

Silsesquioxane mit oligomeren Käfigstrukturen

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

des Fachbereiches Chemie und Chemietechnik

an der Universität Paderborn

genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Heinrich Josef König

aus Lügde

Lügde 2002

Meinen Eltern, Agnes und Heinrich Josef

„If you want to be happy for an evening, buy a bottle of wine; for a week, slaughter a pig; for a year, get married; but if you want to be happy throughout your life, enjoy your work.“

Chinese Proverb

Die vorliegende Arbeit wurde in Fach Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn im Zeitraum von Oktober 1996 bis Mai 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Ch. Marsmann angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. H. Ch. Marsmann
2. Referent: PD Dr. B. Westermann

Abgabetermin: 29.05.2002

Prüfungstermin: 05.07.2002

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Ch. Marsmann für die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit gewährte freundliche Unterstützung, sowie für die freien Arbeitsmöglichkeiten und das damit verbundene Vertrauen.

Herrn PD Dr. B. Westermann danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke den Mitarbeitern des Arbeitskreises Marsmann, vor allem den Herren Dipl.-Chem. Carsten Blum, Marc Milbradt und Andree Barg für ihre Unterstützung, für die interessanten Gespräche die wir führten und für das Schaffen einer sympathischen Laboratmosphäre, die ich sehr schätzte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Struktur von Silsesquioxanen	5
2.2	Nomenklatur von Silsesquioxanen mit Käfigstruktur	6
2.3	Darstellung von homofunktionalisierten Octasilsesquioxanen durch Hydrolyse	7
2.4	Darstellung von homofunktionalisierten Octasilsesquioxanen durch Dehydrokondensation	9
2.5	Darstellung von homofunktionalisierten Octasilsesquioxanen durch Silylierung	9
2.6	Substitution des direkt am Si-Atom befindlichen Restes R	9
2.7	Modifikationen an den organischen Resten R von Silsesquioxanen	10
2.8	Modifikation von Octavinylsilsesquioxan	11
2.9	Radikalische Reaktionen am Octavinylsilsesquioxan	13
2.10	Oxidation von Octavinylsilsesquioxan zu gemischt funktionalisierten Oxiranyl-Vinyl-Silsesquioxanen	14
2.11	Oxidation von monoolefinischen heptaalkylfunktionalisierten Silsesquioxanen	14
2.12	Darstellung von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen durch Cohydrolyse	15
2.13	Darstellung von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen durch Hydrosilylierung von Octahydridosilsesquioxan	16
2.14	Darstellung von Feher-Trisilanol als Grundbaustein für monofunktionalisierte Silsesquioxane	16
2.15	Reaktion von Feher-Trisilanol mit Trichlorsilanen	16
2.16	Silsesquioxane mit wohldefinierten oligomeren Silsesquioxan-Käfigstrukturen	18
3	Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse	21
3.1	Darstellung der gemischt funktionalisierten Silsesquioxane durch Cohydrolyse	21
3.2	Darstellung der homofunktionalisierten Silsesquioxane	22

3.2.1	Darstellung von Octavinylsilsesquioxan	22
3.2.2	Darstellung von Octa(1-hexenyl)silsesquioxan und Octacyclohexenylethylsilsesquioxan	22
3.3	Darstellung von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen durch Oxidation von Olefinen	24
3.3.1	Oxidation an Octavinylsilsesquioxan	24
3.3.2	Darstellung von Octaepoxysilsesquioxan	24
3.3.3	Oxidation der gemischt funktionalisierten Olefin/Alkyl Silsesquioxane	25
3.3.4	Darstellung von Feher-Trisilanol	25
3.3.5	Darstellung von Monovinyl/-allyl-heptacyclohexylsilsesquioxanen	26
3.4	Darstellung von thioetherfunktionalisierten Silsesquioxanen	26
3.5	Darstellung der organischen Edukte	29
3.5.1	Darstellung von p-Divinylbenzol	29
3.5.2	Darstellung des Karstedt-Katalysators	30
3.6	Darstellung der siliciumorganischen Edukte	30
3.7	Darstellung von styrylfunktionalisierten Silsesquioxanen	32
3.8	Charakterisierung der mono- und difunktionalisierten Silsesquioxane	33
3.8.1	²⁹ Si-NMR Spektroskopie	33
3.8.2	Charakterisierung der oligomeren Silsesquioxane	38
3.8.2.1	Charakterisierung des oligomeren Diblock-Silsesquioxans	39
3.8.2.2	Charakterisierung des oligomeren Triblock-Silsesquioxans	40
3.8.2.3	Charakterisierung des oligomeren Nonablock-Silsesquioxans	42
3.8.3	Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Abstand der funktionellen Gruppe	43
3.9	MALDI-TOF-MS	44
3.10	Trennung der Silsesquioxangemische durch NP-HPLC	51
3.10.1	Trennung der alkyl-/oleinfunktionalisierten Silsesquioxangemische	52
3.10.2	Trennung der epoxy-/alkylfunktionalisierten Silsesquioxangemische	54
3.10.3	Trennung der epoxy-/vinylfunktionalisierten Silsesquioxangemische	57
4	Experimenteller Teil	59
4.1	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	59
4.2	Geräteparameter	59
4.2.1	Hochleistungsflüssigchromatographie	59
4.2.2	NMR-Spektroskopie	60

4.2.3	IR-Spektroskopie	60
4.2.4	Schmelzpunktbestimmung	60
4.2.5	Elementaranalyse	61
4.2.6	Massenspektrometrie	61
4.3	Allgemeine Versuchsbedingungen	61
4.4	Darstellung der gemischt funktionalisierten Vinyloxiranylsilsesquioxane	61
4.4.1	Analytische Daten der gemischt funktionalisierten Vinyloxiranylsilsesquioxane	62
4.5	Darstellung der gemischt funktionalisierten Alkyloxiranylsilsesquioxane	64
4.5.1	Analytische Daten der gemischt funktionalisierten Alkyloxiranyl-silsesquioxane	65
4.6	Analytische Daten der Octaalkylsilsesquioxane	71
4.7	Darstellung von Octavinylsilsesquioxan	72
4.7.1	Darstellung von Octavinylsilsesquioxan nach Harrison und Hall	72
4.7.2	Darstellung von Octahexenylsilsesquioxan (im Gemisch)	72
4.8	Analytische Daten der octaolefinischen Silsesquioxane	73
4.9	Darstellung der thioetherfunktionalisierten Silsesquioxane	73
4.9.1	Analytische Daten der octa-sulfido funktionalisierten Silsesquioxane	75
4.10	Analytische Daten der mono-sulfidoheptaalkyl funktionalisierten Käfige	80
4.11	Darstellung der gemischt funktionalisierten Silsesquioxane	86
4.11.1	Analytische Daten der gemischt funktionalisierten Alkyl-Olefin-Silsesquioxane	87
4.12	Darstellung von Feher-Trisilanol	90
4.12.1	Analytische Daten Feher Trisilanol	91
4.13	Darstellung der cyclohexyl-/oleinfunktionalisierten Silsesquioxane	91
4.14	Darstellung der siliciumorganischen Edukte	93
4.14.1	Analytische Daten der siliciumorganischen Edukte	94
4.14.2	Darstellung von p-Divinylbenzol	94
4.14.3	Darstellung des Karstedt-Katalysators	95
4.14.4	Darstellung von p-Styrylethyltrichlorsilan	96
5	Zusammenfassung	97
6	Literaturverzeichnis	101
7	Abkürzungsverzeichnis	113
	Lebenslauf	

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das Element Silicium ist mit 27.2% am Aufbau der Erdkruste beteiligt und damit nach dem Sauerstoff mit 45.5% das zweithäufigste. Im Universum ist Silicium das siebthäufigste Element [1]. Silicium kommt auf der Erde nicht in elementarer Form, sondern aufgrund seiner hohen Affinität zum Sauerstoff, nur in gebundener Form, als SiO_2 (Quarz, Cristoballit, Tridymit, Coesit, Stishovit, Melanophlogit, faseriges SiO_2) und als Salz von verschiedenen Kieselsäuren, vor [2]. Den Grundbaustein dieser Silicate bildet das SiO_4 -Tetraeder. Die vielen unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten führen zu einer immensen Strukturvielfalt. Außerdem können noch verschiedenartige Metallkationen eingebaut werden.

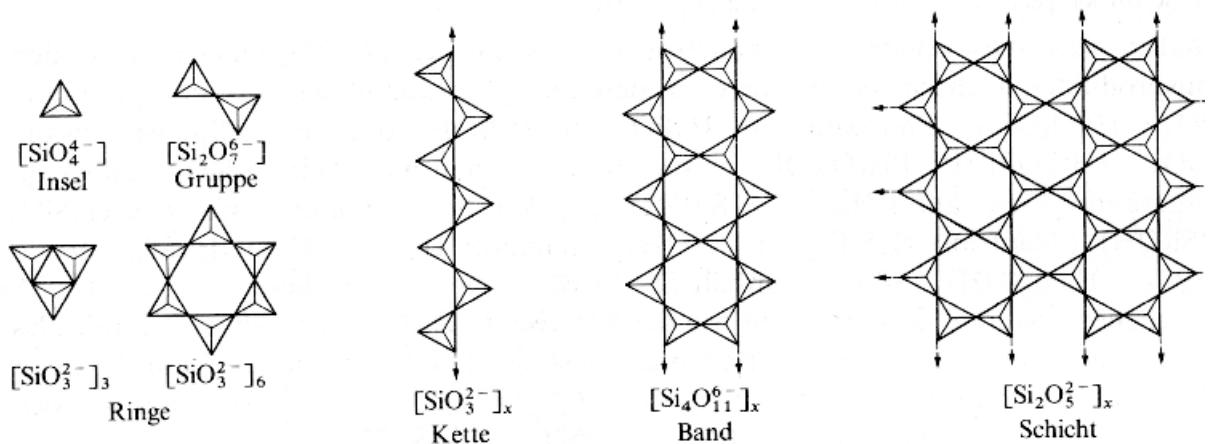
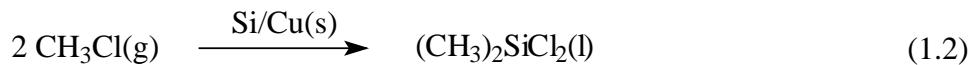


Abb. 1: Beispiele der Tetraederanordnung in verschiedenen Silicaten [2]

Die Darstellung des Elements Silicium gelang 1824 Johann Berzelius durch Zersetzung von Kaliumhexafluorosilicat (K_2SiF_6) [3].



Die erste Darstellung von Organosiliciumverbindungen geht auf Frederic Stanley Kipping zurück, der auch den Namen Silicone als Abkürzung für Silicium-Keton, 1901 einföhrte [4]. Heute bezeichnet man Silicone als die Klasse von Polysiloxanen mit organischen Resten, wozu auch die Silsesquioxane zählen. Grundstein für die Massenproduktion von Siliconen stellt die Entwicklung der Rochow Synthese (1940) dar [5-7]. Bei der Direktsynthese wird elementares Silicium mit Methylchlorid und einem speziellem Katalysator auf Kupferbasis zur Reaktion gebracht. Die dabei entstehenden Gemische aus methylfunktionalisierten Chlorsilanen werden in mehrstufigen Verfahren gereinigt.



Nun war es möglich organofunktionelle hydrolysierbare Silane in technischem Maßstab darzustellen. Aus dem heutigen Alltag sind Silicone nicht mehr wegzudenken. Sie eignen sich aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften wie hoher thermischer Beständigkeit, Korrosionsfestigkeit und geringer Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei Siliconölen [8] für Anwendungen in fast allen Bereichen unseres Lebens [9]. Ein großer Vorteil der Silicone liegt ebenfalls in deren guter Umweltverträglichkeit und vermutlicher physiologischer Unbedenklichkeit. So werden diese z.B. als hochtemperaturbeständige Öle und in der Medizintechnik eingesetzt. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind in der Textilindustrie, in der Baustoffindustrie, der Nahrungsmittelindustrie sowie in der Kunststoffindustrie gegeben [10-13].

Polymere Silsesquioxane haben bereits ein breites Anwendungsspektrum gefunden [14], so werden diese in verschiedenen Industriezweigen angewendet.

Oligomere Silsesquioxane dienen als Modellverbindungen für Kieselgele, da im sauren Milieu dargestellte Kieselgele in ihrer Grundstruktur einen ringförmigen Aufbau aufweisen [15, 16]. Auch werden oligomere Silsesquioxane als Träger für Haupt- und Übergangsmetallkatalysatoren verwendet [17-20]. Des Weiteren zeigen oligomere Silsesquioxane Lumineszenzeigenschaften und sind damit von potentiellm Interesse für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen. Dieses Phänomen wurde an einigen in Paderborn hergestellten Silsesquioxanen beobachtet und publiziert [21-23]. Silsesquioxane mit Peptid- und Kohlenhydratresten sind biochemisch interessant [24, 25], die mit mesogenen Seitengruppen zeigen flüssigkristalline Eigenschaften [26]. Ebenso ist die Elektrotechnik auf der Suche nach Möglichkeiten, um dünne Schichten mit einer geringen Dielektrizitätskonstanten für die Halbleitertechnik herzustellen. Erste Versuche auf der Basis von Hydridosilsesquioxanen sind bereits gemacht worden [27, 28].

Da zur Zeit die Entwicklung von polymeren Werkstoffen mit Nanometer-Architekturen [29] ein weites Forschungsgebiet ausmacht, ist es ein Ziel dieser Arbeit nach neuen Wegen zu suchen um wohldefinierte Silsesquioxane mit reaktionsfähigen Seitengruppen darzustellen, diese sind als Nanofüllstoffe von großem Interesse. Besonders interessant ist die Darstellung von nadelartigen Nanofüllstoffen mit hohem Längen/Durchmesser-Verhältnis um daraus durch Selbstorganisation skelettartige Architekturen (Perkolationsstrukturen) aufzubauen.

Es muß nach geeigneten Reaktionen gesucht werden, um diese Silsesquioxane miteinander zu verbinden, ohne daß deren Struktur zerstört wird. Dazu sollen zuerst Silsesquioxane mit organischen Resten synthetisiert werden, die eine möglichst große Neigung zur Polymerisation besitzen. Die Reaktionen müssen jedoch steuerbar bleiben, da definierte Oligomere aus Silsesquioxanen aufgebaut werden sollen. Zunächst werden Reaktionen von Silsesquioxanen mit kleineren organischen Molekülen studiert, um diese dann auf die weitaus anspruchsvollere Synthese mit reinen Silsesquioxanen auszudehnen.

Aufgrund der Labilität der Silsesquioxankäfige kamen bis jetzt nur wenige Reaktionen in Frage, um Silsesquioxane ohne Verlust der Gerüststruktur miteinander zu verknüpfen [30, 31].

2 Grundlagen

2.1 Struktur von Silsesquioxanen

Bei den Silsesquioxanen handelt es sich um Siloxane mit der allgemeinen Summenformel $R(SiO_{1.5})_n$. R steht dabei für einen organischen Rest, H oder ein Halogen und n für die Anzahl der Siloxaneinheiten.

Die Silsesquioxane können in zwei polymeren Strukturen und mehreren oligomeren Käfigstrukturen auftreten [14].

Die polymeren Silsesquioxane bilden eine zufällige (a) und eine leiterförmige Grundstruktur (b).

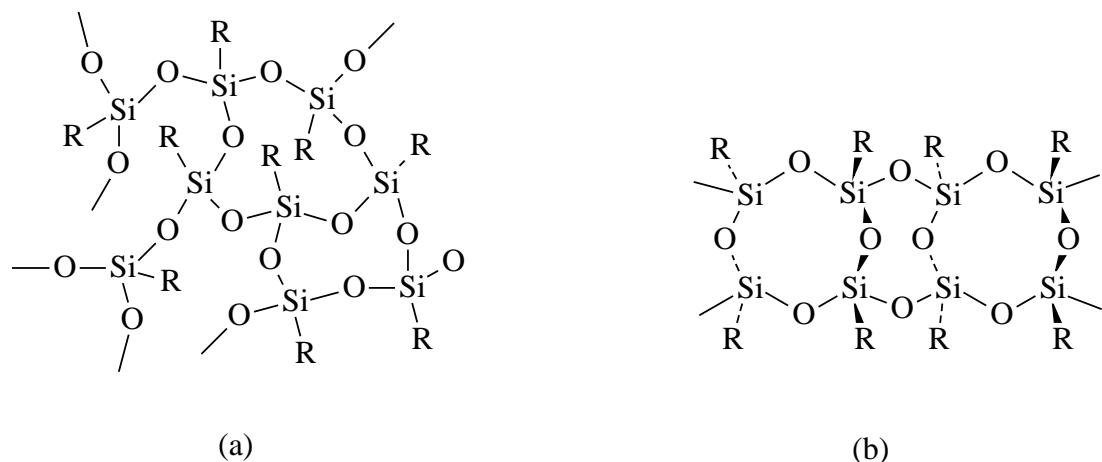


Abb. 2: Zufällige (a) und leiterförmige Struktur (b) polymerer Silsesquioxane

Die käfigartigen oligomeren Silsesquioxane kommen in Käfiggrößen bis $n = 18$ vor.

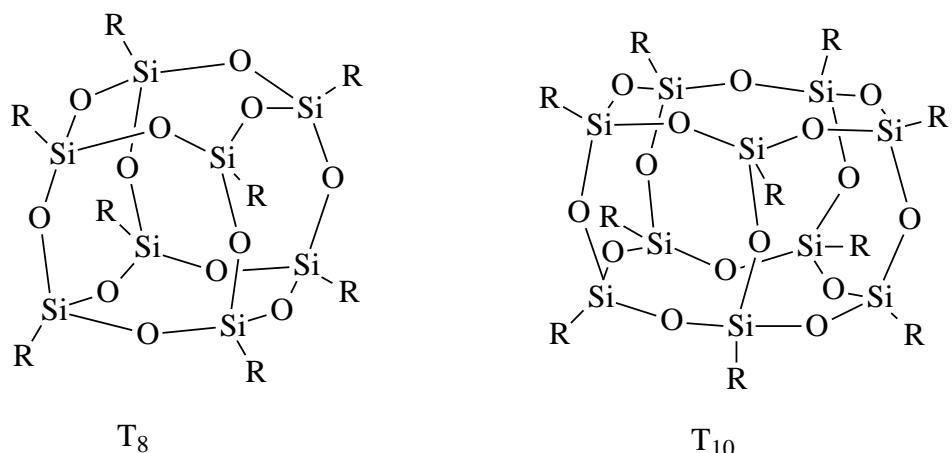


Abb. 3: Käfigstruktur von Octa- und Decasilsesquioxan

Desweiteren gibt es noch Silsesquioxane mit nicht vollständig kondensierten Käfiggerüsten.

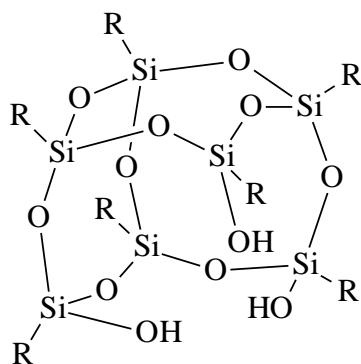


Abb. 4: Nicht vollständig kondensiertes Käfiggerüst

2.2 Nomenklatur von Silsesquioxanen mit Käfigstruktur

Die Namensgebung der Silsesquioxane nach der IUPAC-Nomenklatur ist recht kompliziert, deswegen wird auf die Trivialnomenklatur zurückgegriffen, die von Hendan eingeführt wurde [32].

Dabei werden die Silsesquioxane nach der Anzahl n der Siloxaneinheiten benannt, die das Gerüst aufbauen. So wird ein Silsesquioxan mit n = 8 Siloxaneinheiten als Octasilsesquioxan bezeichnet. Eines mit 10 Siloxaneinheiten als Decasilsesquioxan usw.

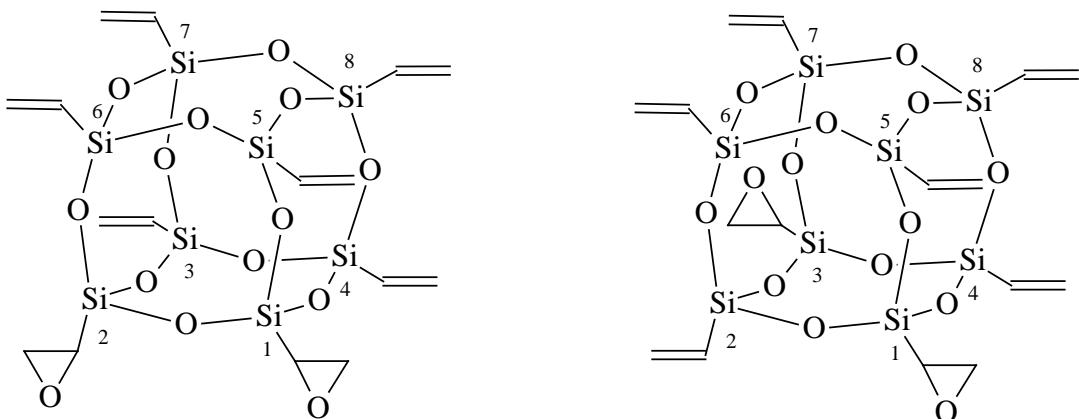
Befinden sich ausschließlich dieselben Reste R am Siliciumatom so wird der Name des Restes zwischen das Zahlwort und den Begriff Silsesquioxan gesetzt. In der Formelschreibweise wird für eine trifunktionelle Siloxy-Gruppe ($\text{SiO}_{1.5}$) die Abkürzung T eingeführt [12]. Das Silsesquioxan mit 8 Vinylresten ($\text{CH}_2=\text{CH}$)₈T₈ wird als Octa-vinyl-silsesquioxan bezeichnet.

Bei gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen werden die Bezeichnungen und die Anzahl der Reste dem Namen des Käfiggerüsts vorangestellt. So wird das Silsesquioxan mit einem Oxiranylrest und mit sieben n-Propylresten als Mono-oxiranyl-hepta-n-propyl-silsesquioxan bezeichnet.

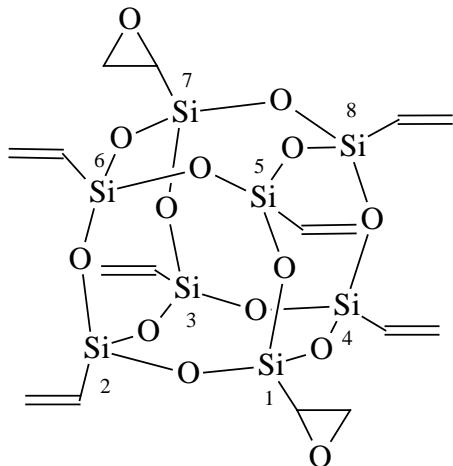
Wird nun ein zweiter funktioneller Rest eingeführt kann dieses in drei verschiedenen Positionen geschehen. Um zu verdeutlichen an welchem Si-Atom des Käfigs die funktionellen Reste eingeführt wurden wird das Käfigsystem analog den Boranen im Uhrzeigersinn numeriert.

So werden z.B. die Strukturisomeren der mit zwei Oxiranylresten und sechs Vinylresten funktionalisierten Octasilsesquioxane folgendermaßen benannt. Nach der Trivialnomenklatur

wird die 1,2-Position als ortho-, die 1,3-Position als meta- und die 1,7-Position als para-funktionalisiert bezeichnet.



ortho-di-oxiranyl-hexa-vinylsilsesquioxan **meta**-di-oxiranyl-hexa-vinylsilsesquioxan



para-di-oxiranyl-hexa-vinylsilsesquioxan

Abb. 5: Strukturisomere ortho-, meta- und para-funktionalisierte Dioxiranylhexavinylsilsesquioxane

2.3 Darstellung von homofunktionalisierten Octasilsesquioxanen durch Hydrolyse

Die ersten Silsesquioxane traten als Nebenprodukte bei der Darstellung von Siliconen und bei der Synthese von trimethylsilylierten Siloxanen in geringen Mengen auf [33]. Die erste gezielte Darstellung erfolgte durch Hydrolyse von Trichlorsilanen in Diethylether und anschließender Behandlung der entstandenen Polymere mit NaOH, dabei bildeten sich durch Depolymerisation Octasilsesquioxane [34].



Im folgendem wurden durch Wiberg und Simmler bei der Hydrolyse von t-Butyl- bzw. i-Propyltrichlorsilan in Benzol/Wasser-Gemischen unter katalytischem Einfluß von Salzsäure Silsesquioxane synthetisiert, denen eine tetraedrische Gerüststruktur zugeordnet wurde. Auch hier wird es sich tatsächlich um ein Octasilsesquioxan gehandelt haben, da es allein aufgrund der gleichen Stöchiometrie nicht möglich ist Tetraeder und Kubus zu unterscheiden [35]. Als bald wurden nach dem gleichen Syntheseprinzip weitere Octaalkylsilsesquioxane dargestellt [36, 37].



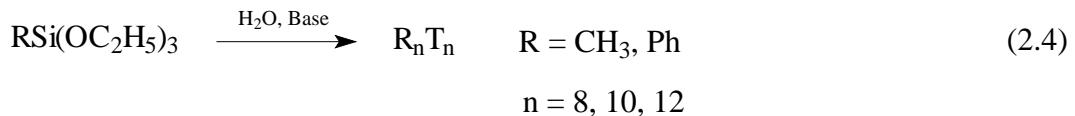
Ein entscheidender Durchbruch bei der Synthese von Silsesquioxanen durch salzsäure-katalysierte Hydrolyse von Trichlor- bzw. Trialkoxysilanen war die Verwendung von Methanol als Reaktionsmedium [38-40]. Aufgrund der Unlöslichkeit der Octasilsesquioxane fallen diese als mikrokristalliner Niederschlag aus.



In neueren Arbeiten wird die Synthese durch den Einsatz von FeCl_3 nach Agaskar verbessert [41, 42].

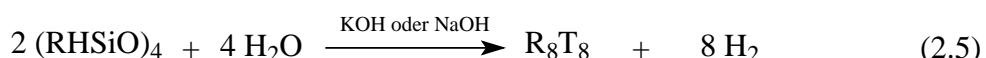
Die Synthese der ersten octaolefinfunktionalisierten Silsesquioxane geht auf Martynova et al. [43, 44] durch Hydrolyse von Vinyl- bzw. Allyltrichlorsilan unter HCl-Katalyse in MeOH/EtOH und H_2O zurück. In einer Arbeit von Harrison und Hull [45] wird Octavinylsilsesquioxan allein durch das Zusammengeben von Vinyltrichlorsilan, Wasser und Ethanol in einem bestimmten Mischungsverhältnis synthetisiert.

Aber nicht nur die saure Hydrolyse führt zu den Octasilsesquioxanen. Brown et al. gelang bei der basischen Hydrolyse von Methyl- bzw. Phenyltriethoxysilan die Darstellung von Octasilsesquioxanen. Bei dieser Reaktionsführung traten auch andere käfigartige Siloxane in geringen Mengen auf [46, 47].



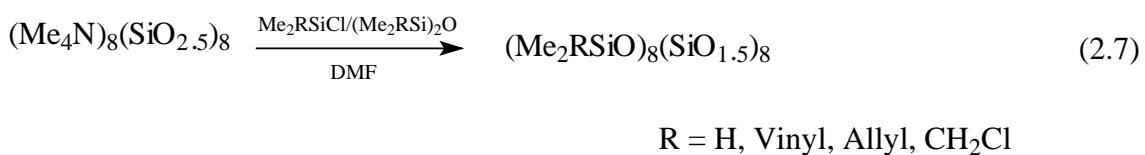
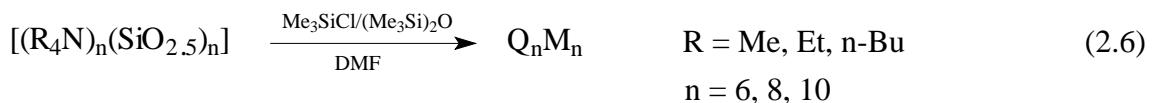
2.4 Darstellung von homofunktionalisierten Octasilsesquioxanen durch Dehydrokondensation

Voronkov und Martynova gelang die Darstellung von Octaalkylsilsesquioxanen durch Dehydrokondensation von einigen Hydridocyclotetrasiloxanen $(RHSiO)_4$ mit Hilfe von KOH oder NaOH [48, 49].



2.5 Darstellung von homofunktionalisierten Octasilsesquioxanen durch Silylierung

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von Octasilsesquioxanen ist die Silylierung von Tetraalkylammoniumsilicaten nach Hoebbel und Agaskar [50-55].

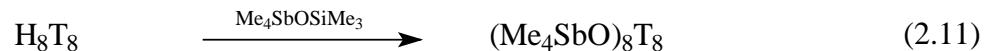


2.6 Substitution des direkt am Si-Atom befindlichen Restes R

Als Ausgangsprodukt für diese Synthesen kommt bisher ausschließlich Octahydrido-silsesquioxan in Betracht. Die erste erfolgreiche Synthese geht auf Day und Klempener zurück, welche eine radikalische Substitution aller Wasserstoffatome am H_8T_8 durchführten. Anschließend wurde das entstandene Octachlorsilsesquioxan mit Methylnitrit methoxyliert [56].



Feher und Weller substituierten 1991 die H-Atome durch Me_3SnO - und Me_4SbO -Gruppen [57].

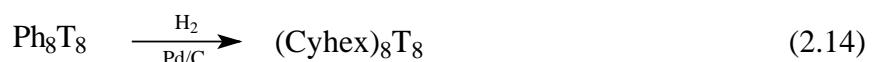


Calzaferri et al. führten einen H-D Austausch und weitere Hydrosilylierungsreaktionen am H_8T_8 durch [58-60].

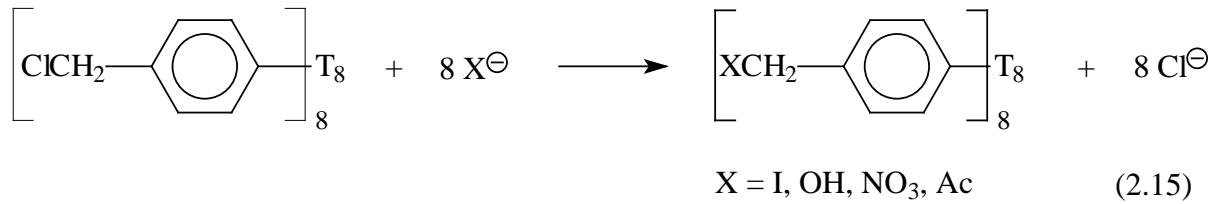


2.7 Modifikationen an den organischen Resten R von Silsesquioxanen

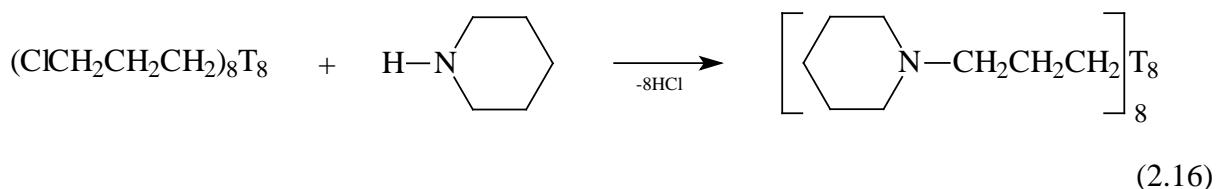
Die Modifizierung der organischen Reste wurde erstmals von Feher und Budzichowsky 1989 durchgeführt. Durch Hydrierung synthetisierten sie aus Octaphenylsilsesquioxan Octacyclohexylsilsesquioxan [61].



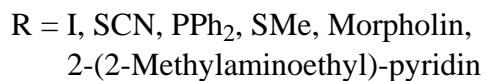
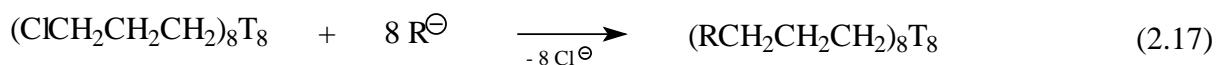
Weiterhin wurden von ihnen die ersten nucleophilen Substitutionen an Octa(*p*-chlorbenzyl)-silsesquioxan durchgeführt [62].



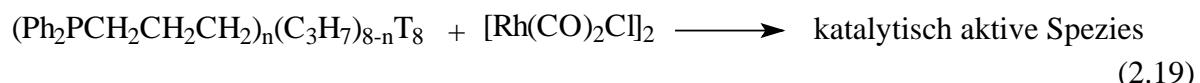
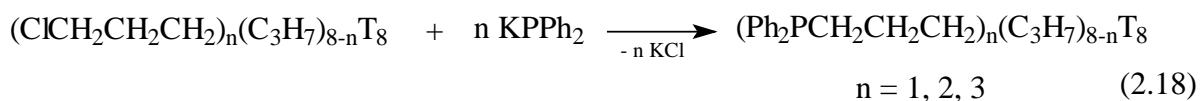
1990 wurde von der Wacker Chemie die Darstellung von Octa(piperidinylpropyl)-silsesquioxan durch nucleophile Substitution der Chloratome im Octa(3-chlorpropyl-silsesquioxan) mit Piperidin patentiert [63].



Dittmar synthetisierte 1993 eine ganze Reihe neuartiger Octasilsesquioxane durch nucleophile Substitution der Cl-Atome im Octa(3-chlorpropylsilsesquioxan) durch NaSCN, KPPH₂, NaSMe, Morpholin, 2-(2-Methylaminoethyl)-pyridin, NaI [64].

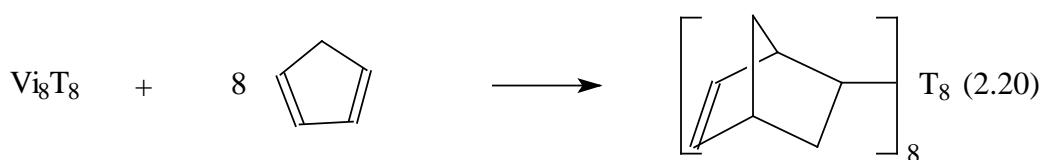


Hendan führte durch nucleophile Substitution mit Kaliumdiphenylphosphid an Mono-3-chlorpropyl- und den isomeren difunktionalisierten o- und m- 3-Chlorpropyl-/n-Propyl-Silsesquioxanen sowie dem facialen trifunktionalisierten 3-Chlorpropyl-/n-Propyl-Silsesquioxan selektiv Diphenylphosphanreste in Silsesquioxane ein. Durch Komplexierung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ gelang ihm die Darstellung einer bei der Hydrosilylierung katalytisch aktiven Spezies [32].

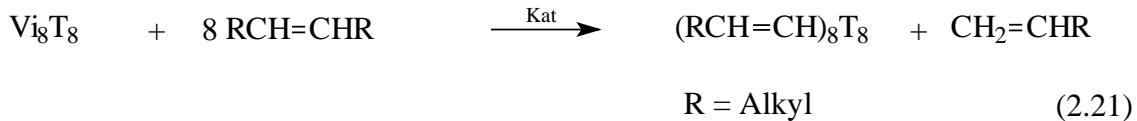


2.8 Modifikation von Octavinylsilsesquioxan

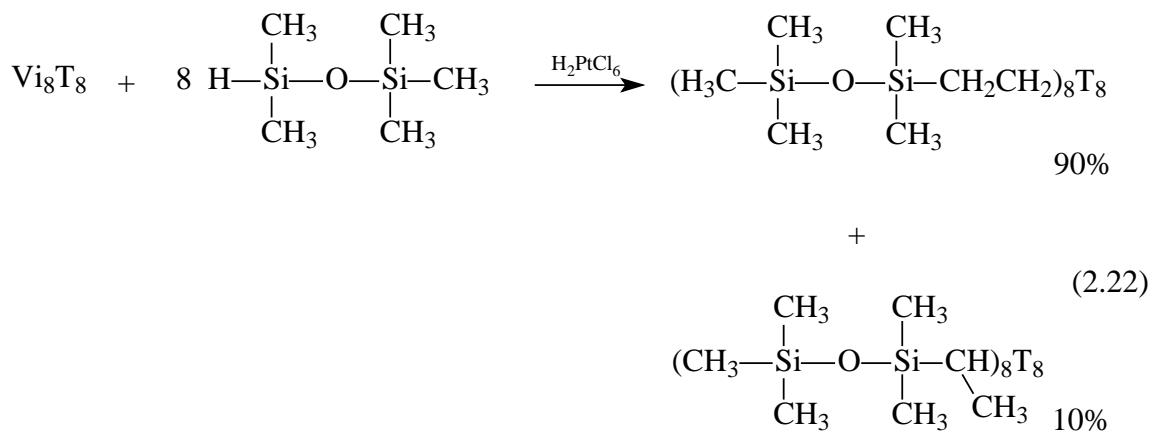
Kovrigin et al. stellten 1986 durch Diels-Alder Reaktion von Octavinylsilsesquioxan mit Cyclopentadien Octanorbenylsilsesquioxan dar [65].



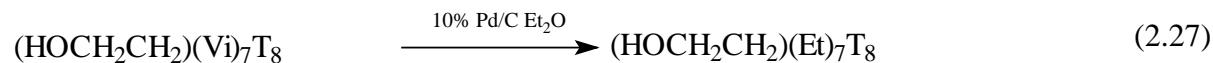
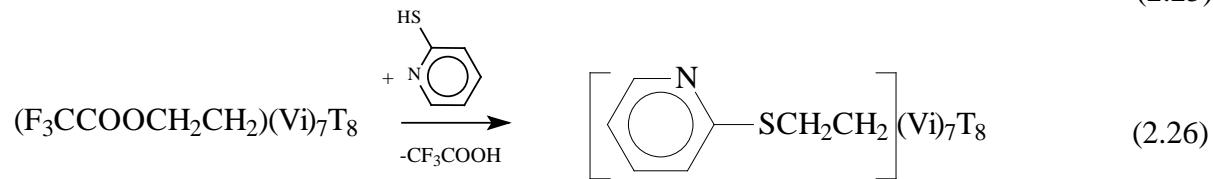
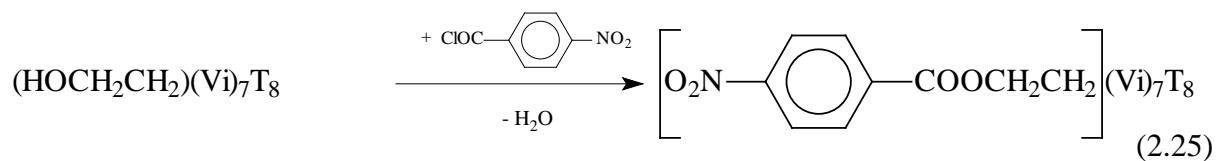
Feher führte 1997 Alken-Metathesereaktionen mit dem Schrock und dem Grubbs Katalysator an Octavinylsilsesquioxan durch [66]. Allerdings gab es in den meisten Fällen cis-trans Isomerengemische.



Durch platinkatalysierte Hydrosilylierung von Octavinylsilsesquioxan mit Pentamethyl-disiloxan und Dimethylmonoethoxysilan wurden 1990 durch die Wacker Chemie die vollständig addierten Produkte synthetisiert. Allerdings wurde als Nebenreaktion die α -Hydrosilylierung beobachtet und somit konnten nur Produktgemische isoliert werden [63]. Aus dieser Reaktion ergibt sich eine Vielzahl von strukturisomeren Silsesquioxanen.



Durch Umsetzung von Octavinylsilsesquioxan mit 1 Äq. Trifluoressigsäure und anschließender Umsetzung mit Nucleophilen wie Wasser oder 2-Mercaptopyridin synthetisierte Feher 1991 die entsprechenden Monohydroxyethyl- und Monothiopyridinylethylheptavinylsilsesquioxane. Durch Acylierung des $(\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_2=\text{CH})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ mit p-Nitrobenzoesäurechlorid ($\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$) gelangte er zu dem entsprechenden mono-funktionalisierten Ester $(\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_2=\text{CH})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$. Das monohydroxy-ethylfunktionalisierte Produkt konnte erfolgreich hydriert werden [67].

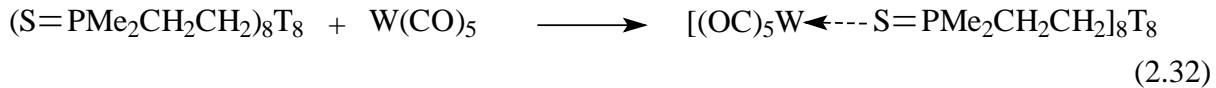
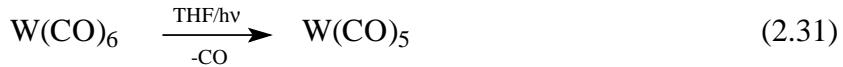
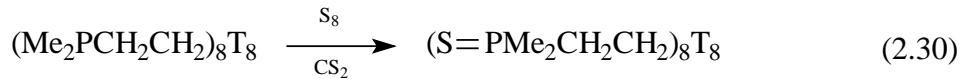
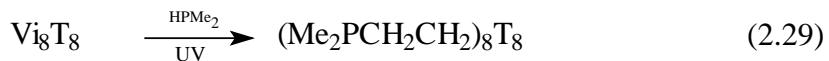


2.9 Radikalische Reaktionen am Octavinylsilsesquioxan

Ebenfalls wurden 1990 von der Wacker Chemie die ersten thioetherfunktionalisierten Silsesquioxane durch radikalische Addition von 1-Dodecanthiol und γ -Mercaptopropyl-dimethoxysilan dargestellt [63].

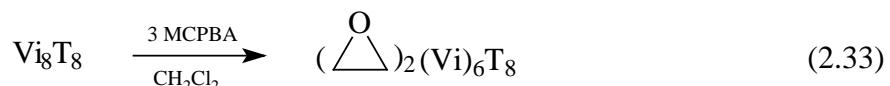


Die radikalische Addition von Dimethylphosphoran an Octavinylsilsesquioxan wurde von Stoppek-Langner et al. 1998 durchgeführt. Anschließende Oxidation des Phosphans mit Schwefel in CS_2 führte zum Thioderivat. Dieses wurde mit $\text{W}(\text{CO})_6$ komplexiert [68].



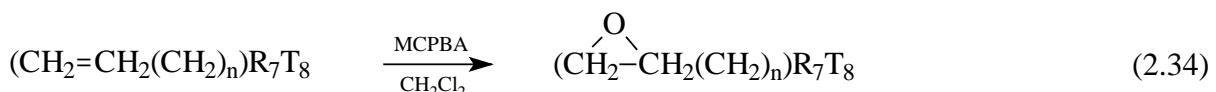
2.10 Oxidation von Octavinylsilsesquioxan zu gemischt funktionalisierten Oxiranyl-Vinyl-Silsesquioxanen

Durch die Prileschajew-Reaktion von Octavinylsilsesquioxan mit 3 Äq. m-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) wurden 1996 durch Laine et al. gemischt funktionalisierte Vinyl-Oxiranyl-Silsesquioxane dargestellt. Allerdings handelte es sich bei dem Reaktionsprodukt nur um ein Isomerengemisch. Versuche der Octaepoxydierung führten zu „widerspenstigen“ Gelen [69].



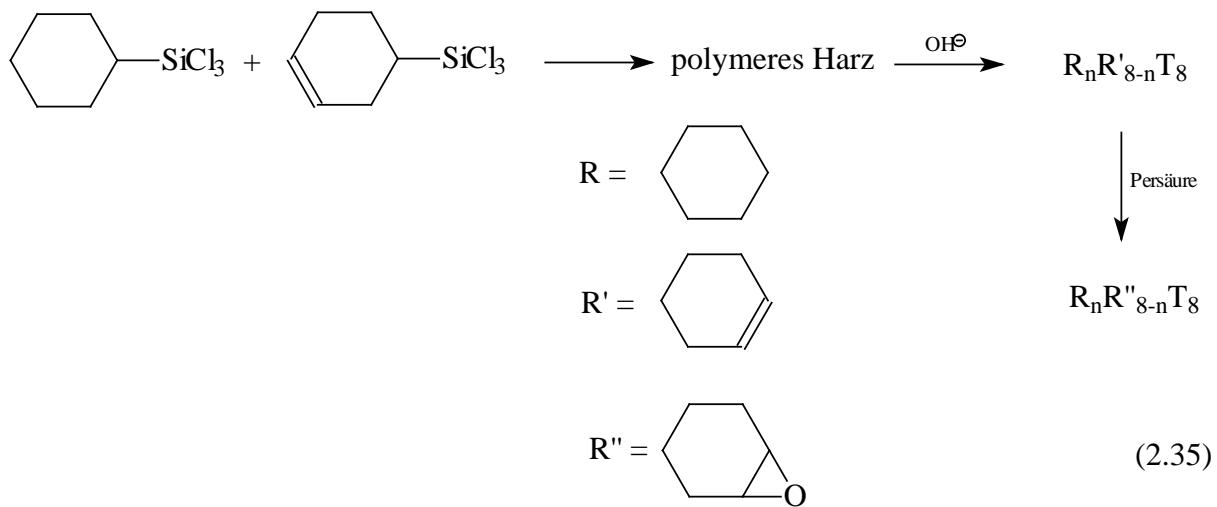
2.11 Oxidation von monoolefinischen heptaalkylfunktionalisierten Silsesquioxanen

Schwab und Lichtenhan gelang 1998 die Epoxydierung von Monoallylheptacyclohexylsilsesquioxan bzw. Monoallylheptacyclopentylsilsesquioxan und Mono-7-octenylheptacyclohexylsilsesquioxan bzw. Mono-7-octenylheptacyclopentyl-silsesquioxan [70, 71, 31].



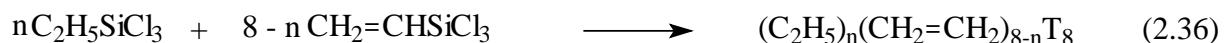
$$n = 1, 6$$

Feher gelang kürzlich die Epoxydierung von gemischt funktionalisierten Cyclohexyl/Cyclohexenylsilsesquioxanen. Dazu lagerte er die bei der Cohydrolyse von Cyclohexyltrichlorsilan/4-Cyclohexenyltrichlorsilanen entstehenden polymeren Harze in guten Ausbeuten basenkatalysiert zu den entsprechend gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen um. Die Umlagerungsprodukte wurden anschließend mit m-Chlorperbenzoësäure umgesetzt [72].



2.12 Darstellung von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen durch Cohydrolyse

Die Synthese der ersten durch Cohydrolyse gemischt funktionalisierten Octasilsesquioxane geht auf Voronkov und Martynova zurück. Diese hydrolysierten ein Gemisch aus Ethyl- und Vinyltrichlorsilan und stellten durch anschließende gaschromatische Untersuchungen der entstandenen Produkte fest, daß der Substitutionsgrad des Hauptproduktes dem molaren Verhältnis des eingesetzten Vinyl-/Ethyltrichlorsilangemisches entsprach. Eine Trennung und weitere Identifizierung der gemischt funktionalisierten Silsesquioxane ist nicht erfolgt [73].



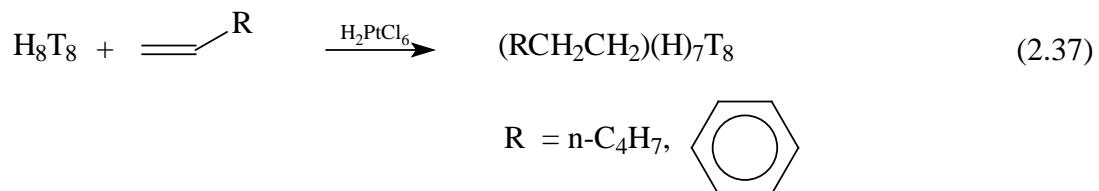
Erst Hendan konnte durch Einführung der präparativen NP-HPLC eine weitere Trennung und somit eine genauere Charakterisierung der Reaktionsprodukte vornehmen [32].

Ebenso gelang ihm die Synthese und vollständige Trennung von einigen n-Propyl/(Cl-Propyl/Br-Propyl/I-Propyl/HS-Propyl) Silsesquioxangemischen.

Brodda variierte die Alkylkettenlängen von Alkyl/Halogenalkylsilsesquioxanen [74].

2.13 Darstellung von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen durch Hydrosilylierung von Octahydridosilsesquioxan

Die ersten Monofunktionalisierten Hydrido/Alkyl-Aryl Silsesquioxane wurden 1991 von Calzaferri et al. durch platinkatalysierte Hydrosilylierung von Octahydridosilsesquioxan mit 1-Hexen und Styrol synthetisiert. Die Trennung der entstandenen Produktgemische gelang ihnen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie [59, 75].



Ebenso stellten sie durch die Hydrosilylierung von H_8T_8 mit Vinylferrocen das erste monometallorganische Silsesquioxan dar [76].

2.14 Darstellung von Feher-Trisilanol als Grundbaustein für monofunktionalisierte Silsesquioxane

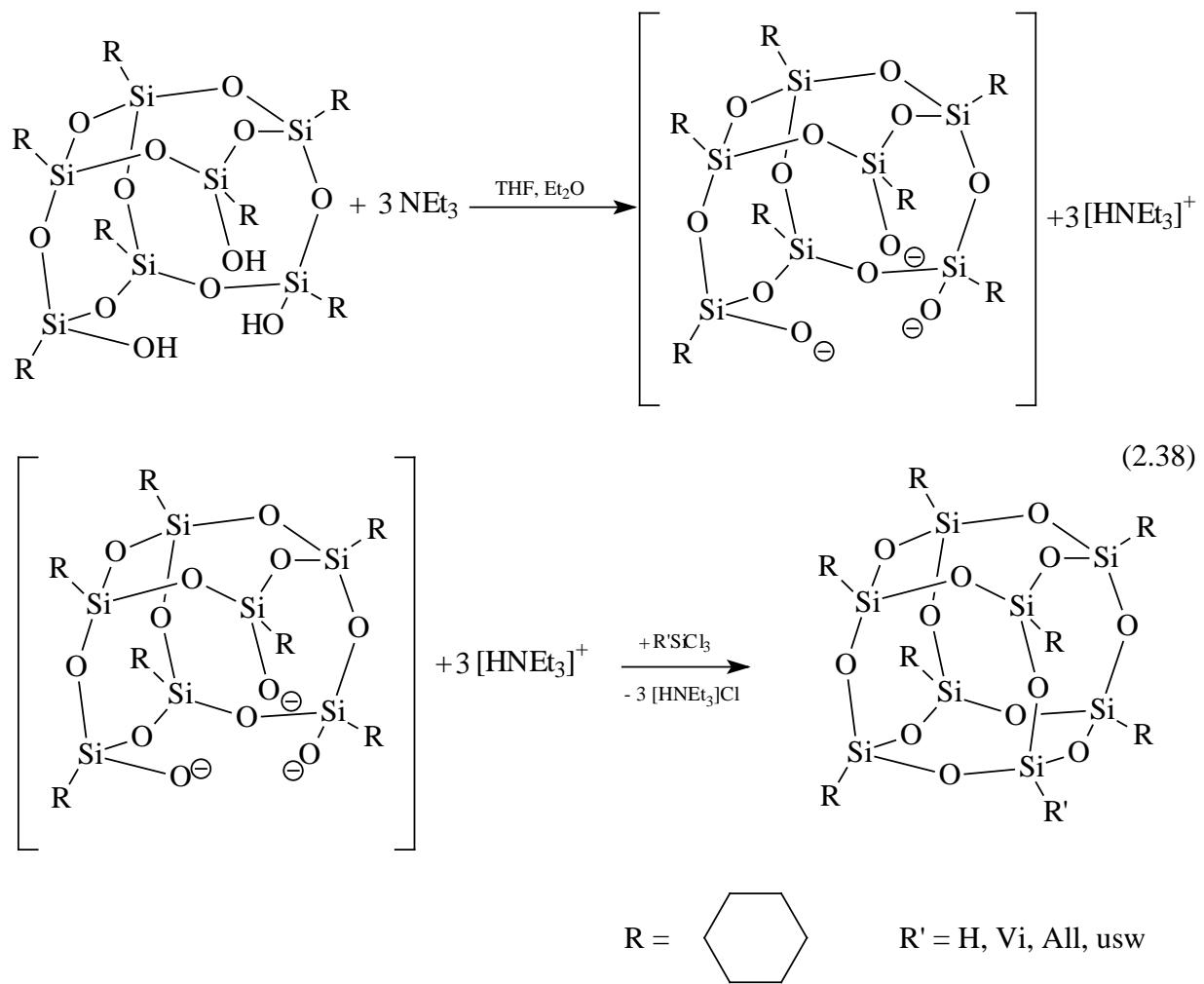
Die saure Hydrolyse von Cyclohexyltrichlorsilan in wässrigem Aceton geht auf Brown et al. zurück [77]. Als Hauptprodukt fiel hierbei neben einigen anderen Produkten Octacylohexylsilsesquioxan an.

Feher griff dieses Syntheseprinzip auf und entwickelte ein Trennverfahren für das entstehende Reaktionsgemisch [78]. Dieses beruht auf der Extraktion mit Pyridin, in dem die Silanole gut, die ebenfalls bei der Reaktion entstehenden Hexakäfige schlecht löslich sind. Anschließend wird der Pyridinextrakt in ein $\text{HCl}/\text{Wassergemisch}$ gegeben, in welchem die Silanole wieder ausfallen. Nach der Trocknung wird der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert, wobei das Fehersche Trisilanol ausfällt.

2.15 Reaktion von Feher-Trisilanol mit Trichlorsilanen

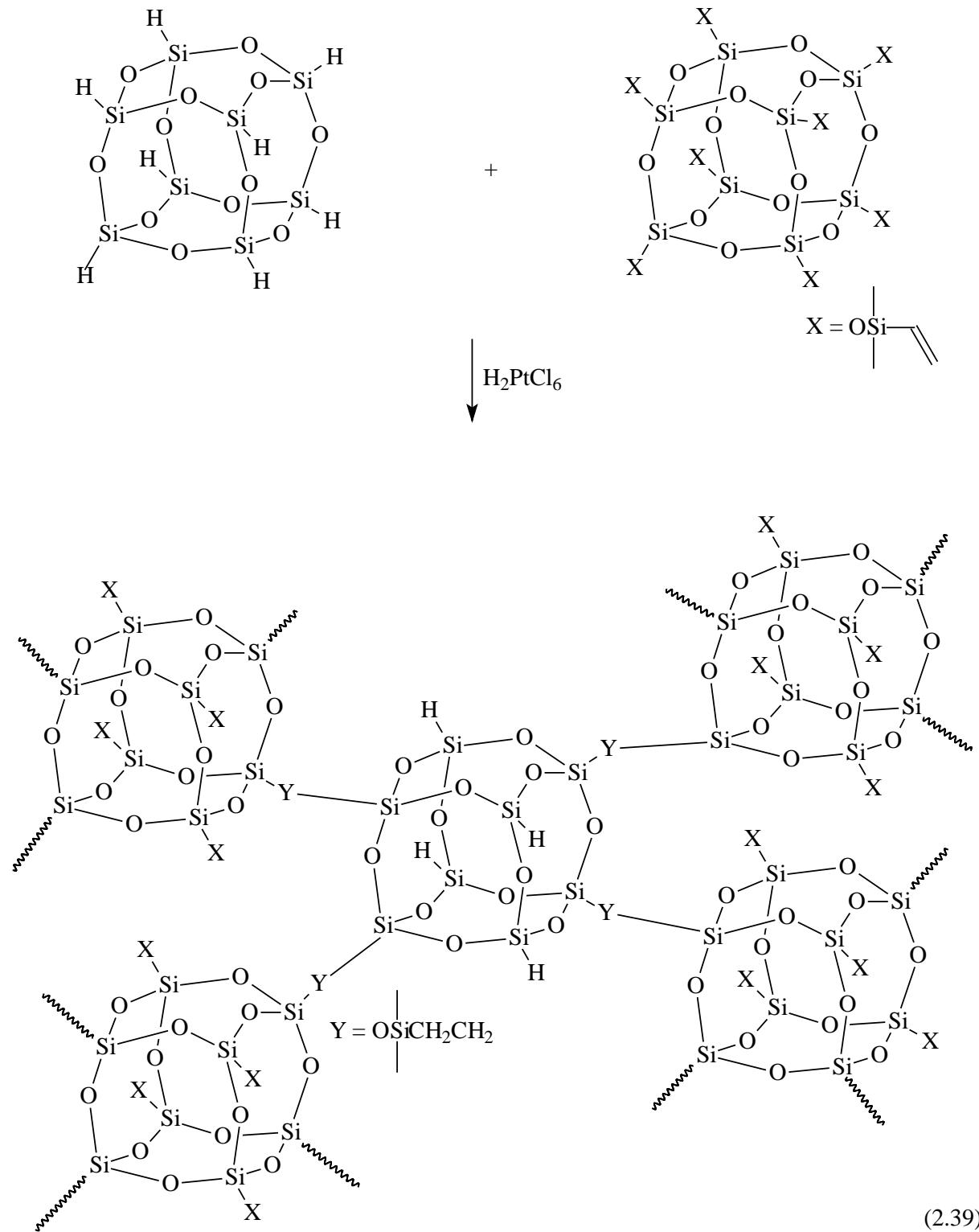
Feher gelang die erste Darstellung eines monofunktionalisierten Silsesquioxans durch Reaktion von Trichlorsilan mit Feher-Trisilanol in Diethylether mit Triethylamin. Dabei wird zuerst das Trisilanol in Diethylether gelöst und mit 3 Äq. Triethylamin versetzt. Wird nun das Trichlorsilan hinzugegeben, so fällt sofort ein Niederschlag aus Triethylaminhydrochlorid aus, welches das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des monofunktionalisierten Silsesquioxans verschiebt.

Durch diese Reaktion wurde eine ganze Reihe solcher Silsesquioxane synthetisiert [31, 79, 80].

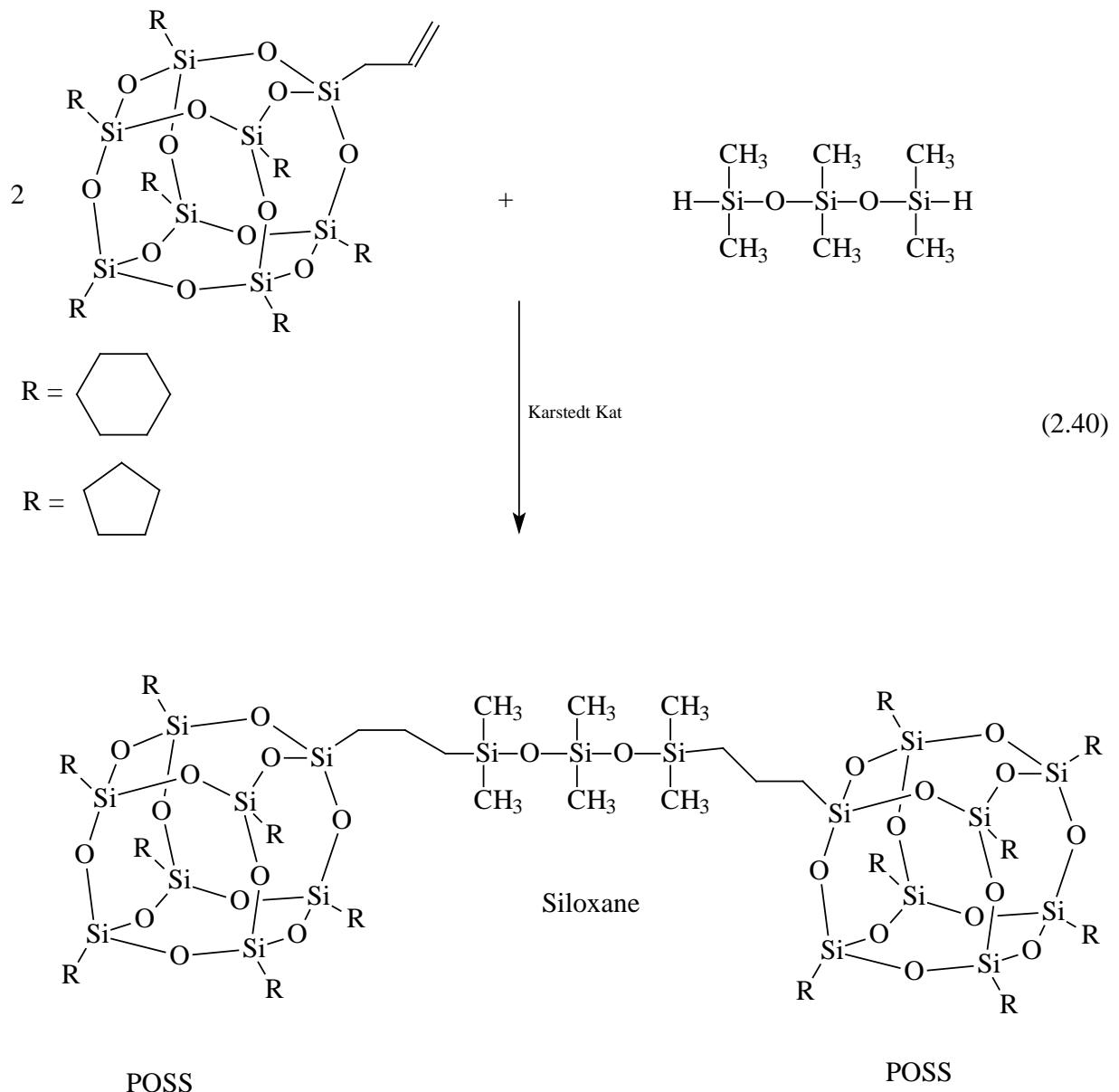


2.16 Silsesquioxane mit wohldefinierten oligomeren Silsesquioxan-Käfigstrukturen

Diese Arbeiten gehen auf Hoebbel et al. zurück, die durch Hydrosilylierung von Octahydrido-silsesquioxan oligomere Systeme darstellten [30].



Dieses Syntheseprinzip wurde dann erfolgreich von Shockey et al. auf Monoallylheptacyclohexylsilsesquioxan bzw. Monoallylheptacyclopentylsilsesquioxan und Mono-hydridoheptacyclohexylsilsesquioxan bzw. Monohydridoheptacyclopentylsilsesquioxan übertragen [31]. So wurden eine ganze Reihe von ‚POSS-Siloxane-Triblocks‘ (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) synthetisiert.



Des Weiteren gibt es Arbeiten in denen Silsesquioxane als Monomere bei Polymerreaktionen eingesetzt werden. Eine Übersicht ist in [54, 55] gegeben.

3 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

3.1 Darstellung der gemischt funktionalisierten Silsesquioxane durch Cohydrolyse

Die in dieser Arbeit verwendeten Silsesquioxangemische werden nach der Methode von Marsmann et al. dargestellt [83, 84]. Dabei werden die entsprechenden Organotrichlor- bzw. trialkoxysilangemische langsam in Methanol getropft und als Katalysator konz. Salzsäure hinzugegeben. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dem Reaktionsansatz die gemischt funktionalisierten Octasilsesquioxane in kristalliner Form oder als Öl ab, da die Produkte in Methanol unlöslich sind.

Nach drei Wochen Reaktionszeit wird das Methanol abdekantiert und die Niederschläge mit Methanol neutral gewaschen. Anschließend wird mit Dichlormethan über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen.

Die so gereinigten Produkte können ohne weitere Vorarbeiten der HPLC zugeführt werden.

Diese Methode ist nicht grundsätzlich auf alle Silsesquioxangemische anwendbar, sondern hängt in sehr starkem Maße von der Natur der organischen Reste am Silsesquioxan ab. So ist es grundsätzlich möglich, gemischt funktionalisierte Silsesquioxane aus folgenden Organotrichlorsilanen bzw. -trialkoxy silanen herzustellen.

Vinyl/n-Propyl

Vinyl/Ethyl

Allyl/n-Propyl

Allyl/Ethyl

1-Hexenyl/n-Propyl

Thiopropyl/n-Propyl

Wird die Methode der Cohydrolyse allerdings auf Reste wie Glycidoxypropyl- oder Methacryloxypropyltrialkoxy silane gemischt mit n-Propyltrichlorsilan übertragen, so scheiden sich nach einiger Zeit zwar kristalline Produkte ab, die sich durch Untersuchung mit Hilfe der ^{29}Si -NMR Spektroskopie als Octa-n-propylsilsesquioxan erweisen. Gemischt funktionalisierte Silsesquioxane mit Glycidoxypropyl- oder Methacryloxypropylresten sind unter diesen Reaktionsbedingungen nicht zu realisieren. Auch eine höhere Konzentration der Silane in Methanol und weitere Zugabe von konz. HCl als Katalysator verändern nichts an

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

diesem Sachverhalt, so daß nach anderen Wegen zur Synthese dieser Spezies gesucht werden muß.

3.2 Darstellung der homofunktionalisierten Silsesquioxane

3.2.1 Darstellung von Octavinylsilsesquioxan

Die Methode nach Marsmann et al. wird ebenfalls zur Darstellung von Octavinylsilsesquioxan verwendet, da diese gute Ausbeuten erbringt.

Des Weiteren wird auch die Synthese von Harrison und Hall [45] verwendet, bei der Ethanol, Vinyltrichlorsilan und Wasser in einem molaren Verhältnis von 20:1:1 vermischt werden. Da aber unter diesen Bedingungen nach drei Tagen Reaktionszeit noch kein Niederschlag entstanden ist, wird auch diesem Ansatz konz. HCl als Katalysator zugesetzt. Als bald zeigt sich die Entstehung feinkristalliner Niederschläge. Nach zwei Wochen Reaktionszeit wird das Ethanol von dem Niederschlag abdekantiert und mit viel Ethanol neutral gewaschen. Anschließend wird über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Eluent gereinigt.

3.2.2 Darstellung von Octa(1-hexenyl)silsesquioxan und Octacyclohexenylethylsilsesquioxan

Die Darstellung von Octa(1-hexenyl)silsesquioxan und Octacyclohexenylethylsilsesquioxan sollte ebenfalls durch salzsäurekatalysierte Hydrolyse und Kondensation der entsprechenden Organotrichlorsilane erfolgen.

Beim Einsatz von Cyclohexenylethylsilsesquioxan scheiden sich ölige Produkte ab, die sich als polymere Silsesquioxane erweisen.

Ebenso scheidet sich bei der Reaktion von 1-Hexenyltrichlorsilan ein öliges Produkt ab, welches ein Gemisch aus Octa(1-hexenyl)silsesquioxan und nicht vollständig kondensierten Käfigsystemen darstellt. Dieses lässt sich gut am folgendem ^{29}Si -NMR-Spektrum des Niederschlages aus der Hydrolyse/Kondensation von 1-Hexenyltrichlorsilan erkennen.

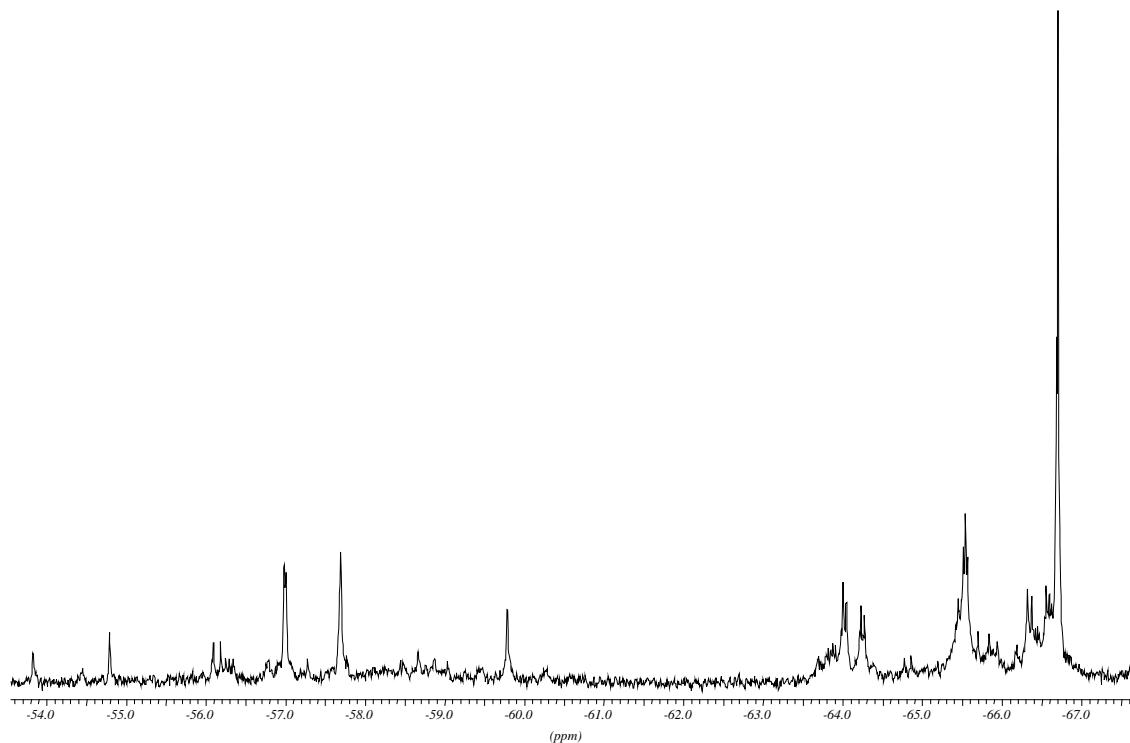


Abb. 6: ^{29}Si -NMR Spektrum des Kondensates von 1-Hexenyltrichlorsilan

Neben dem Hauptsignal bei -66.74 ppm, das dem Octa(1-hexenyl)silsesquioxan zugeordnet werden kann, befindet sich bei tieferem Feld noch eine größere Anzahl von Signalen, die durch die nicht vollständige Hydrolyse/Kondensation der 1-Hexenyltrichlorsilane entstehen. Der sterisch so anspruchsvolle 1-Hexenylrest bewirkt, daß sich Nebenprodukte aus nicht vollständig kondensierten Silsesquioxanen bilden. Diese Systeme, die noch freie Silanolgruppen beinhalten, liegen im Bereich der chemischen Verschiebung von -52 bis -66 ppm.

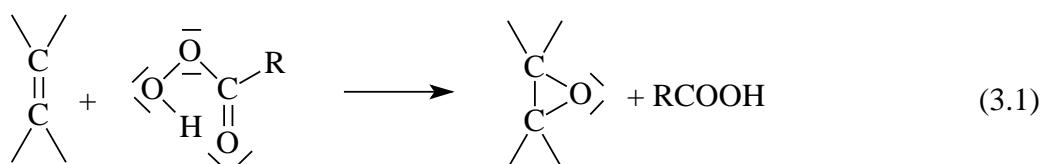
Diese freien Silanolgruppen sind sterisch so gut abgeschirmt, daß sie nicht durch Chromatographie über eine kurze NP-Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Eluenten aus dem Reaktionsprodukt durch chemische Anbindung an das NP-Kieselgel entfernt werden können. Auch durch die analoge Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nach einer Vorschrift von Feher [78] lassen sich die nicht vollständig kondensierten Silsesquioxane vom Octa 1-hexenylsilsesquioxan nicht abtrennen.

3.3 Darstellung von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen durch

Oxidation von Olefinen

3.3.1 Oxidation an Octavinylsilsesquioxan

Da gemischt funktionalisierte Silsesquioxane nicht grundsätzlich durch Kohydrolyse der entsprechenden Trichlor- bzw. Trialkoxysilane zugänglich sind müssen andere Synthesewege gefunden werden. Als geeigneter Weg erweist sich dabei die Oxidation von Octavinylsilsesquioxan mit m-Chlorperbenzoësäure nach Prileschajew in Dichlormethan.



Zuerst wird der Versuch unternommen eine möglichst hohe Ausbeute an di-epoxyfunktionalisierten Silsesquioxanen zu erreichen. Dazu wird ein Äq. Octavinylsilsesquioxan mit drei Äq. m-Chlorperbenzoësäure in Dichlormethan zur Reaktion gebracht [69]. Nach 40h kochen unter Rückfluß ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird anschließend filtriert und das Filtrat mit Phosphatpuffer pH 6.8 neutral gewaschen. Daraufhin wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, wiederum filtriert und bis zur Trockenheit eingeengt. Nun wird das Produkt über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert und anschließend durch NP-HPLC getrennt. Hier zeigt sich allerdings, daß das Octavinylsilsesquioxan nicht vollständig zu den di-epoxyfunktionalisierten Produkten reagiert, sondern daß noch ein Anteil nicht umgesetztes Octavinylsilsesquioxan vorliegt. Ebenfalls ist auch noch die Entstehung von monofunktionalisierten Produkt zu beobachten.

3.3.2 Darstellung von Octaepoxysilsesquioxan

Die Darstellung von Octaepoxysilsesquioxan soll durch Oxidation aller acht Vinylgruppen nach Prileschajew im Octavinylsilsesquioxan erfolgen. Dazu wird unter den oben beschriebenen Bedingungen ein Äq. Octavinylsilsesquioxan mit zwölf Äq. m-Chlorperbenzoësäure zur Reaktion gebracht. Nach 40h erhitzen unter Rückfluß fällt ein farbloses Produkt aus, welches mit viel Wasser gewaschen wird. Das Produkt ist in keinem üblichen organischen Solvens (Dichlormethan, Methanol, Toluol, n-Hexan, Dimethylsulfoxid) löslich. Diese Unlöslichkeit besitzen auch Octamethyl- und Octaphenylsilsesquioxan. Um zu überprüfen ob die Oxidation an allen Vinylgruppen stattgefunden hat wurde ein ^{13}C -Festkörper-NMR Spektrum des Produkts aufgenommen. Das Signal bei

130 ppm ist noch vorhandenen Vinylgruppen zuzuordnen. Das Signal bei 40.58 ppm gehört zu den bei der Reaktion entstandenen Oxiranylkarbenstoffatomen.

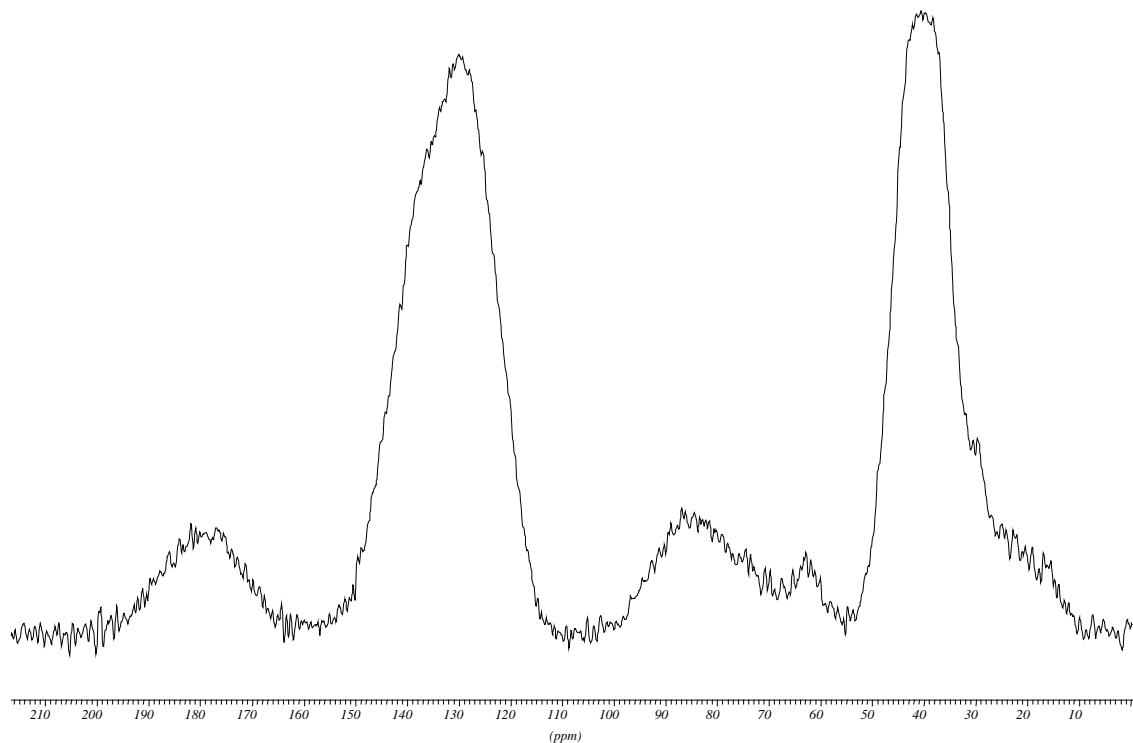


Abb. 7: ^{13}C -cpmas Festkörper NMR

3.3.3 Oxidation der gemischt funktionalisierten Olefin/Alkyl Silsesquioxane

Die in Kapitel 3.1 synthetisierten gemischt funktionalisierten Olefin/Alkyl Silsesquioxane werden ebenfalls einer Oxidation nach Prileschajew unterworfen. Dabei zeigt sich, daß sowohl die vinylischen-, die allylischen- und die 1-hexenylischen Systeme der Oxidation zugänglich sind. Bei den allylischen und 1-hexenylischen System läuft die Oxidation bei Raumtemperatur ab. Die Oxidation der vinylischen Doppelbindungen geschieht bei 36°C (siedendes Dichlormethan). Nach der oben beschriebenen Reinigung werden die Gemische zur weiteren Auftrennung der HPLC zugeführt.

3.3.4 Darstellung von Feher-Trisilanol

Das Interesse an der Synthese des Feher-Trisilanols, $\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$, ist deswegen von großer Bedeutung, da es ein einfacher Grundbaustein zur direkten Darstellung von monofunktionalisierten Silsesquioxanen ist. Bei diesem Käfigsystem läßt sich die ‚fehlende Ecke‘ durch geeignete Trichlorsilane füllen.

Die Synthese des Feher-Trisilanols erfolgt nach einer Vorschrift von Feher durch die Hydrolyse/Kondensation von Cyclohexyltrichlorsilan in einem Aceton-Wassergemisch [78]. Dabei entsteht in einer langwierigen Reaktion (3-36 Monate) ein Gemisch aus

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

unterschiedlichen Silsesquioxanen. Das gewünschte Feher-Trisilanol lässt sich folgendermaßen aus dem Gemisch abtrennen:

Die erste Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt nach einem Monat Reaktionszeit, sobald eine gewisse Menge an Niederschlag vorhanden ist. Dazu wurde das Aceton vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert und die Mutterlauge wieder in das Reaktionsgefäß zurückgegeben. Aus der Mutterlauge fällt noch weiterer Niederschlag aus, der wieder aufgearbeitet werden kann.

Der Niederschlag wird mit viel kaltem Aceton neutral gewaschen und getrocknet. Anschließend wird das Produkt mit Pyridin extrahiert, wobei das bei der Reaktion entstandene Hexacyclohexylsilsesquioxan aufgrund seiner Unlöslichkeit in Pyridin als Feststoff zurückbleibt. Der Pyridinextrakt, in welchem sich die unterschiedlichen Silanole befinden, wird mit einem großen Überschuß verdünnter, eisgekühlter Salzsäure versetzt, wobei die Silanole ausfallen. Nach der Trocknung werden diese durch fraktionierte Kristallisation in Diethylether voneinander getrennt. Der Effekt der Trennung beruht auf der geringeren Löslichkeit von Feher-Trisilanol gegenüber dem Disilanol ($Cy_8Si_8O_{11}(OH)_2$).

3.3.5 Darstellung von Monovinyl-/allyl-heptacyclohexylsilsesquioxanen

Die Darstellung der Monovinyl-/allyl-heptacyclohexylfunktionalisierten Silsesquioxane erfolgte nach einer Vorschrift von Schwab [31]. Bei dieser Art von Reaktion wird das Feher-Trisilanol in THF gelöst und mit drei Äq. Triethylamin versetzt. Das Triethylamin reagiert mit den drei Silanolgruppen des Feher-Käfigs zum entsprechendem Ammoniumsalz des Silanolats. Dazu wird nun vorsichtig ein Äq. Vinyl- bzw. Allyltrichlorsilan gegeben. Sofort fällt ein weißer Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid aus und das neue organofunktionalisierte Silan ist an den Käfig kondensiert.

Nach 24h röhren wird der Niederschlag abfiltriert und das Produkt flashchromatographisch gereinigt.

3.4 Darstellung von thioetherfunktionalisierten Silsesquioxanen

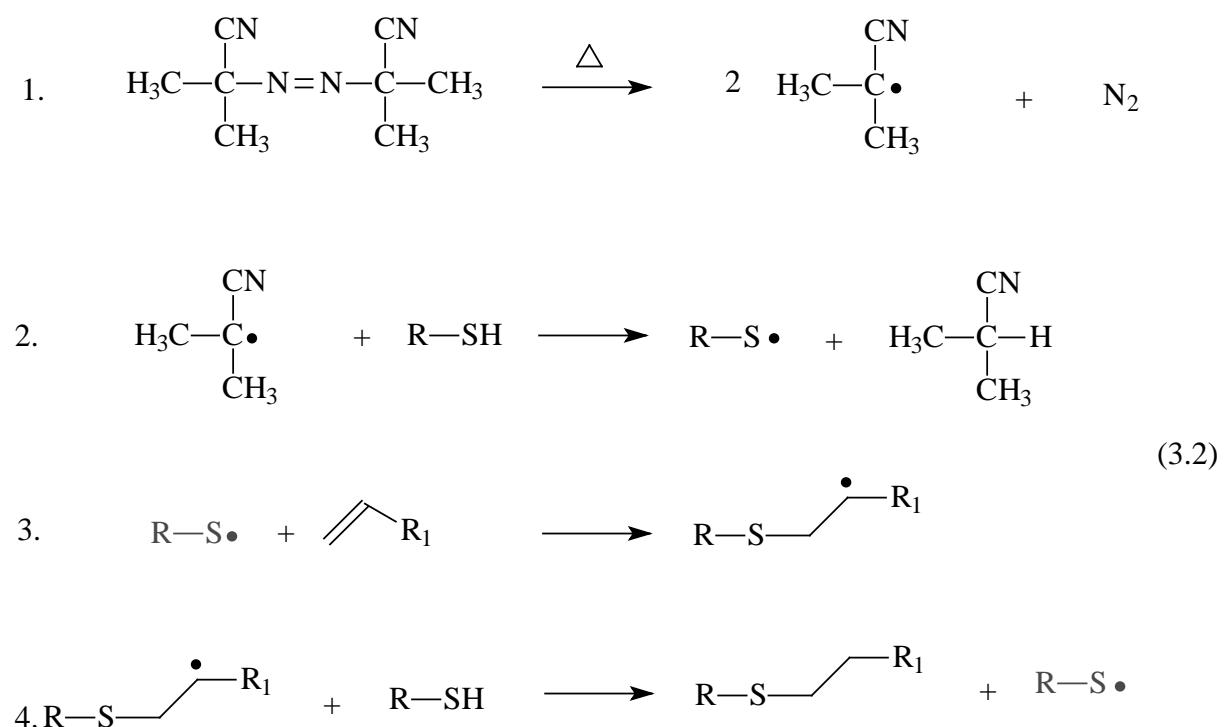
Bisher ist nur eine kleine Anzahl organischer Reaktionen zur Modifizierung von Silsesquioxanseitenketten untersucht worden.

Mehrblock-Silsesquioxane wurden bisher nur durch Hydrosilylierung von hydrido-funktionalisierten Silsesquioxanen mit oleinfunktionalisierten Silsesquioxanen [30] synthetisiert. Dabei entstanden aufgrund der Natur der eingesetzten Spezies oftmals keine

einheitlichen Produkte, da bei einer Hydrosilylierung oftmals ein Gemisch aus α -, β -addierten Spezies und isomerisierten Olefinen entsteht.

In der Arbeit von Schwab et al. werden Silsesquioxaneinheiten durch Hydrosilylierung zu sogenannten POSS-Siloxane Triblocks verknüpft (siehe Kapitel 2.16) [31].

Die thioetherfunktionalisierten Silsesquioxane sind durch radikalische Addition von Thiolen an olefinische Doppelbindungen zugänglich. Um eine möglichst hohe Anzahl von freien Radikalen zu erhalten wird die Reaktion in einer Direktsynthese nach Seshadri [85] durchgeführt. Als Radikalstarter wird AIBN verwendet. Diese Methode liefert selektiv das anti-Markovnikov Produkt in guten Ausbeuten.

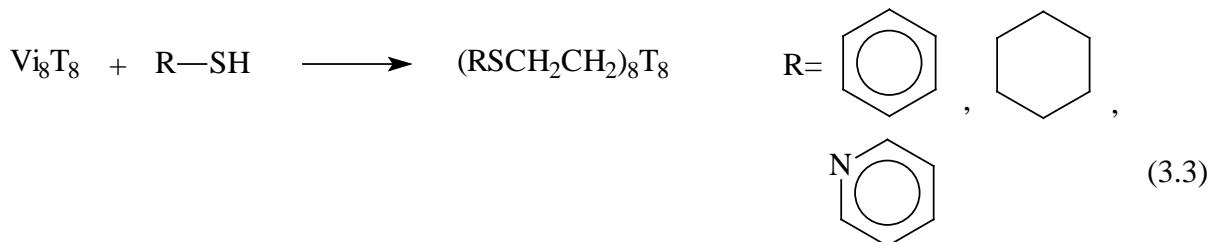


Die Reaktion verläuft in 4 Schritten. Zuerst bilden sich durch Erhitzen aus AIBN 2-Cyano-2-propylradikale. Diese Radikale greifen im 2. Schritt das Thiol an und abstrahieren dessen Wasserstoffatom. Dabei entsteht ein Thio-Radikal, welches die Doppelbindung in der Seitenkette des Silsesquioxans angreift. Es bildet sich das stabilere sekundäre Alkyrradikal. Dieses Alkyrradikal greift nun in Schritt 4 eine weitere Thiolfunktion unter Bildung eines neuen Thio-Radikals an. Dieses Thioradikal reagiert in den Kettenfortpflanzungsschritt mit einer weiteren Doppelbindung nach Schritt 3.

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Zur Durchführung der Reaktion werden die Reaktionspartner gut vermischt, schnell auf die Endtemperatur hochgeheizt und dort für 24h temperiert.

Zuerst wurden octathioetherfunktionalisierte Silsesquioxane nach folgenden Reaktionsschema aus Octavinylsilsesquioxan synthetisiert:



Ebenfalls ist das Synthesekonzept an Monovinyl-/Monoallyl-hepta-n-propylsilsesquioxanen angewendet worden und so einige monothioetherfunktionalisierte Silsesquioxane dargestellt.

Zum Abschluß der Synthesen wurde untersucht, ob diese Synthese zur Verknüpfung von Silsesquioxanen geeignet ist. Dazu wird Monovinylhepta-n-propyl-silsesquioxan mit Monothiopropylhepta-n-propylsilsesquioxan bzw. mit Meta-di-thiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan zur Reaktion gebracht. Es entstehen dabei die Diblock- bzw. Triblock-Silsesquioxane.

Auch wird dieses Synthesekonzept zur Darstellung eines Nonablock-Silsesquioxans aus Octavinylsilsesquioxan und Monothiopropyl-hepta-n-propylsilsesquioxan erfolgreich angewendet.

Die spektroskopischen Daten und die genauen Synthesevorschriften befinden sich in Kap. 4.9. Bei der Reaktion von Monoallylhepta-n-propylsilsesquioxan mit Thiopyridin bildete sich entgegen den anderen Reaktionen nicht das anti-Markovnikov-Produkt sondern selektiv das Markovnikov Produkt. Die radikalische Addition verläuft hier vermutlich über eine stabilisierte Zwischenstufe.

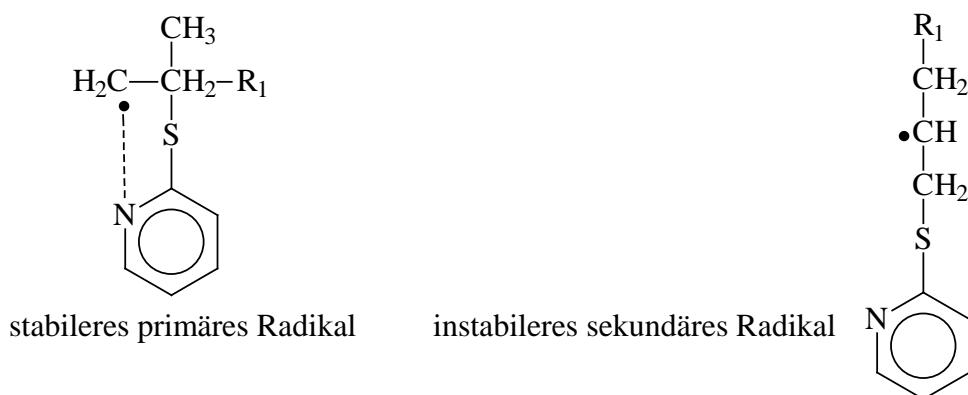


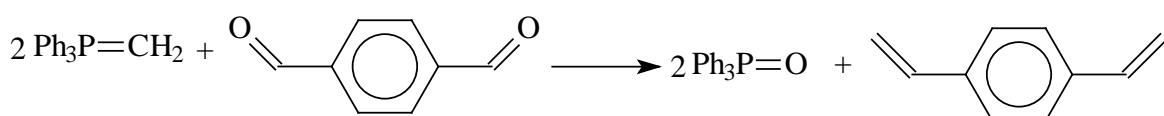
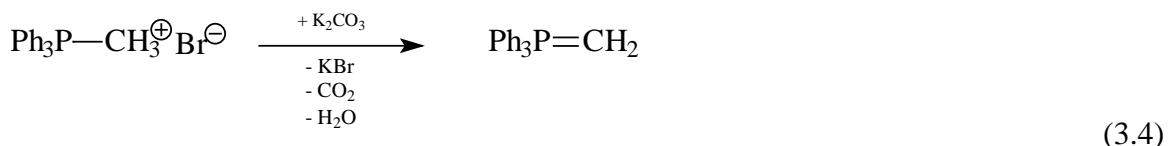
Abb. 8: Vermutete Zwischenstufe bei der radikalischen Addtion

3.5 Darstellung der organischen Edukte

3.5.1 Darstellung von p-Divinylbenzol

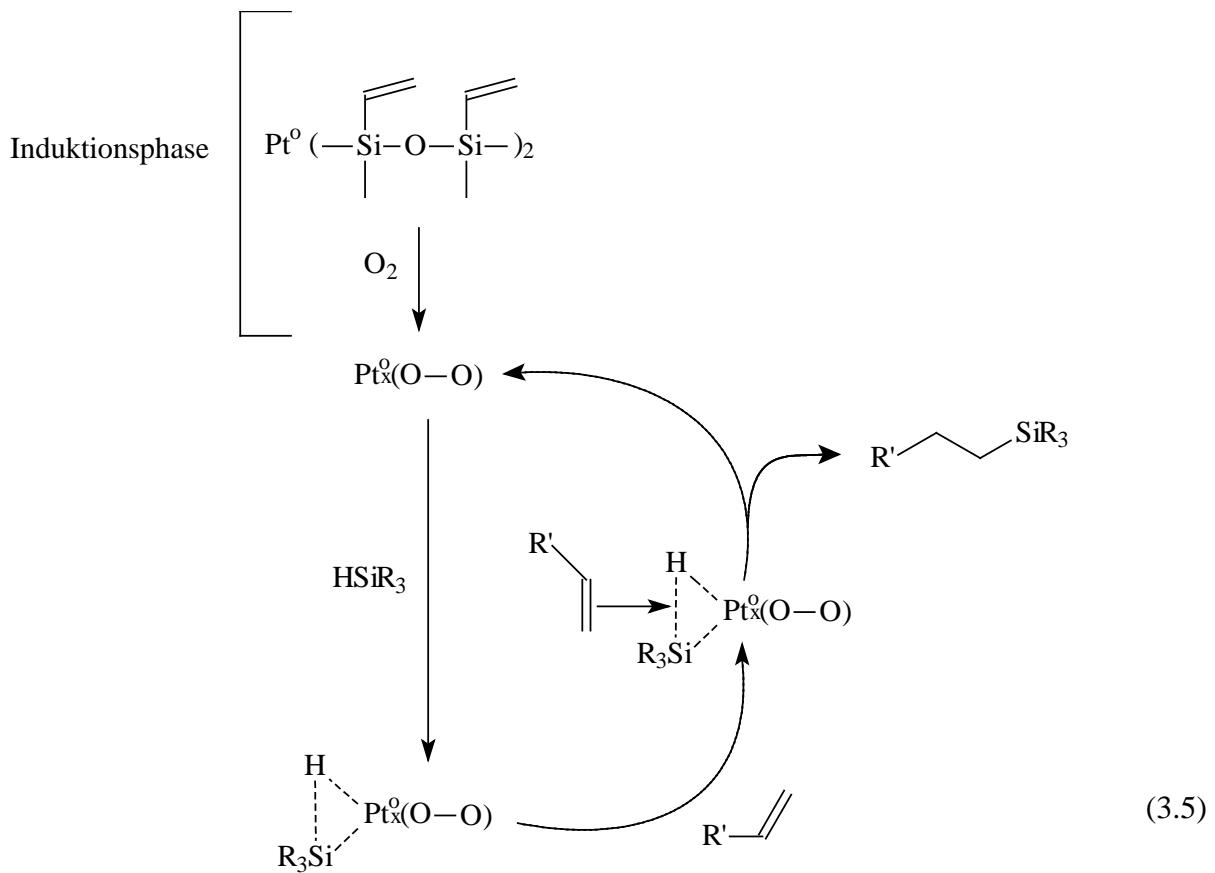
Die Synthese des p-Divinylbenzols (p-DVB) erfolgt auf zwei unterschiedlichen Wegen. Das p-DVB wird nicht synthetisiert sondern aus einem technischen Isomerengemisch isoliert [86, 87]. Dazu versetzt man eine DVB63-Toluol Lösung mit CuCl. Bei einem ganz bestimmten Molverhältnis von CuCl zu p-DVB fällt als Hauptprodukt der Werner-Komplex des p-DVB aus und die restlichen Komponenten des Isomerengemisches bleiben in Lösung. Anschließend wird der Werner-Komplex mit heißem Toluol zersetzt und heiß filtriert. Dabei verbleibt das p-DVB in der toluolischen Lösung und kann daraus durch vorsichtiges Eindampfen im Vakuum gewonnen werden. Es ist immer darauf zu achten, daß ein Inhibitor (Hydrochinon) zugesetzt ist, da besonders die Reinstoffe sehr leicht polymerisieren. So polymerisiert p-DVB thermisch bereits bei 50°C.

Der zweite Weg geht von einem isomerenreinen Vorprodukt, dem Terephthaldialdehyd aus. Dieser wird in einer doppelten Wittig-Reaktion [88, 89] mit Methyltriphosphoniumbromid umgesetzt. Als Base wird der Eintopfreaktion K_2CO_3 zugesetzt. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Suspensionsreaktion, da sich das Methyltriphosphoniumbromid nur mäßig in wäßrigem Dioxan löst.



3.5.2 Darstellung des Karstedt-Katalysators

Die Darstellung des Karstedt-Katalysators erfolgte nach einer Vorschrift von Lewis [90]. Aus Hexachloroplatinsäure und Divinyltetramethyldisiloxan entsteht der Katalysator durch Reduktion und Komplexierung des Pt in Xylol. Abweichend von der Originalvorschrift wurde das Xylol durch Toluol ersetzt. Die Vorteile des Karstedt-Katalysators liegen darin, daß er schon bei geringen Temperaturen aktiv ist und so gut wie keine α -Hydrosilylierung beobachtet wird [91, 92]. Zur Aktivierung des Katalysators wird am Anfang der Reaktion getrocknete Luft eingeleitet [93]. In (3.5) ist der Katalysemechanismus abgebildet.



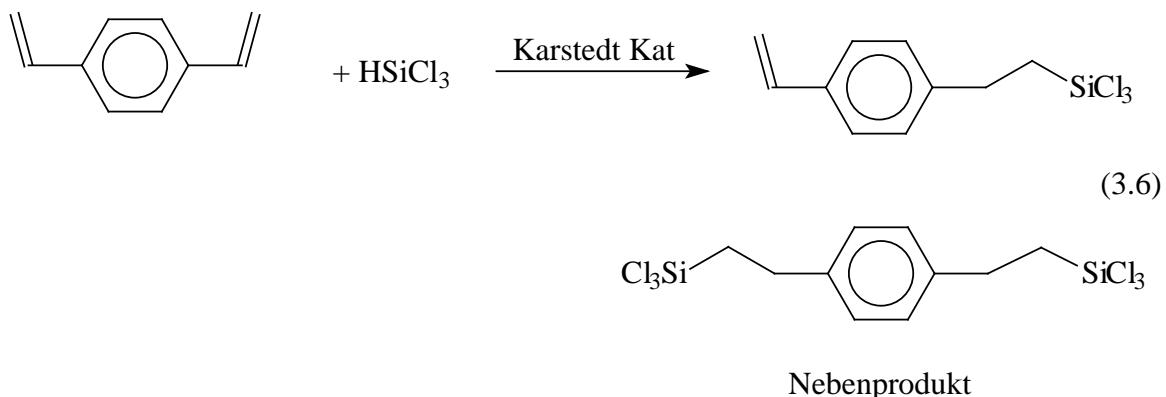
3.6 Darstellung der siliciumorganischen Edukte

a) Hydrosilylierung zur Darstellung von p-Styrylethyltrichlorsilan

Die Hydrosilylierung ist eine Möglichkeit zum Aufbau von Si-C Bindungen. Durch den Einsatz des Karstedt-Katalysators sind nur wenig Nebenprodukte zu erwarten.

Nachdem p-DVB und Trichlorsilan in Toluol gelöst wurden, gibt man den Katalysator hinzufügt und leitet zu dessen Aktivierung für 30s getrocknete Luft ein. Der Beginn der Reaktion macht sich durch eine gelb-orange Färbung der Lösung bemerkbar. Nach ca. 2h Reaktionszeit fallen einige schwarze Flocken elementaren Platins aus. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz fraktioniert destilliert. Dabei zeigt sich, daß nicht nur monohydro-

silyliertes Produkt entstanden ist. In der letzten Fraktion befindet sich auch ein geringer Anteil der dihydrosilylierten Spezies.



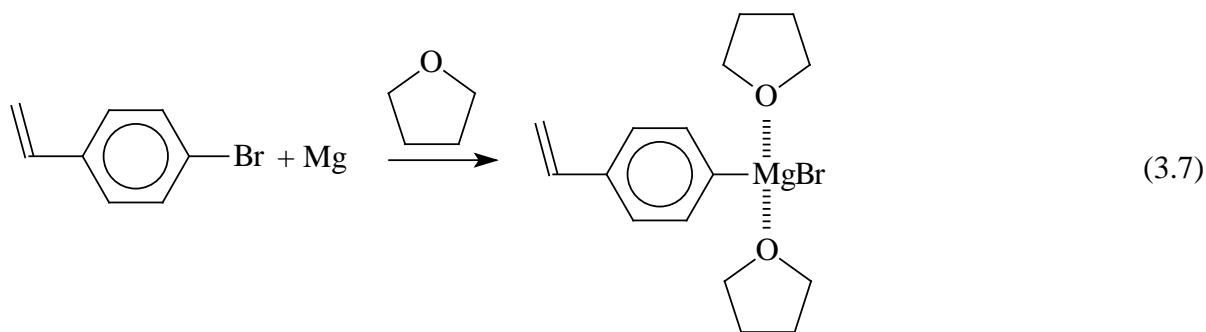
b) Grignard Reaktion zur Darstellung von p-Styryltrichlorsilan

Grignard Reaktionen sind in der organischen Chemie eine Möglichkeit zur Knüpfung von C-C-Bindungen [94]. In der siliciumorganischen Chemie wird dieser Syntheseweg zur Darstellung von Si-C Verbindungen verwendet. Dabei erfolgt die Herstellung der Grignard Reagenz analog der organischen Chemie durch Umsetzung eines Halogenalkans mit Magnesiumspänen in Diethylether oder THF.

Zu Beginn der Grignard-Reaktion werden die Magnesiumspäne mit THF übergossen und mit einer kleinen Menge an reinem Halogenalkan versetzt. Sollte die Reaktion nicht beginnen, was sich durch eine leichte Trübung des Ansatzes bemerkbar macht, so wird mit einem Fön leicht erhitzt. Ebenso kann der Beginn der Reaktion durch Zugabe von etwas elementarem Iod initiiert werden.

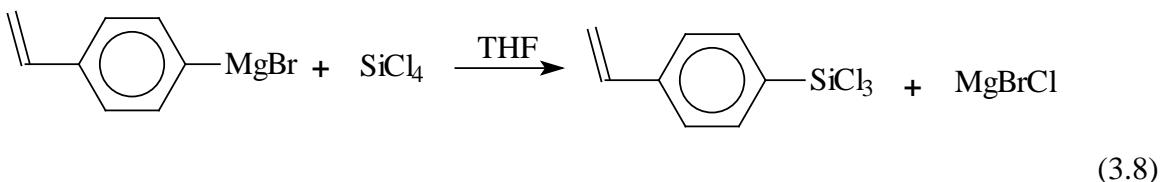
Ist die Reaktion gestartet, so wird vorsichtig mittels eines Tropftrichters das in THF gelöste Halogenalkan zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit ist so zu regulieren, daß das THF immer siedet. Ist das gesamte Magnesium gelöst ist das Gringnard-Reagenz hergestellt.

In dieser Verbindung ist der an das Magnesium gebundene Kohlenstoff negativ polarisiert. Das Magnesium wird durch Koordination an zwei THF-Moleküle stabilisiert.



In der organischen Chemie erfolgt nun die Umsetzung der Grignard-Verbindung mit Carbonylen zu den entsprechenden Alkoholen.

In der siliciumorganischen Chemie wird die Grignard-Reagenz zu einem Chlorsilan gegeben [95, 96]. Der an das Magnesium gebundene Kohlenstoff ist nucleophil und greift das positiv polarisierte Si-Atom an. Um eine mehrfache Substitution der Chloratome am SiCl_4 zu vermeiden wird SiCl_4 im Überschuß eingesetzt. Sobald die Grignard Reagenz zum SiCl_4 getropft wird fällt ein volumiger Niederschlag von MgBrCl aus. Dieser muß am Ende der Reaktion über eine Umkehrfritte abfiltriert werden, bevor fraktioniert destilliert wird.



3.7 Darstellung von styrylfunktionalisierten Silsesquioxanen

Aus den mit Styrolgruppen funktionalisierten siliciumorganischen Edukten p-Styrylethyl- und p-Styryltrichlorsilan wurde nun versucht Silsesquioxane darzustellen.

Dazu wurden diese nach der bekannten Vorschrift von Marsmann et al. aus Kapitel 4.11 umgesetzt.

Es wurde sowohl versucht Octasilsesquioxane aus den reinen Styrolerivaten darzustellen als auch diese bei den schon bekannten Cohydrolysen mit n-Propyltrichlorsilan einzusetzen. Diese Versuche waren aufgrund der starken Neigung der Styrolreste zur Polymerisation von geringem Erfolg.

Bei der Synthese der homofunktionalisierten Silsesquioxane fielen polymere Öle an, die nur wenig löslich waren und nicht weiter analysiert wurden.

Bei den Cohydrolysen bauen sich die Reste nach ^{29}Si -NMR spektroskopischer Untersuchung zwar ein. Allerdings erwies sich hier der Versuch der NP-HPLC Trennung als nicht geeignet

um unterschiedlich funktionalisierte Silsesquioxane zu isolieren. Die Trennungen erwiesen sich als nicht reproduzierbar.

3.8 Charakterisierung der mono- und difunktionalisierten Silsesquioxane

3.8.1 ^{29}Si -NMR Spektroskopie

Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie spielt eine wichtige Rolle bei der Strukturaufklärung von Silsesquioxanen [32, 64]. Durch die Signallage wird abgeschätzt, um welches Käfigsystem es sich handelt. Ähnlich wie bei den Cyclosiloxanen erfährt die chemische Verschiebung mit zunehmender Ringspannung am Silsesquioxankäfig eine Tieffeldverschiebung [97], da jedes Si-Atom am Aufbau von drei Ringen beteiligt ist. Ebenfalls hat die Art der organischen Reste einen Einfluß auf die chemische Verschiebung, die bei Octasilsesquoxanen in einem Bereich zwischen –60 bis –80 ppm liegt.

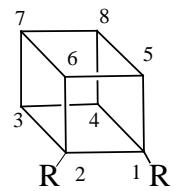
Von dem Signalmuster im Spektrum wird auf die Anzahl und die Anordnung der verschiedenen Substituenten am Käfiggerüst geschlossen. So zeigen die Si-Atome in homofunktionalisierten Käfigen aufgrund ihrer hohen Symmetrie und damit gleichen chemischen Umgebung, nur ein Signal im breitbandentkoppelten ^{29}Si -NMR Spektrum. Eine Monofunktionalisierung des Silsesquioxans ergibt aus Gründen der Symmetrie immer ein Signalmuster von 1:3:3:1. Es kommt aber auch vor, daß sich zwei Signale überlagern und daraus eine Aufspaltung von 1:4:3 resultiert.

Wird nun ein zweiter heterofunktioneller Rest am Silsesquioxan eingeführt kann dieses in drei verschiedenen Positionen geschehen. Erfolgt die Zweitfunktionalisierung am direkt benachbarten Si-Atom so erhält man das ortho-difunktionalisierte Silsesquioxan, bei welchem immer ein Signalmuster mit einer Intensitätsverteilung von 2:4:2 im ^{29}Si -NMR Spektrum zu erwarten ist.

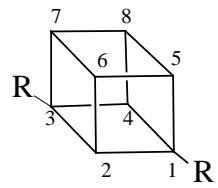
Wird der zweite heterofunktionelle Rest am übernächsten Si-Atom eingeführt, so resultiert daraus ein meta-difunktionalisiertes Silsesquioxan mit einem Signalmuster mit einer Intensitätsverteilung von 2:2:2:2 im ^{29}Si -NMR Spektrum.

Die dritte Möglichkeit ist die Einführung des zweiten Restes am Silsesquioxan in direkt gegenüberliegender Position, woraus das p-difunktionalisierte Silsesquioxan resultiert, welches im ^{29}Si -NMR Spektrum ein Signalmuster mit einer Intensitätsverteilung von 2:6 ergibt.

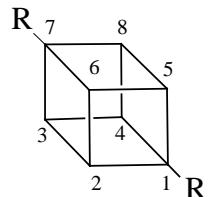
3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse



ortho-difunktionalisiertes Silsesquioxan (1, 2)



meta-difunktionalisiertes Silsesquioxan (1, 3)



para-difunktionalisiertes Silsesquioxan (1, 7)

Abb. 9: Schematische Darstellung der strukturisomeren difunktionalisierten Silsesquioxane

Substitutionsmuster	R	R'
monofunktionalisiert	1	3 3 1
o-difunktionalisiert	2	4 2
m-difunktionalisiert	2	2 2 2
p-difunktionalisiert	2	6

Tab. 1: Theoretische Signalverteilung bei gemischt funktionalisierten Octasilsesquioxanen

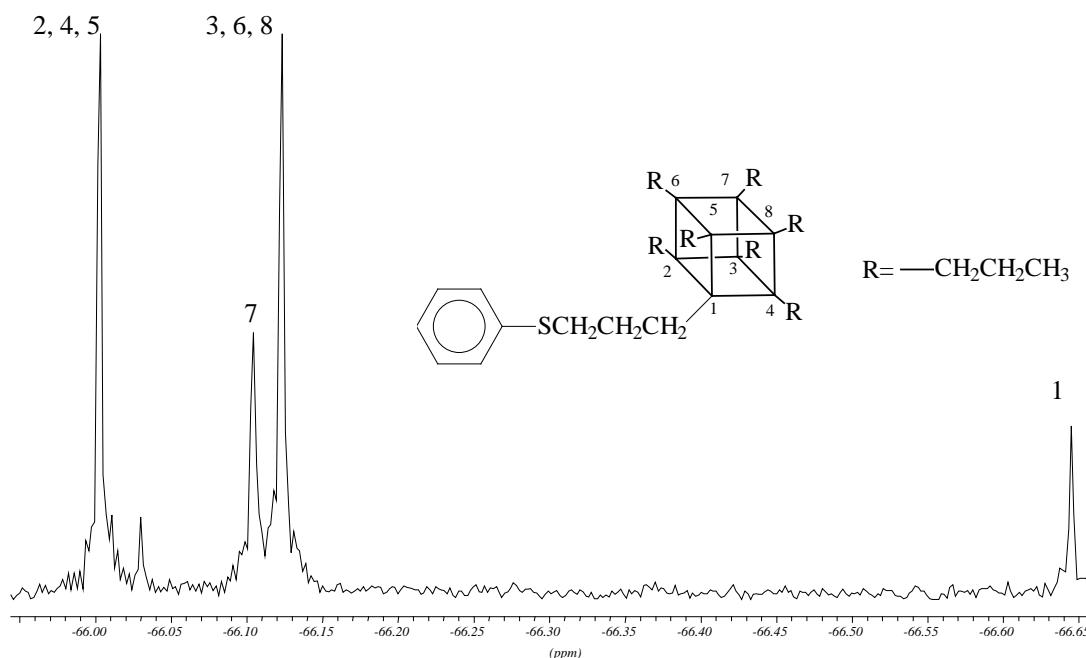


Abb. 10: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Monothiophenylpropylhepta-n-propylsilsesquioxan

In Abb. 10 ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum von Monothiophenylpropylhepta-n-propylsilsesquioxan aufgeführt. Dieses zeigt die typische Signalverteilung eines monofunktionalisierten Silsesquioxans.

Bei höchstem Feld (-66.64 ppm) befindet sich das Signal des Si- Atoms, welches mit einer Thiophenylpropyl-Gruppe funktionalisiert ist, mit einer Intensität von 1.

Tieffeldverschoben folgen die Signale der anderen Si-Atome mit einer Intensität von 3 : 1 : 3 (-66.12 ; -66.10 ; -66.00 ppm).

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

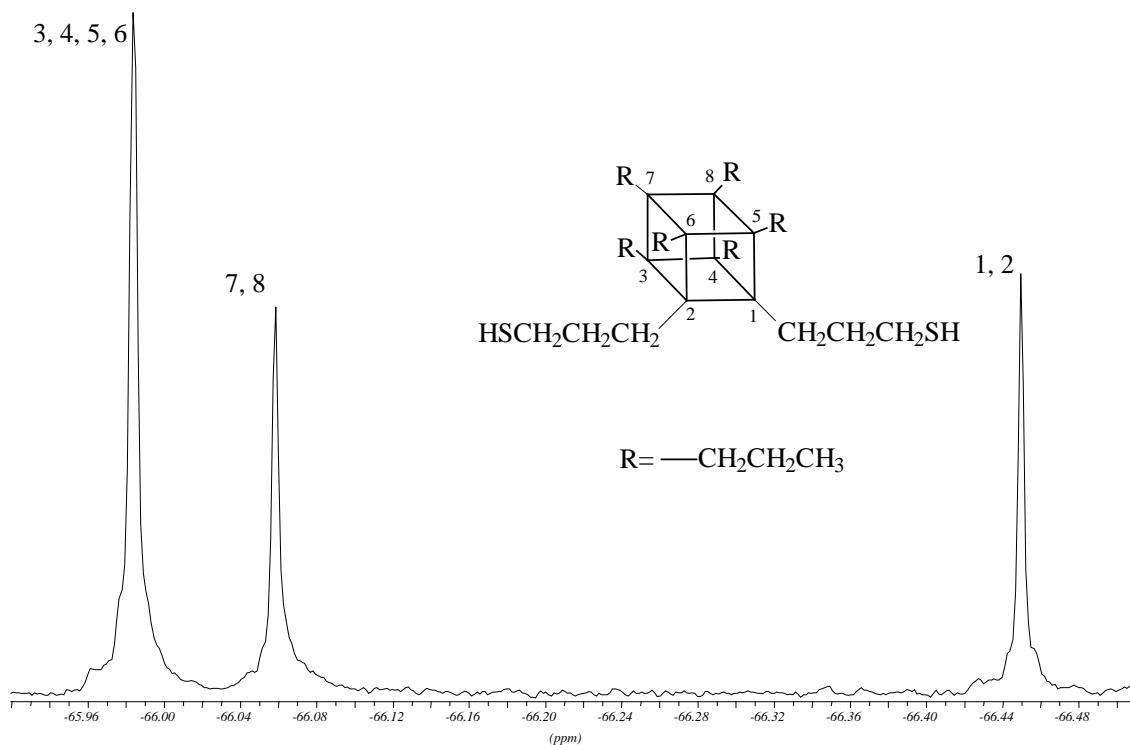


Abb. 11: ^{29}Si -NMR-Spektrum von o-Dithiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan

In Abb. 11 ist das typische ^{29}Si -NMR Spektrum eines ortho-difunktionalisierten Silsesquioxans dargestellt. Bei höchstem Feld befinden sich die Signale der thiopropyl-funktionalisierten Si-Atome 1 und 2 (-66.45 ppm) mit einer Intensität von 1. Tieffeld-verschoben folgen die Signale der Si-Atome 7 und 8 (-66.06 ppm), ebenfalls mit einer Intensität von 1. Bei tiefstem Feld befinden sich die Signale der Si-Atome 3, 4, 5, 6 (-65.98 ppm) mit einer Intensität von 2.

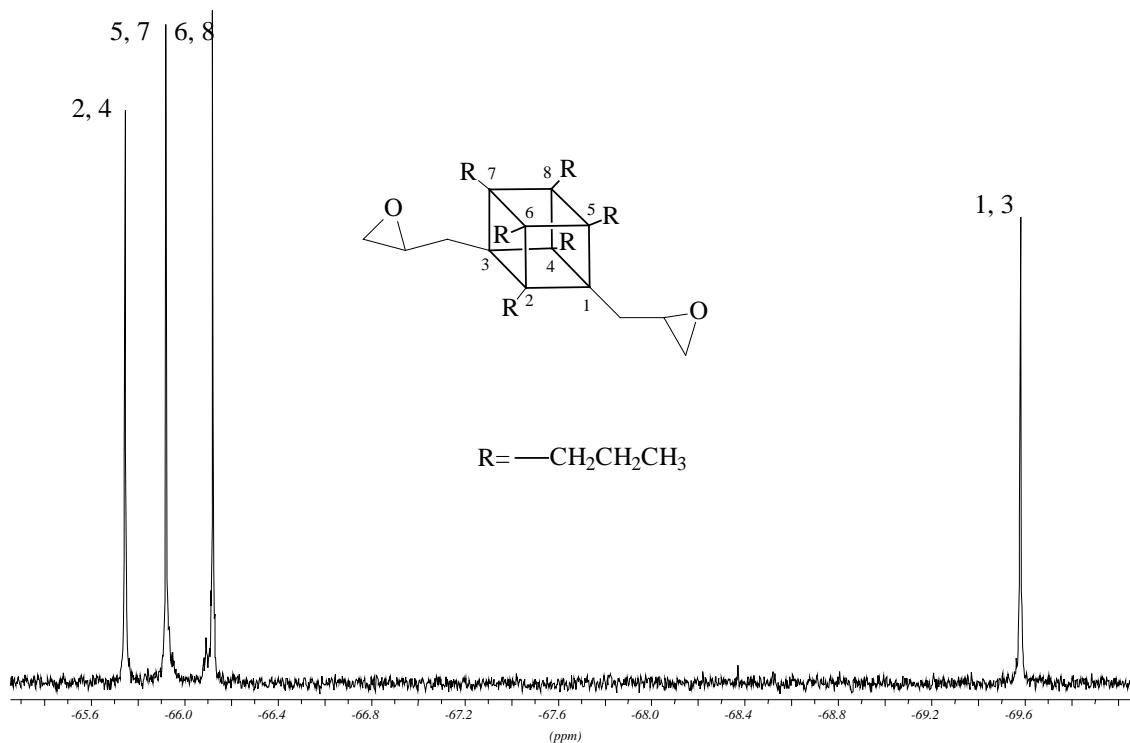


Abb. 12: ^{29}Si -NMR-Spektrum von m-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan

In Abb. 12 ist die typische Signalverteilung eines m-difunktionalisierten Silsesquioxans dargestellt. Bei höchstem Feld befinden sich die Signale der oxiranylmethylfunktionalisierten Si-Atome 1 und 3 (-69.58 ppm) mit einer Intensität von 1. Darauf folgen tieffeldverschoben die Signale der Si-Atome 6, 8; 5, 7; 2, 4 (-66.12 ; -65.92 ; -65.75 ppm) ebenfalls mit einer Intensität von jeweils 1.

2, 3, 4, 5, 6, 8

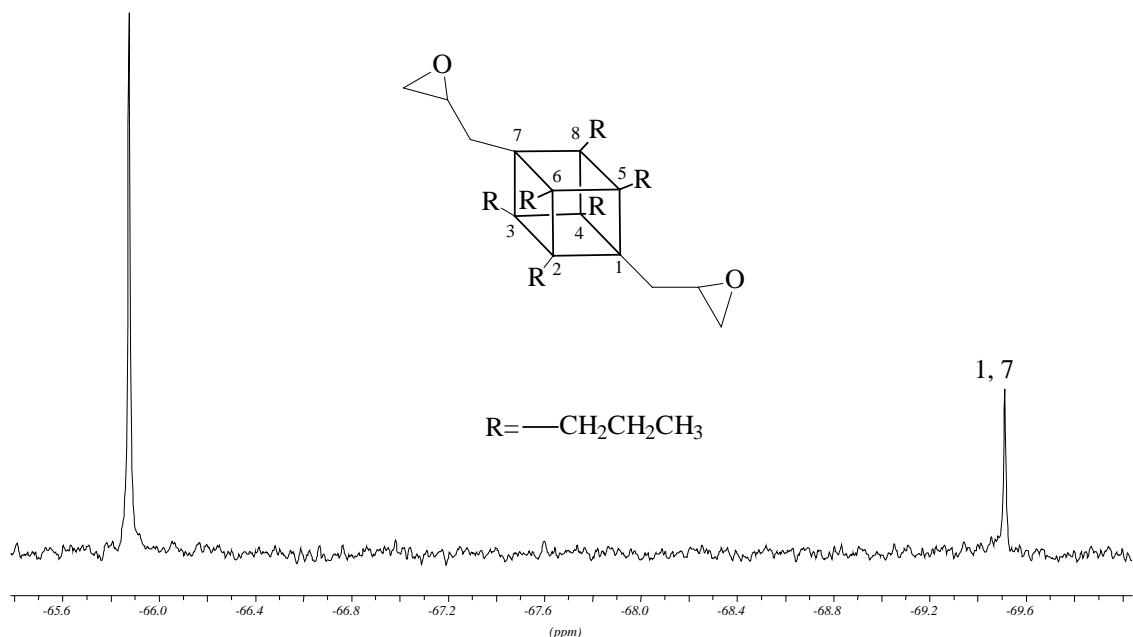


Abb. 13: ^{29}Si -NMR-Spektrum von p-Dioxiranylpropylhexa-n-propylsilsesquioxan

In Abb. 13 ist das Spektrum von p-Dioxiranylpropylhepta-n-propylsilsesquioxan dargestellt. Bei höchstem Feld befindet sich das Signal der Si-Atome 1 und 7 (-69.51 ppm). Bei tiefstem Feld liegt das Signal der Si-Atome 2, 3, 4, 5, 6 (-65.88 ppm). Die Intensitätsverteilung beträgt 1 : 3.

3.8.2 Charakterisierung der oligomeren Silsesquioxane

Die oligomeren Silsesquioxane zeigen ein komplexes Signalmuster im ^{29}Si -NMR Spektrum. Um eine Zuordnung der Einzelsignale zu ermöglichen werden diese in ihre Einzelkäfige, aus denen sie aufgebaut sind, zerlegt. Die Zerlegung erfolgt in der Verbindungskette der beiden Einzelkäfige am S-Atom. Nun müssen Silsesquioxane gefunden werden, die einen gleichen Substitutionsgrad und ähnliche organische Reste wie die Einzelkäfige besitzen, damit die ^{29}Si -NMR-Signale vergleichbar werden. Durch eine Addition der ^{29}Si -NMR Signale der Einzelkäfige wird dann auf die ^{29}Si -NMR Signale der oligomeren Silsesquioxane geschlossen.

3.8.2.1 Charakterisierung des oligomeren Diblock-Silsesquioxans

Das oligomere Diblock-Silsesquioxan lässt sich in einen Monothioethyl- und in einen Monothiopropyl-hepta-n-propyl funktionalisierten Käfig zerlegen.

Käfige mit gleichem Substitutionsgrad und ähnlichen organischen Resten sind die beiden thiocyclohexylfunktionalisierten Derivate Mono(2-thiocyclohexyl-ethyl-)hepta-n-propylsilsesquioxan und Mono(3-thiocyclohexyl-propyl-)hepta-n-propyl-silsesquioxan. In folgender Graphik werden die Einzelspektren der monofunktionalisierten Silsesquioxane und das Gesamtspektrum des Diblock-Silsesquioxans in einem vergleichendem Ausdruck dargestellt.

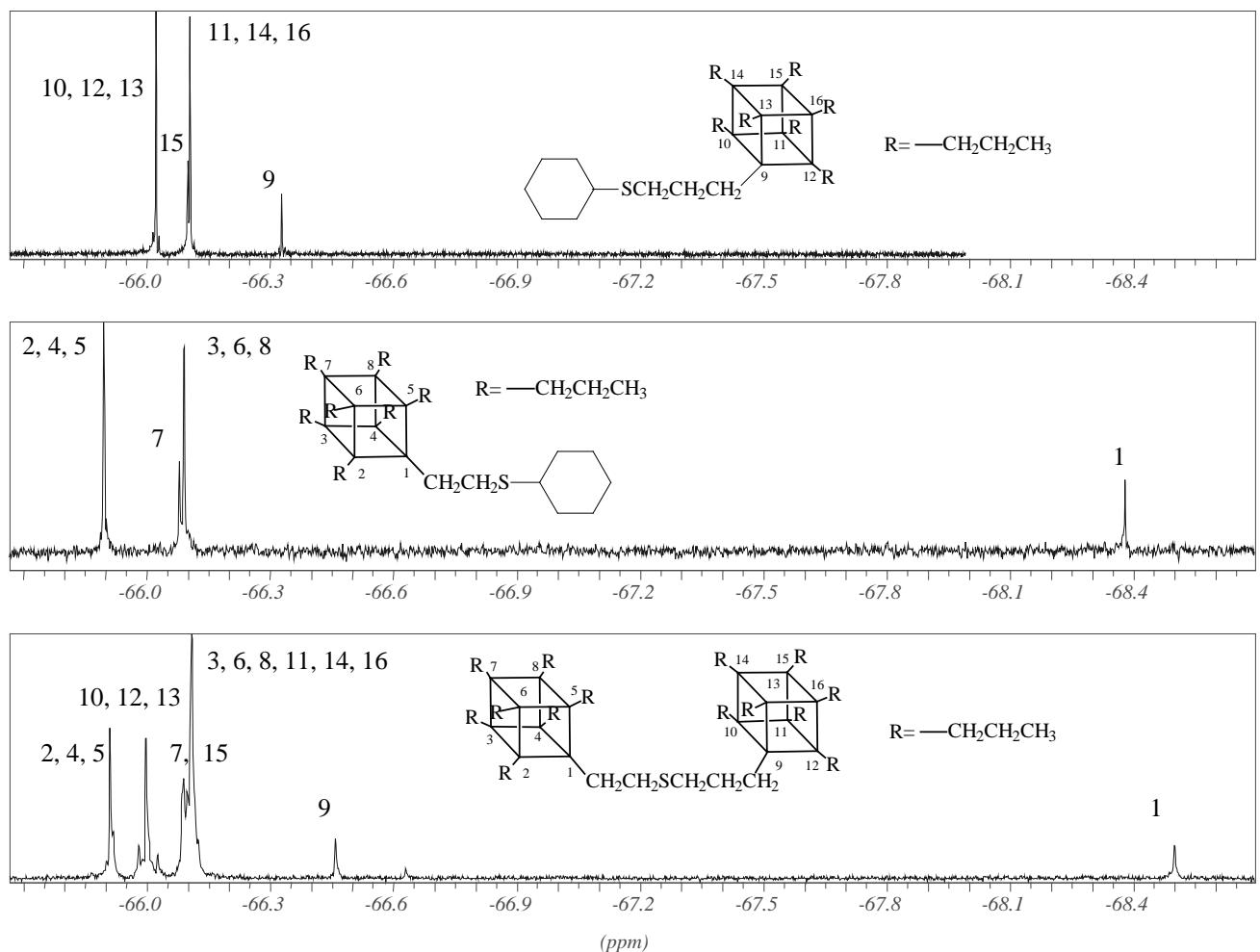


Abb. 14: Vergleichende Darstellung von Mono(2-thiocyclohexyl-ethyl-)hepta-n-propyl-silsesquioxan, Mono(2-thiocyclohexyl-ethyl-)hepta-n-propyl-silsesquioxan und des Diblock-Silsesquioxans

Bei höchstem Feld befindet sich im Spektrum des Diblock-Silsesquioxans das Signal des Si-Atoms 1 (-68.50 ppm), da dieses nur über eine Ethylbrücke vom S-Atom getrennt ist. Tieffeldverschoben folgt das Signal des Si-Atoms 9 (-66.46), welches durch eine

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Propylbrücke vom S-Atom separiert ist. Die beiden Signale weichen um ca. 0.1 ppm zu höheren Feld im Vergleich zu den Signalen der Grundkäfige ab.

Bei -66.107 ppm folgt nun das Signal der Gerüstsiliciumatome 3, 6, 8, 11, 14, 16. Eigentlich werden hier zwei Signale für die Si-Atome 3, 6, 8 und 11, 14, 16 erwartet, diese überlagern jedoch.

Bei gering tieferem Feld sind die beiden Signale der Si-Atome 7 und 15 zu erkennen (-66.098 ppm, -66.090 ppm), die in den Einzelkäfigen durch die Raumdiagonale von den Si-Atomen 1 und 9 getrennt sind.

Nun folgen mit einer Tieffeldverschiebung die Signale der verbleibenden Si-Käfiggerüstatome 10, 12, 13 (- 66.000 ppm) und 2, 4, 5 (-65. 909 ppm).

3.8.2.2 Charakterisierung des oligomeren Triblock-Silsesquioxans

Das oligomere Triblock-Silsesquioxan ist das Additionsprodukt aus m-Dithiopropyl-hexa-n-propyl-silsesquioxan und Monovinylhepta-n-propylsilsesquioxan.

Ebenso wie bei dem Diblock-Silsesquioxan lassen sich die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen im Triblock-Silsesquioxan durch einen Vergleich der ^{29}Si -NMR Spektren der Grundbausteine ermitteln. Als Silsesquioxankäfige mit gleichem Substitutionsgrad und ähnlichen organischen Resten bieten sich hier das m-Dithiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan und das Monothiocyclohexylethylhepta-n-propylsilsesquioxan an. Hierbei ist zu beachten, daß das oligomere Käfigsystem aus drei Einheiten besteht von denen die beiden äußeren Käfige äquivalent sind.

In der folgenden Graphik werden die ^{29}Si -NMR Spektren der Grundbausteine mit denen des Triblock-Silsesquioxans durch einen vergleichenden Ausdruck dargestellt.

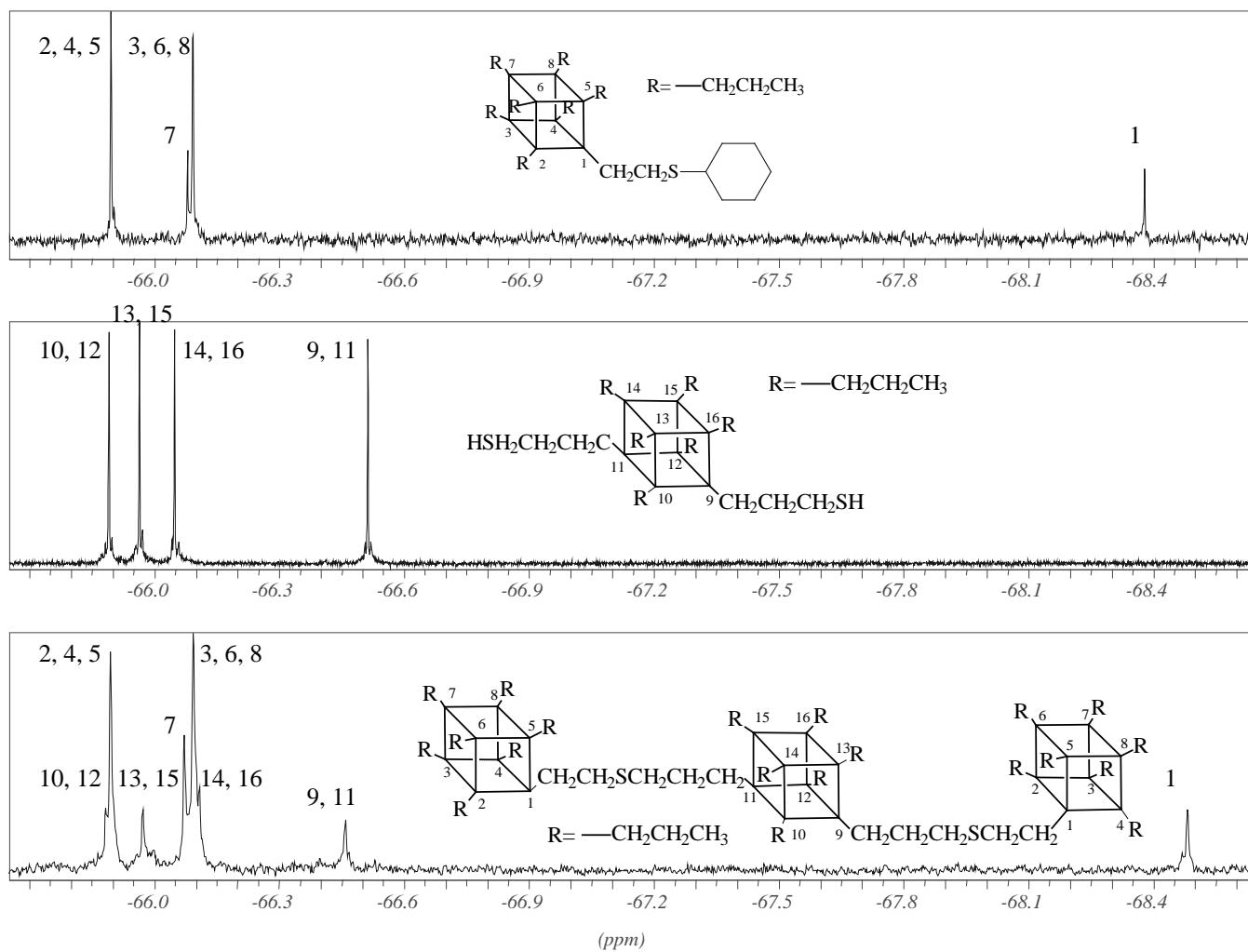


Abb. 15: Vergleichende Darstellung von Mono(2-thiocyclohexyl-ethyl-)hepta-n-propylsilsesquioxan, m-Dithiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan und des Triblock-Silsesquioxans

Bei höchstem Feld befindet sich das Signal der hier ebenfalls über eine Ethylbrücke vom S-Atom getrennten Si-Atome 1 (-68.483 ppm). Zu tieferem Feld verschoben folgen die beiden Si-Atome des zentralen Silsesquioxankäfigs 9 und 11 (-66.457 ppm), die durch eine Propylgruppe vom Schwefel separiert sind. Hier beträgt die Abweichung zu den ^{29}Si -NMR Signalen der Grundkäfige ebenfalls ca. 0.1 ppm.

Bei noch tieferem Feld befinden sich die restlichen Signale der mit den n-Propylresten funktionalisierten Si-Atome. (14, 16; -66.107 ppm, 3, 6, 8; -66.091 ppm, 7; -66.071 ppm, 13, 15; -65.971 ppm, 2, 4, 5; -65.893 ppm, 10, 12; -65.882 ppm).

3.8.2.3 Charakterisierung des oligomeren Nonablock-Silsesquioxans

Das oligomere Nonablock-Silsesquioxan entsteht bei der radikalischen Addition von 8 Äq. Monothiopropyl-hepta-n-propylsilsesquioxan an Octavinylsilsesquioxan.

Im ^{29}Si -NMR Spektrum des Produktes sind fünf Signale zu erwarten. Vier Signale entfallen dabei auf die acht äußeren Käfige, da diese gleiche Signalmuster wie ein monofunktionalisiertes Silsesquioxan ergeben müssen.

Des Weiteren ist noch ein Signal eines homofunktionalisierten Silsesquioxans für den zentralen Silsesquioxankäfig zu erwarten.

In folgender Graphik ist das ^{29}Si -NMR Spektrum des Nonablock-Silsesquioxans abgebildet.

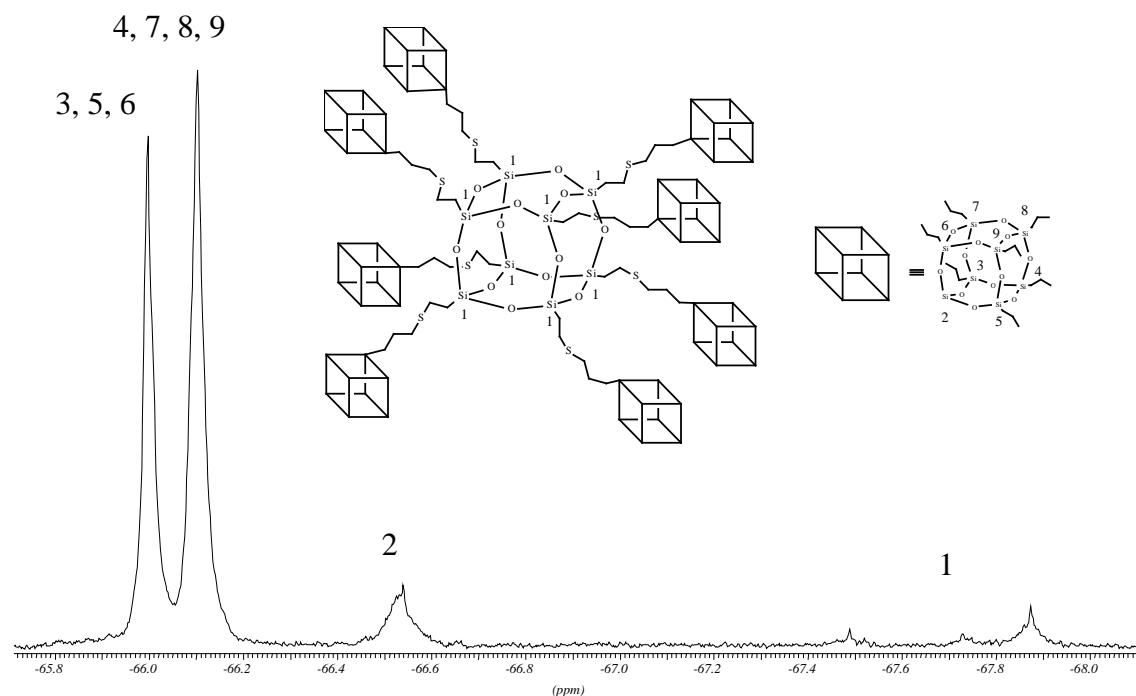


Abb. 16: ^{29}Si -NMR Spektrum des Nonablock-Silsesquioxans

Im ^{29}Si -NMR Spektrum des Nonablock-Silsesquioxans sind mehrere breite Signale zu erkennen. Die Signale von -66.48 ppm bis -67.97 ppm können den 8 Si-Atomen des zentralen Silsesquioxankäfigs zugeordnet werden, da dieser über eine Ethylgruppe vom Schwefelatom getrennt ist. Aus sterischen Gründen erfährt der zentrale Käfig eine Symmetrierniedrigung und zeigt somit mehrere Signale im ^{29}Si -NMR Spektrum.

Die restlichen drei Signale zeigen das typische Substitutionsmuster eines monofunktionalisierten Silsesquioxans, mit einer Intensitätsverteilung von 1:4:3. Dabei wird das Signal der acht Si-Atome 8 nicht aufgelöst und befindet sich zusammen mit den vierundzwanzig Si-Atomen 4, 7 und 9 unter dem Signal bei -66.1 ppm. Bei höherem Feld -66.54 ppm befindet sich das Signal der acht Si-Atome 2, die über eine Propylgruppe vom S-Atom getrennt sind.

Das Signal bei -66.00 ppm wird den verbleibenden vierundzwanzig Si-Atomen 3, 5 und 6 zugeordnet.

Das Molekül ist zwar aufgrund der guten Löslichkeit in organischen Solventien (Dichlormethan, Benzol, THF) der NMR-Spektroskopie in Lösung noch gut zugänglich, jedoch kommt es im Vergleich mit monomeren Käfigen zu einer Verbreiterung der ^{29}Si -NMR Signale. Hier macht sich der Übergang zu einem Polymeren mit stark eingeschränkter Beweglichkeit bemerkbar.

3.8.3 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Abstand der funktionellen Gruppe

Um den Einfluß des Abstandes einer funktionellen Gruppe auf den Silsesquioxankäfig darzustellen wird bei konstantem n-Propylrest am Silsesquioxankäfig der Abstand zu einer Oxiranylgruppe variiert.

In folgender Graphik werden die drei Monooxiranyl-hepta-n-propylsilsesquioxane miteinander verglichen.

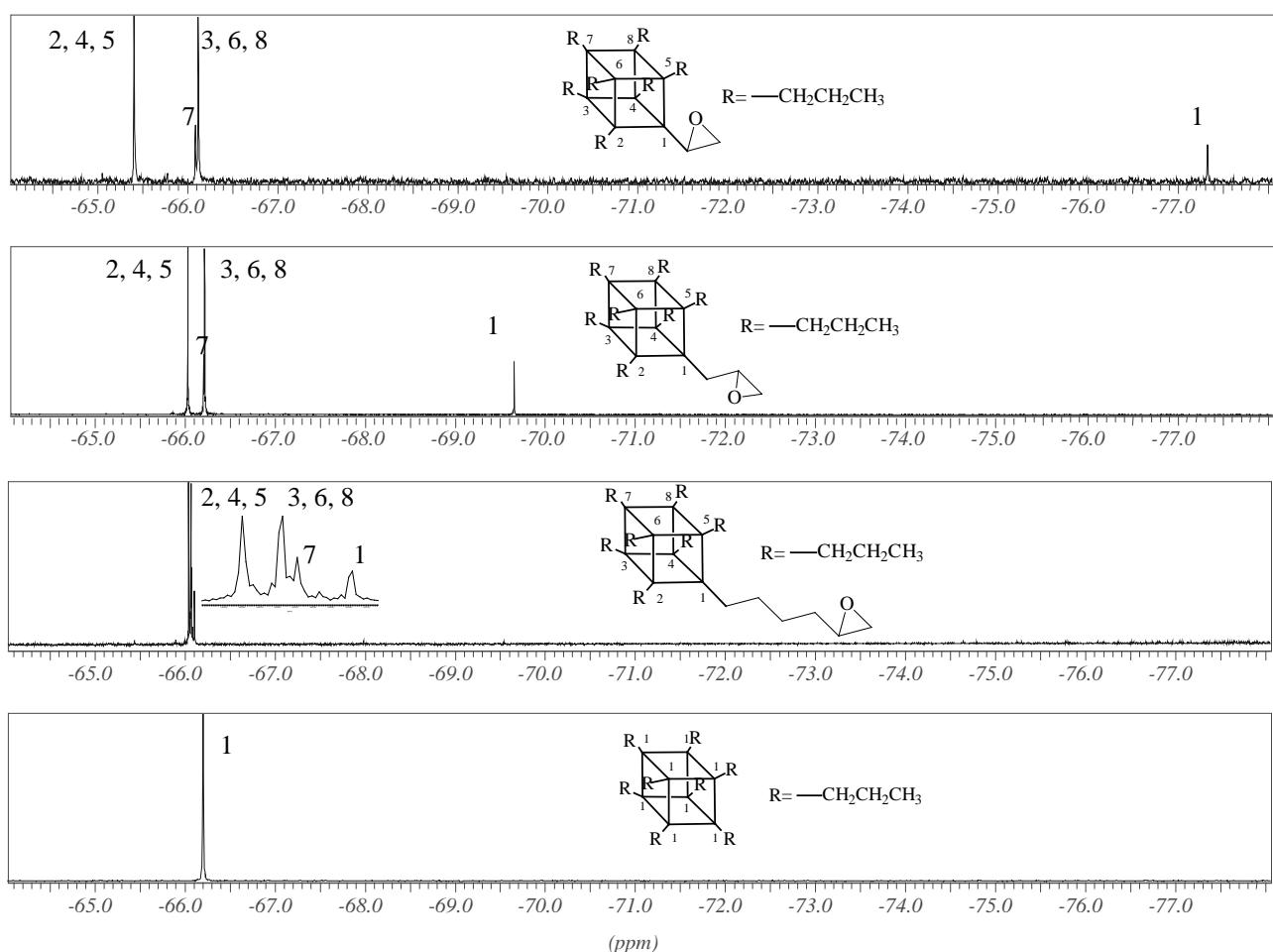


Abb. 17: Vergleichende Darstellung der Monooxiranyl-(methyl)-(butyl)-hepta-n-propylsilsesquioxane

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

In Abb. 17 ist ein vergleichender Ausdruck der mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge zum Oxiranyl-funktionalisierten Monooxiranylsilsesquioxane dargestellt. Mit zunehmendem Abstand der Oxiranylgruppe vom Silsesquioxankäfig wird der Einfluß des elektronenziehenden Sauerstoffes auf die chemische Verschiebung der Si-Atome des Silsesquioxankäfigs geringer. Am deutlichsten ist der Einfluß am oxiranylfunktionalisierten Si-Atom zu erkennen. Befindet sich der Oxiranylrest in direkter Nachbarschaft zum Si-Atom, so liegt sein Signal bei -77.35 ppm. Ist der Oxiranylrest durch eine Methylengruppe getrennt, so verschiebt sich das Signal nach -69.65 ppm. Bei Trennung durch eine Butylgruppe wird der Einfluß auf das Si-Atom des Silsesquioxankäfigs noch geringer und das Signal verschiebt sich nach -66.1 ppm.

Ebenfalls rücken die Signale für die restlichen sieben Si-Atome immer näher bei -66.2 ppm zusammen. Die Käfige werden dem homo octaalkylfunktionalisierten Octa-n-propyl-silsesquioxan immer ähnlicher.

3.9 MALDI-TOF-MS

Die MALDI-TOF-MS (Matrix-Assistent Laser Desorption/Ionisation Time Of Flight Mass Spectrometry) ist eine von Karas et al. entwickelte Methode [98], die sich neben der Elektronenspray-Ionisation als die wichtigste Ionisierungsmethode für hochmolekulare, schwer flüchtige Moleküle entwickelt hat. Es handelt sich dabei um eine gepulste Technik. Rikowski gelang es 1997 die Molmassen einer ganzen Reihe von homofunktionalisierten Hexa-, Octa-, Deca- und Dodeca-silsesquioxanen zu bestimmen, wobei schon Massen von 2036,8 ($\text{Dec}_{10}\text{T}_{10}$) gemessen wurden [99]. Der massenmäßige Rekord der MALDI-TOF-MS ist die Bestimmung eines 10^6 Da Proteins.

Zur Vorbereitung der Messung wird die Probe mit einer Konzentration von 10^{-6} - 10^{-8} mol/l in einem niedrig siedenden Lösungsmittel gelöst. Die Matrix (Mat) wird mit einer Konzentration von 5-10 mg/l in einem ähnlichem Lösungsmittel gelöst.

Für die Wahl der Matrix gibt es noch keine genau definierten Vorschriften [100]. So werden bessere Matrices oft erst nach vielen Experimenten gefunden. Folgende Eigenschaften werden an das Matrixmaterial gestellt:

1. Absorption des Laserlichtes der entsprechenden Wellenlänge
2. Möglichkeit der Mischkristallbildung von Matrix und Analyt
3. Lieferung von Ladungsträgern an den Analyten um diesen zu ionisieren

Nachdem der gelöste Analyt und Matrix im Verhältnis 1:1 gemischt wurden, wird $1\mu\text{l}$ davon auf den MALDI-Probenträger (target) gegeben. Nun wird das Lösungsmittel langsam

verdampft, so daß sich ein Kristallfilm bildet. Darauf wird das so behandelte Target in das Spektrometer eingeschleust.

Dann wird die Probe mit einem Stickstofflaser (Wellenlänge: 337nm, Pulsbreite 3-4 ns) bestrahlt. Durch den Beschuß mit Laserlicht werden Matrix und Probenmoleküle ins Vakuum desorbiert und ionisiert. Der Prozeß der Desorption und Ionisation ist noch wenig verstanden [101], jedoch kann man den Prozeß folgendermaßen erklären: Die Desorption der vergleichsweise kleinen Matrixmoleküle erfolgt durch das lokale Erhitzen mit Laserlicht. Bei dieser explosionsartigen Desorption werden die größeren Analytmoleküle mit in die Gasphase gerissen.

Durch die Bestrahlung mit Laserlicht werden die Matrixmoleküle nun zu (Mat^{+*}) -Radikalkationen photoionisiert. Diese (Mat^{+*}) -Radikalkationen übertragen Protonen auf noch neutrale Mat-Moleküle, die dann zu $[\text{Mat}+\text{H}]^+$ und $[\text{Mat}+\text{H}]^*$ reagieren. Beim Protonentransfer vom $[\text{Mat}+\text{H}]^+$ auf das Analytmolekül entstehen nun die Quasimolekularionen $[\text{Analyt}+\text{H}]^+$.

Die MALDI Technik wird nun mit einem TOF-Analysator (Time Of Flight) gekoppelt. Dabei werden die Molekularionen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durchlaufen anschließend eine feldfreie Driftstrecke. Die Masse wird nun aus der Zeit berechnet, die zwischen Desorption und Erreichen des Detektors vergeht.

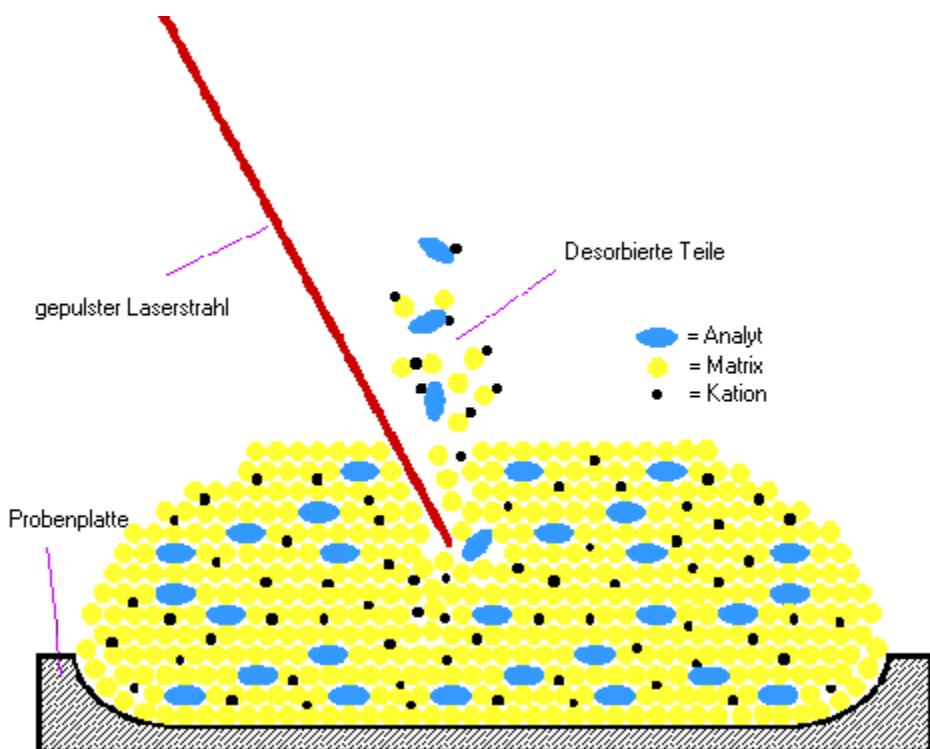


Abb. 18: Desorptions- und Ionisationsprozeß

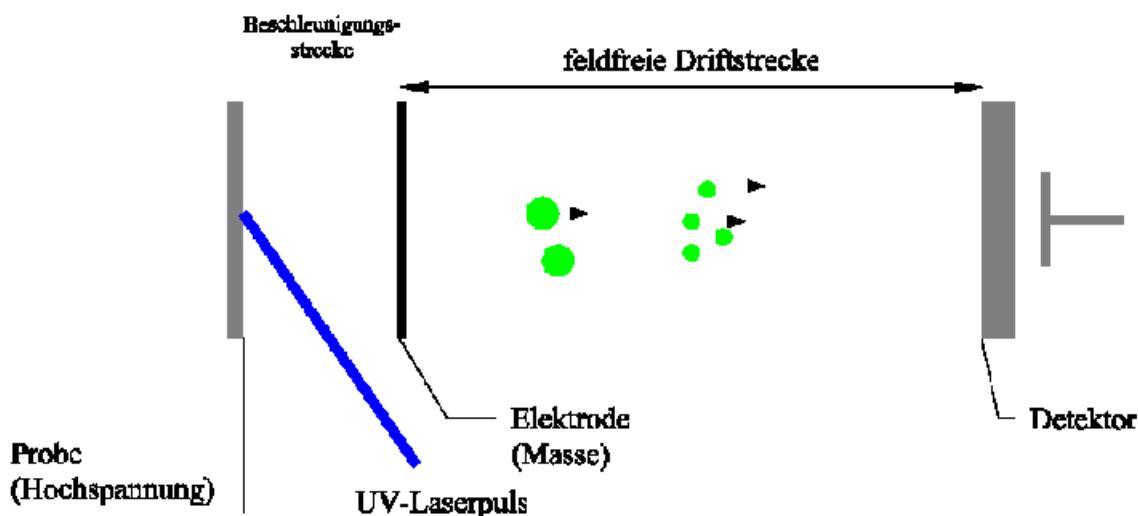


Abb. 19: Schematischer Aufbau eines Flugzeit Massenspektrometers

Durch die MALDI-TOF-MS wurden eine ganze Reihe der Molmassen von Silsesquioxanen bestimmt. Bei hoher Auflösung der Spektren ist die Isotopenverteilung der Moleküle zu erkennen. Diese wird exemplarisch an einigen Beispielen mit der theoretisch berechneten Verteilung verglichen. Grundlage der theoretischen Berechnung ist das Computerprogramm Isopro 3.0.

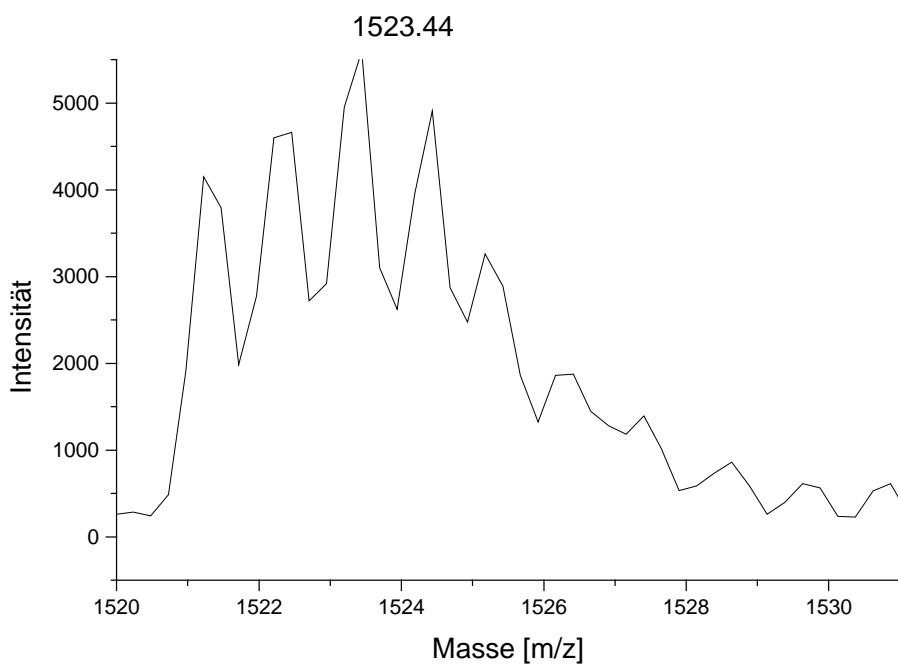


Abb. 20: MALDI-TOF-MS-Spektrum Octathiopyridylethylsilsesquioxan (H-Addukt)

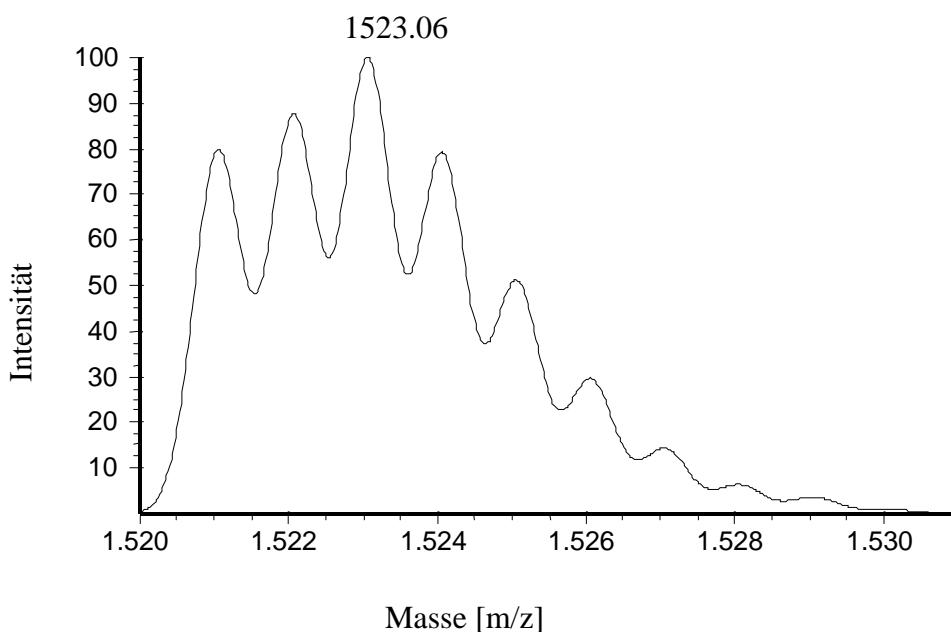


Abb. 21: Gerechnetes MS-Spektrum von Octathiopyridylethylsilsesquioxan (H-Addukt) mit Isopro 3.0

Es zeigt sich, daß die gemessene Isotopenverteilung mit der theoretisch berechneten übereinstimmt.

Das Diblock-Käfigsystem (Abb. 22) und das Triblock-Käfigsystem (Abb. 23) zeigen im Massenspektrum jeweils den $[\text{Molekül}+\text{Ag}]^+$ Peak bei 1647.37 bzw. 2424.76.

Im Massenspektrum des Nonablock-Käfigs (Abb. 24) ist das Molekülsignal zu einer um 16 Einheiten höheren Masse verschoben, was einer Oxidation einer Schwefelbrücke entspricht. Außerdem zeigen sich noch zwei Peaks bei einer um jeweils 794.51 und 1594.59 geringeren Masse (Molekülsignal: 7102.27). Dieses zeigt, daß dieses komplexe Käfigsystem fragmentiert. Die Massen von ungefähr 793 entsprechen einem Käfig aus sieben n-Propyl und einem Thiopropyl Rest. Das Triblock-Käfigsystem zeigt das Molekülsignal bei 2424.76, ebenfalls ist eine Oxidation am Schwefel zu beobachten, da sich ein Peak mit geringer Intensität zu einer um 16 höheren Masse zeigt. Auch sind hier Signale bei einer um 791 geringeren Masse zu erkennen, was wiederum auf den Verlust eines kompletten Käfigs aus dem System hindeutet. Im Gegensatz zu den beiden anderen ist beim Diblock-Käfigsystem kein Oxidationsprodukt erkennbar. Auch deutet im Massenbereich von ca. 847 nichts auf den Verlust eines Käfigs aus diesem System hin.

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei den schwefelfunktionalisierten Systemen erweist sich die Matrix THAP (2, 4, 6, -Trihydroxyacetophenon) + AgBF_4 als nahezu ideale Matrix.

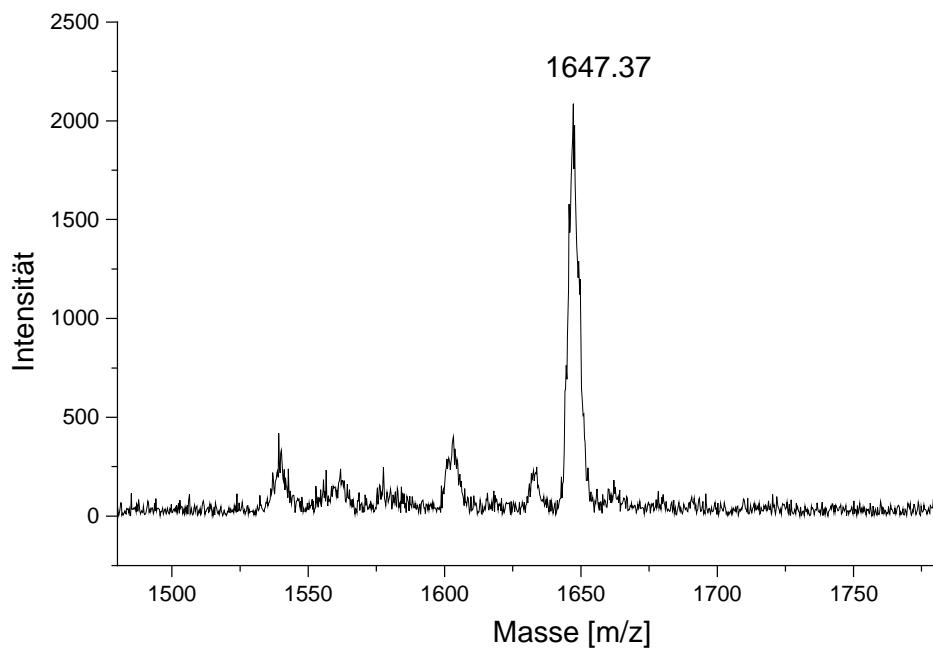


Abb. 22: MALDI-TOF-MS Spektrum des Diblock-Silsesquioxans

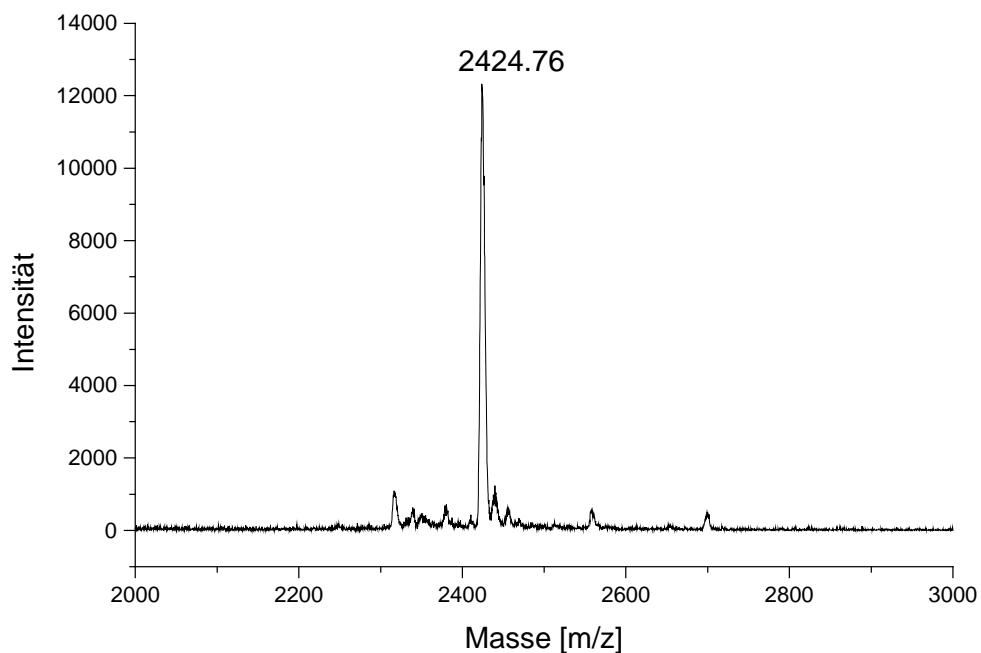


Abb. 23: MALDI-TOF-MS Spektrum des Triblock-Silsesquioxans

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

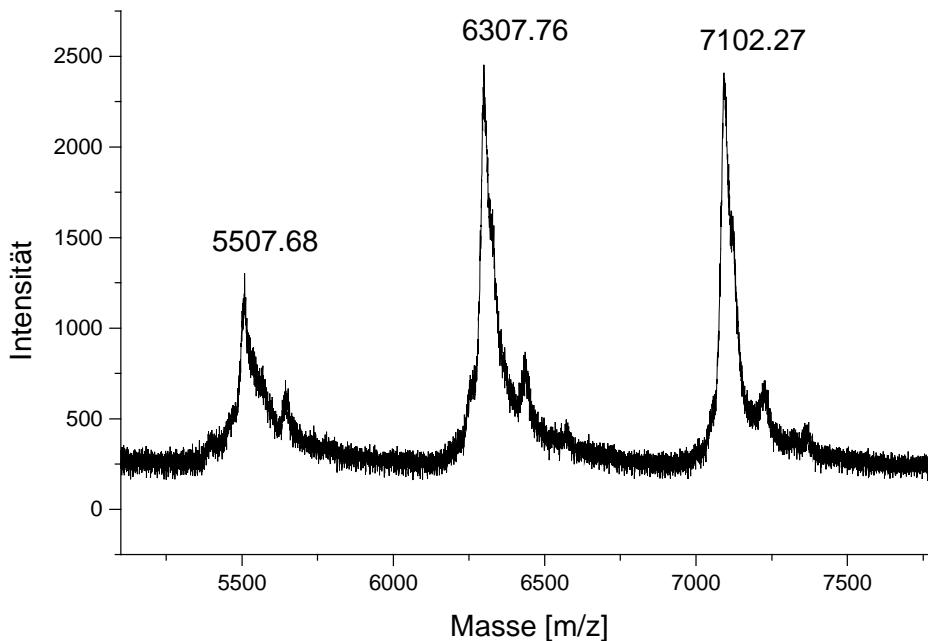


Abb. 24: MALDI-TOF-MS Spektrum des Nonablock-Silsesquioxans

Die weiteren Molmassen und die Art der Addukte werden in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Dabei kann es zu mehreren Molekülpeaks kommen, da sich unter bestimmten Bedingungen die Quasimolekularionen $[\text{Analyt}+\text{H}]^+$, $[\text{Analyt}+\text{Na}]^+$ und $[\text{Analyt}+\text{K}]^+$ nebeneinander bilden.

Silsesquioxan	Summenformel	Signale	Art der Addukte
Diblock-Silsesquioxan	$\text{C}_{47}\text{H}_{108}\text{O}_{24}\text{SSi}_{16}$	1647.37	Ag-Addukt
Triblock-Silsesquioxan	$\text{C}_{70}\text{H}_{160}\text{O}_{36}\text{S}_2\text{Si}_{24}$	2424.76	Ag-Addukt
Nonablock-Silsesquioxan	$\text{C}_{208}\text{H}_{472}\text{O}_{108}\text{S}_8\text{Si}_{72}$	7102.27	Oxidiertes-Ag-Addukt
Monothiocyclohexyl-propylhepta-n-propyl-silsesquioxan	$\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{O}_{12}\text{SSi}_8$	983.20	Ag-Addukt
Monothiophenyl-propylhepta-n-propyl-silsesquioxan	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_{12}\text{SSi}_8$	869.32; 891.32; 907.31	H-, Na-, K-Addukt
Monothiocyclohexyl-ethylhepta-n-propyl-silsesquioxan	$\text{C}_{29}\text{H}_{64}\text{O}_{12}\text{SSi}_8$	969.10	Ag-Addukt

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Octathiopyridylethyl-silsesquioxan	C ₅₆ H ₆₄ N ₈ O ₁₂ S ₈ Si ₈	1523.35	H-Addukt
Octathiophenylethyl-silsesquioxan	C ₆₄ H ₇₂ O ₁₂ S ₈ Si ₈	1514.34; 1621.26	H-, Ag-Addukt
Monooxiranylmethyl-hepta-n-propyl-silsesquioxan	C ₂₄ H ₅₄ O ₁₃ Si ₈	883.03	Ag-Addukt
m-Dioxiranylmethyl-hexa-n-propyl-silsesquioxan	C ₂₄ H ₅₂ O ₁₄ Si ₈	897.06	Ag-Addukt
p-Dioxiranylmethyl-hexa-n-propyl-silsesquioxan	C ₂₄ H ₅₂ O ₁₄ Si ₈	789.20; 811.21; 827.22	H-, Na-, K-Addukt
Monooxiranylhepta-vinylsilsesquioxan	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₃ Si ₈	756.94	Ag-Addukt
Monooxiranylhepta-n-propylsilsesquioxan	C ₂₃ H ₅₂ O ₁₃ Si ₈	869.11	Ag-Addukt
Monovinylhepta-n-propylsilsesquioxan	C ₂₃ H ₅₂ O ₁₂ Si ₈	853.21	Ag-Addukt
Octa-n-propyl-silsesquioxan	C ₂₄ H ₅₆ O ₁₂ Si ₈	761.38; 783.34	H-, Na-Addukt
Monooxiranylbutyl-hepta-n-propylsilsesquioxan	C ₂₇ H ₆₀ O ₁₃ Si ₈	817.35; 839.35	H-, Na-Addukt
Monooxiranylhepta-ethylsilsesquioxan	C ₁₆ H ₃₈ O ₁₃ Si ₈	685.34	Na-Addukt
p-Dioxiranylhexa-n-propylsilsesquioxan	C ₂₂ H ₄₈ O ₁₄ Si ₈	783.49	Na-Addukt
m-Dioxiranylhexa-n-propylsilsesquioxan	C ₂₂ H ₄₈ O ₁₄ Si ₈	783.51; 799.48	Na-, K-Addukt
Monovinylheptaethyl-silsesquioxan	C ₁₆ H ₃₈ O ₁₂ Si ₈	669.2; 685.68	Na-, K-Addukt
p-Dioxiranylhexa-vinylsilsesquioxan	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₄ Si ₈	686.79	Na-Addukt

o-Dioxiranylhexa-vinylsilsesquioxan	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₄ Si ₈	687.07; 703.02	Na-, K-Addukt
Monoallylheptaethyl-silsesquioxan	C ₁₇ H ₄₀ O ₁₂ Si ₈	768.91	Ag-Addukt

Tab. 2: MALDI-TOF-MS-Daten der Silsesquioxane

3.10 Trennung der Silsesquioxangemische durch NP-HPLC

Zur Trennung von Silsesquioxangemischen haben sich eine ganze Reihe von chromatographischen Trennmethoden etabliert [32, 84, 99, 102]. Dazu zählen sowohl adsorptive wie ausschlußchromatographische Prozesse.

Calzaferri et al. gelang die Trennung von Hydridosilsesquioxanen bis zu einer Käfiggröße von 18 Si-Atomen [102] durch SEC (Size Exclusion Chromatography), einem Prozeß, der Moleküle nach Größe trennt. Dabei kommt es zu keinerlei Wechselwirkungen zwischen der Probe und der stationären Phase.

Das Trennprinzip der LAC (Liquid Adsorption Chromatography) beruht auf der Wechselwirkung des Analyten mit der stationären Phase. Die HPLC (High Performance Liquid Chromatography) wird zu der LAC gezählt.

Dittmar trennte mit Hilfe der RP-HPLC (Reversed Phase) einige trimethylsiloxylierte Hydridosilsesquioxane. Bis zu einer Käfiggröße von 12-Si Atomen gelang ihm die vollständige Trennung [64].

Hendan gelang durch NP-HPLC (Normal Phase) die Trennung von einigen Silsesquioxangemischen [32]. Der Einsatz von NP-Material gegenüber RP-Material hat sich bei den Trennungen von Silsesquioxangemischen durchgesetzt, da sich die Analyten gut in den unpolaren Eluenten der NP-HPLC lösen und damit eine hohe Beladung der Säule ermöglichen. Weiterhin stellt sich eine Änderung des Elutionsverhaltens bei geringfügiger Variation der Polarität am Silsesquioxan ein.

Das Trennprinzip der HPLC beruht auf einer Verteilung der Stoffe zwischen einer stationären und einer mobilen Phase [103]. Dabei kommt es zu adsorptiven Wechselwirkungen der Stoffe mit der Oberfläche der stationären Phase. Als stationäre Phasen werden polare Materialien wie Kieselgele und Aluminiumoxide eingesetzt. Die mobile Phase besteht aus einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch.

Bei der NP-HPLC werden möglichst unpolare mobile Phasen eingesetzt in denen sich die Stoffgemische allerdings noch ausreichend lösen sollten. Auch darf das Stoffgemisch weder

3. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

mit der mobilen Phase noch mit der stationären Phase in Reaktion treten. Ist dieses der Fall, wie z. B. bei den Hydrido-silsesquioxanen, wird auf andere flüssigchromatographische Trennmethoden wie GPC zurückgegriffen.

Die an den Silsesquioxanen befindlichen Reste haben einen großen Einfluß auf die Qualität der Trennung. Aber nicht nur die Natur der funktionellen Reste, auch deren Anzahl und Anordnung in den Silsesquioxanen hat einen großen Einfluß. So kann bei difunktionalisierten Silsesquioxanen, von denen es drei Strukturisomere gibt, die unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Kieselgel folgendermaßen beschrieben werden:

Bei orthodifunktionalisierten Silsesquioxanen befinden sich die beiden Reste an den benachbarten Siliciumatomen des Silsesquioxangerüstes, was zu einer starken Wechselwirkung mit der stationären Phase führt. In den metadifunktionalisierten Silsesquioxanen werden die funktionellen Reste an den Siliciumatomen durch die Flächendiagonale am Silsesquioxangerüst getrennt, was zu einer geringeren Wechselwirkung führt. Die geringste Wechselwirkung gehen die paradifunktionalisierten Silsesquioxane ein, da bei ihnen die funktionellen Reste durch die Raumdiagonale des Käfigs getrennt werden.

3.10.1 Trennung der alkyl-/olefinfunktionalisierten Silsesquioxangemische

Bei den alkyl-olefinischen Silsesquioxangemischen ist es nicht möglich, alle strukturisomeren Silsesquioxane voneinander zu trennen. Aus den Cohydrolysaten von Vinyl-/n-Propyltrichlorsilan (1:7), Allyl-/n-Propyltrichlorsilan (1:7), Vinyl-/Ethyltrichlorsilan (1:7), Allyl-/Ethyltrichlorsilan (1:7) lassen sich die monoolefinfunktionalisierten Silsesquioxane von den octaalkylfunktionalisierten separieren. Eine Trennung der isomeren difunktionalisierten Silsesquioxane war nicht möglich.

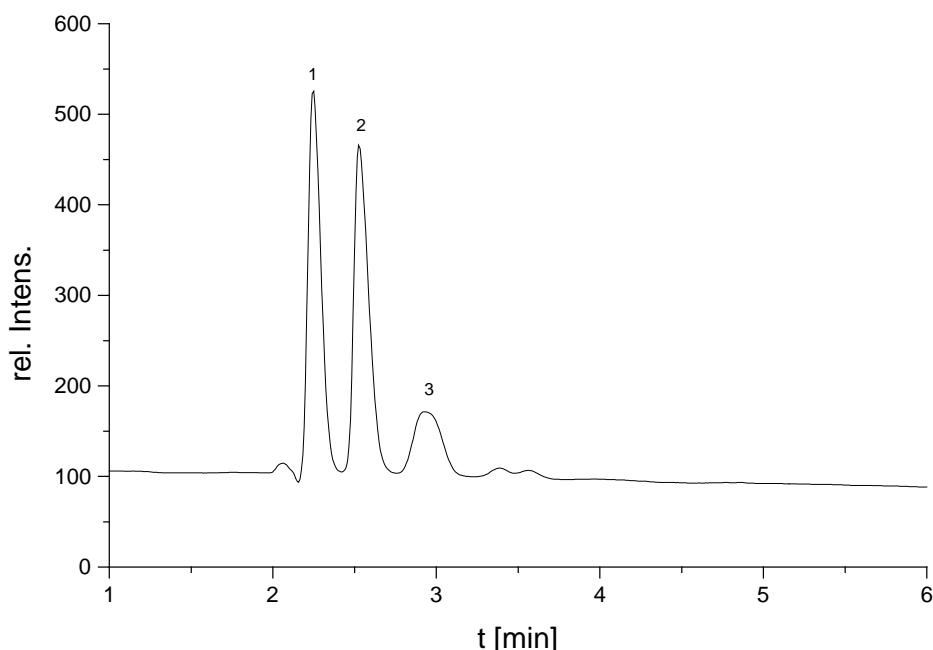


Abb. 25: Chromatogramm Cohydrolysat Vinyl/n-Propyltrichlorsilan 1:7

Signalnummer	Retentionszeit [min]	Verbindung
1	2.25	Octa-n-propylsilsesquioxan
2	2.53	Monovinyl-hepta-n-propylsilsesquioxan
3	2.95	höher gemischt funktionalisierte isomere Silsesquioxane

Tab. 3: Retentionszeiten der HPLC Trennung von Gemisch Vinyl-/n-Propyltrichlorsilan 1:7

In Abb. 25 ist das Chromatogramm der Trennung von Vinyl-/n-Propyltrichlorsilan 1:7 dargestellt. Zuerst wird das unpolare Octa-n-propylsilsesquioxan von der Säule eluiert. Darauf folgt das weniger polare Monovinylhepta-n-propylsilsesquioxan. Unter den weiteren Signalen befinden sich Strukturisomerengemische der höherfunktionalisierten Vinyl-/n-Propylsilsesquioxane. Der geringe Polaritätsunterschied ist für eine Trennung nicht mehr ausreichend.

Bei dem Versuch der Trennung von Cyclohexenylethyl-/n-Propylsilsesquioxangemischen reicht der Polaritätsunterschied nicht mehr aus um das monofunktionalisierten Silsesquioxan aus dem Gemisch zu trennen.

3.10.2 Trennung der epoxy-/alkytfunktionalisierten Silsesquioxangemische

Trennung des oxidierten Allyl/n-Propylgemisches:

Aus den vinyl-allyl-/olefinfunktionalisierten Silsesquioxangemischen lassen sich keine difunktionalisierten Isomere isolieren. Nun wurde der Versuch unternommen, durch die Oxidation der Doppelbindungen einen polareren Rest einzuführen und so auch eine Trennung der difunktionalisierten Silsesquioxane zu ermöglichen. Nach erfolgreicher Umsetzung mußte anschließend ein geeignetes Elutionsmittel gefunden werden. Die mobile Phase wird vor allem nach ihren chromatographischen Eigenschaften ausgewählt und sollte das Stoffgemisch optimal und schnell trennen.

Es werden aber auch noch einige andere Anforderungen an das Elutionsmittel gestellt [103]:

-Viskosität: Ein Elutionsmittel mit einer geringeren Viskosität ergibt bei einem konstanten Volumenstrom einen geringeren Druck. Auch ist die Bodenzahl der Trennsäule bei niedrigviskosen Eluenten höher, weil der Stoffaustausch rascher vor sich gehen kann.

-Siedepunkt: Ein möglichst niedriger Siedepunkt erweist sich als günstig, wenn man die Substanzen bei der präparativen Chromatographie durch Abdampfen des Eluenten gewinnen will. Empfindliche Substanzen werden so beim Eindampfen geschont. Allerdings bilden Eluenten mit geringem Dampfdruck eher Dampfblasen im Detektor (als Detektor wird bei der Trennung von Silsesquioxangemischen routinemäßig ein Differentialrefrakometer verwendet).

Durch einige Vorversuche erwies sich Dichlormethan als geeignetes Elutionsmittel.

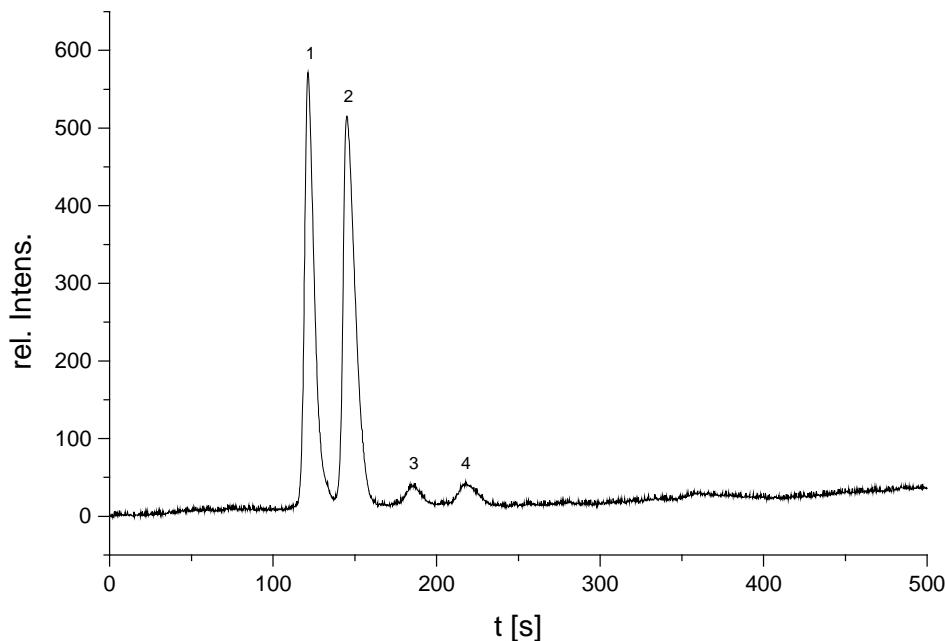


Abb. 26: HPLC-Chromatogramm epoxydierten Allyl-/n-Propylgemisches 1:7

Signalnummer	Retentionszeit [s]	Verbindung
1	122	Octan-n-propylsilsesquioxan
2	146	Monooxiranylmethylhepta-n-propylsilsesquioxan
3	186	p-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan
4	218	m-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan

Tab. 4: Retentionszeiten der HPLC Trennung von epoxydierten Allyl-/n-Propylgemisches 1:7

Zuerst wird, analog zu den Trennungen mit n-Pantan, das unpolare Octa-n-propylsilsesquioxan von der Säule eluiert. Darauf folgt das Monooxiranylmethyl-hepta-n-propylsilsesquioxan. Bei noch höheren Retentionszeiten folgen basisliniengetrennt zuerst das paradifunktionalisierte Produkt und darauf das erwartungsgemäß polarere meta-difunktionalisierte Produkt. Ein Auftreten des orthodifunktionalisierten Produktes wurde nicht beobachtet. Ein analoges Bild zeichnet sich bei den oxidierten Vinyl-/n-propylsilsesquioxanen ab. Auch hier traten keine orthodifunktionalisierten Silsesquioxane auf.

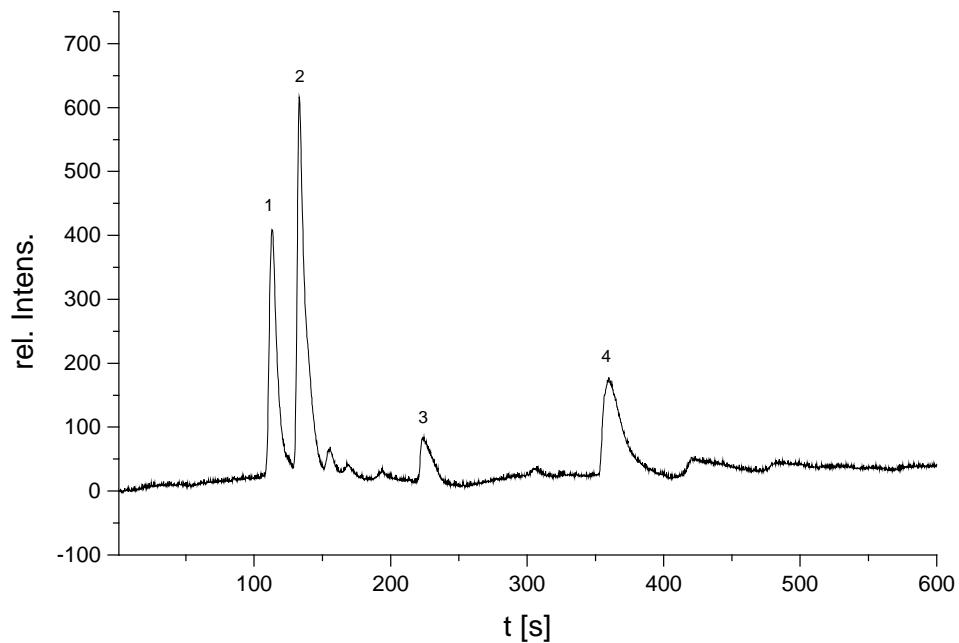


Abb.27: HPLC-Chromatogramm epoxydierten Vinyl-/n-Propylgemisches 1:7

Signalnummer	Retentionszeit [s]	Verbindung
1	113	Octa-n-propylsilsesquioxan
2	133	Monooxiranylhepta-n-propylsilsesquioxan
3	224	p-Dioxiranylhexa-n-propylsilsesquioxan
4	360	m-Dioxiranylhexa-n-propylsilsesquioxan

Tab. 5: Retentionszeiten der HPLC Trennung von epoxydierten Vinyl-/n-Propylgemisches 1:7

3.10.3 Trennung der epoxy-/vinylfunktionalisierten Silsesquioxangemische

Durch die Oxidation von Octavinylsilsesquioxan ist es möglich gemischt funktionalisierte Oxiranyl-/Vinylsilsesquioxane darzustellen [69]. Laine gelang die Oxidation dieser Spezies, jedoch war es ihm nicht möglich die verschiedenen Isomeren voneinander zu trennen. Auch hier erwies sich die NP-HPLC als ein geeignetes Mittel zur Trennung.

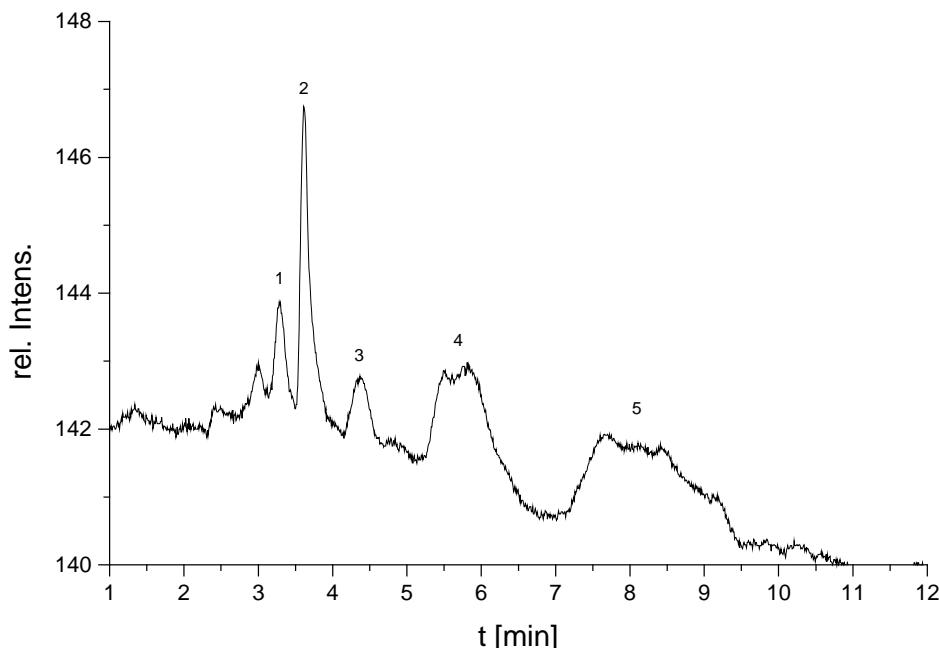


Abb. 28: HPLC-Chromatogramm von teilweise epoxydiertem Octavinylsilsesquioxanen

Signalnummer	Retentionszeit [min]	Verbindung
1	3.28	Octavinylsilsesquioxan
2	3.62	Monooxiranylheptavinyl-silsesquioxan
3	4.34	p-Dioxiranylhexavinyl-silsesquioxan
4	5.81	m-Dioxiranylhexavinyl-silsesquioxan
5	7.69	o-Dioxiranylhexavinyl-silsesquioxan

Tab. 6: Retentionszeiten der HPLC Trennung von epoxydierten Octavinylsilsesquioxanen

Zuerst werden die nicht umgesetzten Reste an Octavinylsilsesquioxan von der Säule eluiert. Darauf folgt dann mit einer Retentionszeit von 3.62min Monooxiranyl-hepta-vinylsilsesquioxan. Anschließend werden die drei Isomeren der difunktionalisierten Silsesquioxane von der Säule eluiert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die folgenden Chemikalien wurden aus dem Fachhandel bezogen:

ABCR: n-Propyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Allyltrichlorsilan, 5-Hexenyltrichlorsilan, 3-Thiopropyltrimethoxysilan, Platin, Divinyltetramethyldisiloxan

Aldrich: Magnesiumsulfat, m-Chlorperbenzoësäure, Cyclohexylmercaptan, Thiophenol, Thiopyridin, AIBN, Triethylamin, Pyridin, Terephthaldialdehyd, Triphenylphosphoniumbromid, Kupfer(I)chlorid, Kaliumcarbonat, Magnesium, p-Bromstyrol

Deutero GmbH: Benzol d₆, Chloroform d₁

Merck AG: Kieselgel 60, Phosphorpentaoxid

Wöhning: Argon

Desweiteren wurden folgende Lösemittel aus dem zentralen Chemikalienlager der Universität Paderborn bezogen: Aceton, Chloroform, Dichlormethan, i-Propanol, Diethylether, Methanol, n-Pantan, Tetrahydrofuran, Salzsäure, Schwefelsäure, Toluol, dest. Wasser

Für die Spende des p-Divinylbenzol 63 (Enthält 63% isomere Divinylbenzole) möchte ich mich bei Herrn Dr. Hecker bedanken

4.2 Geräteparameter

4.2.1 Hochleistungsflüssigchromatographie

1) HPLC-Anlage der Firma Knauer mit folgenden Komponenten:

Pumpe: HPLC-Pumpe Typ 364 mit präparativem Pumpenkopf

Detektor: Präparatives Knauer Differential Refraktometer

Säule: Merck Hilbar® RT 250-25 Si 60 LiChrospher® (5µm)

Laufmittel: n-Pantan, Dichlormethan

Flussrate: 20 ml/min

Injektionsvolumen: 2000 µl

Auswertung und Steuerung: Steuerung und Erfassung der Meßwerte erfolgte mit dem Programm HPLC Version 2.22 der Fa. Knauer auf einem PC.

2) HPLC Anlage mit folgenden Komponenten:

Pumpe: Milton Roy Minipump Modell 396 mit Bourdonrohr und Manometer

Detektor: Semipräparatives Knauer Differential Refraktometer

4. Experimenteller Teil

Säule: Merck Hilbar® RT 250-10 Si 60 LiChrospher® (5µm)

Laufmittel: n-Pantan, Dichlormethan

Flussrate: 7ml/min

Injektionsvolumen: 500 µl

Auswertung und Steuerung: Die Steuerung der Anlage wurde manuell erledigt. Die Erfassung der Meßwerte und deren graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm ‚testpoint‘ auf einem PC.

4.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem NMR Spektrometer AMX 300 der Firma Bruker unter Verwendung der Fourier Transformationstechnik.

Als interne Locksubstanz dienten deuteriertes Benzol (C_6D_6) und deuteriertes Chloroform ($CDCl_3$).

Die chemischen Verschiebungen werden bei den 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen auf Tetramethylsilan ($\delta=0$ ppm) bezogen.

Parameter AMX 300:

Feldstärke: 7.05 Tesla

Meßfrequenz: 1H -NMR: 300.135 MHz

^{13}C -NMR: 75.467 MHz

^{29}Si -NMR: 59.625 MHz

Für die Aufnahme der NMR-Spektren möchte ich mich bei Frau Harbarth, Frau Stehr und Herrn Prof. Marsmann bedanken.

4.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FTIR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Sämtliche Substanzen wurden als KBr Preßlinge vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte an einem PC mit Hilfe des Programms ‚microcalc origin 5.0‘.

4.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit Hilfe einer Gallenkamp Melting Point Apparatur.

4.2.5 Elementaranalyse

Die elementaranalytischen Bestimmungen von Wasserstoff und Kohlenstoff erfolgten mit einem Universalverbrennungsautomaten PE-2400 der Firma Perkin-Elmer.

Für die Durchführung der Elementaranalysen möchte ich mich bei Frau Gloger und Frau Stolte bedanken.

4.2.6 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem VoyagerTM DE Gerät der Firma Perkin Elmer Biosystems GmbH durchgeführt.

Die Desorption/Ionisation der Proben erfolgte mit einem Stickstofflaser (Wellenlänge 337nm, Pulsbreite 3ns, Wiederholungsrate 3Hz).

Für die Durchführung der Messungen möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Letzel von der Universität Bielefeld bedanken.

4.3 Allgemeine Versuchsbedingungen

Sämtliche verwendeten Lösemittel wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet und destilliert [104].

Reaktionen mit luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in inertisierten Reaktionsgefäßen unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Inertisierung der Reaktionsgefäße erfolgte durch Ausheizen und anschließender Abkühlung unter Argon.

Die gesamten Silsesquioxangemische wurden vor deren Separierung durch die HPLC flashchromatographisch gereinigt. Es kamen dabei 20 cm lange Glassäulen mit 6 cm Durchmesser, die mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.2 mm) gefüllt waren, zum Einsatz. Als Elutionsmittel wurde Pentan bzw. Dichlormethan verwendet.

4.4 Darstellung der gemischt funktionalisierten Vinyloxiranylsilsesquioxane

3.93g (7.91mmol) frisch sublimiertes Octavinylsilsesquioxan wird in 25ml Dichlormethan gelöst und 4.59g (18,61mmol) m-Chlorperbenzoësäure (70%ig) zugegeben. Anschließend wird für 24h am Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wird die Dichlormethanlösung dreimal mit je 50ml Phosphatpuffer pH 6.8 im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die organische Phase wird anschließend über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingedampft.

Ausbeute: 2.12g

Nun wird 1.0g des Gemisches der HPLC zugeführt.

Ausbeute: 0.07g Octavinylsilsesquioxan; 0.15g Monooxiranylheptavinylsilsesquioxan; 0.12g p-Dioxiranylhexavinylsilsesquioxan; 0.23g m-Dioxiranylhexavinylsilsesquioxan; 0.32g o-Dioxiranylhexavinylsilsesquioxan.

4.4.1 Analytische Daten der gemischt funktionalisierten Vinyl-oxiranylsilsesquioxane

Monooxiranylheptavinylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 2.07 (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 2.43 (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 2.55 ppm (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 5.99 (m, 21H, CH=CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 38.05 (d, -CH(O)CH₂), 44.019 (t, -CH(O)CH₂), 128.73; 128.97 (d, -CH=CH₂), 137.44; 137.49; 137.75 (t, -CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -76.53 (1Si, Si-7), -79.18 (3Si, Si-2, 4, 5), -79.44 (1Si, Si-7), -79.48 (3Si, Si-3, 6, 8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 3066w, 3021w, 2988w, 2959w; ν (C=C) 1606m; δ (C-H) 1410m, 1276m; ν (Si-O) 1105vs; ν (Si-C) 773m; δ (O-Si-O) 583s; ν (Si-O) 454m

Elementaranalyse

C ₁₆ H ₂₄ O ₁₃ Si ₈	Ber. C 29.62%	H 3.73%
	Gef. C 27.64%	H 3.38%

Schmelzpunkt: 267°C

t_R: 3.62min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: Dichlormethan)

p-Dioxiranylhexavinylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 2.05 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.42 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.54 ppm (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 5.99 (m, 18H, -CH=CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 38.02 (d, -CH(O)CH₂), 44.03 (t, -CH(O)CH₂), 128.5 (-CH=CH₂), 137.93 (d, -CH=CH₂), -

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -76.56 (2Si, Si-1, 2), -79.23 (6Si, Si-3, 4, 5, 6, 7, 8).-

IR [cm $^{-1}$] (KBr): ν (C-H) 3069w, 3026w, 2992w, 2960w; ν (C=C) 1607m; δ (C-H) 1412m, 1276m; ν (Si-O) 1106vs; ν (Si-C) 779m; δ (O-Si-O) 578s; ν (Si-O) 464m

Elementaranalyse

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{Si}_8$	Ber. C 28.90%	H 3.64%
	Gef. C 26.73%	H 3.37%

Schmelzpunkt: >300°C

t_R : 4.34min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: Dichlormethan)

m-Dioxiranylhexavinylsilsesquioxan



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 2.05 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.43 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.53 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 5.99 (m, 18H, CH=CH₂).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 38.00 (d, -CH(O)CH₂), 44.05 (t, -CH(O)CH₂), 128.74 (d, -CH=CH₂), 137.68; 137.88; 138.19 (t, -CH=CH₂),-

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -76.60 (2Si, Si-1, 3), -78.93 (2Si, Si-6, 8), -79.19 (2Si, Si-5, 7), -79.53 (2Si, Si-2, 4).-

IR [cm $^{-1}$] (KBr): ν (C-H) 3069w, 3032w, 2992w, 2961w; ν (C=C) 1603m; δ (C-H) 1412m, 1279m; ν (Si-O) 1106vs; ν (Si-C) 773m; δ (O-Si-O) 574s; ν (Si-O) 466m

Elementaranalyse

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{Si}_8$	Ber. C 28.90%	H 3.64%
	Gef. C 27.64%	H 3.02%

Schmelzpunkt: >300°C

t_R : 5.81min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: Dichlormethan)

o-Dioxiranylhexavinylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 2.04 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.43 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.59 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 5.99 (m, 18H, CH=CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 37.91 (d, -CH(O)CH₂), 44.00; 44.12 (t, -CH(O)CH₂), 128.82 (d, -CH=CH₂), 137.61; 137.93 (t, -CH=CH₂), -

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -76.44 (2Si, Si-1, 2), -79.31; -79.32; -79.33 (4Si, Si-2, 4, 5, 6), -79.58; -79.59 (2Si, Si-7,8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 3068w, 3027w, 2991w, 2961w; ν (C=C) 1603m; δ (C-H) 1413m, 1276m; ν (Si-O) 1106vs; ν (Si-C) 779m; δ (O-Si-O) 581s; ν (Si-O) 464m

Elementaranalyse

C ₁₆ H ₂₄ O ₁₄ Si ₈	Ber. C 28.90%	H 3.64%
	Gef. C 28.59%	H 3.44%

Schmelzpunkt: >300°C

t_R: 7.69min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: Dichlormethan)

4.5 Darstellung der gemischt funktionalisierten Alkyl-oxiranylsilsesquioxane

3g des Cohydrolysates (a) Allyl/n-Propyl, (b) Vinyl/n-Propyl, (c) Vinyl/Ethyl, (d) Hexenyl/n-propyl werden in 50ml Dichlormethan gelöst und unter starkem Rühren mit 0.7g (2.8mmol) m-Chlorperbenzoësäure (70%ig) versetzt. Bei dem allylischen Cohydrolysat wird für 24h gerührt, bei den vinylischen Cohydrolysaten wird für 24h am Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung werden die Produkte dreimal mit jeweils 50ml Phosphatpuffer pH 6.8 im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ versetzt, für 2h gerührt, das MgSO₄ abfiltriert und die Lösung im Vakuum getrocknet.

Ausbeuten: a) Oxiranylmethyl/n-Propyl: 2.74g
 b) Oxiranyl/n-Propyl: 2.5g
 c) Oxiranyl/Ethyl: 2.3g
 d) 4-Oxiranyl-butyl/n-Propyl: 1.9g

Darauf werden jeweils 1.5g der Silsesquioxangemische der HPLC zugeführt.

Ausbeute: a) 0.62g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.48g Monooxiranylmethylhepta-n-propylsilsesquioxan, 0.08g p-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan, 0.09g m-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan

Ausbeute: b) 0.57g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.42g Monooxiranylhepta-n-propylsilsesquioxan, 0.07g p-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan, 0.06g m-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan

Ausbeute: c) 0.64g Octaethylsilsesquioxan, 0.48g Monooxiranylheptaethylsilsesquioxan

Ausbeute: d) 0.73g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.44g Mono-4-oxiranyl-butyl-hepta-n-propylsilsesquioxan

4.5.1 Analytische Daten der gemischt funktionalisierten Alkyl-oxiranylsilsesquioxane

Monooxiranylhepta-n-propylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.76 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 0.97 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.58 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 2.18 (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 2.55 (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 2.68 (dd, 1H, -CH(O)CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.76; 14.98 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.89; 16.99 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.61; 17.65 (q, -CH₂CH₂CH₃), 38.49 (d, -CH(O)CH₂), 44.13 (t, -CH(O)CH₂) .-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -77.33 (1Si, Si-1), -66.11 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.08 (1Si, Si-7), -65.40 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2929m, 2872m; δ (C-H) 1461w, 1221m; ν (Si-O) 1106vs; ν (Si-C) 788w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 475m

Elementaranalyse

$C_{23}H_{52}O_{13}Si_8$ Ber. C 36.28% H 6.88%

 Gef. C 36.16% H 6.87%

Schmelzpunkt: 198°C

t_R: 2.22min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

p-Dioxiranylhexa-n-propylsilsesquioxan



¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.75 (t, 12H, $-CH_2CH_2CH_3$), 0.97 (t, 18H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.57 (m, 12H, $-CH_2CH_2CH_3$), 2.18 (dd, 2H, $-CH(O)CH_2$), 2.54 (dd, 2H, $-CH(O)CH_2$), 2.67 (dd, 2H, $-CH(O)CH_2$).-

¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 14.69 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 16.85 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 17.61 (q, $-CH_2CH_2CH_3$), 38.42 (d, $-CH(O)CH_2$), 44.15 (t, $-CH(O)CH_2$).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -77.33 (2Si, Si-1, 7), -65.40 (6Si, Si-2, 3, 4, 5, 6, 8).-

IR [cm^{-1}] (KBr): ν (C-H) 2958m, 2933m, 2871m; δ (C-H) 1465w, 1225m; ν (Si-O) 1108vs; ν (Si-C) 791w; δ (O-Si-O) 559s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

$C_{16}H_{24}O_{14}Si_8$ Ber. C 34.71% H 6.36%

 Gef. C 35.18% H 6.19%

Schmelzpunkt: 210°C

t_R: 3.73min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

m-Dioxiranylhexa-n-propylsilsesquioxan

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.75 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₃), 0.96 (m, 18H, -CH₂CH₂CH₃), 1.56 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₃), 2.17 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.55 (dd, 2H, -CH(O)CH₂), 2.67 (dd, 2H, -CH(O)CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.44; 14.67; 14.89 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.74; 16.85; 16.93 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.56; 17.59; 17.65 (q, -CH₂CH₂CH₃), 38.41 (d, -CH(O)CH₂), 44.16 (t, -CH(O)CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -77.42 (2Si, Si-1, 3), -66.13 (2Si, Si-6, 8), -65.38 (2Si, Si-5, 7), -65.70 (2Si, Si-1, 3).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2933m, 2871m; δ (C-H) 1459w, 1225m; ν (Si-O) 1108vs; ν (Si-C) 791w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₁₆ H ₂₄ O ₁₄ Si ₈	Ber. C 34.71%	H 6.36%
	Gef. C 35.22%	H 6.14%

Schmelzpunkt: 210°C

t_R: 6.00min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

Monooxiranylmethylhepta-n-propylsilsesquioxan

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.67 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 0.94 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.24 (dd, 2H, -CH₂CH(O)CH₂), 1.50 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 2.20 (dd, 1H, -CH₂CH(O)CH₂), 2.43 (dd, 1H, -CH₂CH(O)CH₂), 2.91 (m, 1H, -CH₂CH(O)CH₂).-

4. Experimenteller Teil

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.78; 14.85 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.82, 16.86 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.53 (q, -CH₂CH₂CH₃), 17.67 (t, -CH₂CH(O)CH₂), 47.51 (t, -CH₂CH(O)CH₂), 48.24 (d, -CH₂CH(O)CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -69.62 (1Si, Si-1), -66.18 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.17 (1Si, Si-7), -66.00 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2957m, 2931m, 2869m; δ (C-H) 1463w, 1221m; ν (Si-O) 1106vs; ν (Si-C) 781w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 475m

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₅₄ O ₁₃ Si ₈	Ber. C 37.17%	H 7.02%
	Gef. C 37.01%	H 6.96%

Schmelzpunkt: 212°C

t_R: 2.43min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

p-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan



¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 0.78 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₃), 0.98 (m, 18H, -CH₂CH₂CH₃), 1.33 (dd, 4H, -CH₂CH(O)CH₂), 1.58 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₃), 2.25 (dd, 1H, -CH₂CH(O)CH₂), 2.47 (dd, 2H, -CH₂CH(O)CH₂), 3.01 (m, 2H, -CH₂CH(O)CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.88 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.94 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.65 (q, -CH₂CH₂CH₃), 17.76 (t, -CH₂CH(O)CH₂), 47.75 (t, -CH₂CH(O)CH₂), 48.43 (d, -CH₂CH(O)CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -69.51 (2Si, Si-1, 7), -65.88 (6Si, Si-2, 3, 4, 5, 6, 8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2962m, 2931m, 2871m; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1108vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₅₂ O ₁₄ Si ₈	Ber. C 36.52%	H 6.64%
	Gef. C 36.62%	H 6.35%

Schmelzpunkt: 217°C

t_R: 3.10min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

m-Dioxiranylmethylhexa-n-propylsilsesquioxan



¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 0.75 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₃), 0.99 (m, 18H, -CH₂CH₂CH₃), 1.30 (dd, 4H, -CH₂CH(O)CH₂), 1.55 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₃), 2.23 (dd, 1H, -CH₂CH(O)CH₂), 2.45 (dd, 2H, -CH₂CH(O)CH₂), 2.97 (m, 2H, -CH₂CH(O)CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.77; 14.85; 14.91 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.86; 16.92 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.61 (q, -CH₂CH₂CH₃), 17.71 (t, -CH₂CH(O)CH₂), 47.70 (t, -CH₂CH(O)CH₂), 48.37 (d, -CH₂CH(O)CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -69.58 (2Si, Si-1, 3), -66.12 (2Si, Si-6, 8), -65.92 (2Si, Si-5, 7), -65.75 (2Si, Si-2, 4).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2931m, 2871m; δ (C-H) 1465w, 1221m; ν (Si-O) 1108vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 557s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₅₂ O ₁₄ Si ₈	Ber. C 36.52%	H 6.64%
	Gef. C 36.32%	H 6.38%

Schmelzpunkt: 215°C

t_R: 3.63min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

Monooxiranyl-heptaethylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.70 (m, 14H, -CH₂CH₃), 1.05 (m, 21H, -CH₂CH₃), 2.16 (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 2.54 (dd, 1H, -CH(O)CH₂), 2.65 (dd, 1H, -CH(O)CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 4.48; 4.65 (t, -CH₂CH₃), 6.79; 6.88 (q, -CH₂CH₃), 38.42 (d, -CH(O)CH₂), 44.14 (t, -CH(O)CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -77.08 (1Si, Si-1), -64.98 (4Si, Si-3, 6, 8), -64.95 (1Si, Si-7), -64.39 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2965m, 2938m, 2898m, 2881; δ (C-H) 1412w, 1259m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 762w; δ (O-Si-O) 536s; ν (Si-O) 462m

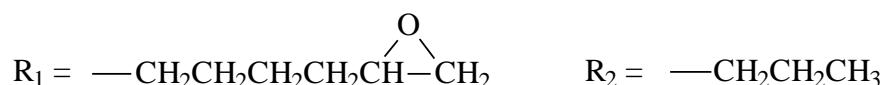
Elementaranalyse

C ₁₆ H ₃₈ O ₁₃ Si ₈	Ber. C 28.98%	H 5.78%
	Gef. C 28.98%	H 5.68%

Schmelzpunkt: 230°C

t_R: 3.13min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

Mono-(4-oxiranyl)-butyl-hepta-n-propylsilsesquioxan



¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 0.83 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 1.18 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.67 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 2.67 (dd, 1H, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 2.95 (dd, 1H, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 3.12 (m, 1H, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), die Signale der Butylgruppe werden von den Signalen der 7 n-Propylreste überlagert.-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 11.71 (t, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 14.16 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.11; 16.13 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.08; 17.13 (q, -CH₂CH₂CH₃), 22.45 (t, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 28.64 (t, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 31.93 (t, -CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 46.86 (t, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂), 52.06 (d, -CH₂CH₂CH₂CH(O)CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -66.10 (1Si, Si-1), -66.07 (1Si, Si-7), -66.06 (3Si, Si-3, 6, 8) -66.04 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2931m, 2873m; δ (C-H) 1462w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 787w; δ (O-Si-O) 552s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

$C_{27}H_{60}O_{13}Si_8$	Ber. C 39.67%	H 7.40%
	Gef. C 39.23%	H 7.41%

Schmelzpunkt: 104°C**t_R:** 6.52min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pantan/Dichlormethan 50/50)**4.6 Analytische Daten der Octaalkylsilsesquioxane*****Octa-n-propylsilsesquioxan***

¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.75 (t, 16H, $-CH_2CH_2CH_3$), 0.98 (t, 24H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.58 (m, 16H, $-CH_2CH_2CH_3$).-

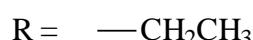
¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 15.00 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 16.99 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 17.62 (q, $-CH_2CH_2CH_3$).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -66.20

IR [cm^{-1}] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2931m, 2871m; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 471m

Elementaranalyse

$C_{24}H_{56}O_{12}Si_8$	Ber. C 37.86%	H 7.41%
	Gef. C 37.94%	H 7.69%

Schmelzpunkt: 202°C**t_R:** 2.25min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pantan)***Octaethylsilsesquioxan***

¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.79 (q, 16H, $-CH_2CH_3$), 1.10 (t, 24H, $-CH_2CH_3$).-

¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 5.72 (t, $-CH_2CH_3$), 7.00 (q, $-CH_2CH_3$).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -64.93

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2966m, 2943m, 2924m, 2898m 2881m; δ (C-H) 1414w, 1259m; ν (Si-O) 1105vs; ν (Si-C) 758m; δ (O-Si-O) 536s; ν (Si-O) 463m

Elementaranalyse

C ₁₆ H ₄₀ O ₁₂ Si ₈	Ber. C 29.60%	H 6.21%
	Gef. C 29.28%	H 6.04%

Schmelzpunkt: 252°C

t_R: 2.76min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pentan)

4.7 Darstellung von Octavinylsilsesquioxan

In einem 2l Rundkolben werden 1,8l Methanol vorgelegt. Dazu werden unter kräftigem Rühren nacheinander 50.1ml (0,4mol) Vinyltrichlorsilan und 60ml konz. HCl getropft. Anschließend wird 24h gerührt und das Gemisch für drei Wochen stehen gelassen.

Nun wird das Methanol abdekantiert, der ausgefallene Feststoff mit Methanol säurefrei gewaschen und anschließend im Vakuum bei 200°C und 0,01Torr sublimiert.

Ausbeute: 5,2g (16.5%).

4.7.1 Darstellung von Octavinylsilsesquioxan nach Harrison und Hall

In einem 2l Rundkolben wird ein Gemisch aus 1090ml (19.2mol) Ethanol und 17.3ml (1.1mol) Wasser vorgelegt. Dazu wird dann langsam 125ml (1mol) Vinyltrichlorsilan gegeben. Als sich nach drei Tagen noch kein Niederschlag gebildet hatte wurde entgegen der Vorschrift mit 60ml konz. HCl angesäuert. Sofort wurde ein feiner weißer Niederschlag sichtbar.

Die Aufarbeitung erfolgt analog 4.7.

Ausbeute. 12.3g (16%)

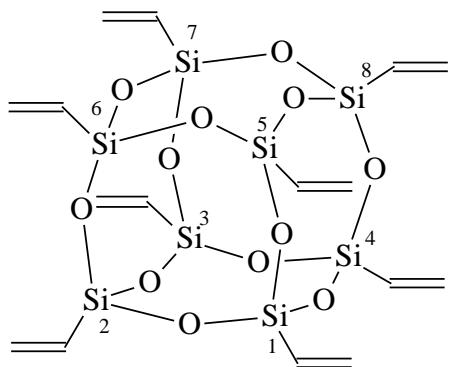
4.7.2 Darstellung von Octahexenylsilsesquioxan (im Gemisch)

In einem 100ml Rundkolben werden 80ml Methanol vorgelegt und dazu unter Rühren 4.3g (0.02mol) 5-Hexenyltrichlorsilan und 3ml konz. HCl über einen Tropftrichter zugeführt. Dann wird das Gemisch für 3 Wochen stehen gelassen und analog 4.11 aufgearbeitet

Ausbeute: 0.48g

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum ist in 3.22 abgebildet.

4.8 Analytische Daten der octaolefinischen Silsesquioxane



Octavinylsilsesquioxan

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 5.99 (m, 24H).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 129.15 (-CH=CH₂), 137.39 (-CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -79.44 (8Si, Si-1-8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 3068m, 3026m, 2989m, 2962m; ν (C=C) 1603m; δ (C-H) 1412m, 1279m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 777m; δ (O-Si-O) 578s; ν (Si-O) 461m

Elementaranalyse

C ₁₆ H ₂₄ O ₁₂ Si ₈	Ber. C 30.36%	H 3.82%
	Gef. C 29.24%	H 3.42%

Schmelzpunkt: 288°C

4.9 Darstellung der thioetherfunktionalisierten Silsesquioxane

In einem Schlenkrohr werden x mol des fein pulverisierten olefinfunktionalisierten Silsesquioxans vorgelegt und y mol (1,5facher Überschuß) des Thiols zugegeben. Nach der Zugabe von z mg AIBN wird das Substanzgemisch kräftig durchmischt. Darauf erhitzt man unter Argonatmosphäre für 8h auf 160°C (flüssige Thiole) oder 220°C (feste Thiole). Anschließend wird das Produkt chromatographisch gereinigt.

4. Experimenteller Teil

Eingesetzte Mengen und Ausbeuten:

Silsesquioxan (x)	Thiol (y)	Mengen (Silsesquioxan) (Thiol)	Menge AIBN (z)	Ausbeute
Octavinylsilses- quioxan	Thiophenol	200mg; 0.316mmol 324 μ l; 3.16mmol	40mg	395mg (82.5%)
Octavinylsilses- quioxan	Thiopyridin	200mg; 0.316mmol 351mg; 3.16mmol	40mg	168mg (35%)
Octavinylsilses- quioxan	Cyclohexyl- mercaptan	200mg; 0.316mmol 387 μ l; 3.16mmol	40mg	264mg (54%)
Octavinylsilses- quioxan	Monothiopropyl- hepta-n-propyl- silsesquioxan	50mg; 0.079mmol 750mg; 0.632mmol	20mg	342mg (62%)
Monovinyl- hepta-n-propyl- silsesquioxan	Monothiopropyl- hepta-n-propyl- silsesquioxan	120mg; 0.16mmol 192mg; 0.24mmol	20mg	84mg (34%)
Monovinyl- hepta-n-propyl- silsesquioxan	m-Dithiopropyl- hexa-n-propyl- silsesquioxan	135mg; 0.18mmol 50mg; 0.06mmol	10mg	84mg (61%)
Monoallyl-hepta- n-propyl- silsesquioxan	Cyclohexyl- mercaptan	100mg; 0.13mmol 24 μ l; 0.2mmol	20mg	46mg (39.8%)
Monovinyl- hepta-n-propyl- silsesquioxan	Cyclohexyl- mercaptan	50mg; 0.067mmol 12 μ l; 0.1mmol	10mg	28mg (48%)
Monovinyl- hepta-n-propyl- silsesquioxan	Thiopyridin	50mg; 0.067mmol 12mg; 0.1mmol	10mg	32mg (56%)
Monoallyl-hepta- n-propyl- silsesquioxan	Thiophenol	100mg; 0.13mmol 20 μ l; 0.2mmol	20mg	70mg (61%)
Monoallyl-hepta- n-propyl- silsesquioxan	Thiopyridin	100mg; 0.13mmol 22mg; 0.2mmol	20mg	63mg (55%)

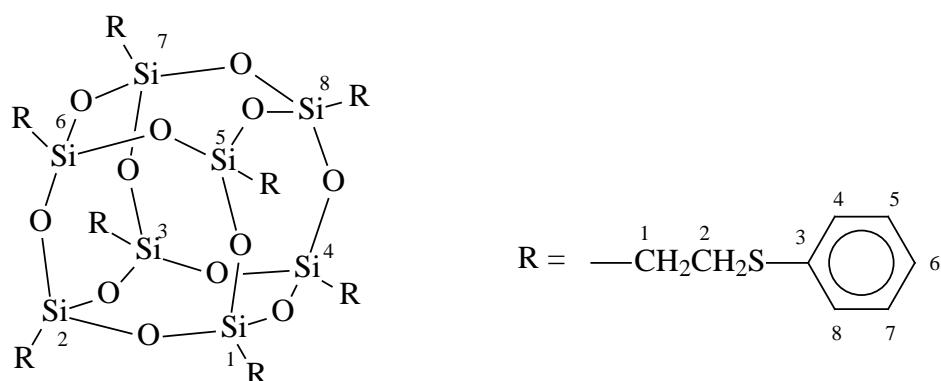
Tab. 7: Edukte, eingesetzte Mengen und Ausbeuten bei der radikalischen Addtion

Die routinemäßige Reinigung der thioetherfunktionalisierten Silsesquioxane erfolgte mit einer Glassäule (d=2cm), die 20cm hoch mit Kieselgel 60 gefüllt war. Zuerst wurde mit reinem n-Pentan eluiert und dann auf Dichlormethan umgestellt. Nach dem Durchbruch des Dichlormethan wurde in jeweils 50ml Fraktionen aufgefangen. In der zweiten Fraktion befanden sich die Thioether.

Die Mehrblock-Silsesquioxane ließen sich so nicht reinigen und wurden der HPLC zugeführt.

4.9.1 Analytische Daten der octa-sulfido funktionalisierten Silsesquioxane

Octa(thiophenyl-ethyl)-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.15 (t, 16H, -CH₂CH₂S-), 3.00 (t, 16H, -CH₂CH₂S-), 6.90 (m, 8H, H-6), 7.03 (m, 16H, H-5, 7), 7.29 (d, 16H, H-4, 8).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 13.17 (t, C-1), 28.34 (t, C-2), 126.40 (d, C-6), 129.51 (d, C-4, 8), 129.70 (d, C-5, 7), 137.01 (s, C-3).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -68.18 (8Si, Si-1-8).-

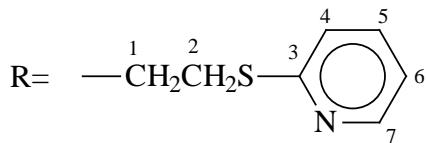
IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H, aromatisch) 3074w, 3055w; ν (C-H, aliphatisch) 2952w, 2924w, 2891w; ν (C=C) 1583s, 1439s; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785w; δ (C-H, aromatisch, monosubstituiert) 735s, 688s; δ (O-Si-O) 546m; ν (Si-O) 469m

Elementaranalyse

C ₅₆ H ₆₄ N ₈ O ₁₂ S ₈ Si ₈	Ber. C 50,72%	H 4,86%
	Gef. C 50,99%	H 4,87%

Schmelzpunkt: 65°C

Octa(1-thiopyridyl-ethyl)-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.23 (t, 2H, -CH₂CH₂S-), 3.32 (t, 2H, -CH₂CH₂S-), 6.88 (m, 1H, H-6), 7.12 (d, 1H, H-4), 7.39 (m, 1H, H-5), 8.38 (d, 1H, H-7).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 12.69 (t, C-1), 24.33 (t, C-2), 118.95 (d, C-6), 121.82 (d, C-4), 135.60 (d, C-5), 149.36 (d, H-7), 159.00 (s, C-3).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -68.82 (8Si, Si-1-8).-

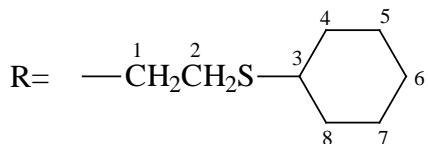
IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H, aromatisch) 3062w, 3039w; ν (C-H, aliphatisch) 2956m, 2927m; ν (C=C) 1577m, ν (C=N) 1454m, 1414m; ν (Si-O) 1113vs; ν (Si-C) 785w; δ (C-H, aromatisch, monosubstituiert) 757m; δ (O-Si-O) 559m; ν (Si-O) 469m

Elementaranalyse

C ₅₆ H ₆₄ N ₈ O ₁₂ S ₈ Si ₈	Ber. C 44,2%	H 4,2%	N 7,4%
	Gef. C 44,51%	H 4,29%	N 7,35%

Schmelzpunkt: 63°C

Octa(thiocyclohexyl-ethyl)-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.19; 1.38; 1.65; 1.95; (m, 96H, CH₂-Cy, -CH₂CH₂S-), 2.61 (m, 8H, H-3), 2.81 (t, 16H, -CH₂CH₂S-).-

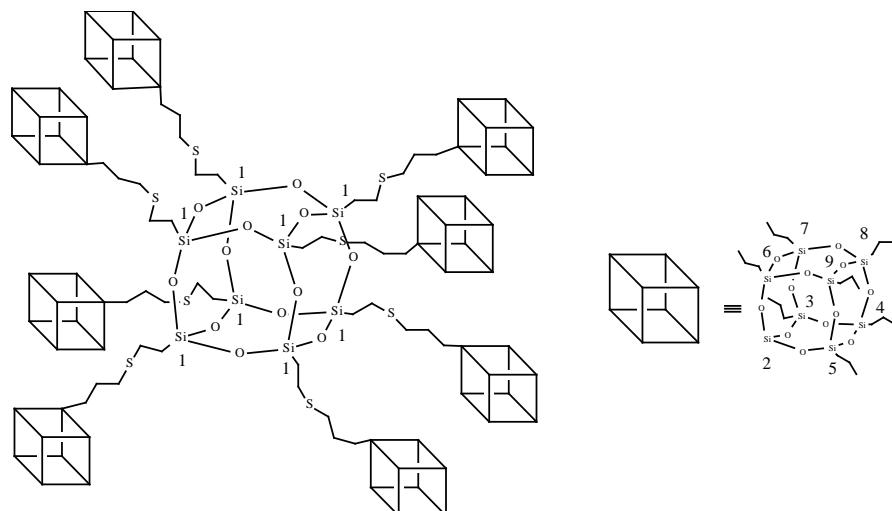
¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.07 (t, C-1), 24.55 (t, C-2), 26.39 (t, C-5, 7), 26.46 (t, C-6), 34.07 (t, C-4, 8), 43.71 (d, C-3).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -67.87 (8Si, Si-1-8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2927s, 2850s; δ (C-H) 1448m; ν (Si-O) 1114vs; ν (Si-C) 744m; δ (O-Si-O) 545m; ν (Si-O) 471m

Elementaranalyse

C ₆₃ H ₁₁₈ O ₁₂ S ₈ Si ₈	Ber. C 48,86%	H 7,68%
	Gef. C 49,46%	H 7,30%

Schmelzpunkt: 75°C**Nonablock-Silsesquioxan**

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = δ (ppm von TMS) = 0.79 (m, 112H, -CH₂CH₂CH₃), 1.01 (m, 184H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 1.21 (m, 16H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 1.63 (m, 112H, -CH₂CH₂CH₃), 1.90 (m, 16H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 2.56 (m, 16H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 2.76 (m, 16H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 12.14 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 13.80 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 15.03 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.02; 17.07 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.68; 17.73 (q, -CH₂CH₂CH₃), 23.66 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 26.52 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-), 35.38 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂-).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -66.48- -67.97 (8Si, Si-1), -66.53 (8Si, Si-2), -66.1 (32Si, Si-4, 7, 8, 9), -66.00 (24Si, Si-3, 5, 6).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2931m, 2872m; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 476m

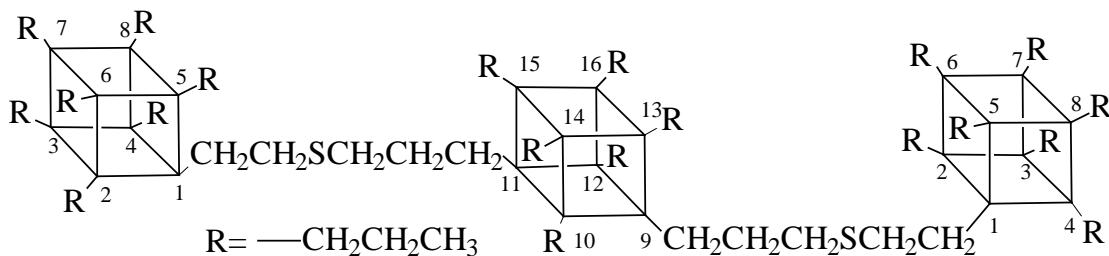
Elementaranalyse

$C_{208}H_{472}O_{108}S_8Si_{72}$	Ber. C 35.79%	H 6.82%
	Gef. C 35.44%	H 6.39%

Schmelzpunkt: 188°C

t_R: 1.16min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Diethylether)

Triblock-Silsesquioxan



¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 44H, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 1.02 (m, 60H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.23 (t, 4H, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 1.60 (m, 40H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.89 (m, 4H, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 2.50 (t, 4H, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 2.79 (t, 4H, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$).-

¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 12.15 (t, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 14.27 (t, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 15.00; 15.03; 15.06; (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 17.07 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 17.73 (q, $-CH_2CH_2CH_3$), 23.70 (t, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 26.70 (t, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$), 35.26 (t, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -68.48 (2Si, Si-1), -66.46 (2Si, Si-9, 11), -66.107 (2Si, Si 14, 16), -66.09 (6Si, Si-3, 6, 8), -66.07 (2Si, Si-7), -65.97 (2Si, Si-13, 15), -65.89 (6Si, Si-2, 4, 5), -65.882 (2Si, Si-10, 12).-

IR [cm^{-1}] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2933m, 2872m; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785m; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 474m

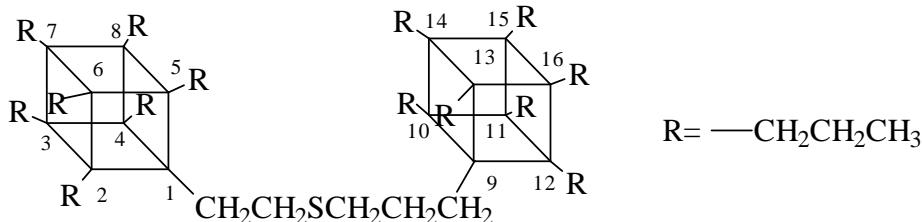
Elementaranalyse

$C_{70}H_{160}O_{36}S_2Si_{24}$	Ber. C 36.30%	H 6.96%
	Gef. C 35.90%	H 6.92%

Schmelzpunkt: 190°C

t_R: 9.76min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

Diblock-Silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 30H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 1.02 (m, 42H, -CH₂CH₂CH₃), 1.23 (t, 2H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 1.60 (m, 28H, -CH₂CH₂CH₃), 1.89 (m, 2H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 2.50 (t, 2H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 2.79 (t, 2H, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 12.15 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 13.80 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 14.97;15.04 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.06 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.72 (q, -CH₂CH₂CH₃), 23.66 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 26.52 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂), 35.38 (t, -CH₂CH₂SCH₂CH₂CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -68.50 (1Si, Si-1), -66.45 (1Si, Si-9), -66.11 (6Si, Si-3, 6, 8, 11, 14, 16), -66.10 (1Si, Si-15), -66.09 (1Si, Si-7), -66.00 (3Si, Si-10, 12, 13), -65.91 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2927m, 2871m; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785m; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 476m

Elementaranalyse

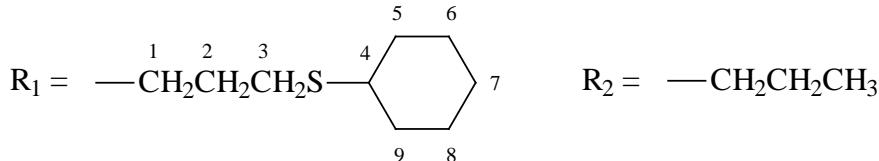
C ₄₇ H ₁₀₈ O ₂₄ SSi ₁₆	Ber. C 36.69%	H 7.07%
	Gef. C 36.79%	H 7.13%

Schmelzpunkt: 208°C

t_R: 15.80min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pantan/Dichlormethan 50/50)

4.10 Analytische Daten der Mono-sulfidoheptaalkyl funktionalisierten Käfige

Mono(3-thiocyclohexyl-propyl)-hepta-n-propyl-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, 2H, H-1), 1.00 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.13; 1.37; 1.90 (m, 12H, H-2, 5, 6, 7, 8, 9), 2.50 (m, 3H, H-3, 4).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 12.18 (t, C-1), 15.05 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.04; 17.06 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.69; 17.75 (q, -CH₂CH₂CH₃), 24.41 (t, C-2), 26.36 (t, C-6, 8), 26.51 (t, C-7), 33.32 (t, C-3), 34.30 (t, C-5, 9), 43.65 (d, C-4).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -66.32 (1Si, Si-1), -66.10 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.099 (1Si, Si-7), -66.02 (3Si, Si-2, 4, 5).-

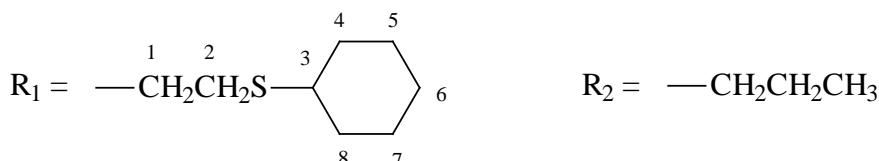
IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2929m, 2870m; δ (C-H) 1456w, 1219m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 553m; ν (Si-O) 476m

Elementaranalyse

C ₃₀ H ₆₆ O ₁₂ SSi ₈	Ber. C 41.15%	H 7.60%
	Gef. C 40.76%	H 7.37%

Schmelzpunkt: 89°C

Mono(2-thiocyclohexyl-ethyl)-hepta-n-propyl-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.80 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 1.01 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.25; 1.93 (m, 12H, H-1, 4, 5, 6, 7, 8), 1.16 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 2.59 (m, 1H, H-3), 2.85 (t, 2H, H-29).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.51 (t, C-1), 15.00; 15.04 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.03 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.69 (q, -CH₂CH₂CH₃), 24.72 (t, C-2), 26.38 (t, C-4, 8), 26.44 (t, C-5, 7), 34.02 (t, C-4, 8), 43.52 (d, C-3).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -68.38 (1Si, Si-1), -66.09 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.08 (1Si, Si-7), -65.89 (3Si, Si-2, 4, 5).-

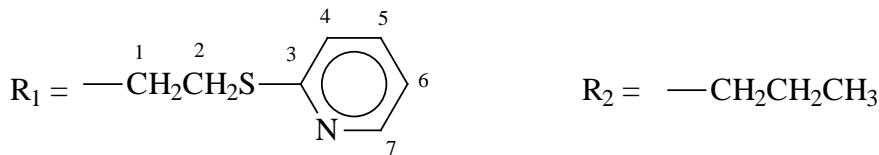
IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2927m, 2871m; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1105vs; ν (Si-C) 777w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₉ H ₅₈ O ₁₂ SSi ₈	Ber. C 40.43%	H 7.49%
	Gef. C 40.99%	H 7.28%

Schmelzpunkt: 82°C

Mono(2-thiopyridyl-ethyl)-hepta-n-propyl-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 1.01 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.46 (t, 2H, H-1), 1.61 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 3.60 (t, 2H, H-2), 6.39 (m, 1H, H-6), 6.77 (m, 1H, H-5), 6.85 (d, 1H, H-4), 8.26 (d, 1H, H-7).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.19 (t, C-1), 14.97; 15.07 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.02; 17.05 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.70; 17.72 (q, -CH₂CH₂CH₃), 25.11 (t, C-2), 119.07 (d, C-6), 122.49 (d, C-4), 135.67 (d, C-5), 149.85 (d, C-7), 159.99 (s, C-3).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -68.54 (1Si, Si-1), -66.13 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.09 (1Si, Si-7), -65.85 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H, aromatisch) 3048w; ν (C-H, aliphatisch) 2956m, 2927m, 2871m; ν (C=C) 1581m, ν (C=N) 1456m, 1415m; δ (C-H) 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 781m; δ (C-H, aromatisch, monosubstituiert) 756m; δ (O-Si-O) 555m; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₈ H ₅₇ NO ₁₂ SSi ₈	Ber. C 39.27%	H 6.71%	N 1.64%
	Gef. C 39.28%	H 6.69%	N 1.59%

Schmelzpunkt: 85°C

Mono(isopropylthiopyridyl-)-hepta-n-propylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 14H, -CH₂CH₂CH₃), 1.01 (m, 21H, -CH₂CH₂CH₃), 1.35 (dd, 2H, H-1), 1.61 (m, 17H, -CH₂CH₂CH₃, H-3), 4.63 (m, 1H, H-2), 6.36 (m, 1H, H-7), 6.77 (m, 1H, H-6), 6.86 (d, 1H, H-5), 8.28 (d, 1H, H-8).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 15.02; 15.06 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.01; 17.06 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.71; 17.80 (q, -CH₂CH₂CH₃), 21.96 (t, C-1), 24.07 (q, C-3), 36.32 (d, C-2), 119.07 (d, C-7), 122.69 (d, C-5), 135.69 (d, C-6), 149.91 (d, C-8), 160.45 (s, C-4).-

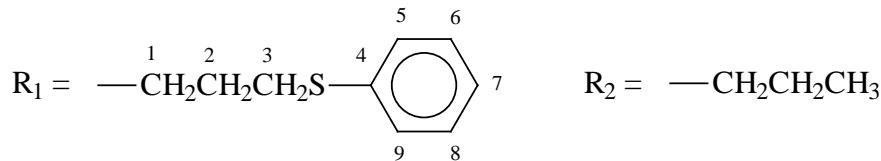
²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -69.11 (1Si, Si-1), -66.11 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.10 (1Si, Si-7), -66.01 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H, aliphatisch) 2960m, 2927m, 2871m; ν (C=C) 1581m, ν (C=N) 1460m, 1415m; δ (C-H) 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 771w; δ (C-H, aromatisch, monosubstituiert) 752m; δ (O-Si-O) 557m; ν (Si-O) 476m

Elementaranalyse

C ₂₉ H ₅₉ NO ₁₂ SSi ₈	Ber. C 40.01%	H 6.83%	N 1.61%
	Gef. C 39.96%	H 6.47%	N 1.27%

Schmelzpunkt: 82°C

Mono(3-thiophenyl-propyl)-hepta-n-propyl-silsesquioxan

¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.98 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, H-1), 0.99 (m, 21H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 (m, 14H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.86 (m, 2H, H-2), 6.91 (m, 1H, H-7), 7.03 (m, 2H, H-6, 8), 7.27 (d, 2H, H-5, 9).-

¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 11.96 (t, C-1), 14.97; 15.03 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17.03 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17.69 (q, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.35 (t, C-2), 36.43 (t, C-3), 125.95 (d, C-7), 129.22 (d, C-5, 9), 129.53 (d, C-6, 8), 137.66 (s, C-4).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -66.64 (1Si, Si-1), -66.12 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.10 (1Si, Si-7), -66.00 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm^{-1}] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2931m, 2871m; δ (C-H) 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 783m; δ (O-Si-O) 552m; ν (Si-O) 476m

Elementaranalyse

$C_{30}H_{60}O_{12}SSi_8$	Ber. C 41.44%	H 6.95%
	Gef. C 41.96%	H 6.67%

Schmelzpunkt: 72°C

Mono(3-thiopropyl)-hepta-n-propyl-silsesquioxan

¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.00 (m, 22H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.67 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.25 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$).-

¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 11.38 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 14.86 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.85 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17.49 (q, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.32 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 28.10 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -66.53 (1Si, Si-1), -66.06 (3Si, Si-3, 6, 7, 8), -65.98 (3Si, Si-2, 4, 5).-

4. Experimenteller Teil

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2931m, 2871m; δ (C-H) 1460w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 557s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₆ H ₅₆ O ₁₂ SSi ₈	Ber. C 36.35%	H 7.06%
	Gef. C 34.71%	H 6.54%

Schmelzpunkt: 205°C

t_R: 4.32min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: n-Pantan/Dichlormethan 90:10)

o-Di(-thiopropyl)-hexa-n-propyl-silsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.82 (m, 16H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 1.01 (m, 20H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 1.66 (m, 16H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 2.25 (q, 4H, -CH₂CH₂CH₂SH).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 11.52 (t, -CH₂CH₂CH₂SH), 15.00 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.06 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.72 (q, -CH₂CH₂CH₃), 27.54 (t, -CH₂CH₂CH₂SH), 28.27 (t, -CH₂CH₂CH₂SH).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -65.98 (4Si, Si-3, 4, 5, 6), -66.06 (2Si, Si-7, 8), -66.45 (2Si, Si 1, 2).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2927m, 2871m; δ (C-H) 1462w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 785m; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₅₆ O ₁₂ S ₂ Si ₈	Ber. C 34.92%	H 6.84%
	Gef. C 34.67%	H 6.92%

t_R: 16.12min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: n-Pantan/Dichlormethan 90:10)

Schmelzpunkt: 192°C

m-Di(-thiopropyl)-hexa-n-propyl-silsesquioxan

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 16H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 1.00 (m, 20H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 1.67 (m, 16H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 2.25 (q, 4H, -CH₂CH₂CH₂SH).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 11.54 (t, -CH₂CH₂CH₂SH), 14.98; 15.00; 15.01 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.03; 17.05; 17.07 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.69 (q, -CH₂CH₂CH₃), 27.51 (t, -CH₂CH₂CH₂SH), 28.25 (t, -CH₂CH₂CH₂SH).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -65.89 (2Si, Si-1, 3), -65.97 (2Si, Si-2, 4), -66.06 (2Si, Si-5, 7), -66.53 (2Si, Si-6, 8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2927m, 2871m; δ (C-H) 1465w, 1221m; ν (Si-O) 1105vs; ν (Si-C) 785w; δ (O-Si-O) 555s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₅₆ O ₁₂ S ₂ Si ₈	Ber. C 34.92%	H 6.84%
	Gef. C 34.67%	H 6.92%

Schmelzpunkt: 188°C

t_R: 11.85min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: n-Pentan/Dichlormethan 90:10)

p-Di(-thiopropyl)-hexa-n-propyl-silsesquioxan

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.81 (m, 16H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 0.99 (m, 20H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 1.62 (m, 16H, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂SH), 2.23 (q, 4H, -CH₂CH₂CH₂SH).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 11.55 (t, -CH₂CH₂CH₂SH), 15.01 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.07 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.73 (q, -CH₂CH₂CH₃), 27.54 (t, -CH₂CH₂CH₂SH), 28.28 (t, -CH₂CH₂CH₂SH).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -65.97 (2Si, Si-2, 3, 4, 5, 6, 8), -66.51 (2Si, Si-1, 7).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2956m, 2927m, 2871m; δ (C-H) 1462w, 1221m; ν (Si-O) 1105vs; ν (Si-C) 787m; δ (O-Si-O) 555m; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₅₆ O ₁₂ S ₂ Si ₈	Ber. C 34.92%	H 6.84%
	Gef. C 34.92%	H 7.10%

Schmelzpunkt: 186°C

t_R: 8.40min (HPLC-Anlage 1, Elutionsmittel: n-Pantan/Dichlormethan 90:10)

4.11 Darstellung der gemischt funktionalisierten Silsesquioxane

In einem 2l Rundkolben werden 1,8l Methanol vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wird ein Gemisch aus 0.05mol Olefintrichlorsilan und 0.35mol Alkyltrichlorsilan langsam zugetropft. Anschließend werden vorsichtig 60ml konz. HCl zugegeben und für 24h weiter gerührt. Darauf wird der Rührer abgestellt und das Gemisch für drei Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit bildet sich ein Niederschlag, der anschließend abdekantiert und der mit viel Methanol säurefrei gewaschen wird. Nach Trocknung im Vakuum werden die Produkte flashchromatographisch über eine NP-Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Eluent gereinigt.

Edukte	Molverhältnis	Mengen	Produkt	Ausbeute
AllylSiCl ₃ n-PropSiCl ₃	1 : 7	0.05mol 0.35mol	Allyl/n-Propyl	14.3g
VinylSiCl ₃ n-PropSiCl ₃	1 : 7	0.05mol 0.35mol	Vinyl/n-Propyl	12.4g
5-HexenylSiCl ₃ n-PropSiCl ₃	1 : 7	0.025mol 0.175mol	Hexenyl/n- Propyl	5.2g
AllylSiCl ₃ MeSiCl ₃	1 : 7	0.025mol 0.175mol	Allyl/Methyl	4.7g
VinylSiCl ₃ EtSiCl ₃	1 : 7	0.05mol 0.35mol	Vinyl/Ethyl	13.6g
AllylSiCl ₃ EtSiCl ₃	1 : 7	0.05mol 0.35mol	Allyl/Ethyl	6.6g
ThiopropylSi(OMe) ₃ n-PropSi(OMe) ₃	1 : 7	0.05mol 0.35mol	Thiopropyl/n- Propyl	10.2g

Anschließend werden jeweils 1g der Gemische mit der HPLC getrennt

Ausbeute: 0.32g Monoallylheptamethylsilsesquioxan

Ausbeute: 0.52g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.39g Monovinylhepta-n-propylsilsesquioxan

Ausbeute: 0.49g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.47g Hexenylgemische

Ausbeute: 0.47g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.32g Monoallylhepta-n-propylsilsesquioxan

Ausbeute: 0.45g Octaethylsilsesquioxan, 0.37g Monovinylheptaethylsilsesquioxan

Ausbeute: 0.43g Octaethylsilsesquioxan, 0.29g Monoallylheptaethylsilsesquioxan

Ausbeute: 0.45g Octa-n-propylsilsesquioxan, 0.29g Monothiopropylhepta-n-propylsilsesquioxan, 0.05g p-Dithiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan, 0.11g m-Dithiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan, 0.12g o-Dithiopropylhexa-n-propylsilsesquioxan

4.11.1 Analytische Daten der gemischt funktionalisierten Alkyl-Olefin-Silsesquioxane

Monoallylheptamethylsilsesquioxan



¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 0.19 (s, 21H, -CH₃), 1.65 (d, 2H, -CH₂-CH=CH₂), 4.98 (dd, 2H, -CH₂-CH=CH₂), 5.80 (m, 1H, -CH₂-CH=CH₂).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = -4.21; -4.11 (q, -CH₃), 20.01 (t, -CH₂-CH=CH₂), 115.60 (t, -CH₂-CH=CH₂), 132.45 (d, -CH₂-CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = -71.67 (1Si, Si-1), -65.97 (4Si, Si-3, 6, 7, 8), -65.53 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2972m, 2923w; ν (C=C) 1637w; δ (C-H) 1414w, 1269s; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 769s; δ (O-Si-O) 516m; ν (Si-O) 462m

Elementaranalyse

C₁₀H₂₆O₁₂Si₈ Ber. C 21.33% H 4.65%

 Gef. C 22.21% H 4.53%

Schmelzpunkt: 218°C

t_R: 2.04min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: Dichlormethan)

Monoallylheptaethylsilsesquioxan



¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 0.63 (q, 14H, -CH₂CH₃), 0.99 (t, 21H, -CH₂CH₃),

1.69 (d, 2H, -CH₂-CH=CH₂), 4.94 (dd, 2H, -CH₂-CH=CH₂), 5.78 (m, 1H, -CH₂-CH=CH₂).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 3.76; 3.81 (t, -CH₂CH₃), 6.19; 6.22 (q, -CH₂CH₃),

19.40 (t, -CH₂-CH=CH₂), 114.49 (t, -CH₂-CH=CH₂), 132.21 (d, -CH₂-CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = -71.13 (1Si, Si-1), -65.68 (4Si, Si-3, 6, 7, 8),

-65.55 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2966m, 2939m, 2920m, 2897m 2881m; ν (C=C) 1637; δ (C-H) 1414w, 1259m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 758m; δ (O-Si-O) 540s; ν (Si-O) 463m

Elementaranalyse

C ₁₇ H ₄₀ O ₁₂ Si ₈	Ber. C 30.88%	H 6.10%
	Gef. C 30.46%	H 5.82%

Schmelzpunkt: 242°C

t_R: 2.4min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pentan)

Monovinylheptaethylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 0.71 (m, 14H, -CH₂CH₃), 1.07 (m, 21H, -CH₂CH₃),

6.10 (m, 3H, -CH=CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 4.62; 4.71 (t, -CH₂CH₃), 6.86; 6.94 (q, -CH₂CH₃),

130.29 (d, -CH=CH₂), 136.55 (t, -CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -79.96 (1Si, Si-1), -64.97 (3Si, Si-3, 6, 8), -64.96

(1Si, Si-7) -64.72 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2966m, 2943m, 2922m, 2898m 2881m; ν (C=C) 1606; δ (C-H)

1414m, 1255s; ν (Si-O) 1105vs; ν (Si-C) 762m; δ (O-Si-O) 546s; ν (Si-O) 463m

Elementaranalyse

$C_{16}H_{38}O_{12}Si_8$	Ber. C 29.70%	H 5.92%
	Gef. C 29.74%	H 5.61%

Schmelzpunkt: 275°C**t_R:** 2.68min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pantan)*Monoallylhepta-n-propylsilsesquioxan*

¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.79 (m, 14H, $-CH_2CH_2CH_3$), 0.99 (m, 21H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.60 (m, 14H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.75 (d, 2H, $-CH_2-CH=CH_2$), 5.03 (dd, 2H $-CH_2-CH=CH_2$), 5.94 (m, 1H, $-CH_2-CH=CH_2$).-

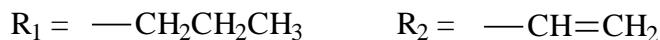
¹³C-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 14.93; 15.02 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 16.99; 17.02 (t, $-CH_2CH_2CH_3$), 17.66 (q, $-CH_2CH_2CH_3$), 20.23 (t, $-CH_2-CH=CH_2$), 115.54 (t, $-CH_2-CH=CH_2$), 132.53 (d, $-CH_2-CH=CH_2$).-

²⁹Si-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = -70.6 (1Si, Si-1), -66.14 (4Si, Si-3, 6, 7, 8), -65.90 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm^{-1}] (KBr): ν (C-H) 2960m, 2931m, 2871m; ν (C=C) 1637; δ (C-H) 1466w, 1221m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 781m; δ (O-Si-O) 551s; ν (Si-O) 474s

Elementaranalyse

$C_{24}H_{54}O_{12}Si_8$	Ber. C 37.96%	H 7.17%
	Gef. C 37.43%	H 7.55%

Schmelzpunkt: 198°C**t_R:** 2.35min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pantan)*Monovinylhepta-n-propylsilsesquioxan*

¹H-NMR (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 0.79 (m, 14H, $-CH_2CH_2CH_3$), 0.99 (m, 21H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.60 (m, 14H, $-CH_2CH_2CH_3$), 5.9-6.33 (m, 3H, $-CH=CH_2$).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 14.93; 15.02 (t, -CH₂CH₂CH₃), 16.99; 17.02 (t, -CH₂CH₂CH₃), 17.66 (q, -CH₂CH₂CH₃), 115.54 (t, -CH=CH₂), 128.49 (d, -CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -80.28 (1Si, Si-1), -66.11 (3Si, Si-3, 6, 8), -66.10 (1Si, Si-7), 65.76 (3Si, Si-2, 4, 5).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2962m, 2931m, 2873m; ν (C=C) 1605; δ (C-H) 1466m, 1221s; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 769m; δ (O-Si-O) 557s; ν (Si-O) 474s

Elementaranalyse

C ₂₃ H ₅₂ O ₁₂ Si ₈	Ber. C 37.06%	H 7.03%
	Gef. C 37.08%	H 6.82%

Schmelzpunkt: 208°C

t_R: 2.53min (HPLC-Anlage 2, Elutionsmittel: n-Pentan)

4.12 Darstellung von Feher-Trisilanol

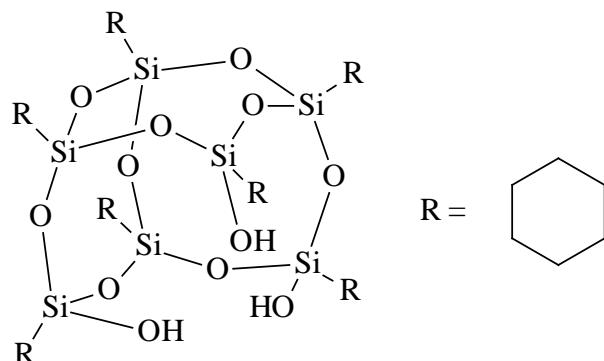
In einem 2l Rundkolben werden 960ml Aceton vorgelegt und unter kräftigem Rühren nacheinander 52g (0.24mol) Cyclohexyltrichlorsilan und 215ml Wasser zugetropft. Anschließend wird noch für 2h gerührt und dann für 3 Monate (ohne Rühren) bei Raumtemperatur stehen gelassen. Aus der dunkler werdenden Lösung fällt mit der Zeit ein weißer mikrokristalliner Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Darauf wird im Hochvakuum getrocknet.

Nun wird das Reaktionsprodukt in 20ml Pyridin aufgeschlämmt und für 1h gerührt. Dann wird über einen Büchner-Trichter filtriert und der Rückstand mit wenig Pyridin gewaschen. Das Filtrat wird in das 5fache seines Volumens eiskalter HCl gegeben (1ml HCl konz. auf 1ml Pyridin). Sollten sich dabei größere Brocken Niederschlag bilden, so müssen diese fein zerstoßen werden. Nun wird der fein pulverisierte Niederschlag abermals über einen Büchner-Trichter filtriert und mit einer großen Menge Wasser mehrmals gewaschen. Dann wird der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet.

Nun wird aus heißem Diethylether umkristallisiert wobei das gewünschte Produkt ausfällt.

Ausbeute: 9.4g Rohprodukt aus dem 4.2g Trisilanol (45%) isoliert werden konnten

4.12.1 Analytische Daten Feher-Trisilanol



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.06 (m, 7H, CH), 1.3; 1.65; 1.80; 2.15 (m, 70H, CH₂)

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 24.46; 24.79 (d, CH-Cy), 24.48; 27.57; 27.61; 27.94; 28.07; 28.01 (t, CH₂-Cy).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -59.44 (Si-OH, 3Si), -67.25 (Si-, 1Si), -68.54 (Si-, 3Si).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2921s, 2848s; δ (C-H) 1448m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 752w; δ (O-Si-O) 511s; ν (Si-O) 465m

Elementaranalyse

C ₄₂ H ₈₀ O ₁₂ Si ₇	Ber. C 51.81%	H 8.28%
	Gef. C 52.12%	H 8.70%

Schmelzpunkt: 255°C

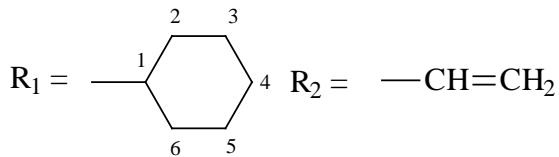
4.13 Darstellung der Cyclohexyl-/Olefinfunktionalisierten Silsesquioxane

In einem 50ml Rundkolben mit Gasansatz werden 50mg (0.051mmol) Feher-Trisilanol in 5ml abs. THF gelöst und 41μl (0.154mmol) Triethylamin zugegeben. Darauf wird für 30min gerührt und dann 7μl (0.051mmol) Vinyltrichlorsilan bzw. 8μl (0.051mmol) Allyltrichlorsilan eingetropft. Es bildet sich sofort ein weißer, feinkristalliner Niederschlag.

Nach weiteren 24h Rühren wird der Niederschlag abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum eingedampft. Anschließend wird das Produkt mit Dichlormethan flashchromatographisch gereingt.

Ausbeute: 32mg (61%) vinylisches Produkt, 41mg (77%) allylisches Produkt

Monovinylheptacyclohexylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.01 (m, 7H, H-1), 1.22; 1.71; 2.03 (m, 70H, H-2, 3, 4, 5, 6), 6.08 (m, 3H, -CH=CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 23.67; 23.81 (d, C-1), 27.18; 27.29; 27.77; 27.81 (t, C-2, 3, 4, 5, 6), -CH=CH₂ (d, 135.80), -CH=CH₂ (t, 129.75)

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -79.56 (1Si, Si-1), -67.71 (4Si, Si-3, 6, 7, 8), -67.55 (3Si, Si-2, 4, 5).-

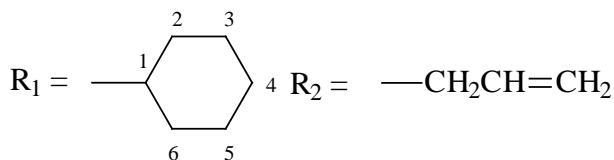
IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2922s, 2848s; ν (C=C) 1603w; δ (C-H) 1448m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 744m; δ (O-Si-O) 512s; ν (Si-O) 470m

Elementaranalyse

C ₄₄ H ₈₀ O ₁₂ Si ₈	Ber. C 51.52%	H 7.86%
	Gef. C 50.53%	H 7.93%

Schmelzpunkt: > 300°C

Monoallylheptacyclohexylsilsesquioxan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.02 (m, 7H, H-1), 1.22; 1.68; 2.06 (m, 70H, H-2, 3, 4, 5, 6), 5.07 (dd, 2H, -CH=CH₂) 6.08 (dd, 1H, -CH=CH₂).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 23.88; 23.98 (d, C-1), 27.36; 27.40; 27.45; 27.92 (t, C-2, 3, 4, 5, 6), 20.29 (t, -CH₂-CH=CH₂), 115.53 (t, -CH₂-CH=CH₂, 132.58 (d, -CH₂-CH=CH₂).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -69.90 (1Si, Si-1), -67.70 (7Si, Si-2-8).-

IR [cm⁻¹] (KBr): ν (C-H) 2922s, 2850s; ν (C=C) 1633w; δ (C-H) 1448m; ν (Si-O) 1109vs; ν (Si-C) 744m; δ (O-Si-O) 511s; ν (Si-O) 474m

Elementaranalyse

C ₄₅ H ₈₂ O ₁₂ Si ₈	Ber. C 51.98%	H 7.95%
	Gef. C 49.86%	H 6.89%

Schmelzpunkt: > 300°C

4.14 Darstellung der siliciumorganischen Edukte

a) Herstellung des Grignards

In einem 50ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr werden 0.66g (0.027mol) Magnesiumspäne mit wenig THF übergossen und mit 1/20 der Menge von insgesamt 3.57ml (0.027mol) an p-Bromstyrol versetzt. Das ‚Anspringen‘ der Reaktion macht sich durch Auftreten einer leichten Trübung und Erwärmung des THF bemerkbar. Nun wird das restliche p-Bromstyrol in 10ml THF gelöst und so hinzutropft, daß das THF leicht siedet. Nach vollendeter Zugabe wird auf dem Ölbad für weitere 2h erhitzt, bis sich das gesamte Magnesium umgesetzt hat.

b) Umsetzung des Grignards mit SiCl₄

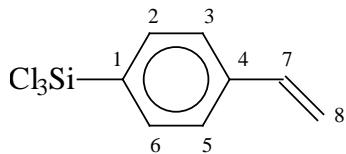
In einem 50ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr werden 6.12ml (0.054mol) SiCl₄ in 10ml THF gelöst. Innerhalb von 1h wird die in a) hergestellte Grignard-Verbindung zugetropft. Darauf wird für 2h am Rückfluß gekocht und noch 24h gerührt. Danach wird der entstandene Feststoff mit einer Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat im Vakuum destilliert.

Siedepunkt: 80 °C (0.5Torr).

Ausbeute: 2.5g (39%)

4.14.1 Analytische Daten der siliciumorganischen Edukte

p-Styryltrichlorsilan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 5.14 (d, 1H, H-8), 5.57 (d, 1H, H-8), 6.40 (dd, 1H, H-7), 7.09 (d, 2H, H-3, 5), 7.51 (d, 2H, H-2, 6).-

¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 116.99 (t, C-8), 126.66 (d, C-3, 5), 130.67 (s, C-1), 133.78 (d, C-2, 6), 136.26 (d, C-7), 142.10 (s, C-4).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = -0.65

4.14.2 Darstellung von p-Divinylbenzol

a) In einem 500ml Rundkolben werden 225ml Dioxan, 15g (0,112mol) Terephthaldialdehyd, 81g (0,227mol) Methyltriphosphoniumbromid, 39g (0,282mol) Kaliumcarbonat und 3,4ml Wasser zu einer Suspension verrührt und für 96h unter intensivem Rühren am Rückfluss gekocht. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingedampft, wobei das Wasserbad nicht über 45°C temperiert werden darf. Der zurückbleibende Feststoff wird in Petrolether (Siedebereich 30-50°C) dispergiert und für weitere 3h gerührt. Nun wird über eine Fritte filtriert und das Filtrat wiederum am Rotationsverdampfer eingeengt.

Zum Schluß wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

Stationäre Phase: (Kieselgel 60)

Mobile Phase: Petrolether 30-50°C

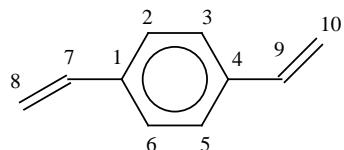
Ausbeute: 13g (88%)

b) Methode nach Schwachula

In einen Dreihalskolben mit Stabrührer und Innenthermometer werden 50ml Divinylbenzol 63-Isomerengemisch, 50ml Toluol und 0,05g Hydrochinon gegeben. Anschließend wird auf 70°C temperiert und 38,5g Cu(I)chlorid zugefügt. Nun wird mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 20°C/h bis auf 40°C abgekühlt, 1ml Methanol zugegeben und innerhalb von einer weiteren Stunde auf 30°C gekühlt. Daraufhin wird über einen Büchner-Trichter filtriert und der Filterrückstand noch 3 mal mit 10ml Toluol gewaschen. Nun wird der Filterrückstand mit der 0,5fachen Menge an Toluol versetzt, unter kräftigem Rühren auf 80°C erhitzt und für $\frac{1}{2}$ Stunde weiter gerührt.

Die Suspension wird heiß filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Darauf wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5g (75%)

***p*-Divinylbenzol**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 5.06 (d, 2H, H-8, 10), 5.59 (d, 2H, H-8, 10), 6.56 (dd, 2H, H-7, 9), 7.17 (s, 4H, H-2, 3, 5, 6).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm von TMS) = 113.81 (t, C-8, 10), 126.95 (d, C-2, 3, 5, 6), 137.10 (d, C-7, 9), 137.68 (s, C-1, 4).-

4.14.3 Darstellung des Karstedt-Katalysators

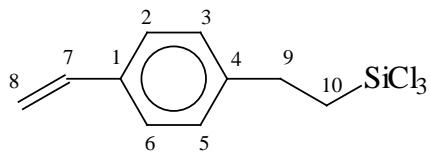
In einem 10ml Einhalskolben werden 0,25g (0.61mmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 0,58ml (9.7mmol) Ethanol gelöst. Erst wenn die Lösung klargelblich ist werden 2,5g (13.5mmol) Divinyltetramethyldisiloxan zugegeben und für 1h gerührt. Danach werden 0,45g (5.35mmol) NaHCO_3 zugegeben und für 4h auf 60°C temperiert. Anschließend wird für weitere 24h bei Raumtemperatur gerührt und darauf vom Bodensatz abfiltriert. Der Bodensatz wird darauf noch zweimal mit Toluol gewaschen und wiederum abfiltriert. Darauf werden die Filtrate vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeengt, bis ein gelbes Öl zurückbleibt. Dieses wird in 3g Toluol aufgenommen.

Theoretische Platinkonzentration bei 100% Umsatz: 3,15 wt%

4.14.4 Darstellung von p-Styrylethyltrichlorsilan

2g (0.015mol) p-Divinylbenzol werden in 50ml abs. Toluol gelöst und mit 50µl des zuvor frisch hergestellten Karstedt Katalysators versetzt. Zu dieser Lösung wird nun 1,2ml (0.012mol) Trichlorsilan gegeben. Anschließend wird zur Aktivierung des Katalysators für 30s getrocknete Raumluft eingeleitet. Die Reaktionslösung wird für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert.

p-Styrylethyltrichlorsilan



¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 1.25 (m, 2H, H-10), 2.54 (m, 2H, H-9), 5.01 (d, 1H, H-8), 5.59 (d, 1H, H-8), 6.56 (dd, 1H, H-7), 6.76 (d, 2H, H-2, 6), 7.15 (d, 2H, H-3, 5).-

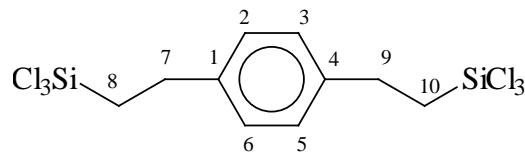
¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 25.90 (t, C-10), 28.26 (t, C-9), 113.57 (t, C-8), 126.92 (d, C-2, 6), 128.48 (d, C-3, 5), 136.37 (s, C-1), 137.13 (d, C-7), 141.11 (s, C-4).-

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ (ppm von TMS) = 12.58

Siedepunkt: 56°C (0.02Torr)

Ausbeute: 1.8g (56%)

p-Di(2-trichlorsilylethyl)benzol



¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 1.76 (m, 4H, H-8, 10), 2.90 (m, 4H, H-7, 9), 7.19 (s, 4H, H-2, 3, 5, 6).-

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 25.95 (t, C-8, 10), 27.66 (t, C-7, 9), 128.02 (d, C-2, 3, 5, 6), 139.37 (s, C-1, 4).-

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ (ppm von TMS) = 11.98

Siedepunkt: 100°C (0.02Torr)

Ausbeute: 100mg (Nebenprodukt)

5 Zusammenfassung

Seit der Entdeckung der oligomeren Silsesquioxane durch Scott 1946 [33] ist das Interesse an diesen käfigartigen Siloxanen stetig gestiegen. So stieg die Zahl der Veröffentlichungen und Patente in einem Zeitraum von 40 Jahren stetig an [14].

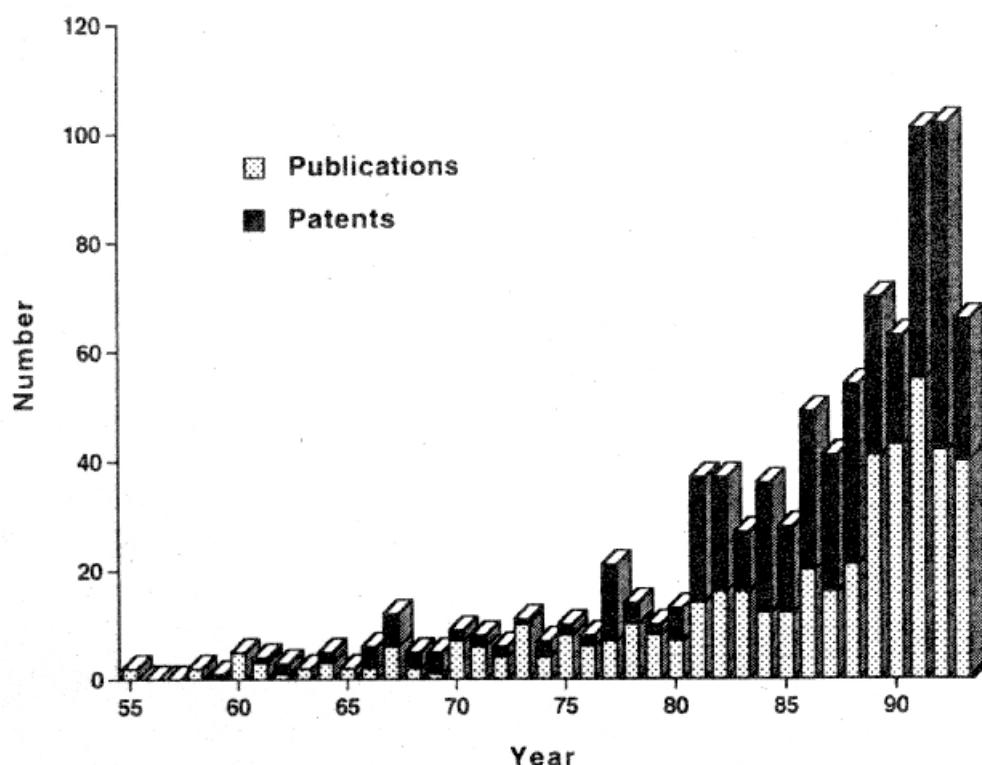


Abb. 29: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Silsesquioxane

Das Interesse der Silsesquioxanchemie liegt in der Synthese und Aufklärung von neuartigen Verbindungen, die als funktionale Materialien von Bedeutung sind [29].

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Silsesquioxanen mit organischen Resten, die durch weitere Reaktionen modifiziert werden sollten. Dazu mußte nach geeigneten Synthesekonzepten gesucht werden, da sich viele Reaktionen der organischen Chemie, insbesondere S_N Reaktionen mit Basen [99], nicht ohne weiteres auf Silsesquioxane übertragen lassen.

Zu Anfang wurde versucht Silsesquioxane mit Styrolresten darzustellen und diese gezielt zu polymerisieren. Dazu wurden durch geeignete Reaktionen wie die Grignard-Reaktion und Hydrosilylierung hydrolysefähige styrylfunktionalisierte Silanmonomere hergestellt. Diese wurden durch Cohydrolyse in ein Silsesquioxankäfigsystem eingebaut. Allerdings sind die Styrolreste so reaktiv, daß diese großenteils polymerisieren, bevor sie durch HPLC getrennt werden können.

5. Zusammenfassung

Als nächstes wurden gemischt funktionalisierte Olefin/Alkyl-Silsesquioxane dargestellt. Dieses geschah durch das erfolgreiche Synthesekonzept der Cohydrolyse. Dazu wurden zwei verschiedenartige hydrolysefähige Silane gemischt und in Methanol unter dem katalytischen Einfluß von Salzsäure hydrolysiert und kondensiert. Aus den bei dieser Reaktion entstehenden Silsesquioxangemischen wurden mittels semipräparativer NP-HPLC eine ganze Reihe monoolefin-heptaalkyl funktionalisierter Silsesquioxane isoliert.

Einige Olefin/Alkylsilsesquioxangemische konnten durch Umsetzung mit MCPBA nach Prileschajew zu den entsprechenden Oxiranylverbindungen oxidiert werden. Aus diesen Gemischen konnten auch einige difunktionalisierte Isomere ebenfalls durch NP-HPLC angereichert werden.

Eine partielle Oxidation von Octavinylsilsesquioxan mit 3 Äq. MCPBA führte zu gemischt funktionalisierten Vinyl-Oxiranylsilsesquioxanen mit maximal 2 Oxiranylgruppen und 6 Vinylgruppen. Eine Isomerentrennung durch NP-HPLC wurde durchgeführt.

Nun wurden Monovinyl/Allyl-hepta-n-propylsilsesquioxane durch eine radikalische Direktsynthese in der Schmelze mit einigen Thiolen umgesetzt. Als Radikalstarter kommt AIBN zum Einsatz. Bei dieser Synthese entstanden bis auf eine Ausnahme die jeweiligen anti-Markovnikov Produkte.

Auch ließen sich die acht Vinylgruppen vom Octavinylsilsesquioxan mit dieser radikalischen Reaktion mit Thiophenol, Cyclohexylmercaptan und Thiopyridin zu den entsprechenden Thioethern vollständig umsetzen.

Das Synthesekonzept wurde nun zur Verknüpfung von Silsesquioxanen selbst eingesetzt. Dazu wurden differente thiofunktionalisierte Silsesquioxane mit Monovinyl-hepta-n-propylsilsesquioxan umgesetzt. Bei dieser Reaktion entstehen sogenannte Mehrblock-Silsesquioxane. So besteht das Diblock-Silsesquioxan aus zwei Käfigen die durch eine Thioetherbrücke verbunden sind. Aus Octavinylsilsesquioxan und Monothiopropyl-hepta-n-propylsilsesquioxan wurde ein Nonablock-Silsesquioxan synthetisiert.

Die Strukturaufklärung der verschiedenenartigen Silsesquioxane erfolgte durch ^1H , ^{13}C und ^{29}Si -NMR Spektroskopie. So zeigen Silsesquioxane mit differenten Seitengruppen eine charakteristische Signalverteilung im ^{29}Si -NMR Spektrum. Mit Hilfe der ^{29}Si -NMR Spektroskopie kann entschieden werden, wie viele differente Reste in welcher Position am Käfigsystem sind. Aus den jeweiligen ^1H - und ^{13}C -NMR spektroskopischen Daten kann auf die Natur und das Verhältnis der jeweiligen Reste (^1H -NMR Spektroskopie) geschlossen werden. Eine Aussage über die Art des Silsesquioxanisomeren geht nur über die Beurteilung des ^{29}Si -NMR spektroskopischen Daten.

Die Mehrblock-Silsesquioxane zeigen ein recht komplexes Signalmuster im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Die Signale dieser Mehrblock-Silsesquioxansysteme werden durch einen Vergleich der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum mit denen von bekannten Monoblock-Silsesquioxanen erhalten.

Obwohl das Nonablock-Silsesquioxan aus neun Silsesquioxanblöcken besteht war es in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und der NMR-Spektroskopie in Lösung zugänglich. Dabei zeigte es sich allerdings, daß sich bei diesem oligomeren Molekül um einen Übergang zum Polymeren handelt, da die Signale in den unterschiedlichen NMR-Spektren bereits verbreitert waren.

Alle Silsesquioxane wurden ebenfalls einer IR-spektroskopischen Untersuchung unterzogen. Zur Aufklärung der Struktur sind diese Daten wenig hilfreich, es kann lediglich auf die Art der funktionellen Reste geschlossen werden.

Ebenfalls wurden die Silsesquioxane einer massenspektrometrischen Untersuchung unterzogen. Da hohe Molmassen zu erwarten waren, wurde die MALDI-TOF-Technik eingesetzt. Eine ganze Reihe der Silsesquioxane ließ sich mit den jeweils geeigneten Matrices desorbieren und ionisieren. Auch die Mehrblock-Silsesquioxane konnten so anhand des Molekülsignals identifiziert werden. Bei dem Nonablock-Silsesquioxan mit 72-Si Atomen resultierte eine Masse von 7102.

Ebenfalls kann bei geeigneter Auflösung der Massenspektren auf die Isotopenverteilung und damit auf die Summenformel des Moleküls geschlossen werden. Dieses wurde am Beispiel des Octathiopyridyl(-ethyl)silsesquioxans durchgeführt.

Weitere charakteristische Daten der Silsesquioxane (Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung) wurden aufgenommen und katalogisiert.

Abschließend kann festgestellt werden, daß es gelungen ist eine ganze Reihe von neuartigen Silsesquioxanen darzustellen und zu charakterisieren. Ebenfalls wurde durch die radikalische Addition von Thiolen an Olefine eine Reaktion gefunden, mit welcher sich Silsesquioxane selektiv modifizieren lassen. Auch ist es mit Hilfe dieser Reaktion möglich, größere oligomere Silsesquioxansysteme aufzubauen. Nun muß desweiteren überprüft werden, ob sich diese Synthesemethode auch zum Aufbau von noch größeren Polymeren, aufgebaut aus Silsesquioxankäfigen, eignet. Einige der dargestellten Silsesquioxane zeigen Lumineszenzerscheinungen, wodurch sich interessante Anwendungen für optoelektronische Bauteile ergeben könnten [23]. Desweiteren sind einige der polymerisationsfähigen Silsesquioxane interessant für die Darstellung von dünnen Schichten für die Halbleitertechnik,

5. Zusammenfassung

da diese nur eine geringe Dielektrizitätskonstante besitzen [27, 28]. Erste Versuche mit Octahexenylsilsesquioxan sehen bereits vielversprechend aus.

6 Literaturverzeichnis

1. Chemie der Elemente

N.N. Greenwood, A. Earnshaw

Verlag Chemie, Weinheim (1990)

2. Anorganische Chemie

A.F. Hollemann, N. Wiberg

Walter de Gruyter, Berlin; New York (1985)

3. Untersuchungen über die Flußspatsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen

J.J. Berzelius

Annalen der Physik 1, 169-230 (1824)

4. Organic Derivatives of Silicon. Triphenylsilic平 and Alkyloxysilicon Chlorides

F.S. Kipping, L.L. Lloyd

J. Chem. Soc. 79, 449-459 (1901)

5. Direct synthesis of organosilicon compounds

E.G. Rochow

J. Am. Chem. Soc. 67, 963-965 (1945)

6. Chemie und Technologie der Silicone I

R. Schliebs, J. Ackermann

Chemie in unserer Zeit 21, 121-127 (1987)

7. Dimethyldiclorosilane and the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes. The Key to the Silicones Industry

D. Seyferth

Organometallics 20, 4978-4992, (2001)

8. Organometallchemie

Ch. Elschenbroich, A. Salzer

Teubner Studienbücher, Stuttgart (1990)

9. Silicone - eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n)

A. Reller, M. Braungart, J. Soth, O. v. Uexküll

GAIA 9(1), 13-25 (2000)

10. Chemie und Technologie der Silicone II: Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren

J. Ackermann, V. Damrath

Chemie in unserer Zeit, 23(3), 86-99 (1989)

11. Darstellung und Eigenschaften CF_3 -substituierter Si-Si- und Si-O-Si-Bindungssysteme

A. Roth

Dissertation, Universität-GH Wuppertal (1999)

12. Chemie und Technologie der Silicone

W. Noll

Verlag Chemie, Weinheim (1968)

13. 3-Chlorpropyltrialoxysilane – Schlüsselbausteine für die industrielle Herstellung organofunktionalisierter Silsne und Polysiloxane sowie moderner Verbundmaterialien

U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster

Angew. Chem. 98, 237-253 (1986)

14. Silsesquioxanes

R.H. Baney, M. Itho, A. Sakakibara, T. Suzuki

Chem. Rev. 95, 1409-1430 (1995)

15. Better Ceramics Through Chemistry III

W.G. Klemperer, S.D. Ramamurthi; Hrsg. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich

Mat. Res. Soc., Pittsburgh Pa, 1-14 (1988)

16. Better Ceramics Through Chemistry III

W.G. Klemperer, V.V. Mainz, S.D. Ramamurthi, F.S. Rosenberger; Hrsg. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich

Mat. Res. Soc., Pittsburgh Pa, 15-24 (1988)

17. Reactions of incompletely-condensed silsesquioxanes with pentamethylantimony: a new synthesis of metallasilsesquioxanes with important implications for the chemistry of silica surfaces.

F.J. Feher, T.A. Budzichowski, K. Rahimian, J.W. Ziller

J. Am. Chem. Soc. 114, 3859-3866 (1992)

18. Synthesis and characterization of vanadium-containing silsesquioxanes.

F.J. Feher, J.F. Walzer

Inorg. Chem. 30, 1689-1694 (1991)

19. Silsesquioxanes: Synthesis and Applications

A. Provatas, J.G. Matisons

Trends in Polymer Science 5(10), 327-332 (1997)

20. The synthesis and characterization of decaphenyltitanocene dichloride $[\text{Ti}(\eta_5\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2\text{Cl}_2]$, and of $[\text{Ti}(\eta_5\text{-C}_5\text{Ph}_3)((\text{C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12})]$, the first pentaphenylcyclopentadienyl polyhedral oligosilsesquioxane.

L.D. Field, C.M. Lindall, T. Maschmeyer, A.F. Masters

Aust. J. Chem. 47, 1127-1132 (1994)

21. Photoluminescence properties of substituted silsesquioxanes of the composition $\text{R}_n(\text{SiO}_{1.5})_n$.

Ch. Ossadnik, S. Veprek, C. Marsmann, E. Rikowski

Monatshefte Chem. 130, 55 (1999)

22. Grundlegende Untersuchungen zu Phononenlokalisierung und Ramanstreuung

Ch. Ossadnik

Dissertation, TU München (1999)

23. Photoluminescence from silsesquioxanes $\text{R}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$

D. Azinovic, J. Cai, C. Eggs, H. König, H.C. Marsmann, S. Veprek

Journal of Luminescence 97, 40-50 (2002)

24. Octafunctionalized polyhedral oligosilsesquioxanes as scaffolds: synthesis of peptidyl silsesquioxanes

F.J. Feher, K.D. Wyndham, M.A. Scialdone, Y. Hamuro

Chem. Commun. 1469-1470 (1998)

25. Synthesis, characterisation and lectin binding study of carbohydrate functionalized silsesquioxanes

F.J. Feher, K.D. Wyndham, D.J. Knauer

Chem. Commun. 2393-2394 (1998)

26. Flüssigkristalline, substituierte Octakis(dimethyl-siloxy)octasilsesquioxane: oligomere, supramolekulare Materialien mit definierter Topologie

G.H. Mehl, J.W. Goodby

Angew. Chem. 108(22), 2791-2793 (1996)

27. Low dielectric constant materials for interlayer dielectric

H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würl, Ch. Müller, M. Dietlmeier

Microelectronic Engineering 40, 1-19 (1998)

28. The effects of plasma treatment for low dielectric constant hydrogen silsesquioxane (HSQ)

P.T. Liu, T.C. Chang, S.M. Sze, F.M. Pan Y.J. Mei, W.F. Wu, M.S. Tsai, B.T. Dai, C.Y. Chang, F.Y. Shih, H.D. Huang

Thin solid films 332, 345-350 (1998)

29. Nanocomposites – auf dem Weg zur Anwendung

R. Mühlhaupt, T. Engelhardt, N. Schall

KU compounds 91(10), 178-190 (2001)

30. Über die Reaktion der käfigartigen vinylsilylierten Doppelvierringkieselsäure

$[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ mit H-Si≡-haltigen Verbindungen und die Herstellung eines neuen Polymers

D. Hoebbel, I. Pitsch, D. Heidemann, H. Jancke, W. Hiller

Z. anorg. Allg. Chem. 583, 133-144 (1990)

31. Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS) Macromers: New Graftable POSS Hydride, POSS α -Olefin, POSS Epoxy, and POSS Chlorosilane Macromers and POSS Siloxane Triblocks

E.G. Shockey, A.G. Bolf, P.F. Jones, J.J. Schwab, K.P. Chaffee, T.S. Haddad, J.D. Lichtenhan

Appl. Organometal. Chem. 13, 311-327 (1999)

32. Octa-(organylsilsesquioxane) mit gemischten Funktionalitäten

B.J. Hendan

Dissertation, Paderborn (1995)

33. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes

D.W. Scott

J. Am. Chem. Soc. 68, 356-358 (1946)

34. Crystalline Organosilsesquioxanes

A.J. Barry, W.H. Daudt, J.J. Domicone, J.W. Gilkey

J. Am. Chem. Soc. 77, 4248-4252 (1955)

35. Über eine neue Klasse von Siliconen mit Urotropinstruktur

E. Wiberg, W. Simmler

Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 330-344 (1955)

36. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilan

M.M. Sprung, F.O. Guenther

J. Am. Chem. Soc. 77, 3990-3996 (1955)

37. The partial hydrolysis of ethyltriethoxysilan

M.M. Sprung, F.O. Guenther

J. Am. Chem. Soc. 77, 3996-4002 (1955)

38. An improved method to prepare octa-(alkylsilsesquioxanes) $(RSi)_8O_{12}$

K. Olsson

Ark. Kemi 13, 367-378 (1958)

39. On octa-(arylsilsesquioxanes), $(ArSi)_8O_{12}$ I. The phenyl, 4-tolyl and 1-naphthyl compounds

K. Olsson, C. Grönwall

Ark. Kemi 17, 529-540 (1961)

40. On Octa-(arylsilsesquioxanes), II. Octa- and dodeca-(2-thienylsilsesquioxane), and their derivatives

K. Olsson, C. Axén

Ark. Kemi 22, 237-244 (1964)

41. New Syntetic Route to the Hydridospherosiloxanes $O_h\text{-H}_8Si_8O_{12}$ and $D_{5h}\text{-H}_{10}Si_{10}O_{15}$

P.A. Agaskar

Inorg. Chem. 29, 2707-2708 (1991)

42. Polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS) – building blocks for the development of nano structured materials

S. Lücke, K. Stoppek-Langner

Appl. Surf. Sci. 144-145, 713-715 (1999)

43. Octavinylsilasesquioxane

M.G. Voronkov, T.N. Martynova, R.G. Mirskov, V.I. Belyi

Zh. Obshch. Khim. 49, 1522-1525 (1979)

44. Synthesis and investigation of octaallylsilsesquioxane, a new radiation sensitive substance

T.N. Martynova, V.P. Korchkov, P.P. Semyannikov

J. Organomet. Chem. 258, 277-282 (1983)

45. Preparation And Characterisation Of Octasilsesquioxane Cage Monomers

P.G. Harrison, C. Hall

Main Group Metal Chemistry 20(8), 515-529 (1997)

46. Crystalline methylsilsesquioxanes

L.H. Vogt, J.F. Brown

Inorg. Chem. 2, 189-192 (1963)

47. Preparation and characterisation of the lower equilibrated phenylsilsesquioxanes

J.F. Brown, L.H. Vogt, P.I. Prescott

J. Am. Chem. Soc. 86, 1120-1125 (1964)

48. The formation of polyhedral ethylsilsesquioxanes in the process of oligoethylhydrocyclosiloxane polycondensation

M.G. Voronkov, V.I. Lavrent'yev, V.M. Kovrigin

J. Organomet. Chem. 220, 285-293 (1981)

49. Dehydrocondensation of hydrogen containing cyclosiloxanes

T.N. Martynova, V.P. Korchkov

J. Organomet. Chem. 248, 241-249 (1983)

50. Die Konstitution des Tetramethylammoniumsilicats der Zusammensetzung

1.0N(CH₃)₄OH·1.0SiO₂·8.0-8.3H₂O

D. Hoebbel, W. Wieker

Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 43-52 (1971)

51. Zur Konstitution des neuen Silicatanions [Si₁₀O₂₅]¹⁰⁻

D. Hoebbel, W. Wieker, P. Franke, A. Otto

Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 35-44, (1975)

52. Preparation and constitution of the crystalline silicic acid trimethyl silyl ester

[(CH₃)₃Si₆]Si₆O₁₅

D. Hoebbel, G. Engelhardt, A. Samoson, K. Újszászy, Yu. Smolin

Z. Anorg. Allg. Chem. 552, 236-240 (1987)

53. Herstellung und Aufbau eines käfigartigen Kieselsäureesters mit funktionellen ≡SiH-Gruppen

D. Hoebbel, I. Pietsch, A.R. Grimmer, H. Jancke, W. Hiller, R.K. Harris

Z. Chem. 29, 260-261 (1989)

54. Synthese, Aufbau und Eigenschaften käfigartiger vinyl- und allylsilylierter Kieselsäuren

D. Hoebbel, I. Pietsch, T. Reiher, W. Hiller, H. Jancke, D. Müller

Z. Anorg. Allg. Chem. 576, 160-168 (1989)

55. Facile, high yield synthesis of functionalized spherosilicates: precursors of novel organolithic macromolecular materials

P.A. Agaskar

Inorg. Chem. 29, 1603 (1990)

56. Molecular building blocks for the synthesis of ceramic materials: $[\text{Si}_8\text{O}_{12}](\text{OCH}_3)_8$

V.W. Day, W.G. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar

J. Am Chem. Soc. 107, 8262-8264 (1985)

57. Synthesis and characterisation of labile spherosilicates: $[(\text{Me}_3\text{SnO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ and $[(\text{Me}_4\text{SnO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$

F.J. Feher K.J. Weller

Inorg. Chem. 30, 880-882 (1991)

58. Pd-Katalysierter Deuterium-Austausch am Octa(silsesquioxan) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ zum $\text{D}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

H. Bürgy, G. Calzaferri

Helv. Chim. Acta 73, 698-699 (1990)

59. New synthetic route to polyhedral silsesquioxanes

D. Herren, H. Bürgy, G. Calzaferri

Helv. Chim. Acta 74, 24-26 (1991)

60. Monosubstitution von Octa(hydridosilsesquioxan) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ zu $\text{R}'\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ mittels Hydrosilylierung

G. Calzaferri, D. Herren, R. Imhof

Helv. Chim. Acta 74, 1278-1280 (1991)

61. New polyhedral oligosilsesquioxanes via the catalytic hydrogenation of aryl containing silsesquioxanes

F.J. Feher, T.A. Budzichowski

J. Organomet. Chem. 373, 153-163 (1989)

62. Synthesis of highly-functionalized polyhedral oligosilsesquioxanes

F.J. Feher, T.A. Budzichowski

J. Organomet. Chem. 379, 33-40 (1989)

63. Neue Organooligosilsesquioxane

R. Weidner, N. Zeller, B. Deubzer, V. Frey

Wacker-Chemie, Patent No.: DE 3837397 (1990)

64. Funktionalisierte Silsesquioxane, Modellverbindungen für oberflächenmodifizierte Kieselgele

U. Dittmar

Dissertation, Paderborn (1993)

65. Diels-Alder reaction of pervinyloctasilasesquioxane with cyclopentadiene.

Perborneyloctasilasesquioxane

V.M. Kovrigin, V.I. Lavrent'yev, V.M. Moralev

Zh. Obshch. Khim. 56, 2320-2325 (1986)

66. Cross-metathesis of alkenes with vinyl-substituted silsesquioxanes and spherocillicates: a new method for synthesizing highly-functionalized Si/O frameworks

F.J. Feher, D. Soulivong, A.G. Eklund, K.D. Wyndham

Chem. Commun. 1185-1186 (1997)

67. Methods for effecting monofunctionalization of $(CH_2=CH)_8T_8Si_8O_{12}$

F.J. Feher, K.D. Wyndham, R.K. Baldwin, D. Soulivong, J.D. Lichtenhan, J.W. Ziller

Chem. Commun. 14, 1289-1290 (1999)

68. Organosilicon Chemistry IV

S. Lücke, K. Lütke-Brochtrup, K.S. Stoppek-Langner

Ed. by N. Auner and J. Weis, VCH (1998)

69. Silsesquioxanes as synthetic platforms. II Epoxy-functionalized inorganic-organic hybrid species

C. Zhang, R.M. Laine

J. Organomet. Chem. 521, 199-201 (1996)

70. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Polymers

J.J. Schwab, J.D. Lichtenhan

Appl. Organomet. Chem. 12, 707-713 (1998)

71. Viscoelastic Responses of Polyhedral Oligosilsesquioxanes Reinforced Epoxy Systems

A. Lee, J.D. Lichtenhan

Macromolecules 31, 4970-4974 (1998)

72. Hybrid Materials From Epoxide-Substituted POSS Frameworks

F.J. Feher, S. Lücke, J.J. Schwab, J.D. Lichtenhan, S.H. Philipps, A. Lee

Polym. Prepr. 41(1), 526 (2000)

73. Ethylvinyloctasilsesquioxanes

M.G. Voronkov, Y.V. Basikhin, A.N. Kanev

Dokl. Akad. Nauk SSSR 258(3), 642-646 (1981)

74. Darstellung und Charakterisierung von difunktionellen Octa-(organylsilsesquioxanen) mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen

S.M.J. Brodda

Dissertation, Paderborn (1999)

75. Synthesis of the first organometallic monosubstituted octanuclear silasesquioxane

G. Cazaferri, R. Imhof, K.W. Törnroos,

J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3391-3192 (1994)

76. Structural and vibrational properties of the octanuclear silasesquioxane

$C_6H_{13}(H_7Si_8O_{12})$

G. Calzaferri, R. Imhof

J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3123-3128 (1991)

77. The polycondensation of cyclohexylsilanetriol

J.F. Brown, L.H. Vogt

J. Am. Chem. Soc. 87, 4313-4317 (1965)

78. Silsesquioxanes as models for silica surfaces

F.J. Feher, D.A. Newman, J.F. Walzer

J. Am. Chem. Soc. 111, 1741-1748 (1989)

79. Tailor made Silicon oxygen compounds: from molecules to materials

R. Corriu, P. Jutzi (Hrsg.)

Vieweg, Braunschweig (1996)

Octasilsesquioxanes

G. Calzaferri 149-169

80. Polyhedral Aluminosilsesquioxanes as Models for Aluminosilicates: Unique Synthesis of Anionic Al/Si/O Frameworks

F.J. Feher, K.J. Weller

Organometallics 9, 2638-2640

81. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Building Blocks for Silsesquioxane-Based Polymers and Hybrid Materials

J.D. Lichtenhan

Comments Inorg. Chem. 17(2), 115-130 (1995)

82. J.D. Lichtenhan, in: Polymeric materials encyclopedia, Silsesquioxane based polymers,

ed. J.C. Salamone, CRC Press Boca Raton, 7768-7778 (1996)

83. Funktionalisierte Octa-(propylsilsesquioxane)(3-XC₃H₆)₈(Si₈O₁₂)

Modellverbindungen für oberflächenmodifizierte Kieselgele

U. Dittmar, B.J. Hendan, U. Flörke, H.C. Marsmann

J. Organomet. Chem. 489, 185-194 (1995)

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

B.J. Hendan, H.C. Marsmann

J. Organomet. Chem. 483, 33-38 (1994)

85. Silica-Immobilized 2-[(2-(Triethoxysilyl)ethyl)thio]aniline as a Selective Sorbent for the Separation and Precondensation of Palladium

T. Seshadri, H.J. Haupt

Anal. Chem. 60, 47-52 (1988)

86. Über die Isolierung von para- und meta-Divinylbenzol aus technischem Divinylbenzol. Teil I: Die Abtrennung der Äthylvinylbenzole

G. Popov, G. Schwachula

Chem. Tech. 30(3), 144-146 (1978)

87. Über die Isolierung von para- und meta-Divinylbenzol aus technischem Divinylbenzol. Teil II: Die Trennung von para- und meta-Divinylbenzol mit Kupfer(I)-Chlorid

G. Popov, G. Schwachula

Chem. Tech. 30(7), 363-364 (1978)

88. Synthesis of soluble, all-trans poly(2,5-diheptyl-p-phenylenevinylene) via metathesis polycondensation.

E. Thorn-Csanyi, P. Kraxner

Macromol. Rapid Commun. 16, 147- (1995)

89. A Simplified Wittig Synthesis using solid/liquid transfer Process, IV – Synthesis of symmetrical and asymmetrical mono- and di-olefins from terephthalic aldehyde

Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset

Synthetic Communication 13, 177 (1983)

90. Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions

W.R. Moser

Chem. Ser. (1992)

Hydrosilylation A , Homogenous‘ Reaction Really Catalyzed by Colloids

L.N. Lewis, N. Lewis, R.M. Uriarte 542-549

91. Sol Gel Materialien mit optischer Funktionalität

C. Blum

Diplomarbeit, Universität Paderborn (2000)

92. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry

Their Synthesis And Activity In Hydrosilylation

L.N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R.E. Colburn, G. Hutchins

Platinum Metals Rev. 41(2), 66-75 (1997)

93. On the Mechanism of Metal Colloid Catalyzed Hydrosilylation: Proposed

Explanations for Electronic effects and Oxygen Cocatalysis

L.N. Lewis

J. Am. Chem. Soc. 112, 5998-6004 (1990)

94. Organische Chemie

K.P.C. Vollhardt

Verlag Chemie, Weinheim (1990)

95. Darstellung und Charakterisierung von Oligosilanen

U. Hatzfeld

Dissertation, Paderborn (1989)

96. Organosilicon synthesis. II. Reaction of aryl Grignard reagents with silicon halids.

W.C. Schumb, C.M. Saffner Jr.

J. Am Chem. Soc. 61, 363-366 (1939)

97. ^{29}Si -NMR spectroscopic results

H.C. Marsmann

in: NMR basic principles and progress 17, 65-235

Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld

Springer Verlag, Berlin (1981)

98. Influence of the Wavelength in High-Irradiance Ultraviolet Laser Desorption Mass

Spectrometry of Organic Molecules

M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp

Anal. Chem. 57, 2935-2939 (1985)

99. Gerüstumlagerungen bei Silsesquioxanen

E. Rikowski

Dissertation, Paderborn (1997)

100. Ion Formation In Maldi Mass Spectrometry

R. Zenobi, R. Knochenmuss

Mass Spectrom. Rev. 17, 337-366 (1998)

101. Ionisation in matrix-assistent laser desorption/ionisation: singly charged molecular ions are the lucky survivors

M. Karas, M. Glückmann, J. Schäfer

J. Mass Spectrom. 35, 1-12 (2000)

102. Separation of the oligomeric silsesquioxanes (HSiO_{3/2})₈₋₁₈

H. Bürgy, G. Calzaferri

J. Chromato. 597, 481-486 (1990)

103. Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie

V.R. Meyer

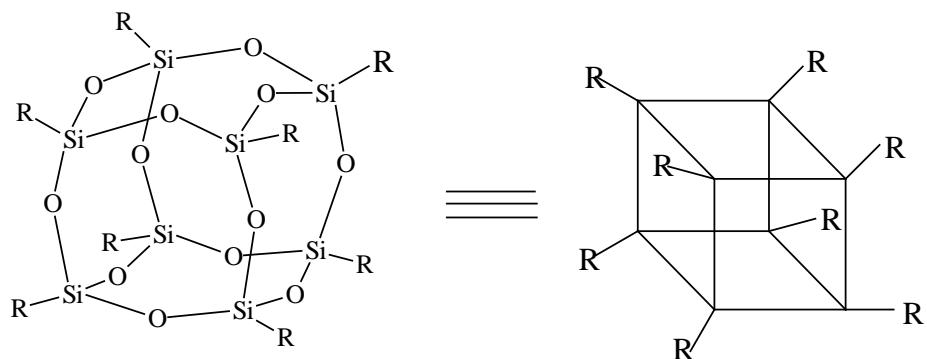
Diesterweg Salle Sauerländer, Frankfurt am Main (1984)

104. Organikum

Autorenkollektiv

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin (1986)

Abkürzungsverzeichnis



allgemeine Abkürzungen

Me	Methyl
Et	Ethyl
Pr	n-Propyl
Cyhex	Cyclohexyl
R	organischer Rest
X/Y	funktionelle Gruppe
THF	Tetrahydrofuran
AIBN	2,2'-Azobis-(2-methyl-propionitril)
T	Trifunktionelle Siloxygruppe
MCPBA	m-Chlorperbenzoësäure
POSS	Polyhedral-Oligomeric-Silsesquioxane

NMR-Spektroskopie

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartett
m	Multiplett
δ	chemische Verschiebung
TMS	Tetramethylsilan

IR-Spektroskopie

vw	sehr schwach
w	schwach
m	mittel

Abkürzungsverzeichnis

s	stark
vs	sehr stark
v	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung