

$H_8Si_8O_{12}$ – Modell und Ausgangsverbindung

Die würfelförmige Si_8O_{12} -Einheit entspricht dem kleinsten in Zeolithen bekannten Käfig. Obwohl die Struktur des einfachsten daraus ableitbaren Moleküls $H_8Si_8O_{12}$ seit 1960 bekannt ist, scheint sich bis vor kurzem kaum jemand dafür interessiert zu haben. $H_8Si_8O_{12}$, einige seiner Oligomeren sowie das unvollständig kondensierte Trisilanol $(OH)_3R_7Si_7O_9$ bieten sich jedoch geradezu als ideale Modellverbindungen zum Studium der elektronischen Eigenschaften von Siliciumoxiden und ihrer Schwingungsstruktur an, aber auch zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus von Umsetzungen mit $(-O)_3SiH$ und der Reaktivität der OH-Gruppen auf Siliciumoxid-Oberflächen. Eine Klasse von strukturell attraktiven Verbindungen wurde durch Hydrosilylierung von organischen und von metallorganischen Vinylverbindungen mit $H_8Si_8O_{12}$ zugänglich.

Bei Untersuchungen der Eigenschaften von Zeolithen mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen hatten wir vor einigen Jahren gesehen, daß es mit der seinerzeit bekannten Information nicht möglich war, die Zuverlässigkeit der Rechenergebnisse an geeigneten Modellverbindungen zu prüfen¹⁾. Es hatte sich gezeigt, daß besonders die nur unsicher bekannte energetische Lage der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs eine wichtige Rolle spielt²⁾. Als ein Jahr nach dem Erscheinen unserer ersten Studie an der 4-4 SBU (Secondary Building Unit) des Zeolithen A³⁾ über die Synthese des würfelförmig gebauten $(MeO)_8(Si_8O_{12})$ berichtet wurde⁴⁾, schien das ideale Testmolekül für die experimentelle Bestimmung der fehlenden Information gefunden. Unsere Arbeiten zeigten jedoch bald, daß das schon viel länger bekannte $H_8Si_8O_{12}$, das als Ausgangsprodukt zur Synthese des $(MeO)_8(Si_8O_{12})$ dient, für viele Zwecke ein besseres Modellmolekül ist. Die Synthese dieses in Abbildung 1a dargestellten Moleküls (1) geht auf D. W. Scott zurück, der 1946 erstmals eine Verbindung vom Typ $Me_8Si_8O_{12}$ beschrieben hat⁵⁾. Die erste Röntgenstrukturanalyse von $H_8Si_8O_{12}$ an einer von R. Müller hergestellten Probe legte K. Larson bereits 1960 vor⁶⁾. In der Folgezeit scheint sich niemand mehr für dieses Molekül und seine Oligomeren $(HSiO_{3/2})_{2n}$ ($n = 1,2,3,\dots$) interessiert zu haben^{*)}, während in regelmä-

ßigen Abständen Arbeiten zu den entsprechenden Organosilasesquioxanen $(RSiO_{3/2})_{2n}$ ($n = 1,2,3,\dots$) erschienen sind⁷⁾. Eine Ausnahme bildet eine Arbeit von Frey und Collins, in der über eine verbesserte Synthese von $(HSiO_{3/2})_{2n}$ ($n = 4,5,6,7,8$) berichtet wird⁸⁾. Diese Verbindungen lassen sich mit Hilfe der Size-exclusion-Chromatographie auftrennen⁹⁾. Erstaunlicherweise ist die erste Substitutionsreaktion vom Typ $(-O)_3Si-X + Y \rightarrow (-O)_3Si-Y + X$ an $H_8Si_8O_{12}$ erst 1985 bekannt geworden⁴⁾.

Nachdem diese Moleküle als ideale Modelle erkannt waren, konzentrierte sich unsere Aufmerksamkeit zunächst auf das hochsymmetrische $H_8Si_8O_{12}$ (1)^{10,11,12)} das inzwischen dank einer neuen Synthesvorschrift von Agaskar¹³⁾ leicht zugänglich geworden ist. Die Beobachtung, daß quantitativer Pd-katalysierter Deuteriumaustausch am $H_8Si_8O_{12}$ zum $D_8Si_8O_{12}$ möglich ist¹²⁾ und daß durch Hydrosilylierung entsprechender Moleküle die vollständige¹⁴⁾ oder partielle¹⁵⁾ Substitution der Wasserstoffatome durch organische und metallorganische Reste gelingt, hat zu einer neuen Dimension der $(HSiO_{3/2})_{2n}$ -Chemie geführt.

Eine Entwicklung anderer Art ist von F. J. Feher eingeleitet worden, der das in Abbildung 1b gezeigte, unvollständig kondensierte Trisilanol (2) als Modellsubstanz für Siliciumdioxid-Oberflächen einsetzt und über diesen Weg zu neuen Synthesemethoden für Metallasilasesquioxane gelangt ist¹⁶⁾. Aspekte dieser Chemie sind erst kürzlich diskutiert worden¹⁷⁾. Hoebbel hat interessante Vernetzungsreaktionen mit $(Me_2HSiO)_8(Si_8O_{12})$ und $(CH_2=CHMe_2SiO)_8(Si_8O_{12})$ beschrie-

ben¹⁸⁾, und bereits 1971 die Konstitution der seit 1937 bekannten¹⁹⁾ Tetramethylammonium-Verbindung $[Me_4NO]_8[Si_8O_{12}] \cdot 69 H_2O$ durch Umsetzung mit $(Me_3Si)_2O$ zu $(Me_3SiO)_8(Si_8O_{12})$ aufgeklärt. Diese Arbeiten sind neuerdings von Feher erweitert worden, der gefunden hat, daß die Reaktion von $H_8Si_8O_{12}$ mit $(Me_3Sn)_2O$ bzw. $Me_3CO-SbMe_4$ zu $(RO)_8(Si_8O_{12})$, mit $R = SnMe_3$ bzw. $SbMe_4$, führt^{16b)}.

$H_8Si_8O_{12}$ – ein ideales Modell

$H_8Si_8O_{12}$ (1) ist ein stabiles Molekül, das in guter Ausbeute bei der sauren Hydrolyse von $HSiCl_3$ in einem Zweiphasensystem, in Gegenwart von $FeCl_3$ entsteht¹³⁾. Es kann aus Cyclohexan zu farblosen Nadeln oder Kuben kristallisiert werden. Aus dem ¹H- und dem ²⁹Si-NMR-Spektrum geht hervor, daß (1) in Lösung exakt O_h -Symmetrie aufweist. Im Kristall wird jedoch, als Folge einer intermolekularen Si...O-Wechselwirkung und als Folge der Flexibilität des Si-O-Si-Bindungswinkels, eine Symmetrierniedrigung nach $m\bar{3}(T_h)$ beobachtet, die als beginnender nucleophiler Angriff gedeutet wird²⁰⁾. Die Flexibilität der Sauerstoffatome und die geringe Symmetrierniedrigung von O_h in gelöstem Zustand nach T_h im Kristall kommt auch im Schwingungsspektrum zum Ausdruck. In Abbildung 2a ist das IR-Spektrum von (1) in Lösung gezeigt und in Abbildung 2b das NIR-FT-Raman-Spektrum der festen Substanz. Die 78 Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls verteilen sich wie folgt auf die irreduziblen Darstellungen der O_h Punktgruppe:

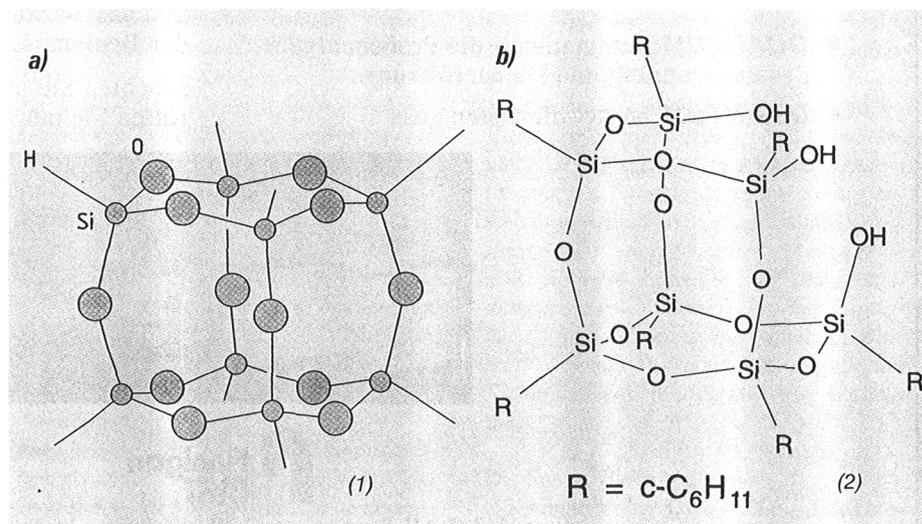


Abb. 1. Struktur a) der Titelverbindung (1) und b) des unvollständig kondensierten Silanols (2).

*) $HSiO_3SiH$ ist bisher nur aus theoretischen Arbeiten bekannt.

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + 3T_{1g} + 6T_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 6T_{1u} + 4T_{2u}$$

(1) weist also 33 verschiedenartige Fundamentalschwingungen auf, von denen die sechs $T_{1u} \leftarrow A_{1g}$ im Infrarotspektrum erscheinen, die 13 $A_{1g} \leftarrow A_{1g}$, $E_g \leftarrow A_{1g}$ und $T_{2g} \leftarrow A_{1g}$ im Ramanspektrum auftreten, während die übrigen 14 inaktiv sind. Diese Schwingungen sind mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse untersucht und unter Verwendung der in Abbildung 3 definierten internen Koordinaten interpretiert worden^{11a)}. Dies hat zu der in Tabelle 1 zusammengestellten Zuordnung der in Abbildung 2 gezeigten IR- und Raman-aktiven Banden geführt. Die Flexibilität des Si-O-Si-Bindungswinkels kommt sehr schön in der ν_8 -Schwingung zum Ausdruck, die bei 84 cm^{-1} auftritt und die durch die Koordinate

$$\frac{1}{\sqrt{8}}(\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4 + \Phi_9 - \Phi_{10} + \Phi_{11} - \Phi_{12})$$

beschrieben wird, also durch eine Bewegung, bei der sich je gegenüberliegende

Si-O-Si-Bindungswinkel auf gleiche Art ändern (vgl. Abbildung 3). Während die im Infrarotspektrum beobachteten Linien die O_h -Symmetrie des gelösten Moleküls widerspiegeln, findet man im Raman-Spektrum zwei deutliche Aufspaltungen der T_{2g} -Si-H-Streck- und der T_{2g} -O-Si-H-Beuge-Schwingungen, die auf die Symmetrieeinminderung im Kristall zurückzuführen sind. Die dreifach entartete Si-H-Streckschwingung bei 2286 cm^{-1} spaltet auf in 2296 und 2286 , und die Beugeschwingung bei 890 cm^{-1} spaltet auf in das im Spektrum leicht erkennbare Dublett 897 und 883 . Diese Information unterstützt und ergänzt somit die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse. Die vollständige Interpretierbarkeit der spektroskopischen Daten der O_h - $H_8Si_8O_{12}$ - und D_{5h} - $H_{10}Si_{10}O_{15}$ -Moleküle erlaubt die Berechnung von sehr guten Kraftkonstanten, die unter anderem als Basis zur Erzeugung von guten Kraftfeldern in Zeolithen und anderen Siliciumoxidpolymeren dienen werden²¹⁾. Zeolithe, die Ag^+ - oder Cu^+ -Kationen enthalten, zeigen photochemische bzw. photo-physikalische Eigenschaften, die auf Ligand-

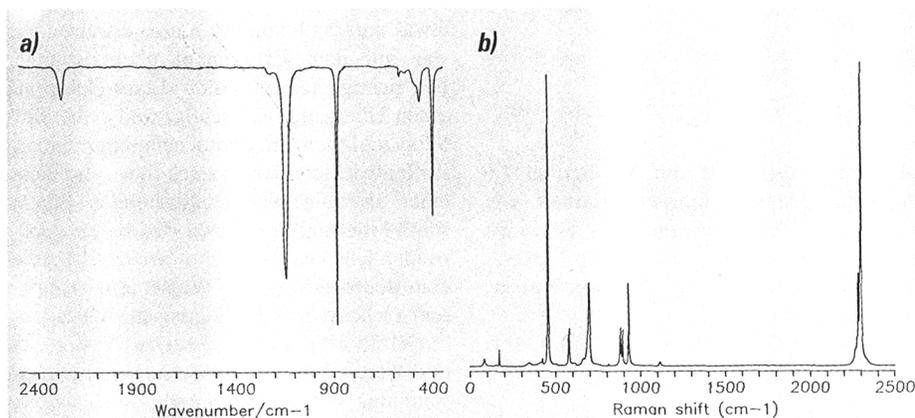


Abb. 2. a) Infrarotspektrum von $H_8Si_8O_{12}$ im Bereich von 350 bis 2500 cm^{-1} ; gemessen bei Raumtemperatur in CCl_4 mit einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$; der Bereich von 720 bis 840 cm^{-1} wurde interpoliert. b) NIR-FT-Raman-Spektrum von $H_8Si_8O_{12}$ im Bereich von 50 bis 2500

cm^{-1} ; gemessen bei Raumtemperatur am Pulver mit einer Auflösung von $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Als Meßinstrument diente das FTIR Spektrometer BOMEM DA3.01. Für die Zuordnung der Schwingungen siehe Tabelle 1. [Spektren aus den Doktorarbeiten von M. Bärtsch und R. Imhof].

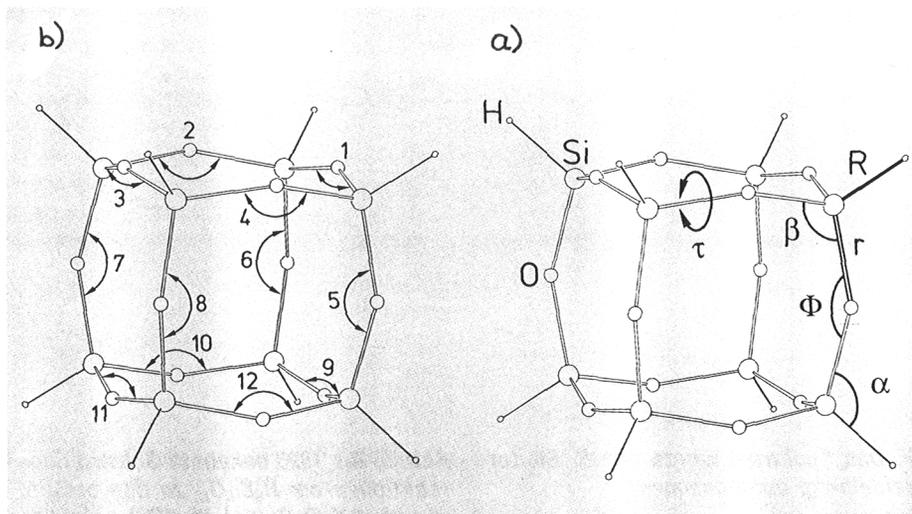


Abb. 3. a) Interne Koordinaten des $H_8Si_8O_{12}$. b) Numerierung der Φ -Koordinaten. Für Einzelheiten siehe Lit. 11 a).

Riedel-de Haën

Laborchemikalien

in

PURASAFE®

Qualität + Sicherheit!
Nutzen Sie die Vorteile!

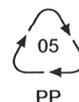
Riedel-de Haën bietet einen sorgsam ausgewählten Teil des Laborchemikaliensortiments nicht mehr in den herkömmlichen Glasflaschen mit aufwendiger Schutzverpackung, sondern in der PURASAFE®-Kunststoff-Flasche an.

Ihre Vorteile:

- Qualitätserhaltung
- deutliche Packmittelreduzierung
- erleichterter Gefahrguttransport



PE



PP

- Recycling-Markierung
- bei Großpackungen Rücknahmevereinbarungen möglich

Haben Sie Fragen?
Rufen Sie uns an:
Herr Dr. Voran,
Tel.: (0 51 37) 707-455
Fax: (0 51 37) 707-120

Riedel-de Haën
Aktiengesellschaft
D - 3016 Seelze 1

Tabelle 1. IR- und Raman-Schwingungen^[11c]

Normal-schwingung	H ₈ Si ₈ O ₁₂ [cm ⁻¹]	D ₈ Si ₈ O ₁₂ [cm ⁻¹]	Art der Schwingung
A_{1g}			
v ₁	2302	1677	v(Si-H)
v ₂	579	579	δ(O-Si-H)
v ₃	456	453	v(Si-O)
E_g			
v ₅	932	838	δ(Si-O-H)
v ₆	697	563	v(O-Si)
v ₇	345	336	δ(O-Si-O)
v ₈	84	84	δ(Si-O-Si)
T_{2g}			
v ₁₂	2286	1660	v(Si-H)
v ₁₃	1118	1119	v(Si-O)
v ₁₄	890	721	δ(O-Si-H)
v ₁₅	609	541	v(Si-O)
v ₁₆	411	399	δ(O-Si-O)
v ₁₇	171	170	δ(O-Si-O)
T_{1u}			
v ₂₄	2276	1658	v(Si-H)
v ₂₅	1140	1139	v(Si-O)
v ₂₆	881	687	δ(O-Si-H)
v ₂₇	566	531	δ(O-Si-O)
v ₂₈	465	457	v(Si-O)
v ₂₉	399	391	δ(O-Si-O)

zu-Metall-Charge-Transfer (LMCT)-Übergänge zurückzuführen sind, bei denen ein Elektron eines einsamen Sauerstoff-Elektronenpaars in das leere 5s- bzw. 4s-Orbital des entsprechenden Metallkations übertragen wird^{1,22,23}. Die Energie ΔE_{CT}, die für einen derartigen elektronischen Übergang benötigt wird, ist gleich der Ionisierungsarbeit des einsamen Elektronenpaars am Sauerstoff I_{p(O)} minus der Ionisierungsarbeit des 5s (bzw. 4s) Elektrons am Metall M plus eine kleine Korrektur Δ²:

$$\Delta E_{CT}(M^+ \leftarrow IO) = I_{p(O)} - I_{Ag} + \Delta$$

Die Ionisierungsarbeit von Ag⁰ beträgt 7,6 eV, und die erste Ionisierungsarbeit von Wasser, die der Ionisierung des einsamen Elektronenpaars entspricht, beträgt 12,6 eV. Daraus ergibt sich für Ag⁺-Ionen in Wasser:

$$\Delta E_{CT}(M^+ \leftarrow IO) = 12,6 \text{ eV} - 7,6 \text{ eV} + \Delta \triangleq 246 \text{ nm} - |\Delta\lambda|$$

Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Beob-

achtung überein, daß Ag⁺-Ionen in Wasser erst bei etwa 225 nm Licht absorbieren. Um eine ähnliche Abschätzung bei Ag⁺-Kationen durchzuführen, die von Zeolithsauerstoffen koordiniert werden, muß die energetische Lage der einsamen Elektronenpaare im Zeolithen bekannt sein. Hier erweist sich H₈Si₈O₁₂ als ideales Testmolekül¹⁰. Wegen seiner hohen Symmetrie ist die Zuordnung des höchsten besetzten Orbitals eindeutig möglich. In Abbildung 4 ist das Photoelektronenspektrum mit der zugehörigen Interpretation dargestellt. Das höchste besetzte Orbital (3) hat A_{2g}-Symmetrie. Es ist das einzige MO von (1) mit dieser Symmetrie und deshalb ein reines einsames Elektronenpaar mit einer Ionisierungsarbeit von 10,7 eV. Die in der Klammer zusammengefaßten Orbitale (T_{1u}...2A_{2u}) entsprechen ebenfalls Sauerstoff-Elektronenpaaren, die jedoch mit den Si-Orbitalen schwach wechselwirken. Damit ist klar, daß der LMCT-Übergang von Ag⁺-Zeolithen entsprechend der Gleichung

$$\Delta E_{CT}(M^+ \leftarrow IO < Z) = 10,7 \text{ eV} - 7,6 \text{ eV} + \Delta \triangleq 400 \text{ nm} - |\Delta\lambda|$$

etwas unterhalb von 400 nm zu erwarten ist, was mit dem Experiment übereinstimmt. Die richtige Interpretation dieses elektronischen Übergangs ist wichtig, weil er bei den Silberzeolithen zu photochemischer Sauerstoffentwicklung aus Wasser führt, die dank einer als Folgeprozeß eintretenden Eigensensibilisierung im ganzen sichtbaren Spektralbereich abläuft²². Photochemische Sauerstoffentwicklung aus Wasser mit sichtbarem Licht ist eine Bedingung für die erfolgreiche Photolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff, die bei Versuchen zur Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie die zentrale Rolle spielt².

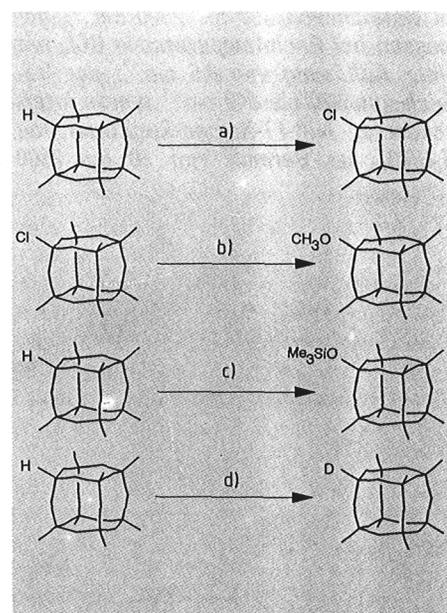
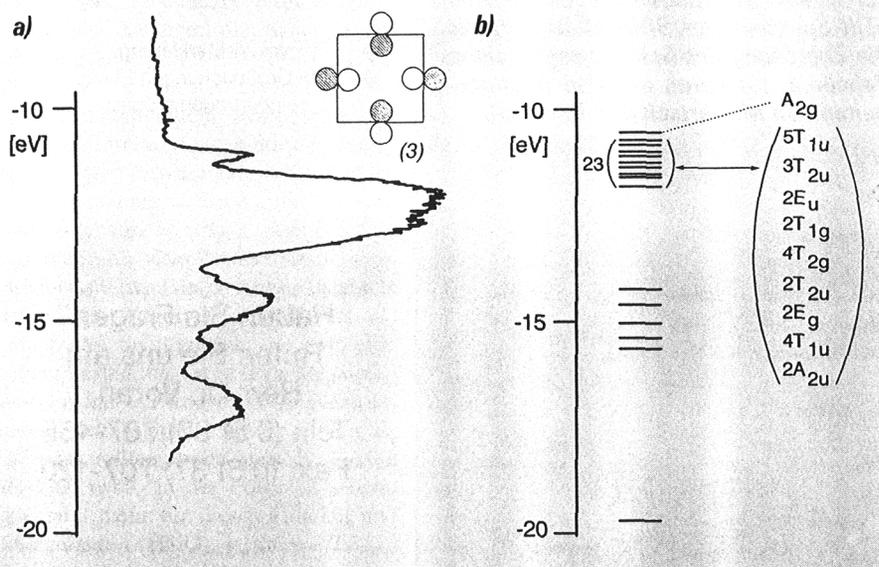
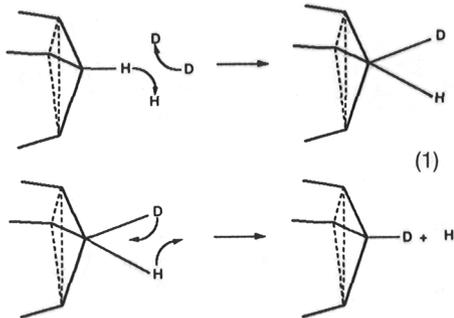


Abb. 4. a) Photoelektronenspektrum von H₈Si₈O₁₂ und b) berechnete Einelektronen-Niveaus. Das höchste besetzte Orbital ist das A_{2g}-MO (3). Die ihm zugeordnete Ionisierungsenergie beträgt 10,7

eV. Das Spektrum wurde von R. Gleiter (Heidelberg) aufgenommen.

Abb. 5. Bis 1990 bekannte Substitutionsreaktionen am H₈Si₈O₁₂ zu den entsprechenden X₈Si₈O₁₂. a) Cl₂ (CCl₄, Licht)^{4a)}; b) CH₃ONO⁴⁾; c) Me₃NOSiMe₃Cl^{4b)}; d) D₂(Pd/C)¹²⁾.

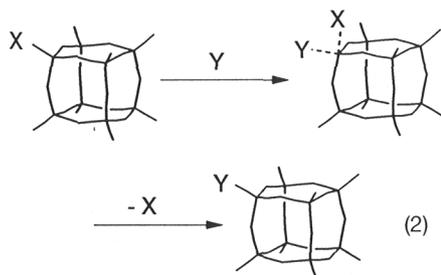
Es wurde bereits erwähnt, daß die erste Substitutionsreaktion vom Typ $(-O)_3Si-X + Y \rightarrow (-O)_3Si-Y + X$ an $H_8Si_8O_{12}$ erst 1985 bekannt geworden ist. Es stellte sich die Frage, ob es dafür einen besonderen Grund gebe. Nachdem wir den quantitativen Pd-katalysierten Deuteriumaustausch $H_8Si_8O_{12} \rightarrow D_8Si_8O_{12}$ beobachtet hatten¹²⁾, schien es erfolgversprechend, dieser Frage nachzugehen. Angesichts der hohen Ausbeute war klar, daß nur ein Reaktionsweg in Frage kommt, bei dem das würfelförmige Si_8O_{12} -Gerüst intakt bleibt. Somit konnten Pseudorotation oder Angriff von der Rückseite, wie sie von der nucleophilen Substitution am Silicium gut bekannt sind²⁴⁾, ausgeschlossen werden. Die detaillierte theoretische Untersuchung ergab, daß der H/D-Austausch nach Reaktion (1) über ein fünffach koordiniertes Zwischenprodukt abläuft¹⁰⁾. Der Mechanismus der D_2 -Aktivierung dürfte, ähn-



lich wie von Saillard und Hoffmann²⁵⁾ für andere Fälle beschrieben, als Radikalmechanismus zu deuten sein. Eine Verallgemeinerung dieses Schemas drängte sich auf: Ein solcher Radikalmechanismus erklärt die vier bis 1990 bekannten Substitutionsreaktionen am $H_8Si_8O_{12}$, die in Abbildung 5 zusammengefaßt sind.

$H_8Si_8O_{12}$ – eine interessante Ausgangsverbindung

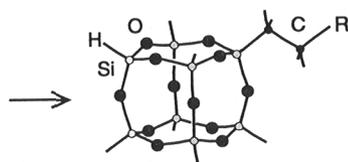
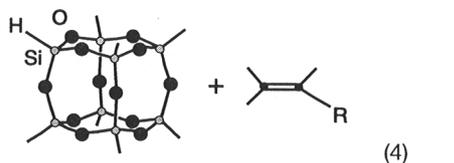
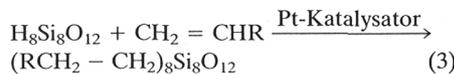
Falls der Radikalmechanismus nach Gleichung 2 richtig ist, sollte er auf die Oligome-



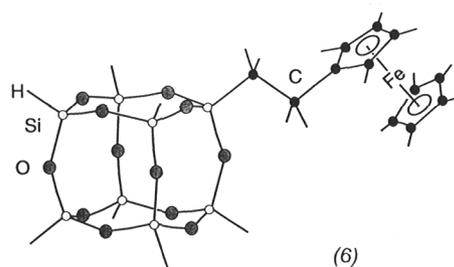
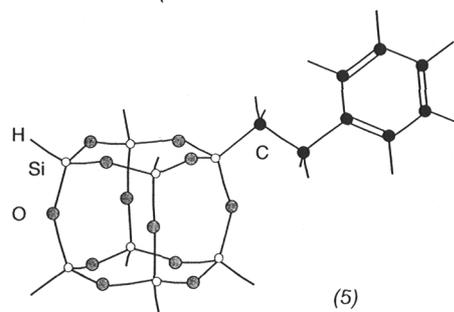
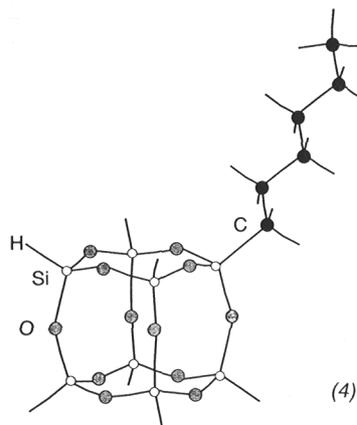
ren $(HSiO_{3/2})_{2n}$ übertragbar sein. Dies ist bisher erst am $H_{10}Si_{10}O_{15}$ verifiziert worden, das sich analog dem $H_8Si_8O_{12}$ vollständig deuterieren läßt und dessen Schwingungsspektrum auf ähnliche Art analysiert werden kann^{11c, 11e)}.

Eine Klasse von attraktiven Verbindungen wurde durch die H_2PtCl_6 -katalysierte Hydrosilylierung von Vinylverbindungen mit $H_8Si_8O_{12}$ zugänglich. Nach modernen Vorstellungen läuft die Pt-katalysierte Hydrosi-

lylierung über feine Pt^0 -Kolloide²⁶⁾, was mit einem Radikalmechanismus vereinbar ist. In der ersten Arbeit dieser Art konnten wir zeigen, daß die Hydrosilylierung von 1-Hexen und von Methylen-cyclohexan nach Gleichung (3) mit sehr guter Ausbeute gelingt¹⁴⁾. Monosubstitution mit organischen



Vinylverbindungen nach Gleichung (4) hat bisher zu Molekülen vom Typ (4) und (5) geführt^{15a)}, und kürzlich ist die Synthese des ersten organometallischen Silasesquioxanes $(fc-CH_2CH_2)_7Si_8O_{12}$ (6) gelungen¹⁵⁾. Die entstehenden Nebenprodukte konnten in al-



Nicolet

ANALYTIK



910 FT-IR Raman-System

- Eigenständiges FT-Raman System
Meßbereich 3600 bis 100 cm^{-1} Stokes, optionell bis 50 cm^{-1}
- Flex-Pivot Interferometer mit dynamischem Alignment
- Optimiert für den NIR-Bereich (Goldspiegel, Si/CaF₂-Strahlteiler)
- 5 Watt NdYAG-Laser, Laserleistung rechnergesteuert, über ND-Filter variierbar, digitale Leistungsanzeige
- Hochempfindlicher Ge-Detektor mit speziellem linearen Vorverstärker und exzellentem Signal/Rausch-Verhältnis
- Großer Probenraum 31x29x28cm, mit entfernbaren Seitenwänden
- Leicht wechselbare Probenraumgeometrien (Paßstifte)
- 180° Backscattering Reflective, 180° Reflective, 90/180° umschaltbar Reflective
- Motorgesteuerter Polarisator und Plasmafilter gegen Überlastung geschützt
- Weißlicht Kalibration
- Vorbereitet für externe Experimente, z.B. externen Laser, Lichtleiter
- 40 MHz RISC Workstation mit 25 MIPS Digital Signal Processor

Interessiert? Bitte rufen Sie uns an und vereinbaren Sie einen unverbindlichen Vorführtermin.

Nicolet

Senefelderstraße 162
D-6050 Offenbach am Main
Telefon: 069/22819-120 Fax: 069/22819-122

Niederlassungen

München: 089/90 30041 Fax: 089/90 30 881
Jena: 036 41/31 356 Fax: 036 41/34 226
Prag: 004 22/76 49 97 Fax: 004 22/76 68 59

Wir stellen aus: Interkama '92,
Halle 3, Stand 3A 04

1111

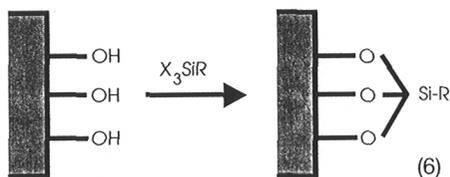
len Fällen auf Größenausschluß-Chromatographiesäulen abgetrennt werden. Es besteht wenig Zweifel, daß Reaktion (4) auch auf die Oligomeren $(\text{HSiO}_{3/2})_{2n}$ angewendet werden kann. Weil die Hydrosilylierung so reichhaltige Möglichkeiten bietet, lassen die zu erwartenden Moleküle viel Raum für Spekulationen offen. Da auch die zwei- und mehrfach substituierten Verbindungen hergestellt werden können, scheinen (1), (4), (5) und (6) sowie $\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$ als Ausgangsverbindungen für den Aufbau von supramolekularen Systemen in Frage zu kommen. Eine bisher nicht erprobte Art der Umsetzung könnte an die gut bekannte Reaktion



(5) anknüpfen²⁷⁾. Damit würden Verbindungen vom Typ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_n\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ zugänglich, bei denen das Metall direkt an eines der Siliciumatome gebunden ist. Verbindungen dieser Art sind geeignete Modelle zum Studium von Eigenschaften der zahlreichen Katalysatoren auf Siliciumoxid-Basis.

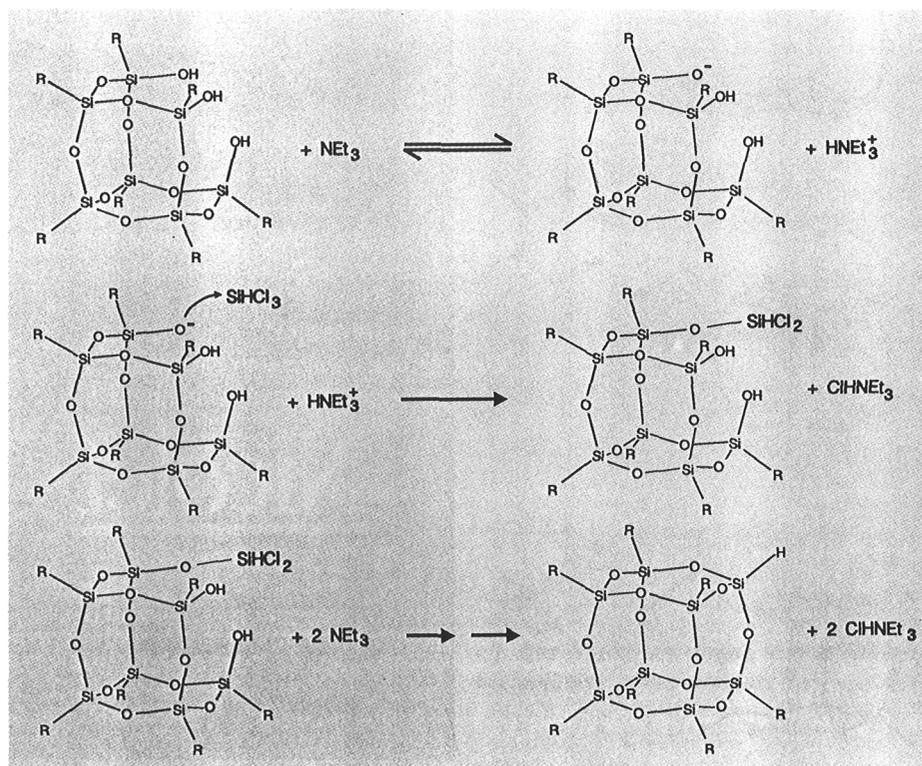
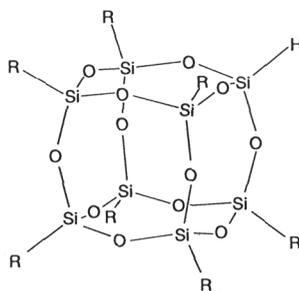
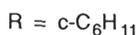
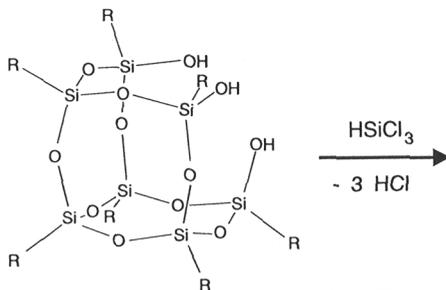
Heterosilasesquioxane

Oberflächenmodifizierte Silicate finden sehr vielseitige Verwendung im Labor^{22b,28)} und in der Industrie²⁹⁾. Zur Oberflächenmodifikation bedient man sich oft der Umsetzung mit Alkoxy- und mit Chlorsilanen (Reaktion 6). Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser



Reaktion, ist die Silylierung von Silicaten ein komplizierter und noch wenig verstandener Prozeß. Feher hatte die Idee, das unvollständig kondensierte Silasesquioxan (2) entsprechend Gleichung (7) als Modell zum Studium der Reaktion (6) einzusetzen¹⁶⁾. Er hat auch gezeigt, daß analoge Umsetzungen mit RMCl_3 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ti}$), PCl_3 , SbCl_3 und ähnlichen Reagentien möglich sind.

Reaktion (7) ist wegen der besonderen Strukturverhältnisse zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus von Chlorsilanen mit Silanolen gut geeignet. Wir haben sie deshalb mit Hilfe von quantenchemischen Modellrechnungen (EHMO-ASED)^{10,30)} studiert und gefunden, daß isolierte Si-OH-Gruppen und einzelne H_2O -Moleküle mit



HSiCl_3 nicht reagieren^{30d)}. HSiCl_3 reagiert jedoch mit HO^- und mit Si-O^- -Anionen, wie dies in Abbildung 6 dargestellt ist. Als Konsequenz und in Übereinstimmung mit der Erfahrung von F. J. Feher³¹⁾ sollte es möglich sein, die Zwischenprodukte $(-\text{O})_2\text{R-Si-O-SiHCl}_2$ und $[(\text{-O})_2\text{RSi-O}]_2\text{SiHCl}$ abzufangen.

Gion Calzaferri
Institut für anorganische
und physikalische Chemie
Universität Bern

- 1) a) G. Calzaferri und L. Forss, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 103, 296; b) G. Calzaferri und L. Forss, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 873; c) *ibid.* **1987**, 70, 465.
- 2) R. Beer, G. Calzaferri, J. Li und B. Waldeck, *Coord. Chem. Revs.*, **1991**, 111, 193.
- 3) W. M. Meier und D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*: Butterworth, Stoneham, MA, **1988**.
- 4) a) V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz und D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8262; b) P. A. Agaskar, V. W. Day und W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5554.
- 5) D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
- 6) a) K. Larsson, *Ark. Kemi* **1960**, 16, 215; b) R. Müller, R. Köhne und S. Sliwinski, *J. Prakt. Chem.* **1959**, 9, 71.
- 7) a) A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone und J. W. Gilkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4248; b) L. H. Vogt, JR. und J. F. Brown, JR., *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 189; c) J. F. Brown, JR., L. H. Vogt, JR. und P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1120; d) V. V. Korshak und A. A. Zhdanov, *Russ. Chem. Rev.* **1975**, 44, 227; e) M. G. Voronkov und V. I. Lavrent'yev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 102, 199; f) T. N. Martynova, V. P. Korchkov und P. P. Semyanikov, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 277; g) F. J. Feher und Th. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 33.
- 8) C. L. Frye und W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5586.
- 9) H. Bürgy und G. Calzaferri, *J. Chromatography* **1990**, 507, 481.
- 10) G. Calzaferri und R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 917.
- 11) a) P. Bornhauser und G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta* **1990**, 46A, 1045; b) M. Bärtsch, P. Bornhauser, H. Bürgy und G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, 1627; c) M. Bärtsch, P. Bornhauser und G. Calzaferri, *SPIE* **1992**, 1575, 588; d) P. Bornhauser und G. Calzaferri, in *Vorb.*; e) M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri

Abb. 6. Reaktionsmechanismus der Umsetzung des unvollständig kondensierten Silasesquioxans (2) mit HSiCl_3 in Gegenwart von NEt_3 ; R = organischer Rest^{30d)}.

- und R. Imhof, *Proc. Internat. Conf. Coord. Chem.* **1992**, 149.
- 12) H. Bürgy und G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 698.
- 13) P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2707.
- 14) D. Herren, H. Bürgy und G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 24.
- 15) a) G. Calzaferri, D. Herren und R. Imhof, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1278; b) G. Calzaferri und R. Imhof, eingereicht.
- 16) a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3859; b) F. J. Feher und K. J. Weller, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 880; c) F. J. Feher und D. A. Newmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1931; d) F. J. Feher, D. A. Newman und J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741.
- 17) F. T. Edelman, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 600; b) J. Rocha, W. Kolodziejcki, I. Gameson und J. Klinowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 615.
- 18) D. Hoebbel, I. Pitsch, A.-R. Grimmer, H. Jancke, W. Hiller und R. K. Harris, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 260; b) D. Hoebbel, I. Pitsch und D. Heidemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *592*, 207; c) D. Hoebbel und W. Wicker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *384*, 43.
- 19) S. Glixelli und T. Krokowski, *Roczniki Chem. [Ann. Soc. Chim. Polonorum]* **1937**, *17*, 309.
- 20) T. P. E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, H. Bürgy und K. W. Törnroos, *Chimia* **1991**, *45*, 38.
- 21) a) E. Geidel, H. Böhlig und P. Birner, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *171*, 121; b) A. J. M. de Man, B. W. H. van Beest, M. Leslie und R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2524.
- 22) a) G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler und B. Sulzberger, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 109; b) R. Beer, F. Binder und G. Calzaferri, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry* **1992**, im Druck.
- 23) a) G. Blasse, *Struct. Bonding* **1991**, *76*, 153; b) R. Beer, G. Calzaferri und I. Kamber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1489.
- 24) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17.
- 25) J.-Y. Saillard und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006.
- 26) a) L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998; b) L. N. Lewis und N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.
- 27) a) C. L. Reichel und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7180; b) D. J. Darensbourg, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 597.
- 28) a) G. Calzaferri und M. Gori, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1617; b) R. Beer, H. Bürgy, G. Calzaferri und I. Kamber, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, *44*, 121; c) G. Calzaferri, K. Hädener und J. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 653.
- 29) D. E. Leyden (Hrsg.), *Chemically Modified Surfaces: Silanes, Surfaces, and Interfaces*. Gordon Breach, New York, **1985**.
- 30) a) G. Calzaferri, L. Forss und I. Kamber, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5366; b) M. Brändle und G. Calzaferri, im Druck; c) G. Calzaferri und M. Brändle, *QCPE programm ICONC & INPUTC QCMP 116*, **1992**; d) G. Calzaferri und C. Marcolli, in Vorb.
- 31) F. J. Feher, pers. Mitteilung. ■