

Lineare Carbosiloxan-Dendrimere mit terminalen $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Bausteinen

Karin Brüning, Heinrich Lang *

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 11 Januar 1999

Herrn Prof. Hönicke zum 60. Geburtstag gewidmet.

Abstract

The preparation of the first-generation dendrimers $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**5**) as well as $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4$ (**7**) from $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**4**) is described. While **5** can be synthesized by the reaction of **4** with $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2**) and NEt_3 in 80% yield, **7** is accessible by treatment of **4** with $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**6**) in 70% yield. When $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**3**), **5** and **7** were reacted with four equivalents of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**), dendrimers $\text{Si}(\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**9**), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**10**) and $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**11**) were formed. These dendritic molecules possess as end-grafted entities hexacarbonyldicobalt-tetrahedrane fragments on their surface. Dendrimers **5**, **7** and **9–11** were fully characterized by elemental analysis, spectroscopic studies (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) as well as gel-permeation chromatography.

Zusammenfassung

Die Darstellung der Dendrimere der ersten Generation, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**5**) sowie $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4$ (**7**) ausgehend von $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**4**) wird beschrieben. Während **5** durch die Reaktion von **4** mit $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2**) und NEt_3 in 80% Ausbeute zugänglich ist, führt die Umsetzung von **4** mit $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**6**) in 70% Ausbeute zu **7**. Bringt man $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**3**), **5** und **7** mit vier Äquivalenten an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**) zur Reaktion, so erhält man die Dendrimere $\text{Si}(\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**9**), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**10**) und $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**11**), welche terminal gebundene Hexacarbonyldicobalt-Tetrahedran-Einheiten auf der Dendrimeroberfläche aufweisen. Die Dendrimere **5**, **7** und **9–11** wurden durch die Elementaranalyse, spektroskopisch (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) und durch Gel-Permeations-Chromatographie vollständig charakterisiert. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Linear carbosiloxane dendrimers; Propargyloxy; Alkynyl; Hexacarbonyldicobalt

1. Einleitung

Vor kurzem haben wir über die Darstellung von Carbosiloxan-Dendrimern der nullten bis zweiten Generation, welche als terminale Einheiten SiMe_2X - bzw. SiMe_2X -Bausteine ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) aufweisen, berichtet [1,2]. Diese terminalen Einheiten

bieten mit ihrem vielfältigen Reaktionspotential zur quantitativen Verknüpfung mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate eine äußerst variable Möglichkeit zur Darstellung metallorganisch modifizierter Carbosiloxan- und Carbosiloxan-/Carbosilan-Dendrimere, bei denen das jeweilige terminale Siliciumatom den Verzweigungspunkt zur nächsten Generation darstellt [1–9b]. Während die Synthese von Carbosilan-Dendrimern durch repetitive Alkylierungs-Hydrosilylierungsreaktionen gelingt, sind Carbosiloxan-

* Corresponding author.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang)

Dendrimere nach der divergenten Syntheseroute durch wiederholende Alkohololyse–Hydrosilylierungsschritte zugänglich [1–14].

Sowohl Carbosilan- als auch Carbosiloxan-Dendrimere weisen eine hohe Variabilität bezüglich ihrer Verzweigungen, 1,2- sowie 1,3-Verzweigungen, auf und zeichnen sich durch die chemische Inertheit ihrer Dendronen aus. Aufgrund dieser Tatsache sollten sich solche Systeme gezielt auf der Dendrimeroberfläche modifizieren lassen.

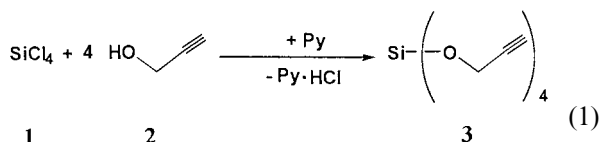
Wir berichten hier über die Darstellung von einfach zugänglichen Carbosiloxan-Dendrimeren der 0. und 1. Generation, welche terminale Propargyloxy- bzw. Alkynyl-Bausteine aufweisen sowie deren Reaktion gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

2. Resultate und Diskussion

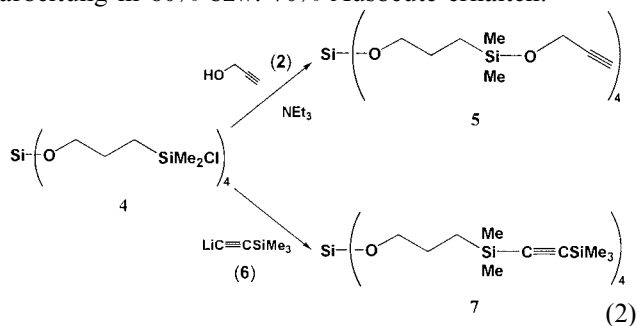
2.1. Synthese

2.1.1. Darstellung der Carbosiloxan-Dendrimere **3**, **5** und **7**

Die zur Darstellung der metallorganisch oberflächenfunktionalisierten Carbosiloxan-Dendrimere relevanten Ausgangsverbindungen lassen sich wie folgt synthetisieren: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**3**) ist seit längerem bekannt [15–18] und kann durch die Umsetzung von SiCl_4 (**1**) mit vier Äquivalenten $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2**) in Gegenwart der Base Pyridin (Py) dargestellt werden (Reaktionsgleichung (1)).



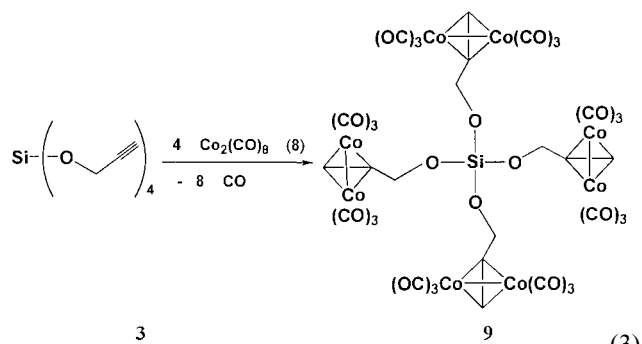
Die Synthese der Carbosiloxan-Dendrimere $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**5**) sowie $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4$ (**7**) gelingt durch die Reaktion von $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**4**) [1,2] mit vier Äquivalenten $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2**) in Gegenwart von NEt_3 (Darstellung von **5**) bzw. mit entsprechenden Mengen an $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**6**) (Darstellung von **7**) in Diethylether bei 25°C (Reaktionsgleichung (2)). Die Dendrimere **5** und **7** werden nach entsprechender Aufarbeitung in 80% bzw. 70% Ausbeute erhalten.



Die dendritischen Moleküle **5** und **7** bilden farblose bis schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten von viskoser Konsistenz, die in *n*-Pentan mäßig, in Diethylether, Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid dagegen sehr gut löslich sind.

2.1.2. Oberflächenmodifikation der Dendrimere **3**, **5** und **7** durch deren Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**)

Die linearen Dendrimere **3**, **5** und **7** reagieren mit vier Äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**) bei 25°C in einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan–Toluol (1:1) zu den metallorganisch funktionalisierten dendritischen Molekülen $\text{Si}(\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**9**) (Reaktionsgleichung (3)), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**10**) bzw. $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**11**) (Reaktionsgleichung (4)) in Ausbeuten zwischen 80 und 90%.



Die Verbindungen **9–11** können mit Fließmitteln wie *n*-Pentan oder Toluol an Kieselgur chromatographiert werden.

Es sind tiefrote, luftempfindliche Öle, welche über einen längeren Zeitraum unter Schutzgas und bei tiefer Temperatur gelagert werden können.

Weitere Beispiele mit peripher angeordneten Alkynyl-Hexacarbonyldicobalt-Einheiten stellen die kürzlich von D. Seyferth et al. dargestellten dendritischen Carbosilan-Moleküle der ersten und zweiten Generation, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ sowie $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_3)_4$ dar [19]. Während die von Seyferth und Mitarbeitern dargestellten Carbosilan-Dendrimere endständige Dicobalta-Tetraeder-Einheiten aufweisen, liegen in den von Newkome et al. dargestellten Polyalkin-Cobaltomicellen-Molekülen interne $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Bausteine vor [20].

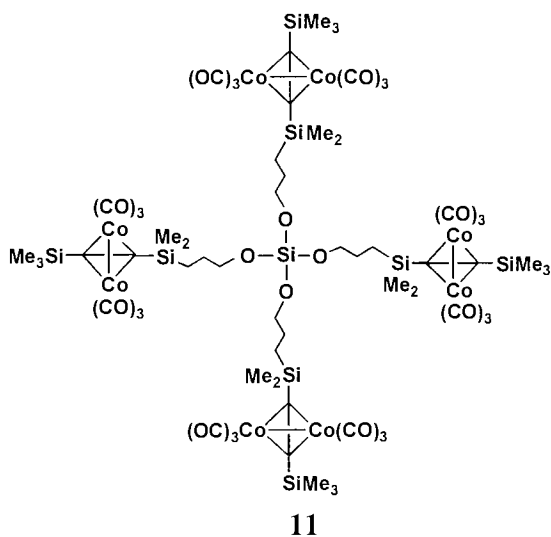
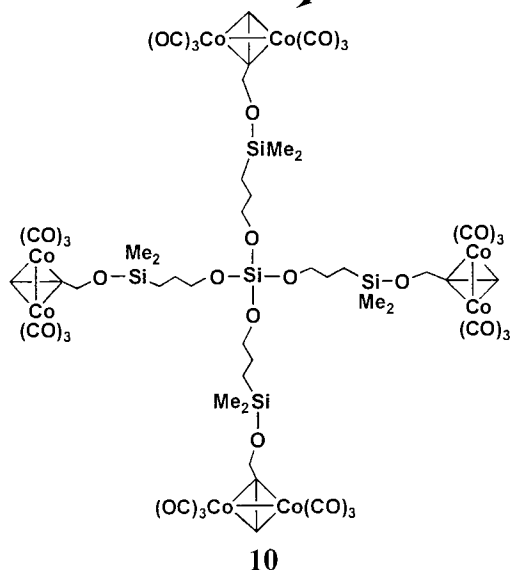
2.2. Spektroskopische Untersuchungen

Gemeinsam ist den Dendrimeren **3**, **5** und **7**, daß sie als terminale Bausteine Alkynyl-Einheiten ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-$, Dendrimere **3** und **5**; $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-$, Dendrimere **7**) aufweisen. Die Propargyloxy-Einheiten in **3**

5 / 7

4 Co₂(CO)₈ (8)

- 8 CO



(4)

und **5** geben sich im IR-Spektrum bei ca. 3290 (ν_{CH}) und 2120 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) zu erkennen. Der in **7** vorhandene $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Baustein zeigt eine Bande mit schwacher Intensität bei 2167 cm^{-1} für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Strettschwingung. Im Vergleich dazu findet man für die Verbindungen **9–11** die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Bande bei ca. 1540 cm^{-1} . Diese langwellige Verschiebung belegt die eindeutige η^2 -Koordination aller C_2 -Bausteine an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Komplexfragment und entspricht einer Schwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung durch deren η^2 -Koordination an ein metallorganisches Fragment [19–23]. Ein weiterer Hinweis auf die Entstehung von Dicobalta-Kohlenstoff-Tetraeder-Einheiten, wie sie in den dendritischen Molekülen **9–11** vorliegen, ist dadurch gegeben, daß die für **3** und **5** charakteristische ν_{CH} -Bande in **9** und **10** im IR-Spektrum nicht mehr sichtbar ist. Der $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Baustein kann im IR-Spektrum als interne Sonde dafür verwendet werden, daß eine vollständige Umsetzung von **3** nach **9** sowie **5** nach **10** stattgefunden hat, da die ν_{CH} -Bande mit sehr starker Intensität in den Ausgangsmolekülen in einem wohl separierten Bereich erscheint, in welchem keine anderen Absorptionsbanden auftreten. Darüber hinaus findet man im IR-Spektrum der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -modifizierten Dendrimere **9–11** im ν_{CO} -Bereich das für $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente typische Absorptionsmuster mit insgesamt drei starken bis sehr starken Banden zwischen 2000 bis 2100 cm^{-1} [22,23]. Ähnliche Beobachtungen werden in den von Seyferth et al. dargestellten $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -modifizierten Carbosilan-Dendrimern gemacht [19]. Weitere charakteristische Absorptionsbanden mit starker bis sehr

starker Intensität werden für die Si–C-Einheiten im Bereich von 1240 bis 1250 cm^{-1} sowie für die Si–O-Fragmente bei ca. 1090 cm^{-1} gefunden.

Durch die Ausbildung von metallorganischen ($\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH}$) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppierungen in den Dendrimern **9** und **10** werden sowohl die Methylen- als auch die alkylylischen Wasserstoffatome der Propargyloxy-Bausteine im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **3** und **5**, nach tieferem Feld verschoben. Während die Protonensignale der CH_2 -Einheiten um 0.6 ppm tieffeldverschoben werden, beträgt die Differenz der chemischen Verschiebung des Resonanzsignals für das $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Fragment ca. 3.6 ppm. Dieses Verhalten ist für den Wechsel von freien nach η^2 -koordinierten $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Einheiten typisch [19,20,22,23] und kann als Kriterium für die erfolgreiche Darstellung einheitlicher Dendrimere angesehen werden, d.h. die Protonen-Resonanzsignale der $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Fragmente in **3**, **5** und **9** sowie **10** können als empfindliche, interne Standards zur Kontrolle der vollständigen Umsetzung von **3** und **5** zu **9** und **10** betrachtet werden; die entsprechenden Resonanzsignale der $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Einheiten erscheinen in einem chemischen Verschiebungsbereich, der frei von anderen Resonanzsignalen ist. Die anderen Resonanzsignale der Dendrimere **9–11** bleiben, im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **3**, **5** und **7**, in ihrer Lage nahezu unverändert.

Entsprechende Beobachtungen werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gemacht. Die Kohlenstoffresonanzsignale der CH_2 -Einheiten der Propargyloxyreste werden von 50.6 ppm in **5** bzw. 51.6 ppm in **3** nach 63.0 ppm

in **10** bzw. 64.4 ppm in **9** verschoben. Einen analogen Trend beobachtet man auch für die chemischen Verschiebungswerte der Kohlenstoffatome der C₂-Bausteine. Die Carbonylkohlenstoffatome der Co₂(CO)₆-Fragmente werden bei 199.5 (**9**, **10**) sowie 201.4 ppm (**11**) gefunden, in einem Bereich, der typisch für diese Bausteine ist [19,22,23].

Die Entstehung einheitlicher Dendrimere wurde, in Ergänzung zu den spektroskopischen und elementaranalytischen Untersuchungen, zusätzlich durch GPC-Experimente nachgewiesen.

Die Retentionszeiten für die Dendrimere **5**, **7**, **9**, **10** und **11** betragen 8.293, 7.994, 6.988, 6.574 bzw. 6.273 min. Dendrimer **11** besitzt das größte Molekulargewicht, was die kürzeste Retentionszeit zu Folge hat; Dendrimer **5** weist dagegen das kleinste Molekulargewicht auf und demzufolge auch die längste Retentionszeit.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (N₂) in wasserfreien frisch destillierten Lösungsmitteln (Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Pentan, Toluol: Natrium) durchgeführt. NEt₃ wurde über KOH frisch destilliert und Propargylalkohol mit Natrium getrocknet. Das zur Filtration bzw. Chromatographie verwendete Kieselgur (Erg. B.6, Fa. Riedel de Häen) wurde bei 25°C und 10⁻² mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in CDCl₃ bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: ¹H-NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃ δ = 7.27 bzw. C₆D₆ δ = 7.16 relativ zu SiMe₄; ¹³C{¹H}-NMR (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃ δ = 77.0 bzw. C₆D₆ δ = 128.0 relativ zu SiMe₄. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurde an einem Knauer V7077 (Version 0789) Chromatograph durchgeführt. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraus.

3.2. Synthese von

Si(OCH₂CH₂CH₂SiMe₂OCH₂C≡CH)₄ (5)

Si(OCH₂CH₂CH₂SiMe₂Cl)₄ (**4**) (12.5 g, 20.0 mmol) [1,2] werden in 200 ml Diethylether bei 25°C vorgelegt. Dazu werden in einer Portion 4.6 g (80.0 mmol) HOCH₂C≡CH und 8.1 g (80.0 mmol) NEt₃ gegeben. Anschließend erhitzt man 6 h zum Rückfluß. Danach wird so lange Wasser zugegeben, bis sich das ausgefallene NEt₃·HCl vollständig gelöst hat. Die beiden gebildeten Phasen werden in einem Scheidetrichter

getrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden dreimal mit jeweils 250 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration durch Kieselgur werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Ausb.: 11.55 g (16.2 mmol, 81% bez. auf eingesetztes **4**). Molekül **5** fällt als hellgelbes Öl an.

IR (cm⁻¹, NaCl): ν(≡CH) = 3295 s; ν(C≡C) = 2117 m; ν(Si-C) = 1248 m; ν(Si-O) = 1088 vs cm⁻¹. ¹H-NMR: [CDCl₃] δ = 0.06 (s, 24H, CH₃), 0.52 (m, 8H, SiOCH₂CH₂CH₂), 1.50 (m, 8H, SiOCH₂CH₂CH₂), 2.33 (t, 4H, C≡CH, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz), 3.61 (m, 8H, SiOCH₂CH₂CH₂), 4.16 (d, 8H, OCH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz). ¹³C{¹H}-NMR: [CDCl₃] δ = -2.3 (SiCH₃), 11.6 (SiOCH₂CH₂CH₂), 25.6 (SiOCH₂CH₂CH₂), 50.6 (OCH₂C≡CH), 65.6 (SiOCH₂CH₂CH₂), 73.0 (OCH₂C≡CH), 81.8 (OCH₂C≡CH). Elementaranalyse für C₃₂H₆₀O₈Si₅ (713.25): ber.: C, 53.89; H, 8.48; gef.: C, 53.75; H, 8.54.

3.3. Synthese von *Si(OCH₂CH₂CH₂SiMe₂C≡CSiMe₃)₄ (7)*

HC≡CSiMe₃ (**6**) (3.1 g, 31.16 mmol) [21] werden in 100 ml Tetrahydrofuran bei -40°C vorgelegt und mit 13.2 ml (31.16 mmol) einer 2.5 N BuLi-Lösung in *n*-Hexan langsam versetzt. Anschließend läßt man 2 h bei 25°C rühren und fügt das erhaltene LiC≡CSiMe₃ in einer Portion zu 4.7 g (7.7 mmol) Si(OCH₂CH₂CH₂-SiMe₂Cl)₄ (**4**) [1,2] in 100 ml Diethylether zu. Man rührt 16 h bei 25°C. Zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch wird nun so lange Wasser gegeben, bis sich das ausgefallene Lithiumchlorid gelöst hat. Die gebildeten Phasen werden in einem Scheidetrichter separiert. Die wäßrige Phase wird mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden dreimal mit je 250 ml einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration durch Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält **7** als hellgelbes Öl in 4.5 g Ausbeute (5.1 mmol, 69% bez. auf eingesetztes **4**).

IR (cm⁻¹, NaCl): ν(C≡C) = 2167 w; ν(Si-C) = 1247 s; ν(Si-O) = 1092 vs cm⁻¹. ¹H-NMR: [CDCl₃] δ = 0.02 (s, 36H, SiMe₃), 0.09 (s, 24H, SiMe₂), 0.45 (m, 8H, SiOCH₂CH₂CH₂), 1.52 (m, 8H, SiOCH₂CH₂CH₂), 3.48 (m, 8H, SiOCH₂CH₂CH₂); ¹³C{¹H}-NMR: [CDCl₃] δ = -2.0 (SiMe₃), -0.2 (SiMe₂), 11.6 (SiOCH₂CH₂-CH₂), 26.4 (SiOCH₂CH₂CH₂), 64.6 (SiOCH₂CH₂CH₂), 112.4 (C≡CSiMe₃), 114.3 (C≡CSiMe₃). Elementaranalyse für C₄₀H₈₄O₄Si₉ (881.87): ber.: C, 54.48; H, 9.60; gef.: C, 54.46; H, 9.84.

3.4. Synthese von $\text{Si}(\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**9**)

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**) (1.0 g, 3.0 mmol) werden in 120 ml *n*-Pentan–Toluol (1:1) bei 25°C gelöst. Dazu tropft man eine Lösung von 0.2 g (0.75 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_4$ (**3**) [15–18] gelöst in 20 ml *n*-Pentan–Toluol (1:1). Die Reaktionslösung färbt sich unter CO-Entwicklung von braun nach dunkelrot. Man rührt 3 h bei 25°C und entfernt danach alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in 100 ml *n*-Pentan aufgenommen und an Kieselgur chromatographiert (Säulendimension: 8 × 2.5 cm, *n*-Pentan). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man **9** in 0.92 g Ausbeute (0.66 mmol, 88% bez. auf eingesetztes **3**), wobei **9** als dunkelrotes, luftempfindliches Öl anfällt.

IR (cm^{-1} , NaCl): $\nu(\text{CO}) = 2094$ s, 2051 s, 2017 vs; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1542$ s; $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1240$ s; $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1081$ vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: [CDCl_3] $\delta = 5.08$ (s, 8H, SiOCH_2), 6.04 (s, 4H, $\text{C}\equiv\text{CH}$)¹. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: [CDCl_3] $\delta = 64.4$ (SiOCH_2), 71.2 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 93.6 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 199.5 (CO). Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{O}_{28}\text{SiCo}_8$ (1392.03): ber.: C, 31.06; H, 0.87; gef.: C, 31.41; H, 1.07.

3.5. Synthese von

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**10**)

Die Darstellung von **10** erfolgt analog zu Abschnitt 3.4. Eingesetzt werden 1.3 g (3.8 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**) und 0.67 g (0.9 mmol) **5**. Nach zu 3.4. entsprechender Aufarbeitung kann **10** in 1.5 g Ausbeute (0.8 mmol, 86% bez. auf eingesetztes **5**) als dunkelrotes, luftempfindliches Öl isoliert werden.

IR (cm^{-1} , NaCl): $\nu(\text{CO}) = 2092$ vs, 2049 s, 2015 vs; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1540$ m; $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1250$ s; $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1092$ vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: [CDCl_3] $\delta = 0.17$ (s, 24H, SiMe_2), 0.65 (m, 8H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.63 (m, 8H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.72 (m, 8H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.78 (s, 8H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 6.02 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$)²; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: [CDCl_3] $\delta = -2.5$ (SiMe_2), 11.8 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.9 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 63.0 ($\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 66.0 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 71.1 ($\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 93.6 ($\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 199.5 (CO). Elementaranalyse für $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{O}_{32}\text{Si}_5\text{Co}_8$ (1856.97): ber.: C, 36.22; H, 3.26; gef.: C, 35.98; H, 3.36.

¹ Im Vergleich zu **3** wird für die OCH_2 - und $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Bausteine in **9** keine Feinstruktur beobachtet.

² Im Vergleich zu **5** wird für die OCH_2 - und $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Bausteine in **10** keine Feinstruktur beobachtet.

3.6. Synthese von

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_4$ (**11**)

Die Darstellung von **11** erfolgt in Analogie zur Synthese von **9** (Abschnitt 3.4). Eingesetzt werden 1.2 g (3.4 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**8**) und 0.75 g (0.85 mmol) **7**. Nach zu 3.4. entsprechender Aufarbeitung kann **11** als tiefrotes, luftempfindliches Öl in 1.4 g Ausbeute (0.7 mmol, 81% bez. auf eingesetztes **7**) isoliert werden.

IR (cm^{-1} , NaCl): $\nu(\text{CO}) = 2082$ vs, 2039 vs, 1998 vs; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1536$ s; $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1247$ s; $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1092$ vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: [CDCl_3] $\delta = 0.31$ (s, 24H, SiMe_2), 0.33 (s, 36H, SiMe_3), 0.75 (m, 8H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.67 (m, 8H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.73 (m, 8H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: [CDCl_3] $\delta = -1.8$ (SiMe_3), -0.17 (SiMe_2), 10.0 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.7 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 69.1 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 122.6 ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$), 135.7 ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$), 201.4 (CO). Elementaranalyse für $\text{C}_{64}\text{H}_{84}\text{O}_{28}\text{Si}_9\text{Co}_8$ (2025.59): ber.: C, 37.95; H, 4.18; gef.: C, 37.98; H, 4.39.

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Firmen Hüls-Degussa AG sowie Wacker GmbH sind wir für großzügige Chemikalienspenden zu Dank verbunden.

Literatur

- [1] (a) K. Brüning, H. Lang, J. Organomet. Chem. 575 (1999) 153. (b) K. Brüning, H. Lang, J. Organomet. Chem. 571 (1998) 145
- [2] K. Brüning, H. Lang, Synlett. (1999) 1931.
- [3] J. Roovers, Macromolecules 26 (1993) 923.
- [4] D.A. Tomalia, Aldrichim. Chem. 26 (1993) 91.
- [5] A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 1400.
- [6] K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mühlhaupt, H. Frey, Adv. Mater. 8 (1996) 414.
- [7] B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 2575.
- [8] D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, Organometallics 13 (1994) 2682.
- [9] (a) J.W.J. Knapen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, P.W.N.M. van Leeuwen, P. Wijkens, D.M. Grove, G. van Koten, Nature 372 (1994) 659. (b) G. van Koten, H. Frey, A.J. Canty, A.L. Spek, W.J.J. Smeets, N.J. Hovestad, K. Lorenz, J.L. Hoare, Organometallics 16 (1997) 4167.
- [10] (a) C. Kim, A. Kwon, Synthesis (1998) 105. (b) C. Kim, Y. Jeong, I. Jung, J. Organomet. Chem. 570 (1998) 9. (c) N.G. Vasilenko, E.A. Rebrov, V.D. Myakushev, A.M. Muzafarov, S.E. Cray, T. Okawa, R. Mikami, Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 39 (1998) 603. (d) S.A. Ponomarenko, E.A. Rebrov, N.I. Boiko, N.G. Vasilenko, A.M. Muzafarov, Ya.S. Freidzon, V.P. Shibaev, Vysokomol. Soedin, Ser. A Ser. B 36 (1994) 1086.
- [11] H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, Adv. Mater. 10 (1998) 4.

- [12] P. Jutzi, 2nd International Symposium of the Volkswagen Stiftung, Kloster Banz, 1998.
- [13] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. Unserer Zeit* 2 (1996) 75.
- [14] J.B. Lambert, J.L. Pflug, J.M. Denari, *Organometallics* 15 (1996) 615.
- [15] E. Liepins, I. Zicmane, M. Fleisers, E. Lukevics, *Metalloorg. Khim.* 3 (1990) 358.
- [16] E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 167.
- [17] J. Pola, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 44 (1979) 750.
- [18] N.I. Shergina, N.V. Strashnikova, E.I. Dubinskaya, M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.* 46 (1976) 306.
- [19] D. Seyferth, T. Kugita, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, *Organometallics* 14 (1995) 5362.
- [20] G.R. Newkome, C.N. Moorefield, G.R. Baker, A.L. Johnson, R.K. Behera, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1176.
- [21] L. Brandsma, *Prep. Acetylenic Chem.* (1988) 114.
- [22] B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, F. Ghelfi, G. Pályi, G. Váradi, G. Szalontai, I.T. Horváth, A. Chiesi-Villa, C. Guastin, *Organometallics* 14 (1995) 809.
- [23] H. Lang, S. Weinmann, M. Herres, M. Weinmann, O. Walter, B. Nuber, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 524 (1996) 49.