

dehnten Delokalisierung von  $\sigma$ -Elektronen entlang dem Oligosilangerüst ( $\sigma$ -Konjugation)<sup>[3]</sup> vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Synthese M-O-Si-Si-haltiger Materialien<sup>[4]</sup> mit ungewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften sein. Basierend auf einem neuartigen Synthesekonzept zur diastereoselektiven Funktionalisierung von Oligosilanen wird hier erstmals über die Synthese eines stabilen 2,3,4,5-Tetrahydroxyhexasilans und dessen durch H-Brücken vermittelte supramolekulare Anordnung zu einem 21-gliedrigen Makrocyclus berichtet.

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen waren die Oligosilane **2a** und **b**, die in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von  $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Si-K}\cdot 3\text{THF}$  (**1**) mit  $\text{MeSiCl}_3$  bzw.  $\text{MeCl}_2\text{Si-SiMeCl}_2$  hergestellt werden konnten (Schema 1).<sup>[5]</sup>

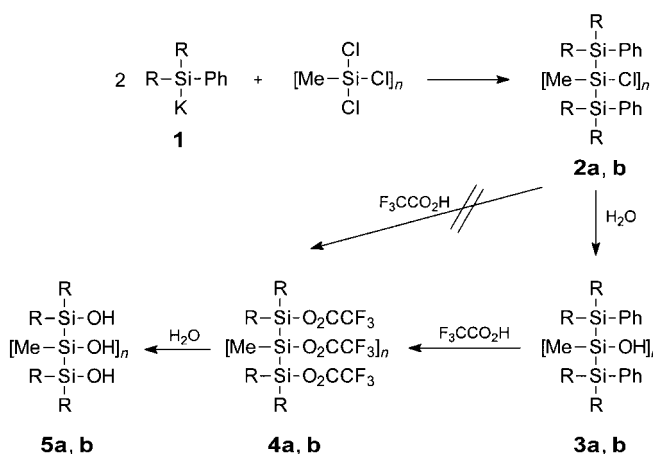
## Synthesemethoden

### Neuartige Polysilanoole mittels selektiver Funktionalisierungen von Oligosilanen

Clemens Krempner,\* Jürgen Kopf, Constantin Mamat, Helmut Reinke und Anke Spannenberg

Professor Hartmut Oehme zum 65. Geburtstag gewidmet

Stabile, aus Oligosilangerüsten aufgebaute Polysilanoole, die als Siliciumanaloga zu Polyalkoholen aufgefasst werden können, sind bislang unbekannt. Die vergleichsweise hohen Aciditäten und Basizitäten der SiOH-Funktionen<sup>[1]</sup> in diesen Derivaten lassen einzigartige, durch H-Brückenbindungen stabilisierte supramolekulare Anordnungen erwarten.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus dürften derartige Polysilanoole wegen der ausge-



Schema 1. Synthese von **2a,b**–**5a,b** (**a**:  $n = 1$ ; **b**:  $n = 2$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ).

**2a,b** haben nucleophil austauschbare Chlorfunktionen und zwei durch Protodesilylierung mittels starker Säuren modifizierbare Si-Ph-Gruppen. Versuche, die Phenylgruppen durch Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure auf **2a,b** abzuspalten, scheiterten allerdings an Gerüstumlagerungen, wie sie für Oligosilane in Gegenwart starker Säuren häufig beobachtet werden.<sup>[6]</sup>

Mit der deutlich weniger aciden Trifluoressigsäure (TFA), die zugleich als Protodesilylierungsreagens und Lösungsmittel diente, erwiesen sich **2a** und **b** als nahezu unlöslich, und infolgedessen wurde keine Umsetzung beobachtet. Dagegen sind die durch Hydrolyse von **2a,b** quantitativ hergestellten Silanoole **3a,b** in TFA besser löslich und lassen sich unter Abspaltung der Phenylgruppen in sehr guten Ausbeuten in die feuchtigkeitsempfindlichen Trifluoracetoxysilane **4a,b** überführen (Schema 1). Einzigartig an dieser Funktionalisierungsmethode ist, dass neben glatter Protodesilylierung von **3a,b** auch ein vollständiger Austausch der OH-Gruppen durch die Trifluoracetatgruppen erfolgt. Darüber hinaus verläuft die Trifluoracetolyse von **3b** diastereoselektiv: Unabhängig davon, ob *meso*- oder *rac*-**3b** eingesetzt wird, bildet sich ausschließlich *meso*-**4b**, dessen Molekülstruktur röntgenographisch eindeutig bestätigt wurde (Abbildung 1).<sup>[7a]</sup>

Durch Hydrolyse von **4a,b** in Gegenwart äquimolarer Mengen Ammoniumcarbamat gelingt es schließlich, die Tri- und Tetrasilanoole **5a,b** in guten Ausbeuten zu isolieren. <sup>1</sup>H-

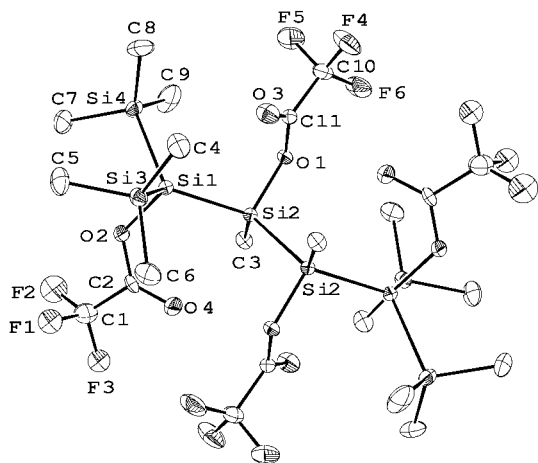
[\*] Dr. C. Krempner  
Department of Chemistry  
The Ohio State University  
100 West 18th Avenue, Columbus, OH 43210 (USA)  
Fax: (+1) 614-292-0368  
E-mail: ckrempne@chemistry.ohio-state.edu

Dipl.-Chem. C. Mamat, Prof. Dr. H. Reinke  
Fachbereich Chemie  
Universität Rostock  
Einsteinstraße 3a, 18051 Rostock (Deutschland)

Prof. Dr. J. Kopf  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg (Deutschland)

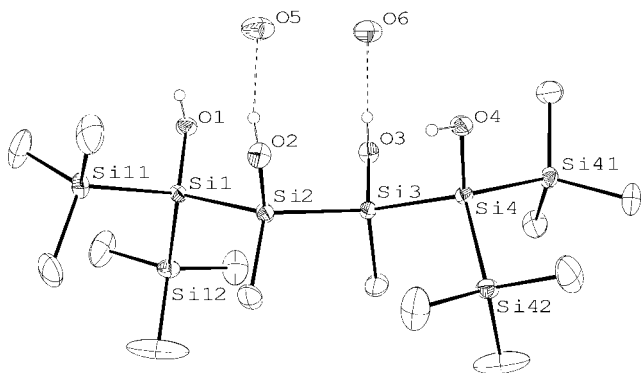
Dr. A. Spannenberg  
Leibniz-Institut für Organische Katalyse  
Universität Rostock e.V.  
Buchbinderstraße 1–3, 18055, Rostock (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **4b** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome nicht und die Fehlladungen nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: O1-Si2 1.736(4), O2-Si1 1.764(4), Si1-Si2 2.354(2), Si1-Si3 2.354(2), Si1-Si4 2.363(2), Si2-Si2 2.372(3), Si2-Si1-Si3 121.78(8), Si1-Si2-Si2 117.25(10), C2-O2-Si1 122.7(3), C11-O1-Si2 121.7(4).

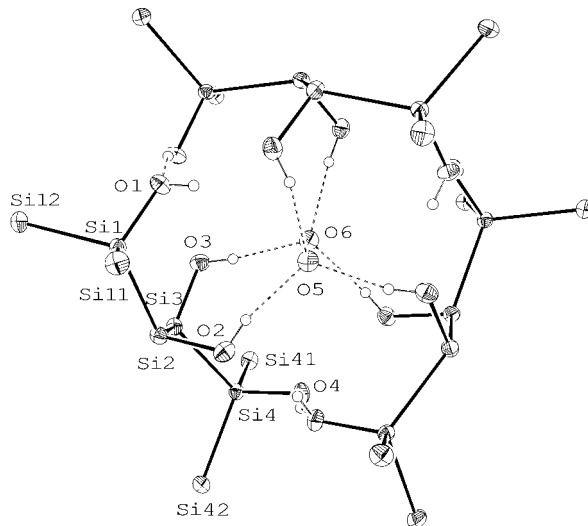
NMR-Untersuchungen ergeben für **5b** ein Diastereomeren-gemisch mit *rac/meso* = 2:1. Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum die für Silanolassoziante typischen, breiten Banden. **5a,b** erweisen sich im festen Zustand als relativ stabil und neigen nur in Lösung langsam und bei Erwärmen rasch zur Kondensation unter Bildung polymerer Siloxane. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **5b** belegen die von uns vermutete Struktur sowie die Tatsache, dass es sich um die racemische Form handelt (Abbildung 2).<sup>[7b]</sup> Die Si-Si- und Si-O-Bindungslängen sowie die Si-Si-Si-Winkel in *rac-5b* weisen die für Oligosilane typischen Werte auf. Die Hexasilankette Si11-Si1-Si2-Si3-Si4-Si41 nimmt eine all-*anti*-Konformation (AAA) an, die optimal für die Delokalisierung von  $\sigma$ -Elektronen ist.<sup>[3]</sup> Im Kristallverband befinden sich, wie <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen bestätigen, unterschiedlich gebun-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **5b** im Kristall (zur Vereinfachung ohne C-gebundene Wasserstoffatome; Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si1-O1 1.6837(14), Si2-O2 1.6683(17), Si1-Si2 2.3744(7), Si2-Si3 2.3727(6), Si3-Si4 2.3785(7), Si4-O4 1.6826(15), Si1-O3 1.6646(16), Si12-Si12 114.31(3), Si2-Si3-Si4 117.43(3), Si1-Si1-Si2-Si3 –172.76(3), Si1-Si2-Si3-Si4 161.00(3), Si2-Si3-Si4-Si41 –170.40(3).

dene Wassermoleküle, von denen zwei mit den internen OH-Gruppen des Tetrasilanols wechselwirken.

Bemerkenswert ist, dass aus zusätzlichen intermolekularen H-Brücken zwischen den endständigen OH-Gruppen dreier *rac*-**5b**-Moleküle ein in dieser Form bisher nicht beobachteter 21-gliedriger Makrocyclus resultiert (Abbildung 3). Im Zentrum des Rings befinden sich die erwähnten



**Abbildung 3.** Ringstruktur von *rac*-**5b** im Kristall (zur Vereinfachung ohne Methylgruppen, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

zwei Wassermoleküle, die sowohl untereinander als auch mit den inneren OH-Gruppen von *rac*-**5b** über H-Brückenbindungen verknüpft sind und der Ringstruktur Stabilität verleihen. Darüber hinaus stapeln sich die Makrocyclen übereinander zu einer kanalartigen Struktur. Zwischen den Ringen befindet sich ein drittes Wassermolekül, das ca. 7.5 Å (O-O-Abstand) von den im Ring befindlichen Wassermolekülen entfernt ist.

Ungewöhnlich ist das UV-spektroskopische Verhalten von **5b** ( $\lambda_{\text{max}} = 289 \text{ nm}$ ), das eine starke Rotverschiebung (ca. 30 nm) im Vergleich zu permethylierten Hexasilanen aufweist,<sup>[8]</sup> was auf eine Wechselwirkung der Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit den konjugierten  $\sigma$ -Elektronen der Hexasilankette zurückzuführen ist.<sup>[9]</sup> Das Resultat ist eine Destabilisierung des HOMO, die zu einem energetisch niedrigeren, wahrscheinlich symmetrieverbotenen  $n\sigma \rightarrow n\sigma^*$ -Übergang mit niedriger Intensität ( $\epsilon = 4.1 \times 10^3$ ) führt.

Wie am Beispiel der Synthese und Struktur der hier vorgestellten, neuen Tri- und Tetrasilanole gezeigt, verfügen die in hohen Ausbeuten zugänglichen Oligotrifluoracetoxysilane über ein beachtliches Synthesepotenzial.<sup>[10]</sup> Darüber hinaus dürfte die Trifluoracetolyse von Oligosilanen eine wertvolle Methode zur Funktionalisierung von Oligo- oder Polysilanen mit komplexer Struktur und unterschiedlichen Substitutionsmustern sein, die über vielversprechende elektronische Eigenschaften verfügen sollten.<sup>[3]</sup>

Eingegangen am 4. Juni 2004

**Stichwörter:** Polysilanole · Silane · Silicium · Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

- [1] a) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147; b) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205; c) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organo Silicon Compounds*, Vol. 3, Wiley, New York, **2001**, S. 695; d) R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3525; e) I. Baxter, L. D. Cother, C. Dupuy, P. D. Lickiss, A. J. P. White, D. J. Williams, *ECTOC-3 [Electronic Conference on Organometallic Chemistry]*, <http://www.ch.ic.ac.uk/ectoc/ectoc-3>.
- [2] Zu Strukturen von Tetra- und Hexasilanolen auf Carbosilan- und Siloxanbasis siehe: a) I. L. Dubchak, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, E. S. Khyunku, A. A. Zhdanov, *J. Struct. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1981**, 22, 770; b) S. A. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 297; c) P. D. Lickiss, S. A. Litster, A. D. Redhouse, C. J. Wisener, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 173; d) R. Rulkens, M. P. Coles, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2000**, 627; e) M. Unno, K. Takada, H. Matsumoto, *Chem. Lett.* **2000**, 242; f) G. Cerveau, R. J. P. Corriu, B. Dabiens, J. Le Bideau, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4533; g) C. Ackers, H. W. Roesky, T. Labahn, J. Magull, *Organometallics* **2002**, 21, 3671; h) I. Seto, T. Gunji, K. Kumagai, K. Arimitsu, Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1983.
- [3] a) J. Michl, R. D. Miller, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359; b) R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1989**, S. 1207.
- [4] a) W. Kalchauer (Wacker Chemie GmbH), DE4036988, **1992** [CAN 117:132175]; b) T. Gunji, T. Gomi, T. Sanji, Y. Abe, *Chem. Lett.* **2001**, 1106.
- [5] D. Hoffmann, H. Reinke, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 1.
- [6] a) M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4845; b) U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 133.
- [7] a) Einkristalle wurden aus Pentan kristallisiert. Strukturanalyse von **4b**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$  (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1993**), graphische Darstellung: XP (Bruker AXS);  $0.5 \times 0.4 \times 0.3$  mm, farblose Prismen, Raumgruppe  $Pbca$ , orthorhombisch,  $a = 13.731(3)$ ,  $b = 12.942(3)$ ,  $c = 24.045(5)$  Å,  $V = 4273.0(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.379$  g cm<sup>-3</sup>, 9878 gemessene, 2808 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1920 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.061$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.164, 224 Parameter; b) Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Pentanlösung bei ca. 5 °C erhalten. Strukturanalyse von **5b**: BRUKER-APEX-CCD-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Strukturlösung mit direkten Methoden (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$  (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**), graphische Darstellung: MERCURY (Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ);  $0.48 \times 0.4 \times 0.37$  mm, farblose Blöcke, Raumgruppe  $R\bar{3}$ , trigonal,  $a = 22.4017(4)$ ,  $c = 34.811(1)$  Å,  $V = 15129.0(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 18$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.015$  g cm<sup>-3</sup>, 127091 gemessene, 9822 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 9096 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.043$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.125, 260 Parameter. CCDC-240540 (**4b**) und CCDC-240541 (**5b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [8] Das lineare Hexasilan der Formel Si<sub>6</sub>Me<sub>14</sub> zeigt ein intensives Maximum bei 260 nm; K. Obata, M. Kira, *Organometallics* **1999**, 18, 2216.
- [9] C. G. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6613.
- [10] Die Synthese von **4a,b** gelingt ausgehend von PhSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ohne Reinigung der Zwischenprodukte in sehr guten Gesamtausbeuten von ca. 70–80 %. Die experimentellen Details zur Synthese der Oligosilane **2a,b–5a,b** sind in den Hintergrundinformationen enthalten.