrometer der Fa. JEOL/Tokio bei 60 MHz gemessen. Als innerer Standard wurde wegen der größeren Verschiebungsdifferenz zu den Substanzsignalen bei der Messung Cyclohexan verwendet. Die Vermessung der Verschiebungen erfolgte mit Hilfe der Seitenbandtechnik, die Fehlergrenze liegt bei ± 0.1 Hz. Alle gemessenen chemischen Verschiebungen wurden anschließend auf Tetramethylsilan als Bezugssubstanz umgerechnet, negative Vorzeichen geben die Verschiebung des Signals nach niedrigerem Feld im Vergleich zum TMS-Standard an.

Die $J(^{13}C-H)$ -Kopplungskonstanten wurden an den reinen Substanzen gemessen. Der Meßfehler beträgt i. allg. ± 0.5 Hz, im Falle der $M_2^Cl D_n$ -Verbindungen konnte er jedoch durch Anwendung einer speziellen Differenzmessung auf ± 0.1 Hz gesenkt werden.

Darstellung der Substanzen

Die Siloxane vom Typ $M_2^H D_n$ ¹⁴ wurden auf bekanntem Wege durch Cohydrolyse von $(CH_3)_2SiHCl$ und $(CH_3)_2SiCl_2$ erhalten. Die Verbindungen vom Typ $M_2^{CH_2Cl} D_n$ wurden nach Speier¹⁵ durch Hydrolyse einer Mischung von $(CH_3)_2-(CH_2Cl)SiCl$ und Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) in wäßrig-alkoholischer Lösung dargestellt.

Die dichlorsubstituierten Siloxane $M_2^Cl D_n$ erhielten wir nach Greber und Metzinger¹⁶ durch vorsichtige Hydrolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ in Äther mit Dioxan-Wassergemischen. Die vollmethylierten Siloxane $M_2 D_n$ wurden uns vom Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie Dresden-Radebeul zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. Dr. R. Müller sei an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

Alle Substanzen wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit geprüft und, wenn erforderlich, mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gereinigt.

DANK

Herrn Prof. Dr. H. KRIEGSMANN danke ich für wertvolle Diskussionen sowie laufende Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung des Einflusses von α,ω -ständigen Substituenten und der Kettenlänge auf die Bindungsverhältnisse der SiOSi-Bindung kettenförmiger Polydimethylsiloxane vom Typ $X(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2X$ wurden die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen mit $X=\text{CH}_3, \text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Cl}$ und $n=0-6$ aufgenommen. Die Signale der CH_3 -Protonen zeigen je nach der induktiven Wirksamkeit des Substituenten, der Kettenlänge und der Stellung in der Siloxankette unterschiedliche chemische Verschiebungen. Daraus werden Aussagen über Stärke und Reichweite der Substituenteneinflüsse sowie über die induktiven bzw. $p_\pi-d_\pi$ -Effekte der Siloxankette abgeleitet.

SUMMARY

With regard to the bonding problems of the SiOSi linkage the ^1H NMR spectra of the compounds $X(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2X$ ($X=\text{CH}_3, \text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Cl}; n=0-6$) are discussed. The chemical shifts of the methyl protons of the different $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ units in the siloxane chain are dependent on the inductive effect of the substituents and the length of chains bonded to both sides of the unit. The strength and range of the substituent effects and the inductive and $p_\pi-d_\pi$ -effects of the siloxane chain are investigated.

LITERATUR

- 1 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 299 (1959) 78.
- 2 R. WEST, C. S. WHATLEY UND K. J. LAKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 761.
- 3 M. HORAK, V. BAZANT UND V. CHVALOVSKY, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2822.
- 4 G. ENGELHARDT UND H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 336 (1965) 286.
- 5 K. MOEDRITZER UND J. R. VAN WAZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 802.
- 6 K. MOEDRITZER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 179.
- 7 E. A. V. EBSWORTH UND S. G. FRANKISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.
- 8 H. SCHMIDBAUR UND J. RUIDISCH, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
- 9 J. A. POPLÉ, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, 239 (1957) 550.
- 10 J. HINZE UND H. H. JAFFÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 540.
- 11 M. A. WHITEHEAD, N. C. BAIRD UND M. KAPLANSKY, *Theoret. Chim. Acta*, 3 (1965) 135.
- 12 H. A. BINT, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.
- 13 N. MÜLLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1471.
- 14 R. OKAWARA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 60 (1957) 1398.
- 15 J. L. SPIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 273.
- 16 G. GREBER UND L. METZINGER, *Makromol. Chem.*, 39 (1960) 167.

J. Organometal. Chem., 11 (1968) 243-252