

71. Pd-katalysierter Deuterium-Austausch am Octa(silsesquioxan) $H_8Si_8O_{12}$ zu $D_8Si_8O_{12}$

von Heribert Bürgy und Gion Calzaferri*

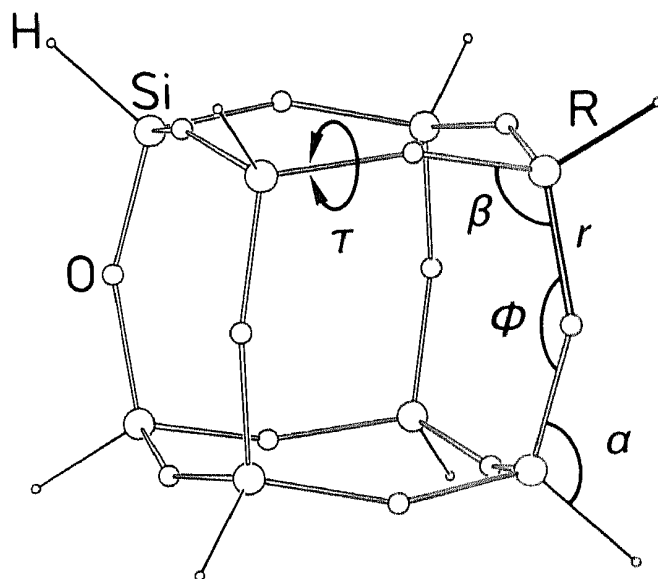
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bern, CH-3000 Bern 9

(15.II.90)

Pd-Catalyzed Deuterium Exchange of Octa(silsesquioxane) $H_8Si_8O_{12}$ to $D_8Si_8O_{12}$

Deuterium exchange on octa(silsesquioxane) $H_8Si_8O_{12}$ to $D_8Si_8O_{12}$ catalyzed by palladium on carbon is reported.

Octa(silsesquioxan) $H_8Si_8O_{12}$ ist der einfachste Vertreter einer Reihe interessanter Spherosiloxane vom Typ $(HSiO_{3/2})_n$, die nach einem von *Frye* und *Collins* beschriebenen Verfahren hergestellt [1] und mit Hilfe von 'Size-Exclusion Chromatography' von $n = 8$ bis $n = 18$ aufgetrennt werden können [2]. Die annähernd oktaedrische Struktur von $H_8Si_8O_{12}$ ist bereits seit 1960 bekannt [3] und wurde neuerdings genauer bestimmt [4]. Das unten abgebildete Molekül weist 78 Schwingungsfreiheitsgrade auf, von denen unter der etwas idealisierten Annahme einer O_h Symmetrie 6 IR- und 13 *Raman*-aktiv sind. Es ist deshalb für IR- und *Raman*-spektroskopische Untersuchungen attraktiv, weshalb wir seine Spektren gemessen und eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt haben [5]. Für eine umfassendere spektroskopische Untersuchung wäre es äusserst wertvoll, über das isotope $D_8Si_8O_{12}$ zu verfügen. Es scheinen bis heute erst zwei Reaktionen vom Typ $(-O)_3Si-X + Y \rightarrow (-O)_3Si-Y + X$ bekannt zu sein, die unter Retention verlaufen. Im einen Fall handelt es sich um Photochlorierung und im andern Fall um Methoxylierung



mit CH_3ONO . Beide Reaktionen sind 1985 von *Klemperer* und Mitarbeitern beschrieben worden [6]. Unsere Beobachtung, dass die Isotopensubstitution von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ zu $\text{D}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ mit Hilfe eines Pd/C Katalysators, wie man sie für Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen schon lange kennt [7], ohne Schwierigkeiten verläuft, ist deshalb bemerkenswert. Das IR-Spektrum der deuterierten Verbindung entspricht den Erwartungen und kann mit Hilfe der in [5] gemachten Angaben simuliert werden. Abgesehen davon, dass damit eine einfache Synthese zu einer für die Spektroskopie wichtigen Substanz gefunden werden konnte, ist es denkbar, dass unsere Beobachtung zu neuen Substitutionsreaktionen vom Typ $(-\text{O})_3\text{Si}-\text{X} + \text{Y} \rightarrow (-\text{O})_3\text{Si}-\text{Y} + \text{X}$ führen wird und so den von *Feher* und *Budzichowski* gefundenen hochinteressanten Zugang zu neuen Silsesquioxanen ergänzen kann [8].

Experimentelles. – Als Chemikalien dienten 50 mg Pd/C 10% (Pd-Hydrierkatalysator auf Aktivkohle aufgedampft, *Heraeus*, BRD), D_2 -Gas (*Chem. Fabrik Uetikon*, CH), 150 ml Pentan (*Merck, p.A.*) und 200 mg $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, das nach [1] hergestellt und aus Cyclohexan umkristallisiert worden war. Der Pd-Katalysator wurde i. V. (0,01 Torr) über Nacht in einem 3-Hals-Rundkolben getrocknet. Danach wurde mit N_2 sekuriert und ein Tropftrichter mit dem in Pentan gelösten $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aufgesetzt. Zur Entgasung wurde die Lsg. während 2 h mit N_2 (99,999%) durchspült. Danach wurde sie im N_2 -Gegenstrom zum Pd-Katalysator zugetropft. Sobald die Lsg. fertig zuge tropft war, wurde D_2 -Gas durch die Lsg. geperlt und gleichzeitig heftig geschüttelt. Nach 2 h wurde im IR ein mehr als 90proz. Austausch H gegen D festgestellt. Anschliessend wurde der Katalysator abfiltriert, die Lsg. eingedampft und, analog der Reinigung von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, aus Cyclohexan umkristallisiert. Es bleibt zu bemerken, dass wir in vorangehenden Deuterierungsversuchen einen wesentlich tieferen Austauschgrad beobachtet hatten, weil die Lsg. nur gerührt und der Katalysator nicht so lange vorgetrocknet worden war. Bei längerer Reaktionszeit wurde ebenfalls das als Lsgm. verwendete Pentan etwas deuteriert und der Austauschgrad beim $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ging zurück.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Projekt No. 2-5.542, und dem *Schweizerischen Bundesamt für Energiewirtschaft*, BEW-EPA 217.307, für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. L. Frye, W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5586.
- [2] H. Bürgy, G. Calzaferri, *J. Chromatogr.* **1990**, in press.
- [3] K. Larsson, *Arkiv Kemi* **1960**, *16*, 215.
- [4] H. B. Bürgi, T. P. E. Auf der Heyde, nicht publizierte Ergebnisse.
- [5] P. Bornhauser, G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta, Part A*, in press.
- [6] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8262.
- [7] L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7051.
- [8] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 153; *ibid.* **1989**, *379*, 33.