

Oligosilane

DOI: 10.1002/ange.200601598

**Hydroxysubstituierte Oligosilandendrimere –
Kontrolle der elektronischen Eigenschaften durch
Wasserstoffbrücken***Ulrike Jäger-Fiedler, Martin Köckerling, Ralf Ludwig,
Alexander Wulf und Clemens Krempner**

Poly- und Oligosilane haben wegen ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften, die aus der Delokalisierung σ -bindender Elektronen entlang des Siliciumgerüsts resultieren, erhebliche Beachtung gefunden.^[1] Sie zeigen intensive Absorptionen im nahen UV-Bereich, die empfindlich auf die elektronischen Eigenschaften der Substituenten und die Konformation des Siliciumgerüsts reagieren. Dieser Sachverhalt äußert sich beispielsweise im thermochromen,^[2] solvatochromen^[3] und auch ionochromen^[4] Verhalten einiger Oligosilane. Neuere Studien an linearen Verbindungen mit diskreten Konformationen ergaben, dass die Delokalisierung σ -bindender Elektronen bei *anti*-Konformation (Si-Si-Si-Si-Diederwinkel $\omega = 180^\circ$) am effektivsten ist, während *syn*-, *cisoid*- oder *gauche*-Konformationen ($\omega = 0–60^\circ$) kaum zur Delokalisierung beitragen.^[5] Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und die ungewöhnlichen thermochromen Eigenschaften der ersten hydroxysubstituierten Oligosilandendrimere.^[6] IR-spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen zeigen deutlich, dass die Konformation des Siliciumrückgrats und damit auch die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen durch Wasserstoffbrücken bestimmt werden.

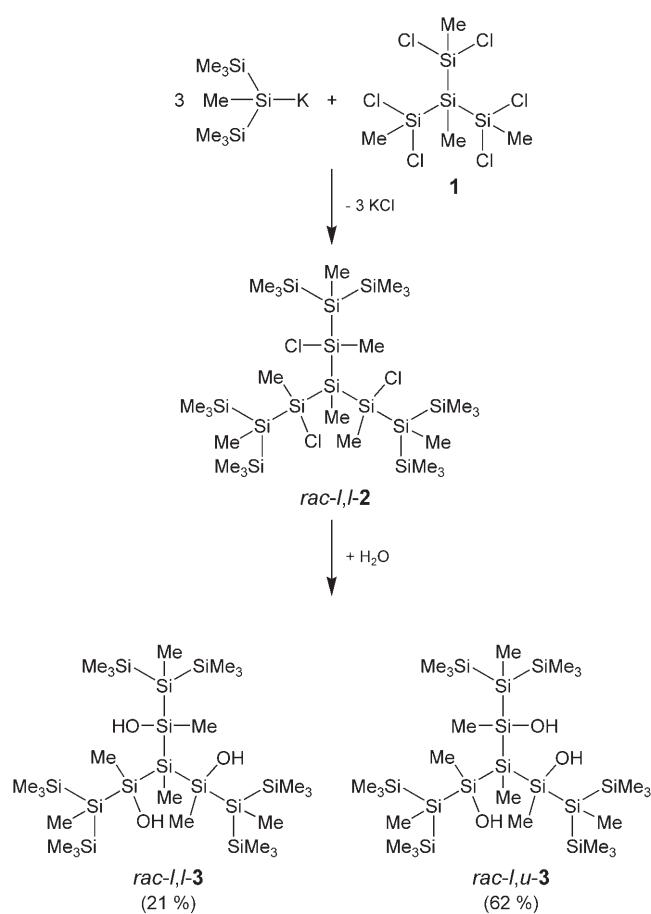
Das hydroxysubstituierte Dendrimer **3**, das über drei stereogene Siliciumzentren verfügt, wurde in zwei Schritten synthetisiert (Schema 1). MeSi(SiMeCl₂)₃ (**1**) wurde zunächst mit 3 Äquivalenten KSi(SiMe₃)₂Me bei -78°C in einer regio- und diastereoselektiven Reaktion zu *l,l*-**2** umgesetzt.^[7] Die anschließende Hydrolyse in Gegenwart von NH₄(NH₂COO) liefert racemische Mischungen der beiden möglichen Diastereomere *l,u*-**3** und *l,l*-**3** (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Molekülstrukturen von *l,u*-**3** und *l,l*-**3** sind durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt worden (Abbildungen 1 und 2).^[8] Geeignete Einkristalle wurden aus THF- bzw. *n*-Heptan-Lösungen erhalten. Beide Verbindungen liegen im festen Zustand als Dimere vor.^[9] In *l,l*-**3** sind zwei Monomere durch sechs identische intermolekulare Wasserstoffbrücken

[*] U. Jäger-Fiedler, Prof. Dr. M. Köckerling, Prof. Dr. R. Ludwig, A. Wulf, Dr. C. Krempner
Institut für Chemie der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6382
E-Mail: clemens.krempner@uni-rostock.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Synthese von *I,I*-3 und *I,u*-3.

miteinander verknüpft (Abbildung 1). In der aus jeweils achtgliedrigen Ringen bestehenden Käfigstruktur betragen die intermolekularen O1···O1'-Abstände 279.9 pm und O1-H···O1'-Winkel 135.3°. In *I,u*-3 resultieren aus dem Raumanspruch der Dendrimerflügel (-Si(SiMe₃)₂Me) unterschiedliche Verknüpfungen der nicht äquivalenten OH-Gruppen.

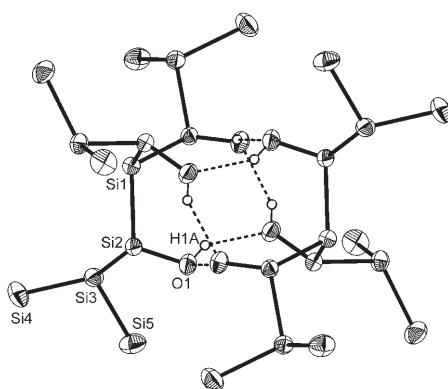


Abbildung 1. Molekülstruktur von *I,I*-3 im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, zur Vereinfachung ohne Methylgruppen). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si2-O1 1.6750(12); O1-Si2-Si1 109.68(5), Si2-Si1-Si2 108.94(2); Si2-Si1-Si2-Si3 83.11(3), Si2-Si1-Si2-Si3 157.43(3), Si1-Si2-Si3-Si4 92.36(3), Si1-Si2-Si3-Si5 147.51(3).

Intramolekulare H-Brücken zwischen O1 und O2 (O1···O2 280.0 pm) führen zu sechsgliedrigen Ringen, während intermolekulare H-Brücken zwischen O3' und O2 (O3'···O2 277.5 pm) sowie O3 und O3' (O3···O3' 285.2 pm) die Bildung achtgliedriger Ringe zur Folge haben (Abbildung 2). Sonstige

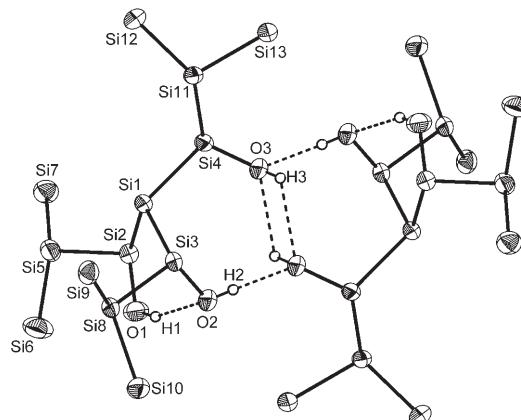


Abbildung 2. Molekülstruktur von *I,u*-3 im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, zur Vereinfachung ohne Methylgruppen). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si2-O1 1.6757(15), Si3-O2 1.6782(14), Si4-O3 1.6715(14); O1-Si2-Si1 105.49(6), O2-Si3-Si1 104.82(5), O3-Si4-Si1 107.40(5), Si3-Si1-Si2 101.05(2), Si3-Si1-Si4 109.45(3), Si2-Si1-Si4 113.15(3); Si6-Si5-Si2-Si1 151.1, Si5-Si2-Si1-Si4 115.8, Si2-Si1-Si4-Si11 155.0, Si1-Si4-Si11-Si13 158.0.

Strukturparameter zeigen nur geringe Spannungen in beiden Diastereomeren; die Si-Si-Abstände liegen im üblichen Bereich von 233–238 pm, und auch die Si-O-Abstände (167–168 pm) sind denen anderer OH-substituierter Oligosilane vergleichbar.^[10]

Ungewöhnlich ist das unterschiedliche UV-spektroskopische Verhalten beider Diastereomere. Die Absorptionskurven von *I,u*-3, *I,I*-3 und dem Strukturanalogen MeSi[SiMe₂Si(SiMe₃)₂Me]₃ (**4**) sind in Abbildung 3 gezeigt. Das Absorptionsmaximum von *I,u*-3 bei 282 nm ($\epsilon = 3.7 \times 10^4$) mit einer Schulter bei ca. 260 nm ist gegenüber der Bande von **4** ($\lambda_{\max} = 269$ nm, $\epsilon = 5.2 \times 10^4$) deutlich zu höheren Wellenlängen verschoben.^[11] Diese bathochrome Verschiebung ergibt sich aus

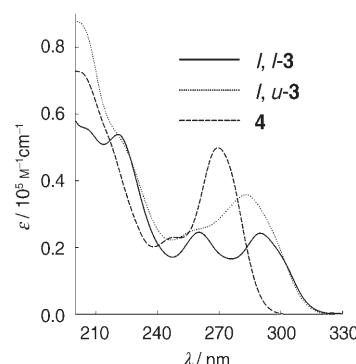


Abbildung 3. UV-Spektren von *I,I*-3, *I,u*-3 und **4** in *n*-Heptan bei Raumtemperatur ($c = 10^{-5}$ M).

der elektronischen Wechselwirkung der σ -Orbitale der Siliciumkette mit denen der nichtbindenden Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen, die letztlich zu einer geringeren HOMO-LUMO-Bandlücke führt.^[12] Dagegen zeigt *I,I-3* zwei separate Banden nahezu gleicher Intensität bei 260 nm und 290 nm ($\epsilon = 2.5 \times 10^4$). Das beobachtete Absorptionsmaximum bei 290 nm ist nicht nur deutlich bathochrom gegenüber *I,u-3* und **4** verschoben, es zeigt auch den größten der bisher für Heptasilane gefundenen Werte. Verbindung **3** ist unseres Wissens das erste stereochemisch aktive Oligo- oder Polysilan, dessen UV-spektroskopisches Verhalten sich in Abhängigkeit von der Konfiguration ändert.

Es ist bekannt, dass die σ -Konjugation bei zunehmenden Si-Si-Si-Si-Diederwinkeln deutlich stärker ausgeprägt ist und dass sich infolgedessen Wellenlänge und Intensität des Absorptionsmaximums signifikant vergrößern. Folglich hängt die Energie des σ - σ^* -Übergangs von elektronischen und auch von konformativen Faktoren ab. Hierzu wurden die Konformationen der Heptasilanketten von *I,u-3* und *I,I-3*, die durch jeweils vier Si-Si-Si-Si-Diederwinkel beschrieben werden, auf der Basis der Röntgenstrukturdaten bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen). Aus der für *I,I-3* gefundenen trigonalen Raumgruppe resultieren vier unterschiedliche Kombinationen von Konformeren, *D-D-O-D*, *D-D-O-O*, *D-O-D-O* und *O-D-O-O* (*D*: deviant, $\omega \approx 150^\circ$; *O*: *ortho*, $\omega \approx 90^\circ$),^[13] die denen des nicht funktionalisierten Dendrimers **4** ähnlich sind.^[11] Dagegen unterscheidet sich die konformative Anordnung von *I,u-3*, weil die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen O1 und O2 eine Verdrillung verursacht (Si5-Si2-Si1-Si4-Diederwinkel: 115.8°). Es resultiert ein *D-D-E-D*-Konformer (*E*: eclipsed, $\omega \approx 120^\circ$), das die größten Diederwinkel im Molekül aufweist. Allerdings ist keines der Konformere von *I,u-3* und *I,I-3* einem all-*anti*-Konformer (*A*: *anti*, $\omega \approx 180^\circ$) vergleichbar, das als optimal für die σ -Konjugation anzusehen ist.^[1]

Die UV-Spektren von *I,I-3* in *n*-Heptan bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 4 gezeigt. Bemerkenswert ist, dass sich die Intensität beider Banden bei Temperaturerhöhung allmählich verringert. Beide Banden verschwinden bei etwa 343 K, während oberhalb von 333 K ein neues, relativ breites Signal um 280 nm erkennbar wird. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erscheinen beide

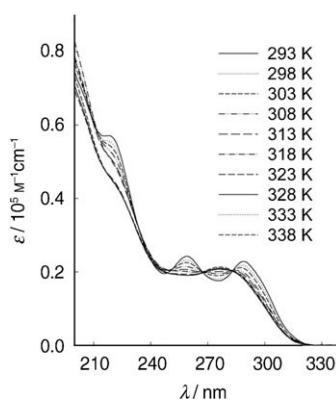


Abbildung 4. UV-Spektren von *I,I-3* in *n*-Heptan bei unterschiedlichen Temperaturen.

Banden wieder bei den gleichen Wellenlängen, was die Reversibilität dieses Prozesses verdeutlicht. Die UV-Spektren von *I,u-3* und **4** dagegen bleiben bis 343 K unverändert. NMR-spektroskopischen Messungen zufolge geschehen keine irreversiblen Veränderungen im Molekül wie Epimerisierung der stereogenen Siliciumzentren, Umlagerungen oder auch Kondensationsreaktionen zu Siloxanen. Allerdings lassen temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Messungen von *I,I-3* in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($c = 10^{-2} \text{ M}$) intermolekulare Austauschprozesse vermuten. Das stark verbreiterte OH-Signal (5.2 ppm bei 303 K) wird bei zunehmender Temperatur schärfer und verschiebt sich allmählich zu hohem Feld (1.6 ppm bei 353 K), während die chemischen Verschiebungen der drei scharfen, nicht äquivalenten OH-Signale von *I,u-3* unverändert bleiben.

Aufschlussreich ist das IR-spektroskopische Verhalten von *I,u-3* und *I,I-3* in CCl_4 ($c = 10^{-3} \text{ M}$) bei Temperaturänderung; der Bereich der O-H-Streckschwingungen ist in Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellt. Um die beobachteten

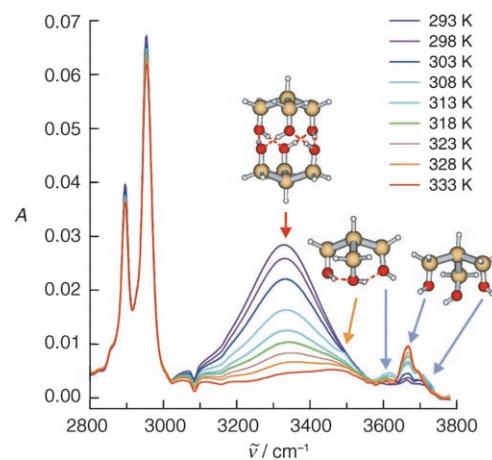


Abbildung 5. IR-Spektren von *I,I-3* in CCl_4 ($c = 10^{-3} \text{ M}$) bei unterschiedlichen Temperaturen (gezeigt ist der O-H-Streckschwingungsbereich). Beobachtete Frequenzen der Streckschwingungen für OH: 3329 (inter), 3489 (intra), 3612 (nichtassoziiert), 3664 (nichtassoziiert) und 3703 cm^{-1} (nichtassoziiert). Bei hohen Temperaturen werden die Spektren von den Vibrationen des Monomers dominieren. Eine Temperatursenkung führt zur Bildung von Monomeren mit intramolekularen H-Brücken. Bei Raumtemperatur liegen hauptsächlich durch intermolekulare H-Brücken gebundene Dimere vor, wie die Rotverschiebung der OH-Bande anzeigt.

Streckschwingungen assoziierten (intra- oder intermolekular gebundenen) oder nichtassoziierten OH-Gruppen zuzuordnen, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP) für die Modellverbindung $\text{HSi}(\text{SiH}_2\text{OH})_3$ durchgeführt. Die Strukturen der Energieminima sind ebenfalls in Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren von *I,I-3* liefert deutliche Hinweise auf einen entropisch verursachten Dissoziationsprozess in Lösung. Tatsächlich wurde bei Raumtemperatur eine sehr breite OH-Bande bei 3329 cm^{-1} beobachtet, die der Streckschwingung der intermolekularen Wasserstoffbrücken des Dimers entspricht. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum im festen

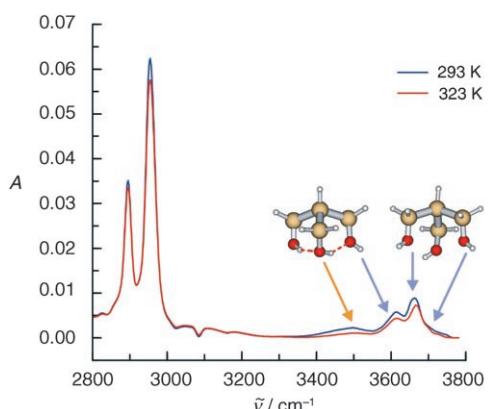


Abbildung 6. IR-Spektren von *l,u-3* in CCl_4 ($c = 10^{-3} \text{ M}$) bei 293 K und 323 K (gezeigt ist der O-H-Streckschwingungsbereich). Weitgehend unabhängig von der Temperatur sind die Spektren durch die Banden des Monomers dominiert. Beobachtete Frequenzen der Streckschwingungen für OH: 3498 (intra), 3615 (nichtassoziiert), 3665 (nichtassoziiert) und 3705 cm^{-1} (nichtassoziiert).

Zustand (Nujol-Verreibung); hier wurde bei 3322 cm^{-1} ein breites Signal gefunden, das ebenfalls dem Dimer zuzuordnen ist. Bei Erhöhung der Temperatur erscheint allmählich eine Schulter bei 3489 cm^{-1} , die aus der Bildung eines Monomers mit intramolekularen Wasserstoffbrücken resultiert. Bei 333 K wird das Spektrum durch Banden für die Schwingungsbewegungen des Monomers dominiert. Das widerspiegelt sich in einer scharfen OH-Bande bei 3664 cm^{-1} , die auf das Vorliegen nichtassozierter OH-Gruppen hindeutet. Das IR-Spektrum von *l,u-3* zeigt dagegen keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit. Bereits bei Raumtemperatur wurden ausschließlich Banden gefunden, die den Streckschwingungen von Monomeren zuzuordnen sind.

Die experimentellen Ergebnisse und DFT-Rechnungen für die Gasphase deuten klar darauf hin, dass *l,l-3* auch in Lösung bei Raumtemperatur als Dimer vorliegt und dass diese Struktur thermodynamisch stabiler als das Monomer ist.^[14] Daher ist die unerwartet deutliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von *l,l-3* bei Raumtemperatur auf die Konformation des Oligosilangerüsts im Dimer zurückzuführen. Bestimmt wird diese durch die sterischen Wechselwirkungen der drei Dendrimerflügel (-Si-(SiMe_3)₂Me) und noch stärker durch intermolekulare Wasserstoffbrücken. Da die konformativen Anordnungen von *l,l-3* im Festkörper und in Lösung wahrscheinlich sehr ähnlich sind, lässt sich das Absorptionsmaximum von *l,l-3* (290 nm bei Raumtemperatur) Konformeren mit großen Diederwinkeln wie *D-D-O-D* und *D-D-O-O* zuordnen. Die Absorptionsbande bei 260 nm dürfte aus den *O-D-O-O*-oder *D-O-D-O*-Konformeren resultieren. In letzterem sind beide *D*-Konformationen durch *O*-Konformationen getrennt, was zu einer Unterbrechung der σ -Konjugation entlang der Heptasilankette führt. Erhöht man die Temperatur, so werden durch Dissoziation des Dimers zunehmend Monomere mit nichtassoziierten OH-Gruppen gebildet. Dieser Prozess erhöht die Flexibilität der Oligosilanketten, da die Rotation um die Si-Si-Bindungen in deutlich geringerem Maße durch Wasserstoffbrücken behindert wird, als es beispielsweise im Dimer

der Fall ist. Das Resultat ist eine Vielzahl verschiedener Konformere, die eine verbreiterte Absorptionsbande bei 280 nm verursachen, welche bezüglich des Absorptionsmaximums bei Raumtemperatur hypsochrom verschoben ist.

Dieses Szenario wird für das Diastereomer *l,u-3* bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Der sterische Anspruch der Dendrimerflügel erzwingt hier eine geometrische Anordnung, die zu einer deutlichen Schwächung der Wasserstoffbrücken im Dimer führt. Das Ergebnis ist eine rasche Dissoziation des Dimers in Lösung zu Monomeren mit hauptsächlich nichtassoziierten OH-Gruppen.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass oxofunktionalisierte Oligosilane interessante und vor allem varierbare elektro-nische Eigenschaften aufweisen. Die delokalisierten σ -Elektronen und die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome sind elektronisch stark gekoppelt, was die HOMO-LUMO-Bandlücke dieser Verbindungen deutlich verkleinert. Wir vermuten, dass die Absorption durch Erhöhung der Zahl der an das Oligosilangerüst gebundenen O-Atome und durch die Kontrolle der Konformation in größeren dendritischen Oligosilanen bis in den sichtbaren Bereich hinein verschoben werden kann. Weitere Arbeiten sind hierzu im Gange.

Eingegangen am 24. April 2006,
veränderte Fassung am 22. Juni 2006
Online veröffentlicht am 15. September 2006

Stichwörter: IR-Spektroskopie · Oligosilane · Silanole · UV-Spektroskopie · Wasserstoffbrücken

- [1] a) J. Michl, R. D. Miller, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359; b) R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1989**, S. 1207.
- [2] S. S. Bukalov, L. A. Leites, R. West, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6003, zit. Lit.
- [3] K. Oka, N. Fujiiue, T. Dohmaru, C.-H. Yuan, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4074.
- [4] C.-H. Yuan, R. West, *Chem. Commun.* **1997**, 1825.
- [5] a) K. Tamao, H. Tsuji, M. Terada, M. Asahara, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3287; b) H. Tsuji, M. Terada, A. Toshimitsu, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7486.
- [6] Permethylierte Oligosilandendrimere: a) J. B. Lambert, J. L. Pflug, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 98; b) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4195; c) J. B. Lambert, J. L. Pflug, J. M. Denari, *Organometallics* **1996**, *15*, 615; d) J. B. Lambert, H. Wu, *Organometallics* **1998**, *17*, 4904; e) C. Krempner, H. Reinke, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 134; f) C. Krempner, M. Köckerling, C. Mamat, *Chem. Commun.* **2006**, 720.
- [7] Prelog-Seebach-Notation: D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 654.
- [8] Details zu den Röntgenstrukturanalysen von *l,l-3* und *l,u-3* sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [9] Ausgezeichnete Übersichten zur Struktur von Silanolen: a) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147; b) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 3, Wiley, New York, **2001**, S. 695; c) R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
- [10] a) A. A. Korlyukov, D. Y. Larkin, N. A. Chernyavskaya, M. Y. Antipin, A. I. Chernyavskii, *Mendeleev Commun.* **2001**, *5*, 1; b) K. Jurkschat, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 267; c) C.

Ackerhans, H. W. Roesky, T. Labahn, J. Magull, *Organometallics* **2002**, *21*, 3671; d) D. Hoffmann, H. Reinke, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 1; e) C. Krempner, J. Kopf, K. Mamat, H. Reinke, A. Spannenberg, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5406.

- [11] M. Nanjo, T. Sunaga, A. Sekiguchi, E. Horn, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 203.
- [12] a) C. G. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6613; b) Z.-L. Hsiao, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9779; c) J. Koe, M. Motanaga, M. Fujiki, R. West, *Macromolecules* **2001**, *34*, 706; d) C. Krempner in *Organosilicon Chemistry, Vol. VI* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2005**, S. 337; e) H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics* **2005**, *24*, 6374.
- [13] Die Konformationen wurden grob klassifiziert als *syn* (*S*, $\omega \approx 0^\circ$), *gauche* (*G*, $\omega \approx 60^\circ$), *ortho* (*O*, $\omega \approx 90^\circ$), *eclipsed* (*E*, $\omega \approx 120^\circ$), *deviant* (*D*, $\omega \approx 150^\circ$) und *anti* (*A*, $\omega \approx 180^\circ$); siehe hierzu: J. Michl, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 821.
- [14] In Abhängigkeit von der jeweiligen Monomerstruktur (zwei Isomere, siehe Abbildung 5) betragen die korrigierten Bindungsenergien 103.45 und 107.31 kJ mol⁻¹. Gaussian03 (Revision A.1), M. J. Frisch et al., siehe die Hintergrundinformationen.