

### 123. Monosubstitution von Octa(hydridosilasesquioxan) $H_8Si_8O_{12}$ zu $R'H_7Si_8O_{12}$ mittels Hydrosilylierung

Kurzmitteilung

von Gion Calzaferri\*, Daniel Herren und Roman Imhof

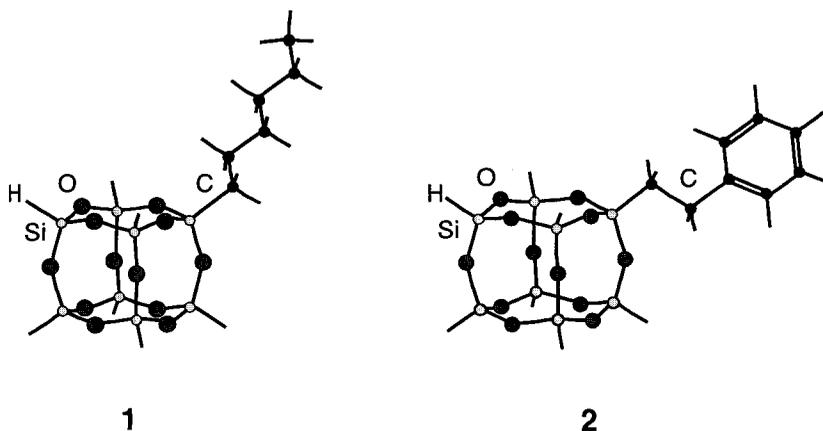
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern,  
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

(4. VI. 91)

#### Monosubstitution of Octa(hydridosilasesquioxane) $H_8Si_8O_{12}$ to $R'H_7Si_8O_{12}$ by Hydrosilylation

Hydrosilylation of hex-1-ene and of styrene by octa(hydridosilasesquioxane) catalyzed by hexachloroplatinic acid leads to the first monosubstituted octasilasesquioxane  $R'H_7Si_8O_{12}$  molecules.

Octa(silasesquioxane) vom Typ  $R_8Si_8O_{12}$  sind würfelförmig gebaute Moleküle, welche vorwiegend durch hydrolytische Polykondensation von substituierten trifunktionalen Monomeren der Form  $RSiY_3$  ( $Y = Cl, MeO, EtO$ ) hergestellt werden können [1]. Ihre Struktur macht sie attraktiv für spektroskopische [2] und kristallographische [3] Untersuchungen. Seit einiger Zeit werden sie als Photoresist-Materialien diskutiert. Sie können als Modellsubstanzen zur Simulation von Silizium-Oberflächen [4] oder als molekulare Bausteine zur Herstellung von definierten keramischen Materialien eingesetzt werden [5]. Ihre mögliche Verwendung zur Modifizierung von Zeolithen oder Elektrodenoberflächen, aber auch als stabile Brückengitter in Akzeptor/Donor A/D-Systemen der Form  $A-Si(OSi)_nOSi-D$  ( $n = 0,1,2$ ) [6] liess uns nach einem Weg suchen, der die Mono- bzw. die spätere Disubstitution mit geeigneten A/D-Molekülen erlauben würde. Nachdem



unserer Gruppe kürzlich an Octa(hydridosilasesquioxan)  $H_8Si_8O_{12}$  die vollständige Deuterierung [7] sowie die Substitution der H-Atome durch Hexyl- bzw. Cyclohexylmethyl-Gruppen [6] gelungen sind, stellt die nun durchgeführte Monosubstitution von Hex-1-en und Styrol mittels einer Hydrosilylierung, welche zu den Produkten **1** und **2** führte, einen wichtigen Schritt in der angestrebten Richtung dar.

Zur Herstellung von monosubstituierten Octa(silasesquioxanen) der Form  $R'R_7Si_8O_{12}$  scheinen drei unterschiedliche Wege geeignet zu sei: Die oben bereits erwähnte hydrolytische Polykondensation eines stöchiometrischen Gemisches der entsprechend substituierten trifunktionalen Monomere  $RSiY_3$  und  $R'SiY_3$ , die Verwendung eines nicht vollständig kondensierten heptameren Trisilanols  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  und dessen Kondensation mit  $R'SiY_3$  sowie die direkte Substitution von einem R durch R' an einem genügend reaktiven Octa(silasesquioxan)  $R_8Si_8O_{12}$ . *Feher et al.* [8] gelang durch eine Kondensation die Herstellung eines monosubstituierten Octa(silasesquioxanes)  $R'R_7Si_8O_{12}$  mit  $R =$  Cyclohexyl und  $R' = H$ . Im Unterschied dazu führt unsere Synthese zu den bis anhin nicht bekannten monosubstituierten Heptahydridocta(silasesquioxanen)  $R'H_7Si_8O_{12}$ , die eine allfällige Zweitsubstitution auf Grund ihrer reaktiven H-Atome zulassen. Ein Reaktionsmechanismus wurde kürzlich von uns vorgeschlagen [9]. Die Synthese geht von Octa(hydridosilasesquioxan)  $H_8Si_8O_{12}$  aus, welches seit kurzem, dank einer Arbeit von *Agaskar et al.* [10], in guten Ausbeuten hergestellt werden kann. Eine  $H_2PtCl_6$ -katalysierte Hydrosilylierung führt zu den Reaktionsprodukten **1** und **2**, welche mit Hilfe der Grössenausschluss-Chromatographie [11] in präparativen Mengen isoliert werden können. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster, insbesondere zwei im Verhältnis 4:3 stehende, sehr nahe beieinander liegende Si-Protonen *Singulets*. Das Signal, das 4 Protonen entspricht, unterscheidet sich in seiner Resonanzlage nicht vom  $H_8Si_8O_{12}$ , das 3 Protonen entsprechende Signal wird bei etwas höherem Feld beobachtet.

**Experimentelles.** – *Hexylheptahydridocta(silasesquioxan) (1)*. Octa(hydridosilasesquioxan) (100 mg, 0,24 mmol) [8] wurde in einem 25-ml-Rundkolben in 15 ml Cyclohexan gelöst, mit 30  $\mu$ l (0,25 mmol) Hex-1-en und 10  $\mu$ l 0,01M  $H_2PtCl_6$ -Lsg. in i-PrOH versetzt und 5 h unter  $N_2$  und Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lsgm. blieb ein weisser Feststoff zurück, welcher in wenig Hexan-Fraktion (*Romil Chemicals*) aufgeschlämmt und auf einer 600  $\times$  25 mm *PolymerLab* (50 Å Porengrösse, 10  $\mu$ m Partikelgrösse) Grössenausschluss-Chromatographiesäule aufgetrennt wurde. Ausbeute: 25 mg (0,05 mmol), 20%.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,71 (t, 2 H); 0,89 (t, 3 H); 1,20–1,48 (m, 8 H); 4,22 (s, 3 H); 4,24 (s, 4 H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 11,4 ( $CH_2$ ); 14,1 ( $CH_3$ ); 22,2 ( $CH_2$ ); 22,5 ( $CH_2$ ); 31,4 ( $CH_2$ ); 32,2 ( $CH_2$ ). MS (70 eV): 508 ( $M^+$ ), 423 ( $[M-C_6H_{13}]^+$ ).

*Ethylbenzylheptahydridocta(silasesquioxan) (2)*. Octa(hydridosilasesquioxan) (100 mg, 0,24 mmol) [8] wurden in einem 25-ml-Rundkolben in 15 ml Cyclohexan gelöst, mit 30  $\mu$ l (0,26 mmol) Styrol und 10  $\mu$ l 0,01M  $H_2PtCl_6$ -Lsg. in i-PrOH versetzt und 5 h unter  $N_2$  und Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lsgm. blieb eine viskose Flüssigkeit zurück, welche in wenig Hexan-Fraktion (*Romil Chemicals*) gelöst und ebenfalls auf einer 600  $\times$  25 mm *PolymerLab* (50 Å Porengrösse, 10  $\mu$ m Partikelgrösse) Grössenausschluss-Chromatographiesäule aufgetrennt wurde. Ausbeute: 19 mg (0,035 mmol), 15%.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,09 (t, 2 H); 2,77 (t, 2 H); 4,19 (s, 3 H); 4,24 (s, 4 H); 7,25 (m, 5 H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 13,5 ( $CH_2$ ); 28,5 ( $CH_2$ ); 126,0, 128,0, 128,5 (arom. C). MS (70 eV): 528 ( $M^+$ ), 423 ( $[M-C_6H_5]^+$ ).

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung*, Projekt Nr. 20-28528.90, und dem *Schweizerischen Bundesamt für Energiewirtschaft*, BEW-EPA 217.307, für finanzielle Unterstützung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. G. Voronkov, V. I. Larent'yev, *Topics Curr. Chem.* **1982**, 102, 199.
- [2] P. Bornhauser, G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, 46, 1045.
- [3] T. P. E. auf der Heyde, H. B. Bürgi, H. Bürgy, K. W. Törnroos, *Chimia* **1991**, 45, 38.
- [4] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741.
- [5] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8262.
- [6] D. Herren, H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 24.
- [7] H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 698.
- [8] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, 9, 2638.
- [9] G. Calzaferri, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 917.
- [10] P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2707.
- [11] H. Bürgy, G. Calzaferri, *J. Chromatogr.* **1990**, 507, 481.