

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 13¹⁾

Rotationshinderungen in Tri-*tert*-butylsilanen

Manfred Weidenbruch*, Hermann Flott, Jörg Fleischhauer und Wolfgang Schleker

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Ammerländer Heerstr. 67 – 99, D-2900 Oldenburg, und

Institute für Anorganische Chemie und Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 30. März 1982

Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 13¹⁾

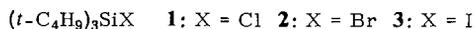
Restricted Rotations in Tri-*tert*-butylsilanes

Several tri-*tert*-butylhalosilanes and tri-*tert*-butyl(dihalomethyl)silanes were studied by dynamic NMR spectroscopy. The rotation barriers were determined by line shape analysis of the NMR spectra at various temperatures. A model for the rotation pathway was developed and compared with the static and dynamic stereochemistry of tri-*tert*-butylisopropylsilane as obtained by empirical force field calculations.

Während die NMR-spektroskopische Ermittlung von Rotationshinderungen um CC-Einfachbindungen seit vielen Jahren eine Standardmethode darstellt²⁾, war eine entsprechende Einschränkung der freien Drehbarkeit um SiC-Bindungen wegen des deutlich größeren SiC-Bindungsabstandes bisher nur in seltenen Fällen zu beobachten. In einer vorläufigen Mitteilung führten wir 1976 erstmals den ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweis von Rotationshinderungen in einfachen Alkylsilanen³⁾. Später konnten *Mislow* und Mitarbb. durch Vergleich von NMR-Daten und von empirischen Kraftfeldrechnungen am Beispiel des Tri-*tert*-butylsilans⁴⁾, des Tri-*tert*-butylmethylsilans⁵⁾ und des hierzu isoelektronischen Tri-*tert*-butylmethylphosphonium-Kations⁶⁾ die korrelierte Rotation der *tert*-Butylgruppen und das Vorliegen eines C₃-Grundzustands in Molekülen des Typs (*t*-C₄H₉)₃MX wahrscheinlich machen. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse berichten wir über unsere DNMR-Untersuchungen an Tri-*tert*-butylhalogensilanen und Tri-*tert*-butyl(dihalogenmethyl)silanen und über empirische Kraftfeldrechnungen des Tri-*tert*-butylisopropylsilans.

Tri-*tert*-butylhalogensilane

Die Protonenspektren der Verbindungen (*t*-C₄H₉)₃SiX, X = Cl (**1**), X = Br (**2**) und X = I (**3**) liefern bei Raumtemperatur für alle Methylprotonen jeweils nur ein Singulett, das bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung in zwei Singuletts der relativen Intensität 1:2 zeigt.



Nach *Mislow* und Mitarbb.⁴⁻⁶ sollen bei Molekülen dieses Typs zwei energetisch verschiedene Prozesse ablaufen, die eine schrittweise Koaleszenz der für den C_3 -Grundzustand zu erwartenden drei Singulett zur Folge haben. Der *SSS*-Mechanismus, bei dem die drei *tert*-Butylgruppen konrotatorisch eine gestaffelte (*S*) Konformation durchlaufen, führt im Mittel zu einer ideal gestaffelten C_{3v} -Symmetrie. Im experimentell zugänglichen Temperaturbereich (bis ca. -140°C) war dieser Niedrigenergieprozeß jedoch nicht zu verfolgen. Zu beobachten ist dagegen der nach dem *ESS*-Mechanismus ablaufende Vorgang mit der höheren Energiebarriere (Abb. 1), bei dem eine der *tert*-Butylgruppen über eine ekliptische (*E*) Konformation läuft, während die beiden anderen in entgegengesetzter Richtung innerhalb gestaffelter (*S*) Konformation rotieren.

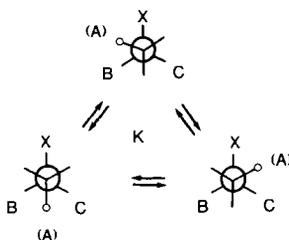


Abb. 1. Rotation einer *tert*-Butylgruppe. Der kleine Kreis markiert eine Methylgruppe der *tert*-Butylgruppe (A), die beiden anderen *tert*-Butylgruppen sind durch die Buchstaben B und C symbolisiert

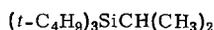
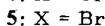
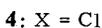
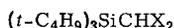
Nach dem Modell (Abb. 1) wird bei einem Torsionswinkel von 60° die Energiebarriere mit der ekliptischen Konformation erreicht. Weitere Drehung um 60° führt zu einem Rotameren, das sich vom Ausgangspunkt nur in der Bezeichnung der Methylgruppen unterscheidet. Mit den für die Rotation definierten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Protonenspektren über ein Computerprogramm⁷) simulieren und die in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsparameter bestimmen. Auf die Angabe von ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werten verzichten wir wegen der großen Ungenauigkeit dieser Größen⁸).

Tab. 1. Freie Aktivierungsenthalpie der Tri-*tert*-butylhalogensilane 1–3

| Verbindung | δ | T_C (K) | $\Delta\nu$ (Hz) | ΔG_C^\ddagger ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|------------|----------|-----------|------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1 | 1.19 | 146 | 11.4 | 31.7 ± 3 |
| 2 | 1.20 | 151 | 13.5 | 32.7 ± 3 |
| 3 | 1.24 | 159 | 19.5 | 43.2 ± 3 |

Tri-*tert*-butyl(dihalogenmethyl)silane

Im Gegensatz zu 1–3 liefern die Moleküle $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCHX}_2$, X = Cl (4), X = Br (5), beim Abkühlen ungleich komplexere Aufspaltungsmuster in den Protonenspektren. Beispielsweise zeigt 5 im Bereich der *tert*-Butylprotonen bis 182 K ein Singulett, das bei weiterer Temperaturerniedrigung eine 1:2-Aufspaltung andeutet, um schließlich bei 156 K in ein Vierlinienspektrum mit den relativen Intensitäten 2:2:3:2 überzugehen.



Zur Analyse der Bewegungsabläufe in **4** und **5** sind wir aufgrund der Beobachtung, daß die sterischen Gegebenheiten von Brom und der Methylgruppe in diesem System sehr ähnlich sind⁵⁾, einem Vorschlag von *Mislow*⁹⁾ gefolgt und haben die statische und dynamische Stereochemie des zu **5** analogen Tri-*tert*-butylisopropylsilans (**6**) mit empirischen Kraftfeldrechnungen¹⁰⁾ untersucht.

Im Grundzustand besitzt **6** C_1 -Symmetrie bzw. für das Tri-*tert*-butylsilyl-Fragment eine lokale C_3 -Symmetrie, wie sie bisher in allen Verbindungen des Typs $(t-C_4H_9)_3MX$ sowohl berechnet als auch experimentell nachgewiesen wurde^{4,5,13)}. Wird **6** unter Erzwingung einer lokalen C_{3v} -Symmetrie für den $(t-C_4H_9)_3Si$ -Teil berechnet, so ergibt sich eine um $84.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhöhte Spannungsenergie. Eine weitere Bestätigung des Strukturvorschlages für **6** lieferte eine vollständig flexible MNDO-Berechnung¹²⁾ mit Geometrieoptimierung, die außer etwas verlängerten Bindungsabständen sehr gut übereinstimmende Winkel ergab (Tab. 2).

Tab. 2. Berechnete Strukturparameter von **6**

| | Empirisches Kraftfeld | MNDO |
|-----------------------------------------------|-----------------------|-------|
| $r(\text{Si}-\text{C}_q)$, pm | 193.7 | 197.4 |
| $r(\text{Si}-\text{C}_t)$, pm | 192.1 | 193.9 |
| $r(\text{C}_q-\text{C})$, pm | 153.9 | 154.9 |
| $\angle(\text{C}_q-\text{Si}-\text{C}_q)$, ° | 111.0 | 110.9 |
| $\angle(\text{C}-\text{C}_q-\text{C})$, ° | 106.0 | 106.7 |
| $\Delta\Phi^a$ | 14.6 | 14.9 |

^{a)} Abweichung von der ideal gestaffelten Konformation.

Da **4** und **5** mit der empirischen Kraftfeldmethode nicht sinnvoll zu berechnen sind, haben wir ausgehend von der ermittelten Grundzustandsgeometrie von **6** die dynamische Stereochemie dieses Moleküls untersucht, um daraus Rückschlüsse auf die DNMR-Spektren der (Dihalogenmethyl)silane zu erhalten.

Die ermittelte Rotationsbarriere für die Drehung der Isopropylgruppe liegt mit $27.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ niedriger als die ΔG_C^\ddagger -Werte für die Drehung der *tert*-Butylgruppen in **1–3** oder im Tri-*tert*-butylmethylsilan⁵⁾, jedoch höher als im sterisch weniger anspruchsvoll substituierten Tri-*tert*-butylsilan⁴⁾. Das bemerkenswerteste Ergebnis der dynamischen Berechnungen ist die Beobachtung, daß sich die Isopropylgruppe in **6** drehen kann, ohne eine korrelierte Rotation der übrigen Alkylgruppen zu induzieren. Damit ist die formale Gleichsetzung der (Dihalogenmethyl)-Gruppen in **4** und **5** mit der Isopropylgruppe in **6** nicht gegeben, da dann in den DNMR-Spektren dieser Silane im untersuchten Temperaturbereich nur die etwa bei **1–3** beobachtete 1:2-Aufspaltung auftreten sollte.

Zur Simulation der Protonenspektren von **4** und **5** sind wir daher von der Annahme ausgegangen, daß bei 150 K alle vier Si–C-Bindungen weitgehend eingefroren sind und die Moleküle die in Abb. 2 wiedergegebene allseits gestaffelte Konformation mit C_3 -Symmetrie besitzen.

Die Festlegung der Resonanzfrequenzen ν_A , ν_B , ν_C und ν_D erfolgte unter der Annahme, daß die Methylprotonen analog zu den bisher untersuchten Tri-*tert*-butylsilanen bei umso tieferem Feld im Spektrum erscheinen, je sperriger die nächsten Nachbarn sind. Die mit C bezeichneten Methylgruppen sind zwar chemisch nicht äquivalent, die Zuordnung zu einer Resonanzfrequenz ν_C scheint jedoch sinnvoll zu sein, da diese Methylgruppen in erster Linie durch die Wechselwirkung mit benachbarten *tert*-Butylgruppen und weniger durch die mit der CHX_2 -Gruppe geprägt sind. Unter der Voraussetzung, daß ausgehend vom eingefrorenen Zustand bei Temperaturerhöhung zunächst nur die Rotationen um die *tert*-Butyl–Silicium-Bindungen einsetzen, während die Si– CHX_2 -Bindung eingefroren bleibt, kann das dynamische Verhalten der *tert*-Butylgruppe mit

den Methylgruppen A, A und C auf ein 1:2-Problem mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und das der anderen beiden *tert*-Butylgruppen mit den Methylgruppen B, C und D jeweils auf ein 1:1:1-Problem mit k_2 reduziert werden. Mit diesem Modell können die bei tieferen Temperaturen aufgenommenen Spektren sehr gut simuliert^{7,14)} werden, wobei die beste Anpassung resultiert, wenn $k_1 = k_2$ gesetzt wird. Dies ist nicht selbstverständlich, da nach Abb. 2 eine *tert*-Butylgruppe stärker durch die zwei Halogenatome an der Rotation behindert wird als die anderen beiden. Offensichtlich können jedoch die weniger gehinderten *tert*-Butylgruppen erst dann die ekliptische Konformation überwinden, wenn auch die stärker gehinderte dazu in der Lage ist, da auch hier analog zu den bisherigen Beispielen eine starke Verzahnung vorliegt, die nur simultane Bewegungen über die Energiebarriere zuläßt. Bei höheren Temperaturen ist keine Anpassung mehr möglich, da dann die Rotation um die Si-CHX₂-Bindung mitbestimmend wird.

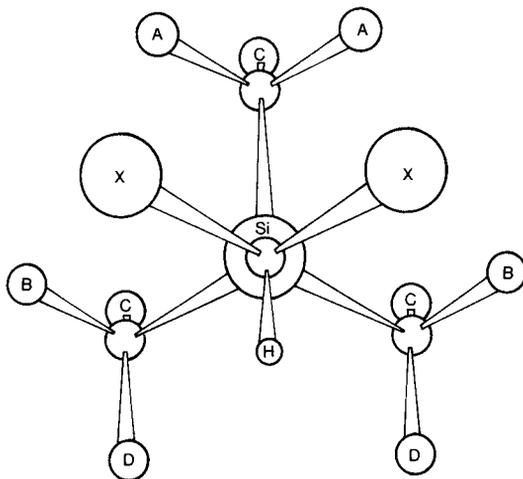


Abb. 2. Versuchte Frequenzzuordnung für 4 und 5 bei Spiegelsymmetrie

Um Aussagen über die Rotation um diese Bindungen zu gewinnen, wurden temperaturabhängige ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von 4 und 5 aufgenommen. Während sich das Singulett der primären C-Atome bei Temperaturerniedrigung nur uncharakteristisch verbreitert, erfährt das Singulett der quartären C-Atome eine Aufspaltung im Verhältnis 1:2, die der Hinderung der Si-CHX₂-Rotation zuzuschreiben ist.

Die Simulation⁷⁾ der Tieftemperaturspektren ergab für die Si-CHX₂-Bindungen folgende Aktivierungsparameter: 4 $\Delta G_C^\ddagger = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T_C = 186 \text{ K}$), 5 $\Delta G_C^\ddagger = 43.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T_C = 192 \text{ K}$), die deutlich höher sind als der berechnete Wert für 6. Für die *tert*-Butylgruppen geben wir keine Werte an, da bei den getroffenen Annahmen systematische Fehler nicht mit Sicherheit auszuschließen sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. W. Schleker dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen 1–5 erfolgte nach Literaturmethoden¹⁵⁾. Zur Aufnahme der ¹H-DNMR-Spektren mit [D₈]Toluol, Dibromdifluormethan und Bromtrifluormethan als Lösungsmitteln dienten die Jeol-Spektrometer C-60 HL und JNM-PS-100 im CW- und im FT-Betrieb. Die ¹³C-DNMR-Spektren wurden im JNM-PS-100-Spektrometer in [D₈]Toluol, [D₁₀]-Ether und in CBr₂F₂/CCl₂D₂-Gemischen aufgenommen. Die Temperaturbestimmungen erfolgten zu Beginn und am Ende einer Messung mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement im Probenröhrchen auf Höhe der Empfängerspule. Sie wurden zusätzlich mit dem „Methanol-Thermometer“ überprüft.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurden im Fall von 1–3 die experimentellen Spektren dem Rechner zur Anpassung über den gesamten interessierenden Frequenzbereich eingegeben und die Werte iterativ verfeinert, bis die Summe der Abweichungsquadrate minimal wurde. Bei 4 und 5 erfolgte die Anpassung durch Superposition von berechneten und experimentellen Protonenspektren, die vom Rechner für eine Vielzahl von k_1 , k_2 -Wertepaaren erzeugt wurden. Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter diente die Eyring-Gleichung.

- 1) 12. Mittel.: M. Weidenbruch und H. Flott, *Angew. Chem.* **94**, 384 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 368 (1982).
- 2) Übersicht: H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- 3) M. Weidenbruch, W. Peter und C. Pierrard, *Angew. Chem.* **88**, 26 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 43 (1976).
- 4) W. D. Hounshell, L. D. Iroff, R. J. Wroczyński und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5212 (1978).
- 5) R. J. Wroczyński, L. D. Iroff und K. Mislow, *J. Org. Chem.* **43**, 4236 (1978).
- 6) R. J. Wroczyński und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3980 (1979).
- 7) L. Maqua, Magnetochemisches Programmpaket, aus der geplanten Dissertation, Technische Hochschule Aachen.
- 8) G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).
- 9) K. Mislow, persönliche Mitteilung.
- 10) Die Rechnungen wurden durchgeführt mit den CDC-Cyber 175 angepaßten Versionen der Programme BIGSTRN: J. D. Andose, E. M. Engler, J. B. Collings, J. P. Hummel, K. Mislow und P. von R. Schleyer, *Quantum Chem. Prog. Exch.* **10**, 348 (1978); BIGSTRN-2: J. D. Iverson und K. Mislow, *Quantum Chem. Prog. Exch.* **13**, 410 (1981), und den Allinger-Kraftfeld-Parametern¹¹⁾.
- 11) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971); M. T. Tribble und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **28**, 2147 (1972).
- 12) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- 13) L. D. Iroff und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2121 (1978); L. S. Bartell, F. B. Clippard jr. und T. L. Boates, *Inorg. Chem.* **9**, 2436 (1970); H. B. Burgi und L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5236 (1972); L. S. Bartell und H. B. Burgi, ebenda **94**, 5239 (1972); N. L. Allinger, ebenda **99**, 8127 (1977); A. T. Hagler, P. S. Stern, S. Lifson und S. Ariel, ebenda **101**, 813 (1979); S. K. Doun und L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **63**, 249 (1980).
- 14) I. O. Sutherland, in E. F. Mooney, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 4, S. 84, Academic Press, London 1971.
- 15) M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* **141**, 9 (1977).

[93/82]