

¹H-NMR-UNTERSUCHUNG ZUR INNERMOLEKULAREN BEWEGLICHKEIT IN PENTAKOORDINIERTEN ZINNVERBINDUNGEN

A. ZSCHUNKE, A. TZSCHACH und K. PÖNICKE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (DDR)

(Eingegangen den 22. August 1972)

SUMMARY

The ¹H NMR spectra of alkyltin stannatranes at various temperatures show that two processes of intramolecular motion take place.

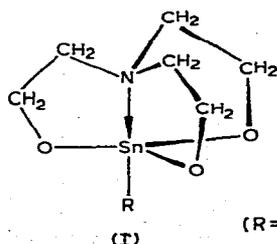
A Berry-pseudorotation ($\Delta G_{25}^* = 18.3$ kcal/mol) and a ring-inversion ($\Delta G_{25}^* = 14.1$ kcal/mol) between four different conformations of these molecules are proposed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ¹H-NMR-Spektren von Zinnalkyl-stannatranen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass zwei intramolekulare Bewegungsprozesse stattfinden.

Eine Berry-Pseudorotation ($\Delta G_{25}^* = 18.3$ kcal/mol) und eine Ringinversion ($\Delta G_{25}^* = 14.1$ kcal/mol) zwischen vier verschiedenen Konformationen dieser Moleküle werden vorgeschlagen.

Pentakoordinationen an Zinnatomen sind bisher im wesentlichen an Triorganozinnderivaten R_3SnX ($X = OH$, Halogen bzw. elektronegativer Rest) beobachtet und eingehend untersucht¹⁻⁶. Für Diorgano- und Monoorganoderivate R_2SnX_2 und $RSnX_3$ ist die Pentakoordination nicht typisch und nur in wenigen Fällen nachgewiesen.



(R = Methyl, Äthyl, Butyl, Phenyl)

In den von uns bearbeiteten Stannatranen des Typs (I) wird das Stickstoffatom durch die räumliche Verknüpfung der Ringe in der Nähe des Zinnatoms angeordnet. Die drei elektronenziehenden Substituten $-O-CH_2-$ erhöhen die Lewis-Acidität des Zinns und begünstigen daher eine höhere Koordination. Die Pentakoordination

TABELLE 1

	Chemische Verschiebung der Ringprotonen (ppm) (bez. auf TMS)	
	$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{NCH}_2)$
$\text{PhSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.98	2.95
$\text{MeSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.93	2.88
$\text{EtSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.88	2.86
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.78	2.79
$\text{MeSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3^{\text{a}}$	3.84	—
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.62	2.61
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$	3.58	2.28
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NPr}$	3.69	2.61
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NPr}$	—	2.67
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2^{\text{a}}$	3.76	—

der Verbindungen des Typs (I) wird durch die ungewöhnlich grossen Kopplungskonstanten zwischen dem Zinnatom und den Protonen der Methylgruppe im Methylstannatran belegt^{7,8} (vgl. Tab. 2). Die chemischen Verschiebungen der CH_2 -Protonen des Tricyclus bei Zimmertemperatur sind in Tab. 1 gemeinsam mit den Daten einiger Vergleichsverbindungen zusammengefasst. Die signifikanten Verschiebungen der Signale der $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen nach niederem Feld sind gleichfalls in Übereinstimmung mit der Ausbildung einer koordinativen $\text{N}-\text{Sn}$ -Bindung.

Die Signale der CH_2-O -Protonen und CH_2-N -Protonen stellen unaufgelöste Multipletts dar, die bei hoher Temperatur ($> 80^\circ$) jeweils in Tripletts übergehen.

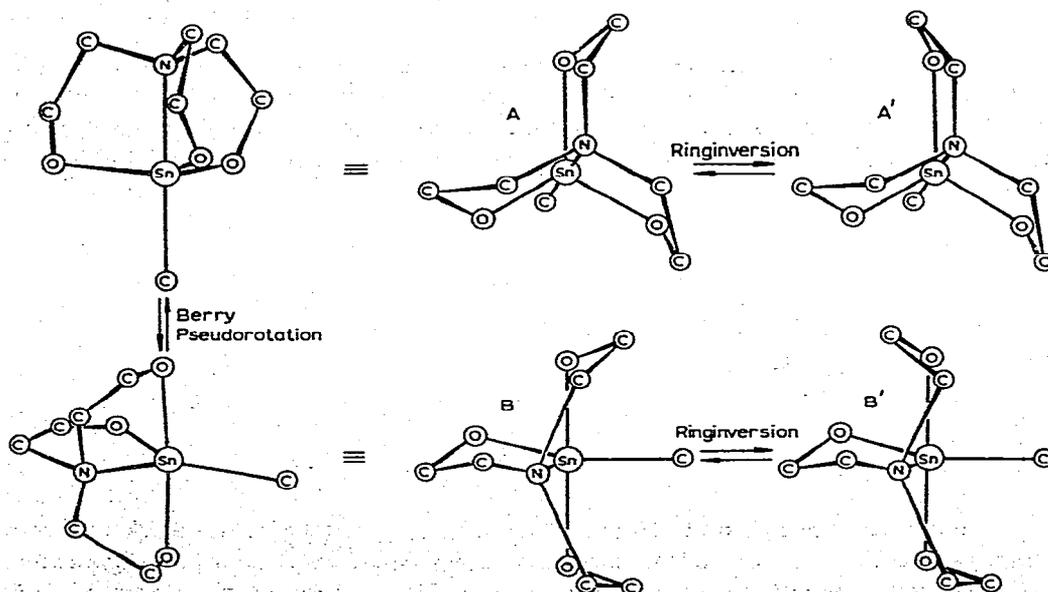


Fig. 1.

Dieses Verhalten deutet auf das Vorhandensein von mehreren Konformeren* im Gleichgewicht hin. Am besten zur Untersuchung der innermolekularen Beweglichkeit eignet sich das Methylstannatran, dessen Methylprotonen-Signale leicht erkennbar sind und je nach räumlicher Anordnung unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man in CH_2Cl_2 -Lösung bei -40° vier verschiedene Methylsignale, denen wir die vier in Fig. 1 dargestellten Konformere des Moleküls zuordnen.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ und $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ der Sn-CH_3 -Protonen in CH_2Cl_2 -Lösung angegeben.

Da die jeweils zwei Satellitenlinien der einzelnen Methylsignale im Spektrum gleich hoch erscheinen, ist die Zuordnung zu den Kopplungskonstanten $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ und $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ unsicher (Isotopengehalt 7.7% ^{117}Sn , 8.7% ^{119}Sn).

TABELLE 2

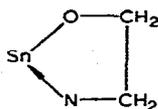
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER CH_3 -PROTONEN

	δ (ppm)	$J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ (Hz)	$J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ (Hz)
Konformer A	0.42	99	101
Konformer A'	0.54	103	105
Konformer B	0.80	112	115
Konformer B'	0.72	—	—

Das Konformere B' ist so wenig am Gleichgewicht beteiligt, dass die Satelliten nicht erkennbar sind.

Bei -10° verschmelzen zuerst die Signale der Konformere B und B' zum Signal B-B', bei $+5^\circ$ die Signale der Konformere A und A' zum Signal A-A' und bei $+55^\circ$ schliesslich die beiden Signale A-A' und B-B'. Die Verschmelzung bei $+55^\circ$ wurde allerdings in CDCl_3 -Lösung beobachtet (s. Fig. 2).

Die Umwandlungen der Konformere A in A' und B in B' entsprechen partiellen Ringinversionen, wobei jeweils ein Stannoxazolidinring (II) von einer 'envelope'-



(II)

Konformation in eine andere übergeht (s. Fig. 1). Die C_3 -Symmetrie des Konformers A geht bei dem Übergang in A' verloren.

Die Ringinversion aller drei Fünfringe führt zu einem anderen Enantiomer. Da in achiralem Medium gearbeitet wurde, konnten diese Formen nicht unterschieden

* Konformere sind die stabilsten Konformationen, wobei für Konformation die umfassendste Definition gilt: Excluding normal molecular vibrations, relative atomic motion that breaks no bonds within a molecular framework generates conformations⁹.

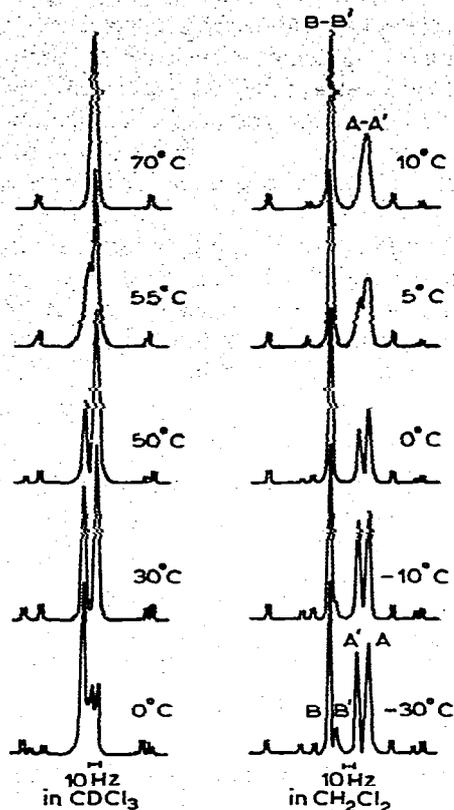


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren der Sn-CH_3 -Protonen im Sn -Methylstannatran.

werden. Die durch Näherungsgleichungen¹⁰ bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Übergangshäufigkeiten k^* gestatten die Berechnung der Aktivierungsenthalpie ΔH^* und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* . Wegen der geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen (Linienüberlappung) und der ungleichen Besetzungszahlen sind die erhaltenen Werte allerdings ungenau. Für den Übergang der Konformeren A in A' wurden $\Delta H^* = 18.3$ kcal/mol und $\Delta G^* = 14.1$ kcal/mol ermittelt. Für den Übergang der Konformeren B in B' wurde eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^* = 13.8$ kcal/mol lediglich aus der Verschmelzungsbedingung abgeschätzt. Der Übergang zwischen den Konformeren A und B (Verschmelzung der Signale A-A' und B-B') erfordert eine Aktivierungsenthalpie $\Delta H^* = 30$ kcal/mol bzw. eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^* = 18$ kcal/mol. Dieser Prozess entspricht einer Berry-Pseudorotation¹¹ vom trigonalen-bipyramidalen Konformer A in das nahezu trigonalbipyramidale Konformer B. Letzteres ist in Richtung einer tetragonalen Pyramide deformiert.

* Die Übergangshäufigkeit k^* (entspricht der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 1. Ordnung) gibt an, wievielmals eine Konformation eines Moleküls in der Sekunde in eine andere Konformation des Moleküls übergeht.

Eine alternative Turnstile-Rotation¹² ist in diesem Molekül infolge der tricyclischen Verknüpfung wenig wahrscheinlich.

Bei der Berry-Pseudorotation dürfte eine vorübergehende Lockerung der Sn←N-Bindung stattfinden.

Infolge der teilweisen Überlappung der Signale ist eine Integration nur sehr ungenau möglich.

Qualitativ kann folgende Reihenfolge abnehmender Stabilität der Konformeren aufgestellt werden: $A > B > A' > B'$. Diese Abstufung geht auch aus Betrachtungen der Molekülmodelle hervor.

EXPERIMENTELLES

Die ¹H-NMR-Spektren wurden in 10-proz. Lösung (CDCl₃ bzw. CH₂Cl₂) bei verschiedenen Temperaturen (von -50° bis +80°) mit einem Spektrometer Varian HA-100-D/15 bei 100 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden bezogen auf TMS.

Die Synthese der Stannatrane und weitere experimentelle Untersuchungen dieser Substanzklasse sind an anderer Stelle publiziert¹³.

LITERATUR

- 1 H. C. Clark, R. J. O'Brien und J. Trotter, *Proc. Chem. Soc. London*, (1963) 85.
- 2 H. C. Clark und R. J. O'Brien, *Proc. Chem. Soc. London*, (1963) 113.
- 3 H. C. Clark, R. J. O'Brien und J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2332.
- 4 H. C. Clark und R. J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 740.
- 5 N. Kasai, K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 172.
- 6 D. V. Stynes und A. L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2666.
- 7 M. L. Maddox, N. Fliteroff und A. D. Kaesz, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 50.
- 8 J. Lorberth und M. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 9 S. I. Millar, in V. Gold (Ed.), *Advan. Phys. Organ. Chem.*, Vol. 6, New York, Academic Press, 1968, S. 313.
- 10 H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 11 R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 12 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 691.
- 13 A. Tzschach und K. Pönicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.