

Semipräparative Trennung gemischt substituierter Octa-(organylsilsesquioxane) mittels Normal-Phase-HPLC und ihre ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchung

Benedikt J. Hendan, Heinrich C. Marsmann *

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

Eingegangen den 3. Dezember 1993

Abstract

Cohydrolysis of organotrichloro or organotrimethoxy silanes yields the mixed octa-(organosilsesquioxanes), $(\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{R}_{8-n}\text{R}'_n$ ($n = 0, 1, 2$ (3 isomers); $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}' = 3\text{-ClC}_3\text{H}_6$ (I), $3\text{-IC}_3\text{H}_6$ (II), $3\text{-HSC}_3\text{H}_6$ (III), C_3H_5 (IV) and $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_3$ (V)); they can be separated by normal phase HPLC. The degree of substitution and the substitution pattern can be recognized by the distribution of ^{29}Si -NMR signals, where a linear dependence of the chemical shift of the R substituted silicon atoms on the number of R' substituted neighbours is observed.

Zusammenfassung

Durch Cohydrolyse entsprechender Organotrichlor- und -trimethoxysilane entstehende gemischt substituierte Octa-(organylsilsesquioxane), $(\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{R}_{8-n}\text{R}'_n$ mit $n = 0, 1, 2$ (3 Isomere) und $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}' = 3\text{-ClC}_3\text{H}_6$ (I), $3\text{-IC}_3\text{H}_6$ (II), $3\text{-HSC}_3\text{H}_6$ (III), C_3H_5 (IV) sowie $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_3$ (V) lassen sich mittels Normal-Phase-HPLC trennen. Sie können anhand der Signalverteilung im ^{29}Si -NMR-Spektrum, hervorgerufen durch das jeweilige Substitutionsmuster, identifiziert werden. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung der R-substituierten Siliciumatome zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Zahl der R'-substituierten Siliciumatome auf den benachbarten Ecken.

Keywords: Silicon; Organosilsesquioxane; Cage compound; HPLC; Silicon NMR; Siloxane

1. Einleitung

Für die Synthese der käfigartigen Organylsilsesquioxane bieten sich drei Wege an: (1) Hydrolyse von Trichlor- (RSiCl_3) oder Trimethoxysilanen ($\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$) mit $\text{R} = \text{H}$ [1] oder org. Rest [2]; (2) Ersetzen von Wasserstoffatomen in Hydridosilsesquioxanen z.B. durch Hydrosilylierung [3] oder Trimethylsilylierung [4]; (3) Trimethylsilylierung käfigartiger Silikate [5].

Die Darstellung von gemischt substituierten Organylsilsesquioxanen erfolgt ebenfalls über diese Reaktionswege, wobei sich das Substitutionsmuster der ent-

stehenden Käfige nur bedingt steuern läßt. Martynova et al. zeigen für die Synthese von Octa-[(methyl)-(vinyl)-silsesquioxanen] durch Cohydrolyse der entsprechenden Trichlorsilane, daß in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Silangemisches unterschiedliche Mengen verschieden substituierter Käfige entstehen [6]. Gleiches gilt auch für den Versuch der Darstellung von Octa[monohydrido-heptakis(trimethylsiloxy)]-silsesquioxan durch Austausch von Wasserstoffatomen des Octa-(hydridosilsesquioxans) gegen Trimethylsilyloxygruppen [4] oder die teilweise Hydrosilylierung von Octa-(hydridosilsesquioxanen) [7]. Um reine gemischt substituierte Octa-(organylsilsesquioxane) zu isolieren, ist deshalb die Entwicklung geeigneter Trennmethode notwendig. Bürgy und Calzaferri konnten Gemische der hydrolyseempfindlichen Hydridosilses-

* Corresponding author.

quioxane gelpermeationschromatographisch trennen [8]. Gemische heterofunktionaler Octa-(organylsilsesquioxane) wurden bisher nur durch gaschromatographische und massenspektroskopische Verfahren analysiert [6,9,10].

In der vorliegenden Arbeit wird die Isolierung der gemischt substituierten Octa-(organylsilsesquioxane) mit den Substituentensystemen I–V und den Substitu-

tionsmustern 0, 1, 2o, 2m und 2p (Abb. 1) durch Normal-Phase-HPLC (NP-HPLC) beschrieben.

Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgte dabei aufgrund der typischen Signalverteilung im ^{29}Si -NMR-Spektrum, die durch das Substitutionsmuster des Käfigs hervorgerufen wurde. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der R-substituierten Siliciumatome von ihrer Stellung zu den R'-sub-

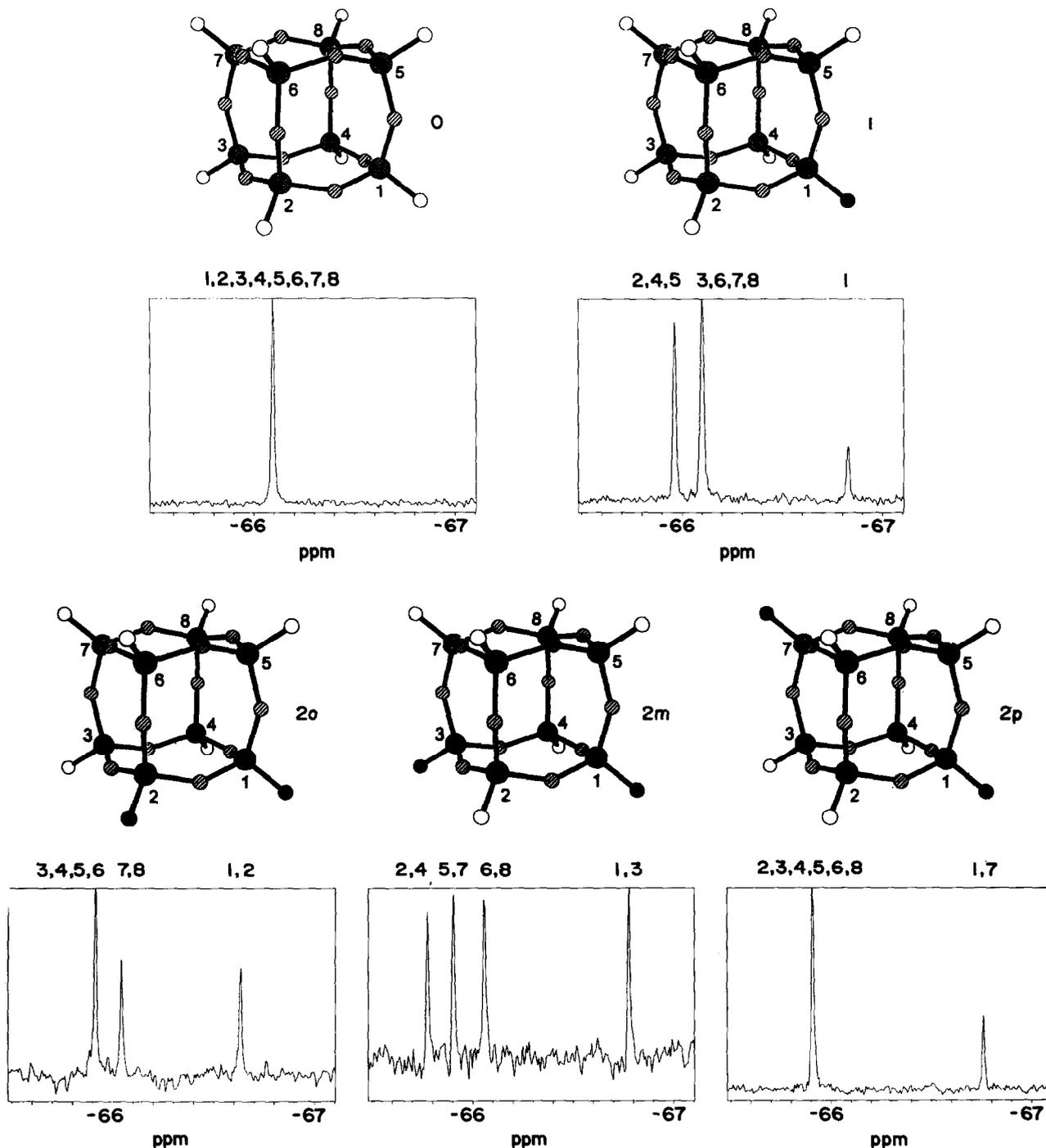


Abb. 1. Substitutionsmuster der Verbindungen $(\text{Si}_8\text{O}_{12})(\text{R})_{8-n}(\text{R}')_n$, $n = 0, 1, 2$, mit den ^{29}Si -NMR-Spektren der Verbindungen mit $\text{R}/\text{R}' = \text{n-C}_3\text{H}_7/3\text{-ClC}_3\text{H}_6$ (I) (Die Zahlen an den Peaks entsprechen den Positionen der Siliciumatome im Käfig). \circ , Si; \bigcirc , O; \bigcirc , R; \bullet , R'.

stituierten Siliciumatomen ist ebenfalls untersucht worden.

Unser Interesse an diesen Verbindungen besteht darin, Modelle für die Oberflächen modifizierter Kieselgele zu erhalten. Durch Substitution von ein oder zwei Käfigsiliciumatomen mit entsprechenden Resten [11,12] lassen sich z.B. kieselgelfixierte Heterogenkatalysatoren mit mono- und bidental komplexierten Übergangsmetallverbindungen simulieren. Mercaptopropylgruppenhaltige Silsesquioxane können direkt durch Umsetzung des entsprechenden Trimethoxysilans dargestellt werden [13]. In den 3-Chlorpropylsubstituierten Silsesquioxanen können die Chloratome z.B. durch die komplexierenden Diphenylphosphinogruppen ersetzt werden. Derartige Reaktionen, wie sie aus der industriellen Anwendung von 3-Chlorpropyltrichlorsilanen bekannt sind [12], wurden bereits erfolgreich mit Octa-[(3-chlorpropyl)-silsesquioxan] durchgeführt [13]. Hierbei konnten jedoch keine definierten Komplexe erhalten werden, was u.a. auf die große Anzahl freier Koordinationsstellen im Molekül zurückzuführen ist. Von den mono- und diheterosubstituierten Octa-(organylsilsesquioxanen) sind jedoch gut charakterisierbare Verbindungen zu erwarten, die aufgrund der Verwandtschaft des Silsesquioxankäfigs mit Kieselgelgerüsten neue Erkenntnisse u.a. über den Mechanismus der Katalyse mit kieselgelfixierten Metallkomplexen erwarten lassen.

Mit der Einführung von Vinyl- oder Allylgruppen als Substituenten am Silsesquioxangerüst werden weitere Möglichkeiten eröffnet, die Organylsilsesquioxane zu modifizieren. Von besonderem Interesse sind dabei mögliche Verknüpfungsreaktionen der Käfige wie Polymerisation, Hydrosilylierung [14] und Polykondensation nach entsprechenden Umsetzungen der Doppelbindungen.

Durch geeignete Kombination von Substituenten mit unterschiedlichen Reaktivitäten sollte es möglich sein, Polymere mit definierten Eigenschaften z.B. für Heterogenkatalysatoren oder Phasenmaterialien in der Chromatographie zu erzeugen.

2. Ergebnisse

2.1. Chromatographische Trennung

Die NP-HPLC ist ein geeignetes Mittel gemischt substituierte Octa-(organylsilsesquioxane) im semipräparativen Maßstab zu trennen.

Erfolgreich angewendet wurde die Trennmethode auf die Gemische mit den Substituentensystemen I–V mit den Substitutionsmustern 0, 1, 2o, 2m, 2p (Abb. 1), die nach dem Aufarbeiten der Reaktionsprodukte aus Cohydrolysen entsprechender Trichlor- bzw. Trimethoxysilane erhalten wurden. Bei den Octa-[[diallyl-hexa-

Tabelle 1

Retentionszeiten der isolierten Verbindungen mit R/R' = I–V und den Substitutionsmustern 0–3 und ihr Anteil an der Zusammensetzung der Gemische

R/R'	Substitutionsmuster	Retentionszeit (min)	Anteil im Gemisch (%)
I n-C ₃ H ₇ /3-ClC ₃ H ₆	0	2:15	19.0
	1	2:52	33.9
	2p	4:04	5.8
	2m	4:18	17.9
	2o	4:43	11.9
	3 ^{a,b}	7:52	6.4
II n-C ₃ H ₇ /3-IC ₃ H ₆	0	2:20	36.6
	1	2:51	34.1
	2p	3:45	0.9
	2m	3:53	3.2
	2o	4:04	22.3
	III n-C ₃ H ₇ /3-HSC ₃ H ₆	0	2:11
1		3:32	55.8
2p		7:38	2.5
2m		8:54	7.5
2o		11:10	7.1
IV n-C ₃ H ₇ /C ₃ H ₅		0	2:25
	1	2:36	40.6
	2o, m, p ^b	2:52	23.2
	3 ^b	3:18	7.2
V C ₂ H ₅ /C ₂ H ₃	0	2:46	33.0
	1	3:04	39.3
	2o, m, p ^b	3:31	19.4
	3 ^b	4:06	5.8

^a Es handelt sich um zwei Gruppen von Isomeren des Octa-[[tri(3-chlorpropyl)-penta(n-propyl)]-silsesquioxan].

^b Trennung der Isomeren gelang nicht. Der Substitutionsgrad wurde durch Integration der ²⁹Si-NMR-Spektren ermittelt.

(n-propyl)]-silsesquioxanen} und Octa[(divinyl-hexaethyl)-silsesquioxanen] gelang es nicht die Isomere zu trennen.

Die Trennung der Silsesquioxangemische wurde mit einer Hibar[®] RT 250-10 Säule durchgeführt, die mit Kieselgel Si 60 LiChrospher[®] (5 μm) gefüllt war. Als Laufmittel diente n-Hexan, das mit einer Flußrate von 7 ml min⁻¹ gefördert wurde.

Die Retentionszeiten der isolierten Verbindungen sowie ihr Anteil an der Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Abb. 2 zeigt ein HPLC-Spektrum des Gemisches mit III.

Die Reihenfolge der Elution der einzelnen Verbindungen ist leicht verständlich. Mit steigender Anzahl polarer Gruppen am Käfiggerüst nehmen die Wechselwirkungen mit den Silanolgruppen des Kieselgels zu. Die gute Trennung der Isomeren der diheterosubstituierten Octa-(organylsilsesquioxane) kann auf die unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten

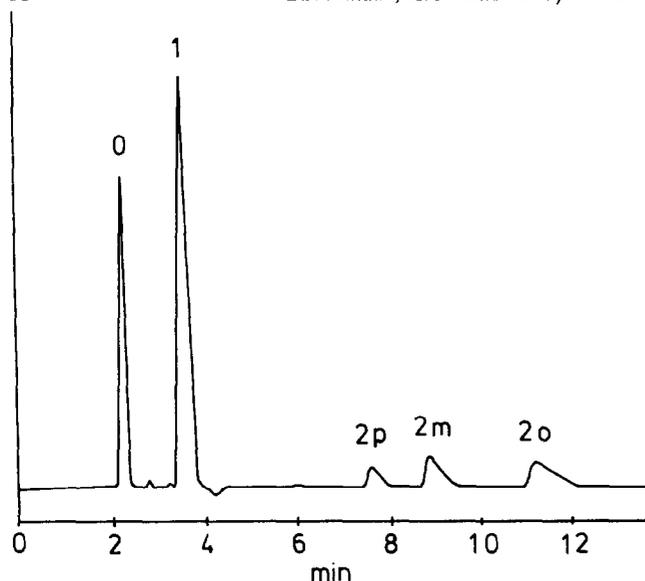


Abb. 2. HPLC-Chromatogramm des Gemisches mit $R/R' = n\text{-C}_3\text{H}_7/3\text{-HSC}_3\text{H}_6$ (III).

der Heterogruppen mit den Silanolgruppen zurückgeführt werden, die stark von ihrer Stellung zueinander abhängen. Während beim ortho-diheterosub-

stituierten Octa-(organylsilsesquioxan) beide polaren Gruppen mit einer OH-Gruppe wechselwirken können, scheint dies beim meta-diheterosubstituierten Octa-(organylsilsesquioxan) nur noch bedingt möglich zu sein und ist beim para-diheterosubstituierten Octa-(organylsilsesquioxan) ausgeschlossen. Somit verhält sich letztere Verbindung praktisch wie ein monoheterofunktionelles Octa-(organylsilsesquioxan) und wird daher vor den anderen diheterofunktionellen Octa-(organylsilsesquioxanen) eluiert. Aus dem Verhalten dieser Verbindungen auf der Säule folgt, daß ein komplexbildendes ortho-diheterosubstituiertes Octa-(organylsilsesquioxan) gute bidentale Ligandeneigenschaften besitzen sollte, die para-Verbindung jedoch nur als Monoligand, bezogen auf ein Metallatom, fungieren kann.

Um eine Basislinientrennung der Verbindungen in den Gemischen zu erreichen, durfte eine Aufgabemenge von 20 mg Substanz pro Trenngang nicht überschritten werden. Die hervorragende Trennleistung der verwendeten Säule für die mercaptopropylsubstituierten Käfige, die eine Beladung mit 200 mg Substanz pro Trenngang zuließ, ist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den SH-Gruppen und den Silanolgruppen des Kieselgels zurückzuführen.

Tabelle 2

^{29}Si -NMR-Daten der Verbindungen mit $R/R' = \text{I-V}$ und den Substitutionsmustern 0, 1, 2o, 2m, 2p, 8 [13] gelöst in C_6D_6

R/R'	Substitutionsmuster	$\delta\text{Si-R}$ (0) ^a	$\delta\text{Si-R}$ (1) ^a	$\delta\text{Si-R}$ (2) ^a	$\delta\text{Si-R}'$ (0) ^a	$\delta\text{Si-R}'$ (1) ^a	$\delta\text{Si-R}'$ (3) ^a
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0	-66.10					
I	1	-66.10	-65.96		-66.83		
$n\text{-C}_3\text{H}_7/3\text{-ClC}_3\text{H}_6$	2o	-66.04	-65.92			-66.64	
	2m	-66.06	-65.91	-65.78	-66.78		
	2p		-65.91		-66.76		
	8						-67.08
II	1	-66.11	-65.97		-67.62		
		-66.09					
$n\text{-C}_3\text{H}_7/3\text{-IC}_3\text{H}_6$	2o	-66.05	-65.93			-67.43	
	2m	-66.07	-65.92	-65.79	-67.59		
	2p		-65.93		-67.55		
	8						-67.93
III	1	-66.13	-66.05		-66.60		
	2o	-66.04	-65.97			-66.43	
	2m	-66.05	-65.96	-65.89	-66.51		
	2p		-65.95		-66.50		
	8						-66.16
IV	1	-66.14	-65.89		-70.60		
	2	-66.13	-65.88	-65.64	-70.59	-70.37	
	8						-70.06
V	0	-64.97					
	1	-64.96	-64.66		-79.95		
	2	-64.95	-64.70	-64.45	-79.94	-79.74	
	8						-79.44

^a Anzahl der benachbarten R'-substituierten Siliciumatome.

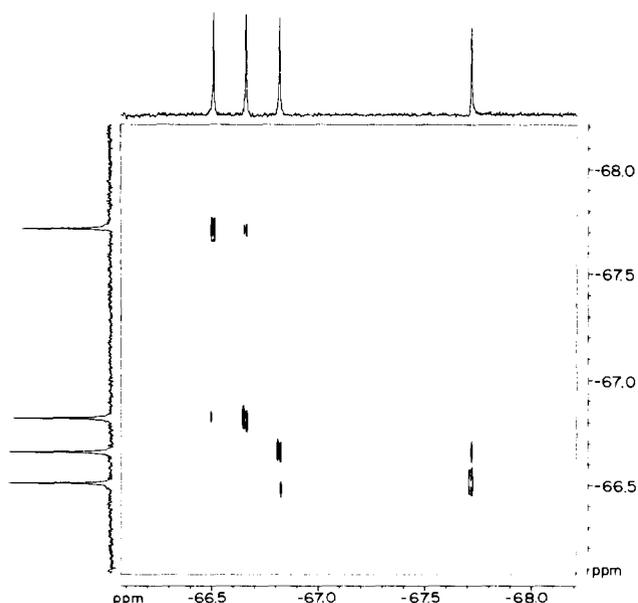


Abb. 3. ^{29}Si -2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum von $(\text{Si}_8\text{O}_{12})_x(\text{n-C}_3\text{H}_7)_6(3\text{-ClC}_3\text{H}_6)_2$ mit dem Substitutionsmuster **2m** gelöst in CDCl_3 .

Es ist über die hier isolierten Verbindungen hinaus auch möglich, weitere, in geringen Mengen bei der Cohydrolyse entstandene, Verbindungen abzutrennen.

2.2. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie

Die Signalverteilung im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist abhängig vom Substitutionsmuster des würfelförmigen Octa-(silsesquioxan)gerüstes (Abb. 1). Die NMR-Signale der Käfigsiliciumatome zeigen mit Ausnahme der monosubstituierten Silsesquioxane das theoretisch er-

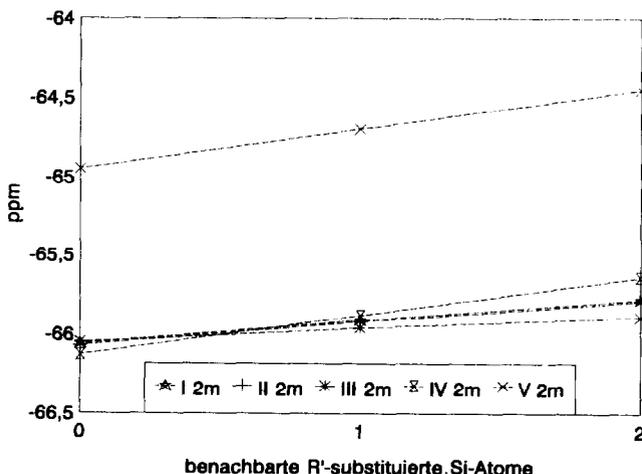


Abb. 4. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der R-substituierten Siliciumatome von der Anzahl benachbarter R'-substituierter Siliciumatome am Beispiel der **2m**-Verbindungen der Substituentensysteme I–V.

wartete Aufspaltungsmuster. Dies gilt ebenso für die an diese Atome gebundenen Kohlenstoffatome sowie die Wasserstoffatome der Methylengruppen, bei denen sich die jeweilige chemische Verschiebung in dem daraus resultierenden Multipllett aber nicht identifizieren läßt¹.

Daß für die monosubstituierten Käfige nur zwei anstatt drei Signale im Bereich der R-substituierten Siliciumatome zu beobachten waren, liegt an der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung dieser Atome von der Anzahl der benachbarten R'-substituierten Siliciumatome. Beim Octa-[[3-iodpropyl]hepta(n-propyl)]-octaorganylsilsesquioxan wurden die drei Signale beobachtet, wobei der Unterschied in der chemischen Verschiebung von 0.02 ppm an der Grenze des Auflösungsvermögens des NMR-Gerätes lag.

Die Zuordnung der ^{29}Si -NMR-Signale zu den entsprechenden Siliciumatomen im Käfiggerüst erfolgte durch Aufnahme von ^{29}Si -2D-INADEQUATE-NMR-Spektren [15] (Abb. 3). Die ^{29}Si -NMR-Daten der isolierten Verbindungen befinden sich in Tabelle 2. Hieraus ist erkennbar, daß die chemische Verschiebung der R-substituierten Siliciumatome in linearer Weise von der Zahl der an den benachbarten Ecken des Würfels vorhandenen R'-substituierten Siliciumatome abhängt (Abb. 4).

3. Experimentelles

3.1. Cohydrolyse von RSiX_3 mit $\text{R}'\text{SiX}_3$

Die Cohydrolyseansätze werden nach folgendem Schema bezeichnet

- | | | |
|----------------------------|---|-----------------------------|
| (i) X = Cl | R, R' = n-C ₃ H ₇ , 3-ClC ₃ H ₆ (I) | 6, 5 : 1, 5 (Molverhältnis) |
| (iii) X = OCH ₃ | R, R' = n-C ₃ H ₇ , 3-HSC ₃ H ₆ (III) | 7 : 1 |
| (iv) X = Cl | R, R' = n-C ₃ H ₇ , C ₃ H ₅ (IV) | 7 : 1 |
| (v) X = Cl | R, R' = C ₂ H ₅ , C ₂ H ₃ (V) | 7 : 1 |

Folgende handelsübliche Chemikalien wurden ohne Trocknung und Reinigung eingesetzt: n-Propyltrichlorsilan, Allyltrichlorsilan, 3-Chlorpropyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan (ABCOR), n-Propyltrimethoxysilan (Fluka), 3-(Trimethoxysilyl)-1-propanthiol (Merck), Salzsäure 37% und Methanol.

0.35 mol RSiX_3 und 0.05 mol $\text{R}'\text{SiX}_3$ wurden gemischt und anschließend unter intensivem Rühren zu 1800 ml Methanol getropft. Dann wurden langsam 60 ml 37% ige Salzsäure in das Reaktionsgemisch gegeben. Nach 21tägigem Rühren in einem verschlossenen 2 l Rundkolben bei ca. 20°C wurde das Methanol vom

¹ Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten können bei den Autoren angefordert werden.

entstandenen Feststoff dekantiert und dieser dreimal mit je 100 ml Methanol gewaschen.

Die Reaktionsgemische aus (i), (iv), (v) wurden bei 180°C und 0,01 Torr sublimiert. Produkt (iii) wurde so lange mit heißem Aceton behandelt, bis alle löslichen Produkte vom polymeren Rest abgetrennt waren. Das Aceton wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: (i) 11.37 g; (iii) 8.93 g; (iv) 5.14 g; (v) 7.46 g.

3.2. Darstellung von II

2 g sublimiertes Produkt der Cohydrolyse nach 3.1.i. (Molverhältnis 7:1) wurden mit 7 g (0.42 mol) NaI in 70 ml trockenem Aceton 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand mit 70 ml Cyclohexan und 100 ml Wasser versetzt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde die Substanz auf vollständigen Umsatz überprüft. Ausbeute: 2.09 g.

3.3. HPLC

Säule, Merck Hibar[®] RT 250-10 Si 60 LiChrospher[®] (5 µm); Vorsäule, Merck LiChroCART[®] 4-4 Si 60 LiChrospher[®] (5 µm); Laufmittel, n-Hexan (getrocknet über Na/K); Flußrate, 7 ml min⁻¹; Injektionsvolumen, 100 µl (bei III 500 µl); Aufgabemenge, 20 mg (bei III 200 mg).

HPLC-Anlage der Fa. Knauer bestehend aus: 4-Kanal Online Degasser, Pumpe mit analyt. Pumpenkopf, Injektionsventil, Spektralphotometer, Differential-Refraktometer. Die Steuerung der Anlage und Erfassung der Meßwerte erfolgte mit einem PC und dem Programm HPLC Version 2.22 der Fa. Knauer.

3.4. ²⁹Si-NMR-Spektroskopie

Die ²⁹Si-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer AMX 300 der Firma Bruker unter Anwendung der Fourier-Transformationstechnik aufgenommen. Als internes Lockmittel diente deuteriertes Benzol (C₆D₆). Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen. Bei einer Feldstärke von 7.05 T betrug die Meßfrequenz 59.60 Hz, die Entkopplerfrequenz 4500 Hz, der Pulswinkel ca. 37° und die Auflösung 0.4 Hz/Punkt. Die Ruhezeit zwischen den Meßzyklen war 20 s. Die 2D-INADEQUATE-Messungen wurden auf ²J_{SiOSi} ≈ 0.7 Hz optimiert. Die Matrixgröße betrug 1 × 1 K.

Literatur

- [1] C.L. Frye und W.T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5586.
- [2] K. Olsson, *Ark. Kemi*, 13 (1958) 367.
- [3] D. Herren, H. Bürgy und G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 24.
- [4] D.M. Millar, *Dissertation*, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1987.
- [5] I. Hasegawa, *Polyhedron*, 10 (10) (1991) 1097.
- [6] T.N. Martynova und T.I. Chupakhina, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 11.
- [7] G. Calzaferri, D. Herren und R. Imhof, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 1278.
- [8] H. Bürgy und G. Calzaferri, *J. Chromatogr.*, 507 (1990) 481.
- [9] M.G. Voronkov, Yu.V. Basikhin und A.N. Kanev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 258 (3) (1981) 642.
- [10] T.I. Chupakhina, T.N. Martynova und P.P. Semyannikov, *Ser. Khim.*, 2 (1990) 441.
- [11] I.G. Dance, *Polyhedron*, 5 (5) (1986) 1037.
- [12] U. Deschler, P. Kleinschmit und P. Panster, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 237.
- [13] U. Dittmar, *Dissertation*, Universität Gesamthochschule Paderborn, 1993.
- [14] D. Hoebbel, I. Pitsch, D. Heidemann, H. Jancke und W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 583 (1990) 133.
- [15] D.L. Turner, *J. Magn. Reson.*, 49 (1982) 175.