

Zur Kalibrierung wurde Naphthalin in Form gewogener Tabletten zugegeben und der Gefrierpunkt der so erhaltenen Lösungen bestimmt. Mehrmalige Wiederholung mit unterschiedlichen Mengen Naphthalin ergab folgende kryoskopische Konstanten:  $E_k = 5.187 \text{ K kg mol}^{-1}$  für das F25-Präzisionsthermometer und  $E_k = 2.245 \text{ K kg mol}^{-1}$  für den S2541-Thermolyzer (Lit. [9a]:  $E_k = 1.874 \text{ K kg mol}^{-1}$ ) [17].

Festes MeLi oder *t*BuLi wurde durch Entfernen der Solventien aus kommerziell erhältlichen Lösungen in Diethylether bzw. Pentan erhalten. Phenyllithium wurde gemäß Lit. [9a] hergestellt. Die Organolithium-Verbindungen wurden als gewogene Tabletten unter Stickstoff bei gekühlter Apparatur (170...210 K) zum THF gegeben. Nach deren Auflösung wurde der Gefrierpunkt mindestens dreimal bestimmt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Organolithium-Verbindung vor einsetzender Kristallisation vollständig in Lösung blieb. Analog wurde mit dem Kupferarylthio- lat 3 verfahren.

Die Cuprate wurden durch Zugabe gewogener Tabletten von CuI oder CuCN zu den auf 170–210 K gekühlten Lösungen der Organolithium-Verbindungen hergestellt. Nach vollständiger Auflösung des Kupfersalzes (ggf. unter leichtem Erwärmen) wurde der Gefrierpunkt wie oben bestimmt. Im Falle des Amidocuprats [*t*Bu-(*i*Pr<sub>2</sub>N)Cu(CN)Li<sub>2</sub>] wurde zuvor 1 Äquiv. Diisopropylamin zugesetzt.

Eingegangen am 10. Juli 1996 [Z 9319]

**Stichworte:** Aggregation • Kryoskopie • Kupfer • Lithium

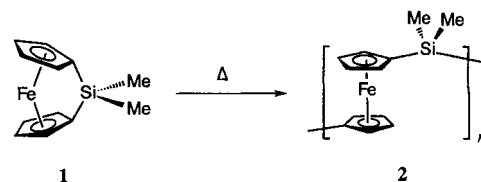
- [11] a) N. Krause, S. Arndt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 261–263; b) B. H. Lipshutz, F. Kayser, K. Siegmann, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6693–6696; c) B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276–9282.
- [12] Cyanid-Resonanzsignale in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (THF, –80 °C): [*t*Bu-CuCNLi]:  $\delta = 149.6$ ; [*t*Bu<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub>]:  $\delta = 159.9$ .
- [13] Hinweise für ein dynamisches Verhalten ergeben sich auch aus der Beobachtung relativ breiter Cyanid-Resonanzsignale in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von „Higher-order“-Cupraten [R<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub>] bei –80 °C. Dagegen werden für „Lower-order“-Cuprate [RCu(CN)Li] scharfe Signale beobachtet. Für eine Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von Cyanocupraten siehe: H. Huang, K. Alvarez, Q. Lui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8088–8096.
- [14] a) B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771–806; b) N. Krause, *Kontakte (Darmstadt)* **1993**, (1), 3–13.
- [15] a) A. Haubrich, M. van Klaveren, G. van Koten, G. Handke, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5849–5852; b) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1455–1462.
- [16] a) M. D. Janssen, Dissertation, Universität Utrecht, **1996**; b) M. D. Janssen, M. A. Corsten, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 2810–2820.
- [17] Die Abhängigkeit der kryoskopischen Konstanten vom Thermometer könnte auf der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit und Eintauchtiefe der hier verwendeten Sensoren beruhen.

- [1] a) Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 945–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 947–959; b) B. H. Lipshutz, *Synthesis* **1987**, 325–341; c) B. H. Lipshutz, *Synlett* **1990**, 119–128; d) B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631; e) *Organocopper Reagents* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford University Press, Oxford, **1994**; f) B. H. Lipshutz in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**, S. 283–382; g) N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**, S. 175–200; h) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186–204.
- [2] a) C. Ullenius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 57–64; b) B. Christenson, T. Olsson, C. Ullenius, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 523–534; c) S. H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8276–8277; d) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1177–1184; e) N. Krause, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3509–3512; f) N. Krause, R. Wagner, A. Gerold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 381–382; g) A. S. Vellekoop, R. A. J. Smith, *ibid.* **1994**, *116*, 2902–2913; h) E. S. M. Persson, M. van Klaveren, D. M. Grove, J. E. Bäckvall, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 351–359; i) K. Nilsson, C. Ullenius, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4194–4195.
- [3] Übersichten: a) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283–301; b) P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 75–112; c) G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 57–133.
- [4] a) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, R. S. Wilhelm, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3943–3949; b) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3197–3204; c) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5911–5914; d) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3668–3670; e) G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 569–578; f) S. H. Bertz, G. Dabbagh, X. He, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11640–11641; g) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 770–776; h) R. D. Singer, A. C. Oehlschlager, *ibid.* **1991**, *56*, 3510–3514.
- [5] a) R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4098–4104; b) E. C. Ashby, J. J. Watkins, *ibid.* **1977**, *99*, 5312–5317.
- [6] a) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4031–4032; b) B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *ibid.* **1990**, *112*, 4032–4034; c) S. H. Bertz, *ibid.* **1991**, *113*, 5470–5471; d) R. D. Singer, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2192–2195; e) B. H. Lipshutz, B. James, *ibid.* **1994**, *59*, 7585–7587.
- [7] a) T. Stemmler, J. E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 348–350; b) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310–4311; c) T. L. Stemmler, T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489–12497.
- [8] a) J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2665–2667; b) J. P. Snyder, S. H. Bertz, *ibid.* **1995**, *60*, 4312–4313; c) S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.* **1996**, 815–816.
- [9] a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972–1988; b) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 861–866; d) H. Ahlbrecht, J. Harbach, T. Hauck, H. Kalinowski, *ibid.* **1992**, *125*, 1753–1762.
- [10] Verwendete Gleichungen:  $\Delta T = E_{k,exp}$ ;  $n = c_{nom}/c_{exp}$  ( $\Delta T$ : gemessene Gefrierpunktserniedrigung;  $c_{exp}$ : experimentelle Konzentration von RLi;  $c_{nom}$ : nominale Konzentration von RLi;  $z$ : Zahl der pro Formeleinheit gebundenen Moleküle RLi).

## Steuerung der Polymerarchitektur bei der übergangsmetallkatalysierten Ringöffnungs-Polymerisation (ROP) von siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen\*\*

Paloma Gómez-Elipé, Peter M. Macdonald und Ian Manners\*

Polymere mit Übergangsmetallen sind im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften und möglichen Anwendungen von Interesse.<sup>[1–4]</sup> Die thermische Ringöffnungs-Polymerisation (ROP)<sup>[5]</sup> zu Poly(ferrocenylsilanen) wie **2** – ausgehend von gewinkelten Ferrocenophanen wie **1** – hat den Zugang zu einer Fülle verwandter Polymere mit hohem Molekulargewicht und vielversprechenden Eigenschaften ermöglicht.<sup>[6–8]</sup>



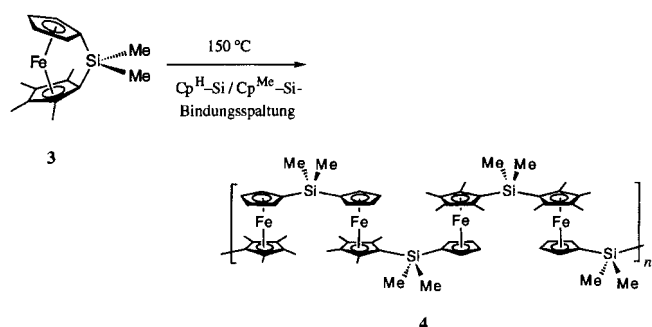
Die ROP-Synthese mit siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen gelingt mit anionischen Initiatoren und eröffnet den Zugang zu Polymeren mit definierter Kettenlänge und Struktur, z.B. Blockcopolymeren.<sup>[9,10]</sup> Jedoch müssen bei dieser Methode die experimentellen Bedingungen exakt eingehalten werden, was

[\*] Prof. I. Manners, Dr. P. Gómez-Elipé  
Department of Chemistry, University of Toronto  
Toronto, M5S 3H6 Ontario (Kanada)  
Telefax: Int. + 416/978-6157  
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca  
Prof. P. M. Macdonald  
Department of Chemistry, Erindale, University of Toronto

[\*\*] Wir danken dem Ministerium für Bildung und Kultur (Spanien) für ein Postdoktoranden-Stipendium (P. G.-E.). I. M. dankt dem Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) und der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1994–1998).

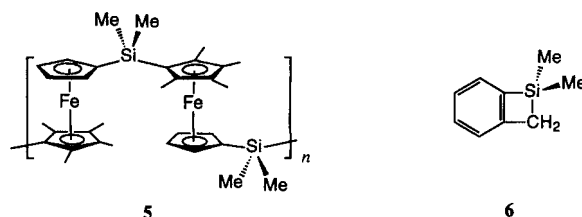
ihre praktische Anwendung stark einschränkt.<sup>[11]</sup> Vor diesem Hintergrund ist die kürzlich gemachte Entdeckung,<sup>[12, 13]</sup> daß eine Vielzahl von Rh<sup>I</sup>-, Pd<sup>0</sup>-, Pt<sup>0</sup>-, Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Komplexen die ROP-Synthese, ausgehend von **1**, in Lösung und bei Raumtemperatur katalysieren, von großer Bedeutung.<sup>[12–16]</sup> Die übergangsmetallkatalysierte ROP-Synthese bietet einen bequemen Zugang zu ungeordneten Copolymeren aus **1** mit anderen [1]Ferrocenophanen<sup>[13, 14]</sup> oder cyclischen Carbosilanen<sup>[15]</sup>, über ihre Eignung zur gezielten Synthese von Poly(ferrocenylsilanen) ist nichts bekannt. Wir berichten hier über die übergangsmetallkatalysierte ROP-Synthese, ausgehend von siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen, bei der sich die Struktur der resultierenden Poly(ferrocenylsilane) in beträchtlichem Maße steuern läßt.

Die thermische ROP-Synthese, ausgehend von unsymmetrischen [1]Ferrocenophanen **3**, verläuft über eine nichtselektive Spaltung der Si-Cp<sup>H</sup>- und Si-Cp<sup>Me</sup>-Bindungen; dabei entsteht das Poly(ferrocenylsilan) **4**.<sup>[17]</sup> Dieses Polymer ist sehr gut löslich in Toluol oder THF. In **4** liegen drei Siliciumumgebungen (Cp<sup>H</sup>-Si-Cp<sup>H</sup>, Cp<sup>H</sup>-Si-Cp<sup>Me</sup> und Cp<sup>Me</sup>-Si-Cp<sup>Me</sup>) vor, aber nur eine einzige Eisenumgebung (Cp<sup>H</sup>-Fe-Cp<sup>Me</sup>).<sup>[18]</sup> Proben der Polymere **4** sind, in Einklang mit dem Mangel an Ordnung, amorph.

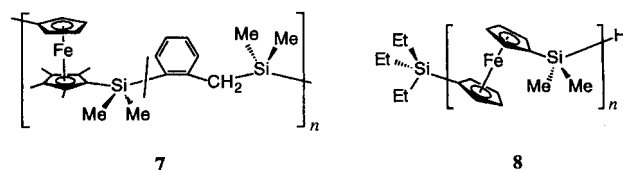


Im Gegensatz dazu war das bei der übergangsmetallkatalysierten ROP-Synthese, ausgehend von **3** (Toluol, 25 °C, 12 h, 1 Mol-% PtCl<sub>2</sub> oder [Pt(1,5-cod)<sub>2</sub>] (cod = 1,5-Cyclooctadien), erhaltene Polymer orange und unlöslich. Das neue Polymer **5** war von der Zusammensetzung her identisch mit **4**, aber kristallin, wie das Auftreten mehrerer scharfer Reflexe im Röntgen-Weitwinkelbeugungsdiagramm und eine definierte Schmelztemperatur ( $T_m = 285\text{ °C}$ ) bei der Differentialkalorimetrie (DSC)-Untersuchung zeigten. Mit THF ließ sich aus **5** eine Fraktion mit niedrigem Molekulargewicht ( $M_n < 1200$ ) extrahieren.<sup>[19]</sup> Im Gegensatz zu **4** erschien im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein SiMe<sub>2</sub>-Resonanzsignal, was die Anwesenheit nur einer Cp<sup>H</sup>-Si-Cp<sup>Me</sup>-Umgebung anzeigt.<sup>[20]</sup> Diese Ergebnisse sind in Einklang mit einem selektiven Bruch der Cp<sup>H</sup>-Si-Bindung in **3**, unter regioselektiver Bildung des Poly(ferrocenylsilans) **5**.<sup>[21, 22]</sup> Um weitere Beweise für die übergangsmetallkatalysierte, regioselektive ROP-Synthese, ausgehend von **3**, zu erhalten, haben wir versucht, ein leichter lösliches Polymer über die Copolymerisation von **3** mit dem Benzosilacyclobutan **6** zu bilden.

In Gegenwart von PtCl<sub>2</sub> oder [Pt(1,5-cod)<sub>2</sub>] (ca. 1 Mol-%) und äquimolaren Mengen **3** und **6** erhielt man das schwach orange, in Toluol und THF lösliche Poly(ferrocenylsilan)-poly(carbosilan)-Copolymer **7**, das eine monomodale Molekulargewichtsverteilung ( $M_n = 2.4 \times 10^4$ , Polydispersitäts-Index (PDI) = 2.3) aufweist. Die <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren



von **7** stimmen mit einer nicht-statistischen Copolymerstruktur überein und zeigen die Anwesenheit von charakteristischen Schaltergruppen zwischen den Poly(ferrocenylsilan)- und Poly(carbosilan)-Segmenten.<sup>[15, 23]</sup> Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **7** (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) zeigt die Anwesenheit nur einer Siliciumumgebung (z.B. Cp<sup>H</sup>-Si-Cp<sup>Me</sup>) in den Poly(ferrocenylsilan)-Segmenten. So wurde ein SiMe<sub>2</sub>-Resonanzsignal sowohl im <sup>1</sup>H-NMR- (bei  $\delta = 0.81$ ) als auch im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ( $\delta = -6.4$ ) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen ähneln denen der Signale, die den Cp<sup>H</sup>-Si-Cp<sup>Me</sup>-Umgebungen in **4** zugeordnet wurden.<sup>[24]</sup> Zudem tritt im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **7** kein Resonanzsignal bei  $\delta \approx 7.5$  auf, das für eine Cp<sup>H</sup>-Si-Ar-Umgebung charakteristisch wäre. Die Struktur von **7** liefert somit weitere Hinweise für die regioselektive ROP-Synthese, ausgehend von **3**, bei der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren.



Das Molekulargewicht von Poly(ferrocenylsilan)-Homopolymeren läßt sich im Bereich von  $M_n = 2000$ –45 000 durch Zugabe definierter Mengen Et<sub>3</sub>SiH zum Gemisch aus **1** und dem Pt-Katalysator steuern.<sup>[25]</sup> In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit von  $M_w$  und  $M_n$  vom Molverhältnis 1:Et<sub>3</sub>SiH dargestellt.<sup>[26]</sup> Der Beweis für die Anwesenheit von Et<sub>3</sub>Si- und Si-H-Endgruppen im resultierenden Polymer **8** wurde durch <sup>29</sup>Si-NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen erbracht. So zeigt eine Probe von **8** mit  $M_n = 2100$  (PDI = 1.09) im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 2.5$  (Et<sub>3</sub>Si-Cp) und  $\delta = -18.2$  (Si-H)

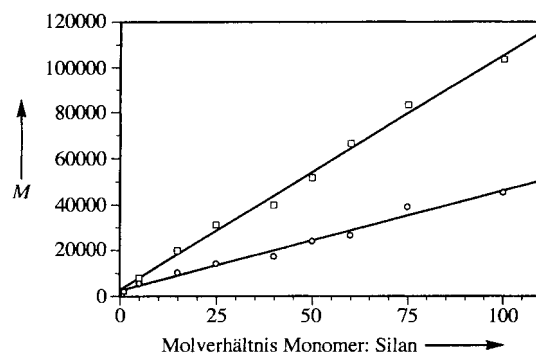


Abb. 1. Auftragung der  $M_w$ - (□) und  $M_n$ -Werte (○) gegen das Molverhältnis Monomer:Et<sub>3</sub>SiH für die Synthese von Poly(ferrocenylsilan) **8**.

(Abb. 2); im IR-Spektrum tritt eine für  $\nu(\text{Si-H})$  charakteristische Bande bei  $2114\text{ cm}^{-1}$  auf. Basierend auf neueren mechanistischen Überlegungen für die übergangsmetallkatalysierte ROP, ausgehend von siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen,<sup>[27, 28]</sup> ist es wahrscheinlich, daß die oxidative Addition der Si-H-Gruppe des Silans mit der der gespannten Si-C-Bindung am katalytischen Zentrum in **1** konkurriert und reduktive Eliminierung zu den Cp-SiEt<sub>3</sub>- und Si-H-Endgruppen führt.

Die Möglichkeit zur Beeinflussung der Struktur der Endgruppen der Poly(ferrocenylsilane) eröffnete uns den Zugang zu neu-

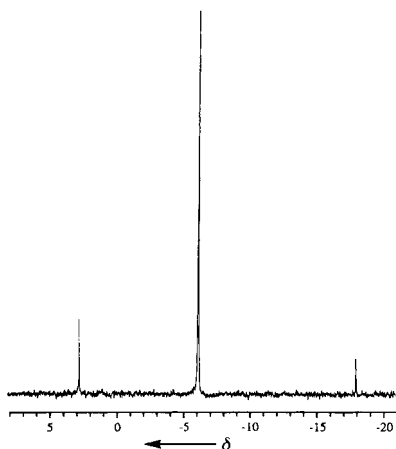
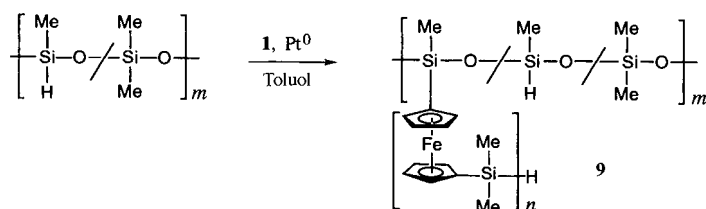


Abb. 2.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , DEPT,  $J = 51\text{ Hz}$ ) für Polymer **8** mit  $M_w = 2300$  (PDI = 1.1).

artigen Pfropfcopolymeren. So ergab die Reaktion von **1** mit Poly(methylhydrosiloxandimethylsiloxan)-Copolymer als Si-H-Quelle in einem Molverhältnis von 2:1 in Gegenwart von  $[\text{Pt}(1,5\text{-cod})_2]$  (1 Mol-%) ein Poly(dimethylsiloxan)-pfropfpoly(ferrocenylsilan)-Copolymer **9** als orange, gummiartige Masse mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung ( $M_n = 8.2 \times 10^3$ , PDI = 1.7).



Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren für **9** zeigen Resonanzsignale von beiden Polymersegmenten und ebenso von den Schalter- und Endgruppen.<sup>[29]</sup> Eine ungefähre Pfropfeffektivität von 50% folgte aus dem IR-Spektrum, das zwei  $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbanden bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  (nicht umgesetztes Hydrosiloxan) und  $2114\text{ cm}^{-1}$  (endständige  $\text{fcSi-H}$ ) aufwies. Die bestimmte Länge der Ferrocenylpfropfe betrug im Durchschnitt vier Wiederholungseinheiten, wie die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Integralverhältnisse der SiMe-Resonanzsignale ergab.

Somit ermöglicht die übergangsmetallkatalysierte ROP-Synthese, ausgehend von [1]Ferrocenophanen, die bequeme Steuerung der Polymer-Regiochemie, des Molekulargewichts und der Struktur der Endgruppen und bietet so einen Zugang zu neuartigen Materialien wie **9**. Das Anwendungspotential dieser Methode wird weiter untersucht.

## Experimentelles

**5:** Eine Lösung des Monomers **3** (350 mg, 1.17 mmol) in Toluol (5 mL) wurde 12 h in Gegenwart von  $\text{PtCl}_2$  (1 Mol-%) als ROP-Katalysator gerührt. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und mit THF ( $3 \times 5\text{ mL}$ ); die letzte Waschfraktion farblos) und anschließend mit Methanol ( $2 \times 5\text{ mL}$ ) gewaschen. Polymer **5**, ein farbloses Pulver, wurde dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 310 mg (87%). Oligomeres **5** wurde in ca. 10% Ausbeute aus der THF-Mutterlauge nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten [19].

**7:** Ein Gemisch aus **3** (40 mg, 0.13 mmol) und **6** (20 mg, 0.13 mmol) wurde in Toluol (2 mL) bei Raumtemperatur in der Gegenwart von  $\text{PtCl}_2$  oder  $[\text{Pt}(1,5\text{-cod})_2]$  (1 Mol-%) für 24 h gerührt, bis das gesamte Monomer abgereagert war. Die Lösung wurde mit der Zeit viskoser. Die Lösung wurde filtriert und das Produkt durch Fällung aus Methanol isoliert. Man erhielt 52 mg (90%) **7** als oranges Pulver [23].

**8:** Ähnliche Verfahren wurden für unterschiedliche Molverhältnisse Monomer:Et<sub>3</sub>SiH eingesetzt. Das folgende Verfahren ist typisch.

Molverhältnis 1:1: Ein Gemisch aus **1** (200 mg, 0.83 mmol) und Et<sub>3</sub>SiH (132  $\mu\text{L}$ , 0.83 mmol) wurde bei Raumtemperatur in Gegenwart von  $[\text{Pt}(1,5\text{-cod})_2]$  (1 Mol-%) in Toluol (1.5 mL) gerührt. Mit der Zeit wurde die Lösung viskoser, und nach 2 h war das gesamte reaktive Monomer umgesetzt. Die Lösung wurde filtriert und 142 mg (71%) **8** durch Fällung aus Methanol als oranges Pulver isoliert.

GPC (THF, Polystyrol-Standard):  $M_n = 2100$ ; PDI = 1.09.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.26$  (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>H), 0.52 (s, 64H, SiMe), 0.74 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7\text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.06 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7\text{ Hz}$ , 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01–4.25 (m, 64H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.68 (m, 1H, Si-H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.4$  (s,  $\text{fc-SiMe}_2$ ), 1.4 (s, SiMe<sub>2</sub>H), 5.2 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 8.2 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 71.5–74.0 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , DEPT,  $J = 51\text{ Hz}$ ):  $\delta = -18.2$  (s, Si-H),  $-6.4$  (s, SiMe<sub>2</sub>), 2.5 (s, Et<sub>3</sub>Si). IR (Nujol, Si-H-Streckschwingung):  $\tilde{\nu} = 2114\text{ cm}^{-1}$ .

**9:** Ein Gemisch aus **1** (200 mg, 0.83 mmol) und Poly(methylhydrosiloxan-dimethylsiloxan)-50–55%-Copolymer (55 mg, 0.41 mmol) wurde bei Raumtemperatur in Gegenwart von  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (1 Mol-%) in Toluol (1.5 mL) gerührt. Nach 3 h war das gesamte reaktive Monomer umgesetzt. Die Lösung wurde filtriert und aus Methanol gefällt, wobei man das Polymer **9** als orange, gummiartige Masse erhielt [29].

Eingegangen am 27. September 1996 [Z 9601]

**Stichworte:** Anorganische Polymere • Ferrocen • Polymere • Übergangsmetalle

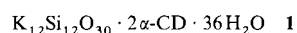
- [1] Beispiele: a) C. U. Pittman, Jr., C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats, B. M. Culbertson, *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum, New York, 1996; b) C. U. Pittman, Jr., C. E. Carraher, J. R. Reynolds in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 10 (Hrsg.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges), Wiley, New York, 1989, S. 541; c) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* 1991, 103, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 673; d) M. Rosenblum, *Adv. Mater.* 1994, 6, 159.
- [2] Neuere Beispiele für Polymere mit Übergangsmetallen: a) M. Altman, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 569; b) O. Nuyken, T. Pöhlmann, M. Herberhold, *Macromol. Rev. A* 1992, 29(3), 211; c) A. A. Dembek, P. J. Fagan, M. Marsi, *Macromolecules* 1993, 26, 2992; d) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 188; e) H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, G. H. Riding, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9596; f) M. E. Wright, M. S. Sigman, *Macromolecules* 1992, 25, 6055; g) H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* 1989, 101, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 493; h) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 187; i) S. C. Tenhaeff, D. R. Tyler, *ibid.* 1989, 1459; j) K. C. Sturge, A. D. Hunter, R. McDonald, B. D. Santarsiero, *Organometallics* 1992, 11, 3056; k) R. Bayer, T. Pöhlmann, O. Nuyken, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1993, 14, 359; l) M. Rosenblum, H. M. Nugent, K.-S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules* 1995, 28, 6330; m) W. J. Patterson, S. P. McManus, C. U. Pittman, *J. Polym. Sci. A* 1974, 12, 837; n) E. W. Neuse, L. Bednarid, *Macromolecules* 1979, 12, 187; o) K. Gonsalves, L. Zhanru, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3862; p) M. Morán, M. C. Pascual, I. Cuadrado, J. Losada, *Organometallics* 1993, 12, 811; q) H. Chen, R. D. Archer, *Macromolecules* 1995, 28, 1609; r) C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *ibid.* 1995, 28, 8713.
- [3] a) P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1926; b) C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1319; c) D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* 1994, 13, 4367; d) D. L. Compton, P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, D. F. Rosenbaum, C. F. Zukoski, *Chem. Mater.* 1995, 7, 2342.
- [4] a) I. Manners, *Chem. Br.* 1996, 32, 46; b) I. Manners, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1602.
- [5] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6246.
- [6] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* 1995, 37, 131.
- [7] a) D. A. Foucher, R. Ziembinski, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, D. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* 1993, 26, 2878;

# Ein molekularer Doppelsecherringsilicat-Cyclodextrin-Verbund aus wäßrig-alkalischer Lösung\*\*

Klaus Benner, Peter Klüfers\* und Jörg Schuhmacher

Natur und Technik scheinen sich unterschiedlicher Strategien zum Aufbau von (Alumo-)Silicatnetzwerken zu bedienen. Während bei der Zeolithproduktion durch den Zusatz organischer Additive zum Silicat/Wasser-Gel eine Strukturierung der wäßrigen Bereiche im Sinne eines Vorbildens von Poren angestrebt wird,<sup>[1]</sup> scheint in der belebten Natur unmittelbar die Einbindung neuer Kieselsäurebausteine in das wachsende Silicatnetzwerk gesteuert zu werden.<sup>[2]</sup> Eine der grundlegenden Fragen bei der grenzflächenvermittelten Biomineralisation<sup>[3]</sup> betrifft die Natur der Wechselwirkung zwischen der organischen Matrix und dem Keim des späteren Biominerals – oder eines neuen Materials, das im Sinne einer biomimetischen Synthese entwickelt werden soll. Als organische Matrices bei der Kristallkeimbildung in Organismen sind Biopolymere von Bedeutung, welche die anorganisch/organische Grenzfläche durch polare Wechselwirkungen wie Ionenbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen strukturieren können.<sup>[4]</sup> Im Falle der Abscheidung amorpher Polykieselsäuren in Pflanzen werden Polysaccharide als die wahrscheinliche organische Matrix angesehen.<sup>[2]</sup> Wir berichten nun über die Struktur eines molekularen anorganisch/organischen Verbundes aus einem Doppelsecherringsilicat und dem Oligosaccharid  $\alpha$ -Cyclodextrin (Cyclomaltose,  $\alpha$ -CD). Der Aufbau der Kristallbausteine vermittelt einen Eindruck, auf welche Weise eine durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte, ausgedehnte Silicat-Polyol-Grenzfläche auf atomarer Ebene organisiert sein könnte.

Bei der Reaktion von  $\alpha$ -Cyclodextrin und Tetramethoxysilan in Kalilauge entstehen (anstelle eines beabsichtigten Polyolatosilicats) trikline Kristalle eines Kaliumdicyclohexasilicat- $\alpha$ -Cyclodextrin-Addukts der Formel 1. Die Röntgenstrukturana-



lyse<sup>[5]</sup> ergibt als markanten Baustein ein zwischen zwei  $\alpha$ -Cyclodextrin-Tori eingelagertes Dicyclohexasilicat-Ion (Abb. 1), dessen Aufbau von einer häufigen sekundären Baueinheit (secondary building unit, SBU) von Zeolithstrukturen wohl bekannt ist,<sup>[1]</sup> das aber auch in isolierter Form im Mineral Milarit sowie in einigen isotypen synthetischen Silicaten vorliegt (Abstände und Winkel siehe Tabelle 1: Einträge 8–10).<sup>[6]</sup> Während die meist wasserfreien Milarit-Phasen durch Kation-Silicat-Kontakte charakterisiert sind, sind in 1 die (formal anionischen) terminalen Silicat-O-Atome als Acceptoren in isolierte Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden, zugunsten derer das für die Konformation des  $\alpha$ -Cyclodextrin-Torus maßgebliche Wasserstoffbrückenbindungssystem auf dem weiten Ende des Kegeltumpfes vollständig gelöst ist (Tabelle 1: Eintrag 1). Als Donoren treten dabei alle 24 sekundären Hydroxygruppen des  $\alpha$ -Cyclodextrin-Torus auf, als Acceptoren alle 12 formalen O<sup>-</sup>-Funktionen des Silicats

[\*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. K. Benner, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290  
E-mail: kluefer@achim2.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Förderkennzeichen Kl-624/4-1) gefördert. – 22. Mitteilung: P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf [13a].

- b) D. A. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. K. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, D. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *ibid.* **1994**, 27, 3992; c) J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. A. Foucher, A. J. Lough, P. M. Macdonald, I. Manners, *ibid.* **1995**, 28, 7301.
- [8] a) M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1389; b) M. Tanaka, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 334; c) S. Barlow, L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7578; d) M. Hmyene, A. Yasser, M. Escorne, A. Percheron-Guegan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 564.
- [9] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12121.
- [10] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4102.
- [11] Für die anionische ROP-Synthese muß 1 extrem rein sein und typischerweise mehrfach (ca. viermal) sublimiert und umkristallisiert werden. Es müssen strikt wasserfreie und anaerobe Reaktionsbedingungen angewendet werden [10].
- [12] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 637.
- [13] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [14] T. J. Peckham, J. A. Massey, M. Edwards, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, 29, 2396.
- [15] J. B. Sheridan, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 319.
- [16] D. L. Zechel, K. C. Hultsch, R. Rulkens, D. Balaishis, Y. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners, D. A. Foucher, *Organometallics* **1996**, 15, 1972.
- [17] a) J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7265; b) J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, 29, 1894.
- [18] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4 zeigt drei breite Signale in der SiMe<sub>2</sub>-Region in einem Integrationsverhältnis von 1:2:1. Ähnlich zeigt das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum drei Gruppen von Resonanzsignalen in einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1. In jedem Fall stammt das stärkste Signal (das zentrale Signal) von der Cp<sup>H</sup>-Si-Cp<sup>Me</sup>-Umgebung [17].
- [19] Für die unlösliche Fraktion aus 5: <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-CPMAS-NMR (59.5 MHz):  $\delta = -7.8$  (brs); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CPMAS-NMR (73.5 MHz):  $\delta = 2.6$  (br, SiMe), 14.4 (brs, C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>), 68.1 (s, *ipso*-Cp<sup>Me</sup>), 77.3 (br, Cp<sup>H</sup>); 84.6 (br, Cp<sup>Me</sup>). DSC:  $T_g = 154^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 285^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse von C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>FeSi: ber. C 64.43, H 7.43; gef. C 63.77, H 7.31. Für die löslichen Fraktionen aus 5: GPC (THF, Polystyrol-Standard):  $M_n = 1100$ ; PDI = 2.02. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.59$  (s, 6H, SiMe), 1.65 (s, 6H, C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>), 1.83 (s, 6H, C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>), 3.74 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 3.87 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>).
- [20] Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des löslichen Extrakts aus 5 in CDCl<sub>3</sub> wurde nur ein Signal für die Methylsubstituenten am Silicium (bei  $\delta = 0.59$ ) gefunden, während für das lösliche, durch thermische ROP-Synthese erhaltene Polymer 4 drei Resonanzsignale (bei  $\delta = 0.38, 0.59, 0.81$ ) in einem Verhältnis von 1:2:1 detektiert wurden.
- [21] Versuche, zwischen 4 und 5 durch Festkörper-<sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR zu unterscheiden, waren erfolglos, weil die Signalauflösung nicht ausreichte.
- [22] Versuche zur Polymerisation des permethylierten [1]Ferrocenophans [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>] unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren (Toluol, 25 °C, 1 Mol-% PtCl<sub>2</sub> oder [Pt(1,5-cod)]<sub>2</sub>) waren erfolglos. Dies unterstützt ebenso wie die Mikrostruktur von 7 den Mechanismus des Cp<sup>H</sup>-Si-Bindungsbruchs für 5.
- [23] Für 7: GPC (THF, Polystyrol-Standard):  $M_n = 2.4 \times 10^4$ , PDI = 2.3. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.23$ –0.36 (m, 6H, Ar-SiMe), 0.81 (br, 6H, *fc*-SiMe), 1.76–1.87 (m, 12H, C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>), 2.20–2.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80–4.10 (m, 4H, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 7.03–7.60 (m, 4H, Ar); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -6.5$ ,  $-6.4$  (Cp<sup>Me</sup>-Si-Cp<sup>H</sup>),  $-5.9$ – $-5.7$  (m, Cp<sup>Me</sup>-Si-Ar);  $-3.8$ – $-3.6$  (m, CH<sub>2</sub>-Si-Ar),  $-2.1$ – $-2.3$  (m, Cp<sup>H</sup>-Si-CH<sub>2</sub>). DSC:  $T_g(1) = 66^\circ\text{C}$ ,  $T_g(2) = 147^\circ\text{C}$ .
- [24] J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7265.
- [25] Steuerung der Kettenlänge von Oligo(carbosilanen) ( $M_n = 500$ –4800) unter Verwendung von Et<sub>3</sub>SiH über die ROP-Synthese von Cyclocarbosilanen in Gegenwart von Pt<sup>H</sup>-Katalysatoren bei 100 °C: W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. C. Watt, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1137.
- [26] Die Daten waren reproduzierbar, da ähnliche Molekulargewichtsverteilungen für die gleichen Verhältnisse in verschiedenen Experimenten erhalten wurden. Der Wert für  $M_n$  war höher als für das Verhältnis 1:Et<sub>3</sub>SiH berechnet, da 1 schneller am katalytischen Zentrum zu reagieren scheint.
- [27] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, 15, 2195.
- [28] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, 15, 4311.
- [29] Für 9: GPC (THF, Polystyrol-Standard):  $M_n = 8.2 \times 10^3$ , PDI = 1.7. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.20$ –0.36 (m, 20H, OSiMe), 0.53 (s, 24H, *fc*-SiMe<sub>2</sub>), 4.09–4.53 (m, 32H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 4.69 (br, 1H, CpSi-H), 5.10 (br, 1H, OSi-H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.8$  (br, MeHSiO),  $-1.3$  (br, MeSiO-*fc*),  $-0.5$  (s, Me<sub>2</sub>SiO), 1.7 (s, Me<sub>2</sub>SiO), 71.8–74.0 (m, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -36.9$  (br, MeHSiO),  $-29.1$  (br, MeSiO-*fc*),  $-21.0$  (Me<sub>2</sub>SiO),  $-18.2$  (s, *fc*SiH),  $-6.4$  (s, *fc*-SiMe<sub>2</sub>), 11.2 (s, Me<sub>2</sub>SiO endständig). IR (Nujol, Si-H-Streckschwingung):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2150$  (OSi-H), 2114 (CpSi-H). Elementaranalyse: ber. C 56.54, H 6.50; gef. C 55.99, H 6.19. DSC:  $T_g(1) = -120^\circ\text{C}$ ,  $T_g(2) = -87^\circ\text{C}$ .