

Funktionalisierte Octa-(propylsilsesquioxane)(3- XC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$ Modellverbindungen für oberflächenmodifizierte Kieselgele

Uwe Dittmar, Benedikt J. Hendan, Ulrich Flörke, Heinrich C. Marsmann *

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule Paderborn, Anorg. und Analyt. Chemie, Warburger Str. 100,
D-33098 Paderborn, Deutschland

Eingegangen den 16. Mai 1994, in revidierter Form den 8. Juli 1994

Abstract

Functionalized octa-(propylsilsesquioxanes) [(3- XC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$] have been prepared by the following methods: (a) Hydrolysis of corresponding functionalized propyltrialkoxysilanes with $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{SH}$. (b) Hydrosilylation of allyl compounds of octa-(hydridosilsesquioxanes) [$\text{H}_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$] with $\text{X} = -p-(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OC}_4\text{H}_9, -\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3, -\text{CN}, -\text{OSi}(\text{CH}_3)_3, -\text{C}_6\text{F}_5, -\text{OC}_6\text{H}_5, -\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5, -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. (c) Nucleophilic substitution of the chlorine atoms of octa-[(3-chloropropyl)-silsesquioxane] [(3- ClC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$] with $\text{X} = -\text{I}, -\text{SCN}, -\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, -\text{SCH}_3$. ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P NMR, IR, UV/vis und melting point data are reported. The single crystal X-ray structure of (3- IC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$ is given.

Zusammenfassung

Funktionalisierte Octa-(propylsilsesquioxane) [(3- XC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$] wurden durch folgende Reaktionen dargestellt: (a) Hydrolyse entsprechender funktionalisierter Propyltrialkoxysilane: $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{SH}$. (b) Hydrosilylierung von Allylverbindungen an Octa-(hydridosilsesquioxan) [$\text{H}_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$]: $\text{X} = -p-(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OC}_4\text{H}_9, -\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CCH}_3, -\text{CN}, -\text{OSi}(\text{CH}_3)_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OC}_6\text{H}_5, -\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5, -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. (c) Nucleophile Substitution der Chloratome des Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxans] [(3- XC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$]: $\text{X} = -\text{I}, -\text{SCN}, -\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, -\text{SCH}_3$. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{31}P -NMR, IR- und UV/Vis-spektroskopischen Daten, sowie die Schmelzpunkte werden angegeben. Für (3- IC_3H_6) $_8(\text{Si}_8\text{O}_{12})$ wird die Einkristall-Röntgenstruktur mitgeteilt.

Keywords: Octasilsesquioxanes; X-ray structure; Silicon; Cage compounds; Hydrolysis; Hydrosilylation

1. Einleitung

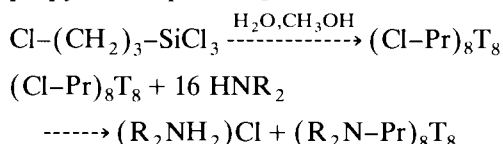
Kieselgele und Polysiloxane, die als Träger für funktionelle Gruppen dienen, wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht [1,2]. Hierbei steht vor allen Dingen die Darstellung von Produkten mit funktionalisierten Propylgruppen 3- $\text{X}-\text{Pr}^1$ ($-\text{X}$ ist z.B.: $-\text{Cl}$ [4], $-\text{NR}_2$ [5], $-\text{PPh}_2$ [6], $-\text{SH}$ [7], $-\text{Aromat}$ [8], usw.) im Vordergrund. Solche immobilisierten Systeme werden

unter anderem als Ionenaustauscher [9,10] und in der heterogenen Übergangsmetallkatalyse [11,12] eingesetzt.

Käfigartige Siloxane ($\text{RSiO}_{1.5}$) $_n$ mit polyedrischer Gerüststruktur, die auch als Silsesquioxane bezeichnet werden [13,14], können als definierte oligomere Modellverbindungen für diese oberflächenmodifizierten Kieselgele bzw. Polysiloxane dienen. Während Silsesquioxane mit Alkyl- [15], Aryl- [16], Hydrido- [17,18] und Trimethylsiloxygruppen [19–22] schon länger bekannt sind, wurden funktionalisierte Octa-(propylsilsesquioxane) ($\text{X}-\text{Pr}$) $_8\text{T}_8$ erstmals 1990 von

* Corresponding author.

Weidner et al. synthetisiert [23]. So konnte das Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxane] durch Hydrolyse von (3-Chlorpropyl)-trichlorsilan und einige Octa-[(3-dialkylaminopropyl)-silsesquioxan] durch nucleophile Substitution der Chloratome des Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxans] erhalten werden:

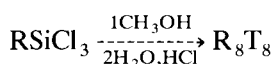


Im folgenden wird die Synthese von funktionalisierten Octa-(propylsilsesquioxanen) $(\text{X-Pr})_8\text{T}_8$ beschrieben, die als lösliche oligomere Modellverbindungen für oberflächenmodifizierte Kieselgele bzw. Polysiloxane dienen sollen.

Drei grundsätzliche Methoden wurden zu ihrer Darstellung herangezogen:

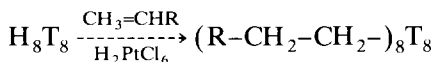
1.1. Hydrolyse von Organotrighlorsilanen oder -trialkoxysilanen

Von den bislang publizierten Synthesevorschriften [24–30], die auf diesem Hydrolyseverfahren beruhen, erwies sich die von Olsson et al. 1958 entwickelte Methode, bei der die Hydrolyse von Alkyl- und Aryl-trichlorsilanen in Methanol unter HCl-Katalyse durchgeführt wird, als besonders günstig [15,16,31]. Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Methanol fallen ausschließlich Octa-(silsesquioxane) in mikrokristalliner Form an.



1.2. Hydrosilylierung von Octa-(hydridosilsesquioxanen)

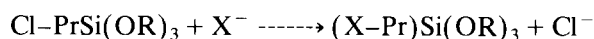
Calzaferri et al. berichteten 1991 über die Darstellung von Organylsilsesquioxanen durch Hydrosilylierung von Hydridosilsesquioxanen mit Alkenen [32,33]:



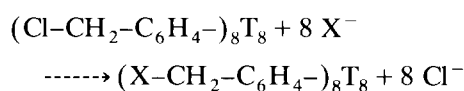
1.3. Nucleophile Substitution von Chloratomen des Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxans]

Zahlreiche organofunktionelle Trialkoxysilane $(\text{X-Pr})\text{Si}(\text{OR})_3$ werden durch nucleophile Substitution der

Chloratome in (3-Chlorpropyl)-trialkoxysilanen dargestellt [2,4]:



Dieser Reaktionstyp konnte in der vorliegenden Arbeit auf die Synthese von funktionalisierten Octa-(propylsilsesquioxanen) $(\text{X-Pr})_8\text{T}_8$ übertragen werden. Fehler und Budzichowsky führten erstmals 1989 eine ähnliche Reaktion mit einem Silsesquioxan durch, bei der sie die Chloratome in Octa-[(p-chlorbenzyl)-silsesquioxan] ersetzten [34].



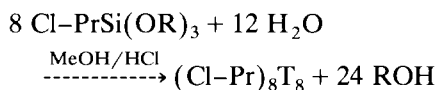
X = I, OH, NO₃, Ac

2. Ergebnisse

2.1. Hydrolyse von Propyltrialkoxysilanen $(\text{X-Pr})\text{Si}(\text{OR})_3$

Die Darstellung funktionalisierter Octa-(propylsilsesquioxane) durch Hydrolyse von Propyltrialkoxysilanen $(\text{X-Pr})\text{Si}(\text{OR})_3$ gelang nur dort, wo das entstandene Silsesquioxan in dem verwendeten Lösungsmittel (Methanol) unlöslich war. Bei löslichen Produkten wurden nach der Aufarbeitung nur polymere Feststoffe erhalten (z.B. bei der Hydrolyse von 3-Cyanopropyl- oder 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan), so daß diese Substanzen durch andere Methoden synthetisiert werden mußten.

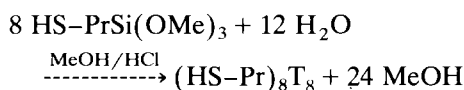
Das Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] $(\text{Cl-Pr})_8\text{T}_8$ ließ sich durch HCl-katalysierte Hydrolyse von (3-Chlorpropyl)-trimethoxysilan bzw. -triethoxysilan analog der Methode von Weidner et al. [23] in guten Ausbeuten darstellen:



mit R = Me, Et

Das Produkt fiel in Form eines farblosen Niederschlags an, welcher keiner weiteren Reinigung mehr bedurfte.

Als weiteres Silsesquioxan wurde Octa-[(3-mercaptopropyl)-silsesquioxan] $(\text{HS-Pr})_8\text{T}_8$ durch HCl-katalysierte Hydrolyse von (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan in akzeptablen Ausbeuten synthetisiert:



Die gewünschte Verbindung konnte aus dem öligen Rohprodukt, welches mit polymeren Bestandteilen verunreinigt war, durch Ausfällen aus einer Lösung des Öles in Aceton bei -15°C in reiner, kristalliner Form

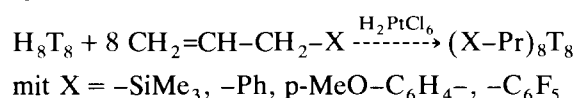
¹ Allyl = C₃H₅, Et = C₂H₅, Me = CH₃, Ph = C₆H₅, Pr = C₃H₆, T₈ = Si₈O₁₂ [3], COD = 1,5-Cyclooctadien, Ac = $-\text{OCC}(\text{H})\text{CH}_3$, Glyc = $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$

gewonnen werden. Die Verbindung ist in der Lage, Metallionen zu komplexieren [35,36].

2.2. Hydrosilylierung von Octa-(hydridosilsesquioxan) H_8T_8 mit funktionalisierten Allylverbindungen

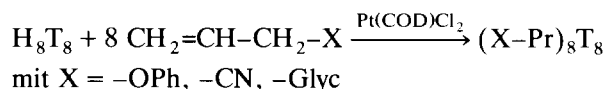
Die Synthese funktionalisierter Octa-(propylsilsesquioxane) $(X-Pr)_8T_8$ verläuft analog der Darstellung von Alkylsilsesquioxanen durch die Hydrosilylierung von Allylverbindungen [32,33], insofern die funktionellen Gruppen nicht durch die Hydrosilylierungsreaktion verändert werden [37].

Beim Einsatz von Allylverbindungen Allyl-X mit nur schwach elektronenziehenden Gruppen X verliefen die Reaktionen ohne Bildung von Nebenprodukten.



Bei der Verwendung von Allylethern, -estern und -cyanid ergab sich aus der großen Isomerisierungstendenz dieser Verbindungen eine Möglichkeit für Nebenreaktionen. Hierbei lagerten sich die Allylverbindungen teilweise in die Vinylverbindungen um. Zudem erfolgte bei der Hydrosilylierung nicht nur α -Addition an das endständige C-Atom, sondern auch β -Addition an die CH-Gruppe. Die Isomerisierungs-

tendenzen und die Bildung von Nebenprodukten bei Hydrosilylierungsreaktionen von Allylverbindungen mit Silanen wurden bereits früher beschrieben [38,39]. Solche Nebenreaktionen ließen sich durch den Einsatz einer sehr geringen Katalysatormenge und eines großen Überschusses Allylverbindungen unterdrücken, so daß bei einigen Substanzen über 95% α -Addition erreicht werden konnte.



Der Einsatz von Allylacetat, -butylether, -phenylsulfon und Allyloxytrimethylsilan ergab nur ölige Produkte, in denen der Anteil des β -Hydrosilylierung ca. 5–10% betrug.

2.3. Nucleophile Substitution der Chloratome des Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] $(Cl-Pr)_8T_8$

Als Ausgangsprodukt diente das Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] $(Cl-Pr)_8T_8$, bei dem durch nucleophile Substitution der Chloratome andere funktionelle Gruppen X eingeführt wurden.

Octa-[(3-iodpropyl)-silsesquioxan] $(I-Pr)_8T_8$ wurde unter Anwendung der Finkelstein-Reaktion [40] dargestellt:

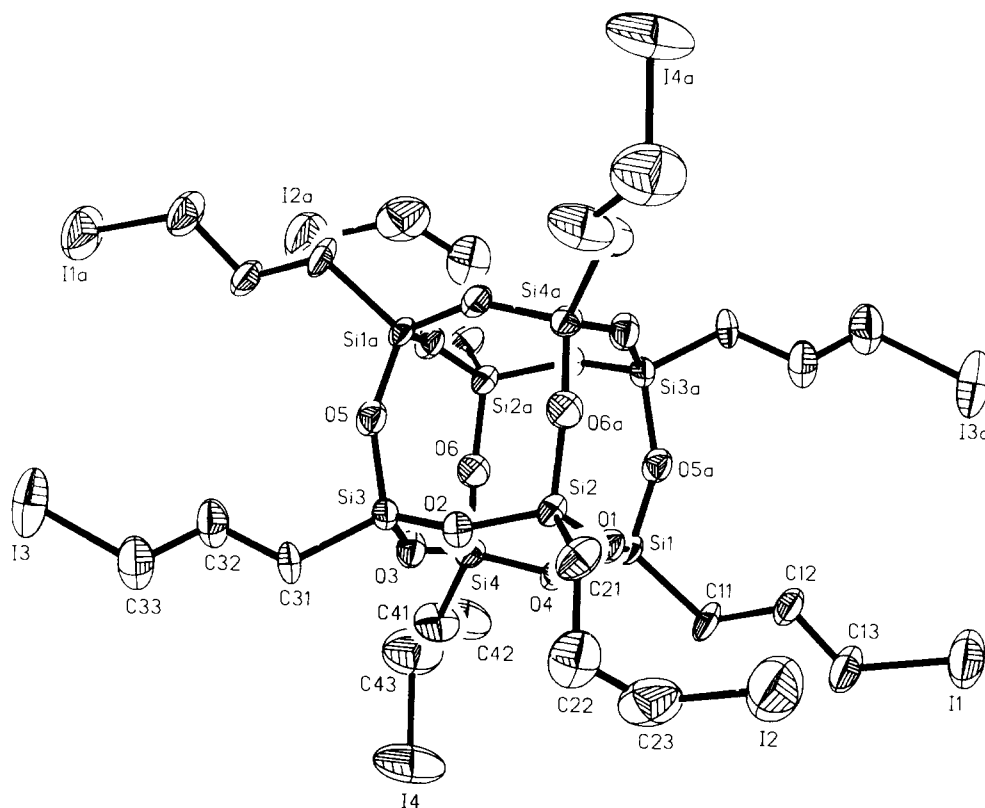
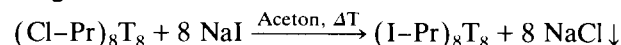


Abb. 1. Röntgenstruktur von $(I-Pr)_8T_8$.

Obwohl das Iodidion ein schwaches Nucleophil ist, verlief die Reaktion praktisch quantitativ, da das entstandene Natriumchlorid in Aceton unlöslich war und somit das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben wurde. Bei dem $(\text{I-Pr})_8\text{T}_8$ handelte es sich um einen leicht gelblichen Feststoff. Die Molekülstruktur (Abb. 1) wurde durch eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse gesichert, nachdem Einkristalle durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung dieser Verbindung in Dichlormethan gezüchtet werden konnten. Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 1 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 2.

Wie zu erkennen ist, bildet das Siloxangerüst von $(\text{I-Pr})_8\text{T}_8$ einen würfelförmigen Käfig, um den die Iodpropylgruppen angeordnet sind. Die Si–O-Abstände und die Bindungswinkel haben ähnliche Werte wie die von anderen Octasilsesquioxanen [41–49]. Während an den Si-Atomen nahezu ein Tetraederwinkel vorherrscht, sind die Si–O–Si-Bindungswinkel stark aufgeweitet ($147\text{--}151^\circ$), wie dies in allen Siloxanen der Fall ist. Das Siloxangerüst weist eine leichte Verzerrung auf, die mit Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Festkörper zu erklären ist. Die Iodpropylgruppe 4 ist durch Iodabspaltung bei der

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
I(1)	6591(2)	3912(1)	17142(1)	79(1)
I(2)	10991(2)	3239(1)	14818(1)	102(1)
I(3)	7444(1)	–193(1)	3912(1)	72(1)
I(4)	2250(2)	5533(1)	9142(2)	106(1)
Si(1)	5188(3)	1854(2)	11996(2)	24(1)
Si(2)	7902(3)	772(2)	11090(3)	26(1)
Si(3)	6690(3)	681(3)	8659(3)	29(1)
Si(4)	3987(4)	1770(2)	9568(3)	30(1)
O(1)	6825(7)	1540(4)	11852(6)	31(2)
O(2)	7753(7)	912(6)	9864(6)	34(2)
O(3)	5366(8)	1428(6)	8910(6)	38(2)
O(4)	4550(7)	2198(5)	10947(6)	31(2)
O(5)	5931(7)	–712(6)	8037(6)	34(2)
O(6)	2662(8)	603(6)	9140(6)	39(2)
C(11)	5309(11)	3107(8)	13360(8)	34(2)
C(12)	5857(11)	2924(8)	14483(8)	38(2)
C(13)	5897(12)	4003(9)	15529(9)	51(2)
C(21)	9886(11)	1258(8)	11820(9)	42(2)
C(22)	10593(12)	2581(10)	12167(10)	61(2)
C(23)	10091(13)	3413(11)	13232(11)	76(2)
C(31)	7847(11)	1110(9)	7708(8)	37(2)
C(32)	7239(11)	457(10)	6425(8)	47(2)
C(33)	8252(12)	800(10)	5711(9)	62(2)
C(41)	3333(11)	2945(8)	9213(10)	56(2)
C(42)	1921(13)	3151(10)	9404(11)	85(2)
C(43)	1146(13)	3746(11)	8617(12)	102(2)

Äquivalente Isotrope U 's definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

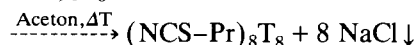
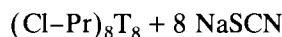
Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$)

Si(1)–O(1)	1.610(5)	Si(3)–O(2)	1.617(7)
Si(1)–O(4)	1.611(6)	Si(3)–O(3)	1.617(6)
Si(1)–O(5)	1.604(5)	Si(3)–O(5)	1.621(5)
Si(1)–C(11)	1.832(9)	Si(3)–C(31)	1.849(8)
Si(2)–O(1)	1.617(6)	Si(4)–O(3)	1.607(6)
Si(2)–O(2)	1.614(7)	Si(4)–O(4)	1.622(7)
Si(2)–O(6)	1.616(5)	Si(4)–O(6)	1.619(5)
Si(2)–C(21)	1.842(8)	Si(4)–C(41)	1.833(7)
O(1)–Si(1)–O(4)	109.7(3)	Si(1)–O(1)–Si(2)	150.1(4)
O(1)–Si(1)–O(5)	108.6(2)	Si(2)–O(2)–Si(3)	147.7(3)
O(1)–Si(1)–C(11)	110.3(4)	Si(3)–O(3)–Si(4)	149.8(4)
O(4)–Si(1)–O(5)	109.0(3)	Si(1)–O(4)–Si(4)	147.3(3)
O(4)–Si(1)–C(11)	108.8(3)	Si(1)–O(5)–Si(3)	150.6(4)
O(5)–Si(1)–C(11)	110.4(4)	Si(2)–O(6)–Si(4)	150.6(4)

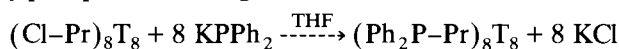
Röntgenaufnahme teilweise geschädigt, was zu großen anisotropen Thermalparametern der C-Atome ($\text{C}_{42}\text{--}\text{C}_{44}$) dieser Gruppe mit abweichenden C–C-Bindungsabständen führt.

Die Synthese von Octa-[(3-thiocyanatopropyl)silsesquioxan] $(\text{NCS-Pr})_8\text{T}_8$ erfolgte analog der Darstellung von $(\text{I-Pr})_8\text{T}_8$.



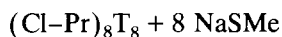
Diese Reaktion verlief wegen der schwachen nucleophilen Eigenschaften des Thiocyanations sehr langsam und mußte zur vollständigen Substitution aller Chloratome mehrmals durchgeführt werden, bis die gewünschte Verbindung als farbloser Feststoff anfiel.

Als weiteres käfigartiges Siloxan wurde Octa-[[3-(diphenylphosphino)propyl]silsesquioxan} $(\text{Ph}_2\text{P-Pr})_8\text{T}_8$ durch Umsetzung von $(\text{Cl-Pr})_8\text{T}_8$ mit Kalium-diphenylphosphid in THF gewonnen:



Das gewünschte Produkt wurde in Form eines zähen Harzes erhalten, welches bei tieferen Temperaturen zu einer glasartigen Masse erstarrte. Die Verbindung ist aufgrund seiner Ph_2P -Gruppen fähig zur Komplexbildung von Übergangsmetallen [35,36].

Die Synthese von Octa-[[3-(methylmercapto)propyl]silsesquioxan} $(\text{MeS-Pr})_8\text{T}_8$ gelang ebenfalls durch Substitution der Chloratome am $(\text{Cl-Pr})_8\text{T}_8$. Hierbei wurde Natriumthiomethylat als nucleophiles Reagenz eingesetzt. Da das NaSMe im verwendeten Lösungsmittel (Toluol) unlöslich war, wurde 18-Krone-6 als Phasentransfer-Katalysator eingesetzt [50,51].



Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt, wobei die gewünschte Verbindung als farb-

loser, wachsartiger Feststoff anfiel. (MeS-Pr)₈T₈ wirkt ebenfalls komplexierend [35].

2.4. ²⁹Si-NMR-Daten der funktionalisierten Propylsilsesquioxane (X-Pr)₈T₈

Die chemischen Verschiebungen für die funktionalisierten Propylsilsesquioxane liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der Alkylsilsesquioxane [35]. Neben dem ²⁹Si-Werten für die chemische Verschiebung wurden auch die ²J_{Si-H} und die ³J_{Si-H}-Kopplungskonstanten für die einzelnen Substanzen bestimmt (Tabelle 3).

Wie aus den ²⁹Si-NMR-Daten der funktionalisierten Octa-(propylsilsesquioxane) (X-Pr)₈T₈ sichtbar wird, erfahren die Siliciumatome mit zunehmender Elektronegativität der Gruppe X eine geringe Tieffeldverschiebung. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon bei ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von substituierten Aryltriethoxysilanen erhalten [52].

Die ²J_{Si-H}-Kopplungskonstanten der Octa-(propylsilsesquioxane) (X-Pr)₈T₈ ändern sich bei unterschiedlichen funktionellen Gruppen X kaum, während die ³J_{Si-H}-Werte sich wesentlich stärker unterscheiden. Hier spielen die Größe und die Elektronegativität der gebundenen Gruppe X eine Rolle.

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die folgenden Chemikalien wurden aus dem Fachhandel bezogen: ABCR: (3-Chlorpropyl)-triethoxysilan, (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan; Aldrich: Allylacetat, Allylbenzol, Allylglycidylether, Allylmethylsulfid, Allyloxytrimethylsilan, Allylpentafluorbenzol, Al-

lylphenylether, Allylphenylsulfon, Allyltrimethylsilan, Kalium-diphenylphosphid 0.5 mol l⁻¹ in THF; Degussa: Hexachloroplatin(IV)-säure Hydrat, Platin(II)-1c,5c-cyclooctadien-chlorid; EGA-Chemie: 4-Allylanisol; Fluka: Allylbutylether, (3-Chlorpropyl)-trimethoxysilan, 18-Krone-6, Natriumacetat, Natriummethanthiolat; Merck AG: Allylcyanid, Kieselgel 60, Natriumthiocyanat; Riedel-de Haën; Aktivkohle, Natriumiodid, Natriumsulfat Salzsäure 37%, Seesand. Lösungsmittel; Aceton, Benzol, bidestilliertes Wasser, Dichlormethan, Ethanol, *n*-Hexan, Methanol, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol.

Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung durch übliche Methoden unter Argon gereinigt, getrocknet und aufbewahrt.

Für die NMR-Spektroskopie wurden folgende deuterierte Lösungsmittel der Firma Merck AG mit einem Deuterierungsgrad von mindestens 99.5% verwendet: Benzol-d₆, Chloroform-d₁, Dichlormethan-d₂.

3.2. Geräteparameter

3.2.1. Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren der synthetisierten Verbindungen wurden mit einem Spektrometer AMX 300 der Firma Bruker unter Anwendung der Fourier-Transformationstechnik aufgenommen. Als interne Locksubstanz diente, wenn nicht anders angegeben, bei den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Messungen deuteriertes Benzol (C₆D₆) und bei den ³¹P-NMR-Messungen deuteriertes Chloroform (CDCl₃). Die chemischen Verschiebungen wurden bei den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Messungen auf Tetramethylsilan (δ = 0) und bei den ³¹P-NMR-Messungen auf 85%ige Phosphorsäure (δ = 0) bezogen. Hierbei erhielten Verschiebungen nach höheren Feld ein negatives Vorzeichen.

Tabelle 3

²⁹Si-NMR-Daten, ²J_{Si-H} und ³J_{Si-H}-Kopplungskonstanten der T-Gruppen der funktionalisierten Propylsilsesquioxane (X-Pr)₈T₈(C₆D₆)

Verbindung	δ [ppm]	² J _{Si-H} (s ^a) [Hz]	³ J _{Si-H} (s ^a) [Hz]
(Cl-Pr) ₈ T ₈	-67.11 ^b	10.62 ^b (0.03)	5.28 ^b (0.02)
(HS-Pr) ₈ T ₈	-66.16	10.45 (0.01)	5.43 (0.10)
(p-MeOC ₆ H ₄ -Pr) ₈ T ₈	-65.76	10.28 (0.06)	5.33 (0.01)
(Ph-Pr) ₈ T ₈	-65.96	10.36 (0.01)	5.33 (0.03)
(NC-Pr) ₈ T ₈	-67.76 ^b	10.55 ^c (0.20)	5.35 ^c (0.04)
(Glyc-Pr) ₈ T ₈	-65.81	10.41 (0.02)	5.64 (0.01)
(C ₆ F ₅ -Pr) ₈ T ₈	-66.21	10.46 (0.06)	4.89 (0.10)
(PhO-Pr) ₈ T ₈	-65.85	10.41 (0.01)	6.06 (0.09)
(Me ₃ Si-Pr) ₈ T ₈	-66.37	10.12 (0.06)	5.81 (0.07)
	0.81 (Me ₃ Si-Gruppe)		
(I-Pr) ₈ T ₈	-67.93 ^b	10.53 ^b (0.07)	5.16 ^b (0.07)
(NCS-Pr) ₈ T ₈	-66.62	10.52 (0.02)	4.58 (0.03)
(Ph ₂ P-Pr) ₈ T ₈	-66.41	9.95 (0.09)	6.06 (0.03)
(MeS-Pr) ₈ T ₈	-66.25	10.33 (0.05)	5.44 (0.01)
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₈ T ₈	-66.16	10.25 (0.04)	6.33 (0.03)

^a Standardabweichung; ^b In CDCl₃; ^c In CD₂Cl₂.

3.2.2. IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Nicolet FT-IR 510 P verwendet. Sämtliche Verbindungen wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Die Auswertung und Bearbeitung der Spektren erfolgte auf einem PC mit Hilfe der Nicolet-Software PCIR.

3.2.3. UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektrometer LAMBDA 15 der Firma Perkin Elmer mit PC-Steuerung unter Verwendung der Software PECSS aufgenommen. Es wurden Quarzküvetten mit der Schichtdicke von 0.5 cm und 1 cm verwendet. Verwendete Lösungsmittel waren Methanol (Merck LiChrosolv®), *n*-Pentan (Aldrich HPLC grade) und Dichlormethan (Merck Uvasol®).

3.2.4. Massenspektroskopie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten auf zwei unterschiedlichen Geräten.

(a) Fison Massenspektrometer MD 800 mit GC-Kopplung und PC-Auswertung. Ionisierungsenergie: 70 eV; Säule des GC: SE 54; Länge 10 m; Durchmesser 0.25 mm; Trägergas: Helium; Druck: 10 kPa; Split: ohne; Temperaturprogramm: 110–280°C mit 8°C min⁻¹; Lösungsmittel: CH₂Cl₂; Injektionsvolumen: 0.5 µl.

(b) Varian Massenspektrometer MAT 311 A mit PC-Auswertung. Einlaß: direkt; Quelltemperatur: 200°C; Ionisierungsenergie: 70 eV.

3.2.5. DSC-Untersuchungen

Die DSC-Messungen zur Schmelzpunkts- und Schmelzenthalpiebestimmung wurden an einer Perkin-Elmer DSC-2 durchgeführt.

Heizrate: 10 K min⁻¹; Empfindlichkeit: 1 mcal s⁻¹; Einwaagen: ca. 4–5 mg; Auswertung: Rechnergestützte Auswertung auf einem Atari Mega ST mit DSC-Auswertprogramm.

3.3. Allgemeine Versuchsbedingungen

Reaktionen, bei denen luftsaauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen oder Zwischenstufen auftraten, wurden in inertisierten, geschlossenen Systemen mit Druckausgleich unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Inertisierung erfolgte durch Ausheizen im Vakuum mit anschließender Belüftung mit trockenem Argon.

Die Reinigung der Produkte gelang durch Sublimation, Umkristallisation oder mittels chromatographischer Verfahren. Bei Trennungen mittels Flash-Chromatographie [53] wurden 20 cm lange Säulen mit einem Durchmesser von 6 cm eingesetzt, die mit Kieselgel 60 gefüllt waren. Reaktionsansätze, bei denen unlösliche Nebenprodukte anfielen, wurden über eine 12 cm lange

und 3.5 cm breite Säule filtriert, die mit einer 5 cm hohen Schicht aus Kieselgel 60 und einer 5 cm hohen Schicht aus Aktivkohle mit einem 1 cm breitem Zwischenraum aus Seesand gefüllt war.

3.4. Darstellung der funktionalisierten Octa-(propylsilsesquioxane)

3.4.1. Hydrolyse von Propyltrialkoxysilanen (X-Pr)-Si(OR)₃

3.4.1.1. Darstellung von Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan](Cl-Pr)₈T₈. Zu 1800 ml Methanol wurden 79.5 g (0.4 mol) (3-Chlorpropyl)-trimethoxysilan und 60 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Dieses Gemisch wurde 5 Wochen lang gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete, der abfiltriert und mit Methanol säurefrei gewaschen wurde. Nach Vakuumtrocknung wurden 14.3 g Produkt erhalten (Ausbeute 27.6%). Diese Reaktion konnte analog mit (3-Chlorpropyl)-triethoxysilan durchgeführt werden. Die Ausbeute betrug in diesem Fall 13 g (25.1%). Die Verbindung konnte in Methanol umkristallisiert oder durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von (Cl-Pr)₈T₈ in CH₂Cl₂ gereinigt werden.

Analytische Daten

Schmp. = 104,3°C, $\Delta H_{\text{Schm}} = 17,6 \text{ J g}^{-1}$, $m/z = 959$ (M⁺ - C₃H₆Cl), ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.08 (CH₂, 26.01 (CH₂), 46.87 (CH₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.802 (t, 16H, CH₂Si), 1.876 (qui, 16H, CH₂), 3.542 (t, 16H, CH₂Cl). IR [cm⁻¹]: ν (C-H) 2955w, 2940w, 2876w; δ (C-H) 1410w, 1273w; ν (Si-O) 1115vs; δ (O-Si-O) 536w, ν (Si-O) 478m, UV/VIS (CH₃OH): $\lambda = 202 \text{ nm}$.

3.4.1.2. Darstellung von Octa-[(3-mercaptopropyl)-silsesquioxan] (HS-Pr)₈T₈. Zu 1800 ml Methanol wurden 78.5 g (0.4 mol) (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan und 60 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Dieses Gemisch wurde 5 Wochen lang gerührt, wobei sich ein farbloses, viskoses Öl abschied. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und das Öl mehrmals mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde der verbliebene Rückstand mit 50 ml Aceton in der Wärme gelöst. Diese Lösung wurde 3 d bei -15°C aufbewahrt, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Aceton gewaschen. Das so erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 8.6 g (16.9%).

Analytische Daten

Schmp. = 164,6°C, $\Delta H_{\text{Schm}} = 11,3 \text{ J g}^{-1}$, $m/z = 985$ (M⁺ - SH). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 11.12 (CH₂), 27.31 (CH₂), 27.91 (CH₂). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.807 (t, 16H, CH₂Si), 1.165 (t, 8H, SH), 1.710 (qui, 16H, CH₂), 2.280 (qua, 16H, CH₂S). IR [cm⁻¹]: ν (C-H) 2955w, 2930m,

Tabelle 4
Eingesetzte Mengen und Ausbeuten der Hydrosilylierungsreaktionen

Eingesetzte Allylverbindung	Produkt	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
Allylacetat	^a	2.7	
Allylanisol	(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ -Pr) ₈ T ₈	11.0	96.7
Allylbenzol	(Ph-Pr) ₈ T ₈	9.0	93.0
Allylbutylether	^a	6.6	
Allylcyanid ^b	(NC-Pr) ₈ T ₈ ^c	6.3	92.8
Allylglycidylether	(Glyc-Pr) ₈ T ₈ ^c	2.3	24.3
Allylmethylsulfid	^d	5.9	
Allyloxytrimethylsilan	^a	10.0	
Allylpentafluorbenzol	(C ₆ F ₅ -Pr) ₈ T ₈	2.4 ^e	97.6
Allylphenylether	(PhO-Pr) ₈ T ₈ ^c	2.8	79.4
Allylphenylsulfon	^a	3.1 ^f	
Allyltrimethylsilan	(Me ₃ Si-Pr) ₈ T ₈	8.8	93.1

^a Es erfolgte nicht nur α -Addition sondern auch β -Hydrosilylierung (mehr als 5% aller Gruppen, Ausbeuten und analytische Daten werden nicht angegeben).

^b Es wurde kein Lösungsmittel eingesetzt.

^c Es erfolgte nicht nur α -Addition sondern auch β -Hydrosilylierung (weniger als 5% aller Gruppen, Ausbeuten und analytische Daten werden angegeben).

^d Es erfolgte kein vollständiger Umsatz.

^e Hier wurden 0.5 g H₈T₈ und 5 g Allylpentafluorbenzol eingesetzt.

^f Hier wurden 1 g H₈T₈ und 5 g Allylphenylsulfon eingesetzt.

2890w, 2863w; ν (S-H) 2553w; δ (C-H) 1265m; ν (Si-O) 1115vs; δ (O-Si-O) 536w; ν (Si-O) 475m. UV/VIS (CH₂Cl₂): λ = 229 nm.

3.4.2. Hydrosilylierung von Octa-(hydridosilsesquioxan) (H₈T₈) mit funktionalisierten Allylverbindungen

3 g (7.06 mmol) H₈T₈ wurden unter Argon in 50 ml Toluol gelöst, mit 0.2 mol der gewünschten Allylverbindungen und mit 0.1 ml einer Lösung von H₂PtCl₆ in *i*-C₃H₇OH (0.1 mol/l) oder von Pt(COD)Cl₂ in CH₂Cl₂ (0.1 mol l⁻¹) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 3 d bei 70°C gerührt, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel und die überschüssige Allylverbindung am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde zur Abtrennung der feinen, platinhaltigen Niederschläge in Benzol oder CH₂Cl₂ gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der erhaltene farblose bis leicht gelbliche Feststoff im Vakuum getrocknet. Die eingesetzten Allylverbindungen, die Produkte und deren Ausbeuten befinden sich in Tabelle 4.

Analytische Daten

(*p*-MeOC₆H₄-Pr)₈T₈: Schmp. = 123,2°C, ΔH_{Schm} = 33,1 J g⁻¹. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 12.10 (CH₂), 25.57 (CH₂), 38.25 (CH₂), 54.72 (CH₃), 114.18 (CH), 129.64 (CH), 134.23 (C), 158.44 (C). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.856 (t, 16H, CH₂Si), 1.890 (qui, 16H, CH₂), 2.560 (t, 16H, CH₂), 3.365 (s, 24H, CH₃), 6.740 (d, 16H, CH), 6.960 (d, 16H, CH). IR [cm⁻¹]: ν (C-H, aromatisch) 3037w; ν (C-H, aliphatisch) 2930m, 2860w, 2838w; ν (C=C)

1612m, 1514s; ν (C-O) 1248s; ν (Si-O) 1107vs; δ (C-H, aromatisch, parasubstituiert) 824m; δ (O-Si-O) 563m; ν (Si-O) 471m. UV/VIS (*n*-Pentan): λ = 197 nm, 225 nm, 260 nm.

(Ph-Pr)₈H₈: Schmp. = 78,2°C, ΔH_{Schm} = 28,9 J g⁻¹. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 12.09 (CH₂), 25.27 (CH₂), 39.09 (CH₂), 126.09 (CH), 128.28 (CH), 128.75 (CH), 142.24 (C). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.799 (t, 16H, CH₂Si), 1.856 (qui, 16H, CH₂), 2.548 (t, 16H, CH₂Ph), 7.190–6.990 (m, 40H, aromatisch). IR [cm⁻¹]: ν (C-H, aromatisch) 3087w, 3064w, 3027w; ν (C-H, aliphatisch) 2934m, 2861w; ν (C=C) 1496w; ν (Si-O) 1113vs; δ (C-H, aromatisch, monosubstituiert) 749m, 696m; δ (O-Si-O) 544w; ν (Si-O) 467m. UV/VIS (*n*-Pentan): λ = 193 nm, 209 nm.

(NC-Pr)₈T₈: ¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ 11.33 (CH₂), 19.76 (CH₂), 19.89 (CH₂), 120.18 (CN). ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ 0.878 (t, 16H, CH₂Si), 1.799 (qui, 16H, CH₂), 2.485 (t, 16H, CH₂CN). IR [cm⁻¹]: ν (C-H) 2940w, 2888w; ν (C≡N) 2247w; δ (C-H) 1420w, 1256; ν (Si-O) 1119vs; ν (Si-C) 750m; δ (O-Si-O) 548w; ν (Si-O) 473m.

(Glyc-Pr)₈T₈: Schmp. = 30,8°C, ΔH_{Schm} = 38,1 J g⁻¹. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 8.42 (CH₂), 23.41 (CH₂), 43.56 (CH₂), 50.70 (CH), 71.78 (CH₂), 73.08 (CH₂). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.650 (t, 16H, CH₂Si), 1.637 (qui, 16H, CH₂), 2.207–2.252 (m, 8H), 2.361–2.393 (m, 8H), 2.800–2.851 (m, 8H), 3.025–3.136 (m, 8H), 3.171–3.301 (m, 16H), 3.357–3.405 (m, 8H). IR [cm⁻¹]: ν (C-H, Epoxid) 3056w; ν (C-H) 2998w, 2938m, 2872m; δ (C-H) 1412w, 1258w; ν (Si-O) 1103vs; ν (C-O) 853m; ν (Si-C) 764m; ν (Si-O) 478m.

(C₆F₅-Pr)₈T₈: Schmp. = 104,3°C, ΔH_{Schm} = 22,6 J g⁻¹. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 11.87 (CH₂), 23.09 (CH₂), 24.97 (CH₂), 114.45 (t, C), 137.75 (dt, CF), 139.83 (dt, CF), 145.13 (dt, CF). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.756 (t, 16H, CH₂Si), 1.700 (qui, 16H, CH₂), 2.390 (t, 16H, CH₂). IR [cm⁻¹]: ν (C-H) 2943m, 2893w; ν (C=C) 1520vs, 1504vs; ν (Si-O) 1121vs; δ (O-Si-O) 544m; ν (Si-O) 484 m. UV/VIS (*n*-Pentan): λ = 200 nm, 218 nm.

(PhO-Pr)₈T₈: ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 8.87 (CH₂), 23.39 (CH₂), 69.38 (CH₂), 115.04 (CH), 121.01 (CH), 129.90 (CH), 159.74 (C). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.840 (t, 16H, CH₂Si), 1.887 (qui, 16H, CH₂), 3.652 (t, 16H, CH₂O), 6.792–6.862 (m, 24H, CH), 7.125 (t, 16H, CH). IR [cm⁻¹]: ν (C-H, aromatisch) 3070w, 3037w; ν (C-H) 2948m, 2882w; ν (C=C) 1601s, 1586m, 1499s, 1473m, δ (C-H) 1407w; ν (C-O) 1250s; ν (Si-O) 1122vs, δ (C-H, aromatisch, monosubstituiert) 752s, 691m; ν (Si-O) 488m. UV/VIS (*n*-Pentan): λ = 198 nm, 220 nm, 271 nm, 278 nm.

(Me₃Si-Pr)₈T₈: Schmp. = 79,2°C, ΔH_{Schm} = 42,3 J g⁻¹. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ -1.49 (CH₃), 17.01 (CH₂), 18.04 (CH₂), 20.70 (CH₂). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.039 (s, 72H, CH₃), 0.693 (t, 16H, CH₂), 0.964 (t, 16H, CH₂), 1.667–1.768 (m, 16H, CH₂). IR [cm⁻¹]: ν (C-H)

2953m, 2924m, 2880w; δ (C–H) 1413w, 1248s, ν (Si–O) 1115vs; ν (Si–C) und δ (C–H) 866s, 835s, 756m, δ (O–Si–O) 549w; ν (Si–O) 471m.

3.4.3. Nucleophile Substitution der Chloratome des Octa-[(3-iodpropyl)-silsesquioxan] (Cl-Pr)₈T₈

3.4.3.1. Darstellung von Octa-[(3-iodpropyl)-silsesquioxan]. 1 g (0.965 mmol) Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] und 6 g (40 mmol) Natriumiodid wurden zu 50 ml wasserfreiem Aceton gegeben und 24 h unter Rückfluß gekocht. Während der Reaktion bildete sich ein feiner Niederschlag aus Natriumchlorid. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingedampft und aus dem festen Rückstand das gewünschte Produkt mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Vakuum wurde das Rohprodukt zur vollständigen Umsetzung noch einmal mit 6 g Natriumiodid in Aceton zur Reaktion gebracht. Nach dem analogen Aufarbeiten fiel das Produkt als hellgelber Feststoff an. Die Ausbeute betrug 1.65 g (96.7%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von (I-Pr)₈T₈ in CH₂Cl₂ gezüchtet werden.

Analytische Daten

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 10.07 (CH₂), 13.30 (CH₂), 27.20 (CH₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.745 (t, 16H, CH₂Si), 1.890 (qui, 16H, CH₂), 3.190 (t, 16H, CH₂I). IR [cm⁻¹]: ν (C–H) 2952w, 2932w, 2890w, 2852w; ν (Si–O) 1109vs; δ (O–Si–O) 567w; ν (Si–O) 469m. UV/VIS (CH₂Cl₂): λ = 252 nm.

3.4.3.2. Röntgenstrukturanalyse von (I-Pr)₈T₈ [54]. C₂₄H₄₈I₈O₁₂Si₈, M_r = 1768.5, triklin, Raumgruppe *P* – 1, Gitterkonstanten verfeinert mit 25 Reflexen ($15 \leq 2\theta \leq 27^\circ$: $a = 9.117(1)$ Å, $b = 12.412(2)$ Å, $c = 12.640(2)$ Å, $\alpha = 111.37(1)^\circ$, $\beta = 96.32(1)^\circ$, $\gamma = 98.43(1)^\circ$, $V = 1296.7(4)$ Å³, $Z = 1$, $D_c = 2.265$ g cm⁻³, $F(000) = 824$, $T = 296(1)$ K, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.96$ mm⁻¹. Die Datensammlung an einem farblosen (I-Pr)₈T₈-Kristall mit den Abmessungen 0.15 × 0.29 × 0.50 mm wurde mit einem Siemens R3m/V Diffraktometer mit ω - 2θ -Scans durchgeführt. Im Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 16$ wurden 6260 Reflexintensitäten gemessen. Zwei Standardreflexe nach jeweils 400 Reflexen zeigten nur zufällige Schwankungen. Eine deutliche Braunfärbung im Laufe der Messung deutet auf eine Iodabspaltung hin. Lp-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans), min/max Transmission 0.57/1.00, nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.029$) verblieben 5990 unabhängige, davon wurden 3540 mit $F > 4\sigma(F)$ als beobachtet gewertet. Die Strukturlösung erfolgte über Direkte Methoden und nachfolgende ΔF -Synthesen. Voll-Matrix Kleinste-Quadrate Verfeinerung basierend

auf *F* und 241 Parametern, alle Atome außer H anisotrop, H-Atome isotrop auf idealisierten Lagen fixiert ($U_{\text{iso}} = 0.08$ Å²). Die Lagen der Iodpropylgruppe 4 (C41–C43) konnten nur annähernd bestimmt werden: stark abweichende Bindungsabstände, große Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter der C-Atome und undefinierbare Restelektronendichten. Die Verfeinerung konvergierte zu $R = 0.077$, $wR = 0.076$, $1/w = \sigma^2(F) + 0.0001F^2$, $\max(\Delta/\sigma) = 0.4$ für C42, übrige Atome 0.02, max Höhe in abschließender ΔF -Synthese 2.6 e Å⁻³ nahe Iodlagen. Streufaktoren, Strukturlösung und Verfeinerung: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1990) [55] weitere Programme: PARST (Nardelli, 1983) [56].

3.4.3.3. Darstellung von Octa-[(3-thiocyanatpropyl)-silsesquioxan](NCS-Pr)₈T₈. Die Synthese von (NCS-Pr)₈T₈ erfolgte unter Einsatz von 5 g (4.82 mmol) Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] und 15 g (0.185 mol) Natriumthiocyanat in 75 ml Aceton analog der Darstellung von (I-Pr)₈T₈. Die Ausbeute betrug 5.3 g (90.2%).

Analytische Daten

¹³C-NMR (C₆D₆): δ 10.19 (CH₂), 23.59 (CH₂), 35.76 (CH₂), 111.70 (C). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.768 (t, 16H, CH₂Si), 1.849 (qui, 16H, CH₂), 2.409 (t, 16H, CH₂S). IR [cm⁻¹]: ν (C–H) 2980w, 2938w, 2868w; ν (C≡N) 2152m; δ (C–H) 1412w, 1253w; ν (Si–O) 1109vs; δ (O–Si–O) 565w; ν (Si–O) 488m. UV/VIS (CH₂Cl₂): λ = 230 nm (Schulter), 244 nm.

3.4.3.4. Darstellung von Octa-[[3-(diphenylphosphino)propyl]-silsesquioxan](Ph₂P-Pr)₈T₈. Zu einer Mischung aus 5 g (4.82 mmol) Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] und 50 ml THF wurde langsam unter Argon eine Lösung von Kaliumdiphenylphosphid in THF (0.5 mol l⁻¹) getropft, bis sich eine leichte Rotfärbung einstellte. Anschließend wurde zu dem Reaktionsgemisch 100 ml *n*-Hexan gegeben und dieses dann mehrmals mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Hierbei fiel ein viskoses, farbloses Öl an, welches in heißem Ethanol gelöst, bei –15°C wieder ausgefällt und anschließend flashchromatographisch gereinigt wurde. Das anfallende Öl wurde dann bei 100°C und 0.01 Torr getrocknet. Die Verbindung wurde unter Argon bei –15°C, wo sie zu einer glasartigen Masse erstarrte, aufbewahrt. Die Ausbeute betrug 9.0 g (83.5%).

Analytische Daten

³¹P-NMR (CDCl₃): δ –17.03, ⁴J_{Si-P} = 1.32 Hz. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 13.90 (d, CH₂), 19.93 (d, CH₂), 31.55 (d, CH₂), 128.62 (s, CH), 128.72 (d, CH), 133.12 (d, CH), 139.79 (d, C). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.825 (t, 16H, CH₂Si), 1.690 (qui, 16H, CH₂), 2.030 (t, 16H, CH₂P), 7.040–7.150 (m, 48H, aromatische CH), 7.44 (t, 32H, aromatische CH). IR [cm⁻¹]; ν (C–H, aromatisch)

3069w, 3052w; ν (C–H) 2928m, 2861w; ν (C=C) 1584w, 1482w, 1433m, ν (Si–O) 1100vs; δ (C–H, aromatisch, monosubstituiert) 741m, 694s; δ (O–Si–O) 544w; ν (Si–O) 476m. UV/VIS (*n*-Pentan): λ = 197 nm, 252 nm.

3.4.3.5. Darstellung von Octa- $\{[3-(methylmercapto)-propyl]-silsesquioxan\}(MeS-Pr)_8T_8$. In einen Kolben wurden unter Argon 3 g (2.9 mmol) Octa- $\{[3-(methylmercapto)-propyl]-silsesquioxan\}$, 0.1 g (0.38 mmol) 18-Krone-6 und 3.24 g (46.2 mmol) Natriumthiomethylat mit 70 ml Toluol versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde dann 3 d unter Rückfluß gekocht und anschließend filtriert. Die klare Lösung wurde so lange mit Wasser extrahiert, bis sie neutral reagierte. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und flashchromatographisch gereinigt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1.8 g (55.1%).

Analytische Daten:

Schmp. = 33,7°C, $\Delta H_{\text{Schm}} = 20,5 \text{ J g}^{-1}$. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 11.35 (CH_2), 15.14 (CH_3), 22.81 (CH_2), 37.02 (CH_2). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.745 (t, 16H, CH_2Si), 1.665 (qui, 16H, CH_2), 1.804 (s, 24H, CH_3), 2.304 (t, 16H, CH_2S). IR [cm^{-1}]: ν (C–H) 1915m, 2865w; δ (C–H) 1427w, 1258m, ν (Si–O) 1119vs; δ (O–Si–O) 546w; ν (Si–O) 477m. UV/VIS (*n*-Pentan): λ = 199 nm, 210 nm.

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] D.E. Leyden and W.T. Collins (eds.), *Silylated Surfaces*, Gordon and Breach Science, New York, 1980.
- [2] E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
- [3] E. Fluck, *Chem.-Ztg.*, 97 (1973) 134–137.
- [4] U. Deschler, P. Kleinschmit und P. Panster, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 237–253.
- [5] I.S. Khatib und R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 9–16.
- [6] R.V. Parish, D. Habibi und V. Mohammadi, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 17–28.
- [7] K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. McKenzie, R.C. Pitkethly und P.J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 203–216.
- [8] B.S.R. Reddy, B.J. Brisdon, A.J. Ashworth, R. England und I. Zafar, *Chem. Technol. Silicon Tin, Proc. Asian Network Anal. Inorg. Chem. Int. Chem. Conf. Silicon Tin, 1st* (1992) 417–423.
- [9] G.V. Lisichkin, G.V. Kudryavtsev und P.N. Nesterenko, *Zh. Anal. Khim.*, 38 (1983) 1684–1705.
- [10] F. Cheng, G. Cote und D. Bauer, in P.A. Williams und M.J. Hudson (Hrsg.), *Recent Developments in Ion Exchange*, 2, Seite 287–296, Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [11] T.J. Pinnavaia, J.G.-S. Lee und M. Abedini, in D.E. Leyden und W.T. Collins (Hrsg.), *Silylated surfaces*, Seite 333–345, Gordon and Breach Science, New York, 1980.
- [12] P. Panster, *Chem. Lab. Biotech.*, 43 (1992) 16–21.
- [13] M.G. Voronkov und V.I. Lavrent'yev, *Top. Curr. Chem.*, 102 (1982) 199–236.
- [14] H. Bürgy, G. Calzaferri, D. Herren und A. Zhdanov, *Chimia*, 45 (1991) 3–8.
- [15] K. Olsson, *Ark. Kemi*, 13 (1958) 367–378.
- [16] K. Olsson und C. Grönwall, *Ark. Kemi*, 17 (1961) 529–540.
- [17] C.L. Frye und W.T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5586–5588.
- [18] P.A. Agaskar, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2707–2708.
- [19] D. Hoebbel und W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384 (1971) 43–52.
- [20] D. Hoebbel, W. Wieker, P. Franke und A. Otto, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 35–44.
- [21] D. Hoebbel, G. Engelhardt, A. Samoson, K. Újszászy und Yu. Smolin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 552 (1987) 236–240.
- [22] P.A. Agaskar, V.W. Day und W.G. Klempner, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5554–5556.
- [23] R. Weidner, N. Zellner, B. Deubler und V. Frey, Schutzrecht DE 383797-A1 (10.5.1900), Wacker-Chemie, Int. Cl.5: C 07 F 7/08, *Chem. Abstr.*, 113 (1990) 116465m.
- [24] A.J. Barry, W.H. Daudt, J.J. Domicone und J.W. Gilkey, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4248–4252.
- [25] E. Wiberg und W. Simmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 330–344.
- [26] M.M. Sprung und F.O. Guenther, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3990–3996.
- [27] M.M. Sprung und F.O. Guenther, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3996–4002.
- [28] L.H. Vogt und J.F. Brown, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 189–192.
- [29] J.F. Brown, L.H. Vogt und P.I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1120–1125.
- [30] J.F. Brown und L.H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4313–4317.
- [31] K. Olsson und C. Axén, *Ark. Kemi*, 22 (1964) 237–244.
- [32] D. Herren, H. Bürgy und G. Calzaferri, *Helv. Chem. Acta*, 74 (1991) 24–26.
- [33] G. Calzaferri, D. Herren und R. Imhof, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 1278–1280.
- [34] F.J. Feher und T.A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 33–40.
- [35] U. Dittmar, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Paderborn, 1993.
- [36] B.J. Hendan und H.C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- [37] I. Ojima, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, part 2, Seite 1479–1526, John Wiley, 1989.
- [38] G. Torrès, P.-J. Madec und E. Maréchal, *Makromol. Chem.*, 190 (1989) 203–212.
- [39] G. Torrès, P.-J. Madec und E. Maréchal, *Makromol. Chem.*, 190 (1989) 2789–2803.
- [40] W. Uhl und A. Kyriatsoulis, *Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*, Seite 53–54, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1984.
- [41] K. Larsson, *Ark. Kemi*, 16 (1960) 203–208.
- [42] V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, N.N. Makarova und K.A. Andrianov, *Zh. Strukt. Khim.*, 19 (1977) 1107–1119.
- [43] I.A. Baidina, N.V. Podberezskaya, V.I. Alekseev, T.N. Martynova, S.V. Borisov und A.N. Kanev, *Zh. Strukt. Khim.*, 20 (1979) 648–652.
- [44] N.V. Podberezskaya, I.A. Baidina, V.I. Alekseev, S.V. Borisov und T.N. Martynova, *Zh. Strukt. Khim.*, 22 (1981) 116–119.
- [45] N.V. Podberezskaya, S.A. Magarill, I.A. Baidina, S.V. Borisov,

- L.É. Gorsh, A.N. Kanev und T.N. Martynova, *Zh. Strukt. Khim.*, 23 (1982) 120–129.
- [46] Yu.I. Smolin, Yu.F. Shepelev und R. Pomes, *Khimiya Silikatov i Oksidov* (1982) 68–85.
- [47] V.W. Day, W.G. Klemperer, V.V. Mainz und D.M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 8262–8264.
- [48] F.J. Feher und T.A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 153–163.
- [49] T.B.E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, H. Bürgy und K.W. Tömroos, *Chimia*, 45 (1991) 38–40.
- [50] E.V. Dehmlow, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 521–533.
- [51] E.V. Dehmlow und S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1993.
- [52] C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.K. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5375–5381.
- [53] W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2923–2925.
- [54] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380035, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [55] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus. Structure Determination Software Programs*, Siemens Analytical X-ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- [56] M. Nardelli, *Comput. Chem.*, 7 (1983) 95–98.