

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

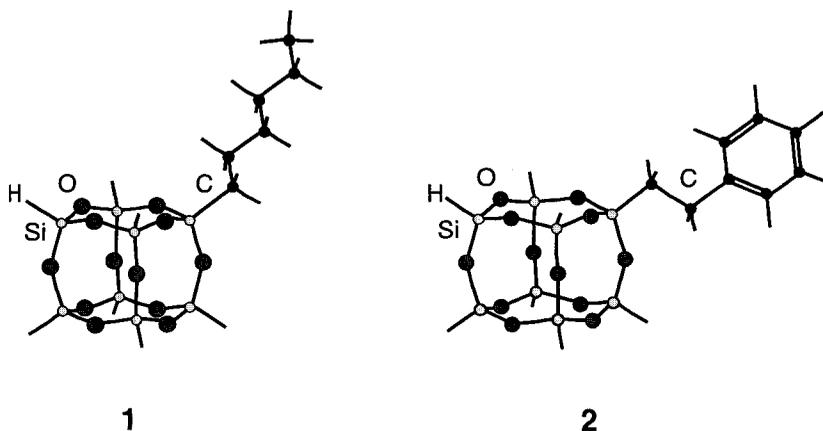
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

(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 μ l (0,25 mmol) Hex-1-en und 10 μ 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 600×25 mm *PolymerLab* (50 Å Porengrösse, 10 μ 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 μ l (0,26 mmol) Styrol und 10 μ 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 600×25 mm *PolymerLab* (50 Å Porengrösse, 10 μ 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 ($[M-C_6H_9]^+$).

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.