

Wechselspiel zwischen Struktur, elektronischer
Situation und Reaktivität stark polarer Bindungen
in industrierelevanten Reagenzien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
Technische Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. Andreas Seymen

geb. am 26.02.1992 in Hemer

Dortmund 2021

Wechselspiel zwischen Struktur, elektronischer
Situation und Reaktivität stark polarer Bindungen
in industrierelevanten Reagenzien

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 22.06.2021.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann (TU Dortmund)
2. Gutachter: JProf. Dr. Max Martin Hansmann (TU Dortmund)

Prüfer des Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann (TU Dortmund)
2. Prüfer: JProf. Dr. Max Martin Hansmann (TU Dortmund)

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Daniel Summerer

Tag des Promotionskolloquiums: 06.09.2021

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits im Zuge von Publikationen veröffentlicht:

A. Seymen, A. Münch, S. A. Orr, R. Herbst-Irmer, R. E. Mulvey, C. Strohmann, Dietmar Stalke, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2872–2877.

A. Seymen, U. Opper, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D. F. O’Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22500–22504; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22688–22693.

Die Nutzungsrechte des Verlags erlauben die Verwendung des publizierten Bild- und Textmaterials innerhalb dieser Arbeit.

Jeder dumme Junge kann einen Käfer zertreten. Aber alle Professoren der Welt können keinen herstellen.

ARTHUR SCHOPENHAUER

Autor, Hochschullehrer und Philosoph

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Erlangung eines besseren Verständnis der Bindungssituation von polaren Silicium-Sauerstoff- und Silicium-Kohlenstoff-Bindungen sowie hoch polaren Metall-Kohlenstoff-Bindungen, wie sie in kommerziell erhältlichen sowie industriell angewandten Verbindungen vorkommen. Den hierbei auftretenden Fragestellungen wurde sich nicht nur experimentell durch synthetische Untersuchungen sowie analytische Strukturaufklärung im Festkörper und Lösung genähert, sondern diese wurden zudem durch die Verwendung von quantenchemischen Rechnungen sowie Bindungsanalysetools auch von einer theoretischen Seite aus betrachtet. Hierzu wurde jeweils dieselbe Bindungsart in strukturell ähnlichen Molekülen betrachtet, um auf Grundlage eines relativen Vergleichs Rückschlüsse auf die jeweils vorliegende elektronische Situation schließen zu können. Auf diese Weise konnten nicht nur neuartige mechanistische Modelle von Si-C-Bindungsspaltungsreaktionen entwickelt werden, sondern zudem auch einmalige Einblicke in die elektronische Zusammensetzung von Si-O- sowie Si-C-Bindungen gewonnen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Erkenntnisse können als Gedankenanstoß für neue Ansätze und Strategien für den effektiven Abbau von Silikonverbindungen genutzt werden und sind somit von elementarer konzeptioneller Bedeutung. Weiterhin konnten neue Syntheserouten sowohl zu hochlabilen Organosilanen als auch zu einem enantiomerenangereicherten Silan etabliert werden und eine bisher erfolglose Funktionalisierung von aminometallierten Spezies erreicht werden. Durch eine Kombination von hochauflösenden Röntgenbeugungsexperimenten, quantenchemischen Berechnungen und Bindungsanalysetools konnten bisher unbekannte Stabilisierungseffekte, wie sie in vermutlich allen metallorganischen Verbindungen auftreten, aufgedeckt werden und zum ersten Mal untersucht sowie klassifiziert werden. Die hieraus erhaltenen Erkenntnisse geben einen neuen Blick auf die Struktur-Reaktivitäts-Beziehung von metallorganischen Verbindungen. Im letzten Teil dieser Arbeit konnte erstmals die Struktur zweier Turbo-Grignard-Reagenzien im Festkörper und in Lösung aufgeklärt und diese strukturellen Daten als Grundlage für eine quantenchemische Modellierung eines Magnesium-Brom-Austausches genutzt werden. Die hieraus gewonnen Erkenntnisse erklären nicht nur die außerordentliche Reaktivität dieser Reagenzien, sondern zeigen ebenfalls, warum und wie eine allgemeine Beeinflussung von Reaktivität metallorganischer Reagenzien durch anionische Komponenten möglich ist.

Short Abstract

The present work is focused on gaining a better understanding of the bonding situation of polar silicon-oxygen and silicon-carbon bonds as well as highly polar metal-carbon bonds, as they occur in commercially available as well as industrially applied compounds. The questions arising in this context were not only approached experimentally through synthetic investigations and analytical structure elucidations in the solid state and in solution but were also examined from a theoretical perspective through the use of quantum chemical calculations and bond analysis tools. For this purpose, the same type of bond was considered in structurally similar molecules in order to be able to draw conclusions about the electronic situation in each case on the basis of a relative comparison. In this way, it was not only possible to develop new mechanistic models of Si-C-bond cleavage reactions, but also to gain unique insights into the electronic structure of Si-O- and Si-C-bonds. The findings obtained in this way can be used as a stepstone for new approaches and strategies for the effective degradation of silicone compounds and are thus of elementary conceptual importance. Furthermore, new synthetic routes to both highly labile organosilanes and an enantiomerically enriched silane could be established and a previously unsuccessful functionalization of aminometalated species could be achieved. Through a combination of high-resolution X-ray diffraction experiments, quantum chemical calculations and bond analysis tools, previously unknown stabilization effects, as they occur in presumably all organometallic compounds, could be uncovered, investigated as well as classified for the first time. The knowledge gained from this gives a new view on the structure-reactivity relationship of organometallic compounds. In the last part of this work, the structure of two Turbo-Grignard reagents in the solid state and in solution was elucidated for the first time. These structural data were then used as a basis for quantum chemical modelling of a magnesium-bromine-exchange. The knowledge gained from this not only explains the extraordinary reactivity of these reagents, but also shows why and how a general influencing of the reactivity of organometallic reagents by anionic components is possible.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten Strohmann in der Zeit von Oktober 2017 bis Juni 2021 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Ein dankender Brief

Im Laufe meines Studiums und meiner Promotion wurde ich von vielen Personen begleitet, unterstützt und gefördert, im Folgenden möchte ich den Wichtigsten ein paar dankende Worte widmen.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN für die nun schon über sechs Jahre währende wissenschaftliche Betreuung und für die Möglichkeit danken, nach meiner Bachelor- sowie Masterarbeit, auch meine Promotionsarbeit bei Dir anfertigen zu dürfen. Ich danke Dir für die vielen schönen Momente, die Du mir durch die Aufnahme in Deinen Arbeitskreis und die vielen Tagungen beschert hast. Danke auch dafür, dass Du immer ein offenes Ohr nicht nur für wissenschaftliche, sondern auch private Probleme hattest und Dich immer von Herzen bemüht hast, optimale Lösungen zu finden.

Herrn JProf. Dr. MAX MARTIN HANSMANN, ich danke Ihnen für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die finanzielle sowie ideelle Unterstützung durch ein Stipendium während des Großteils meiner Promotionszeit bedanke ich mich bei der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES.

Ich möchte mich auch bei den analytischen Abteilungen, namentlich in Form von Apl. Prof. Dr. WOLF HILLER sowie Dr. MARKUS HÜFFNER für die schnelle sowie reibungslose Bearbeitung von Proben bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank ebenfalls der Glasbläserei sowie der Mechanik Werkstatt unter Leitung von Herrn THOMAS BLÖß und Herrn HOLGER KONOPKA für die Realisierung von Sonderanfertigungen jeglicher Art und der Reparatur von Glas- sowie Laborgeräten.

Meinen Studenten DAVID OCKLENBURG, TILL KÖHLER, JONAS RÖSLER und SEHER ALTUNTAS und meinem Auszubildenden MARIUS VAGEDES vielen Dank dafür, dass ich mehr von Euch lernen durfte als Ihr von mir.

JESSICA WEGGE möchte ich ganz herzlich dafür danken, dass Du zu jeder Tages- und Nachtzeit viel mehr als nur unsere Laborantin bist. Danke für Deine verständnisvolle und immer bemühte Art, bei jeglichen Problemen des Laboralltags und abseits davon so schnell wie möglich Abhilfe zu schaffen.

ANDREAS VOß, JOHANNES KLEINHEIDER, ANNA KRUPP, REBECCA SCHEEL, JONATHAN WATTENBERG und dem restlichen Arbeitskreis, ich danke Euch für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Eure Unterstützung und Hilfestellungen im Laboralltag.

DR. MICHAEL SCHAPER, Herzlichen Dank für die vielen Gespräche, Informationen und Tipps, die Du mir für meinen Start ins Berufsleben gegeben hast.

DR. LENA KNAUER, ich danke Dir für die Durchführung meiner Röntgenstrukturanalysen und für das Korrekturlesen meiner Arbeit, außerdem natürlich auch für den wundervollen Katzenlivestream auf Deinem Arbeitscomputer.

DR. PEDRO BRAUN STREB und FELIX LANGENOHL, vielen Dank für die vielen Schmunzler die Ihr mir bereitet habt sowie die unvergesslichen Erinnerungen und natürlich auch vielen Dank für das offene Ohr bei jeglichen wissenschaftlichen Fragestellungen.

MORITZ ACHTERNBOSCH, Herr Achterbahn vielen Dank für Deine immer aufheiternde sowie sarkastische Stimmung, besonders in Kombination mit LUKAS ZIBULA, für mich seid und bleibt Ihr immer das Traumpaar unseres AKs.

DR. LUKAS ZIBULA, ich danke Dir für den seltenen aber immer guten wissenschaftlichen Austausch, die tatkräftige Unterstützung beim Prokrastinieren, aber vor allem Danke für die vielen lustigen Momente und Gespräche sowie für die erfrischenden Diskussionen auch abseits unseres Chemiealltags.

DR. FELIX OTTE, FOTTE ich danke Dir für die Durchführung meiner Röntgenstrukturanalysen, die vielen lustigen Abende sowie Erinnerungen, die Du mir sowohl während des Studiums als auch im Laufe der Promotion beschert hast. Ich hoffe, dass Du mir irgendwann die vielen Male verzeihen wirst, bei denen ich Dich bei unseren abendlichen Zockerrunden verkauft hab.

LUKAS BRIEGER, ich danke Dir für die Durchführung meiner Röntgenstrukturanalysen und den vielen anregenden wissenschaftlichen Diskussionen, auch wenn Du häufig sehr schnell in die Luft gehst habe ich Dich trotzdem gern – *Rage Quit incoming* – an wen mich das wohl erinnert?

MOHAMED BETBAIEB AKA MOMO, ARKAN AL-BAKR, ANOUK GIBELIN, SARAPHINA BÖTTCHER und SIMON KOTNIG, ich danke Euch für die vielen schönen Momente und die Abwechslung abseits des Uni-Alltags.

FELIX KIRSCH, Du bist einer der wenigen Menschen mit denen ich mich direkt verbunden gefühlt habe und ich hoffe und wünsche mir, dass wir auch in Zukunft unsere Freundschaft aufrechterhalten und weiterhin so befruchtende und inspirierende Diskussionen führen werden.

CHRISTOPH MEIER, ich danke Dir für die vielen gemeinsamen Stunden des PC-Protokolle-Schreibens, für den anregenden Austausch außerhalb der Chemie und die vielen großartigen Unternehmungen die Du immer angestoßen hast.

PASCAL HOMMEN und SIMON HERRMANN, danke dafür, dass Ihr mir mit Rat und Tat bei jedem Blödsinn zur Seite gestanden und das Chaos dadurch perfekt gemacht habt. Danke für die Bescherung von so vielen unvergesslichen und lustigen Erinnerungen, ohne Euch wäre mein Studium mit deutlich weniger Leben gefüllt gewesen.

YASIN KUZU, ich kann mich noch an unsere ersten Gespräche im Chemiegebäude erinnern und wie ich damals dachte, *Krass! der Typ hat's echt drauf!* Vielen Dank für die unendlichen Stunden und Abende an all den Orten an denen wir uns zusammen den Kopf zerbrochen haben. Vielen Dank für die vielen Diskussionen und das unermüdliche Philosophieren über Gott und die Welt. Ohne Dich wäre sowohl mein Studium als auch meine Promotion nicht dasselbe gewesen. Jazāk Allāhu Khayran.

BABA und ANNEM vielen lieben Dank dafür, dass Ihr mich mit so offenen Armen direkt in Eure Herzen aufgenommen habt, ich ein Teil Eurer Familie werden durfte und uns in allem unterstützt.

Meinem VATER, auch wenn Du mich nicht mehr auf dem Weg durchs Studium und durch die Promotion begleiten konntest, so danke ich Dir trotzdem für all das was Du mir schon zuvor mit auf den Weg gegeben hast.

Meiner MUTTER und meinem BRUDER, ich danke Euch für die viele Unterstützung, den Rückhalt und die Sicherheit in den zum Teil turbulenten Abschnitten meines bisherigen Lebens. Danke auch für das viele Verständnis, dass Ihr mir entgegengebracht habt und die Geborgenheit, die ich dadurch erhalten habe.

Als Letztes möchte ich meiner wundervollen Frau RANA danken, die mich in den letzten Jahren vieles über mich selbst gelehrt hat und die mit Abstand wichtigste Stütze während meiner Promotion war. Du hast mich zu dem zufriedenen und ausgeglichenen Menschen gemacht, der ich jetzt bin, Du bist das Geschenk meines Lebens. Ich wünsche mir, dass wir noch viele Abenteuer erleben und noch viel mehr schöne Erinnerungen gemeinsam sammeln werden. Für immer Deins.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
C _{Anion}	Alkylanion
ar.	Aromatisch
br	breit
bzw.	beziehungsweise
ED	Elektronendichte
°C	Grad Celsius
CIPE	<i>Complex-Induced Proximity Effect</i>
d	Dublett
DBA	(<i>N,N</i>)-Dimethylbenzylamin
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DoM	<i>directed ortho metallation</i> , ortho dirigierende Metallierung
DEM	Diethoxymethan
E ⁺	Elektrophil
EI	Elektronenionisation
Et ₂ O	Diethylether
<i>et al.</i>	und andere
Äquiv.	Äquivalente
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde(n)
HEL _F	<i>high electron localization function</i>
HEL _P	<i>high electron localization domain population</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>

HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz
ⁱ Bu	<i>tert</i> -Butyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LöMi	Lösungsmittel
M	mol/L
m	Multipllett
MS	Massenspektrometrie
M06-2X	<i>Meta</i> GGA Hybrid HF-DFT Funktional ^[1]
C _{meta}	Kohlenstoff in <i>meta</i> -Position
Me	Methyl-Rest
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
m/z	Masse pro Ladung
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
ⁿ Bu	ⁿ Butyl-Rest
C _{ortho}	Kohlenstoff in <i>ortho</i> -Position
o.g.	oben genannt
C _{para}	Kohlenstoff in <i>para</i> -Position
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
Ph	Phenyl-Rest
pm	Pikometer
ppm	<i>parts per million</i>

r	Radius
R, R ¹ , R' etc.	Organyl-Rest (falls nicht anders definiert)
Rkt.	Reaktion
Rt	Raumtemperatur
s	Singulett
s. o.	siehe oben
^t Bu	^t Butyl-Rest
^t BuO	^t Butanolat
THF	Tetrahydrofuran
TIC	<i>total ion current</i>
TMA	Trimethylamin
TMS	Trimethylsilyl-Rest
u.a.	unter anderem
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Alle Einheiten mit Ausnahme Ångström (Å) wurden nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*, *re*, *si*, *rac*) wurden ihnen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist. Sofern die absoluten Konfigurationen der Verbindungen für die Diskussion nicht weiter von Bedeutung waren, so wurde auf deren Angabe zum Teil verzichtet.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. KENNTNISSTAND	3
2.1. Grundlagen der Quantenmechanischen Berechnungen.....	3
2.1.1. Die Quelle aller Information – Die Wellenfunktion	3
2.1.1.1. Coulomb-Korrelation – Elektronenkorrelation	4
2.1.1.2. Fermi-Korrelation – Austauschwechselwirkung.....	5
2.1.1.3. London-Dispersion.....	5
2.1.2. Die Born-Oppenheimer Näherung.....	6
2.1.3. Basissätze.....	8
2.1.4. Quantenmechanische Methoden	10
2.1.4.1. Die Hartree-Fock Methode.....	11
2.1.4.2. DFT – Dichtefunktionaltheorie	14
2.1.4.3. Behandlung von Dispersions-Wechselwirkungen	17
2.2. Bindungsanalysen.....	18
2.2.1. NBO – Natural Bond Orbitals	18
2.2.2. ELF – Electron Localization Function	19
2.2.3. QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules.....	20
2.3. Charge-Shift-Bindungen.....	25
3. ZIELSETZUNG	35
4. ERGEBNISSE	37
4.1. Untersuchungen zum Abbau von Silikon.....	37
4.1.1. Synthese der α -(Aminomethyl)silane	40
4.1.1.1. Syntheseroute A: Schlosser-Basen-Gemisch t BuOK/ n BuLi	40
4.1.1.2. Syntheseroute B: Lithiierung des Boran-geschützten <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin.....	41
4.1.1.3. Syntheseroute C: Sn–Li-Austausch.....	50
4.1.1.4. Fazit	52
4.1.2. Aktivierung der Si–C-Bindung von α -(Aminomethyl)silanen.....	53
4.1.2.1. Aktivierung der Si–C-Bindung durch Koordination.....	53
4.1.2.2. Bindungsanalysen vom Trimethylsilan bis zum Trimethoxysilan.....	69

INHALTSVERZEICHNIS

4.1.2.3.	Das Aktivierungsreagenz – ein metallfreies Silanolat.....	76
4.1.2.4.	Kristallisation und Untersuchungen von weiteren Silanolaten	81
4.1.3.	Spaltung der Si–C-Bindung.....	93
4.1.3.1.	Theoretische Untersuchungen zur Spaltung von Si–C-Bindungen	93
4.1.4.	Übertragung des carbanionischen Bausteins	127
4.1.4.1.	Stand der Wissenschaft.....	127
4.1.4.2.	Versuche zum stereochemischen Verlauf der Si–C-Bindungsspaltung	129
4.1.4.3.	Versuche zur Kristallisation von reaktiven Intermediaten.....	132
4.2.	Charakterisierung metallorganischer Verbindungen.....	139
4.2.1.	Untersuchungen zum lithiierten <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin	141
4.2.1.1.	Stand der Wissenschaft.....	141
4.2.1.2.	Fragestellung – Einfluss des Liganden auf die Konformation.....	144
4.2.1.3.	Diskussion der erzielten Ergebnisse.....	146
4.2.1.4.	Fazit – Einfluss des Liganden auf die Konformation.....	157
4.2.1.5.	asymmetrische Synthese einer enantiomerenangereicherten Verbindung.....	159
4.2.1.6.	Diskussion der erzielten Ergebnisse.....	159
4.2.1.7.	Fazit – Synthese der enantiomerenangereicherten Verbindung (<i>R</i>)-11	165
4.2.2.	Aminometallierung von Styrolderivaten mit einem gemischten K/Li-Amid	167
4.2.2.1.	Bisherige Vorarbeiten durch U. KROESEN.....	167
4.2.2.2.	Eigene Arbeiten zur Aminometallierung.....	171
4.2.2.3.	Fazit	178
4.2.3.	Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Reste.....	179
4.2.3.1.	Stand der Wissenschaft.....	179
4.2.3.2.	Zielsetzung der hier durchgeführten Untersuchungen.....	180
4.2.3.3.	Diskussion der Ergebnisse.....	184
4.2.3.4.	Fazit	206
4.2.4.	Aufklärung von Struktur und Reaktivität des Turbo-Grignard-Reagenz.....	211
4.2.4.1.	Stand der Wissenschaft.....	211
4.2.4.2.	Diskussion der erzielten Ergebnisse.....	215
4.2.4.3.	Fazit	228
5.	ZUSAMMENFASSUNG.....	231

5.1.	Untersuchung zum Abbau von Silikonen	231
5.2.	Charakterisierung metallorganischer Reagenzien	239
5.2.1.	Struktur und Reaktivität des α -(Aminomethyl)benzylolithiums (<i>rac</i>)-19.....	239
5.2.2.	Aminometallierung und Funktionalisierung von Styrolderivaten	240
5.2.3.	Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Systeme	241
5.2.4.	Aufklärung von Struktur und Reaktivität des Turbo-Grignard-Reagenz	244
6.	EXPERIMENTALTEIL.....	247
6.1.	Arbeits- und Messtechnik	247
6.1.1.	Allgemeine Arbeitsbedingungen	247
6.1.1.1.	Reaktionsbedingungen	247
6.1.1.2.	Lösungsmittel.....	247
6.1.1.3.	Reagenzien.....	247
6.1.1.4.	Kugelrohrdestillation.....	248
6.1.2.	Analytische Methoden und Messtechnik.....	248
6.1.2.1.	NMR-Spektroskopie	248
6.1.2.2.	Elementaranalysen	250
6.1.2.3.	Massenspektrometrie.....	250
6.1.2.4.	Einkristallröntgendiffraktometrie.....	250
6.1.3.	Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen.....	251
6.1.4.	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen.....	252
6.1.5.	Farblegende.....	253
6.2.	Synthesen	254
6.2.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen (<i>rac</i>)-11, (<i>rac</i>)-12, (<i>rac</i>)-13 und (<i>rac</i>)-14.....	254
6.2.1.1.	Synthese der Verbindungen (<i>rac</i>)-11, (<i>rac</i>)-12, (<i>rac</i>)-13 und (<i>rac</i>)-14 mittels der Schlosser Base ⁿ BuLi/ ^t BuOK.....	254
6.2.1.2.	Synthese der Verbindungen (<i>rac</i>)-11, (<i>rac</i>)-12, (<i>rac</i>)-13 und (<i>rac</i>)-14 über das mit Boran-funktionalisierte <i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin 23-BH ₃	256
6.2.1.3.	Synthese der Verbindungen (<i>rac</i>)-11, (<i>rac</i>)-12, (<i>rac</i>)-13 und (<i>rac</i>)-14 über einen Zinn-Lithium-Austausch	262
6.2.2.	Kristallisation der α -(Aminomethyl)silane (<i>rac</i>)-11, (<i>rac</i>)-11-Me, (<i>rac</i>)-11-BH ₃ , (<i>rac</i>)-11-AlMe ₃	268
6.2.3.	Intermediate der Si-C-Bindungsspaltung.....	271
6.2.3.1.	Übertragungsreaktionen des α -Aminomethylsilans (<i>rac</i>)-11 auf Benzaldehyd.....	274

INHALTSVERZEICHNIS

6.2.4.	Kristallisation des α -(Aminomethyl)benzylolithiums (<i>rac</i>)-19	276
6.2.5.	Aminometallierung von Styrolderivaten mit einem gemischten K/Li-Amid	278
6.2.6.	Untersuchungen zum Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Systeme	287
6.2.7.	Turbo-Grignard-Reagenzien nach Knochel.....	289
7.	LITERATURVERZEICHNIS	293
8.	ANHANG	305

1. Einleitung

Unsere sich stetig entwickelnde Gesellschaft besitzt eine immer weiterwachsende Nachfrage nach neuen sowie innovativeren Stoffen und Materialien. Beispiele hierfür sind zahlreich und in jedem Bereich unseres alltäglichen Lebens zu finden, angefangen bei neuen effektiveren Wirkstoffen bis hin zu neuartigen Kunststoffen. Dabei ist die Kompetenz des Chemikers mittlerweile im gesamten Lebenszyklus der synthetisch hergestellten Verbindungen gefordert. Es ergeben sich von der Entwicklung und Herstellung bis hin zum Abbau der Stoffe chemiespezifische Fragestellungen.



Abbildung 2.1.1: Lebenszyklus der synthetisch hergestellten Verbindungen.

Aus Sicht des Chemikers ist bei der Entwicklung und Herstellung neuartiger Verbindungen vor allem das Verständnis der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen von Bedeutung. Erst durch ausreichende Kenntnisse bezüglich der Reaktivität wird eine zielgerichtete Synthese der benötigten Verbindungen mit den jeweilig geforderten Eigenschaften möglich. Am Ende des Lebenszyklus steht der kontrollierte Abbau oder wenn möglich sogar ein Recycling. Hierfür ist es entscheidend die Stabilität der Endprodukte zu verstehen, da nur so ein kontrollierter Abbau der nicht mehr benötigten Verbindungen gewährleistet werden kann. Dementgegen steht die häufige Forderung nach möglichst langlebigen, hochstabilen Verbindungen. Diese divergente Anforderung nach Stabilität bei gleichzeitiger Labilität erfordert ein intelligentes Produktdesign über alle Stufen der Produktentwicklung hinweg.

Ein gutes Beispiel an welchem sich die hierbei auftretenden Problematiken verdeutlichen lassen, ist die Entwicklung, die Synthese und der Abbau von synthetischen Polymeren. Um diese herzustellen, werden zum Teil hochreaktive, sogenannte metallorganische Reagenzien eingesetzt. Die damit hergestellten, hochstabilen Polymere zersetzen sich bei einem unkontrollierten Abbau zu Mikroplastik und reichern sich in der Umwelt an. Somit sind in diesem Fall, sowohl Kenntnisse bezüglich der Reaktivität der eingesetzten metallorganischen Verbindungen nötig als auch Kenntnisse bezüglich der Stabilität der hergestellten Polymere wichtig. Diese metallorganischen Reagenzien sind Verbindungen aus einem Metall-Kation (M^+) und einem organischen Molekül-Anion (R_3C^-). Sie sind hochreaktiv und verbrennen sofort bei dem geringsten Kontakt mit Luft oder Wasser. Der Chemiker allerdings kann diese sehr hohe Reaktivität durch die Verwendung geeigneter

Techniken kontrollieren. So wird durch die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre aus Argon oder Stickstoff eine unkontrollierbare Verbrennung verhindert und die hohe Reaktivität der metallorganischen Verbindung nutzbar.

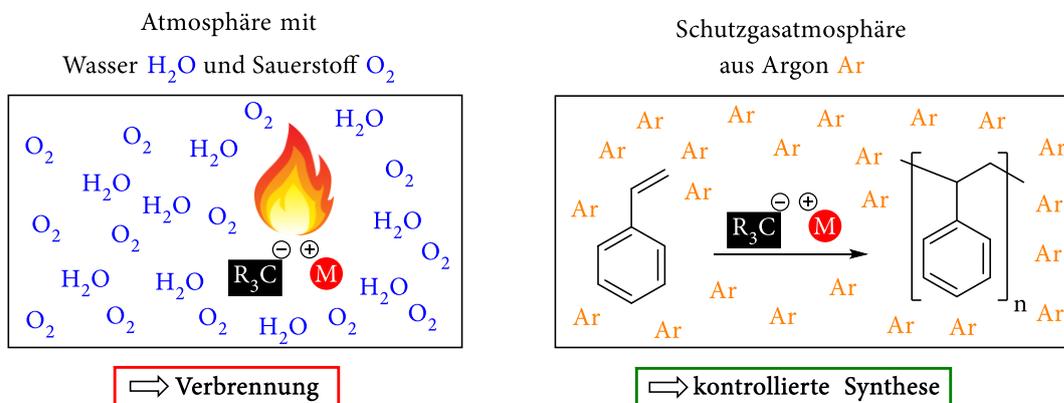


Abbildung 2.1.2: Kontrolle der Reaktivität durch den Einsatz einer Schutzgasatmosphäre; Polymerisationsreaktion von Styrol (1) zu Polystyrol (2).

Demgegenüber stehen Polymere mit ihrer außergewöhnlich hohen Stabilität. Beispielsweise weisen Silikonverbindungen eine ähnlich hohe Stabilität wie Sand auf, sind allerdings im Gegensatz zur ihrem natürlichen Analogon weich und formbar. Mit diesem synthetischen Material lassen sich dann Backformen produzieren, welche den hohen Temperaturen eines Backprozesses standhalten können. Die hohe Stabilität dieser Verbindungen wird hauptsächlich durch die darin vorkommenden sehr starken Si–O-Bindungen verursacht.

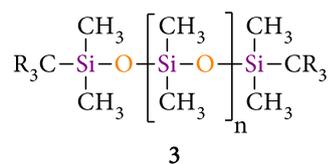


Abbildung 2.1.3: Chemische Struktur von Poly(dimethylsiloxan) (3).

Sowohl die hohe Reaktivität der metallorganischen Reagenzien als auch die Stabilität der Silikone wird maßgeblich durch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen bestimmt. Somit ist die Erforschung und damit die Verbesserung des Verständnisses dieser Wechselwirkung, auch als chemische Bindung bezeichnet, entscheidend für die Beeinflussung der Reaktivität oder der Initiierung von Abbauprozessen. Aus diesem Grund befasst sich diese Arbeit mit der Untersuchung der genaueren Zusammensetzung von chemischen Bindungen. Als Untersuchungsobjekte wurden im Rahmen dieser Arbeit hierfür die Bindungen zwischen Metall-Kationen und Molekül-Anionen ausgewählt als auch die in Silikonen auftretenden Silicium–Sauerstoff- sowie Silicium–Kohlenstoff-Bindungen.

2. Kenntnisstand

Die chemischen Fragestellungen, welche sich im Verlauf dieser Arbeit ergaben, wurden zum Teil mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen angegangen. Dabei geben quantenchemische Rechnungen dem Chemiker nicht nur Werkzeuge mit an die Hand auftretende Reaktivitäten zu verstehen, sondern darüber hinaus diese zu antizipieren und so neue Reagenzien und damit neue Reaktionspfade zu erschließen. Aus diesem Grund soll der vorliegende Kenntnisstand dem Zweck dienen dem Leser einen allgemeinen Einblick in die verwendeten quantenmechanischen Methoden zu geben. Allerdings soll hier kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden, da die Komplexität der zu Grunde liegenden Theorien und Methoden den Umfang des folgenden Kenntnisstandes bei weitem übersteigen würden. An diesem Punkt seien dem interessierten Leser für einen tieferen Einstieg die zur Recherche verwendeten, zitierten und im Folgenden aufgelisteten Bücher zu empfehlen:

- *Introduction to Computational Chemistry*, Frank Jensen.
- *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Attila Szabo und Neil S. Ostlund.
- *The Chemical Bond II – 100 Years and Getting Stronger*, D.M.P. Mingos.
- *Modern X-Ray Analysis on Single Crystal*, Jack Simons und Jeff Nichols.

2.1. Grundlagen der Quantenmechanischen Berechnungen

Auf der Grundlage von computergestützten, quantenchemischen Rechnungen können Informationen über wichtige molekulare Größen erhalten werden, wie beispielsweise Elektronendichten, Geometrien oder Reaktionsbarrieren. Zudem können diese theoretische Rechnungen verwendet werden, um experimentelle Messgrößen wie spektroskopische NMR-Verschiebungen oder IR-Absorptionsbanden zu reproduzieren

2.1.1. Die Quelle aller Information – Die Wellenfunktion

Die Grundlage der meisten quantenmechanischen Rechenmethoden bildet dabei die sogenannte Wellenfunktion:^[2]

$$(1) \quad \Psi(q_1, q_2, q_3) \equiv \Psi(\tau)$$

q_n : generalisierte Koordinaten

τ : räumlicher Zustand des Systems

Diese komplexwertige Funktion beschreibt den Zustand eines quantenmechanischen Systems zum Zeitpunkt t vollständig, das heißt sie enthält alle experimentell bestimmbaren Informationen des zu

untersuchenden Systems. Befindet sich das System in einem Eigenzustand, so bedeutet dies, dass durch Anwendung eines Operators auf die Wellenfunktion ein wohlbestimmte physikalische Messgröße des Systems aus der Wellenfunktion in Form einer Observablen (Messgröße) extrahiert werden kann.

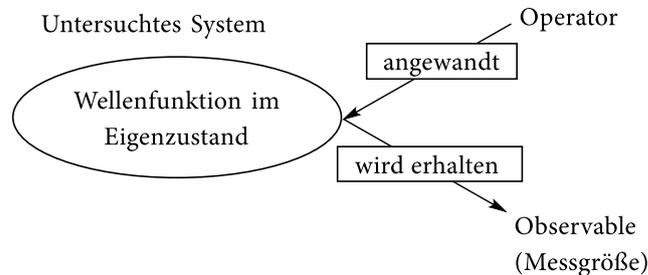


Abbildung 2.1.1: Erklärung des Eigenzustandes eines Systems.

Einer der wichtigsten Operatoren der Quantenmechanik ist hierbei der Hamilton Operator, welcher angewandt auf die Wellenfunktion die entsprechende Gesamtenergie des Systems liefert und sich in der Schrödinger-Gleichung wiederfindet.^[2]

$$(2) \quad \hat{H}\Psi(\tau) = E\Psi(\tau)$$

Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist nur für einige wenige Fälle analytisch möglich (Einelektronensysteme), jedoch nicht für komplexere, molekulare Mehrelektronensysteme. Diese bergen das Problem in sich, das viele Elektronen gleichzeitig miteinander interagieren und damit korreliert sind.^[3] Die so auftretenden, klassischen sowie quantenmechanischen Interdependenzen führen zu einem so gewaltigen Anstieg im Rechenaufwand, das Systeme mit mehr als einem Elektron nicht mehr analytisch gelöst werden können. Um diese Mehrteilchenproblematik besser verstehen zu können soll zunächst ein Einblick in die Elektronenkorrelation gegeben werden, hierzu zählen die Coulomb- und Fermi-Korrelation sowie die London-Dispersion.

2.1.1.1. Coulomb-Korrelation – Elektronenkorrelation

Die Coulomb-Korrelation, teilweise auch Elektronenkorrelation genannt, ist definiert als die klassische Wechselwirkung zwischen den Elektronen einer elektronischen Struktur eines quantenmechanischen Systems und gibt an inwieweit die Bewegung eines Elektrons von den Bewegungen aller anderen Elektronen abhängt. Sie beruht hauptsächlich auf der klassisch-mechanischen Coulomb-Abstoßung, die auf Grund der negativen Ladung der Elektronen auftritt und betrifft nur Elektronen gleichen Spins.^[2] Aus diesem Grund wird diese Form der Wechselwirkung auch Coulomb-Korrelation genannt. Eine Folge dieser klassischen Form der Elektronenkorrelation

ist das sogenannte Coulomb-Loch. An dieser Stelle geht die Wahrscheinlichkeit gegen Null, ein anderes Elektron mit gleichem Spin zu finden.^[3]

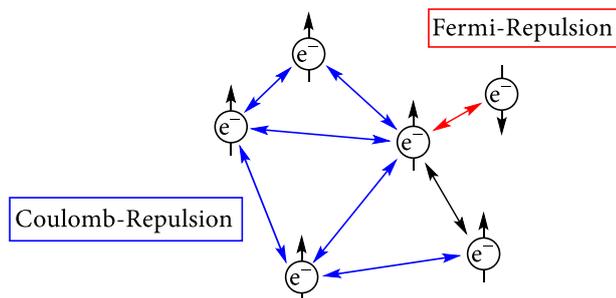


Abbildung 2.1.2: Skizzenhafte Darstellung der Coulomb- (blau) sowie der Fermi-Repulsion (rot).

2.1.1.2. Fermi-Korrelation – Austauschwechselwirkung

Bei der Austauschwechselwirkung handelt es sich nicht um eine im klassischen Sinne wirkende Kraft, sondern um einen quantenmechanischen Effekt, welcher auf Grundlage des Pauli-Prinzips auftritt. Dieses besagt, dass zwei Elektronen sich mindestens in einer Quantenzahl (n , l , m_l oder m_s) unterscheiden müssen. Diese Bedingung resultiert direkt aus der Antisymmetriebedingung, welche besagt, dass die Wellenfunktion sich bei einem Tausch von zwei Elektronen antisymmetrisch verhalten muss^[4]

$$(3) \quad \Psi(r_1, s_1; \dots; r_a, s_a; \dots; r_b, s_b; \dots; r_N, s_N) = -\Psi(r_1, s_1; \dots; r_b, s_b; \dots; r_a, s_a; \dots; r_N, s_N).$$

Diese Anforderung führt zu einer effektiven, nichtklassischen Abstoßung von Elektronen mit gleichem Spin. Die auftretende Wechselwirkung wird Fermi-Korrelation oder Austauschwechselwirkung genannt und das zum Coulomb-Loch korrespondierende Phänomen, Fermi-Loch.^[3] Da allerdings die Coulomb-Korrelation einen deutlich größeren Energiebeitrag besitzt, werden in den meisten Fällen parallele Spins bevorzugt, sodass die Elektronen zunächst unterschiedliche Ortsfunktionen besetzen (Hund'sche Regel).^[2]

2.1.1.3. London-Dispersion

Eine weitere Form der Elektronenkorrelation sind die sogenannten London-Dispersion Wechselwirkungen. Dabei werden diese laut Definition der IUPAC zur Gruppe der van der Waals Wechselwirkungen gezählt^[5], wobei sie eine längere Reichweite besitzen als die ebenfalls zu dieser Gruppe gehörenden Dipol-Dipol oder Dipol-induzierten Wechselwirkungen. Sie wurden erstmalig 1930 von F. LONDON beschrieben^[6] und entstehen durch eine quantenmechanische Mehrelektronenkorrelation, welche eine Fluktuation der Elektronendichte in Atomen sowie Molekülen auslöst. Durch diese kurzzeitige bi- oder multipolare Ladungsakkumulation bzw. -

verringerng bildet sich ein Dipol bzw. Multipol im Atom bzw. Molekül aus, welcher einen Dipol bzw. Multipol im gegenüberliegenden Atom oder Molekül induziert.^[7] Allgemein gilt die London-Dispersions Wechselwirkung neben der kovalenten und elektrostatischen Wechselwirkung als die schwächste dieser drei Kräfte. Zwar ist im Gegensatz zur kovalenten Bindung die attraktive Wechselwirkung der London-Dispersions Wechselwirkung um das 100-fache schwächer, dafür reicht die London-Dispersions Kraft allerdings doppelt so weit wie die kovalente Wechselwirkung ($R_{Ggw,Kov.}=1.5 \text{ \AA}$; $R_{Ggw,Disp.}=3 \text{ \AA}$). Auf Grund ihres durchgehend attraktiven sowie additiven Charakters und ihres ubiquitären Auftretens haben diese nicht nur auf das Verhalten von Molekülen in der Gasphase, in Lösung oder im Festkörper großen Einfluss, sondern beeinflussen ebenfalls maßgeblich die chemische Bindung und die Thermodynamik von Reaktionen.^[8,9] Dabei gilt ganz allgemein, dass umso größer die betreffenden Atome bzw. Molekül desto wichtiger werden London-Dispersions Wechselwirkungen.^[9] So befinden sich die London-Dispersions Kräfte zwischen zwei Molekülen bestehend aus jeweils ca. 100 Atomen der 2. Periode in der gleichen Größenordnung wie die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen.^[8]

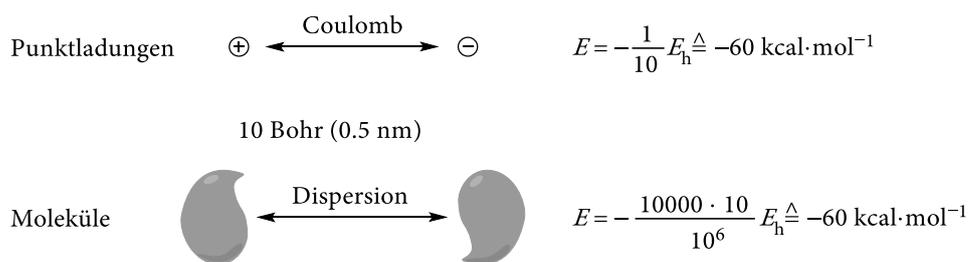


Abbildung 2.1.3 Vergleich der Größenordnung von Coulomb- und Dispersionswechselwirkungen.^[8]

Ein weiteres einprägsames Beispiel für die Stärke dieser Wechselwirkungen sind die „klebenden“ Füße von Geckos, welche allein auf Grund von London-Dispersion Wechselwirkungen ihre adhäsiven Eigenschaften erhalten.^[10]

Um Mehrelektronensystem trotzdem traktieren zu können, werden zunächst mehrere Näherungen angenommen. Dabei ist eine der fundamentalsten und den meisten quantenchemischen Berechnungsmethoden zu Grunde liegende Näherung die Born-Oppenheimer Näherung. Diese soll im Folgenden zunächst genauer beschrieben werden.

2.1.2. Die Born-Oppenheimer Näherung

Durch die von M. BORN und R. OPPENHEIMER im Jahre 1927 entwickelte Näherung^[11] wird die Wellenfunktion in eine elektronische und eine Atomkernwellenfunktion separiert. Hierdurch wird es möglich das Kerngerüst des Molekül einzufrieren, wodurch die auftretenden Kern-Kern Wechselwirkungen als konstant angenommen werden können. Dies ist zulässig, da sich die

schwereren Atomkerne deutlich langsamer bewegen und die Wellenfunktion der leichteren und schnelleren Elektronen auf eine Änderung der Geometrie der Atomkerne näherungsweise instantan reagiert und relaxiert.^[2] Durch diese Annahme ist es möglich die Bewegungsgleichung der schnellen, leichten Elektronen ohne eine Berücksichtigung der Bewegung der langsamen, schweren Atomkerne zu lösen. So lässt sich der Gesamt-Hamiltonian^[2]

$$(4) \quad \hat{H}_{ges} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}$$

\hat{T}_e : Operator für die kinetische Energie der Elektronen

\hat{T}_N : Operator für die kinetische Energie der Atomkerne

\hat{V}_{ee} : Operator für die potentielle Energie zwischen den Elektronen

\hat{V}_{NN} : Operator für die potentielle Energie zwischen den Atomkernen

\hat{V}_{eN} : Operator für die potentielle Energie zwischen Atomkernen und Elektronen

in einen für die Bewegung der Elektronen e

$$(5) \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}$$

und einen für die Bewegung der Kerne N aufteilen

$$(6) \quad \hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}.$$

Wobei der Operator \hat{T} der kinetischen Energie und der Operator \hat{V} der potentiellen Energie zugeordnet ist:^[2]

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$\hat{V} = V(r)$$

Somit ergibt sich für jede Kernkonfiguration eine neue elektronische Wellenfunktion mit entsprechenden Energieeigenwerten, welche auf der sogenannten Potentialhyperfläche abgebildet werden.^[2]

Neben der Born-Oppenheimer Näherung bedarf es weiterer Näherungen, um die bei der Behandlung von Mehrelektronensystemen auftretende Problematik zu lösen. So wird in weiteren Näherungen zunächst angenommen, dass die Bewegung eines Elektrons unabhängig von der Bewegung aller anderen Elektronen ist sowie relativistische Effekte nicht existieren.^[3] Auf Grundlage dieser

Näherungen können im Anschluss entweder nur einzelne Elektron-Elektron Korrelationen betrachtet oder die Korrelation aller Elektronen miteinander gemittelt werden, wobei nur letztere Anwendung findet.^[3] Quantenmechanische Methoden, welche den Ansatz der gemittelten Elektronenkorrelation beinhalten, sind die Hartree-Fock Methode oder die Dichtefunktionaltheorie, die im Folgenden vorgestellt werden sollen.

2.1.3. Basissätze

Die Hartree-Fock und die DFT-Methoden führen ihre Berechnungen auf der Grundlage von elektronischen Wellenfunktionen durch, für diese Berechnungen sind Basisfunktionen so genannte Basissätze nötig. Dabei wird mit Hilfe des *linear combination of atom orbitals to molecular orbitals*-Ansatzes (LCAO-MO) sich einer exakten Wellenfunktion angenähert. Bei diesem mathematischen Verfahren wird durch Linearkombination und der gleichzeitigen Variation von Koeffizienten von atomzentrierten Basisfunktionen ein Molekülorbital approximiert. Dabei ist ein Orbital eine 1-Elektronen-Wellenfunktion. Als Basisfunktionen können hierzu sowohl die sogenannten *Slater Type Orbitals* (STOs) als auch die gaußförmigen *Gaussian Type Orbitals* (GTOs) verwendet werden. Allerdings beschreiben die GTOs das Verhalten von Molekülorbitalen nicht korrekt. Zum einen wird der kernnahe Anteil durch den Verlauf der GTO Funktion nicht korrekt dargestellt (Steigung = 0) und zum anderen fällt die GTO Funktion zu schnell ab (s. Abbildung 2.1.4). Im Gegensatz hierzu bringen die STOs diese Eigenschaften zwar mit sich, jedoch geht die exaktere Berechnung durch die STOs zu Lasten der Rechenzeit. Aus diesem Grund wird durch eine Linearkombination mehrerer primitiver GTOs der Verlauf eines STOs approximiert, wodurch sogenannte *contracted Gaussian Type Orbitals* (cGTOs) erhalten werden.^[3,4]

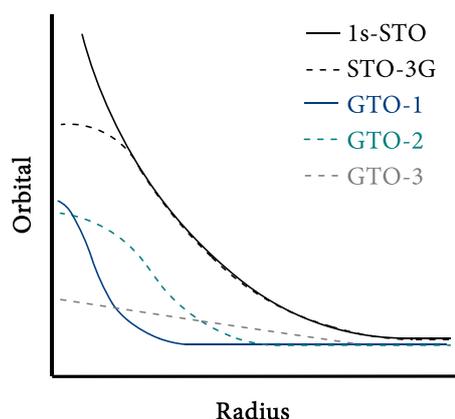


Abbildung 2.1.4: Vergleich eines 1s-STOs mit dem STO-3G (Linearkombination der drei GTOs 1,2 und 3).^[3]

Ein Molekülorbital wird dann letztlich durch die folgende Funktion beschrieben.^[4]

$$(7) \quad \psi = \sum_m c_m \varphi_{m,GTO} = \sum_m \sum_M c_{m,M} f(r) \exp(-\zeta (r - R_M)^2)$$

Dabei werden die GTOs auf die Atomkoordinaten R_M zentriert, während die Funktion $f(r)$ dem GTO Knoten eine Winkelabhängigkeit verleiht und der Parameter ζ die Steilheit der Gaussfunktion kontrolliert.

Für die Art, wie die verschiedenen GTOs miteinander linearkombiniert werden, gibt es verschiedene Ansätze. Der in der Literatur am häufigsten verwendete Ansatz sind die von Pople eingeführten Basisätze mit der allgemeinen Form:^[4,12]

$$(8) \quad k - nlmG(v,w)$$

Hierbei steht k für die Anzahl der GTOs, welche die Kernorbitale beschreiben. Diese werden wie zuvor beschrieben durch Linearkombination zu einem cGTO zusammengefasst, welches dann bei der Berechnung der Molekülwellenfunktion in nur einem Parameter variiert wird. Dies ist deshalb sinnvoll, da die kernnahen Elektronen zwar einen großen Anteil an der Gesamtenergie des Systems ausmachen, allerdings nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften eines Moleküls haben. Eine Berechnung der kernnahen Elektronen würde also nur zu einer unnötigen Verlängerung der Rechenzeit führen, kann allerdings beispielsweise im Fall der Berechnung von NMR-Verschiebungen sehr wichtig sein.^[2] Die Werte nlm geben zum einen an wie viele GTOs für die Beschreibung der Valenzorbitale verwendet werden und zum anderen in wie viele GTOs die Valenzorbitale aufgeteilt werden. Zwei Werte (nl) stehen dabei für *split valence* und drei Werte (nlm) für *triple split valence*. Das bedeutet, dass der Basissatz zur Berechnung der Valenzorbitale verdoppelt bzw. verdreifacht wird. Dadurch wird eine bessere Polarisierung der Valenzelektronen ermöglicht und somit eine bessere Beschreibung der Bindungssituationen erreicht. So werden beispielsweise beim *split valence* Ansatz die Valenzschale in innere und äußere aufgeteilt. Durch Einfügen von einem „+“ vor dem G , werden diffuse s - und p -Funktionen den Nicht-Wasserstoffatomen hinzugefügt, durch Einfügen eines weiteren „+“ wird auch den Wasserstoffatomen eine diffuse s -Funktion hinzugefügt.^[13] Zusätzlich kann das Einfügen weiterer Polarisationsfunktionen durch die Substitution der Variablen (v, w) angezeigt werden. Diese Notation bedeutet beispielsweise bei dem Basissatz 6-311++G(df,pd), dass die Basisfunktion der Kernorbitale aus einer Linearkombination von sechs GTOs zu einem cGTO, die Basis Valenzorbitale aus einer Linearkombination von drei GTOs zu einem cGTO und die äußeren Valenzorbitale aus zwei separaten GTOs bestehen. Außerdem erhalten alle nicht Wasserstoffatome zusätzliche s -, p -, d - und f -ähnliche Polarisationsfunktionen und alle wasserstoffähnliche Atome s -, p - und d -ähnliche Polarisationsfunktionen.^[4] Neben den von Pople entwickelten Basisätzen existiert noch eine Vielzahl von Basisätzen, die jeweils für die verwendete Methode optimiert sind. So sind beispielsweise die Basisätze der Ahlrich Familie (def2)^[14] für DFT-Methoden optimiert und dabei wie folgt definiert:

- def2-SV(P) : *split valence* mit Polarisationsfunktionen für nicht Wasserstoffatome
- def2-SVP : *split valence* mit Polarisationsfunktionen
- def2-SVPD : *split valence* mit Polarisations- sowie einer diffusen Funktion
- def2-TZVP : *triple-zeta valence* mit Polarisationsfunktionen
- def2-TZVPD : *triple-zeta valence* mit Polarisations- sowie einer diffusen Funktion
- def2-TZVPP : *triple-zeta valence* mit zwei Sätzen an Polarisationsfunktionen
- def2-TZVPPD: *triple-zeta valence* mit zwei Sätzen an Polarisationsfunktionen sowie einer diffusen Funktion
- def2-QZVP : *quadruple-zeta valence* mit Polarisationsfunktionen
- def2-QZVPD : *quadruple-zeta valence* mit Polarisations- sowie einer diffusen Funktion
- def2-QZVPP : *quadruple-zeta valence* mit zwei Sätzen an Polarisationsfunktionen
- def2-QZVPPD: *quadruple-zeta valence* mit zwei Sätzen an Polarisationsfunktionen sowie einer diffusen Funktion

Weiterhin existieren für die Verwendung von *post*-Hartree-Fock Methoden die von Dunning entwickelten korrelationskonsistenten Basissätze (cc)^[15].

2.1.4. Quantenmechanische Methoden

Grundsätzlich existieren eine Vielzahl von Methoden, die sich prinzipiell in *ab-initio* und *semi-empirische* Methoden kategorisieren lassen. Bei *ab-initio* Methoden wird die Schrödinger Gleichung von Anfang an nur auf der Grundlage von Naturkonstanten gelöst, wohingegen *semi-empirische* Methoden empirische Parametern verwenden, um so bei gleichzeitig exakteren Ergebnissen den Rechenaufwand zu minimieren. Die Hartree-Fock Methode wird zu den *ab-initio* Methoden gezählt und ist dabei gleichzeitig der Ausgangspunkt für exaktere, so genannte *post*-Hartree-Fock Methoden. Darüber hinaus wird sie zudem als Ergänzung für die Dichtefunktionaltheorie und für andere *semi-empirische* Methoden verwendet. Dabei zählt die reine Dichtefunktionaltheorie (DFT) zunächst zu den *ab-initio* Methoden findet allerdings selten Anwendung, sodass häufig Näherungen in Form von Parametrisierungen vorgenommen werden, die die meisten DFT-Methoden somit zu *semi-empirischen* Methoden machen.^[16] Wie der Name bereits andeutet, wird bei der DFT-Methode mit Hilfe der Elektronendichte eine Lösung der Schrödinger-Gleichung approximiert.^[3] Sowohl die Hartree-Fock basierten Methoden als auch die DFT-Methoden lassen sich weiterhin unter molekularorbitalbasierten Theorien zusammenfassen, bei welchen die verwendeten Orbitale über das gesamte Moleküle verteilt vorliegen. Ein anderer Ansatz, um die elektronische Struktur von Molekülen zu beschreiben, ist die Valence Bond Theorie, welche chemische Bindungen durch die Kombination von einfach besetzten Atom Orbitalen beschreibt.

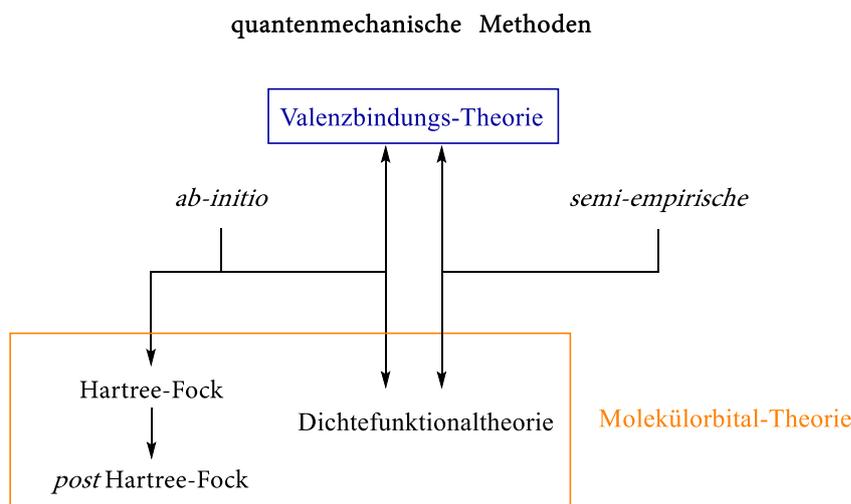


Abbildung 2.1.5: Übersicht über die quantenmechanischen Methoden.

Im Folgenden soll allerdings nur auf die Hartree-Fock Methode und Dichtefunktionaltheorie eingegangen werden, da die Valenzbindungs-Theorie im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt wurde.

2.1.4.1. Die Hartree-Fock Methode

Die Grundlagen der Hartree-Fock Methode wurden ein Jahr nach der Veröffentlichung der Schrödinger Gleichung^[17] von D. R. HARTREE im Jahre 1927 mit der Vorstellung des *self-consistent-field* gelegt.^[18] Diese Methode wurde schließlich durch Arbeiten von J. C. SLATER^[19], J. A. GAUNT^[20] und V. A. FOCK^[21] um das Variationsprinzip und die quantenmechanische Anforderung der Antisymmetrie ergänzt. Diese Verbesserungsvorschläge veranlassten HARTREE schließlich 1935 dazu seine anfängliche *self-consistent-field* Methode zu der heute existierenden Hartree-Fock Methode umzuformulieren.^[22]

Bevor allerdings der theoretische Aufbau der Hartree-Fock Methode erläutert wird, soll zunächst genauer auf die bei dieser Methode verwendete und zu Grund liegende Wellenfunktion eingegangen werden. So muss die verwendete Wellenfunktion zunächst gewisse Rahmenbedingungen erfüllen, die der Tatsache geschuldet sind, dass Elektronen zum einen aus quantenphysikalischer Sicht nicht unterscheidbar sind und zum anderen diese zu den Elementarteilchen der Fermionen gehören.^[3] Letzteres führt zu der Anforderung, dass die Elektronen beschreibende Wellenfunktion sich bei einem Tausch von zwei Elektronen antisymmetrisch verhalten muss:^[4]

$$(3) \quad \Psi(r_1, s_1; \dots; r_a, s_a; \dots; r_b, s_b; \dots; r_N, s_N) = -\Psi(r_1, s_1; \dots; r_b, s_b; \dots; r_a, s_a; \dots; r_N, s_N).$$

Der einfachste Weg diese Bedingung zu erfüllen und eine solche antisymmetrische Wellenfunktion zu erhalten, ist die Bildung einer sogenannten Slater-Determinanten.^[4,23]

$$(9) \quad \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}$$

Diese setzt sich aus mehreren Eielektronenwellenfunktionen zusammen, welche als Spinorbitale χ_i bezeichnet werden.

$$(10) \quad \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N)\rangle$$

Diese wiederum besteht aus einem räumlichen Orbital $\psi_i(r_N)$ und einer Spinfunktion [$\alpha(\omega)$ oder $\beta(\omega)$], die jeweils definiert in welchem Spinzustand sich das entsprechende Elektron befindet (*up* oder *down*).^[4]

$$(11) \quad \chi_i(x_N) = \begin{cases} \psi_i(r_N)\alpha(\omega) \\ \text{oder} \\ \psi_i(r_N)\beta(\omega) \end{cases}$$

Eine direkte und bekannte Folge der Slater-Determinante ist das Pauli-Ausschluss Prinzip, da durch eine gleichzeitige Besetzung eines Spinorbitals mit zwei Elektronen die Anwendung der Slater-Determinanten zu einer Auslöschung der entsprechenden Wellenfunktion führt. Allerdings folgt hieraus zugleich, dass durch die Slater-Determinante nur die Elektron-Elektronen-Korrelation von Elektronen mit gleichem Spin berücksichtigt wird, nicht aber für Elektronen mit entgegengesetztem Spin.^[4] Somit wird von der Hartree-Fock Methode nur die Fermi-Korrelation nicht aber die Coulomb-Korrelation beachtet.

Nichtsdestotrotz liefert die Slater-Determinante eine gute Grundlage für die Behandlung der Mehrteilchenproblematik, die bei der Lösung der Schrödinger Gleichung auftritt. So lässt sich mit der zuvor beschriebenen Slater-Determinante durch Variation der verwendeten Spinorbitale eine Energieminimierung durchführen (Variationsprinzip). Dabei wird bei der Hartree-Fock Methode die Energie des Gesamtsystems nicht über einen Mehrteilchen-Hamilton-Operator berechnet, sondern über eine Summe an effektiven Einteilchen-Fock-Operatoren.^[2]

$$(12) \quad \hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{f}(r_k) = \sum_{k=1}^N \hat{f}(k)$$

Ein einzelner Fock-Operator hat dabei die folgende Form:^[4]

$$(13) \quad \hat{f}(i) = -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2} \right) - \sum_{A=1}^N \frac{eZ_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + v^{HF}(i)$$

Der erste Teil des Terms beschreibt die kinetische Energie des Elektrons i , der zweite Teil stellt die Wechselwirkung dieses Elektrons mit allen Kernen A dar und der dritte Teil ist das sogenannte Hartree-Fock-Potential, welches die Wechselwirkung des Elektrons i mit allen anderen Elektronen in einem *mean-field* versucht zu approximieren.^[4]

Da das Hartree-Fock Potential direkt von den Besetzungszuständen der zu einzusetzenden Wellenfunktion abhängt, diese aber zu Beginn unbekannt sind, müssen die entsprechenden Koeffizienten der Dichtematrix zunächst geschätzt werden (Besetzungszustände). Aus dieser ersten Schätzung wird dann ein erstes sogenanntes gemittelt Potential berechnet, welches auf jedes Elektron des Systems wirkt. Mit diesem Potential wird dann die modifizierte Schrödinger-Gleichung für ein neues Set aus Spinorbitalen gelöst.^[3]

$$(14) \quad \hat{H}^{HF} \chi(x_N) = \sum_i \hat{f}(i) \chi(x_N) = \sum_i \varepsilon_i \chi(x_N) = E^{HF} \chi(x_N)$$

Aus den neu bestimmten Spinorbitalen wird dann wiederum ein neues *mean field* erzeugt. Dieser Prozess wird solange iteriert, bis sich die Gesamtenergie des Systems nicht mehr ändert und ein *self-consistent-field* (SCF) entsteht.^[3]

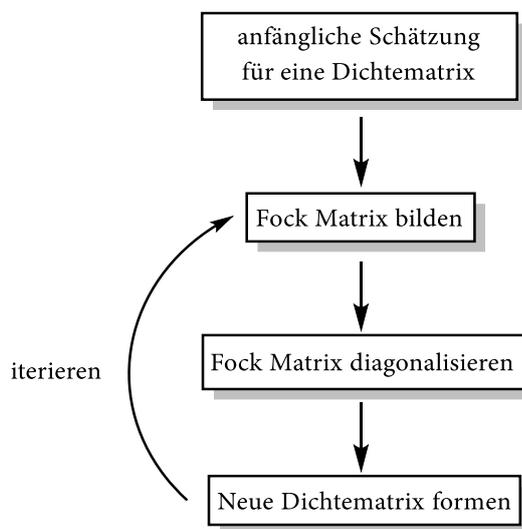


Abbildung 2.1.6: Veranschaulichung der SCF-Methode.^[3]

Zuletzt soll kurz auf die Grenzen der Hartree-Fock Methode eingegangen werden, die sich wie folgt äußern:

- So kann zwar durch eine Vergrößerung des Basissatzes eine Erniedrigung der Energie bis zu einem gewissen Limit, dem Hartree-Fock-Limit, erreicht werden. Allerdings kann das Hartree-Fock-Limit nur durch einen vollständigen und damit sehr großen Basissatz erreicht werden und liegt immer oberhalb der wahren Grundzustandsenergie des Systems.

- Generell behandelt die Hartree-Fock Methode nur Elektron-Elektron Wechselwirkungen und berücksichtigt keinerlei Wechselwirkungen zwischen mehreren Elektronen. Die Verwendung eines gemittelten Potentials nähert sich zwar dieser, allerdings werden hierdurch nur ~99% der Gesamtenergie des berechneten Systems wiederhergestellt, wobei aber die für chemische Reaktionen wichtigen, restlichen 1% nicht.^[3]
- Ausgehend von der nicht-Behandlung von Elektronen-Elektronen Korrelationen erfolgt ebenfalls keinerlei Berücksichtigung von London-Dispersions Wechselwirkungen.^[24]

Dieser Problematik widmen sich die sogenannten *post-Hartree-Fock* Methoden, welche beispielsweise durch die Einführung weiterer Slater-Determinanten und eine Linear-Kombination dieser eine Berücksichtigung der Coulomb-Korrelation ermöglichen (*Configuration Interaction*, CI).^[3] Weitere zu nennende Methoden, die die Problematik der Elektronenkorrelation angehen, wären die von C. MØLLER und M. S. PLESSET entwickelten und auf der Störungstheorie beruhenden MPX Methoden^[25] sowie die von F. COESTER und H. G. KÜMMEL entwickelten und die mittlerweile weit verbreitete *coupled-cluster* Methode^[26]. Eine andere Möglichkeit die Coulomb-Korrelation mit einzubeziehen, geht über die Einbindung von Parametern sowie weiteren Näherungen, die letztlich die Untergruppe der semi-empirischen Methoden bilden.

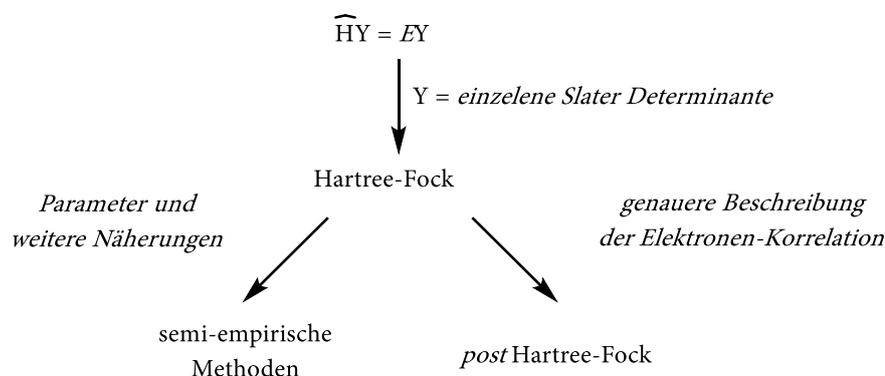


Abbildung 2.1.7: Die Hartree-Fock Methode als Ausgangspunkt für semi-empirische Methoden (l.) oder für eine exaktere (r.) Lösung der Schrödinger Gleichung.^[3]

2.1.4.2. DFT – Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zur Hartree-Fock Methode und den *post-Hartree-Fock* Methoden wird bei der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nicht versucht über eine Approximation der vollständigen Wellenfunktion die Grundzustandsenergie des zu untersuchenden Systems zu erhalten, sondern mit Hilfe von ortsabhängigen Elektronendichten und Überlappungsintegralen. Der Vorteil dieser Methode ist der deutlich geringere Rechenaufwand, da die Berechnung einer komplexen Mehrelektronen-Wellenfunktion entfällt.^[3] Dabei wurden die Grundlagen für diesen Ansatz bereits 1927 von L. THOMAS^[27] und E. FERMI^[28] entwickelt, wobei das nach ihnen benannte Thomas-Fermi

Model als Grundlage der Energieberechnung ein uniformes Elektronengas annimmt und keine Orbitale. Dieser Ansatz bringt den Vorteil, dass die kompliziert zu beschreibende und lösende N -Elektronenwellenfunktion $\Psi(1,2,\dots,N)$ mit ihren $4N$ Freiheitsgraden durch die deutlich einfachere Elektronen(spin)dichte $\rho(\mathbf{r}_{x,y,z},s)$ mit ihren 4 Freiheitsgraden ersetzt wird.^[3] Auf diese Weise sind selbst sehr große Systeme mit wenig Rechenaufwand traktierbar, wobei die Annahme eines homogenen Elektronengases gut für metallische bzw. periodische Systeme funktioniert, aber sehr schlecht für Atome oder Moleküle, da letztere innerhalb des Thomas-Fermi Modells nicht existieren und so bspw. Bindungen überhaupt nicht auftreten.^[3] So zeigte sich, dass mit diesem Modell eine direkte Berechnung der Energie allein über die Elektronendichte zu großen Fehlern bei der Berechnung der kinetischen Energie führte und diese zu ungefähr 10% unterschätzt wird.^[3,29] Nichtsdestotrotz wurde dieses Modell nicht verworfen und schließlich 1964 von P. HOHENBERG und W. KOHN mit ihren beiden Theoremen auf ein solides theoretisches Fundament gestellt.^[30,31] Diese sind wie folgt definiert:

Theorem 1: Zu einer gegebenen Grundzustandselektronendichte $\rho(r)$ existiert genau ein Potential $V(r)$ bzw. eine Grundzustandswellenfunktion und über den Hamiltonian damit genau eine Grundzustandsenergie E_0 .^[3,29,32]

Theorem 2: Die exakte Grundzustandsenergie lässt sich durch ein Funktional der Elektronendichte nach dem Variationsprinzip berechnen bzw. annähern und die erhaltene Energie ist entweder oberhalb oder gleich der Grundzustandsenergie^[3,29,32]

$$(15) \quad E[\rho] \geq E_0^{\text{exact}}.$$

Die so entwickelte Theorie wurde anschließend von W. KOHN und L. J. SHAM weiter verbessert, indem sie die im uniformen Elektronengas nicht existenten Orbitale wieder einführten. Der durch die Wiedereinführung der Mehrteilchenproblematik gestiegene Rechenaufwand kann durch die gleichzeitige Einführung eines Pseudopartikel Modells begrenzt werden. Innerhalb dieses Pseudopartikel Modells bewegen sich nicht miteinander wechselwirkende Elektronen innerhalb eines äußeren, effektiven, aber fiktiven Potentials $v_{\text{KS}}(r)$ (s. Abbildung 2.1.8), wobei die Elektronendichte und die damit verbundene Energie des Pseudopartikel Modells identisch zum Mehrteilchensystem sind. Der große Vorteil des Kohn-Sham Modells gegenüber dem eines orbitalfreien Elektronengases ist hierbei der geringere Fehler bei der Berechnung der kinetischen Energie.^[29]

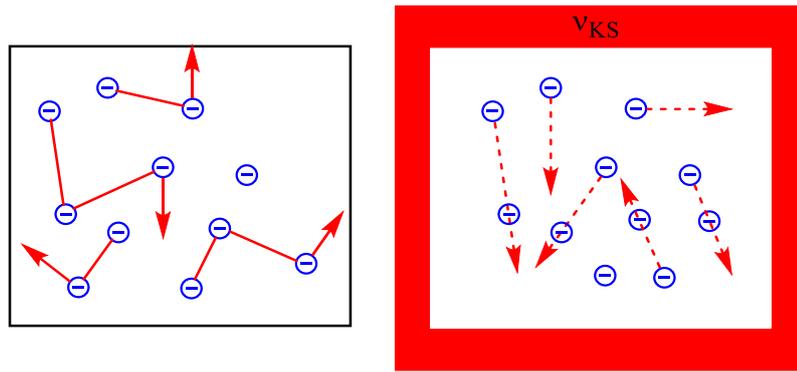


Abbildung 2.1.8: Wechselwirkendes Mehrteilchenmodell (l.) und wechselwirkungsfreies Kohn-Sham Pseudopartikel Modell in einem äußeren effektiven Potential $v_{KS}(r)$ (r.).^[29]

Das so erzeugte lokale Kohn-Sham Potential $v_{KS}(r)$ wird beschrieben durch:^[29]

$$(16) \quad v_{KS}(r,s) = v_{ext}(r,s) + v_{Coul}(r,s) + v_{xc}(r,s)$$

wobei $v_{ext}(r,s)$ das externe Potential, welches im Allgemeinen die Kernanziehung beschreibt, $v_{Coul}(r,s)$ das Coulomb-Potential und $v_{xc}(r,s)$ das Austausch-Korrelations-Funktional ist.^[29] Die wechselwirkungsfreien Elektronen werden dann durch eine Slater-Determinante bestehend aus Eielektronenwellenfunktionen beschrieben.^[32]

$$(17) \quad \hat{h}_S \phi_i(r,s) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right) \phi_i(r,s) = \epsilon_i \phi_i(r,s)$$

$$(18) \quad \rho_S(r) = \sum_i n_i |\phi_i(r)|^2 = \rho^{exact}(r)$$

Diese Orbitale, sogenannte Kohn-Sham Orbitale, unterscheiden sich von den Hartree-Fock Orbitalen, dahingehend, dass erstere eine möglichst exakte Beschreibung der Elektronendichte liefern und letztere eine möglichst niedrigere Energie, wobei sich beim Kohn-Scham Modell die Gesamtenergie dieses Systems wie folgt zusammensetzt:^[32]

$$(19) \quad E[\rho] = v_{ext}[\rho] + T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] = E^{KS} + E_c$$

Dabei steht T_S für die kinetische Energie, $J[\rho]$ für die Coulomb-Energie und $E_{xc}[\rho]$ die Austausch-Korrelations Energie. Auf Grund des wechselwirkungsfreien Ansatzes besteht ein geringer, aber dennoch entscheidender Unterschied zwischen der exakten kinetischen Energie und der berechneten. Diese Energiedifferenz wird in das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ implementiert und dadurch absorbiert.^[29] Damit ist $E_{xc}[\rho]$ im Gegensatz zur Hartree-Fock Methode ein Funktional der Elektronendichte, welches die Differenz zwischen exakter Energie und den bekannten Größen aus den zuvor angestellten Kohn-Sham Berechnungen darstellt.^[30]

Das Problem ist allerdings, dass es kein exaktes Funktional für die Austausch-Korrelations Energie gibt, mit der Ausnahme des freien Elektronengases.^[32] Das entsprechende Funktional hierfür beruht nur auf der Elektronendichte an einer bestimmten Stelle (*local density approximation*, LDA).^[32]

$$(20) \quad E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3 r$$

Eine Erweiterung dieser Methode ist die *local spin-density approximation* (LSDA), die darüber hinaus auch den Elektronenspin mit einbezieht.^[32]

$$(21) \quad E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) d^3 r$$

Bei beiden Methoden wird die Austausch-Energie mit zwei Funktionalen berechnet, wobei eines die Coulomb-Korrelation und das andere die Fermi-Korrelation beschreibt. Ersteres wird mit Hilfe von Quanten Monte-Carlo Simulationen erstellt und zweiteres bestimmt die Austausch-Energie direkt aus dem homogenen Elektronengas.^[3,29]

$$(22) \quad E_{xc} = E_x + E_c$$

Sowohl der LDA- als auch der LSDA-Ansatz beruhen auf der Annahme, dass die Elektronendichte überall gleich ist. Auf Grund dieser Annahme tendiert die LDA-Methode dazu die Austauschenergie zu unter- und die Korrelationsenergie zu überschätzen. Ein Problem welches durch den GGA – *generalized gradient approximation* – Ansatz umgangen werden soll, indem die Darstellung der nicht homogenen Elektronendichte durch einen radiusabhängigen Gradienten verbessert wird:^[3]

$$(23) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)) d^3 r$$

Eine weitergehende Verbesserung stellt die sogenannte *meta-GGA* Methode dar, welche neben der Elektronendichte $\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)$ und der ersten Ableitung $\nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)$ dieser zusätzlich noch die zweite Ableitung $\nabla^2 \rho_\alpha(r), \nabla^2 \rho_\beta(r)$, mit in die Berechnung der Austausch-Korrelations Energie einbezieht (TPSS Funktional^[33]). Wird dieser Ansatz durch die Einbeziehung der exakten Austausch-Energie beispielsweise aus Hartree-Fock Berechnungen oder experimentellen Messdaten wie Bildungsenthalpien verbessert, so heißen diese Methoden *hyper-* oder *hybrid-GGA* (B3LYP^[34,35], Minnesota Funktionale^[1]).^[3,29]

2.1.4.3. Behandlung von Dispersions-Wechselwirkungen

Da sowohl bei den Hartree-Fock basierten Methoden, ausgenommen die *coupled-cluster* Methode^[36], als auch bei den DFT-basierten Funktionalen Dispersions-Wechselwirkungen zunächst nicht

berücksichtigt werden, müssen diese durch Korrekturen eingeführt werden. Dabei kann die Dispersion sowohl implizit im Funktional enthalten sein (Minnesota Funktionale^[1]) oder explizit behandelt werden durch eine nachgelagerte Einbeziehung von Dispersionskorrekturen. Die bekanntesten Dispersionskorrekturen sind hierbei die von Grimme entwickelten Korrekturen GD3^[37] bzw. GD3BJ^[38]. Es ist allerdings zu beachten, dass nur im Fall einer impliziten Behandlung der Dispersion diese auch Einfluss auf die Elektronendichte nimmt. Im Fall der expliziten Dispersionsbehandlung wirkt sich diese nur auf die Geometrie des berechneten Moleküls aus, nicht aber auf die berechnete Elektronendichte.^[39]

2.2. Bindungsanalysen

Aus den Berechnungen mit den zuvor vorgestellten Methoden lassen sich Informationen über die untersuchten Moleküle extrahieren. Die so berechnete Wellenfunktion erlaubt mit Hilfe verschiedener Bindungsanalyse Methodiken einen näheren Einblick in die elektronische Struktur der untersuchten Moleküle. Die hierdurch gewonnenen Erkenntnisse können zum tieferen Verständnis der elektronischen Bindungssituation beitragen und dadurch auftretende experimentelle Reaktivitäten erklären. Im folgenden Abschnitt soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Bindungsanalysen und der ihnen zu Grunde liegenden Theorien eingegangen werden.

2.2.1. NBO – Natural Bond Orbitals

Die Grundlagen für das Konzept der *natural orbitals* wurde 1955 von P.-O. LÖWDIN gelegt^[40] und von F. WEINHOLD maßgeblich zum Konzept der *natural bond orbitals* weiterentwickelt.^[41,42] Dabei sind die von LÖWDIN eingeführten *natural orbitals* die Eigenfunktionen der diagonalisierten Dichtematrix und die erhaltenen Eigenwerte dieser Matrix ihre dazugehörigen Besetzungszahlen.^[3] Allerdings kommt es bei den von LÖWDIN erdachten *natural orbitals* durch die angepasste Symmetrie zum Teil zu starken Delokalisierungseffekten, die keine physikalische Relevanz besitzen und die chemische Aussagekraft der Methode schmälern. Dieses Problem konnte WEINHOLD lösen, indem er ein Lokalisierungskriterium einführte, welches die berechneten *natural orbitals* nach ihrer maximalen Besetzung auf 1-Zentren, 2-Zentren bzw. 3-Zentren Regionen beschränkt.^[41] Weniger mathematisch gesprochen werden durch die von LÖWDIN und WEINHOLD entwickelten mathematischen Operationen Einelektronenwellenfunktionen aus der Gesamtelektronenwellenfunktion geschnitten. Auf diese Weise können Kernorbitale (*natural atom orbitals*, NAO), freie Elektronenpaare, 2- sowie 3-Zentren-Bindungen (*natural bond orbitals*, NBO) und die antibindenden Rydberg Orbitale identifiziert werden.^[43] Dadurch kann nicht nur die vorhandene Elektronendichte zu 99% beschrieben werden, sondern die gefundenen Elektronenpaare spiegeln die Lewisstruktur des untersuchten Moleküls wider.^[41] Zusätzlich können die auf diese Weisen erhaltenen,

orthonormalisierten Orbitale dazu verwendet werden, um mit Hilfe einer *natural population analysis* (NPA) Partialladungen der Molekülfragmente im Molekül zu berechnen.^[44] Hierzu werden die aus Dichtematrix entnommen Besetzungszahlen der NAOs mit der entsprechenden Kernladung verrechnet und die Partialladung erhalten.

2.2.2. ELF – Electron Localization Function

Die *electron localization function* ist eine Methode, welche von Becke und Edgecombe entwickelt und 1990 veröffentlicht wurde.^[45] Diese Methode detektiert auf der Grundlage der Pauli-Repulsion die Lokalisierung bzw. Delokalisierung von Elektronen, um so Elektronenpaare aufzuspüren. Hierzu wird die überschüssige kinetische Energiedichte gemessen und einer Gradienten-Feld-Analyse unterzogen.^[46] Ausgehend von dieser Analyse wird der molekulare Raum in Attraktoren (Atomzentren) und Bassins (Elektronenpaare) Ω_A aufgeteilt, wobei letztere entweder den inneren Kernschalen, den Bindungen, den freien Elektronenpaaren oder den *single electron domains* zugeordnet werden können.^[47] Dabei werden Bassins einer 2-Zentren Elektronen Bindung als disynaptisch $V(A,X)$ und Bassins eines freien Elektronenpaares als monosynaptisch $V(X)$ bezeichnet. Diese Bassins können wiederum integriert und so ihre Besetzung/Population mit Elektronen $N(\Omega)$ berechnet werden. Auf diese Weise wird eine Verschiebung von Elektronendichten greifbar. Mit Hilfe der Varianz der Population σ^2 können weiterhin Informationen über den Delokalisierungsgrad von Elektronen erhalten werden. So deutet ein hoher Varianz Wert zwischen den Bassins Ω_A und Ω_B auf eine wesentliche Fluktuation von Elektronendichte zwischen diesen beiden hin.^[47] Die so erhaltenen Parameter helfen bei der Klassifizierung von chemischen Bindungen in kovalente bzw. ionische Bindungen (s. Abbildung 2.2.1).

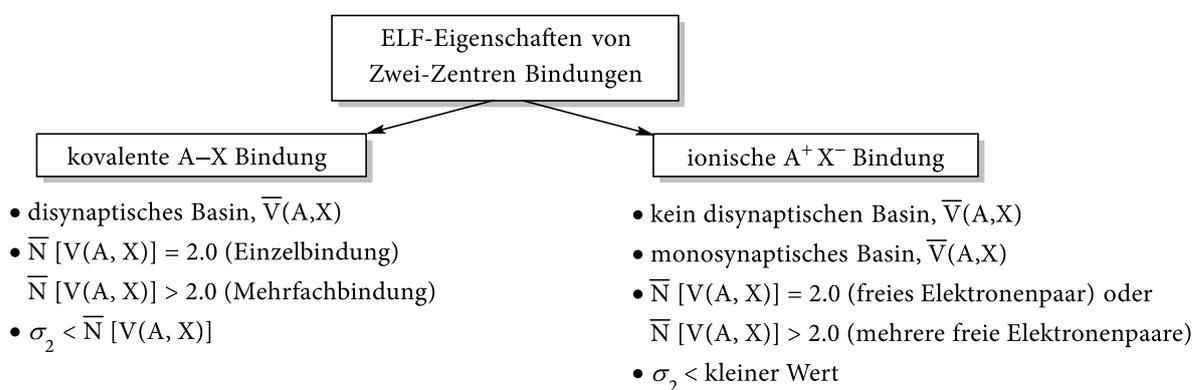


Abbildung 2.2.1: ELF-Eigenschaften einer idealen kovalenten bzw. ionischen Bindung.

Diese Methode wurde von M. RAHM und K. O. CHRISTE dahingehend verbessert, dass sie durch die Einführung eines Grenzwertparameters f die teilweise sehr diffusen ELF-Bassins eingrenzen – *high*

electron localization function (HELFL).^[48,49] Auf diese Weise kann die Aussagekraft der zu Grunde liegenden ELF-Methode aufgewertet und auftretende Trends deutlich besser analysiert sowie zu Grunde liegende elektronische Effekte aufgedeckt werden.

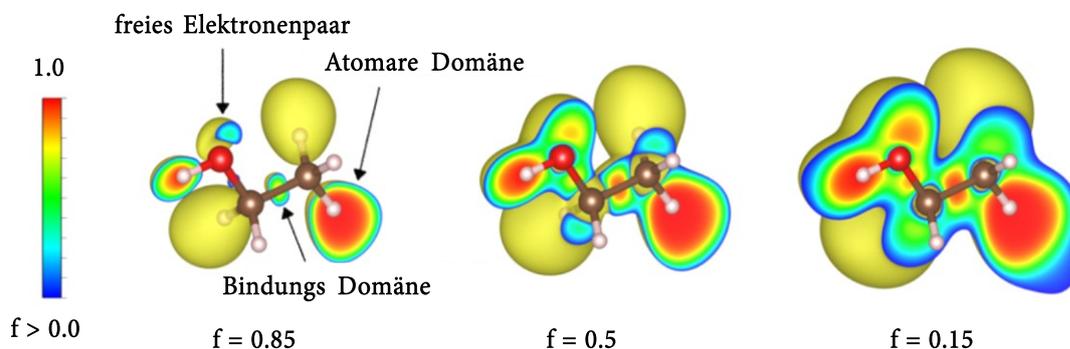


Abbildung 2.2.2: ELF-Isoflächen Darstellung von Ethanol bei verschiedenen gewählten Werten für den Grenzwertparameter f .^[49]

2.2.3. QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules

Die 1990 von Bader vorgestellte *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM) ist eine weitere Methode zur Bindungsanalyse.^[50] Bei dieser Methode wird mittels der 1. ($\nabla\rho(\vec{r})$) und 2. Ableitung ($\nabla^2\rho(\vec{r})$) der Elektronendichte $\rho(r)$ der topologische Verlauf dieser analysiert. So können auf diese Weise Atome, Bindungen und freie Elektronenpaare identifiziert und Informationen über diese erhalten werden. Die 1. Ableitung, das sogenannte Gradientenvektorfeld, ist hierbei wie folgt definiert:^[51]

$$(24) \quad \nabla\rho(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x} \\ \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y} \\ \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Wird dieser Gradient Null $\nabla\rho(\vec{r})=0$, so befindet sich an dieser Stelle ein sogenannter kritischer Punkt r_{CP} . Dies ist die notwendige Bedingung für ein lokales Extremum, also ein Hoch-, Tief- oder Sattelpunkt innerhalb der Elektronendichte. Über eine erneute Ableitung $\nabla^2\rho(\vec{r})$ des Gradientenvektorfeldes in alle drei Raumrichtungen (Hesse-Matrix) und anschließender Diagonalisierung der erhaltenen 3 x 3 Matrix

$$(25) \quad H_D(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} & & \\ & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} & \\ & & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \lambda_2 & \\ & & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

kann im Anschluss herausgefunden werden, ob es sich bei dem kritischen Punkt um einen Hoch-, Tief- oder Sattelpunkt handelt. Hierzu werden aus den Eigenwerten λ_1 , λ_2 und λ_3 zwei Parameter gebildet:

- ω : Anzahl der Eigenwerte die nicht null sind = Rang des kritischen Punktes
 σ : Summe der Vorzeichen der Eigenwerte = Signatur des kritischen Punktes

Mit diesen Parametern wiederum lassen sich die gefunden kritischen Punkte wie folgt klassifizieren:

- (3,-3) : Alle Eigenwerte sind negativ, ρ ist am Punkt r_{CP} maximal
 → *nuclear attractor*, Atom
- (3,-1) : Ein Eigenwert ist positiv, zwei negativ; ρ ist am Punkt r_{CP} minimal entlang der Bindungsachse und maximal entlang der zu der Bindungsachse senkrechten Ebene
 → *bond critical point*, bindungskritischer Punkt, BCP
- (3,+1) : Ein Eigenwert ist negativ, zwei positiv; ρ ist am Punkt r_{CP} entlang einer aufgespannten Ring-Ebene negativ und entlang des zur Ebene senkrechten Vektors maximal
 → *ring critical point*, ringkritischer Punkt, RCP
- (3,+3) : Ein Eigenwert ist negativ, zwei positiv; ρ ist am Punkt r_{CP} minimal
 → *cage critical point*, CCP

Zusätzlich zu den kritischen Punkten wird eine Bindung zwischen zwei Atomen durch einen Bindungspfad (BP) beschrieben, entlang dessen die maximale Bindungsdichte zwischen zwei Atomen verläuft und auf dem ein bindungskritischer Punkt zu finden ist. Allerdings verläuft dieser nicht immer gerade, sondern kann wie im gezeigt Beispiel auf Grund der hohen Spannung innerhalb der Bindungen auch gebogen verlaufen. Zudem ist hier anzumerken, dass ein Bindungspfad nicht immer ein notwendiges Kriterium für eine tatsächliche Bindung ist, was teilweise zu kontroversen Diskussion innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft führt.^[47] Die gebogenen aber auch geraden Bindungspfade und die oben beschrieben und klassifizierten, kritischen Punkte lassen sich gut an der Molekülstruktur des Kubans verdeutlichen:

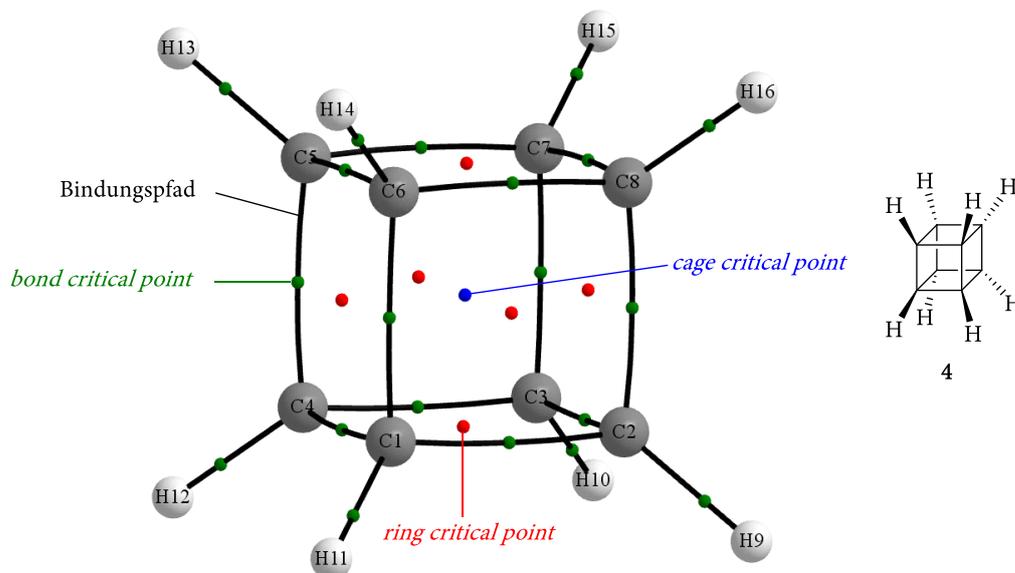


Abbildung 2.2.3: Molekularer Graph einer QTAIM-Analyse von Cuban (4); Bindungspfade (schwarz); *bond critical points*, BCPs (grün); *ring critical points*, RCPs (rot); *cage critical point*, CCP (blau); Gaussian 16 Rev. B^[52]; PBE/def2-tzvpp^[53-56]; AIMAll^[57].

Die an den kritischen Punkten ablesbaren Werte stellen Indizien für Kovalenz und Ionizität dar. Ein solcher Indizienwert, auf den häufig zurückgegriffen wird, stellt der Laplacian dar. Dabei leitet sich der Laplacian $\nabla^2\rho(\vec{r})$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-5}$] direkt aus der in (25) definierten Hesse Matrix ab und wird über die Summe der absoluten Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 gebildet:

$$(26) \quad \nabla^2\rho(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Dabei wird die Ausrichtung der Hesse Matrix so vorgenommen, dass die Eigenwerte λ_1 und λ_2 senkrecht zur Bindung stehen, während der Eigenwert für λ_3 den Verlauf der Elektronendichte entlang der Bindungsachse beschreibt. Der so berechnete Wert gibt an, ob an dem untersuchten, kritischen Punkt elektronische Ladungsdichte kumuliert, $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$, oder verarmt vorliegt, $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$.^[58] Die Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 geben somit die Krümmung (Anstieg oder Abfall) der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ in alle drei Raumrichtungen an. Im Fall einer Bindung ist der λ_3 -Wert am bindungskritischen Punkt stets positiv, entsprechend einer Zunahme von Elektronendichte vom bindungskritischen Punkt weg hin zu den Atomrümpfen (s. Abbildung 2.2.4, Minimum der $\rho(r)$).

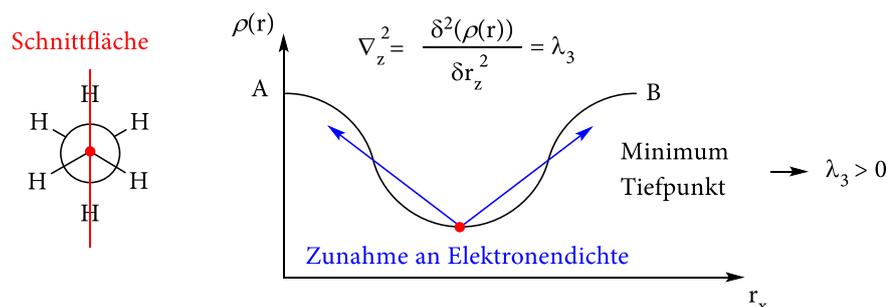


Abbildung 2.2.4: Querschnitt entlang der Bindungsachse skizzenhafter Verlauf der Elektronendichte.

Hingegen sind die λ_1 - und λ_2 -Werte am bindungskritischen Punkt stets negativ, entsprechend einer Zunahme von Elektronendichte $\rho(r)$ zur Bindungsachse hin (s. Abbildung 2.2.5).

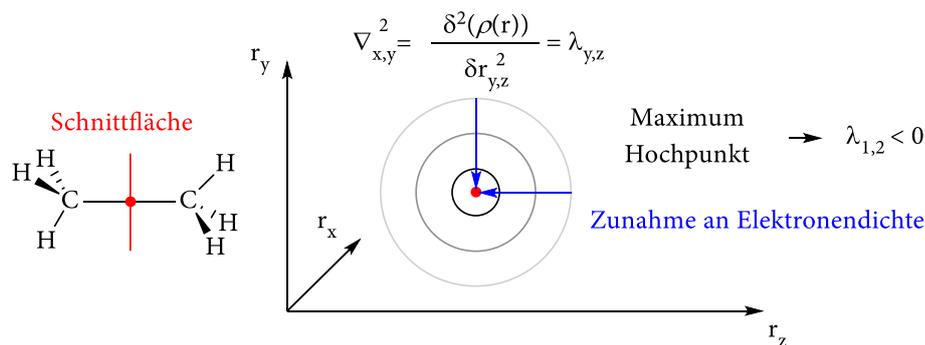


Abbildung 2.2.5: Vertikaler Querschnitt der Bindung am bindungskritischen Punkt und skizzenhafter Verlauf der ED.

Im Fall einer kovalenten Bindung ist der Verlauf der Elektronendichte entlang der Bindungsachse relativ flach (wenig gekrümmt), woraus ein relativ kleiner, positiver λ_3 -Wert resultiert. Währenddessen nimmt die Elektronendichte senkrecht zur Bindungsachse hin stark zu. In diesem Fall ist damit zu rechnen, dass die Eigenwerte für λ_1 und λ_2 negativer sind als der Eigenwert von λ_3 positiv ist ($|\lambda_1| + |\lambda_2| > |\lambda_3|$), somit resultiert im Fall einer kovalenten Bindung ein negativer Wert für den Laplacian, gleichbedeutend mit einer erhöhten Konzentration von Elektronendichte $\rho(r)$ im Bindungsbereich (s. Abbildung 2.2.6, l.). Im entgegengesetzten Fall der ionischen Bindung ist der Verlauf der Elektronendichte entlang der Bindungsachse relativ steil (stark gekrümmt), woraus in diesem Fall ein relativ großer, positiver λ_3 -Wert resultiert. Wohingegen der Verlauf der Elektronendichte senkrecht zur Bindungsachse hin relativ flach ist, wodurch der Eigenwert von λ_3 positiver ist als die Eigenwerte für λ_1 und λ_2 negativ sind ($|\lambda_3| > |\lambda_1| + |\lambda_2|$). Somit wird im Fall einer ionischen Bindung ein positiver Wert für den Laplacian erhalten, gleichbedeutend mit einer verringerten Konzentration von Elektronendichte $\rho(r)$ im Bindungsbereich. (s. Abbildung 2.2.6, r.).

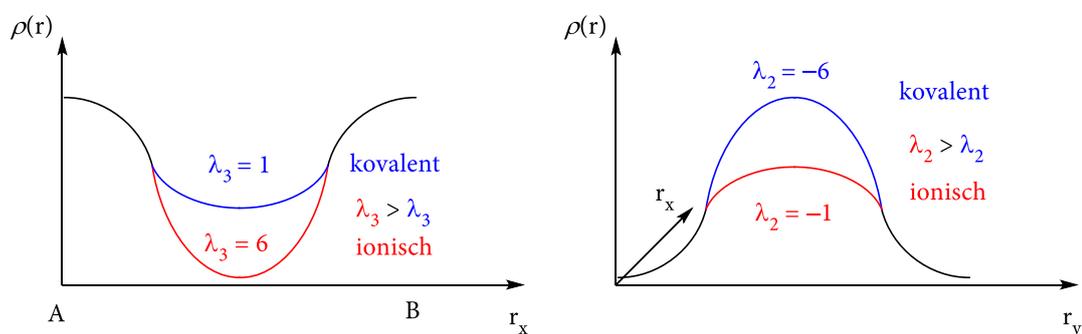


Abbildung 2.2.6: Beispielhafte Darstellung des Verlaufs der ED für den kovalenten und den ionischen Fall.

Weiterhin besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Laplacian-Wert und dem Virial Theorem:^[59]

$$(27) \quad \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r_{CP}) = 2G(r_{CP}) + V(r_{CP})$$

Dabei gibt der Wert für $G(r_{CP})$ die kinetische Energiedichte am entsprechenden kritischen Punkt an und $V(r_{CP})$ die potentielle Energiedichte. Ein negativer Wert des Laplacian deutet auf eine hohe potentielle Energiedichte hin, was auf eine positive Stabilisierung von Elektronendichte am untersuchten kritischen Punkt hinweist (Kovalenz), wohingegen ein positiver Laplacian-Wert auf eine hohe kinetische Energiedichte hindeutet und damit eine Ansammlung von Elektronendichte repulsiv wirkt (Ionizität).^[58,60]

Demnach ergibt sich die folgende Einteilung für kovalente und ionische Bindungen:

- $\nabla^2\rho(r) < 0$ in Kombination mit signifikanten Werten für $\rho(r)$ \rightarrow kovalente Bindung
- $\nabla^2\rho(r) > 0$ in Kombination mit nicht signifikanten Werten für $\rho(r)$ \rightarrow ionische Bindung

Tabelle 2.2.1: Aus einer QTAIM-Analyse erhaltene Werte für die Elektronendichte und den Laplacian für Ethan und Lithiumfluorid.^[61]

Bindung	$\rho(r_{BCP}) [e\cdot\text{\AA}^{-3}]$	$\nabla^2\rho(r_{BCP}) [e\cdot\text{\AA}^{-5}]$	Bindungstyp
HC ₃ -CH ₃	1.68	-14.941	Kovalent
Li ⁺ F ⁻	0.07	14.941	Ionisch

Über die Analyse von rein analytischen Werten hinaus, ermöglicht die topologische Betrachtung des Laplacian eine äquivalente Abbildung der Elektronenpaare, vergleichbar mit dem Formalismus der Lewisstrukturformel oder dem VSEPR Modell. So führt eine Konzentration von Ladungsdichte (lokales Minima von $\nabla^2\rho$) zu einer so genannten *valence shell charge concentration* (VSCC), die Verarmung oder Abwesenheit von Ladungsdichte (lokales Minima von $\nabla^2\rho$) hingegen führt zu einer so genannten *valence shell charge depletion* (VSCD).^[47] Dabei kann das VSCC als Äquivalent zum Lewis-Elektronenpaar gesehen werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der aus der Hesse Matrix erhaltenen Eigenwerte λ_1 und λ_2 liegt im Bereich der Analyse von delokalisierten Bindungssituationen. So kann anhand der Formel:^[51]

$$(28) \quad \epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$$

die Abweichung von einer zylindersymmetrischen Einfachbindung hin zu einer elliptischen Zweifachbindung gemessen werden und somit Hinweise auf mögliche Delokalisierungseffekte erhalten werden.

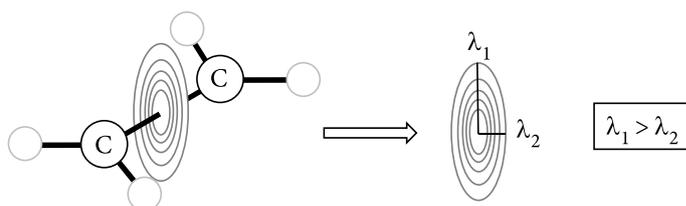


Abbildung 2.2.7: Darstellung der Elliptizität am Beispiel des Ethen-Moleküls.^[51]

Tabelle 2.2.2: Elliptizitäts-Werte für die C–C-Bindung innerhalb drei Moleküle Ethan, Benzol und Ethen.^[51]

	Ethan	Benzol	Ethen
Elliptizität ϵ	0	0.3	0.45

Weiterhin ergibt sich durch eine Analyse des Gradientenvektorfeldes die Möglichkeit jedem Atom ein Bassin zuzuordnen. So enthält ein Bassin alle Trajektorien, welche zum Atomrumpf hin verlaufen und wird dabei durch die sogenannte *zero-flux* Oberfläche begrenzt (s. Abbildung 2.2.8, rote Linie). Diese wird analytisch durch das Skalarprodukt beschrieben^[51]

$$(29) \quad \nabla\rho(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) = 0$$

und ermöglicht so gleichzeitig die genaue Berechnung von diskreten submolekularen Volumina. Diese Volumina können dann ähnlich zur *natural population analysis* eingesetzt werden, um die äquivalenten Bader Ladungen zu berechnen.

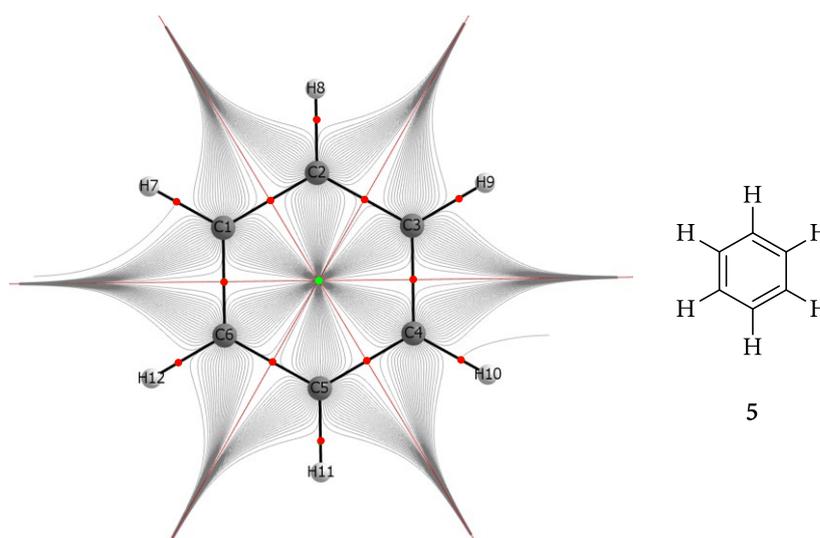


Abbildung 2.2.8: Gradientenvektorfeld von Benzol (5) dargestellt durch seine Trajektorien; bindungskritische Punkte (rot); ringkritischer Punkt (grün); *zero-flux* Oberfläche der Kohlenstoff-Bassins ist rot; *Gaussian 16 Rev. B*^[52]; PBE/def2-tzvp^[53–56]; *AIMAll*^[57].

2.3. Charge-Shift-Bindungen

Als LEWIS im Jahr 1916 sein über die Jahre entwickeltes Konzept der chemischen Bindung veröffentlichte, legte er das theoretische Fundament für unser heutiges Verständnis vom Aufbau der chemischen Bindung. Zudem schaffte er es durch die Einführung des Elektronenpaares eine Brücke zwischen den unterschiedlichen, vorherrschenden Bindungsmodellen der organischen und der anorganischen^[62] Chemie zu schlagen.^[63] So führte er den bis heute angewandten und fundamentalen Formalismus ein, eine kovalente Bindung durch einen Strich oder Doppelpunkt darzustellen:

In order to express this idea of chemical union in symbols I would suggest the use of a colon, or two dots arranged in some other manner, to represent the two electrons which act as the connecting links between two atoms. Thus we may write Cl_2 as $Cl : Cl$.^[64]

und die heute als ionisch bezeichnete Bindung durch eine Verschiebung des Strichs oder des Doppelpunktes zum negativ geladenen Element:

If in certain cases we wish to show that one atom in the molecule is on the average negatively charged we may bring the colon nearer to the negative element. Thus we may write $Na : I$, and $I : Cl$.^[64]

Weiterhin berücksichtigte er bei diesem Formalismus-Vorschlag ebenso Polarisierungseffekte:

Different spacings to represent degrees of polarity can of course be more freely employed at a blackboard than in type.^[64]

Außerdem etablierte er, die zwar mittlerweile auf die zweite Periode beschränkte, aber bis heute gültige Oktett Regel.^[64] Der so von ihm rein konzeptionelle eingeführte Bindungs-Formalismus wurde letztlich durch die Arbeiten von W. HEITLER und F. LONDON auf ein theoretisches Fundament gestellt^[65] und durch Arbeiten von L. PAULING^[66] und J. C. SLATER^[67] maßgeblich ausgeweitet. Dabei überführten HEITLER und LONDON die von LEWIS aufgebrachte Idee in die mittlerweile unter dem Namen der Valenzbindungstheorie bekannte und eine auf Wellenfunktionen basierende Methode. So wird in der Valenzbindungstheorie eine Elektronenpaarbindung durch eine Kombination von Wellenfunktionen bestehend aus der spingepaarten Heitler-London-Form Φ_{kov} (Kovalenz) und den beiden zwitterionischen Formen $\Phi_{ion,1}$ und $\Phi_{ion,2}$ beschrieben:^[68]

$$A-B = A \updownarrow B + A^{\oplus} : B^{\ominus} + A : B^{\oplus}$$

$$\Psi_{bond}(A,B) = c_1 \cdot \Phi_{kov} + c_2 \cdot \Phi_{ion,1} + c_3 \cdot \Phi_{ion,2}$$

Abbildung 2.3.1: Berechnung der VB-Wellenfunktion aus kovalenter und ionischen Wellenfunktion.^[69]

Diese Beschreibung impliziert, dass es sich bei der Elektronenpaarbindung nicht um einen *entweder-oder* Zustand handelt, sondern um einen in dem sowohl Kovalenz als auch Ionizität gleichzeitig vorliegen. Das gebundene Elektronenpaar befindet sich somit in einem Zustand der Superposition und fluktuiert zwischen den beiden Zuständen der Kovalenz und der Ionizität. Dabei liegt die Energie der resultierenden Wellenfunktion sowohl unterhalb der Energie der kovalenten als auch unterhalb der Energie der beiden ionischen Wellenfunktionen. Die resultierende Energiedifferenz wurde bereits von PAULING als *resonance energy* (Resonanzstabilisierungsenergie) bezeichnet, wurde allerdings nicht von ihm berücksichtigt. Das lag zum einen daran, dass er mit der Untersuchung der Bindungssituation des Wasserstoffmoleküls ein stark kovalentes Molekül betrachtete, bei welcher die

Resonanzstabilisierungsenergie als vernachlässigbar angesehen werden kann. Zum anderen war eine adäquate Berücksichtigung der Resonanzstabilisierungsenergie auf Grund der damals nicht vorhandenen Rechenleistung schlicht nicht möglich.^[68] Erst mit der Verfügbarkeit von mehr Rechenleistung und der damit besseren Beschreibung der Bindungssituation durch *ab-initio* anstelle von semiempirischen VB Methoden kam die bis dahin vernachlässigte Resonanzstabilisierungsenergie wieder zum Vorschein. So deuten diese Berechnungen daraufhin, dass neben den bereits bekannten kovalenten und ionischen Bindungen eine dritte Bindungsfamilie existiert – die Charge-Shift-Bindung. Bevor allerdings eine genaue Erläuterung dieser erfolgen soll, sollen zunächst der kovalente sowie der ionische Bindungsfall erklärt werden, um sich dann der Charge-Shift-Bindung zu widmen.

Die kovalente Bindung

Im Fall der kovalenten Bindung wird die Wellenfunktion der Bindung hauptsächlich durch die kovalente Wellenfunktion Φ_{kov} dominiert und damit durch die Heitler-London Spinpaarungsenergie stabilisiert. Die Resonanzstabilisierungsenergie nimmt hier nur eine untergeordnete Rolle ein.^[70] Als typische Vertreter dieser Bindungsform können bspw. H–H-, C–C-, Si–Si- oder C–H-Bindungen angesehen werden.

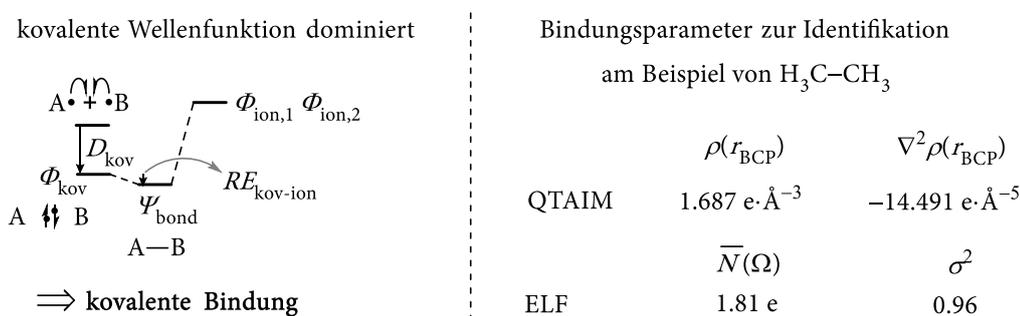


Abbildung 2.3.2: Skizzenhaftes Energiediagramm der kovalenten Bindungsbildung; D_{kov} : Heitler-London Spinpaarungsenergie, Ψ_{bond} : Gesamtwellenfunktion der Bindung, RE : Resonanzstabilisierungsenergie.^[60,71]

Die ionische Bindung

Im Fall der ionischen Bindung wird die Wellenfunktion der Bindung vor allem durch eine der beiden zwitterionischen Wellenfunktionen $\Phi_{\text{ion},1}$ oder $\Phi_{\text{ion},2}$ dominiert, wobei die Stabilisierung der Bindung in diesem Fall vor allem auf elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Typische Vertreter sind vor allem anorganische Salze wie beispielsweise Lithiumfluorid oder Natriumchlorid.

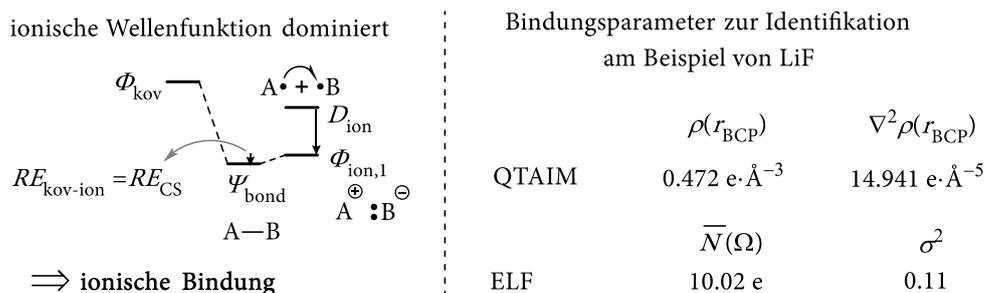


Abbildung 2.3.3: Skizzenhaftes Energiediagramm der ionischen Bindungsbildung; D_{ion} : Bindungsenergie aus der Coulomb-Wechselwirkung, Ψ_{bond} : Gesamtwellenfunktion der Bindung, RE : Resonanzstabilisierungsenergie.^[60,71]

Die Charge-Shift-Bindung

Im Fall der Charge-Shift-Bindung hingegen wird die Wellenfunktion der Bindung weder durch die kovalente noch durch die ionische Wellenfunktion dominiert, sondern setzt sich aus einer Mischung beider Formen zusammen. Demnach ist die Bindungsenergie einer Charge-Shift-Bindung weder auf eine Stabilisierung durch Spinpaarung (Kovalenz) noch auf eine Stabilisierung durch Coulomb-Wechselwirkungen (Ionizität) zurückzuführen, sondern auf die Resonanzstabilisierungsenergie die durch die Mischung von kovalenter mit ionischer Wellenfunktion entsteht – *covalent-ionic mixing*.^[69,70] Der Energiegewinn aus dem Mischen der beiden Wellenfunktion liefert dann am meisten Resonanzstabilisierungsenergie, wenn sie energetisch nah bei einander liegen und wird mit einer Fluktuation des freien Elektronenpaares zwischen den beiden Zuständen beschrieben. Dabei kann diese neue Bindungsfamilie nicht nur durch die Valenzbindungstheorie nachgewiesen werden, sondern auch durch molekularorbitalbasierte Methoden.^[72]

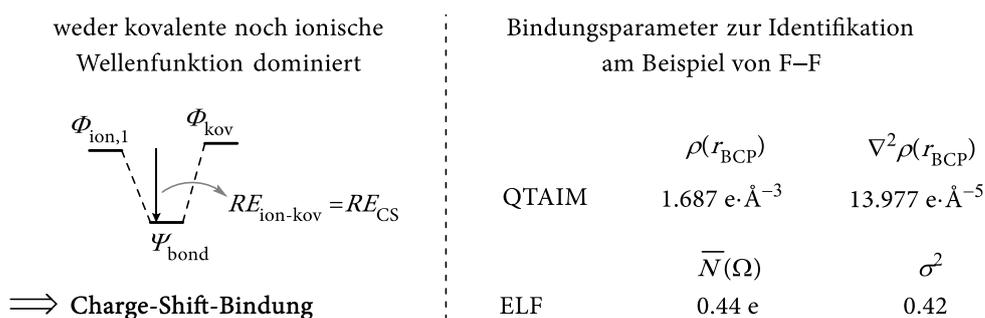


Abbildung 2.3.4: Skizzenhaftes Energiediagramm der Bildung einer Charge-Shift-Bindung; Ψ_{bond} : Gesamtwellenfunktion der Bindung, RE : Resonanzstabilisierungsenergie.^[60,71]

Dieser Fall wird besonders deutlich bei der Berechnung der Bindungsdissoziation von F_2 .^[70] Bei der als allgemein kovalent angesehenen F–F-Bindung zeigt sich, dass die Beschreibung der Bindungssituation durch Spinpaarung (kovalente Wellenfunktion) zu keinerlei Energiegewinn führt, sondern die kovalente Wellenfunktion sogar repulsiven Charakter besitzt.^[73] Der physikalische Ursprung dieser zunächst exotisch wirkenden Anomalie soll im Folgenden anhand dieser Bindung genauer erläutert werden.

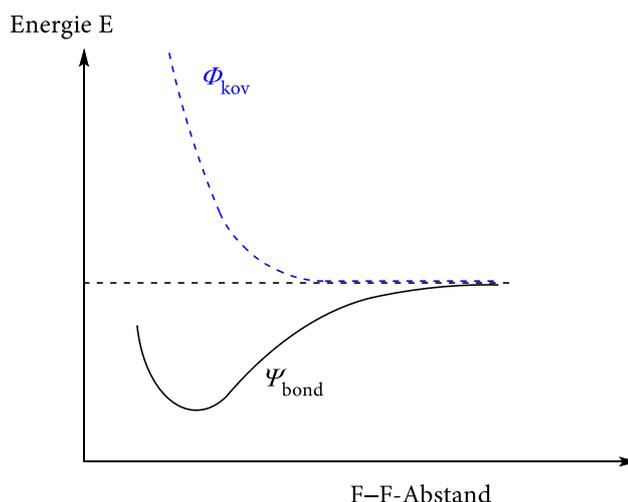


Abbildung 2.3.5: Dissoziationsenergie Diagramm für F_2 ; gestrichelte Linie mit Kreisen: rein kovalente VB-Struktur; durchgezogene Linie mit Punkten: optimierte kovalenter + ionischer „exakter“ Grundzustand.^[73]

Der physikalische Ursprung der Charge-Shift-Bindung

Im Fall des F_2 Moleküls ist der repulsive Charakter der kovalenten Wellenfunktion hauptsächlich auf den *lone-pair bond-weakening effect* (LPBWE)^[74] zurückzuführen.



Abbildung 2.3.6: *lone-pair bond-weakening effect* (LPBWE)^[74] ausgelöst durch die Pauli-Repulsion zwischen den Elektronen des freien Elektronenpaars und dem Elektronenpaar der F-F-Bindung.

Dieser bindungsschwächende Effekt beruht auf der Pauli-Repulsion zwischen einem freien Elektronenpaar eines Fluorfragments mit einem Elektron der F-F-Bindung. So stoßen sich Elektronen mit gleichem Spin ab, woraus ein Anstieg der kinetischen Energie (T) der Bindungselektronen resultiert. Dies führt dazu, dass das energetische Gleichgewicht der Bindung, bestehend aus kinetischer (T) und potentieller Energie (V) und ausgedrückt durch das Virial Theorem:^[30,75]

$$(30) \quad \frac{T}{-V} = 0.5$$

nicht mehr erfüllt ist. Um dieses wiederherzustellen, kommt es zu einer Erhöhung des Anteils der ionischen Wellenfunktion an der Gesamtwellenfunktion Ψ_{bond} , was wiederum zu einer Senkung der kinetischen Energie und damit zur Wiederherstellung des Virial Verhältnisses führt. Der erhöhte Anteil an Ionizität in der Gesamtwellenfunktion Ψ_{bond} führt zu einer verstärkten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Bindungspartnern und damit zu einer Absenkung des Energieniveaus der ionischen Wellenfunktion. Dadurch kommen sich ionische und kovalente Wellenfunktion näher, wobei sich die verbesserte Mischung beider Formen in einer größeren

Resonanzstabilisierungsenergie äußert. Um diesen komplexen Sachverhalt in kürze zu verdeutlichen ist dieser im Folgenden noch einmal stichpunktartig zusammengefasst:

1. Lewis-Repulsion der freien Elektronenpaare führt zu Anstieg der kinetischen Energie
2. Verhältnis zwischen kinetischer und potentieller Energie gerät aus dem Gleichgewicht
3. Um kinetische Energie wieder abzusenken, erhöht sich der Anteil von Φ_{ion} an Ψ_{bond}
4. Ionischere Form Φ_{ion} führt zu stärkerer Coulomb-Wechselwirkung
5. Energieniveau von Φ_{ion} sinkt daraufhin ab
6. ionische Φ_{ion} und kovalente Φ_{kov} kommen sich näher
7. mehr Resonanz zwischen ionischer Φ_{ion} und kovalenter Φ_{kov}
8. Resonanzstabilisierungsenergie wird größer und die Bindung dadurch stabilisiert

Somit kann der bindungsschwächende Effekt der LPBWE durch die Resonanzstabilisierungsenergie ausgeglichen werden.

Neben dem LPBWE gibt es noch einen weiteren Einflussfaktor, welcher den Anteil der Resonanzstabilisierungsenergie an einer Bindung bestimmt. Es ist allgemein bekannt, dass der Kovalenzradius beim Übergang von ungebundenen Atomen zu gebundenen Molekülfragmenten abnimmt, somit die Valenzorbitale beim Bindungsaufbau kontrahieren $r_{\text{Atom}} > r_{\text{cov}}$.^[76] Diese Orbitalkontraktion führt allerdings zu einer größeren Zunahme an kinetischer Energie als es zu einer Absenkung von potentieller Energie kommt, wodurch das Virial Verhältnis aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Die Resonanzstabilisierungsenergie ist dann genauso wie beim LPBWE die Größe, welches dieses wiederherstellt. Um die Stärke der Kontraktion und damit letztlich das Ausmaß der Resonanzstabilisierungsenergie abzuschätzen, können die von Pauling berechneten Elektronegativitäts-Werte (EN) genutzt werden. Allerdings nicht in der bisher angewandten Weise, dass die Differenz der EN-Werte als Skala für Ionizität oder Kovalenz verwendet wird, sondern die Summe der EN-Werte beider Bindungspartner Auskunft über das Ausmaß der Resonanzstabilisierungsenergie gibt. So weisen Bindungen, in denen beide Bindungspartner hohe EN aufweisen, ebenfalls eine hohe Resonanzstabilisierungsenergie auf.^[73]

Somit sind die zwei Faktoren anhand derer sich die Höhe der Resonanzstabilisierungsenergie bestimmt:

- Anzahl an freien Elektronenpaaren
- Summe der EN Werte der Bindungspartner

Mit Hilfe dieser beiden Parameter lässt sich das Auftreten von Charge-Shift-Bindungen antizipieren. Demnach besitzen vor allem Bindungen, in welchen die Elemente N, O, F, P, S und Cl eingebaut sind, besonders in Verbindung mit den Metalloiden der vierten Hauptgruppe (Si, Ge, Sn), einen hohen

Anteil an Resonanzstabilisierungsenergie.^[70] Als gutes Beispiel hierfür können die Silicium–Halogen Verbindungen angeführt werden.^[77,78] Diese bilden trotz ihrer stark polarisierten Si–X-Bindung keine separierten Ionenpaare in Lösung. So verläuft die Substitution von Chlor an *tert*-Butylchlorid über den monomolekularen S_N1 Mechanismus, wohingegen die Substitution von Chlor am äquivalenten Trimethylsilylchlorid über ein pentakoordiniertes Intermediat verläuft.^[70,78] Es ist bereits bekannt, dass die E–Cl-Bindungsdissoziationsbarriere für Me₃C–Cl deutlich kleiner ist als für Me₃Si–Cl (in Wasser 35.2 kcal·mol⁻¹ vs. 63.3 kcal·mol⁻¹).^[78] Dieser fundamentale Unterschied der beiden isovalenten Moleküle lässt sich durch einen deutlichen Energieunterschied in den Resonanzstabilisierungsenergien der beiden Bindungen erklären. Der Energieunterschied wird durch einen unterschiedlichen Verlauf der Bindungsdissoziation von ionischer sowie kovalenter Form hervorgerufen (s. Abbildung 2.3.7).

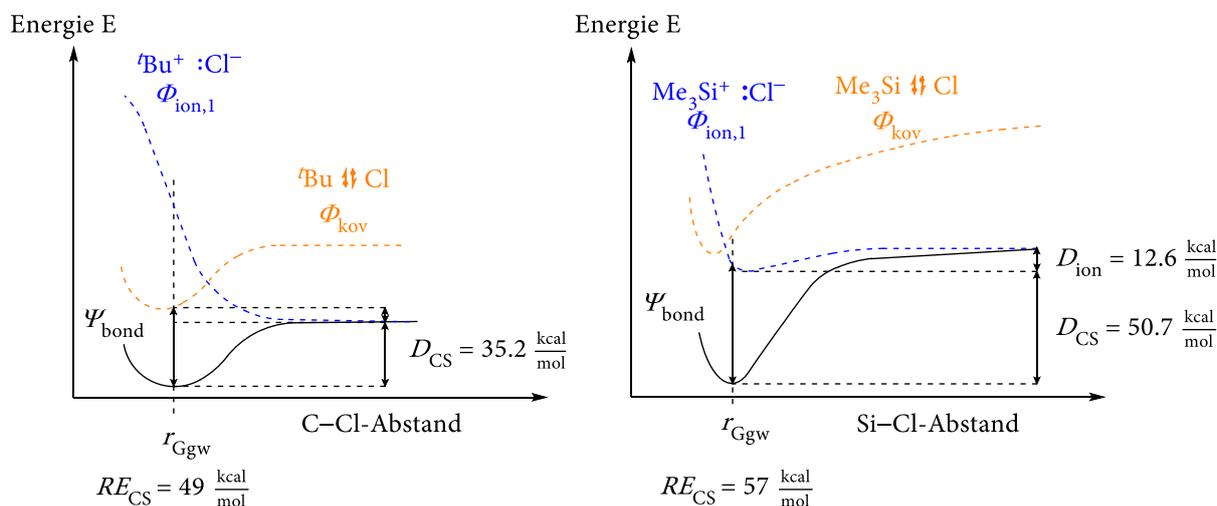


Abbildung 2.3.7: Skizzenhafter Verlauf der Bindungsdissoziation von *tert*-Butylchlorid im Vergleich zu Trimethylsilylchlorid; Bindungsdissoziation der ionischen Form in blau; Bindungsdissoziation der kovalenten Form in orange; D_{CS} Bindungsdissoziationsenergie zurückzuführen auf Resonanz Stabilisierungsenergie; D_{ion} Bindungsdissoziationsenergie zurückzuführen auf elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen.^[78]

So zeigt sich bei der Betrachtung des Verlaufs der Bindungsdissoziationskurven des *t*-Butylchlorids, dass die C–Cl-Bindung durch die Resonanzstabilisierungsenergie dominiert wird. Die kovalente Wellenfunktion besitzt einen geringen Anteil an der gesamten Bindungsenergie und am Gleichgewichtsabstand r_{Ggw} besitzt die ionische Kurve einen stark repulsiven Charakter. Somit kann diese C–Cl-Bindung insgesamt als Grenzfall zwischen einer stark polarisierten kovalenten Bindung und einer Charge-Shift-Bindung angesehen werden.^[78] Im Verlauf des Bindungsbruches nähert sich die Bindungsdissoziationskurve der Gesamtwellenfunktion asymptotisch der ionischen an. Da allerdings die ionische Kurve im Verlauf des Bindungsbruches auf Grund von Solvatationseffekten ein insgesamt niedrigeres Energieniveau annimmt, fließen nicht die gesamten 49.0 kcal·mol⁻¹ Resonanzstabilisierungsenergie in die Bindungsspaltungsbarriere mit ein, sondern nur 35.2 kcal·mol⁻¹. Im Fall der Bindungsdissoziation des Si–Cl-Bindung des Trimethylsilylchlorids hingegen

zeigt sich ein anderes Bild. So weist die ionische Kurve in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes r_{Ggw} ein Minimum auf und besitzt im Gegensatz zur C–Cl-Bindung einen stabilisierenden Effekt. Diese stabilisierende Wirkung ist auf die hohe Punktladung des Siliciumzentrum zurückzuführen. So ist der Ladungsunterschied zwischen Siliciumzentrum und Chlorsubstituent im Gegensatz zum *tert*-Butylchlorid deutlich größer, was zu einer deutlich stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Chlorid und Siliciumzentrum führt.^[78]

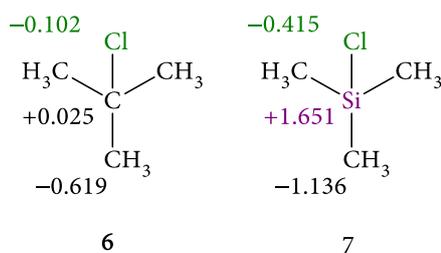
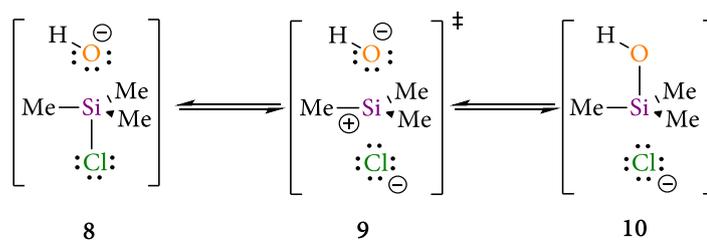


Abbildung 2.3.8: Berechnete NBO-Ladungen für *t*-Butylchlorid (6) und Trimethylsilylchlorid (7); Gaussian 16 Rev. B^[52]; M06-2X/6-311+g(d,p)^[1,12].

Die hohe elektrostatische Anziehung führt zu einer Absenkung der ionischen Wellenfunktion und damit gleichzeitig zu einer verbesserten Mischung mit der entsprechenden kovalenten Wellenfunktion, woraus sich eine höhere Resonanzstabilisierungsenergie ergibt. Diese geht im Fall des Trimethylsilylchlorids allerdings zu einem deutlichen größeren Anteil mit in die Bindungsdissoziationsbarriere ein, sodass diese sich zu 80% ($50.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) aus der Resonanzstabilisierungsenergie und zu 20% ($12.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) aus Coulomb-Wechselwirkungen zusammen setzt.^[78] Somit ist der unterschiedliche Reaktionsverlauf der Substitutionsreaktion von *t*-Butylchlorid und Trimethylsilylchlorid zum Teil auf die unterschiedlich hohen Resonanzstabilisierungsenergien zurückzuführen, welche zudem in unterschiedlichem Maße in die Barriere der Bindungsdissoziation einfließen. Zum Teil ist der unterschiedliche Reaktionsverlauf aber auch auf die stärkere elektrostatische Wechselwirkung zwischen Chlor und Siliciumzentrum zurückzuführen. Aus diesen Gründen verläuft die Substitutionsreaktion von Chlor an Siliciumzentren nicht über einen $\text{S}_{\text{N}}1$ Mechanismus. Allerdings ist Trimethylsilylchlorid nicht chemisch inert, sondern reagiert in Wasser stark exotherm unter Bildung von HCl und Trimethylsilanol, wobei diese Reaktion über pentakoordinierte Intermediate abläuft.



Schema 2.3.1: Valenzbindungsstrukturen der Substitutionsreaktion von Chlorid durch Hydroxid an Trimethylsilylchlorid.

Die Gesamtwellenfunktion dieser formal hypervalenten Intermediate setzt sich aus den in Schema 2.3.1 gezeigten Valenzbindungsstrukturen zusammen. Die zwitterionischen sowie kovalenten Formen sind dabei prädestiniert hohe Resonanzstabilisierungsenergien hervorzurufen.^[78] Weiterhin können diese pentakoordinierten Intermediate, in Abhängigkeit von ihren Substituenten, außergewöhnlich stabil sein und dadurch den Verlauf von Substitutionsreaktionen an Siliciumzentren maßgeblich beeinflussen.^[79] So führt beispielsweise die Substitution der Reste R' durch Methoxysubstituenten zu einer deutlich höheren Stabilität des pentakoordinierten Intermediates. Dies könnte ähnlich wie bei der Si-Cl-Bindung in der höheren Ionizität der beteiligten Valenzbindungsstrukturen begründet sein, welches zu einer insgesamt besseren Mischbarkeit von kovalenten und ionischen Wellenfunktionen führt. Tiefergehende Studien vor dem Hintergrund der VB Theorie und mit Hinblick auf die genaue elektronische sowie energetische Zusammensetzung sind allerdings bisher hierzu nicht erfolgt.

3. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein allgemein besseres Verständnis der Beziehungen zwischen Struktur, elektronischer Situation und Reaktivität stark polarer Bindungen in grundlegenden Reagenzien zu erhalten. Um sich diesem Ziel zu nähern, sollen sowohl verschiedene Modellverbindungen als auch -reaktionen experimentell untersucht, Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie quantenchemische Rechnungen zu diesen Modellverbindungen und -reaktionen durchgeführt werden und auf dieser Grundlage Analysen der Bindungssituationen vollzogen werden. Die aus diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sollen anschließend zur Entwicklung und einem besseren Verständnis der Reaktivität dieser Verbindungen sowie den Mechanismen dieser Reaktionen genutzt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll durch die von O'SHEA entwickelte Methode zur Aktivierung und Spaltung von Organotrimethylsilanen und der sich anschließenden Übertragung auf Aldehyde ein besseres Verständnis von Silikonverbindungen und den darin vorkommenden Si-O- sowie Si-C-Bindungen erlangt werden.^[80]

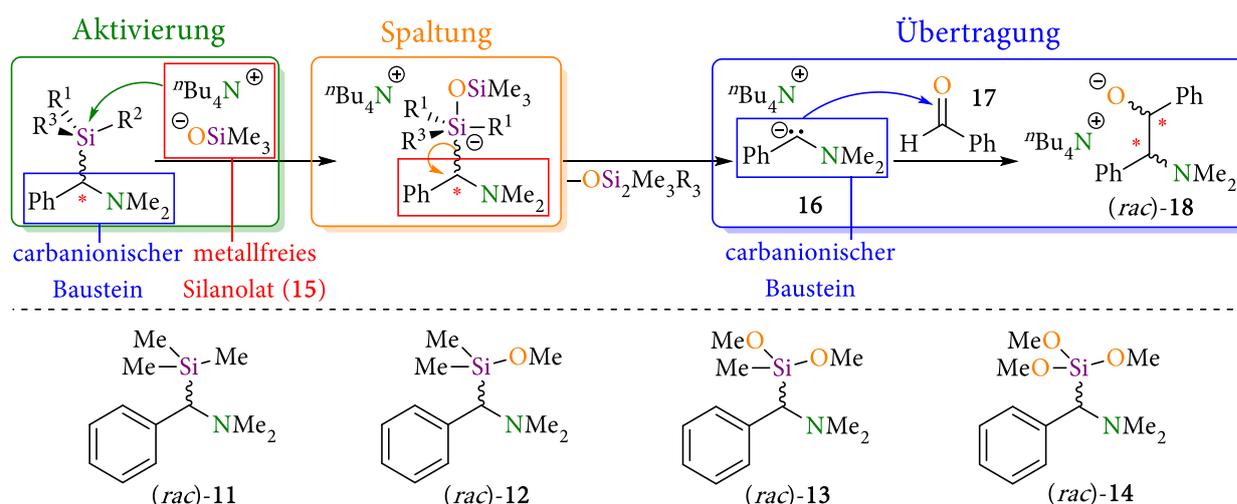


Abbildung 2.3.1: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Si-C-Bindungsspaltungsreaktion entwickelt durch O'SHEA.^[80]

Auf diese Weise sollen neue Ansatzpunkte für den Auf- und Abbau dieser ubiquitär vorkommenden Verbindungsklasse gefunden werden. Hierfür sollen zunächst unterschiedliche Wege und Möglichkeiten gefunden werden, um eine Aktivierung dieser Bindung zu erreichen. Als Modellverbindungen sollen hierzu die α -(Aminomethyl)silane (rac)-11, (rac)-12 (rac)-13 sowie (rac)-14 synthetisiert und der Einfluss der schrittweisen Substitution von Methyl- durch Methoxygruppen auf die Si-C-Bindung und ihre Spaltung untersucht werden. Der Reaktionsverlauf der Si-C-Bindungsspaltung soll dabei sowohl quantenchemisch untersucht als auch experimentell durch Verwendung der stereochemischen Sonde (S)-11 aufgeklärt werden. Die hierbei für die Si-C-Bindungsspaltung von O'SHEA eingesetzten metallfreien Silanolate sollen darüber hinaus für eine tiefgehende Analyse ihrer außergewöhnlichen Si-O-Bindungssituation genutzt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll sich der Untersuchung von metallorganischen Verbindungen sowie Reaktionen gewidmet werden. Zunächst sollen kristallographische Studien zum Einfluss von Liganden-Effekten auf benzyliche Lithium-Verbindungen vollzogen und hierauf aufbauend die Möglichkeit einer asymmetrischen Synthese eruiert werden. Weiterhin sollen die von U. KROESEN begonnenen Untersuchungen zur Aminometallierung zum einen durch eine Charakterisierung der reaktiven Intermediate und zum anderen durch eine Funktionalisierung der aminometallierten Spezies weiter vorangetrieben werden.

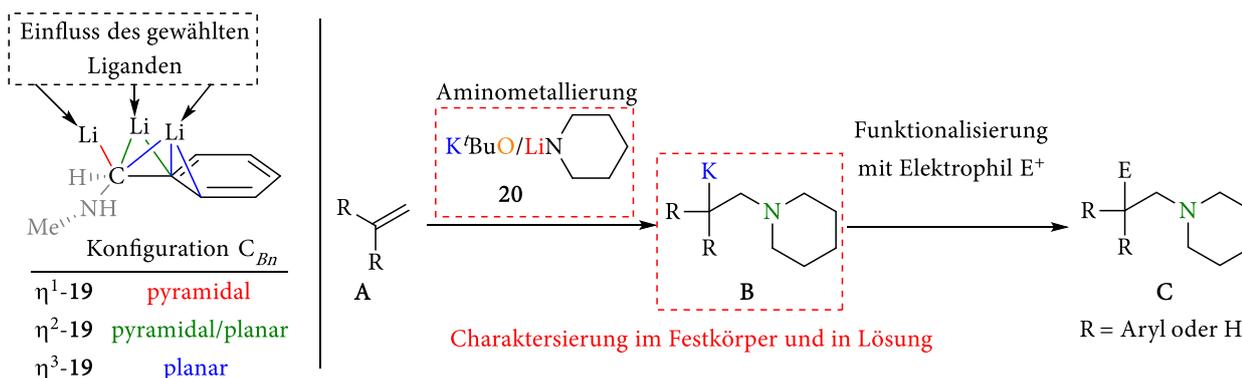


Abbildung 2.3.2: l. Einfluss des Liganden auf das Bindungsmotiv des α -(Aminomethyl)benzyl-Lithiums **19**; r. Aminometallierung und anschließende Funktionalisierung verschiedener Styrol-Derivate.

Durch die gezielte Auswahl, Synthese sowie Kristallisation metallorganischer Verbindungen sollen mittels hochauflösender Röntgenbeugungsexperimente Stabilisierungseffekte, wie sie innerhalb von carbanionischen Systemen auftreten, untersucht sowie verstanden werden. Hierzu sollen zum einen verschiedene carbanionische Alkylsubstituenten und zum anderen eine konsekutive Reihe von ein-, zwei- und dreifach geladenen Metallkationen verwendet werden.

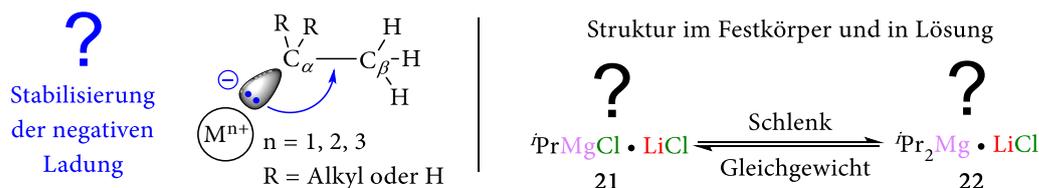


Abbildung 2.3.3: l. Stabilisierung der negativen Ladung innerhalb eines carbanionischen Alkylsubstituenten; r. Strukturaufklärung im Festkörper und in Lösung des Turbo-Grignard-Reagenzes.

Im Verlauf dieser Untersuchungen zu Stabilisierungseffekten in di-Organomagnesium-Verbindungen konnten wichtige Struktur motive der Turbo-Grignard-Reagenzien identifiziert werden. Aus diesem Grund soll abschließend versucht werden durch Strukturaufklärung im Festkörper und in Lösung einen Einblick in die genaue Struktur der hochreaktiven Turbo-Grignard-Reagenzien zu gewinnen. Aufbauend auf den hierdurch erhaltenen Erkenntnissen sollen quantenchemische Berechnungen eines Mg-Br-Austausch durchgeführt werden, um so im Speziellen ein besseres Verständnis der Turbo-Grignard-Verbindungen zu erlangen und im Allgemeinen den Einfluss von anionischen Additiven wie bspw. Chlorid-Anionen auf die Reaktivität metallorganischer Reagenzien zu verstehen.

4. Ergebnisse

In den beiden Hauptkapiteln dieser Arbeit werden als Erstes die Ergebnisse der Untersuchungen zum Abbau von Si-C-Bindungen vorgestellt, um sich dann im zweiten Teil der Charakterisierung verschiedener metallorganischer Verbindungen zu widmen.

4.1. Untersuchungen zum Abbau von Silikonen

–von der Synthese über die Reaktivität bis hin zur Struktur–

Das erste Kapitel dieser Arbeit widmet sich der Untersuchung der elektronischen Struktur von Si-C-Bindungen mit der Zielsetzung, hierdurch ein allgemein besseres Verständnis der ubiquitären Verbindungsklasse der Organosilane zu erlangen.^[81] Dabei finden sich Organosilane vor allem in der Oberflächenbeschichtung sowie in Silikonen wieder. In beiden Fällen spielt hierbei die Stabilität der auftretenden Si-C- sowie Si-O-Bindungen eine wichtige Rolle.

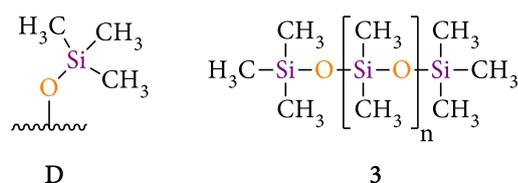


Abbildung 4.1.1: l. Oberflächenbeschichtung mit Trimethylsilan, r. das Silikon Poly(dimethylsiloxan) 3.

Im Fall der Oberflächenbeschichtung werden hierbei hohe Anforderungen an Langlebigkeit und chemische Resistenz gestellt. Hingegen ist diese hohe Stabilität der Si-O-Bindungen im Fall der Silikone Fluch und Segen zugleich. So wird zwar auf der einen Seite eine hohe Stabilität auf Grund ihres Anwendungsspektrums gefordert, wobei ihre chemische Robustheit, in Kombination mit der im Multitonnenmaßstab produzierten Menge, zu einer Anreicherung in der Natur führt. Dabei wird versucht, die anfallenden Silikonkunststoffe durch eine Depolymerisation wieder zu zyklischen Monomeren zu recyceln und so der Wertschöpfung wieder zu zuführen. Dies kann sowohl unter sauren als auch basischen Bedingungen geschehen oder aber durch Fluorierungsmittel erreicht werden, wobei die im letzten Verfahren entstehenden Organysilylfluoride auf Grund der hohen Stabilität der Si-F-Bindung ein recyceln erschweren.^[82,83] Weiterhin ist eine genauere Untersuchung die Si-C- sowie der Si-O-Bindung vor allem aus synthetischer Sicht relevant, da die als Vorstufen von Prepolymeren eingesetzten α -(Aminomethyl)alkoxysilane eine teilweise hohe Labilität der Si-C-Bindung aufweisen und aus diesem Grund eine besondere Handhabung erfordern.^[84] Aus diesem Grund ist ein besseres Verständnis der in den Silikonen auftretenden Si-C- sowie Si-O-Bindungen sowohl aus wissenschaftlicher Sicht als auch aus wirtschaftlicher Sicht, aber auch unter ökologischen Gesichtspunkten von Interesse. Um sich dem Ziel eines allgemein besseren

Verständnisses der Si–C- sowie der Si–O-Bindung zu nähern, wurde die in der Silikonchemie genutzte Verbindungsklasse der α -(Aminomethyl)alkoxysilane ausgewählt. Für die Charakterisierung und Evaluation der Eigenschaften dieser Verbindungen wurde auf die von M. DAS und D. F. O'SHEA entwickelte Methode der autokatalytischen Si–C-Bindungsspaltung von Organotrimethylsilanen durch metallfreie Silanolate zurückgegriffen (s. s. Schema 4.1.1).^[80] Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit eine schrittweise Erhöhung der Substitutionszahl an Methoxysubstituenten des Silans durchgeführt. Auf diese Weise soll der Einfluss des zunehmenden Elektronenmangels am Siliciumzentrum und dessen Auswirkung auf die Si–C-Bindung und ihre Spaltung untersucht werden. Als ersten Schritt auf dem Weg zu diesem Ziel sollten hierzu zunächst die vier α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 synthetisiert werden (s. Schema 4.1.1, I. **Synthese**).

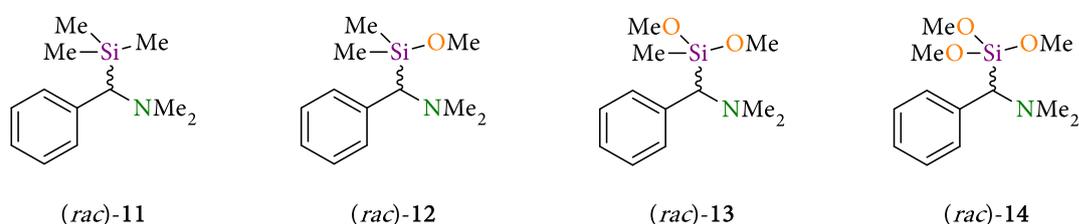
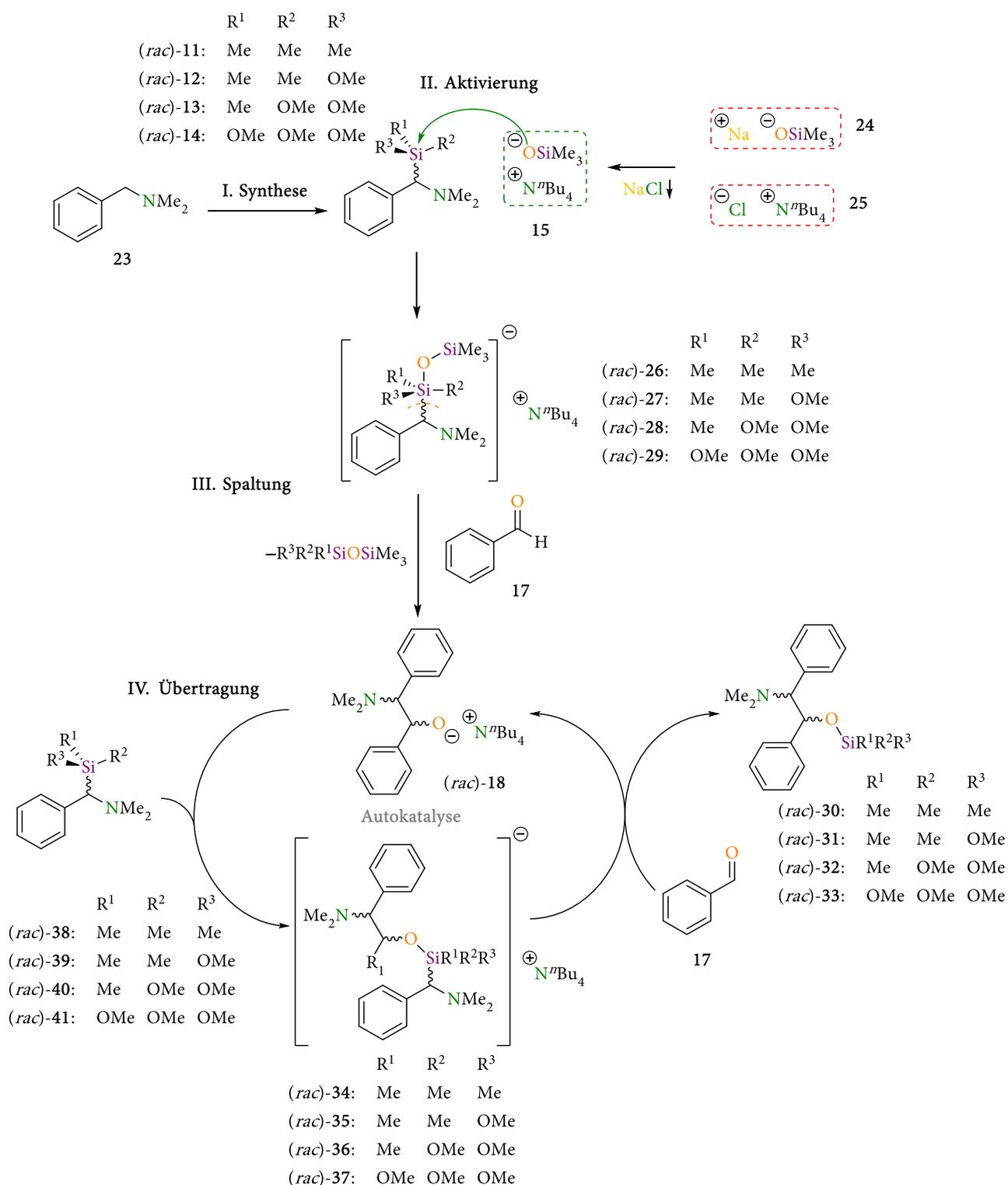


Abbildung 4.1.2: Die in dieser Arbeit untersuchten α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

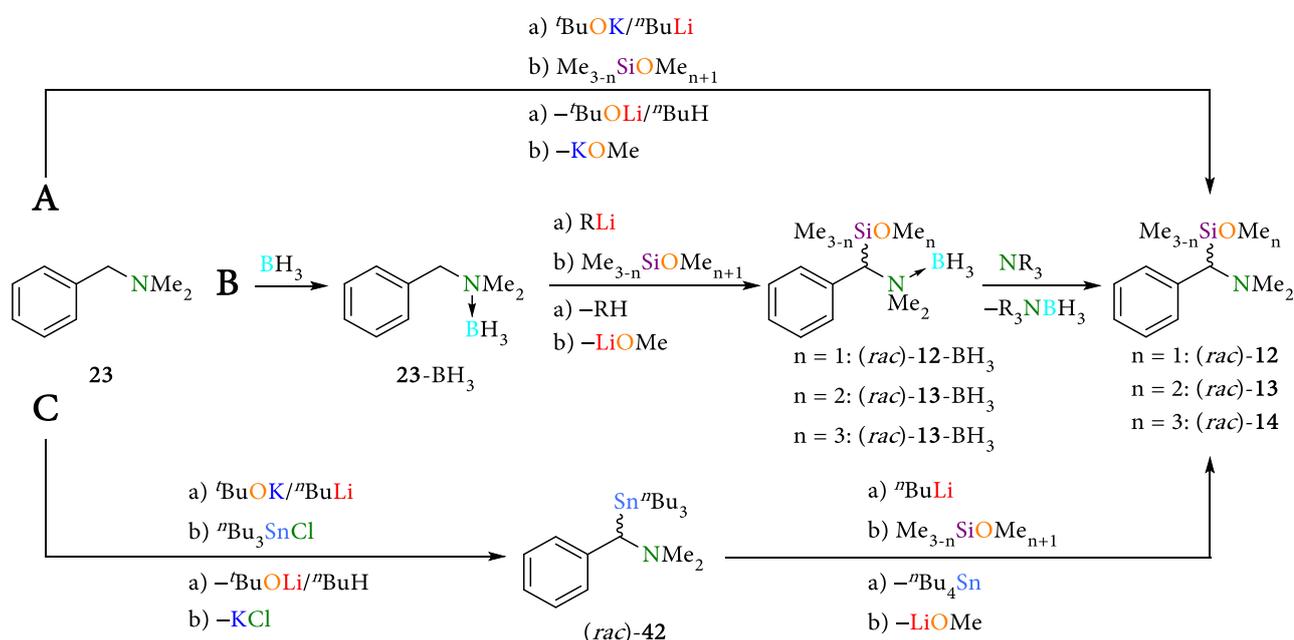
Im nächsten Schritt wurde die Aktivierung der Si–C-Bindung genauer untersucht (s. Schema 4.1.1, II. **Aktivierung**). Dabei findet die Aktivierung mittels eines hochreaktiven sowie metallfreien Silanolats statt, welches mittels Salzmethatase aus Natrium-Trimethylsilanolat und tetra-ⁿButylammonium Chlorid erzeugt wird. Dieses hochreaktive Nukleophil greift im ersten Schritt am elektrophilen Siliciumzentrum an und aktiviert dieses durch die Bildung eines pentakoordinierten Intermediates. Im nächsten Schritt kommt es zu einer Spaltung der Si–C-Bindung (s. Schema 4.1.1, III. **Spaltung**). Das dabei freiwerdende Carbanion reagiert anschließend mit Benzaldehyd und bildet dadurch ein metallfreies, nukleophiles Alkoholat, welches somit in der Lage ist, das nächste α -(Aminomethyl)silan zu aktivieren und eine erneute Si–C-Bindungsspaltung zu initiieren (s. Schema 4.1.1, IV. **Übertragung**).



Schema 4.1.1: Übersicht über den Verlauf der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Si–C-Bindungsspaltung anhand der von D. MAS und D. F. O’SHEA entwickelten Methode zur autokatalytischen Si–C-Bindungsspaltung von α -(Aminomethyl)silane durch das metallfreie Silanolat (15).^[80]

4.1.1. Synthese der α -(Aminomethyl)silane

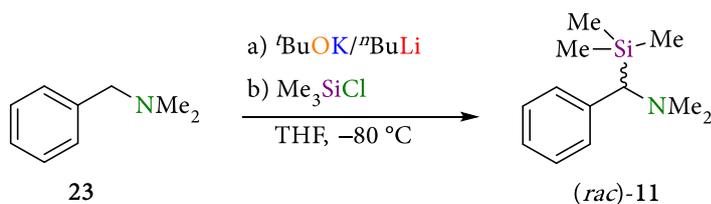
Im ersten Schritt auf dem Weg zu einem allgemein besseren Verständnis der Si–C-Bindung wurden die in Schema 4.1.2 aufgeführten Syntheserouten zu den α -(Aminomethyl)methoxysilanen (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 untersucht. Dabei wurde zunächst die bereits in der Darstellung von (*rac*)-11 etablierte Syntheseroute (A) mittels des Schlosser-Basen-Systems Kalium-^tButanolat/ⁿButyllithium getestet. Im Anschluss wurde die Metallierung des borierten Amins 23-BH₃ mit anschließender Funktionalisierung untersucht (B) und in der dritten Syntheseroute wurde ein Sn–Li-Austausch an der Verbindung (*rac*)-42 durchgeführt, um auf diesem Wege die gewünschten α -(Aminomethyl)methoxysilane (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 darzustellen.



Schema 4.1.2: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Syntheserouten A, B und C der α -(Aminomethyl)methoxysilane (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

4.1.1.1. Syntheseroute A: Schlosser-Basen-Gemisch ^tBuOK/ⁿBuLi

Da die Synthese des α -(Aminomethyl)trimethylsilans (*rac*)-11 bereits in den Arbeiten von C. UNKELBACH mit Hilfe des Schlosser-Basen-Gemisches erfolgreich durchgeführt wurde (s. Schema 4.1.3),^[81] wurde diese Syntheseroute als erstes ausprobiert.



Schema 4.1.3: Synthese des α -(Aminomethyl)trimethylsilans (*rac*)-11 mit dem Schlosser-Basen-Gemisch ^tBuOK/ⁿBuLi durch C. UNKELBACH.^[81]

Analog zur Darstellung von (*rac*)-11 wurde hierzu die Ausgangsverbindung *N,N*-Dimethylbenzylamin 23 mit Hilfe des Schlosser-Basen-Gemisches Kalium-^tButanolat/ⁿButyllithium metalliert. Anschließend erfolgte die Umsetzung der metallierten Spezies mit den entsprechenden Methoxysilanen (Dimethoxydimethylsilan, Trimethoxymethylsilan und Tetramethoxysilan). Bei der Untersuchung der Reaktionsmischung mittels GC/EI-MS konnte allerdings keines der gewünschten Produkte wiedergefunden werden. Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der Verwendung des ^tButanolats, welches eine Spaltung der Si-C_{Bn}-Bindung initiiert und somit die Ausgangsverbindung 23 wieder reisoliert werden kann. Aus diesem Grund wurde versucht über eine Kristallisation des α-(Aminomethyl)benzylkalium das störende ^tButanolat aus der Reaktionslösung zu entfernen. Allerdings führte auch das anschließende Lösen der erhaltenen Kristalle in THF und eine Umsetzung mit den drei Methoxysilanen nicht zum Erfolg. Der Grund hierfür wird vermutlich das Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts sein, welches auf der Seite der Kalium-Spezies (*rac*)-43 liegt und nicht auf der Seite des α-(Aminomethyl)methoxysilans (*rac*)-12.

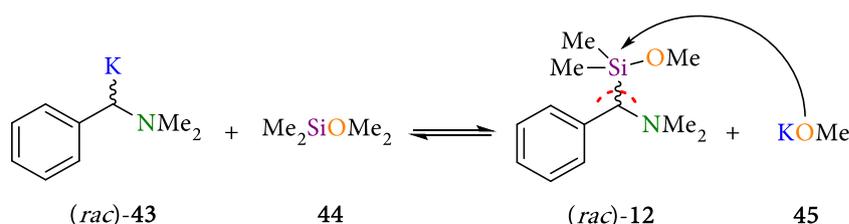


Abbildung 4.1.3: Syntheseroute A über das Schlosser-Basen-Gemisch Kalium-^tButanolat/ⁿButyllithium mit sich anschließendem Gleichgewicht zwischen Kalium-Spezies (*rac*)-43 und dem α-(Aminomethyl)methoxysilan (*rac*)-12.

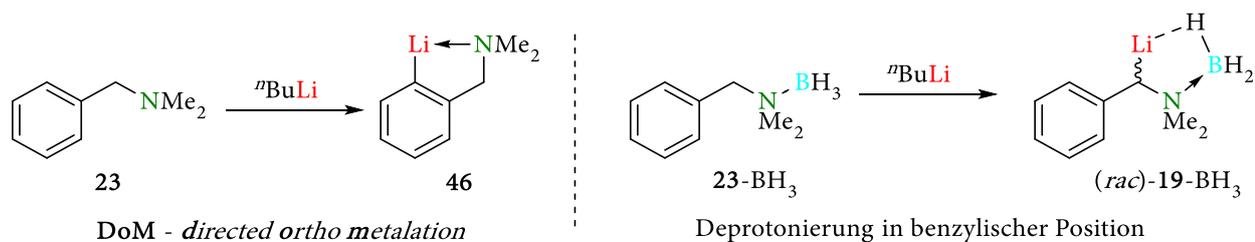
Somit kann die Verwendung des Schlosser-Basen-Gemisches als generell ungeeignet zur Synthese von Methoxysilanen angesehen werden.

4.1.1.2. Syntheseroute B: Lithiierung des Boran-geschützten

N,N-Dimethylbenzylamin

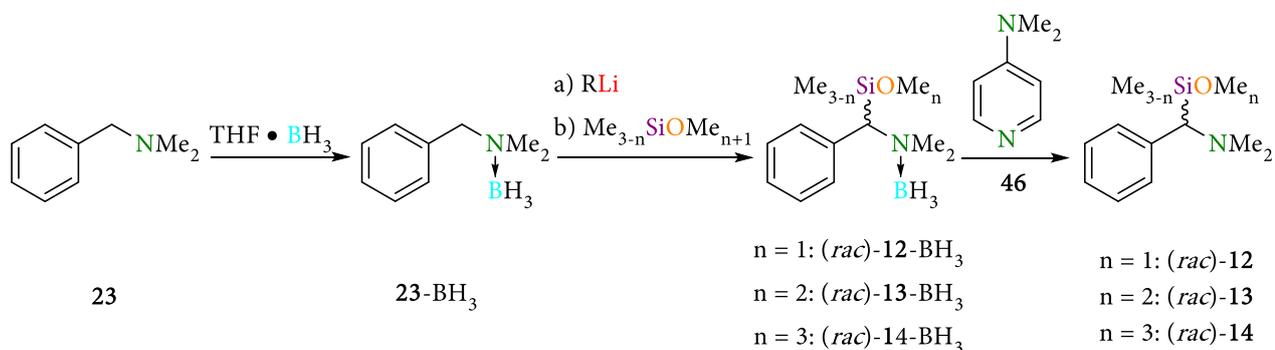
Stand der Wissenschaft sowie Zielsetzung

Da sich in der zuvor versuchten Synthesestrategie A die auftretende Kaliumverbindung als problematisch erwies, sollte die Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (23) durch ein einfaches Lithiumalkyl erfolgen. Auf Grund des vorkoordinierten Charakters des Stickstoffhenkels (CIPE; *complex induced proximity effect*) würde allerdings der unkontrollierte Einsatz eines Lithiumalkyls zu einer Metallierung in *ortho*-Position (DoM; *directed ortho metallation*) führen.^[85] Dieser Effekt lässt sich allerdings durch die Einführung einer Boran-Gruppe unterbinden.^[86]



Schema 4.1.4: Deprotonierung des *N,N*-Dimethylbenzylamins **23** entweder in *ortho*-^[85] oder in benzylicher^[86] Position.

Dabei veränderte die eingeführte Boran-Gruppe die Größe des im Übergangszustand gebildeten Rings aus Lithiumalkyl und Substrat so, dass gleichzeitig eine Deprotonierung in *ortho*-Position verhindert und in benzylicher Position ermöglicht wird. Auf diese Weise sollte eine Funktionalisierung mit methoxysubstituierten Silanen in benzylicher Position möglich sein. Das eingeführte Boran soll dann im Anschluss durch den Einsatz eines stärker koordinierendenamins wie bspw. 5-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP, **46**) wieder abspaltbar sein.



Schema 4.1.5: Synthesestrategie über Boran-funktionalisiertes *N,N*-Dimethylbenzylamin (**23-BH₃**).

Erzielte Ergebnisse

Als erstes wurden die in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen überprüft und das im Vergleich zu den Methoxysilanen reaktivere Trimethylchlorsilan als Abfangreagenz verwendet. Hierbei konnte bei Einsatz von 1.1 Äquiv. *n*-Butyllithium und 1.1 Äquiv. Trimethylchlorsilan in THF ein vollständiger Umsatz zu (*rac*)-**11** erreicht werden, wobei sowohl die Lithiierung als auch die Abfangreaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

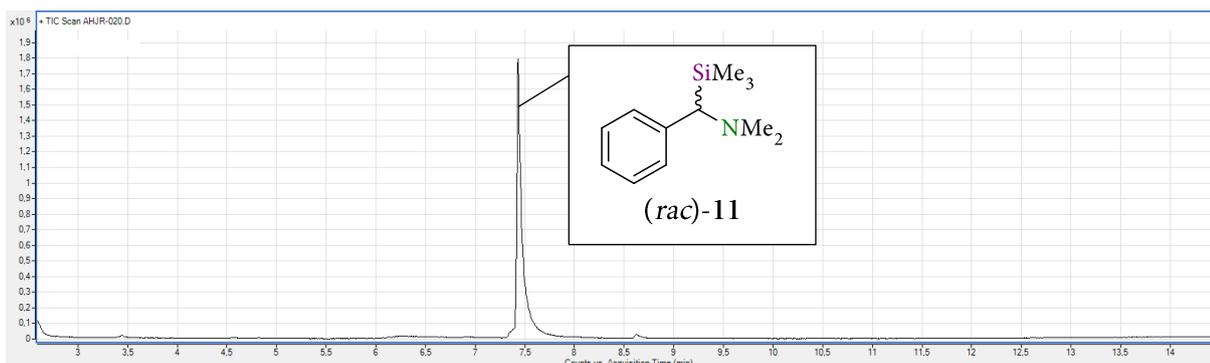


Abbildung 4.1.4: GC-Chromatogramm nach der Umsetzung von **23** mit Trimethylchlorsilan zu (*rac*)-**11**; die Boran-Gruppe wird auf der Säule des Gaschromatographen abgespalten.

Anschließend wurden die gleichen Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit Dimethoxydimethylsilan angewandt. Eine Kontrolle mittels GC/EI-MS zeigte jedoch keinen Umsatz, sondern nur die Ausgangsverbindung **23**.

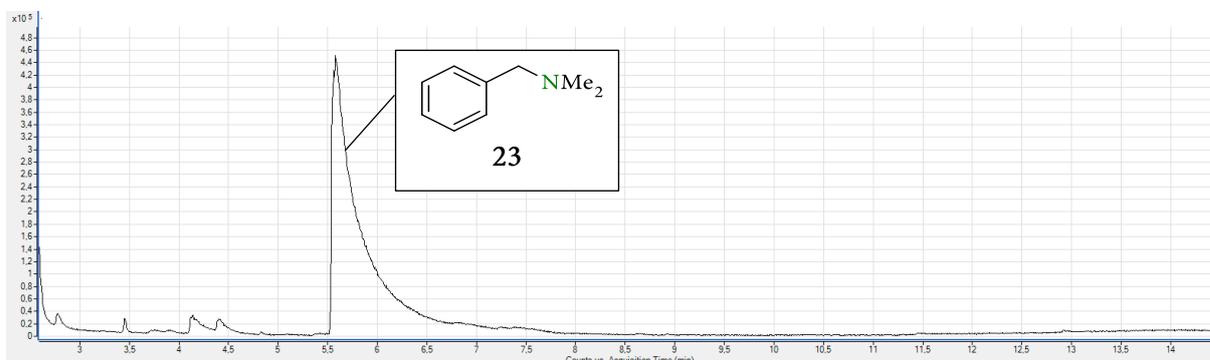


Abbildung 4.1.5: GC-Chromatogramm nach der Umsetzung von **23** mit Dimethoxydimethylsilan vor der Optimierung; die Boran-Gruppe wird auf der Säule des Gaschromatographen abgespalten.

Aus diesem Grund wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt, bei der sowohl die Lösungsmittelmenge als auch die Mengen an eingesetztem Lithiumreagenz, sowie die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit von Lithiierung und Abfangreaktion variiert wurden (s. Tabelle 4.1.1).

Tabelle 4.1.1: Übersicht über die optimierten Reaktionsbedingungen zur Darstellung des α -(Aminomethyl)methoxysilans (*rac*)-**12**.

Reaktionsparameter	Variationen		
Äquivalente an Lithiumreagenz	1.1	2.1	4.1
Äquivalente an Dimethoxydimethylsilan	1.1	2.1	4.1
Maximale Temperatur der Abfangreaktion	Raumtemperatur		-30 °C
Reaktionszeit der Abfangreaktion.	2 h		24 h
Menge an eingesetztem Lösungsmittel	2 mL		10 mL

Letztendlich mussten ebenfalls die Bedingungen der Aufarbeitung angepasst werden, da sich das boriierte α -(Aminomethyl)methoxydimethylsilan (*rac*)-**12** bei wässriger Aufarbeitung zersetzte. Als Resultat der Optimierung zeigte sich, dass sowohl die doppelte Menge an Lithiumreagenz als auch die doppelte Menge an Abfangreagenz in 10 mL Lösungsmittel, sowie eine Durchführung der Abfangreaktion bei -30 °C über einen Tag nötig ist, um einen nahezu vollständigen Umsatz zu erreichen.

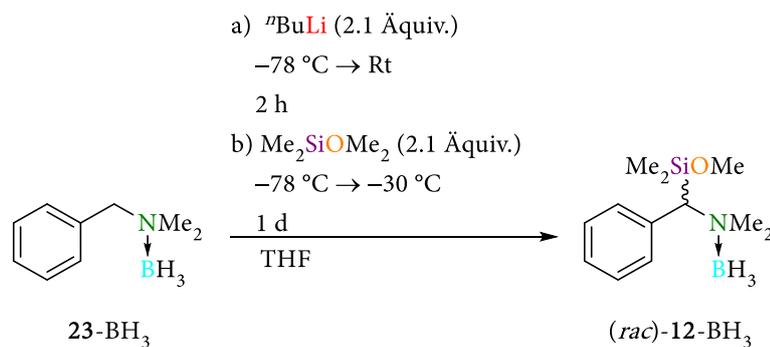


Abbildung 4.1.6: Optimierte Reaktionsbedingungen zur Synthese des boriierten α -(Aminomethyl)methoxysilans $(rac)\text{-12}$.

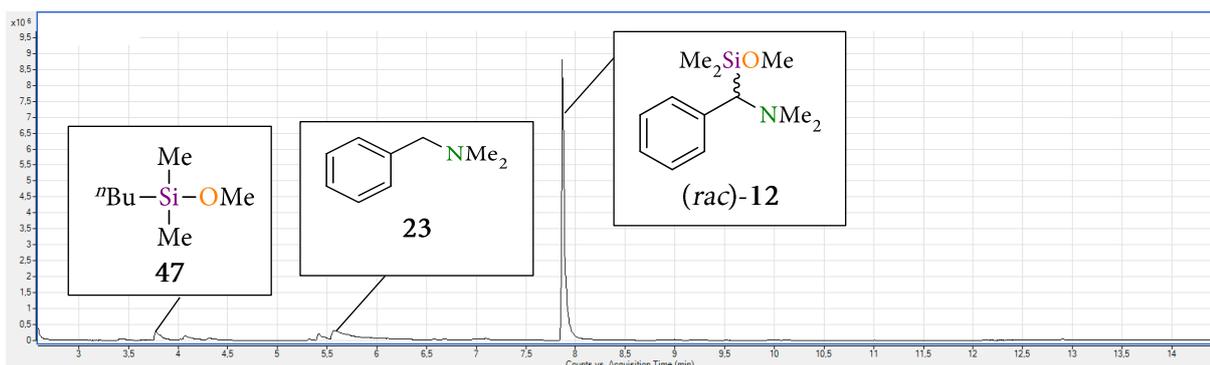


Abbildung 4.1.7: Chromatogramm nach der Umsetzung von 23 mit Dimethoxydimethylsilan zu $(rac)\text{-12}$ nach Optimierung der Reaktionsbedingungen; die Boran-Gruppe wird auf der Säule des Gaschromatographen abgespalten.

Interessant ist hier vor allem, dass bei dem Wechsel des Elektrophils von einem Chlorsilan zu einem Methoxysilan eine unterschiedliche Kinetik zu beobachten ist. So ist im Vergleich zur Abfangreaktion mit dem Chlorsilan im Fall des Methoxysilans die doppelte Menge an n Butyllithium notwendig, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass zunächst die Reaktivität des lithiierten Borans $(rac)\text{-19-BH}_3$ für eine Reaktion mit dem unreaktiveren Methoxysilan nicht ausreicht. Durch den überschüssigen Einsatz des Lithiumalkyls entsteht bei der Zugabe des Dimethoxydimethylsilans zunächst Lithiummethoxid, dieses bildet mit dem lithiierten Boran $(rac)\text{-19-BH}_3$ ein insgesamt reaktiveres Aggregat und ermöglicht auf diese Weise die Reaktion mit dem Methoxysilan.

Um eine genauere Untersuchung der lithiierten Spezies zu ermöglichen, wurden Kristallisationsansätze mit i Propyllithium, n Butyllithium und t Butyllithium sowohl allein als auch in Verbindung mit koordinierenden Additiven wie $(1R,2R)\text{-}N,N,N',N'\text{-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin}$ ($(R,R)\text{-TMCDA}$, 48) und $N,N,N',N'\text{-Tetramethylethyldiamin}$ (TMEDA, 49) (s. Abbildung 4.1.8) angesetzt, wobei neben THF auch Toluol als Lösungsmittel zum Einsatz kam.

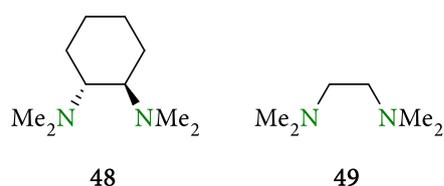


Abbildung 4.1.8: Die eingesetzten Additive (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin ((*R,R*)-TMEDA, **48**) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA, **49**).

Diese Kristallisationsversuche blieben allerdings insoweit erfolglos, dass die gewünschte lithiierte Spezies nicht kristallisiert werden konnte. Allerdings konnte aus einigen der Kristallisationsansätze mit dem chiralen Additiv (*R,R*)-TMEDA (**48**) und Toluol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur und über mehrere Wochen Lagerungszeit Kristalle der Verbindung **50** erhalten werden. Dieser Ansatz konnte ebenfalls gezielt reproduziert werden und die Kristalle so genauer untersucht werden. Hervorzuheben hierbei ist die schlechte Löslichkeit der Verbindung **50**, welches einer Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie nur in DMSO-*d*₆ ermöglichte.

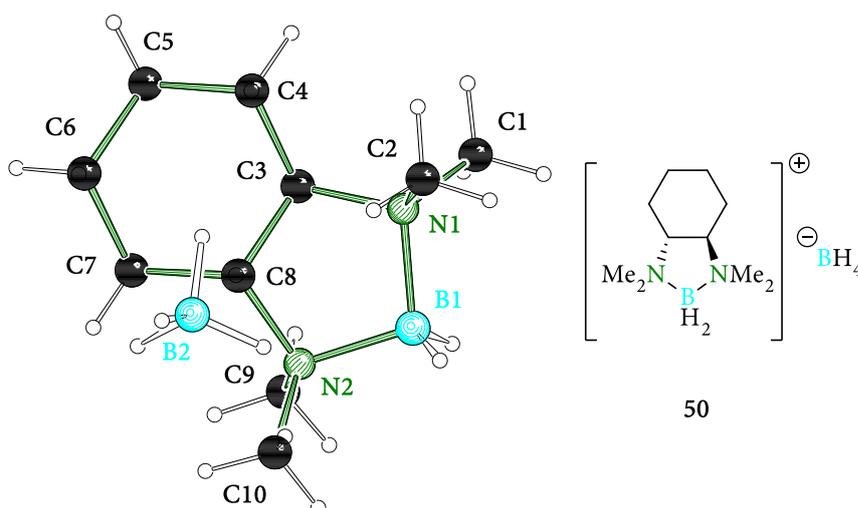


Abbildung 4.1.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **50** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.624(2), N2–B1 1.616(3), N1–C3 1.5121 (18), N2–C8 1.5108(19), N1–C1 1.495(2), N1–C2 1.489(2), N2–C9 1.493(2), N2–C10 1.494(10), N1–B1–N2 103.46(13), C3–N1–B1 104.19(13), C8–N2–B1 103.85(11), C1–N1–C2 107.91(13), C9–N2–C10 107.35(13).

Die Verbindung **50** kristallisierte aus Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form farbloser Blöcke, wobei diese Verbindung zur Klasse der Dihydridoborane gehört, welche erstmalig von G. E. RYSCHKEWITSCH 1969 dargestellt wurden.^[87] Das zu **50** isostrukturelle Dihydridoboran **51**, mit BF_4^- anstelle von BH_4^- als Gegenion, wurde bereits 1970 von CRAIG *et al.* synthetisiert und charakterisiert.^[88]

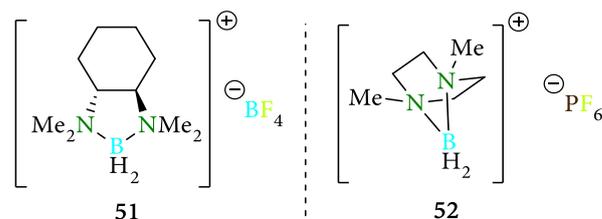


Abbildung 4.1.10 Literaturbekannte Dihydridoborane 51^[87] sowie 52^[88].

Das Besondere an der hier dargestellten Verbindung 50 ist das Vorliegen von zwei unterschiedlich koordinierten Boranionen innerhalb einer Verbindung. Während eines der beiden Boranionen (BH_2^+) durch zwei Stickstoffzentren koordiniert wird, liegt das andere (BH_4^-) frei als Gegenion vor. Im ^1H -Experiment ist die für das BH_2^+ -Kation charakteristische Aufspaltung, ausgelöst durch die ^1H - ^{11}B - und die ^1H - ^{10}B -Kopplung, durch eine Überlagerung mit den Signalen der Methylgruppen und dem $\text{DMSO-}d_6$ -Lösungsmittelsignal kaum sichtbar, wohingegen die für das BH_4^- -Anion charakteristische Aufspaltungsmuster gut erkennbar ist (s. Abbildung 4.1.11).^[89]

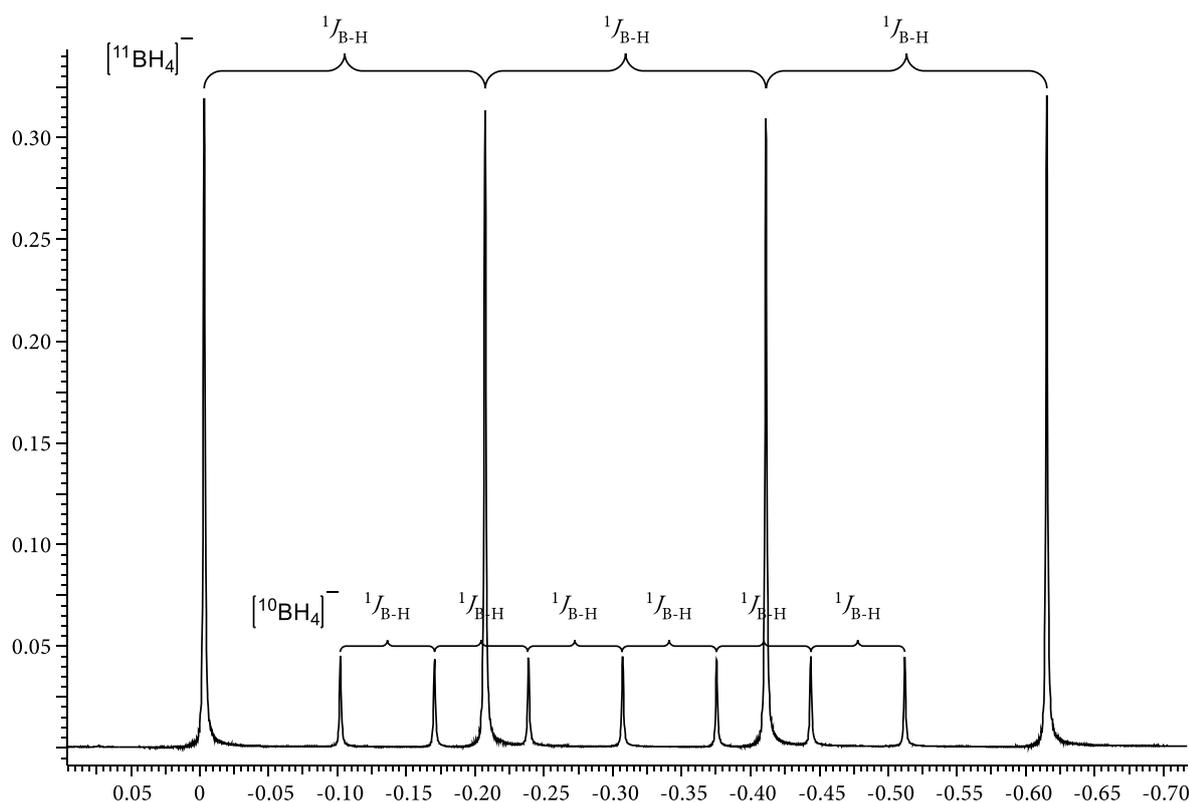


Abbildung 4.1.11: ^1H - ^{11}B und die ^1H - ^{10}B Kopplung des BH_4^- -Anions im ^1H -NMR Experiment von NaBH_4 .^[89]

Ein struktureller Vergleich kann mit den von CRIMMIN *et al.*^[90] und der von INOUE^[91] *et al.* publizierten Struktur vorgenommen werden.

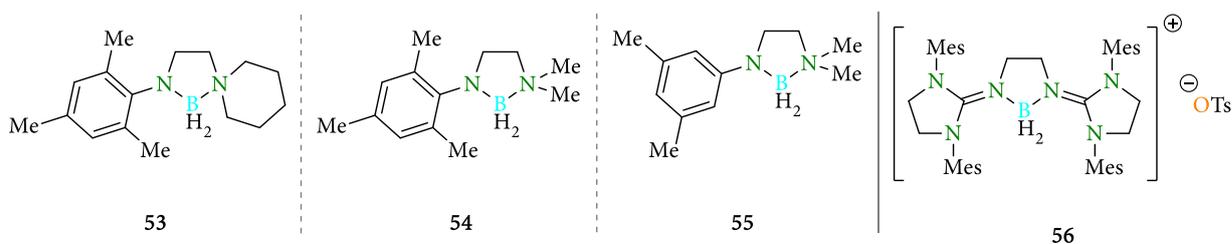


Abbildung 4.1.12: Literaturbekannte Dihydridoborane 53, 54 und 55^[90] sowie 56^[91].

Das Besondere an den von CRIMMIN *et al.* synthetisierten Verbindungen ist die aus einem Gleichgewicht zwischen geöffneter und geschlossener Form resultierende Bifunktionalität (s. Abbildung 4.1.13, l.). Dabei liegt in der geöffneten Form ein dreifach gebundenes Boran vor, mit welchem sich selektive Hydroborierungen von Ketonen, Aldehyden und Iminen in Gegenwart von Alkenen durchführen lassen. In der geschlossenen Form hingegen liegt ein vierfach gebundenes Boran vor, welches zur Defluorierung von elektronenarmen Arenen genutzt werden kann. Die von INOUE *et al.* hergestellte Verbindung 56 dagegen kann zur Bildung einer B-S Doppelbindung genutzt werden (s. Abbildung 4.1.13, r.)

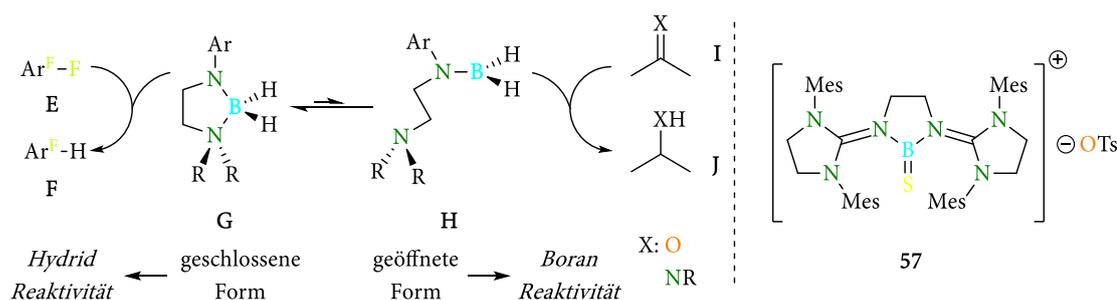


Abbildung 4.1.13: Einsatzmöglichkeiten der Dihydridoborane 53, 54 und 55^[90] sowie 56^[91].

Im Vergleich zu den elektronisch asymmetrischen Strukturen von CRIMMIN *et al.* besitzen in der hier vorliegenden Struktur beide Stickstoffzentren eine positive Formalladung. Im direkten Vergleich zu 54 und 55 weisen die Bindungslängen der homologen N^+-B^- -Bindung von 50 [1.624(2)/1.616(3) Å vs. 1.622(5) Å] sowie die homologen Bindungswinkel $C-N^+-B^-$ [103.46(13)/104.19(13) Å vs. 102.2(3) Å] ähnliche Werte auf. Lediglich der $N-B^+-N$ -Bindungswinkel ist bei der hier gefundenen Verbindung 50 um ca. 5° etwas stärker aufgeweitet, was vermutlich durch die Einbindung des Rückgrates in einen Sechsring zurückzuführen ist, welcher zu insgesamt größeren Innenwinkeln im Fünfring führt. Dasselbe kann auch auf für die von INOUE *et al.* publizierte Verbindung 56 beobachtet werden. Im Gegensatz zu der Verbindung 54 und 55 sind die hier gefundenen N^+-B^- -Abstände mit 1.577(5) Å und 1.573(5) Å deutlich kürzer, wobei dies vermutlich auf die sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffzentren der Verbindung 57 zurückzuführen ist. Diese führt zu einer höheren Elektronegativität der Stickstoffzentren, die sich in einer Verkürzung der N^+-B^- -Abstände äußert.

Tabelle 4.1.2: Kristallographische Daten der Verbindung 50.

Verbindung	50
Empirische Formel	C ₁₀ H ₂₈ B ₂ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	197.96
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	8.3433(4)
<i>b</i> /Å	11.6481(8)
<i>c</i> /Å	13.6289(8)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	90
<i>γ</i> /°	90
Zellvolumen [Å ³]	1324.51(14)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.993
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.407
<i>F</i> (000)	448.0
Kristallgröße [mm ³]	0.158 × 0.112 × 0.058
Strahlung	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	9.988 – 154.924 -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Index-Breite	
Gemessene Reflexe	13509
Unabhängige Reflexe	5664 [<i>R</i> _{int} = 0.0375, <i>R</i> _{sigma} = 0.0258]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2788 / 0 / 155
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.057
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0352 w <i>R</i> ₂ = 0.0914
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0377, w <i>R</i> ₂ = 0.0938
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.20 und -0.12
Flack Parameter	-0.08(17)

Nach dieser kurzen Exkursion zu den Dihydridoboranen wurde sich anschließend wieder der Synthese der weiteren Abspaltung der Boran-Gruppe von der Verbindung (*rac*)-12-BH₃ gewidmet. So wurde versucht durch den Einsatz von stark koordinierenden Aminen die Boran-Gruppe des zuvor synthetisierten α -(Aminomethyl)methoxysilans (*rac*)-12-BH₃ wieder abzuspalten. Dabei wurde, neben dem eingangs erwähnten DMAP (46) ebenfalls (*R,R*)-TMEDA (48) eingesetzt. Letzteres sollte als mögliches Entborierungsreagenz getestet werden, da es sich auf Grund der schlechten Löslichkeit des gebildeten Dihydridoborans 50 möglicherweise zur Entfernung der Boran-Gruppe eignen könnte.

Allerdings zeigte sich bei dem Einsatz von DMAP (46) eine Zersetzung der Verbindung (*rac*)-12-BH₃, wie ein Vergleich der Reaktionslösung durch GC/EI-MS-Analytik vor und nach Refluxieren in THF zeigt.

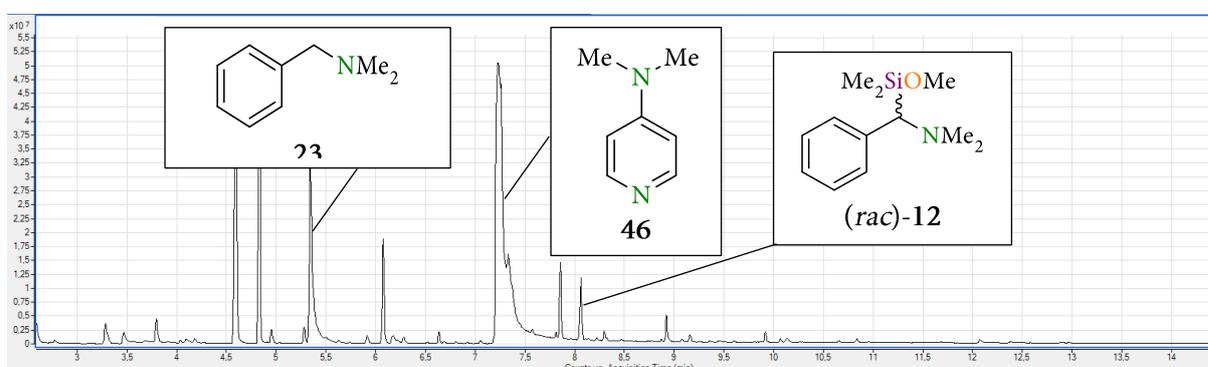


Abbildung 4.1.14: GC/EI-Chromatogramm nach der Behandlung mit *N,N*-Dimethylaminopyridin (46) und resultierende Zersetzung des eingesetzten Rohproduktes (*rac*)-12-BH₃.

Das Refluxieren der Reaktionslösung in Verbindung mit (*R,R*)-TMEDA (48) führt ebenfalls zu einer Zersetzung der Verbindung (*rac*)-12-BH₃. Nichtsdestotrotz wurde eine destillative Aufreinigung versucht, die allerdings scheiterte, da die Siedepunkte des eingesetzten Amins 48 und der Verbindung (*rac*)-12 zu nah beieinanderliegen und somit eine Isolation der Verbindung (*rac*)-12 nicht gelingt.

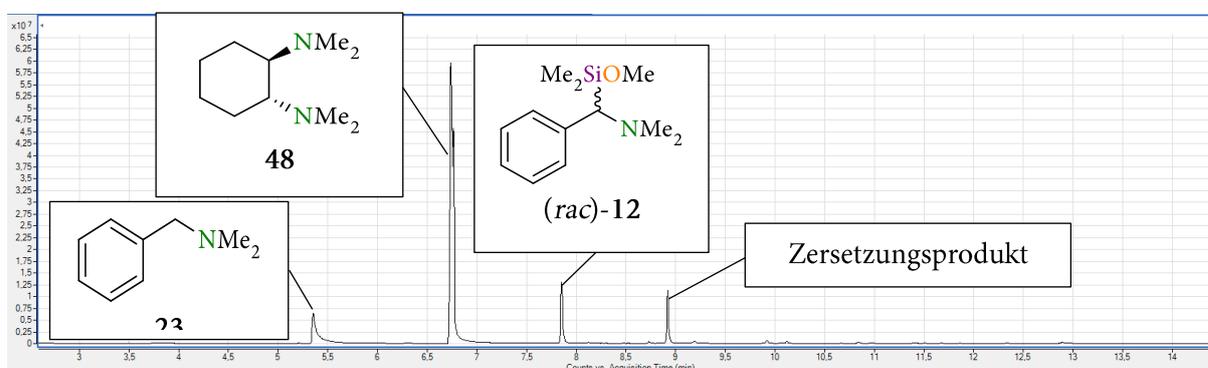
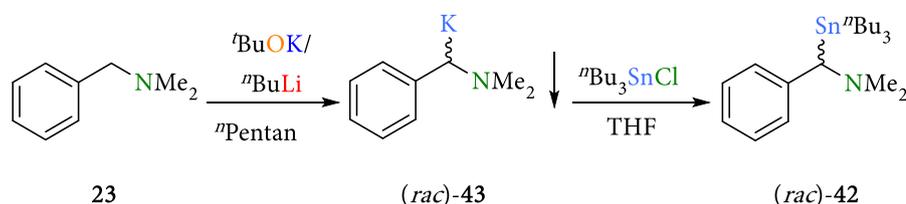


Abbildung 4.1.15: GC/EI-Chromatogramm nach der Behandlung mit (*R,R*)-TMEDA (48) und resultierende Zersetzung des eingesetzten Rohproduktes (*rac*)-12-BH₃.

Abschließend lässt sich somit feststellen, dass sich das gewünschte α -(Aminomethyl)methoxysilan (*rac*)-12 durch die Verwendung des boriierten Dimethylbenzylamins 23-BH₃ als Ausgangssubstrat nicht darstellen lässt. Der Grund hierfür liegt in der hohen Labilität der Si-C_{Bn}-Bindung dieser Verbindung, welche eine gezielte Abspaltung der Boran-Gruppe, ohne eine Zersetzung auszulösen, erschwert bzw. unmöglich macht. Eine Synthese der beiden anderen α -(Aminomethyl)methoxysilane (*rac*)-13 und (*rac*)-14 wurde auf Grund der ähnlichen Labilität der Si-C_{Bn}-Bindung im Rahmen dieser Arbeit nicht versucht.

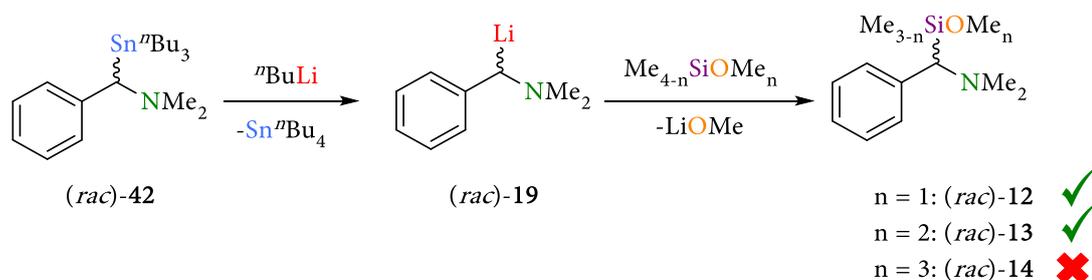
4.1.1.3. Syntheseroute C: Sn–Li-Austausch

Auf Grund der zuvor erfolglos verlaufenen Syntheserouten A und B wurde im letzten Anlauf versucht, über einen in der Literatur beschriebenen Sn–Li-Austausch die Verbindungen (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 herzustellen. Hierzu wurde zunächst das α -(Aminomethyl)tributylstannan (*rac*)-42 mit Hilfe des Schlosser-Basen-Gemisches hergestellt. Ungewöhnlich ist hier vor allem die Deprotonierung in ⁿPentan, die dazu führt, dass das mit Kalium in benzylicher Position metallierte N,N-Dimethylbenzylamin (*rac*)-43 ausfällt und durch Waschen mit ⁿPentan von überschüssigem Kalium-^tButanolat gereinigt werden kann. Nach erfolgter Metallierung wird durch Wechsel des Lösungsmittels das ausgefallene α -(Aminomethyl)benzylkalium in THF gelöst und mit tri-Butylchlorstannan abgefangen (s. Schema 4.1.6).^[92]



Schema 4.1.6: Synthese des α -(Aminomethyl)tributylstannans (*rac*)-42.^[92]

Anschließend kann das erhaltene Stannan (*rac*)-42 durch einen modifizierten Amin-Ether-Trennungsgang mit Essigsäure und ⁿPentan, anstelle von Salzsäure und Diethylether, von Verunreinigungen gesäubert werden. Die Sn–C-Bindung der erhaltenen Verbindung (*rac*)-42 kann im darauffolgenden Schritt durch den Einsatz von ⁿButyllithium gespalten und im Anschluss mit den drei Methoxymethylsilanen, Dimethoxydimethylsilan, Trimethoxymethylsilan und Tetramethoxysilan, umgesetzt werden (s. Schema 4.1.7). Allerdings ist nur die Umsetzung mit dem Dimethoxydimethylsilan sowie die Umsetzung mit dem Trimethoxymethylsilan erfolgreich. Eine Synthese des α -(Aminomethyl)trimethoxysilans (*rac*)-14 gelingt auch mittels des zuletzt untersuchten Reaktionspfades nicht.



Schema 4.1.7: Synthese der α -(Aminomethyl)methoxysilane (rac)-12, (rac)-13 und (rac)-14 über Syntheseroute C.

Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Umsetzung von (rac)-42 mit n Butyllithium wurde nicht THF als Lösungsmittel verwendet, sondern n Hexan, welches sich gleich aus mehreren Gründen für die Synthese von (rac)-12 und (rac)-13 als das am meisten geeignete Lösungsmittel erwies. Als erstes kann durch die Verwendung von n Hexan eine direkt Abtrennung des anfallenden tetra- n Butylzinn während der Synthese erfolgen. So fällt das α -(Aminomethyl)benzylolithium (rac)-19 aus der Lösung als Feststoff aus und kann durch mehrmaliges Waschen mit n Hexan größtenteils vom entstandenen tetra- n Butylzinn befreit werden. Dies ist deswegen erforderlich, da das tetra- n Butylzinn ansonsten bei der Destillation auf Grund ähnlicher Siedepunkte der erhaltenen Rohprodukte (rac)-12 und (rac)-13 erhebliche Probleme bereitet.

Im nächsten Schritt der Synthese zeigen sich weitere Vorteile der Reaktionsführung in n Hexan. So verhindert die Verwendung des unpolaren Lösungsmittels effektiv eine Doppelsubstitution, die ansonsten bei der Verwendung von polarerer Lösungsmitteln, wie beispielsweise THF, zu beobachten ist und sich selbst durch eine Verringerung der Konzentration der Reaktionslösung nicht vollständig unterdrücken lässt. Außerdem fällt das beim Abfangen der lithiierten Spezies entstehende Lithiummethoxid in n Hexan direkt aus der Lösung aus, sodass dieses ebenfalls ohne weitere Probleme aus der Rohproduktlösung entfernt werden kann. Letztlich müssen von der erhaltenen Reaktionslösung nur noch die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden und das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ein letztes Mal gereinigt werden. Jedoch zeigt sich hier bereits die zuvor schon problematische, aber gewollte Labilität der Si- C_{Bn} -Bindung. Diese führt trotz vorsichtiger Destillation zur Zersetzung der synthetisierten α -(Aminomethyl)methoxysilane (rac)-12 und (rac)-13 und zur Bildung von Spuren an *N,N*-Dimethylbenzylamin (23). Dieses sollte allerdings bei den hier angestrebten Reaktivitätsuntersuchungen nicht weiter stören. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die Ausbeuten durch die schrittweise Erhöhung der Anzahl an Methoxysubstituenten zu einer abnehmenden Ausbeute führen. Während für die monomethoxysubstituierte Verbindung (rac)-12 eine Ausbeute von 44% erreicht werden kann, verringert sich diese bei der dimethoxysubstituierten Verbindung (rac)-13 auf 32%.

4.1.1.4. Fazit

Von den hier durchgeführten Syntheserouten A, B und C führte letztlich nur die Syntheseroute C zum Erfolg:

A) Die Synthese über das Schlosser-Basen-Gemisch Kalium-*t*-Butanolat/*n*-Butyllithium verlief nicht erfolgreich. Hierfür ist vermutlich sowohl die hohe Nukleophilie des Kalium-Methoxids als auch ein auf der Seite der Kalium-Spezies (*rac*)-43 liegendes Gleichgewicht verantwortlich.

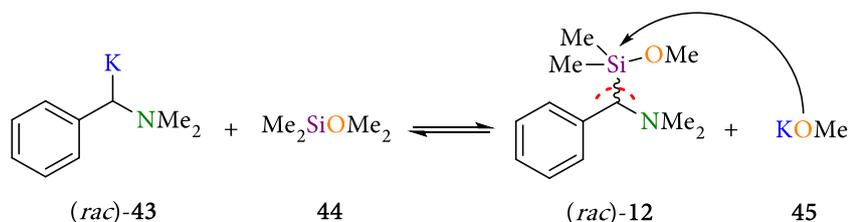


Abbildung 4.1.16: Syntheseroute A über das Schlosser-Basen-Gemisch Kalium-*t*-Butanolat/*n*-Butyllithium.

B) Die Synthese über eine Lithiierung der boriierten Spezies 23-BH₃ mit anschließender Umsetzung zu (*rac*)-12-BH₃ ist zwar möglich, allerdings verhindert die Temperaturempfindlichkeit der Si-C_{Bn}-Bindung eine Abspaltung mit Hilfe von entsprechenden Aminen, wie beispielsweise *N,N*-Dimethylaminopyridin (46).

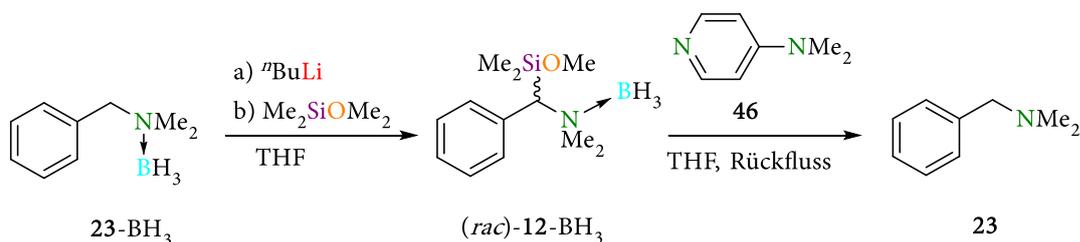


Abbildung 4.1.17: Syntheseroute B über boriiertes *N,N*-Dimethylbenzylamin 23-BH₃ mit anschließender Abspaltung durch *N,N*-Dimethylaminopyridin (46).

C) Die Synthese über den Umweg eines Sn-Li-Austausches führt nur im Fall der Verbindungen (*rac*)-12 und (*rac*)-13 zum Erfolg, wobei gleichzeitig die steigende Elektrophilie des Siliciumzentrum zu schlechteren Umsätzen führt. Letztlich gelingt aber auch über diesen Synthesepfad keine vollständige Aufreinigung, da die erhaltenen α-(Aminomethyl)methoxysilane (*rac*)-12 sowie (*rac*)-13 eine säulenchromatographische sowie destillative Aufreinigung nicht überstehen.

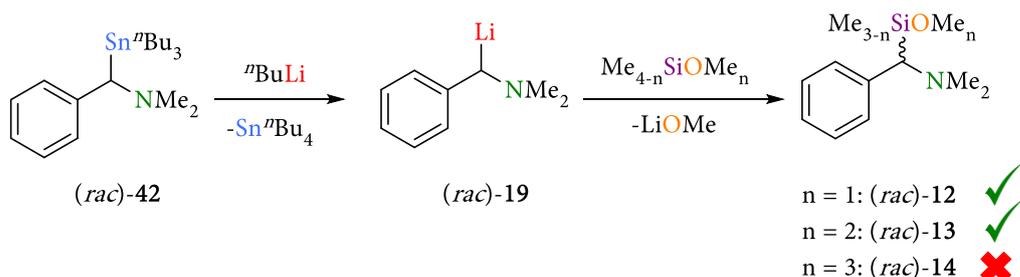
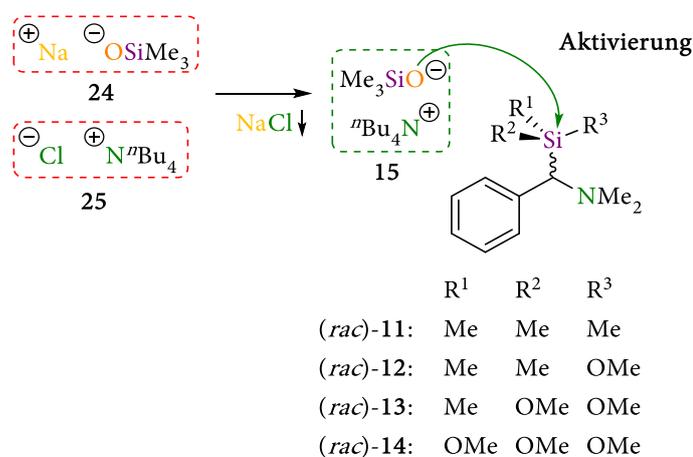


Abbildung 4.1.18: Syntheseroute von (*rac*)-12 und (*rac*)-13 über einen Sn-Li-Austausch.

4.1.2. Aktivierung der Si–C-Bindung von α -(Aminomethyl)silanen

Im sich anschließenden Kapitel soll nun genauer auf die in dieser Arbeit untersuchten Herangehensweisen zur Aktivierung von Si–C-Bindungen eingegangen werden. Dabei sollte eine entsprechende Bindungsaktivierung grundsätzlich anhand von Veränderungen der elektronischen Struktur der betreffenden Si–C-Bindung erkennbar sein. Diese sollen im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Bindungsanalysen mittels der QTAIM-Methode sowie der Elektronenlokalisationsfunktion aufgedeckt werden, wobei hierzu sowohl auf Datensätze aus Einkristallröntgenbeugungsexperimenten als auch auf Datensätze aus quantenchemischen Rechnungen zurückgegriffen werden soll. So soll zunächst auf Erkenntnisse aus eigenen vorherigen Arbeiten zur Aktivierung von Si–C-Bindungen, welche bei der Koordination des Aminhenkels an verschiedene Lewis-Säuren beobachtet wurden, zurückgegriffen und diese dann durch weitere Untersuchungen vertieft werden. Anschließend soll untersucht werden, welche Auswirkungen der schrittweise Austausch von Methyl- durch Methoxy-Substituenten am Siliciumzentrum auf die Si–C-Bindung hat. Zu guter Letzt soll auf das eigentliche Aktivierungsreagenz tetra-*n*-Butylammonium-Trimethylsilanolat (15) eingegangen werden.



Schema 4.1.8: Aktivierung der Si–C-Bindung durch die von D. MAS und D. F. O'SHEA entwickelte Methode zur autokatalytischen Si–C-Bindungsspaltung von Si–C-Bindungsspaltung durch das metallfreie Silanolat 15.^[80]

4.1.2.1. Aktivierung der Si–C-Bindung durch Koordination

Aus eigenen Vorarbeiten ist bereits bekannt, dass die Koordination der Verbindung (*rac*)-11 an eine Lewis-Säure, wie beispielsweise ein Boran oder ein Trimethylaluminium-Molekül, zu einer Verlängerung der Si–C-Bindung in entsprechenden Molekülstrukturen im Kristall führt. Auf Grundlage dieses experimentellen Befundes wurden quantenchemischen Berechnungen eines Si–C-Bindungsspaltungsreaktionspfades durchgeführt, welche zeigen, dass die Koordination des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)trimethylsilans ((*rac*)-11) an eine Lewis-Säure zu einer Verringerung der Si–C-Spaltungsbarriere um bis zu 38 kJ·mol⁻¹ führen kann.^[93]

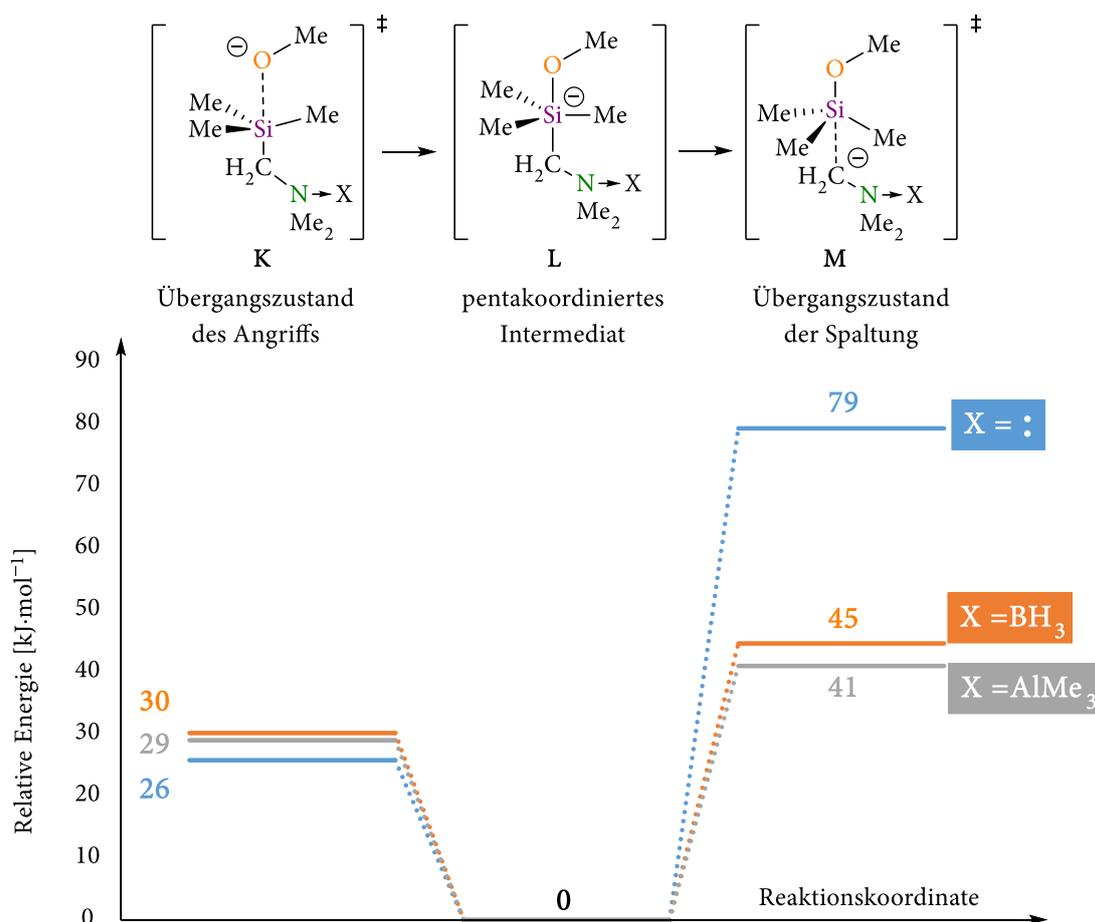
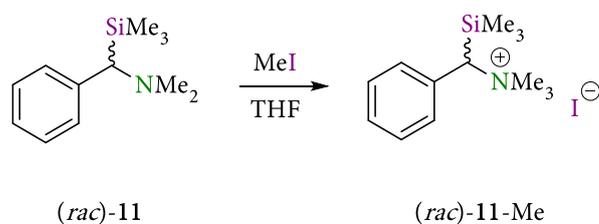


Abbildung 4.1.19: Untersuchte Spaltungsreaktion von α -(Dimethylaminomethyl)trimethylsilan (TMA); blau: Aminhenkel nicht koordiniert; orange: Aminhenkel koordiniert an Boran; grau: Aminhenkel koordiniert an Trimethylaluminium; Gaussian 09 Rev. E^[94], M06-2X; 6-31+g(d).^[93]



Schema 4.1.9: Synthese der methylierten Verbindung $(rac)\text{-11-Me}$.

Ausgehend von diesen vorherigen Ergebnissen wurde zunächst eine erneute Kristallisation der Verbindungen $(rac)\text{-11}$, $(rac)\text{-11-BH}_3$ und $(rac)\text{-11-AlMe}_3$ durchgeführt sowie die methylierte Verbindung $(rac)\text{-11-Me}$ durch Umsetzung von $(rac)\text{-11}$ mit Methyljodid synthetisiert und ebenfalls kristallisiert.

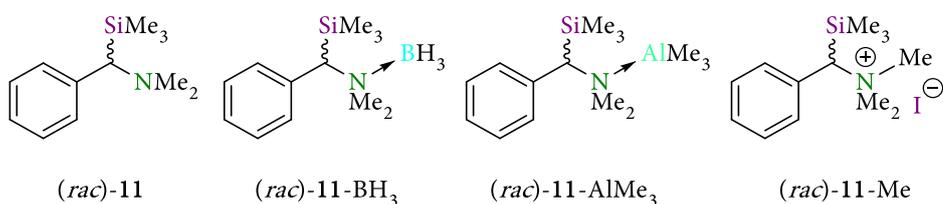


Abbildung 4.1.20: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen $(rac)\text{-11}$, $(rac)\text{-11-BH}_3$, $(rac)\text{-11-AlMe}_3$ sowie $(rac)\text{-11-Me}$.

4.1.2.1.1. Vorstellung der Vorgehensweise

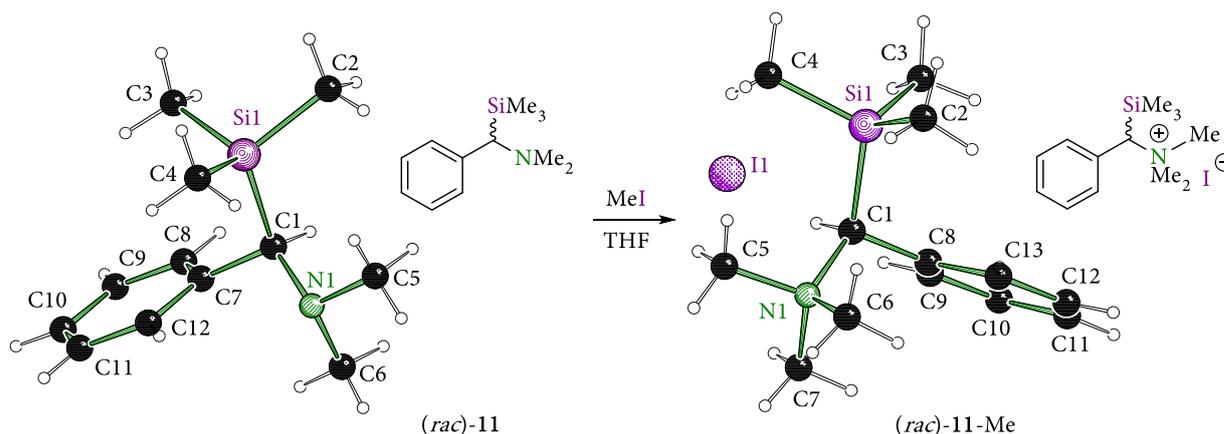


Abbildung 4.1.21: Synthese zur Darstellung der Verbindung *(rac)*-11-Me sowie Molekülstrukturen im Kristall und Nummerierungsschemata der Verbindungen *(rac)*-11 und *(rac)*-11-Me; ausgewählte Bindungslängen sowie -winkel der Verbindung *(rac)*-11-Me: Si1–C1 1.931(5), Si1–C2 1.861(5), Si–C3 1.856(6), Si1–C4 1.861(6), C1–N1 1.558(6), C1–C8 1.515(7), C1–Si1–C3 101.5(2), C1–Si1–C2 107.9(3), C1–Si1–C4 110.8(2).

Dabei kristallisierte die Verbindung *(rac)*-11-Me aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/c$ in Form farbloser Platten, wobei die asymmetrische Einheit genau ein Molekül der monomeren Verbindung *(rac)*-11-Me enthält. Auf strukturelle Besonderheiten der Verbindung *(rac)*-11-Me soll im Verlauf dieses Kapitels durch einen Vergleich mit den anderen α -(Aminomethyl)silanen *(rac)*-11, *(rac)*-11-BH₃ und *(rac)*-11-AlMe₃ eingegangen werden. Im Gegensatz zum erhaltenen Datensatz der Verbindung *(rac)*-11-Me, welcher auf Grund der geringen Güte nur mit dem *independent atom model* verfeinert werden konnte, wurden die Datensätze der Verbindungen *(rac)*-11, *(rac)*-11-BH₃ und *(rac)*-11-AlMe₃ einem *Hirshfeld Atom Refinement* (HAR) mit der *Olex²*-Implementierung *NoSpherA2* unterzogen.^[95,96] Allerdings ergaben sich bei der HAR-Verfeinerung bei dem Aluminiumaddukt *(rac)*-11-AlMe₃ problematische Restelektronendichten. So findet sich selbst nach der Anwendung verschiedenster Methoden sowie Basisätze immer noch Restelektronendichte in den Bindungen des Trimethylsilyl-Restes sowie des Trimethylaluminiums. Dies deutet auf eine fehlerhafte Beschreibung der Elektronendichte durch ein falsch berechnetes Strukturmodell hin. Auf Grund der geringen Güte des Datensatzes der Verbindung *(rac)*-11-Me und des nicht anwendbaren HAR auf den Datensatz der Verbindung *(rac)*-11-AlMe₃ wurde für die weiteren Bindungsanalysen nur auf quantenchemische Rechnungen zurückgegriffen und im Zuge dieser gleichzeitig NBO-Ladungen der verschiedenen Verbindungen berechnet. Die erhaltenen Elektronendichten wurden anschließend mit der QTAIM-Methode^[50] und der von RAHM *et al.* verbesserten *high electron localization function* (HELFF)^[48,49] analysiert. Mit Hilfe der so erhaltenen Ergebnisse sollen bisher unerkannte elektronische Effekte aufgedeckt und charakterisiert werden, um so ein insgesamt fundierteres Verständnis der Si–C-Bindung zu erhalten.

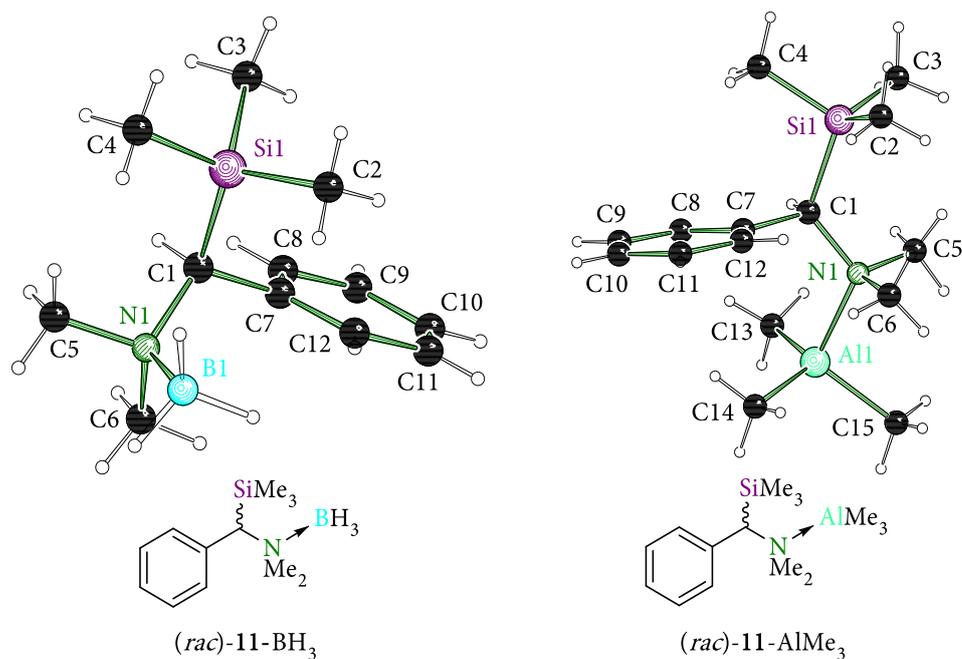


Abbildung 4.1.22: Molekülstrukturen im Kristall und Nummerierungsschemata der Verbindungen $(rac)\text{-11-BH}_3$ und $(rac)\text{-11-AlMe}_3$.

Auf Grund der hohen Güte der experimentellen Daten der Verbindungen $(rac)\text{-11}$, $(rac)\text{-11-BH}_3$ und $(rac)\text{-11-AlMe}_3$ lässt sich zunächst feststellen, dass ausgehend von der unkoordinierten Verbindung $(rac)\text{-11}$ über die borierte Verbindung $(rac)\text{-11-BH}_3$ hin zur an Trimethylaluminium koordinierten Verbindung $(rac)\text{-11-AlMe}_3$ eine Verlängerung der Bindung zwischen Benzylkohlenstoffzentrum und Stickstoffzentrum ($C_{Bn}\text{-N}$) sowie der Bindung zwischen Siliciumzentrum und Benzylkohlenstoffzentrum (Si-C_{Bn}) beobachten lässt. Dieser Trend wird von den quantenmechanischen Rechnungen für die Si-C_{Bn} -Bindungen deutlich besser reproduziert als für die $C_{Bn}\text{-N}$ -Bindungen. Nichtsdestotrotz weist das methylierte α -(Aminomethyl)silan $(rac)\text{-11-Me}$ im Vergleich zu den beiden anderen koordinierten Verbindungen $(rac)\text{-11-BH}_3$ und $(rac)\text{-11-AlMe}_3$ sowohl durch Messung als auch durch Berechnung die längste $C_{Bn}\text{-N}$ - sowie die längste Si-C_{Bn} -Bindung auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Verbindung $(rac)\text{-11-Me}$ im Gegensatz zu den anderen beiden Verbindungen nicht nur ein formal positiv geladenes Stickstoffzentrum besitzt, sondern dieses eine reale, positive Ladung trägt und es auf Grund dessen zu stärkeren Veränderungen in der elektronischen Struktur kommt.

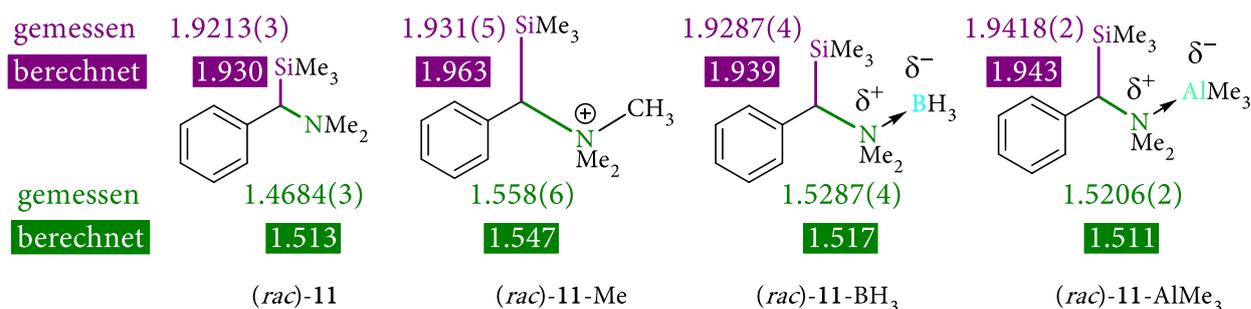


Abbildung 4.1.23: Nicht maßstabsgetreue Darstellung der gemessenen (oberer Wert) und berechneten (unterer Wert; M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]) Verlängerungen der Si-C_{Bn}- (violett) sowie der C_{Bn}-N-Bindung (grün).

Aus diesem Grund wird im Folgenden so vorgegangen, dass die Werte der im Rahmen der hier durchgeführten Analysen gemäß der in Abbildung 4.1.23 aufgeführten Reihenfolge von links nach rechts diskutiert werden. Auf diesem Wege soll es dem geeigneten Leser ermöglicht werden, die größten Veränderungen in der elektronischen Struktur, die im Vergleich von (rac)-11 zu (rac)-11-Me auftreten, am besten nachvollziehen zu können. Die hier beobachtbaren Unterschiede sollten sich dann in abgeschwächter Form auf die Verbindungen (rac)-11-BH₃ und (rac)-11-AlMe₃ übertragen lassen. Da aus den experimentellen sowie berechneten Bindungslängen ersichtlich wird, dass nur die C_{Bn}-N- und die Si-C_{Bn}-Bindungen signifikante Unterschiede aufweisen, wird im Folgenden der Fokus vor allem auf diese beiden Bindungen gelegt. Dabei werden zunächst die erhaltenen Werte der C_{Bn}-N-Bindung diskutiert, sodass ausgehend von den hierbei erhaltenen Erkenntnissen die resultierenden elektronischen Veränderungen der Si-C_{Bn}-Bindung betrachtet werden können. An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, dass die hier diskutierten Unterschiede zum Teil zwar nur minimal sind, aber auf Grund der Ähnlichkeit der Verbindungen als signifikant angesehen werden dürfen.

4.1.2.1.2. Bindungsanalyse der C_{Bn}-N-Bindung

Bei der rein visuellen Beurteilung der in Abbildung 4.1.24 dargestellten Konturlinienkarten der Elektronendichten ρ sowie des dazugehörigen Laplacians $\nabla^2\rho$ der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ sowie (*rac*)-11-AlMe₃ fallen beim Vergleich dieser einige Besonderheiten auf. So kann im Vergleich zur Ausgangsverbindung (*rac*)-11 bei der Verbindung (*rac*)-11-Me ein deutlicher Abfall an Elektronendichte in der C_{Bn}-N-Bindung beobachtet werden, erkennbar am schmaleren Verlauf der Konturlinie der Elektronendichte ρ mit dem Wert $1.35 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ (s. Abbildung 4.1.24, oben, blaue Doppelpfeile). Gleichzeitig kann eine Ladungsverarmung beobachtet werden, erkennbar an der weniger ausgeprägten Konturlinie des Laplacians mit dem Wert $-9.64 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ (s. Abbildung 4.1.24, unten, brauner Doppelpfeil). Ausgehend von Verbindung (*rac*)-11-Me über (*rac*)-11-BH₃ zu (*rac*)-11-AlMe₃ nimmt die Elektronendichte der C_{Bn}-N-Bindung wieder zu und es ist eine Ladungskonzentration zu beobachten, erkennbar an einem breiteren Verlauf der Konturlinie mit dem Wert $1.35 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ für die Elektronendichte ρ und einem Wiederauftauchen der Konturlinie des Laplacian $\nabla^2\rho$ mit dem Wert $-9.64 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$. Diese rein visuelle Beobachtung wird nicht nur vom absoluten Wert der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(r_{\text{BCP}})$ bestätigt:

$$11: 1.749 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } 11\text{-Me}: 1.419 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } 11\text{-BH}_3: 1.558 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } 11\text{-AlMe}_3: 1.573 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$

sondern ist auch an den Laplacian-Werten am bindungskritischen Punkt $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ ablesbar:

$$11: -15.326 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } 11\text{-Me}: -9.495 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } 11\text{-BH}_3: -12.065 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } 11\text{-AlMe}_3: -12.241 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}.$$

Parallel hierzu lässt sich ebenfalls eine Verringerung der berechneten NBO-Ladung der Stickstoffzentren von (*rac*)-11 zu (*rac*)-11-Me beobachten, welche dann wiederum von (*rac*)-11-Me über (*rac*)-11-BH₃ zu (*rac*)-11-AlMe₃ ansteigt:

$$11: -0.58 \text{ e} \text{ vs. } 11\text{-Me}: -0.36 \text{ e} \text{ vs. } 11\text{-BH}_3: -0.51 \text{ e} \text{ vs. } 11\text{-AlMe}_3: -0.64 \text{ e}.$$

Allgemein scheinen die hier gefundenen Beobachtungen mit der Elektronegativität (EN) der jeweilig gewählten Lewis-Säure zu korrelieren:

$$\text{C } 2.55 \text{ vs. B } 2.04 \text{ vs. Al } 1.61.$$

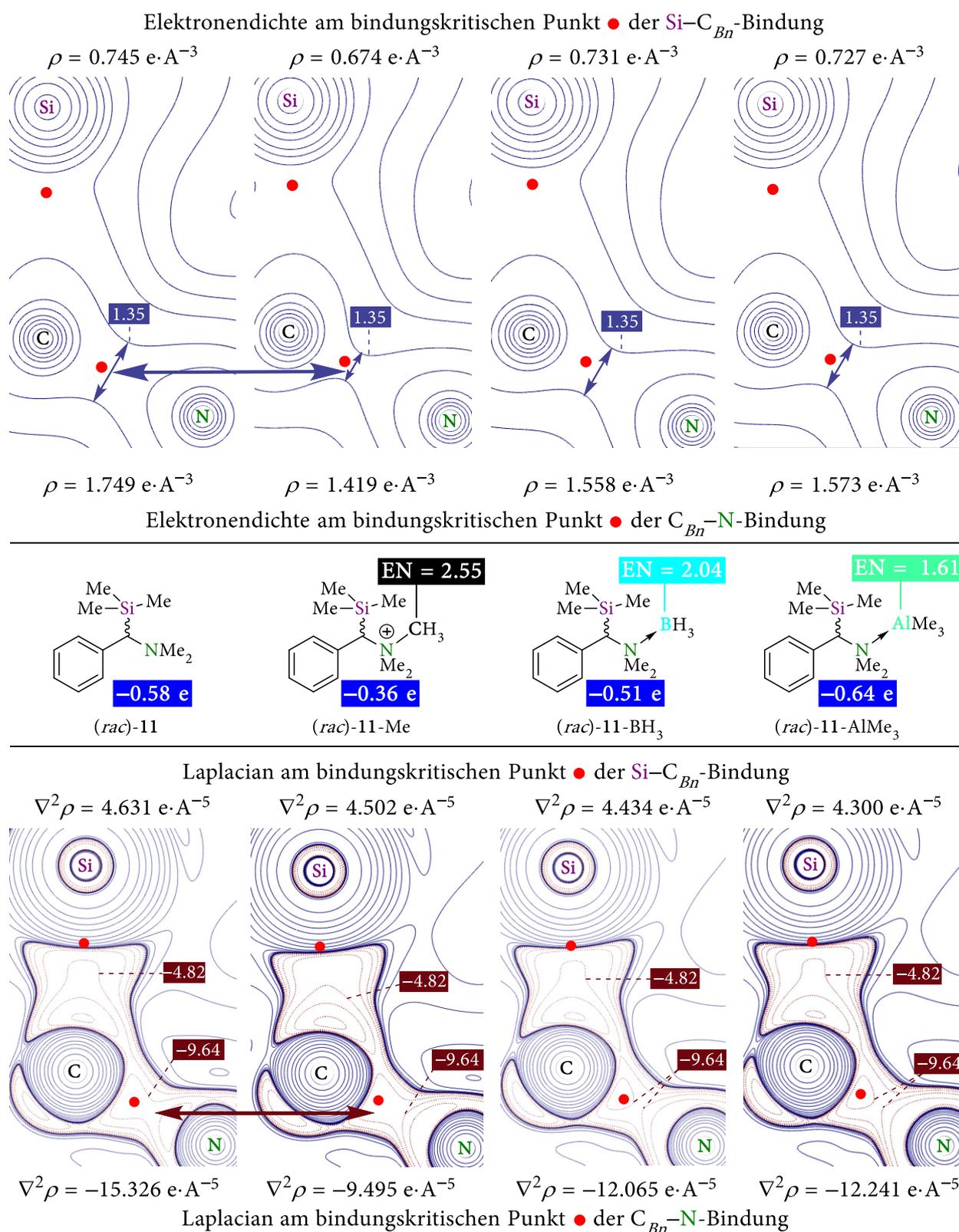


Abbildung 4.1.24: Berechnete Konturlinienkarte der Elektronendichte ρ (oben) und die dazugehörige Laplacian-Verteilung $\nabla^2 \rho$ (unten) der Si–C_{Bn}–N-Ebene; die roten Punkte sind die jeweiligen bindungskritischen Punkte und die dazugehörige Elektronendichte (oben) bzw. der Laplacian-Wert (unten); Elektronegativitätswerte nach Pauling^[97] des jeweiligen Substituenten in schwarz (11-Me), türkis (11-BH₃) und grün (11-AlMe₃); blau: NBO-Ladungen des Stickstoffzentrums; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Eine mögliche Erklärung für die vorgefundene Verlängerung der $C_{Bn}-N$ -Bindung ergibt sich wie folgt:

Das Stickstofffragment wird durch die Koordination an eine Lewis-Säure gezwungen, seine Elektronendichte anstelle von drei auf vier Bindungspartner aufzuteilen. Die hierdurch induzierte positivere Ladung am Stickstoffzentrum (ablesbar an den NBO-Ladungen in den blauen Kästen in Abbildung 4.1.24) polarisiert daraufhin die $C_{Bn}-N$ -Bindung, sodass Elektronendichte vom bindungskritischen Punkt (C_{Bn},N) abgezogen wird. Dies hat zur Folge, dass die $C_{Bn}-N$ -Bindung an Kovalenz verliert, geschwächt und somit länger wird. In Abhängigkeit von der Elektronegativität des gewählten Substituenten fällt die induzierte Positivladung auf dem Stickstoffzentrum größer (hoher EN-Wert) oder kleiner (geringer EN-Wert) aus.

Auffallend ist hier, dass im Fall der Verbindung (*rac*)-11-AlMe₃ die Koordination an Trimethylaluminium zu einer negativeren NBO-Ladung des Stickstoffzentrums führt als es bei der unkoordinierten Verbindung (*rac*)-11 der Fall ist. Dies wird vermutlich durch die hohe Polarisierbarkeit der Elektronendichte des Aluminiumfragments hervorgerufen, welche zum Teil in Richtung des Stickstoffzentrums gezogen wird und diesem bei der Berechnung der NBO-Ladung zugerechnet wird.

Da die Werte aus der QTAIM-Analyse für Elektronendichte und Laplacian am bindungskritischen Punkt immer nur lokale Extrema angeben, wurde im Anschluss die $C_{Bn}-N$ -Bindung ebenfalls mit der Elektronenlokalisationsfunktion analysiert. Dabei lässt sich die durch die QTAIM-Methode aufgedeckte Bindungspolarisation ebenfalls visuell durch Plotten der Elektronenlokalisationsfunktion nachvollziehen und durch Berechnung der Population der $V(C_{Bn},N)$ -Bassins mit Hilfe des HELF-Algorithmus in absoluten Werten belegen (s. Abbildung 4.1.25).

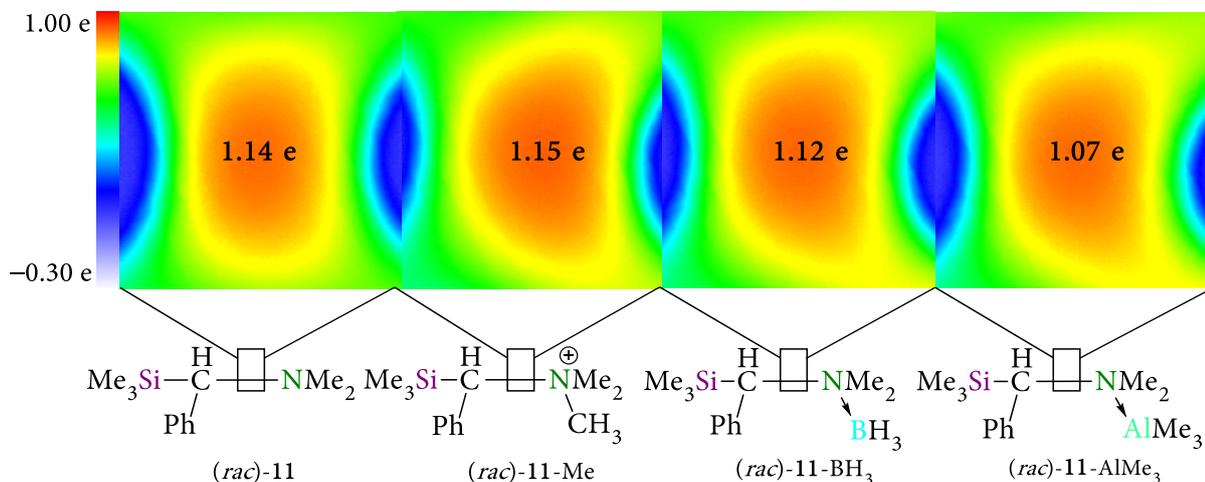


Abbildung 4.1.25: Geploptete Elektronenlokalisationsfunktion der $C_{Bn}-N$ -Bindung der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ sowie (*rac*)-11-AlMe₃; Populationswerte \bar{N} (Ω) der mit dem *high electron localization domain population* (HELP) Algorithmus durchgeführten Berechnungen; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; Berechnung und Visualisierung mit *multiwfn* 3.8^[98].

So fällt bei der in Abbildung 4.1.25 geplotteten Elektronenlokalisationsfunktion (ELF) der Si-C_{Bn}-N-Ebene zunächst auf, dass das gefundene Elektronenpaar der C_{Bn}-N-Bindung bei der Verbindung (*rac*)-11 eine relativ uniforme Elektronendichte aufweist. Im Gegensatz hierzu deckt die ELF in den Verbindungen (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ eine konvexe Form des C_{Bn}-N-Bindungselektronenpaars auf. Hier zeigt sich der starke Elektronensog, welcher durch die Bindung bzw. Koordination an die jeweilige Lewis-Säure ausgelöst wird und somit zu einer deutlich sichtbaren Polarisierung der C_{Bn}-N-Bindungselektronen hin zum Stickstoffzentrum führt. Diese Polarisierung führt dazu, dass die mittels HELF-Algorithmus berechneten Populationswerte des V(C_{Bn},N)-Bassins auf den ersten Blick den berechneten Werten der QTAIM-Analyse widersprechen. So ist im Gegensatz zur Elektronendichte am bindungskritischen Punkt (QTAIM) der hier gefundene V(C_{Bn},N)-Populationswert (ELF) der Verbindung (*rac*)-11-Me größer als für die unkoordinierte Verbindung (*rac*)-11 [1.75 e·Å⁻³ vs. 1.42 e·Å⁻³ gegenüber 1.14 e vs. 1.15 e]. Ähnliche Widersprüche zwischen den aus der QTAIM erhaltenen Werten und denen aus der ELF lassen sich für die Verbindungen (*rac*)-11-BH₃ sowie (*rac*)-11-AlMe₃ beobachten. Allerdings widersprechen sich die beiden Methoden nicht, sondern spiegeln die starke Bindungspolarisierung wider und komplementieren sich mit dem richtigen Blickwinkel gegenseitig. So kommt es im Vergleich mit der Verbindung (*rac*)-11 bei der Verbindung (*rac*)-11-Me auf Grund der Methylierung ausgehend vom Stickstoffzentrum zu einem sehr hohen Elektronensog. Dies lässt sich zum einen an der abgezogenen Elektronendichte am bindungskritischen Punkt aus der QTAIM-Analyse nachvollziehen und zum anderen an den höheren Populationswerten des V(C_{Bn},N)-Bassins aus der ELF-Analyse. Letzteres deutet daraufhin, dass im Fall der methylierten Verbindung sogar zusätzliche Elektronendichte vom benzyliischen Kohlenstoffzentrum in das V(C_{Bn},N)-Bassin gezogen wird. Im Gegensatz hierzu fällt dieser Elektronensog des Stickstoffzentrums bei den Verbindungen (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ schwächer aus, was wiederum auf die geringere Elektronegativität der eingeführten Substituenten zurückzuführen ist. Dies manifestiert sich in einem geringeren Abzug von Elektronendichte vom bindungskritischen Punkt im Vergleich zu der Verbindung (*rac*)-11. Weiterhin führt in den Verbindungen (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ die Aufteilung der Valenzelektronen des Stickstoffzentrums auf vier Bindungspartner zu einem Abfall in den Populationswerten des V(C_{Bn},N)-Bassins, wobei dieser Effekt im Fall der Verbindung (*rac*)-11-Me keinen Einfluss zu haben scheint. Im Fall von 11-AlMe₃ führt die Aufteilung der Valenzelektronen hingegen zu niedrigeren Populationswert als im Fall der Verbindung (*rac*)-11-BH₃ [1.07 e vs. 1.12 e].

Zusammengefasst führt in allen drei Fällen die Veränderung der Bindungspolarisierung in Abhängigkeit von der Höhe der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Substituent und Stickstoffzentrum zu einer Verlängerung der C_{Bn}-N-Bindung. Dabei führt eine geringe Elektronegativitätsdifferenz zu einer starken Polarisierung der C_{Bn}-N-Bindung und zu einem Abzug

von Elektronendichte vom bindungskritischen Punkt. Hierdurch verliert die C_{Bn} -N-Bindung an Kovalenz und verlängert sich. Eine weitere mögliche Erklärung für die Bindungsverlängerung kann vor dem Hintergrund der Valenzbindungstheorie erfolgen. Demnach führt die Koordination an eine Lewis-Säure zu einer energetischen Veränderung der kovalenten und der ionischen Wellenfunktion. Aus den veränderten Energieniveaus resultiert anschließend ein schlechteres Mischungsverhältnis, welches zu einer Verringerung der Resonanzstabilisierungsenergie führt und damit zu einer Verlängerung der C_{Bn} -N-Bindung.

Die zuvor beschriebenen elektronischen Veränderungen der C_{Bn} -N-Bindung führen gleichzeitig zu einer Verlängerung der Si- C_{Bn} -Bindung, welche im Folgenden diskutiert werden soll.

4.1.2.1.3. Bindungsanalyse der Si- C_{Bn} -Bindung

Im Gegensatz zur C_{Bn} -N-Bindung sind die detektierbaren elektronischen Veränderungen innerhalb der Si- C_{Bn} -Bindung deutlich weniger ausgeprägt. So ist zunächst beim visuellen Vergleich der Konturlinien der Elektronendichten in Abbildung 4.1.24 kaum ein Unterschied zwischen den Verbindungen zu erkennen. Einzig beim Vergleich der Konturlinien der Laplacian-Verteilung ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Ausgangsverbindung (*rac*)-11 und der methylierten Verbindung (*rac*)-11-Me erkennbar. So scheint es im Fall der Verbindung (*rac*)-11-Me auf der Seite des benzylichen Kohlenstoffzentrums zu einer deutlichen Ladungsverarmung zu kommen (Abbildung 4.1.24, unten, Rückzug der Konturlinie mit dem Wert $-4.82 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$). Diese visuell beobachtbare Veränderung lässt sich allerdings nicht in den absoluten Werten des Laplacians am bindungskritischen Punkt $\nabla^2\rho(r_{BCP})$ wiederfinden. Hier kommt es ausgehend von Verbindung (*rac*)-11, über (*rac*)-11-Me und (*rac*)-11-BH₃ zu (*rac*)-11-AlMe₃ zu einem stetigen Abfall des Laplacian-Wertes $\nabla^2\rho(r_{BCP})$

$$11: 4.631 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } 11\text{-Me}: 4.502 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } 11\text{-BH}_3: 4.434 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } 11\text{-AlMe}_3: 4.300 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}.$$

Der Abfall der berechneten Werte für den Laplacian deuten im Gegensatz zu den Veränderungen der Konturlinienkarten auf eine von (*rac*)-11, über (*rac*)-11-Me und (*rac*)-11-BH₃ zu 11-AlMe₃ stetig steigende Elektronendichtekonzentration hin. Gleichzeitig lässt sich am bindungskritischen Punkt für den Wert der Elektronendichte $\rho(r_{BCP})$ ein signifikanterer Abfall von Verbindung (*rac*)-11 zu Verbindung (*rac*)-11-Me erkennen. Ausgehend von Verbindung (*rac*)-11-Me hin zu Verbindung (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ kommt es dann wiederum zu einem Anstieg in der Elektronendichte, wobei zwischen den Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ kein signifikanter Unterschied besteht:

$$11: 0.745 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } 11\text{-Me}: 0.674 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } 11\text{-BH}_3: 0.731 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } 11\text{-AlMe}_3: 0.727 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}.$$

Somit spricht im Vergleich der Verbindung (*rac*)-11 mit der Verbindung (*rac*)-11-Me die Konturlinienkarte des Laplacians $\nabla^2\rho$ und die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(r_{\text{BCP}})$ von Verbindung (*rac*)-11-Me für eine Verarmung von Elektronendichte, während der Laplacian am bindungskritischen Punkt $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ auf eine Ladungskonzentration hinweist. Erklärbar wird dieser Widerspruch dadurch, dass die Werte am bindungskritischen Punkt lokale Extrema der Elektronendichte beschreiben und nicht deren Verlauf. Somit deutet sich auch hier, äquivalent zur $\text{C}_{\text{Bn}}-\text{N}$ -Bindung, eine Polarisation der Elektronendichte an, die sich allerdings im Fall der $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindung in den Visualisierungen der Elektronenlokalisationsfunktionen nur minimal wiederfindet (s. Abbildung 4.1.26). So weisen die Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ eine zum Siliciumzentrum polarisierte konvexe Elektronendichte auf, während das $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindungselektronenpaar der Verbindung (*rac*)-11-Me eine geringfügig symmetrischere Form annimmt. Die Berechnung der Populationswerte der $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindung mit Hilfe des HELF-Algorithmus ergeben, dass es im Vergleich zur Ausgangsverbindung (*rac*)-11 bei allen drei koordinierten Verbindungen (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ im Vergleich zu (*rac*)-11 zu einer fast gleichen Akkumulation von Elektronen in der $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindung kommt:

11: 1.15 e vs. 11-Me: 1.18 e vs. 11-BH₃: 1.19 e vs. 11-AlMe₃: 1.18 e.

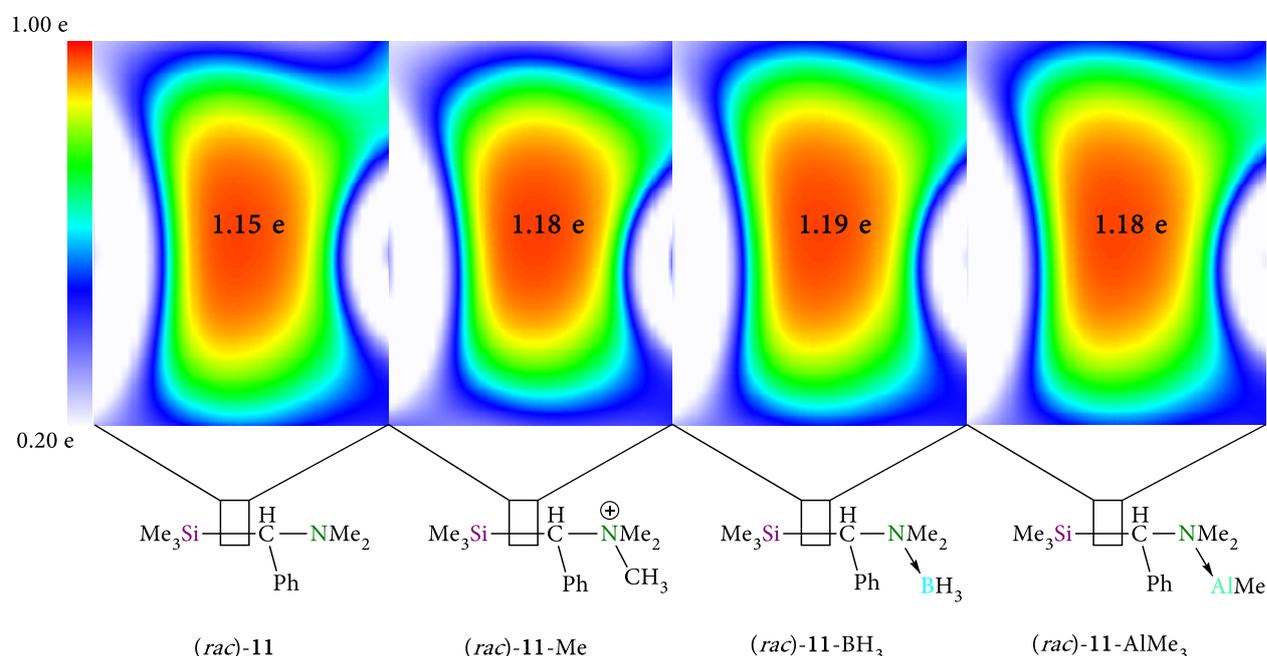


Abbildung 4.1.26: Geploptete Elektronenlokalisationsfunktion der $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindung der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ sowie (*rac*)-11-AlMe₃; Populationswerte \bar{N} (Ω) der mit dem HELF-Algorithmus durchgeführten Berechnungen; *Gaussian* 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; Berechnung und Visualisierung mit *multiwfn* 3.8^[98].

Im Allgemeinen scheint also eine Koordination des Aminhenkels der Verbindung (*rac*)-11 und der hierdurch ausgelöste Elektronensog zu einer Akkumulation von Elektronen in der $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindung zu führen. Allerdings widerspricht dies der beobachteten $\text{Si}-\text{C}_{\text{Bn}}$ -Bindungsverlängerung, da eine

höhere Elektronendichte innerhalb der Si–C_{Bn}-Bindung zu einer Verkürzung und nicht zu einer Verlängerung dieser führen sollte. Gleichzeitig lässt sich allerdings am Verlauf der Konturlinie des Laplacian-Wertes von Verbindung (*rac*)-11-Me erkennen, dass die Elektronendichte innerhalb der Bindung auf der Seite des benzylichen Kohlenstoffzentrum deutlich steiler abfällt als es im Fall der Verbindung (*rac*)-11 beobachtet werden kann (Rückzug der braunen Konturlinie mit dem Wert $-4.82 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$). Dieser etwas steilere Abfall lässt sich ebenfalls in den Verbindungen (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ in einer etwas abgeschwächteren Form beobachten. Somit kommt es auf Grund der Koordination und dem dadurch initiierten Elektronensog zu einer Polarisierung der Elektronendichte und zu einer Akkumulation dieser in Richtung des benzylichen Kohlenstoffzentrums. Dabei scheint in diesem Fall nicht die Anzahl an Bindungselektronen entscheidend für die Stärke und die Länge der Si–C_{Bn}-Bindung zu sein, sondern die Form bzw. der Verlauf der Bindungselektronendichte. Weiterhin könnte allerdings vor dem Hintergrund der Valenzbindungstheorie die Koordination zu einer Veränderung der energetischen Lage von kovalenter sowie ionischer Wellenfunktion führen und damit zu einer schlechteren Mischung der kovalenten mit der ionischen Wellenfunktion. Hieraus würde auf Grund der geringeren Resonanzstabilisierungsenergie ebenfalls eine Si–C_{Bn}-Bindungsverlängerung resultieren.

4.1.2.1.4. Fazit

Zusammenfassend kann sowohl die beobachtete N–C_{Bn}- als auch die Si–C_{Bn}-Bindungsverlängerung der Verbindungen (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ auf eine Veränderung der Bindungspolarisation zurückgeführt werden. Diese Veränderung wird durch den Elektronensog des koordinierten Stickstoffzentrums ausgelöst und ist abhängig vom Elektronegativitätswert der eingesetzten Lewis-Säure. Dabei führt dieser Elektronensog zwar zum Teil zu einer höheren Anzahl von Elektronen in den jeweiligen Bindungen allerdings ebenfalls zu der erwähnten Polarisierung der Elektronendichte, welche sich destabilisierend auf die Bindungen auswirkt. Vor dem Hintergrund der Valenzbindungstheorie könnte allerdings die Koordination an eine Lewis-Säure ebenfalls zu einer Veränderung der Energieniveaus der kovalenten sowie ionischen Wellenfunktion führen. Ein hieraus resultierendes schlechteres Mischungsverhältnis der beiden Wellenfunktionen könnte zu einer Abnahme der Resonanzstabilisierungsenergie führen und damit zu einer Verlängerung der jeweiligen Bindung. Da die hier vorliegenden Bindungen prädestiniert für die Ausbildung von Charge-Shift-Bindungen sind, sollten die hier untersuchten Verbindungen mit Hilfe der Valenzbindungstheorie weitergehend analysiert werden. Auf diese Weise könnten möglicherweise weitere die den Bindungsverlängerungen zu Grunde liegenden, energetischen Effekte aufgedeckt werden.

Tabelle 4.1.3: Ergebnisse der mittels HELF und QTAIM durchgeführten Bindungsanalysen des α -(Aminomethyl)silans (*rac*)-11 und des Adduktes (*rac*)-11-Me; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Laplacian am BCP; a) *Hirshfeld Atom Refinement* mit *NoSpherA2*^[95,96] PBE/def2-tzvpp^[53–56]; b) *Independent Atom Model*-Verfeinerung; c) *Gaussian 16* Rev. B^[52], M06-2X/ 6-311+g(d)^[1,12]; d) *multiwfn* 3.8^[98]; e) *AIMAll*^[57].

		Bindungslängen [Å]				
	Experimentell ^{a)}	Berechnet ^{c)}	Experimentell ^{b)}	Berechnet ^{c)}		
Si–C _{Bn}	1.9213(3)	1.92981	1.931(5)	1.96314		
Si–C _{Me}	1.8715(3)	1.87865	1.861(6)	1.86635		
C _{Bn} –N	1.4684(3)	1.46641	1.558(6)	1.54655		
C _{Bn} –C _{ipso}	1.5127(3)	1.51208	1.515(7)	1.51170		
		NBO-Ladung [e] ^{c)}				
Si	+1.66	+2.84	+1.64	+2.84		
C _{Bn}	–0.45	–0.33	–0.43	–0.38		
C _{SiMe}	–1.09	–0.83	–1.10	–0.85		
N	–0.58	–1.02	–0.36	–0.99		
C _{NMe}	–0.35	+0.28	–0.35	+0.21		
HELFC,d)						
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		
V(Si,C _{Me})	1.21	1.00	1.21	1.01		
V(Si,C _{Bn})	1.15	1.01	1.18	1.01		
V(N,C _{Bn})	1.14	0.98	1.15	0.98		
V(C _{ipso} ,C _{Bn})	1.31	1.06	1.31	1.05		
V(N,X)	1.54	1.04	1.18	0.99		
QTAIM ^{e,e)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
(Si,C _{Me})	0.794	5.842	1.61	0.820	5.826	1.60
(Si,C _{Bn})	0.745	4.631	1.64	0.674	4.502	1.65
(N,C _{Bn})	1.749	–15.326	0.68	1.419	–9.495	0.63
(C _{ipso} ,C _{Bn})	1.668	–13.455	1.00	1.664	–13.401	1.04

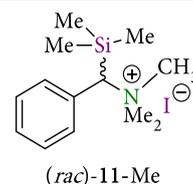
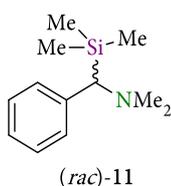
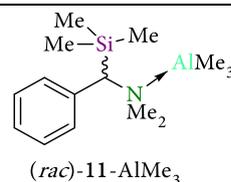
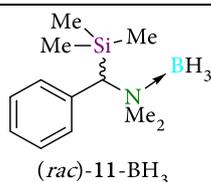


Tabelle 4.1.4: Ergebnisse der mittels HELF und QTAIM durchgeführten Bindungsanalysen der α -(Aminomethyl)silan Addukte (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Laplacian am BCP; a) *Hirshfeld Atom Refinement* mit *NoSpherA2*^[95,96] PBE/def2-tzvp^[53-56]; b) *Independent Atom Model*-Verfeinerung; c) *Gaussian 16 Rev. B*^[52], M06-2X/ 6-311+g(d)^[1,12]; d) *multiwfn* 3.8^[98]; e) *AIMAll*^[57].



		Bindungslängen [Å]					
	Experimentell ^{a)}	Berechnet ^{c)}	Experimentell ^{b)}	Berechnet ^{c)}			
Si-C _{Bn}	1.9287(4)	1.93937	1.9418(2)	1.94252			
Si-C _{Me}	1.8702(4)	1.87626	1.8706(3)	1.87627			
C _{Bn} -N	1.5287(4)	1.51732	1.5206(2)	1.51109			
C _{Bn} -C _{ipso}	1.5200(4)	1.51582	1.5181(2)	1.51558			
	NBO-Ladung [e] ^{c)}	Bader-Ladung [e] ^{c)}	NBO-Ladung [e] ^{c)}	Bader-Ladung [e] ^{c)}			
Si	+1.65	+2.84	+1.65	+2.83			
C _{Bn}	-0.45	-0.39	-0.45	-0.38			
C _{SiMe}	-1.10	-0.83	-1.10	-0.83			
N	-0.51	-1.12	-0.64	-1.15			
C _{NMe}	-0.35	+0.24	-0.37	+0.23			
		HELF ^{c,d)}					
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2			
V(Si,C _{Me})	1.21	1.01	1.22	1.01			
V(Si,C _{Bn})	1.19	1.02	1.18	1.02			
V(N,C _{Bn})	1.12	0.96	1.07	0.95			
V(C _{ipso} ,C _{Bn})	1.31	1.05	1.31	1.05			
V(N,X)	1.31	1.06	1.46	1.08			
		QTAIM ^{c,e)}					
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	
(Si,C _{Me})	0.800	5.819	1.61	0.799	5.832	1.60	
(Si,C _{Bn})	0.731	4.434	1.64	0.727	4.300	1.64	
(N,C _{Bn})	1.558	-12.065	0.68	1.573	-12.241	0.68	
(C _{ipso} ,C _{Bn})	1.654	-13.276	1.00	1.653	-13.239	1.00	

Tabelle 4.1.5: Kristallographische Daten der Verbindungen (*rac*)-**11** und (*rac*)-**11**-BH₃, verfeinert mit NoSpherA2^[95,96] PBE/def2-tzvpp^[53-56].

Verbindung	(<i>rac</i>)- 11	(<i>rac</i>)- 11 -BH ₃
Empirische Formel	C ₁₂ H ₂₁ NSi	C ₁₂ H ₂₄ BNSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	207.39	221.22
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.3239(3)	9.5893(15)
<i>b</i> [Å]	21.4915(8)	12.861(2)
<i>c</i> [Å]	7.3991(3)	11.8656(15)
α [°]	90	90
β [°]	100.538(1)	107.440(7)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1301.32(9)	1396.1(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.059	1.053
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.148	0.140
<i>F</i> (000)	456.4	488.3
Kristallgröße [mm ³]	1.254 × 1.108 × 0.656	0.251 × 0.234 × 0.066
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	3.8 – 80.56	4.46 – 80.58
	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Index-Breite	-39 ≤ <i>k</i> ≤ 39	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	206536	64346
Unabhängige Reflexe	8200 [<i>R</i> _{int} = 0.0359; <i>R</i> _{sigma} = 0.0107]	8803 [<i>R</i> _{int} = 0.0304; <i>R</i> _{sigma} = 0.0180]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	8206 / 0 / 316	8803 / 0 / 352
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.099	1.081
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0192 w <i>R</i> ₂ = 0.0354	<i>R</i> ₁ = 0.0188 w <i>R</i> ₂ = 0.0333
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0253 w <i>R</i> ₂ = 0.0373	<i>R</i> ₁ = 0.0270 w <i>R</i> ₂ = 0.0354
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.32 und -0.20	0.21 und -0.18

Tabelle 4.1.6: Kristallographische Daten der Verbindungen (*rac*)-11-Me und (*rac*)-11-AlMe₃, verfeinert mit *Independent Atom Model*.

Verbindung	(<i>rac</i>)-11-Me	(<i>rac</i>)-11-AlMe ₃
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₄ INSi	C ₁₅ H ₃₀ NAISi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	349.32	279.47
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.6439(5)	8.8554(5)
<i>b</i> [Å]	11.6275(6)	8.8976(4)
<i>c</i> [Å]	14.8534(7)	12.5400(6)
α [°]	90	69.756(2)
β [°]	100.685(2)	82.129(2)
γ [°]	90	70.803,(2)
Zellvolumen [Å ³]	1636.70(14)	875.17(8)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.418	1.061
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.010	0.171
<i>F</i> (000)	704.0	308.0
Kristallgröße [mm ³]	0.24 × 0.104 × 0.084	0.703 × 0.635 × 0.611
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.478 – 57.988	3.462 – 116.098
	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
Index-Breite	0 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	4341	811629
Unabhängige Reflexe	4341 [<i>R</i> _{int} = 0.0439 <i>R</i> _{sigma} = 0.0245]	24867 [<i>R</i> _{int} = 0.0370, <i>R</i> _{sigma} = 0.0069]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	4341 / 0 / 151	24867 / 0 / 241
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.184	1.079
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0564 <i>wR</i> ₂ = 0.1398	<i>R</i> ₁ = 0.0275 <i>wR</i> ₂ = 0.0960
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0619 <i>wR</i> ₂ = 0.1427	<i>R</i> ₁ = 0.0322 <i>wR</i> ₂ = 0.1005
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	und -0.86	0.58 und -0.26

4.1.2.2. Bindungsanalysen vom Trimethylsilan bis zum Trimethoxysilan

Obwohl von den Anfangs geplanten vier α -(Aminomethyl)silanen nur drei ((*rac*)-11, (*rac*)-12 und (*rac*)-13) erfolgreich synthetisiert werden konnten, wurden trotzdem im nächsten Schritt Bindungsanalysen aller vier Verbindungen durchgeführt.

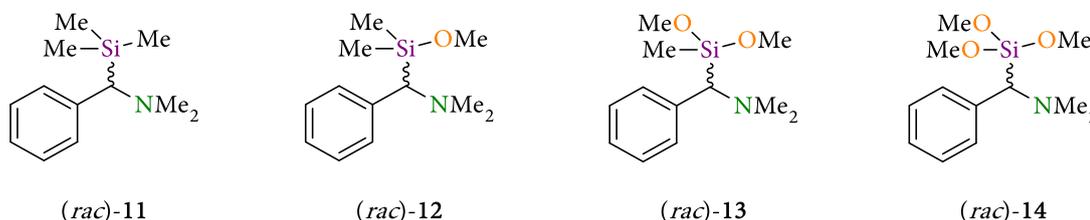


Abbildung 4.1.27: Die in dieser Arbeit untersuchten α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12 und (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

Dabei lag der Fokus dieser Analysen auf der Bindung zwischen Siliciumzentrum (Si) und benzylichen Kohlenstoffzentrum (C_{Bn}). Da nur für die Verbindung (*rac*)-11 Daten aus einer Einkristallröntgenstrukturanalyse vorlagen, wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit für alle Verbindungen eine quantenmechanische Geometrieoptimierung mit der Methode M06-2X^[1,12] und dem Basissatz 6-311+g(d)^[12] durchgeführt und die so ermittelte Elektronendichte mittels der QTAIM-Methode^[50] und der von RAHM *et al.* optimierten HELF^[48,49] analysiert. Weiterhin wurden für alle Verbindungen die NBO-Ladungen berechnet. Auf diese Weise konnte ein grundlegender Einblick in die Si- C_{Bn} -Bindung in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad an Methoxysubstituenten erhalten werden.

4.1.2.2.1. Vorstellung der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen der hier durchgeführten Bindungsanalyse fällt zunächst auf, dass die Si- C_{Bn} -Bindung mit jedem eingeführten Methoxysubstituenten kürzer wird:



Allgemein wird dies mit einer durch die Substitution gestiegenen Ionizität der Si-C-Bindung erklärt, die zu einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffzentrum sowie Siliciumzentrum führt. So kommt es durch die schrittweise Substitution der elektropositiveren Methyl- durch die elektronegativeren Methoxysubstituenten zu einer höheren positiven Ladung am Siliciumzentrum. Dies kann für die hier vorliegenden Verbindungen ebenfalls durch die berechneten NBO-Ladungen bestätigt werden:



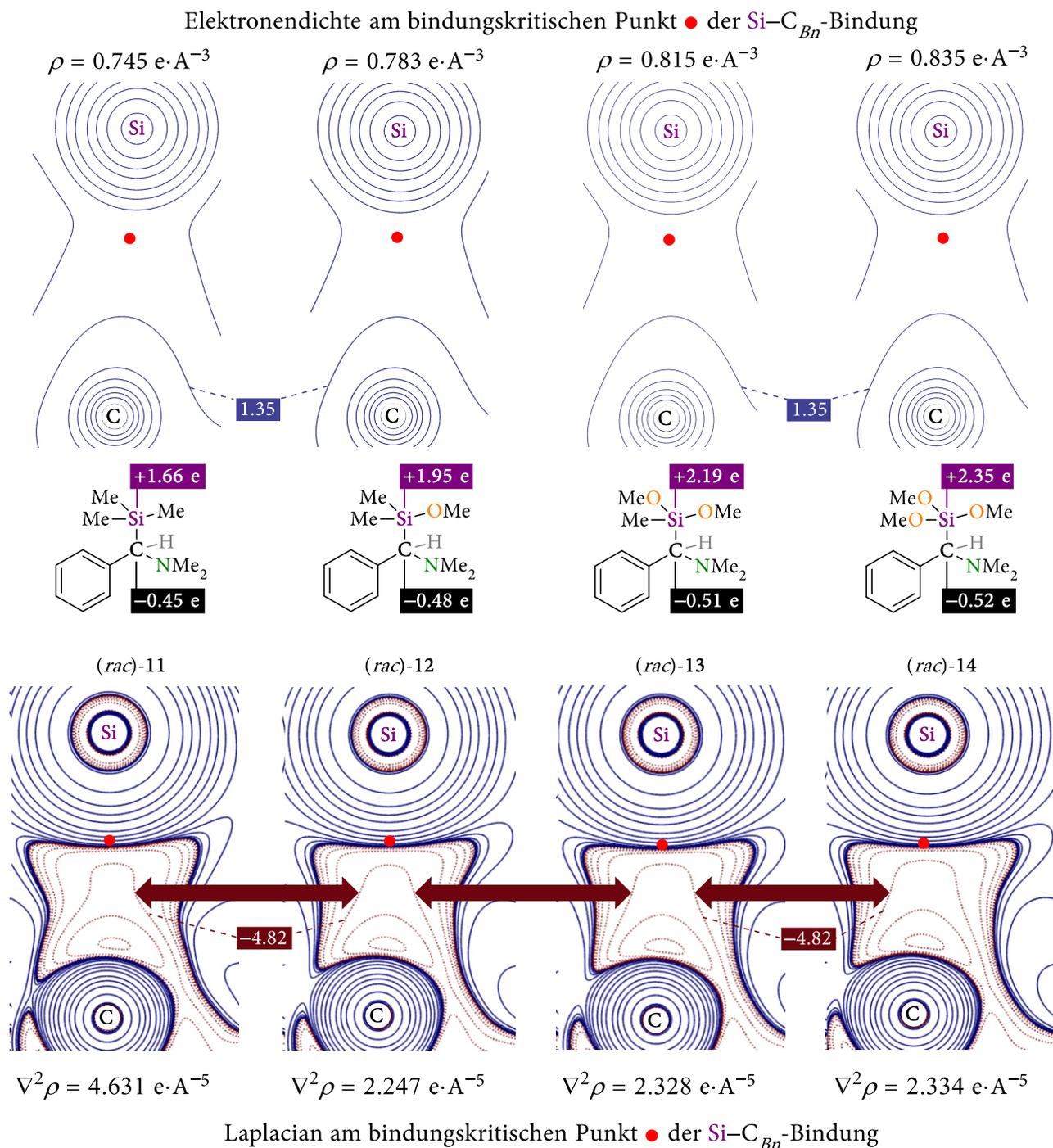


Abbildung 4.128: Berechnete Konturlinienkarte der Elektronendichte ρ (oben) und die dazugehörige Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho$ (unten) der Si–C_{Bn}-Bindung im pentakoordinierten Intermediat; die roten Punkte sind die jeweiligen bindungskritischen Punkte und die dazugehörige Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ (oben) bzw. der Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ (unten); violett hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der Siliciumzentren; schwarz hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der benzyllischen Kohlenstoffzentren; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Die so herbeigeführte schrittweise Steigerung der positiven Ladung am Siliciumzentrum führt folglich zu einer schrittweise stärkeren Ladungsakkumulation auf dem benzyliischen Kohlenstoffzentrum, wobei dies ebenfalls an den berechneten NBO-Ladungen des benzyliischen Kohlenstoffzentrums nachvollzogen werden kann:

$$(rac)\text{-11: } -0.45 \text{ e vs. } (rac)\text{-12: } -0.48 \text{ e vs. } (rac)\text{-13: } -0.51 \text{ e vs. } (rac)\text{-14: } -0.52 \text{ e.}$$

Somit kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die Si-C_{Bn}-Bindung durch die schrittweise Einführung von Methoxysubstituenten und die daraus resultierende stärkere Coulomb-Wechselwirkung zwischen Silicium und Kohlenstoffzentrum insgesamt ionischer wird. Gleichzeitig führt die gesteigerte Ladung am Siliciumzentrum zu einer erhöhten Elektrophilie, die den Angriff eines nukleophilen Aktivierungsreagenzes im Allgemeinen begünstigen sollte.

Dieses Bild der ionischer werden Si-C-Bindung wird allerdings durch die Bindungsanalyse mit Hilfe der QTAIM-Methode nicht reproduziert. So lässt sich zunächst beim Vergleich der in Abbildung 4.1.28 dargestellten Konturlinienkarten der Elektronendichten ρ kein Unterschied zwischen den vier α -(Aminomethyl)silanen erkennen. Im Gegensatz hierzu ist beim Vergleich der Konturlinienkarten des Laplacians der Elektronendichte $\nabla^2\rho$ ein deutlicherer Unterschied zu erkennen (s. braune Pfeile). So führt der schrittweise Austausch von Methyl- durch Methoxysubstituenten zu einem insgesamt flacheren Verlauf der Elektronendichte, der sich zudem in einem parallel zum Austausch verlaufenden Anstieg der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(r_{BCP})$ bemerkbar macht:

$$(rac)\text{-11: } 0.745 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } (rac)\text{-12: } 0.783 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } (rac)\text{-13: } 0.815 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} \text{ vs. } (rac)\text{-14: } 0.835 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}.$$

Gleichzeitig fällt mit dem Anstieg der Elektronendichte der Wert für den Laplacian $\nabla^2\rho(r_{BCP})$ deutlich ab:

$$(rac)\text{-11: } 4.631 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } (rac)\text{-12: } 2.247 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } (rac)\text{-13: } 2.328 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5} \text{ vs. } (rac)\text{-14: } 2.334 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}.$$

Sowohl der Anstieg an Elektronendichte als auch der Abfall des dazugehörigen Laplacian-Wertes am bindungskritischen Punkt sind eindeutige Indizien dafür, dass die hier betrachtete Si-C_{Bn}-Bindung durch den schrittweisen Austausch von Methyl- durch Methoxysubstituenten gleichzeitig an Kovalenz gewinnt. Um noch einmal einen anderen Blickwinkel auf die hier analysierte Bindungssituation zu bekommen, wurde die Bindungssituation mit Hilfe der Elektronenlokalisationsfunktion analysiert.

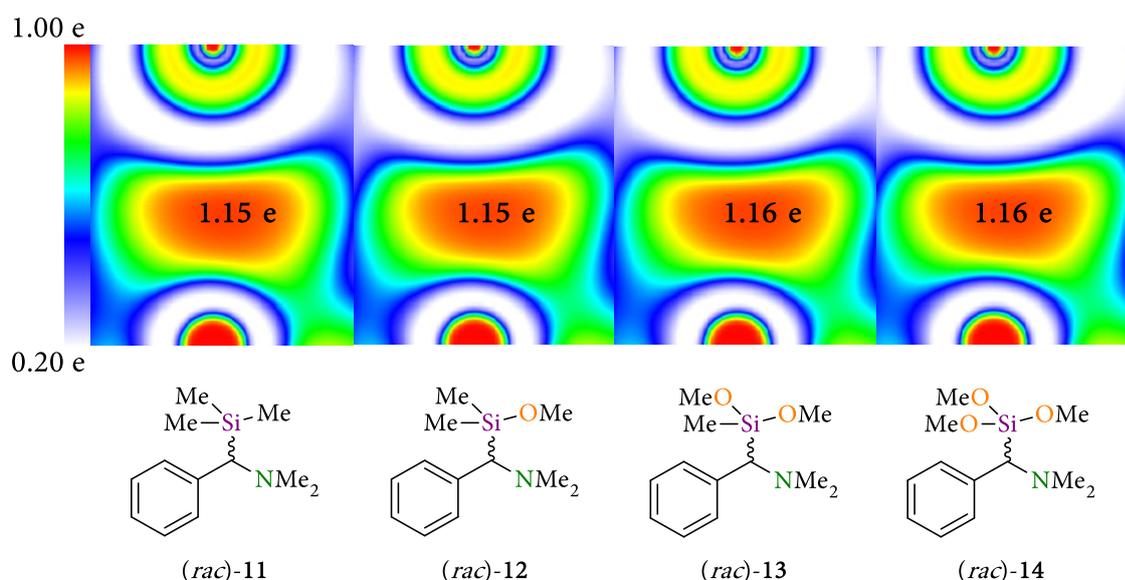


Abbildung 4.1.29: Geplottete Elektronenlokalisationsfunktion der Si-C_{Bn}-Bindung der Verbindungen (rac)-11, (rac)-12, (rac)-13 sowie (rac)-14; Populationswerte \bar{N} (Ω) der mit dem HELF-Algorithmus durchgeführten Berechnungen; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; Berechnung und Visualisierung mit *multiwfn* 3.8^[98].

Im Rahmen dieser weiterführenden Analyse wurde zum einen eine Visualisierung der Elektronenpopulation sowie eine Berechnung des (Si,C_{Bn})-Bassins mit Hilfe des HELF-Algorithmus durchgeführt. Dabei lässt sich bei der geplotteten Lokalisationsfunktion keine ausgeprägte Veränderung der Polarisation der Bindung feststellen. Zudem ist auch bei den berechneten Populationen der Si-C_{Bn}-Bassins nur ein geringfügiger Anstieg an Elektronen zu erkennen:

(rac)-11: 1.15 e vs. (rac)-12: 1.15 e vs. (rac)-13: 1.16 e vs. (rac)-14: 1.16 e.

Somit deuten die Ergebnisse aus der Bindungsanalyse mittels der Elektronenlokalisationsfunktion daraufhin, dass unabhängig vom Substitutionsmuster dieselbe Anzahl an Elektronen in den jeweiligen Si-C-Bindungen vorliegen. Demnach ist die beobachtete Bindungsverkürzung nur durch die gleichzeitige Steigerung von Ionizität sowie Kovalenz durch den schrittweisen Austausch von Methyl- durch Methoxysubstituenten zu erklären.

4.1.2.2.2. Fazit

Das folgende Fazit soll vor dem Hintergrund des in Kapitel 2.3 genauer erläuterten, von G. N. LEWIS eingeführten und anschließend weiterentwickeltem Charge-Shift-Bindungsmodells erfolgen. Demnach ist eine Bindung weder rein ionisch noch rein kovalent, sondern befindet sich einem Zustand der Superposition beider Zustände. Durch eine Mischung der kovalenten mit der ionischen Wellenfunktion wird die Gesamtwellenfunktion gebildet. Dabei führt dies je nach Grad der Mischbarkeit der beiden Wellenfunktionen zu einem Energiegewinn, der sogenannten Resonanzstabilisierungsenergie. So führt in diesem Beispiel die durch die schrittweise eingeführten Methoxysubstituenten induzierte höhere positive Ladung zu einer Stabilisierung der Si-C_{Bn}-Bindung

über ionische Coulomb-Wechselwirkungen. Gleichzeitig scheint die schrittweise steigende positive Ladung aber auch Elektronendichte auf den Bindungspfad zu ziehen und dort zu stabilisieren, wodurch die hier untersuchten Si-C_{Bn}-Bindungen deutlich an Kovalenz gewinnen. Somit kommt es durch die schrittweise Einführung von Methoxysubstituenten dazu, dass sowohl das Energieniveau der ionischen als auch der kovalenten Wellenfunktion energetisch abgesenkt werden und somit die Si-C_{Bn}-Bindungen an Stabilität gewinnt. Damit würde die schrittweise Substitution von Methylgruppen durch Methoxygruppen der angestrebte Si-C_{Bn}-Bindungsspaltung allerdings zuwiderlaufen. Da aber gleichzeitig die Elektrophilie des Siliciumzentrums durch die schrittweise Substitution ansteigt, würde der Angriff eines Nucleophils begünstigt werden. Aus den experimentellen Beobachtungen der Synthese der Verbindungen (*rac*)-12, (*rac*)-13 sowie (*rac*)-14 kann allerdings darauf geschlossen werden, dass letztlich nicht die Stabilität der Si-C-Bindung entscheidend für Stabilität der Verbindung ist. Demnach ist vor allem die Elektrophilie des Siliciumzentrums entscheidend und somit der Angriff des jeweiligen Nucleophils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine genauere Erörterung dieser Problematik soll sich allerdings weitergehend in Kapitel 0 gewidmet werden.

Tabelle 4.1.7: Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen sowie der HELF- und QTAIM-Bindungsanalysen der α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11 und (*rac*)-12; Populationen $\bar{N}(\Omega)$ und Kovarianzen σ^2 der jeweiligen Bindungsbassins; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Laplacian am BCP; a) *NoSpherA2* [95,96] PBE/def2-tzvpp^[53–56]; b) *Gaussian 16* Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; c) *multiwfn* 3.8^[98]; d) *AIMAll*^[57].

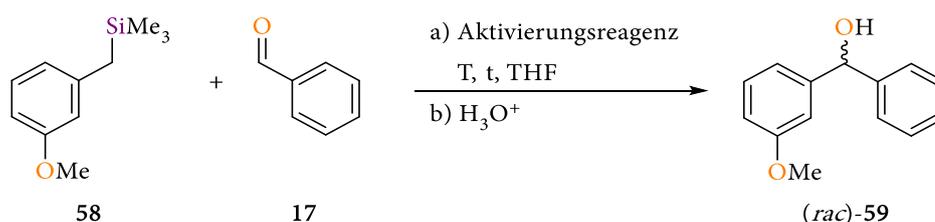
		Bindungslängen [Å]				
	Experimentell ^{a)}	Berechnet ^{b)}	Experimentell	Berechnet ^{b)}		
Si–C _{Bn}	1.9213(3)	1.93055		1.91055		
Si–C _{Me}	1.8715(3)	1.87878		1.87674		
Si–O	kein Methoxysubstituent vorhanden			1.66949		
NBO-Ladung [e] ^{b)}						
Si	1.66		1.95			
C _{Bn}	–0.45		–0.48			
C _{Me}	–1.08		–1.17			
O	kein Methoxysubstituent vorhanden			–0.84		
HELF ^{b,c)}						
Bassin	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		
V(Si,C _{Bn})	1.15	1.01	1.15	1.02		
V(Si,C _{Me})	1.21	1.00	1.23	1.02		
V(Si,O)	kein Methoxysubstituent vorhanden			1.05	0.98	
QTAIM ^{b,d)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
(Si,C _{Bn})	0.745	4.631	1.64	0.783	2.247	1.58
(Si,C _{Me})	0.773	5.377	1.61	0.817	3.492	1.56
(Si,O)	kein Methoxysubstituent vorhanden			0.892	17.154	1.43

Tabelle 4.1.8: Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen sowie der HELF- und QTAIM-Bindungsanalysen der α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-13 und (*rac*)-14; Populationen $\bar{N}(\Omega)$ und Kovarianzen σ^2 der jeweiligen Bindungsbassins; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Laplacian am BCP; a) *Gaussian* 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(d)^[1,12]; b) *multiwfn* 3.8^[98]; c) *AIMAll*^[57].

		Bindungslängen [Å]				
		Experimentell	Berechnet ^{a)}	Experimentell	Berechnet ^{a)}	
Si-C _{Bn}			1.89832		1.88760	
Si-C _{Me}			1.86578	Kein Methylsubstituent vorhanden		
Si-O			1.65905		1.65169	
		NBO-Ladung [e] ^{a)}				
Si	2.19			2.35		
C _{Bn}	-0.51			-0.52		
C _{Me}	-1.33			Kein Methylsubstituent vorhanden		
O	-0.85			-0.86		
HELF ^{a,b)}						
Bassin	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	
V(Si,C _{Bn})	1.16	1.02		1.16	1.03	
V(Si,C _{Me})	1.23	1.03		Kein Methylsubstituent vorhanden		
V(Si,O)	1.10	1.01		1.11	1.01	
QTAIM ^{a,c)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
(Si,C _{Bn})	0.815	2.328	1.57	0.835	2.334	1.57
(Si,C _{Me})	0.826	3.424	1.56	Kein Methylsubstituent vorhanden		
(Si,O)	0.912	17.855	1.43	0.934	18.424	1.43

4.1.2.3. Das Aktivierungsreagenz – ein metallfreies Silanolat

Um eine Si–C-Bindung zu spalten, muss diese durch ein entsprechend reaktives Reagenz zunächst aktiviert werden. Hierfür stehen verschiedene Reagenzien zur Auswahl, welche gewisse Kriterien erfüllen müssen. So sollte zunächst das verwendete Aktivierungsreagenz eine gegenüber der zu spaltenden Si–C-Bindung stabilere Si–X-Bindung bilden. Diese thermodynamische Voraussetzung wird nur von Sauerstoff- bzw. Fluor-Anionen erfüllt, da die hieraus gebildeten Si–O- ($452 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. Si–F-Bindungen ($565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) deutlich stabiler sind als die zu spaltende Si–C-Bindung ($360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[99] Weiterhin ist ein wichtiger sowie maßgeblich die Reaktivität bestimmender Faktor die Stärke der Wechselwirkung zwischen Kation und Anion des nukleophilen Aktivierungsreagenz. So resultiert aus einer schwachen Kation-Anion-Wechselwirkung ein hohe Nukleophilie, welche benötigt wird, um das elektrophile Siliciumzentrum anzugreifen. Beide dieser Kriterien werden von dem von O'SHEA eingeführten tetra-*n*-Butylammonium-Trimethylsilanolat **15** erfüllt (s. Abbildung 4.1.30); so zeigt dieses gegenüber anderen Nukleophilen wie beispielsweise Metall-Alkoholaten bzw. -Silanolaten, aber auch Fluorid-Quellen, eine deutlich gesteigerte Reaktivität (s. Tabelle 4.1.9).^[80]



Schema 4.1.10: Die von O'SHEA verwendete Testreaktion von **58** mit Benzaldehyd (**17**) zur Evaluierung der untersuchten Aktivierungsreagenzien; T : Temperatur, t : Reaktionszeit.^[80]

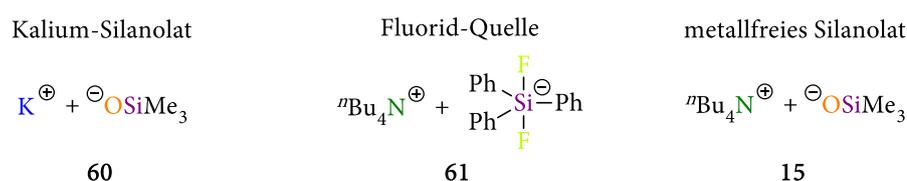


Abbildung 4.1.30: Von O'SHEA getestete Aktivierungsreagenzien, steigende Nukleophilie von links nach rechts.^[80]

Tabelle 4.1.9: Ausschnitt aus den von O'SHEA untersuchten Aktivierungsreagenzien und Reaktionsbedingungen der Übertragungsreaktion von **58** auf Benzaldehyd (**17**).^[80]

Aktivierungsreagenz	mol%	Temperatur T	Reaktionszeit t [h]	Umsatz [%]
KO ^t Bu	10	Rückfluss	12	0
KOSiMe ₃	10	Rückfluss	12	0
ⁿ Bu ₄ N/SiF ₂ Ph ₃	5	Rückfluss	3	82
ⁿ Bu ₄ N/O ^t Bu	10	Rückfluss	3	70
ⁿ Bu ₄ N/OSiMe ₃	10	Rt	2	80

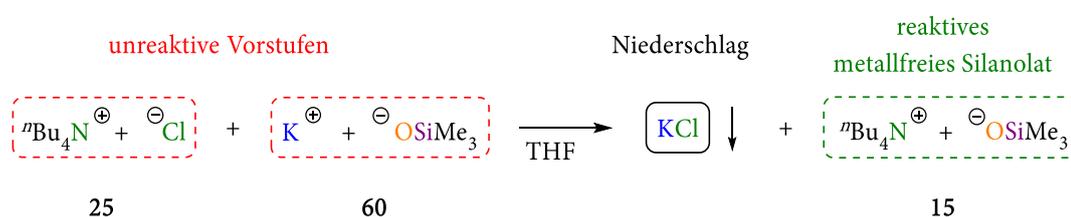
4.1.2.3.1. Erste Untersuchungen zum metallfreien Silanolat

Die von O'SHEA beobachtete höhere Reaktivität des metallfreien Silanolats **15** ist auf die deutliche schwächere Wechselwirkung zwischen dem tetra-ⁿButylammonium-Kation und dem Trimethylsilanolat-Anion zurückzuführen. Auf Grund dessen liegt das freier vorliegt als beispielsweise das metallhaltige Kaliumtrimethylsilanolat. Gleichzeitig führt die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sauerstoff und Silicium ($\Delta EN(\text{Si}, \text{O}) = 1.55$)^[97] zu einer deutlich höheren Punktladung auf dem Siliciumzentrum, sodass dieses im Vergleich zum ^tButanolat eine deutlich höhere Nukleophilie aufweist. Beide Hypothesen lassen sich relativ einfach mit der quantenchemischen Berechnung entsprechender Modellverbindungen belegen. Hierzu wurden entsprechend die dimeren metallfreien Verbindungen Tetramethylammonium-Fluorid, -^tButanolat sowie -Trimethylsilanolat und das metallhaltige Kaliumtrimethylsilanolat berechnet, um so die Abstände zwischen Anion und Kation sowie die entsprechende NBO-Ladung des Anions zu bestimmen.

Tabelle 4.1.10: Abstände und NBO-Ladungen der geometrieoptimierten Strukturen von $(\text{Me}_4\text{N}/\text{F})_2$, $(\text{Me}_4\text{N}/\text{O}^t\text{Bu})_2$, $(\text{KOSiMe}_3)_4$ sowie $(\text{Me}_4\text{N}/\text{OSiMe}_3)_2$; Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X/6-311+g(d)^[1,12].

	$(\text{Me}_4\text{N}/\text{F})_2$	$(\text{Me}_4\text{N}/\text{O}^t\text{Bu})_2$	$(\text{K}/\text{OSiMe}_3)_4$	$(\text{Me}_4\text{N}/\text{OSiMe}_3)_2$
Abstand zwischen Anion und Kation [pm]	313	354	263	353
Ladung auf dem Anion [e]	-0.93	-1.06	-1.45	-1.40

Aus den Berechnungen zeigt sich, dass das metallfreie Silanolat **15** sowohl einen hohen Abstand zwischen Anion und Kation aufweist als auch eine hohe Punktladung auf dem Anion besitzt. Somit bestätigen die Berechnungen die beobachtete außerordentliche Reaktivität dieses Reagenz. Dabei kann dieses hochreaktive Nukleophil *in situ* durch eine Salzmethatase aus tetra-ⁿButylammoniumchlorid und Kalium-Trimethylsilanolat synthetisiert werden.



Schema 4.1.11: Bildung des reaktiven metallfreien Silanolats **15** durch eine *in situ*-Salzmetathese.

L. ZIBULA gelang es während seiner Arbeit zwar das metallfreie Silanolat **15** zu kristallisieren, allerdings waren die aufgenommen kristallographischen Daten nicht von hoher Güte.^[100]

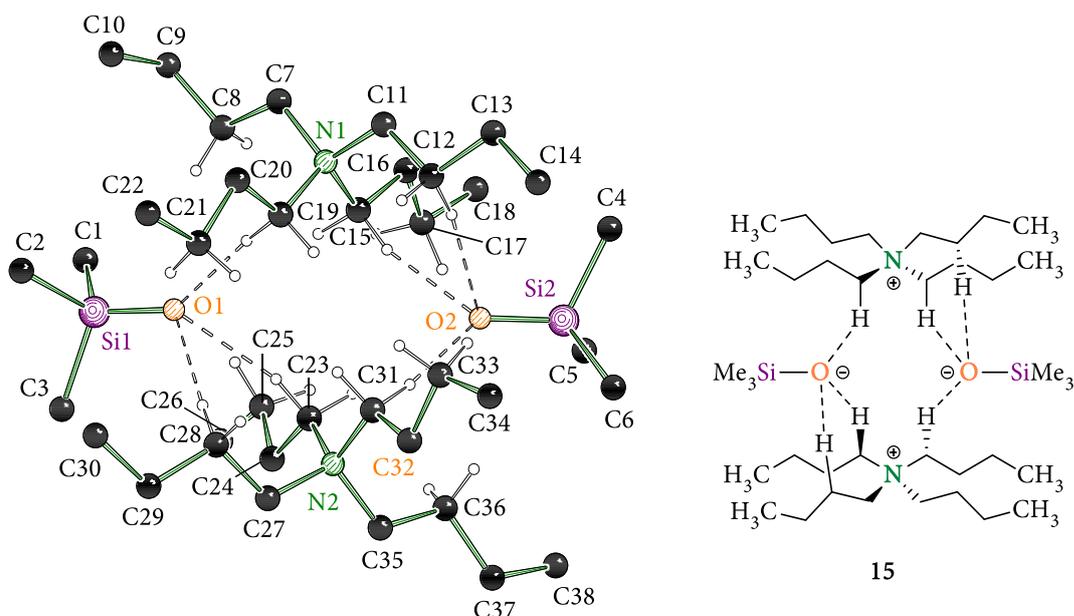
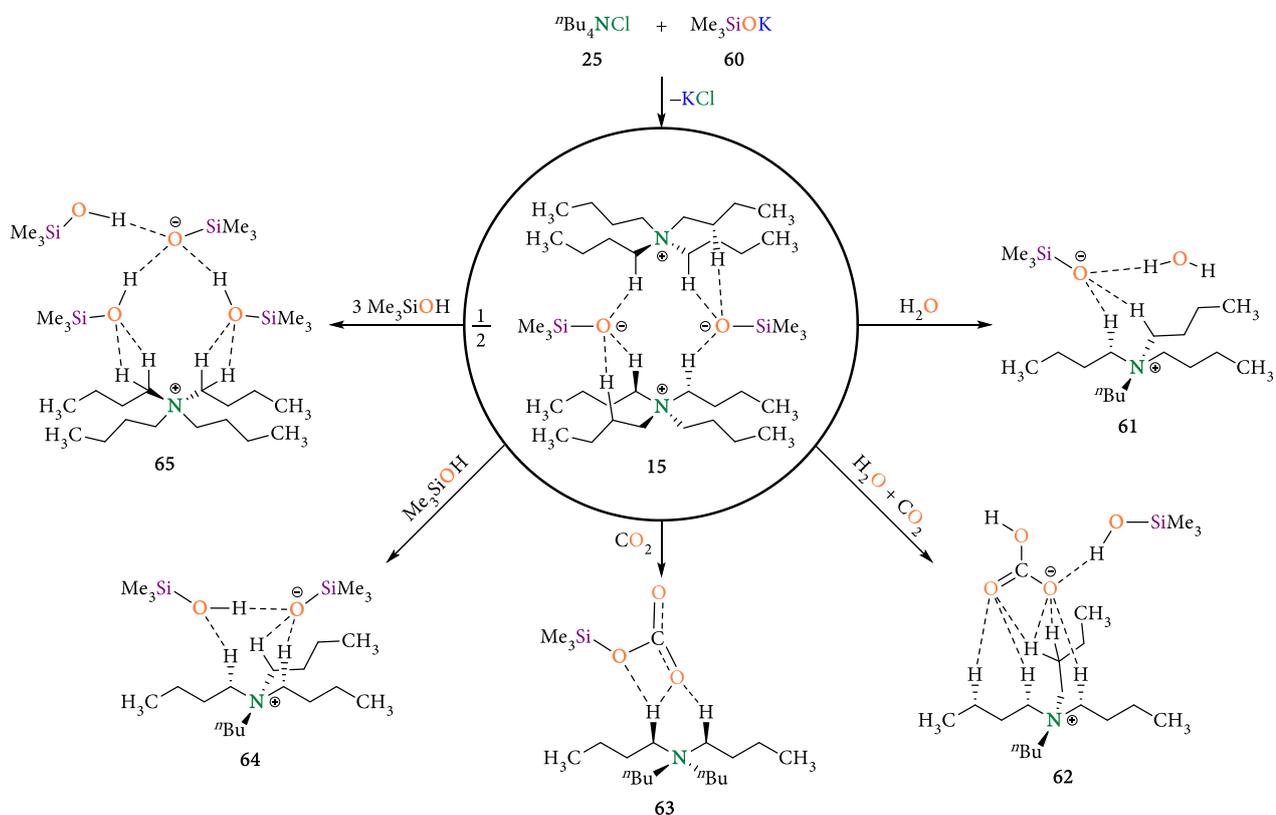


Abbildung 4.1.31: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung 25; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt, denen keine strukturegebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann; ausgewählte Bindungslänge [Å]: Si1-O1 1.569(2).^[100]

Bei dem Versuch der erneuten Kristallisation konnte L. ZIBULA neben der Molekülstruktur des wasser- und metallfreien Silanolats eine Vielzahl von weiteren Silanol-Silanolat-Strukturen beobachten, welche darauf hindeuten, dass die eingesetzten Edukte 25 und 60 nicht vollständig wasserfrei sind (s. Schema 4.1.12).



Schema 4.1.12: Übersicht aller von L. ZIBULA isolierten metallfreien Silanolate.^[100]

Jedoch konnte er im Rahmen seiner Arbeit die Kristallisation der metallfreien sowie wasserfreien Verbindung **25** nicht reproduzieren. Da allerdings eine nähere Untersuchung der Verbindung an sich als auch eine genaue Untersuchung der äußerst kurzen Si–O-Bindung (156.9(2) pm) sehr interessant wären, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine erneute Kristallisation versucht werden, mit dem Ziel, Kristalle für ein hochauflösendes Röntgenbeugungsexperiment zu erhalten. Hierzu mussten die Kristallwasser enthaltenden Edukte **25** und **60** allerdings von ihrem Kristallwasser durch Rekristallisation oder Sublimation befreit werden.

4.1.2.3.2. Aufreinigung der Ausgangsverbindungen des metallfreien Silanolats

L. ZIBULA konnte auf dem Weg zu den wasserfreien Edukten **25** und **60** bereits erste Erfolge verbuchen und zeigen, dass sich durch die Umkristallisation aus THF das tetra-ⁿButylammonium-Chlorid (**25**) aufreinigen lässt.^[100] Dieselbe Vorgehensweise führte beim Kalium-Trimethylsilanolat (**60**) allerdings nicht zu der gewünschten Entfernung des Kristallwassers, sondern zur Bildung des in Abbildung 4.1.32 gezeigten und ebenfalls von L. ZIBULA kristallisierten Koordinationspolymers **66**.

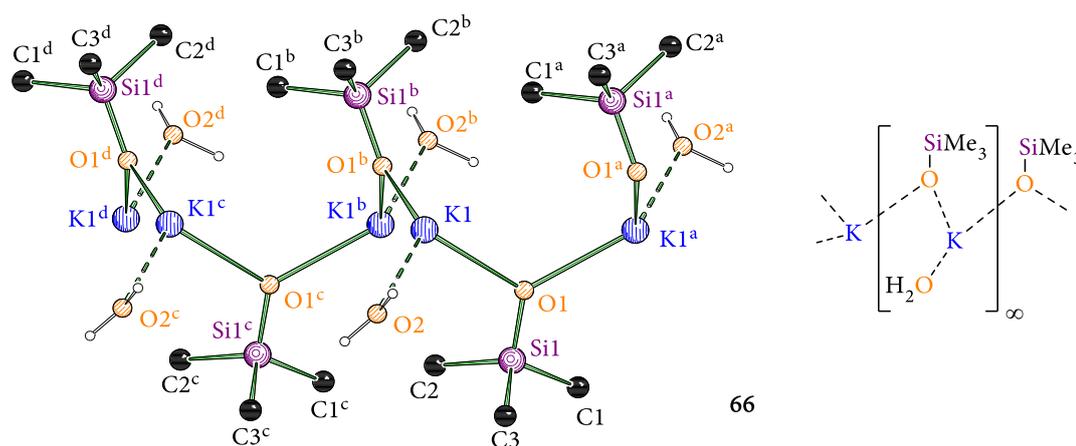
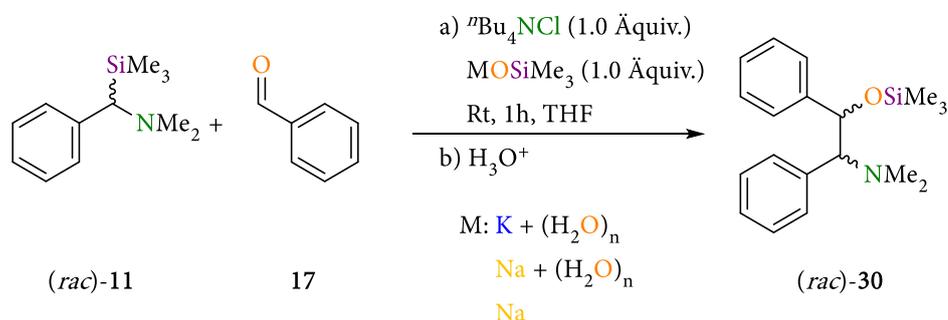


Abbildung 4.1.32: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **66** im Kristall; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffzentren, denen keine strukturegebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann aus der Darstellung entfernt; Symmetrieoperationen $a = 1-x, -0.5+y, 1.5-z$; $b = 1-x, 0.5+y, 1.5-z$; $c = x, 1+y, z$; $d = 1-x, 1.5+y, 1.5-z$; ausgewählte Bindungslängen [Å]: K1–O1 2.7448(5), Si1–O1 1.6094(4).^[100]

Die in Abbildung 4.1.32 dargestellte Molekülstruktur im Kristall der Verbindung **66** beweist eindeutig das Vorhandensein von Wasser in dem eingesetzten Reagenz. Da eine Umkristallisation demnach nicht zum Erfolg führte, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, das unerwünschte Kristallwasser aus der Verbindung **60** zu entfernen. Eine Aufreinigung durch Sublimation des Kalium-Trimethylsilanolats scheidet auf Grund der Zersetzung bei höheren Temperaturen aus, hingegen kann durch den Wechsel des Gegenions, von Kalium zu Natrium, das entsprechende Natrium-Trimethylsilanolat (**24**) durch Sublimation im Hochvakuum ($5.0 \cdot 10^{-6}$ bar) aufgereinigt werden. Um den Erfolg der so durchgeführten Aufreinigung zu bestätigen, wurde die im Rahmen

dieser Arbeit untersuchte Reaktion (s. Schema 4.1.10) mit „nassem“ Kalium-Trimethylsilanolat, „nassem“ Natrium-Trimethylsilanolat und dem sublimierten Natrium-Trimethylsilanolat durchgeführt und mittels GC/EI-MS qualitativ ausgewertet.



Schema 4.1.13: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Übertragung des *N,N*-Dimethylbenzylamin-Fragmentes auf Benzaldehyd.

Die in Abbildung 4.1.33 dargestellten Gaschromatogramme zeigen hierbei, dass nur bei dem sublimierten Natrium-Trimethylsilanolat (grün) ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Produkt (*rac*)-30 erreicht werden konnte. Die Gaschromatogramme der Reaktionen mit „nassem“ Kalium-Trimethylsilanolat (rot) sowie mit „nassem“ Natrium-Trimethylsilanolat (blau) weisen größere Mengen bzw. Spuren des *N,N*-Dimethylbenzylamins 23 auf, welches durch Quenchen des intermediär auftretenden Carbanions durch Kristallwasser entsteht. Somit sollte auch das eingesetzte Silanolat von störendem Kristallwasser befreit sein, sodass sich dem letztlichen Ziel der erneuten Kristallisation des metallfreien Silanolats gewidmet werden konnte.

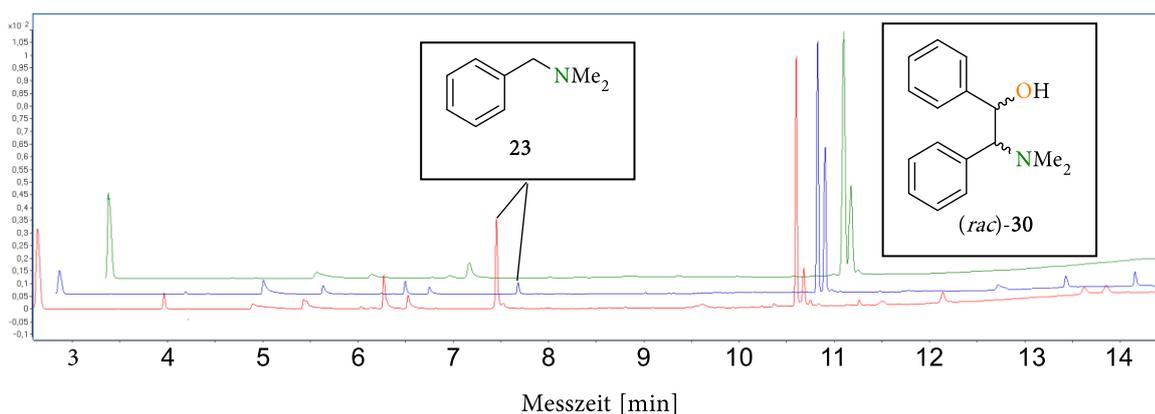


Abbildung 4.1.33: Gaschromatogramme der in Schema 4.1.13 dargestellten Reaktion mit „nassem“ Kalium-trimethylsilanolat (rot), „nassem“ Natrium-Trimethylsilanolat (blau) und dem sublimierten Natrium-Trimethylsilanolat (grün).

4.1.2.3.3. Fazit

Letztlich konnte trotz der durchgeführten Aufreinigung und der zahlreichen Kristallisationsansätze das metallfreie und in Abbildung 4.1.31 gezeigte wasser- sowie metallfreie Silanolat 15 nicht erneut

kristallisiert werden, sondern nur die bereits in Schema 4.1.12 gezeigten und damit bekannten Silanol-Silanolat-Strukturen reproduziert werden. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die hohe Acidität des Silanolat-Anions zu einer Deprotonierung des tetra-ⁿButylammoniumions oder des eingesetzten THFs führt, wofür eine entsprechende gelbliche Färbung der angesetzten THF-Lösungen spricht. Gleichzeitig führt die Verwendung einer tieferen Temperatur möglicherweise zu einer Unterdrückung von Deprotonierungsreaktionen, jedoch verhindert die geringe Löslichkeit des eingesetzten tetra-ⁿButylammonium-Chlorids (25) die notwendige Salzmethatase. Darüber hinaus ist das verwendete tetra-ⁿButylammonium-Chlorid (25) in anderen Lösungsmitteln nicht löslich, sodass nur THF als Lösungsmittel für diese Verbindung zur Wahl stand.

4.1.2.4. Kristallisation und Untersuchungen von weiteren Silanolaten

Im Verlauf der Kristallisationsversuche von 15 konnte die Verbindung 67, welche aus einer Spaltung des eingesetzten Schliffetts hervorgegangen ist, kristallisiert und somit kristallographisch charakterisiert werden.

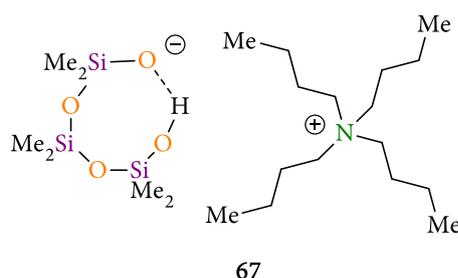
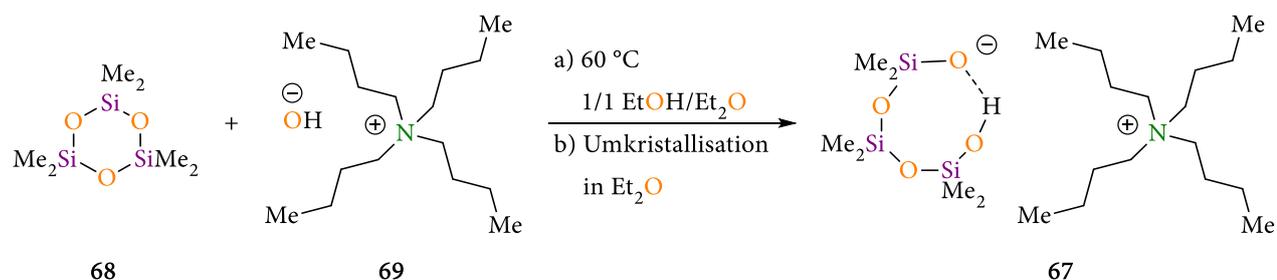


Abbildung 4.1.34: Lewis-Formel des Silanol-Silanolat Anions 67.

Dieses Aggregat lässt sich ebenfalls über eine äquimolare Umsetzung des im Schliffett enthaltenen Hexamethylcyclotrisiloxans 68 mit tetra-ⁿButylammonium-Hydroxid 69 in einem Gemisch aus Diethylether und Ethanol gezielt synthetisieren. Eine anschließende Entfernung des Ethanols im Vakuum und Umkristallisation in Diethylether liefert Kristalle in hervorragender Qualität, die sich auf Grund der hohen Güte für hochauflösende Röntgenbeugungsexperimente qualifizieren. Parallel zu der hier durchgeführten Synthese sowie Kristallisation von 67 wurde von HOGE *et al.* eine ähnliche Syntheseroute mittels Octamethylcyclotetrasiloxan und festem tetra-ⁿButylammonium-Hydroxid-Hydrat publiziert. Allerdings wurde zum einen von HOGE *et al.* keine hochauflösenden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt und zum anderen lag der Fokus der Untersuchungen auf dem Einfluss verschiedener schwach-koordinierender Kationen auf die Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoffzentren.^[101] Im Gegensatz hierzu war die Motivation für die Synthese und die Kristallisation von 67 im Rahmen dieser Arbeit eine genauere Betrachtung der elektronischen Situation der Si-O-Bindung zu ermöglichen.



Schema 4.1.14: Äquimolare Synthese des Silanol-Silanolat Anions **67** über eine Ringöffnung des Hexamethylcyclotrisiloxans (**68**) mittels tetra-ⁿButylammonium Hydroxid (**69**) in Diethylether/Ethanol.

Die genaue Analyse der elektronischen Struktur dieser Verbindung ist deswegen interessant, da die Si–O-Bindungslänge zum einen als Parameter für die Reaktivität der als Aktivierungsreagenzien eingesetzten Silanolate dienen kann und zum anderen die elektronische Natur der Si–O-Bindung immer wieder Anstoß eines breiten wissenschaftlichen Diskurses war, ist und vermutlich auch sein wird.^[102,103a-c,104,105,103d-n] So wurde anfangs noch vermutet, dass es bei der Si–O-Bindung zu Rückbindungen unter Beteiligung von d-Orbitalen kommt,^[102,105] neuere Untersuchungen hingegen deuten auf das gleichwertige Vorhandensein von ionischen sowie kovalenten Wechselwirkungen zwischen Siliciumzentrum und Sauerstoffzentrum der Si–O-Bindung hin.^[104] Zukünftig ergibt sich möglicherweise auf der Grundlage des Charge-Shift-Bindungsmodell ein wiederum anderes Bild. Um weitere Vergleichsstrukturen zu erhalten, wurde versucht, die Kristallisation des metallhaltigen Kaliumtrimethylsilanolats-Hydrats **66** zu wiederholen, um so ebenfalls einen hochaufgelösten Datensatz zu erhalten. Auf diese Weise sollte der Einfluss des Gegenions (ⁿBu₄N⁺ vs. K⁺) auf die Si–O-Bindungssituation mit Hilfe eines weiteren hochauflösenden Röntgenbeugungsexperimentes genauer untersucht werden. Dies gelang, sodass für beide Verbindungen **66** und **67** Analysen der experimentellen Elektronendichten in Kooperation mit C. KÖHLER aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. STALKE aus Göttingen durchgeführt werden konnten. In diesem Fall wurden die erhaltenen Datensätze allerdings nicht mittels *Hirshfeld Atom Refinement* verfeinert, sondern durch das von HANSEN und COPPENS entwickelte Multipol-Modell verfeinert.^[106] Aus diesem Verfeinerungsverfahren kann eine experimentelle Elektronendichte erhalten werden, welche ebenfalls mittels der QTAIM-Methode analysiert werden kann. Da die Kristallisation des metallfreien Silanolats **15** nicht reproduziert werden konnte, wurde in diesem Fall die bereits bekannte Geometrie der Molekülstruktur im Kristall für eine quantenchemische Rechnung verwendet, die Elektronendichte mit der Methode PBE^[53,54] und dem Basissatz def2-tzvp^[55,56] berechnet und Bindungsanalysen mit Hilfe der QTAIM-Methode und der Elektronenlokalisationsfunktion durchgeführt. Bevor die auf diese Weise erhaltenen topologischen Parameter der drei Verbindungen **15**, **66** und **67** einem Vergleich unterzogen werden, soll allerdings im Folgenden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit kristallisierte Verbindung **67** diskutiert werden.

4.1.2.4.1. Bindungsanalyse des Silanol-Silanolat-Anions 67

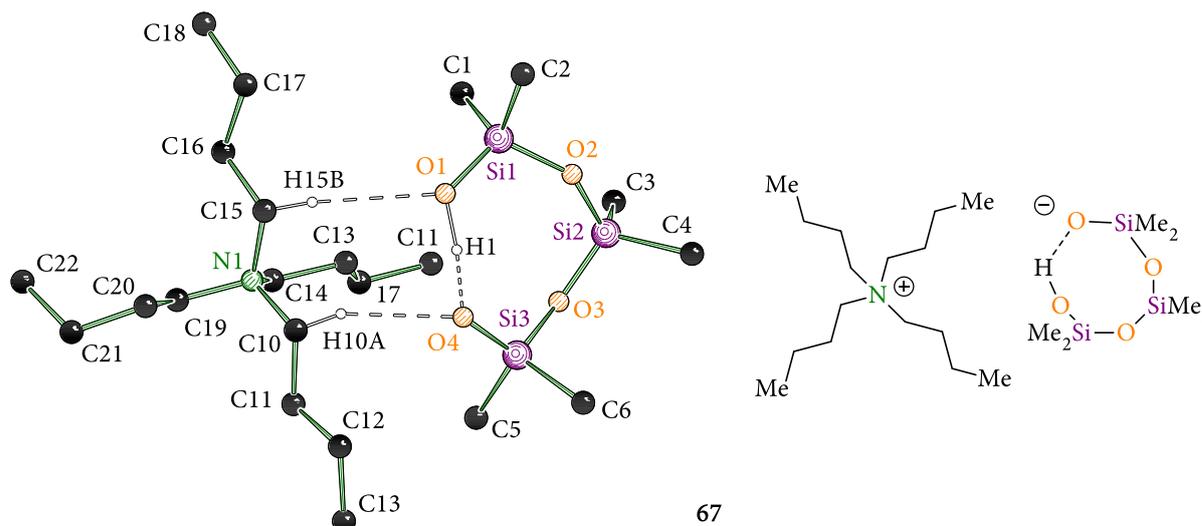


Abbildung 4.1.35: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung 67; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt, denen keine strukturgebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann; ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 67 befinden sich in Tabelle 4.1.12.

Die Verbindung 67 kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$ in Form farbloser Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül der monomeren Verbindung 67. Die beiden Ionenpaare sind ähnlich wie in der Verbindung 15 durch Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffzentren H15B und O1 sowie H10A und O4 miteinander verknüpft. Die Si1–O1-Bindung ist minimal kürzer als die entsprechende Si2–O2-Bindung, welche wiederum länger ist als die Si1–O3-Bindung [1.6078(2) Å vs. 1.6482(2) Å vs. 1.6287(2) Å]. Gleichzeitig ist das Proton H1 am Sauerstoffzentrum O1 lokalisiert [1.08028(17) Å] sowie über eine Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoffzentrum O4 [1.37253(17) Å] verbunden und nicht, wie vielleicht zu erwarten, zu 50% an das Sauerstoffzentrum O1 und zu 50% an das Sauerstoffzentrum O4 gebunden. So kann das Si1–O1–H1-Fragment von 15 als Silanol identifiziert werden und das Si3–O4...H1-Fragment als Silanolat-Anion. Im Gegensatz zu der Publikation von HOGE *et al.* kann somit auf Grundlage des hier durchgeführten hochauflösten Röntgenbeugungsexperiments mit anschließender Multipol-Verfeinerung erstmalig eine Aussage über die Position des Protons getroffen werden. Ähnlich zu weiteren Silanol-Silanolat-Strukturen von HOGE *et al.*^[107] kommt es auch hier zu einer asymmetrischen Bindungssituation im Cyclosiloxan-Ring, die auf Grund zwei unabhängiger Effekte auftritt. So sind die Abstände der Siliciumzentren zu den Sauerstoffzentren der ausgebildeten Wasserstoffbrücke im Allgemeinen kürzer als die darauffolgenden Si–O-Bindungen Si1–O2 sowie Si3–O3 (Effekt A). Darüber hinaus besteht ein Unterschied zwischen den Si–O-Bindungen des Silanols und des Silanolat-Anions (Effekt B). Die diesen Unterschieden zu Grunde liegenden Effekte sollen im Folgenden zunächst getrennt diskutiert werden, um dann anschließend hieraus ein erstes Zwischenfazit ziehen zu können.

Effekt A – Si–O-Bindungsunterschiede zwischen Si1–O1/Si3–O4 sowie Si1–O2/Si3–O3

Der Grund für die kürzeren Si1–O1- und Si3–O4-Bindungen scheint die höhere Ladung der terminalen Sauerstoffzentren O1 und O4 im Vergleich zu den im Ring liegenden Sauerstoffzentren O2 und O3 zu sein. So führt die höhere Ladung auf den Sauerstoffzentren O1 und O4 anscheinend zu einer besseren Stabilisierung von Ladungsdichte auf dem Bindungspfad. Dies führt dazu, dass weniger Elektronendichte für die gegenüberliegende Si–O-Bindung zur Verfügung steht und diese somit länger wird (s. Abbildung 4.1.36).

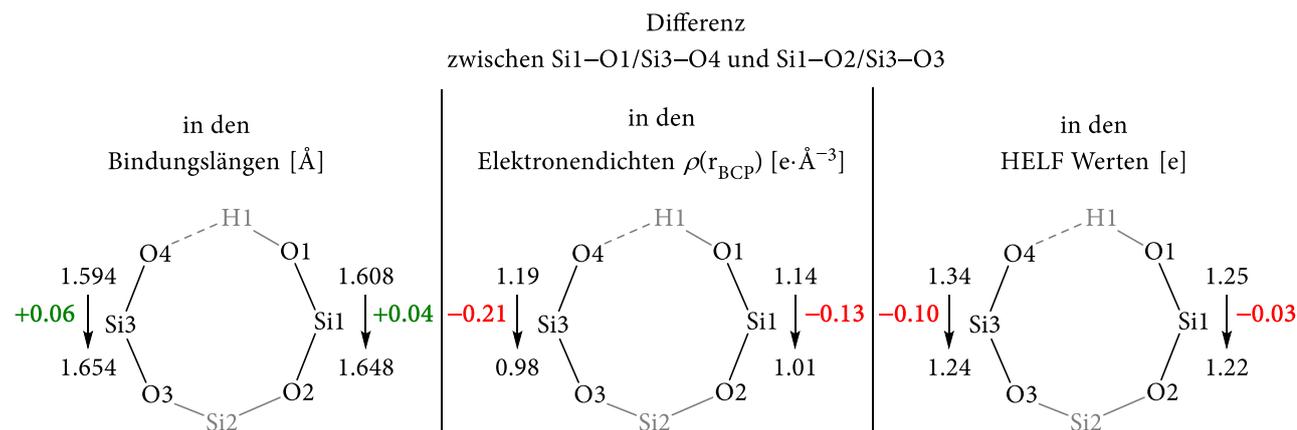


Abbildung 4.1.36: Differenzen zwischen den Bindungslängen (l.), den Elektronendichten am bindungskritischen Punkt (m.) sowie zwischen den berechneten HELF-Werten (r.) der Si1–O1- und Si1–O2-Bindung sowie der Si3–O4- und Si3–O3-Bindung der Verbindung 67; QTAIM-Werte aus Multipol-Verfeinerung; HELF-Werte aus Berechnung mit Gaussian 16 Rev. B^[52]; PBE/def2-tzvp^[53–56]; multiwfn 3.8^[98].

Diese Beobachtungen widersprechen dem vorherrschenden Bild einer leicht zu polarisierenden Elektronendichte von Siliciummolekülfragmenten und erscheinen somit zunächst widersprüchlich. So sollte die negative Ladung auf den Sauerstoffzentren O1 und O4 für eine Polarisation der Elektronendichte der Siliciumzentren sorgen, sodass in Richtung der Sauerstoffzentren O1 und O4 weniger Elektronendichte und in den anderen Bindungen mehr vorliegen sollte. Dies wird hier allerdings nicht beobachtet. So ist die Elektronendichte in der Si1–O1- und der Si3–O4-Bindung höher als in der gegenüberliegenden Si1–O2- bzw. der Si3–O3-Bindung [$1.14/1.19 e \cdot \text{Å}^{-3}$ vs. $1.01/0.98 e \cdot \text{Å}^{-3}$], wobei auch die Anzahl an lokalisierten Elektronen gefunden durch den HELF-Algorithmus die Werte der QTAIM-Analyse bestätigen [$1.25/1.34 e$ vs. $1.22/1.24 e$]. Eine ähnliche Veränderung lässt sich bei den jeweiligen Si–C-Bindungen der Methylgruppen der Siliciumzentren Si1 sowie Si3 beobachten, welche im Vergleich zu den Si–C-Bindungen des Siliciumzentrum Si2 auf Grund der abgezogenen Elektronendichte signifikant länger ausfallen [1.87 Å vs. 1.86 Å]. Eine signifikante Veränderung in den Konturlinien des Laplacians $\nabla^2\rho$ in Abbildung 4.1.37 lässt sich allerdings nicht feststellen.

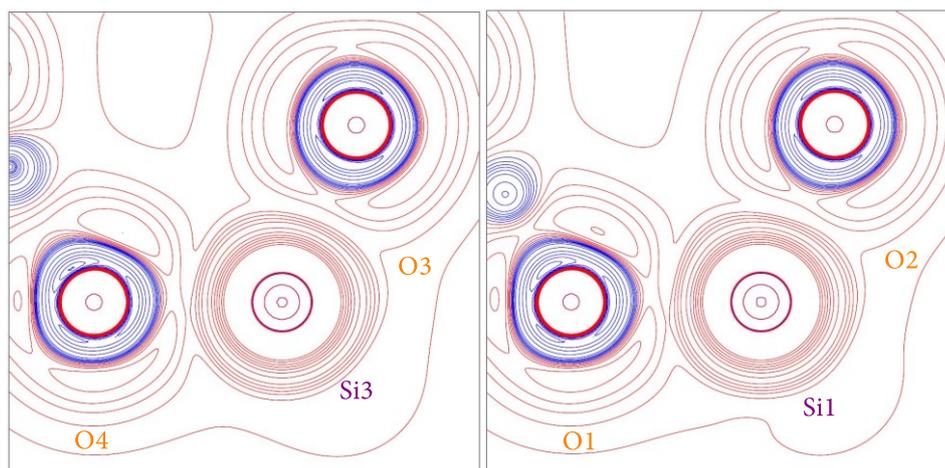


Abbildung 4.1.37: Konturliniendarstellung des Laplacian $\nabla^2\rho$ in der O4–Si3–O3-Ebene (l.) sowie in der O1–Si1–O2-Ebene (r.) der Verbindung **67**; Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien eine Ladungsverarmung ab; Konturlinienwerte \pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 90, 115, 130, 150, 185).

Effekt B – Si–O-Bindungsunterschiede zwischen Silanol und Silanolat

Durch die Lokalisation des Protons H1 auf dem Sauerstoffzentrum O1 kommt es ebenfalls zu messbaren Unterschieden zwischen den Si–O-Bindungen des Silanolfragmentes Si1–O1–H1 und denen des Silanolatfragment Si1–O1...H1. So ist die Si1–O1-Bindung um ca. 1 pm länger als die Si3–O4-Bindung (s. Abbildung 4.1.38). Die hier beobachtete Asymmetrie kann vermutlich durch die unterschiedliche Polarisierung der Elektronendichten der beiden Sauerstoffzentren O1 und O4 begründet werden, welche durch die Lokalisation des Protons, hervorgerufen wird. So führt die Bindung des Protons an das Sauerstoffzentrum O1 zu einer stärkeren Polarisierung der Elektronendichte in Richtung des Protons wodurch weniger Elektronendichte in der Si1–O1-Bindung zu Verfügung steht. Hingegen führt die Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoffzentrum O4 und dem Proton H1 zu einer geringeren Polarisierung und damit zu einer stärkeren Akkumulation von Elektronendichte in der Si3–O4-Bindung [$1.14 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, 1.25 e vs. $1.19 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, 1.34 e].

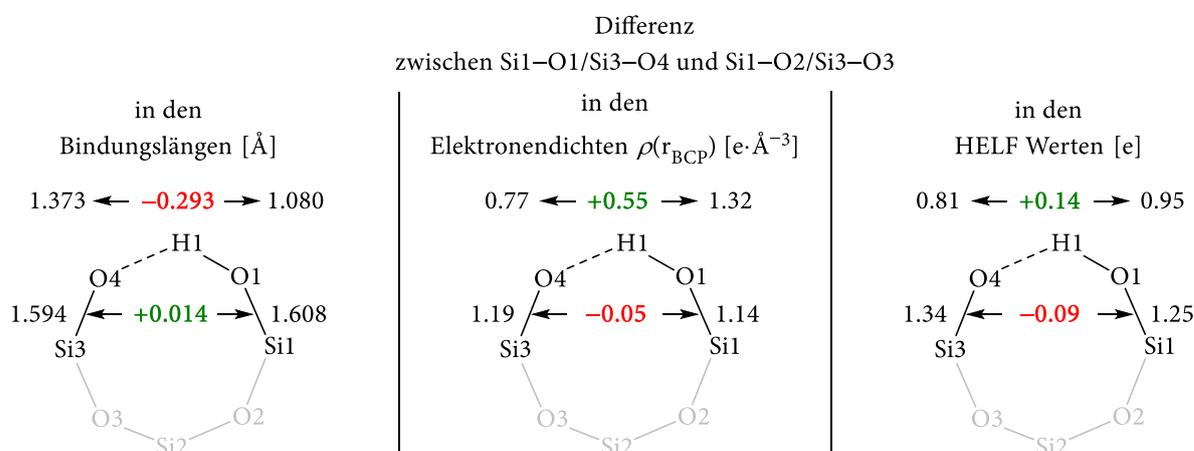


Abbildung 4.1.38: Differenzen zwischen den Bindungslängen (l.), den Elektronendichten am bindungskritischen Punkt (m.) sowie zwischen den berechneten HELF-Werten (r.) des Silanolfragmentes Si1–O1–H1 und des Silanolatfragmentes Si3–O4...H1 der Verbindung **67**; QTAIM-Werte aus Multipol-Verfeinerung; HELF-Werte aus Berechnung mit *Gaussian* 16 Rev. B^[52]; PBE/def2-tzvp^[53–56]; *multiwfn* 3.8^[98].

Erkennbar wird dies zum Teil auch bei der Betrachtung der in Abbildung 4.1.39 dargestellten Konturlinien des Laplacians $\nabla^2\rho$, welche einen geringfügigen Unterschied in der Ausprägung der VSCC in Richtung des Protons erkennen lässt.

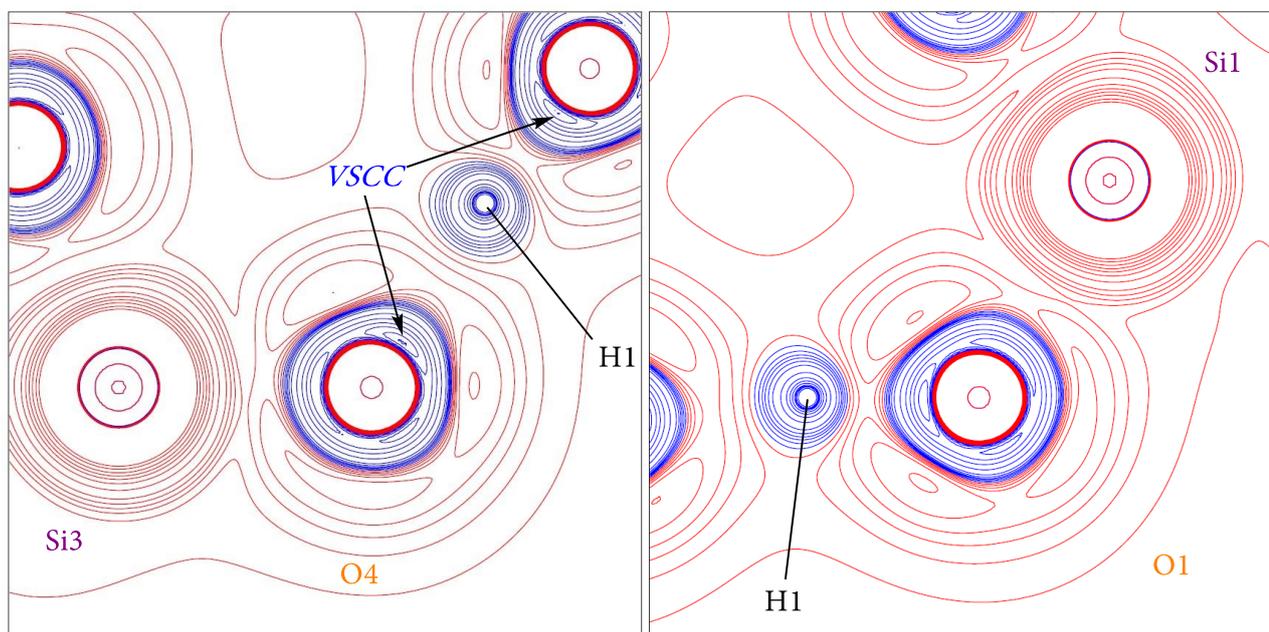


Abbildung 4.1.39: Konturliniendarstellung des Laplacians $\nabla^2\rho$ in der Si3–O4–H1-Ebene (l.) sowie in der Si1–O1–H1-Ebene (r.) der Verbindung **67**; Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien eine Ladungsverarmung ab; Konturlinienwerte $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 90, 115, 130, 150, 185)$.

Zwischenfazit

Auf Grund der asymmetrischen Bindungssituation des Cyclosiloxanrings gelingt ein neuer sowie allgemeinerer Einblick in die elektronische Struktur sowie den zu Grunde liegenden Stabilisierungseffekten der Si–O-Bindung. Auf Grundlage der Valenzbindungstheorie und unter der Anwendung des Charge-Shift-Bindungsmodells können die hier beobachteten Bindungsverlängerungen bzw. -verkürzungen wie folgt erklärt werden:

Eine hohe negative Ladung auf dem Sauerstoff-Anion des jeweiligen Si–O-Fragments führt im Allgemeinen zu einer energetischen Absenkung der ionischen Wellenfunktion der entsprechenden Si–O-Bindung. Dies führt dazu, dass sich ionische sowie kovalente Wellenfunktion energetisch nähern und so die Mischung beider verbessert wird. Die hierdurch größer werdende Resonanzstabilisierungsenergie führt zu einer besseren Stabilisierung von Elektronendichte in den entsprechenden Si–O-Bindungen. Somit wird Elektronendichte aus den anderen Bindungen in die besser stabilisierte Si–O-Bindung gezogen, wodurch diese kürzer und die an dasselbe Siliciumzentrum gebundenen Bindungen länger werden.

4.1.2.4.2. Der Einfluss des Gegenions auf die Si–O-Bindung – K^+ vs. ${}^nBu_4N^+$

Im Vergleich der drei hier untersuchten Verbindungen lässt sich ausgehend vom Kalium-Trimethylsilanolat **66** über das Silanol-Silanolat-Anion **67** hin zum metallfreien Silanolat **15** eine Verkürzung der Si–O-Bindung feststellen [1.6115(3) Å vs. 1.5942(2) Å vs. 1.569(2) Å]. Gleichzeitig nimmt die Elektronendichte $\rho(r_{BCP})$ von **66** zu **67** geringfügig zu [1.13 e·Å⁻³ vs. 1.19 e·Å⁻³] und von **67** zu **15** wieder geringfügig ab [1.19 e·Å⁻³ vs. 1.11 e·Å⁻³]. Im Gegensatz hierzu ist der Laplacian-Wert im Fall von **66** und **67** identisch [15.23 e·Å⁻⁵ vs. 15.37 e·Å⁻⁵], während im Vergleich hierzu der entsprechende Laplacian-Wert des metallfreien Silanolats **15** sehr groß ausfällt [25.72 e·Å⁻⁵]. Die so durchgeführten Bindungsanalysen und die daraus erhaltenen Parameter deuten in allen drei Fällen auf eine Si–O-Bindung hin, welche einen hohen Anteil an Kovalenz besitzt. So sind die entsprechenden Werte für die Elektronendichte $\rho(r_{BCP})$ am bindungskritischen Punkt der Si–O-Bindung [0.98-1.19 e·Å⁻³] signifikant größer als die der Si–C-Bindungen [0.8-0.9 e·Å⁻³]. Gleichzeitig deutet der sehr hohe Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{BCP})$ am bindungskritischen Punkt der Si–O-Bindungen [12-25 e·Å⁻⁵] auf eine hohe Ladungskonzentration hin. Aus den zuvor durchgeführten Berechnungen der NBO-Ladungen der identischen Verbindungen [KOSiMe₃]₄ sowie [NMe₄/OSiMe₃]₂ ist bereits bekannt, dass die Ladung auf dem Sauerstoffzentrum [1.45 e vs. 1.40 e] beider Aggregate nahezu gleich sind. Allerdings ist der Abstand des Sauerstoff-Anions zum Kation im Fall des metallfreien Dimers deutlich größer [2.63 Å vs 3.53 Å]. Dies ist vermutlich auf die stärkeren Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen, wodurch die negative Ladung im Fall von metallhaltigen Verbindungen, wie **66**, hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit dem Kation stabilisiert wird, wohingegen im Fall von metallfreien Verbindungen wie **15** eine Stabilisierung der Ladung durch eine Veränderung der Si–O-Bindung erfolgen muss. Dies lässt sich vor allem an dem deutlich stärker ausgeprägten VSCC der Si–O-Bindung in Richtung des Siliciumzentrums nachvollziehen (s. Abbildung 4.1.40).

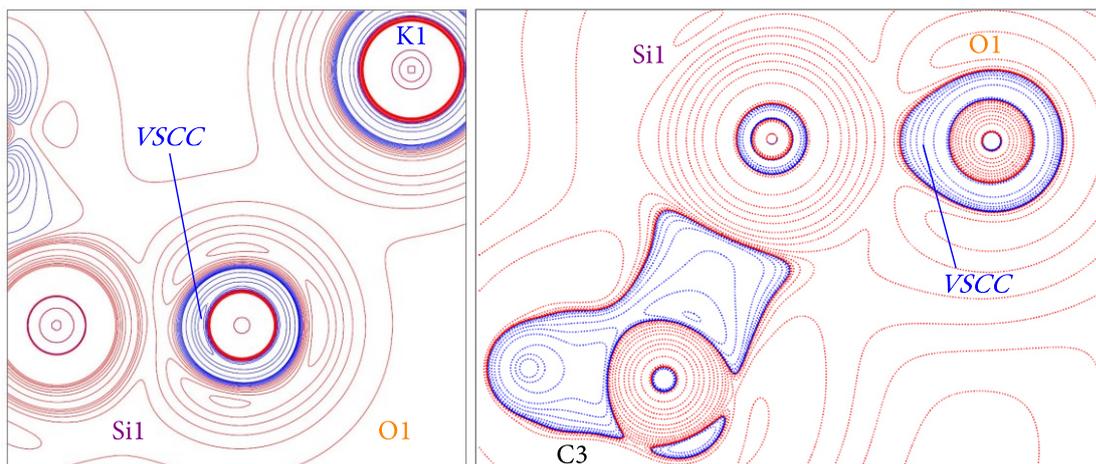


Abbildung 4.1.40: Konturliniendarstellung des Laplacian $\nabla^2\rho$ in der Si1–O1–K1-Ebene der Verbindung **66** (l., Multipol-Verfeinerung) sowie in der C3–Si1–O1-Ebene der Verbindung **15** (r.) (*NoSpherA2*^[95,96]; PBE/def2-tzvpp^[53–56]); Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien eine Ladungsverarmung ab.

Das hier beobachtete Muster passt in das Bild der zuvor bereits beschriebenen Charge-Shift-Bindung. Dabei führt die sehr hohe negative Ladung auf dem Sauerstoffzentrum im Fall des metallfreien Silanolats zu einem deutlich höheren Anteil der ionischen Wellenfunktion an der Gesamtwellenfunktion. Dies führt zu einer insgesamt besseren Mischbarkeit von kovalenter und ionischer Wellenfunktion, wodurch die Resonanzstabilisierungsenergie der Si–O-Bindung zunimmt und diese somit stabiler sowie kürzer wird. Auf diese Weise führt das schwach koordinierende Kation tetra-ⁿButylammonium zu einer deutlich stärkeren sowie kürzeren Si–O-Bindung als das Kalium-Kation.

4.1.2.4.3. Fazit

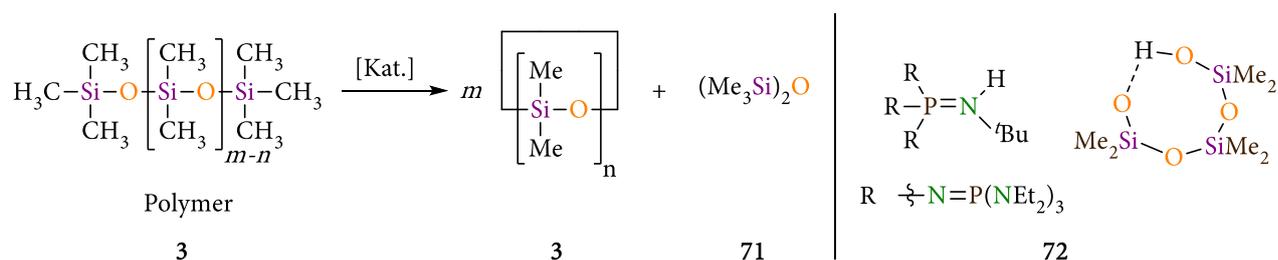
Aus den hier durchgeführten Untersuchungen lassen sich zwei allgemeine Aussagen bezüglich der Ladungsstabilisierung in Silanolaten ableiten:

Umso höher die negative Ladung auf dem Sauerstoff-Anion ist, desto kürzer und stabiler wird die Si–O-Bindung.

Eine hohe Ladung auf dem Sauerstoff-Anion führt zu einer Verlängerung und damit zu einer Destabilisierung der Bindungen zu den Substituenten, welche an dasselbe Siliciumzentrum gebunden sind.

Dabei ist vor allem der zweite Effekt interessant für Depolymerisationsreaktionen von Siloxanen. Da diese im Multitonnenmaßstab in der Industrie produziert werden, fallen sie als entsprechender Abfall irgendwann in der Natur an. Ein zielgerichteter Abbau der Siloxane ist nicht nur aus ökologischer Sicht sondern auch aus ökonomischer Sicht interessant, da die hieraus gewonnen monomeren Einheiten der Wertschöpfungskette wieder zugeführt werden können. So könnte der zweite hier entdeckte und beschriebene Effekt die von HOGE *et al.* gefundene, höhere Reaktivität von den hier

untersuchten metallfreien Silanolaten bei der Abbaureaktion von Polydimethylsiloxan (3) erklären.^[107]



Schema 4.1.15: l. Depolymerisation von Polydimethylsiloxan (3) durch die in Tabelle 4.1.11 aufgeführten Katalysatoren; r. das von HOGE *et al.* eingesetzte Silanol-Silanolat-Anion 72.^[107]

So konnten HOGE *et al.* zeigen, dass selbst geringe Mengen der Silanol-Silanolat-Spezies 72 zu einer deutlich schnelleren Depolymerisation führen als die eingesetzten Basen Kalium- sowie Natriumhydroxid.^[107] Dabei führt möglicherweise die höhere negative Ladung auf den Sauerstoff-Anionen im Fall des metallfreien Abbauprozesses zu einer Destabilisierung der angrenzenden Si–O-Bindungen und damit zu einer Beschleunigung der Depolymerisationsreaktion.

Tabelle 4.1.11: Depolymerisation von Polydimethylsiloxan (3) durch verschiedene Anionen.^[83,107]

Katalysator	Molares Verhältnis		Temperatur T [°C]	Druck p [mbar]	Destillation Geschwindigkeit [mL·h ⁻¹]
	Kat./Si–O-Einheit [mol%]				
72 (s)	0.1		Rt	0.001	3.1(2)
	0.1		90	7	24.7(19)
KOH (s)	13		90	7	< 1
KOH (aq)	2		90	7	0
NaOH (aq)	13		90	7	0

Weitere Untersuchungen mit Hilfe der Valenzbindungstheorie sollten hierzu ebenfalls durchgeführt werden, um so die genauen energetischen Verläufe der ionischen sowie kovalenten Wellenfunktionen der jeweiligen Si–O- sowie Si–C-Bindungen zu bestimmen. Auf diese Weise könnte anhand der hier untersuchten Modellverbindungen das Verständnis dieser ubiquitär vorkommenden Bindungsfamilie verbessert werden und nebenbei erstmalig eine Einordnung der Si–O-sowie der Si–C-Bindungen in das Konzept der Charge-Shift-Bindung gelingen.

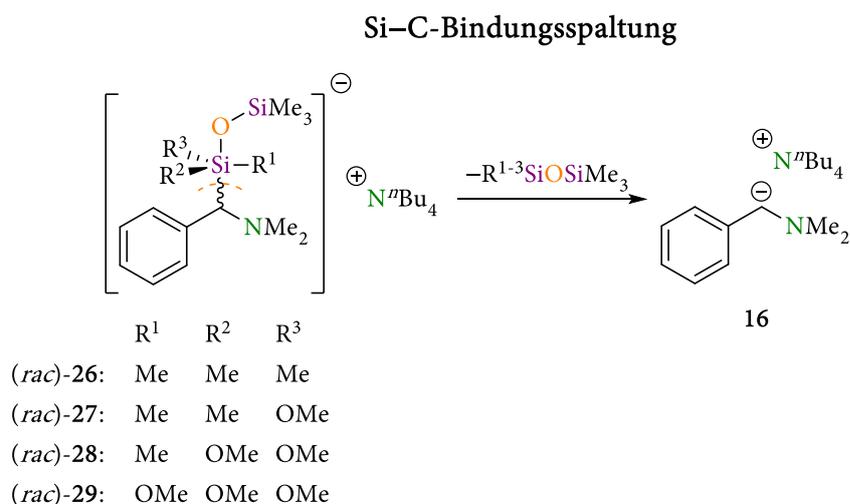
Tabelle 4.1.12: Bindungslängen sowie ausgewählte topologische Parameter der HELF- und QTAIM-Bindungsanalyse an den bindungskritischen Punkten der Verbindungen **67**, **66** und **15**; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Atomzentren 1 und 2 zum bindungskritischen Punkt; Populationen $\bar{N}(\Omega)$ sowie Kovarianzen σ^2 der Bindungsbassins; QTAIM-Werte aus Multipol-Verfeinerung; HELF-Werte aus Berechnung mit *Gaussian* 16 Rev. B^[52]; PBE/def2-tzvpp^[53-56]; *multiwfn* 3.8^[98].

Silanol-Silanolat-Anion 67							
Bindung	Abstand [Å]	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	QTAIM		HELF		
			$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\bar{N}(\Omega)$ [e]	σ^2	
Si1	O1	1.6078(2)	1.14	+14.22	1.36	1.25	1.01
Si1	O2	1.6482(2)	1.01	+11.63	1.38	1.22	0.73
Si2	O2	1.6287(2)	1.05	+14.07	1.37	1.28	0.69
Si2	O3	1.6269(2)	1.02	+15.06	1.37	1.28	0.70
Si3	O3	1.6539(2)	0.98	+11.99	1.38	1.24	0.71
Si3	O4	1.5942(2)	1.19	+15.37	1.35	1.34	1.01
O1	H1	1.08028(17)	1.32	-4.85	3.84	0.95	0.72
O4	H1	1.37253(17)	0.77	+2.24	2.49	0.81	1.01
O1	H15B	2.48805	0.05	+0.81	1.47		
O4	H10A	2.30014	0.09	+1.26	1.49		
Si1	C1	1.86755(18)	0.90	-0.92	-0.92	1.16	0.98
Si1	C2	1.86974(18)	0.87	-0.21	-0.21	1.16	0.98
Si2	C3	1.8555(4)	0.90	+0.23	0.23	1.16	0.98
Si2	C4	1.8593(4)	0.90	-0.42	-0.42	1.16	0.98
Si3	C5	1.87441(18)	0.87	-0.94	-0.94	1.16	0.98
Si3	C6	1.8742(4)	0.86	-0.16	-0.16	1.16	0.98
N1	C15	1.52385(19)					
N1	C14	1.51521(19)					
N1	C10	1.52280(18)					
N1	C19	1.51751(19)					
Kalium-Trimethylsilanolat 66							
Si1	O1	1.6115(3)	1.13	+15.23	1.3586		
O1	K1	2.7465(3)	0.12	+2.31	1.0541		
Si1	C1	1.8669(6)	0.82	+2.93	1.5114		
Si1	C2	1.8750(6)	0.81	+2.73	1.5143		
Si1	C3	1.8747(6)	0.81	+2.74	1.5145		
K1	O2	3.4110(3)					
Metallfreies Silanolat 15							
Si1	O1	1.569(2)	1.11	+25.72	1.39	1.27	1.01
Si1	C1	1.891(4)	0.78	+3.91	1.56	1.16	1.00
Si1	C2	1.889(3)	0.78	+3.69	1.56	1.16	1.00
Si1	C3	1.884(3)	0.79	+4.02	1.56	1.16	1.00

Tabelle 4.1.13: Kristallographische Daten und Gütekriterien des Wasser-Kaliumtrimethylsilanolat-Adduktes **66** und des Silanol-Silanolat-Anions **67**.

Verbindung	66	67
Empirische Formel	C ₃ H ₁₁ KO ₂ Si	C ₂₂ H ₅₅ NO ₄ Si ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	146.31	481.94
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.872(2)	10.646(2)
<i>b</i> [Å]	6.100(2)	18.053(3)
<i>c</i> [Å]	11.622(3)	15.470(2)
α [°]	90	90
β [°]	99.36(2)	98.05(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	760.5(3)	2943.9(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.278	1.087
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.771	0.186
<i>F</i> (000)	312.0	1072.0
Kristallgröße [mm ³]	0.324 × 0.188 × 0.078	0.400 × 0.265 × 0.158
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	3.553 – 49.168	2.187 – 47.800
Indexbereiche	$-23 \leq h \leq 23,$	$-22 \leq h \leq 22$
	$-12 \leq k \leq 12,$	$-37 \leq k \leq 37$
	$-19 \leq l \leq 24$	$-32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	274545	1594216
Unabhängige Reflexe	7667 [<i>R</i> _{int} = 0.0328]	27920 [<i>R</i> _{int} = 0.0407]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	7667 / 1 / 75	27920 / 0 / 285
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	4.650	7.037
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0209, w <i>R</i> ₂ = 0.0411	<i>R</i> ₁ = 0.0282, w <i>R</i> ₂ = 0.0604
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0245, w <i>R</i> ₂ = 0.0412	<i>R</i> ₁ = 0.0337, w <i>R</i> ₂ = 0.0605
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.48 und -0.50	0.54 und -0.49
Gütekriterien der Multipol-Verfeinerung durchgeführt von C. KÖHLER		
Daten / Parameter	7345 / 167	26629 / 578
<i>R</i> (<i>F</i> ²),w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.0141, 0.0205	0.0168, 0.0212
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	2.5091	2.939
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.33 und -0.38	0.16 und -0.22

4.1.3. Spaltung der Si–C-Bindung

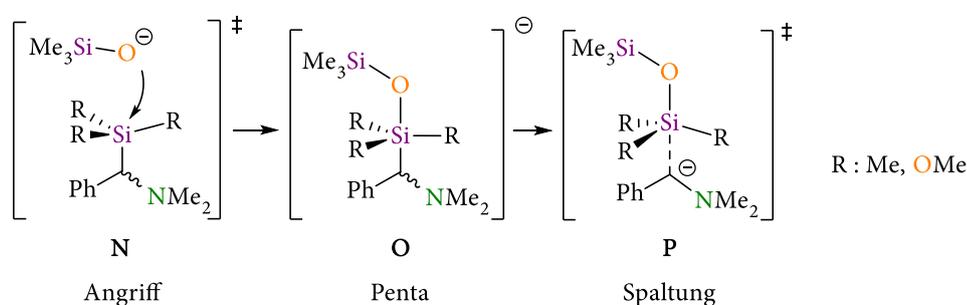


Schema 4.1.16: III. Spaltung der Si–C-Bindung durch die von D. MAS und D. F. O'SHEA entwickelten Methode zur autokatalytischen Si–C-Bindungsspaltung von Organotrimethylsilanen durch metallfreie Silanolate.^[80]

Im sich anschließenden Kapitel soll nun genauer auf den Reaktionsschritt der Spaltung der Si–C-Bindung eingegangen werden und die dabei zu Grunde liegenden Effekte genauer analysiert werden. Hierzu soll sowohl ein Einblick in die Si–C-Bindungsspaltungsreaktion ausgelöst durch das von O'SHEA *et al.* eingeführte Spaltungsreagenz gegeben werden als auch die Abbaureaktion eines einfachen α -(Aminomethyl)silans mit Hilfe von Brenzkatechin genauer beleuchtet werden.

4.1.3.1. Theoretische Untersuchungen zur Spaltung von Si–C-Bindungen

Im Folgenden Kapitel soll durch die Berechnung der Si–C-Bindungsspaltungsreaktion der vier α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 durch das metallfreie Silanolat der Einfluss der schrittweisen Substitution von Methylgruppen durch Methoxygruppen untersucht werden.

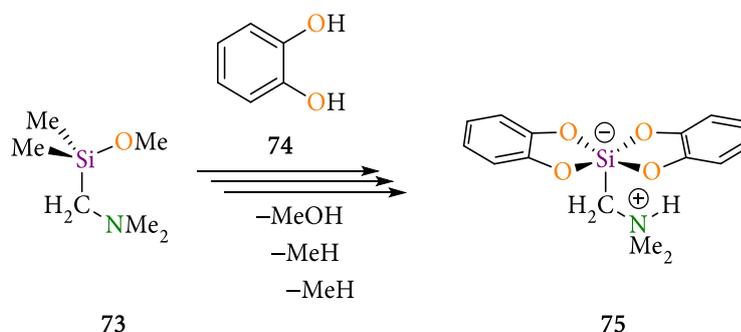


Schema 4.1.17: Die im Folgenden untersuchte Spaltungsreaktion der α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

Hierzu wurden sowohl die beiden Übergangszustände des Angriffs sowie der Spaltung als auch die auftretenden pentakoordinierten Intermediate genauer analysiert. Dafür wurde eine genauere

Betrachtung der elektronischen Situation mittels der bereits zuvor angewandten QTAIM-Methode und der Elektronenlokalisationsfunktion durchgeführt.

Aufbauend auf den so erhaltenen Ergebnissen wurde am Beispiel der von TACKE und STROHMANN *et al.* entwickelten^[108] und von TACKE *et al.* tiefergehend untersuchten^[109,110] Abbaureaktion von α -(Aminomethyl)silanen ein vollständiger Reaktionspfad hierzu berechnet.

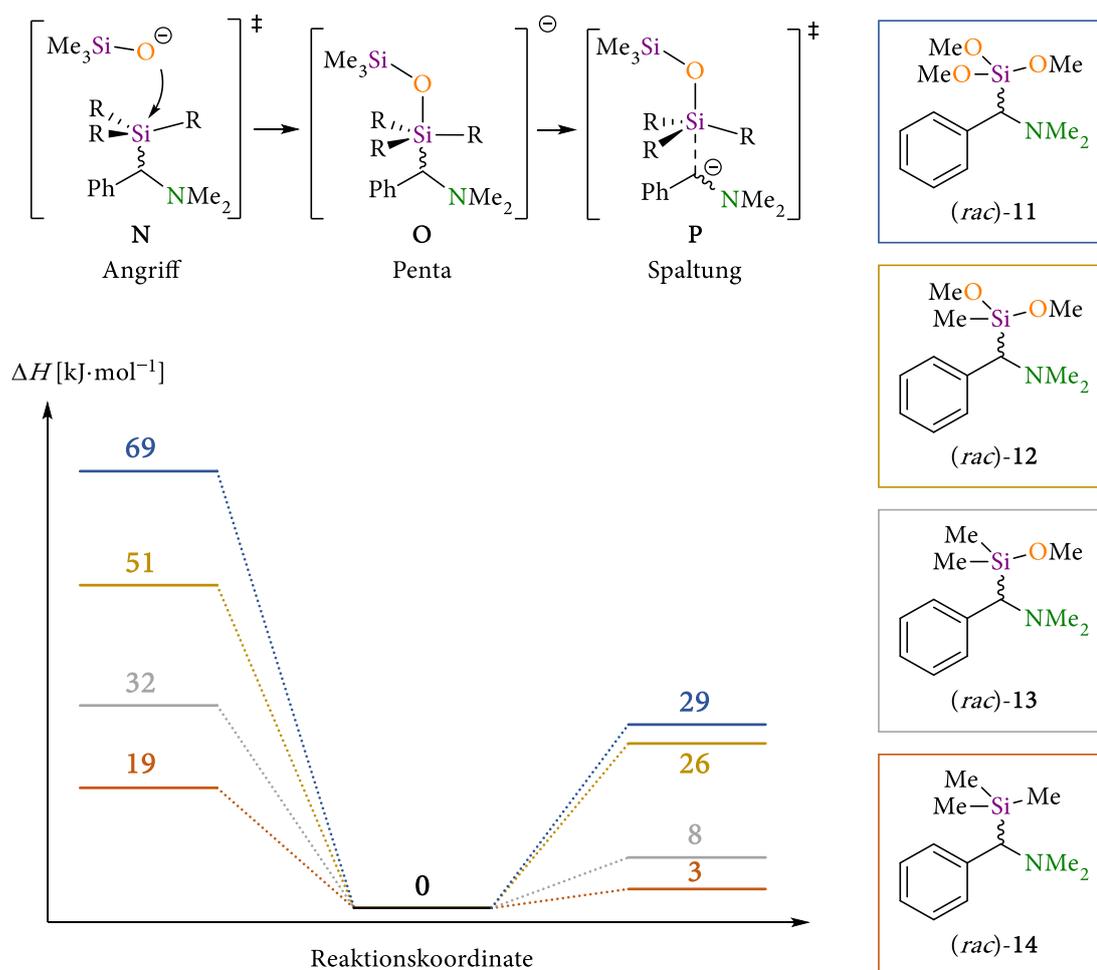


Schema 4.1.18: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Abbaureaktion des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)-dimethylmethoxysilans 73 durch Brenzkatechin (74).

Bei dieser Reaktion werden α -(Aminomethyl)methylmethoxysilane, die mindestens einen Methoxysubstituenten tragen müssen, durch Brenzkatechin zu zwitterionischen, pentakoordinierten α -(Aminomethyl)bis(catecholat)silanen abgebaut.^[110,111] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Pfad dieser Abbaureaktion am Beispiel des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)dimethylmethoxysilans (73) mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen modelliert und damit erstmalig mechanistisch genauer untersucht (s. Schema 4.1.18).

4.1.3.1.1. Spaltung von Si–C-Bindungen durch das metallfreie Silanolat 15

Im Folgenden wurde die in Schema 4.1.17 dargestellte Reaktion des von O'Shea eingeführten, metallfreien Trimethylsilanolats mit den α -(Aminomethyl)silanen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 mittels der Methode M06-2X^[11] und dem Basissatz 6-311++g(3df)^[12] berechnet. Da die Beteiligung des tetra-*n*-Butylammoniumions sowohl beim Angriff als auch bei der Abspaltung nicht exakt modelliert werden kann, wurde aus Vereinfachungsgründen dieses nicht in den Reaktionsablauf mit einbezogen. Um trotzdem eine valide Beschreibung zu gewährleisten, wurden Lösungsmittelleffekte durch Verwendung des PCM-Lösungsmittelmodells^[112-114] berücksichtigt, wobei THF als Lösungsmittel ausgewählt wurde. Auf dieser theoretischen Grundlage wurde das folgende Reaktionsdiagramm erhalten.



Schema 4.1.19: Berechneter Reaktionspfad der Abbaureaktion für die α -(Aminomethyl)-silanen (rac)-11, (rac)-12, (rac)-13 und (rac)-14 durch das metallfreie Silanolat 15; Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent.^[112-114]

Zunächst ist festzustellen, dass die Angriffsbarrieren jeweils höher liegen als die zum jeweiligen Molekül gehörenden Spaltungsbarrieren. Gleichzeitig zeigt sich bei der genaueren Betrachtung sofort eine klare Beziehung zwischen der Anzahl an Methoxysubstituenten am Siliciumzentrum und der Angriffs- sowie der Spaltungsbarriere. Hierbei ist allerdings zu erwähnen, dass die modellierte Angriffsbarriere eher als Abspaltungsbarriere des Silanolats anzusehen ist, da der berechnete Reaktionspfad vom jeweiligen pentakoordinierten Intermediat als Edukt ausgeht und nicht von einem Aggregat des tetra-ⁿButylammonium-Silanolats 15 und dem jeweiligen α -(Aminomethyl)silan. Ein solches Aggregat ist, wie bereits erwähnt schwierig zu modellieren, da das hier verwendete metallfreie Silanolat 15 kein metallisches Kation besitzt, welches beispielsweise durch den Aminhenkel der α -(Aminomethyl)silane vorkoordiniert werden könnte. Nichtsdestotrotz ist klar zu erkennen, dass die schrittweise Substitution von Methyl- durch Methoxysubstituenten zu einer schrittweisen Erhöhung beider Spaltungsbarrieren führt. Auffallend ist hierbei vor allem, dass die Si-C-Bindungsspaltungsbarrieren für das methylsubstituierte ((rac)-11) und das monomethoxy-substituierte α -(Aminomethyl)silan ((rac)-12) nah beieinander liegen ($\Delta\Delta H = 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ebenso wie die Barrieren des di- ((rac)-13) sowie des trimethoxy-substituierten α -(Aminomethyl)silans ((rac)-14)

($\Delta\Delta H = 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Gegensatz hierzu kommt es zwischen mono- und dimethoxysubstituierter Verbindung ((*rac*)-12 vs. (*rac*)-13) zu einem Sprung von fast $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser sprunghafte Energieunterschied in den Si–C-Bindungsspaltungsbarrieren, aber auch der kontinuierlich steigende Energieunterschied der Si–O-Bindungsspaltungsbarrieren, kann zwei Gründe haben. So kann entweder das pentakoordinierte Intermediat durch den Austausch von Methyl- durch Methoxysubstituenten maßgeblich an Stabilität gewinnen, oder aber der Übergangszustand der jeweiligen Bindungsspaltung insgesamt ungünstiger werden. Da eine solche energetische immer auch mit einer elektronischen Veränderung einhergeht, sollen im Weiteren die elektronischen Strukturen sowohl der pentakoordinierten Intermediate als auch die der Übergangszustände aller vier Verbindungen genauer untersucht werden. Auf diese Weise soll der Grund für den sprunghaften Energieunterschied zwischen (*rac*)-12 und (*rac*)-13 gefunden werden.

Im Folgenden wird zunächst auf die Bindungssituation zwischen pentakoordiniertem Siliciumzentrum und dem Sauerstoffzentrum des Silanolats eingegangen, um aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen die Si–O-Bindungsspaltung genauer zu analysieren. Im Anschluss wird dann äquivalent die Bindungssituation zwischen pentakoordiniertem Siliciumzentrum und dem benzylicen Kohlenstoffzentrum betrachtet, um darauf aufbauend die Si–C_{Bn}-Bindungsspaltung genauer untersuchen zu können.

Si–O-Bindungsanalyse der pentakoordinierten Intermediate

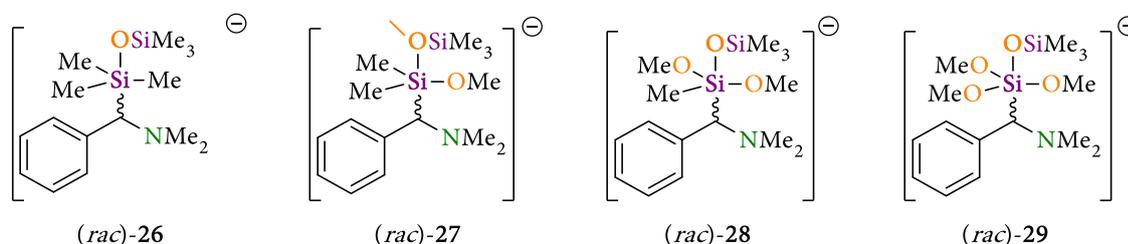


Abbildung 4.141: Pentakoordinierte Intermediate der vier α -(Aminomethyl)-silanen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

Beim Vergleich der vier pentakoordinierten Intermediate bezüglich der berechneten Si–O-Bindungen fällt zunächst auf, dass pro eingeführtem Methoxysubstituenten diese kontinuierlich um ca. 3-4 pm kürzer wird:

$$(rac)\text{-26: } 1.872 \text{ \AA} \text{ vs. } (rac)\text{-27: } 1.838 \text{ \AA} \text{ vs. } (rac)\text{-28: } 1.807 \text{ \AA} \text{ vs. } (rac)\text{-29: } 1.771 \text{ \AA}.$$

Äquivalent hierzu nimmt die positive Ladung am Siliciumzentrum ebenfalls pro eingeführtem Methoxysubstituenten zu, erkennbar an den NBO-Ladungen des Siliciumzentrums:

$$(rac)\text{-26: } +1.76 \text{ e vs. } (rac)\text{-27: } +2.01 \text{ e vs. } (rac)\text{-28: } +2.20 \text{ e vs. } (rac)\text{-29: } +2.33 \text{ e},$$

wohingegen die NBO-Ladung des Sauerstoffzentrums mit einem Wert von -1.30 e für alle vier Intermediate gleich ist. Allerdings führt die steigende Ladung am Siliciumzentrum zu einer

verstärkten Akkumulation von Elektronendichte auf dem Bindungspfad, welche sich sowohl an den in Abbildung 4.1.45 dargestellten Konturlinienkarten (oben) als auch an den absoluten Werten der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(r_{\text{BCP}})$ feststellen lässt:

(*rac*)-26: $0.510 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ vs. (*rac*)-27: $0.556 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ vs. (*rac*)-28: $0.595 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ vs. (*rac*)-29: $0.662 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$,

Somit wird durch die schrittweise Einführung von Methoxysubstituenten die Si–O-Bindung deutlich elektronenreicher. Demgegenüber steht eine Zunahme des Wertes für den Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$:

(*rac*)-26: $8.312 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ vs. (*rac*)-27: $9.730 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ vs. (*rac*)-28: $11.251 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ vs. (*rac*)-29: $13.235 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$.

Sowohl die Zunahme der Elektronendichte (s. blaue Pfeile Abbildung 4.1.45) als auch die Zunahme des Laplacian-Wertes (s. blaue Pfeile Abbildung 4.1.45) lassen sich an den entsprechenden Konturlinienkarte in Abbildung 4.1.45 visuell nachvollziehen. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, da ein positiver Laplacian-Wert allgemein als Indiz für eine Ladungsverarmung angesehen wird. In diesem Fall allerdings deutet der Anstieg von Elektronendichte in Verbindung mit einem Anstieg des dazugehörigen Laplacian-Wertes darauf hin, dass eine ungefähr gleich große Menge an Elektronen deutlich stärker komprimiert am bindungskritischen Punkt vorliegt.

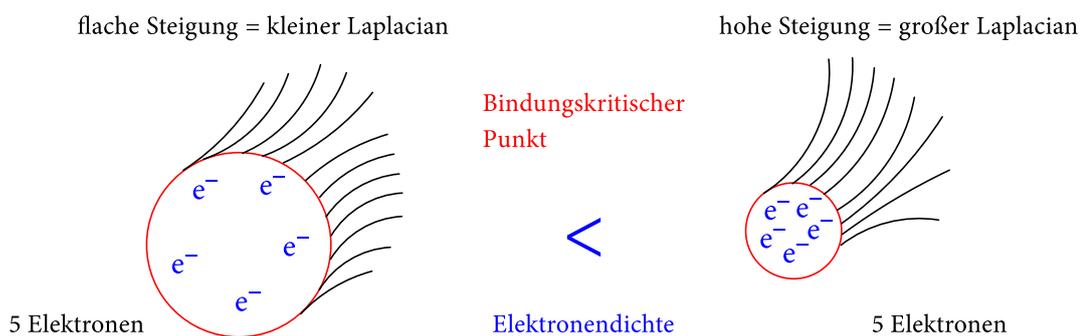


Abbildung 4.1.42: Skizzenhafte Darstellung der Ladungskomprimierung am bindungskritischen Punkt.

Die Wechselwirkung, welche zu einer solchen Komprimierung führt, kommt durch die Pauli-Repulsion zwischen den Elektronen der Si–O-Bindung und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffzentrums zu Stande. Diese Wechselwirkung wird umso größer, je näher sich die beiden Bindungspartner und damit die Elektronenpaare kommen. Da es durch die schrittweise Erhöhung der positiven Ladung am Siliciumzentrum, ausgelöst durch den Austausch von elektropositiveren Methylsubstituenten durch elektronegativere Methoxysubstituenten, zu einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Silicium- und Silanolat-Sauerstoffzentrum kommt, wird der Abstand zwischen Silicium- und Sauerstoffzentrum immer kürzer. Gleichzeitig führt die steigende positive Ladung des Siliciumzentrums zu einer gesteigerten Anziehung zwischen positiv geladenem Silicium-Kern und den Valenzelektronen, was wiederum zu einem Schrumpfen der Valenzorbitale des Siliciumzentrums führt. Da hierdurch die Bindungselektronen dem Kern näherkommen, steigt

die potenzielle Energie der Elektronen. Dies führt zu einer Stabilisierung von Elektronendichte innerhalb der Bindung.

Diese Theorie wird durch die berechneten HELF-Werte der Si–O-Bindung bestätigt, da es zu einem signifikanten Anstieg der Population an Elektronen von (*rac*)-27 über (*rac*)-28 zu (*rac*)-29 kommt:

(*rac*)-26: 1.12 e vs. (*rac*)-27: 1.10 e vs. (*rac*)-28: 1.13 e vs. (*rac*)-29: 1.16 e.

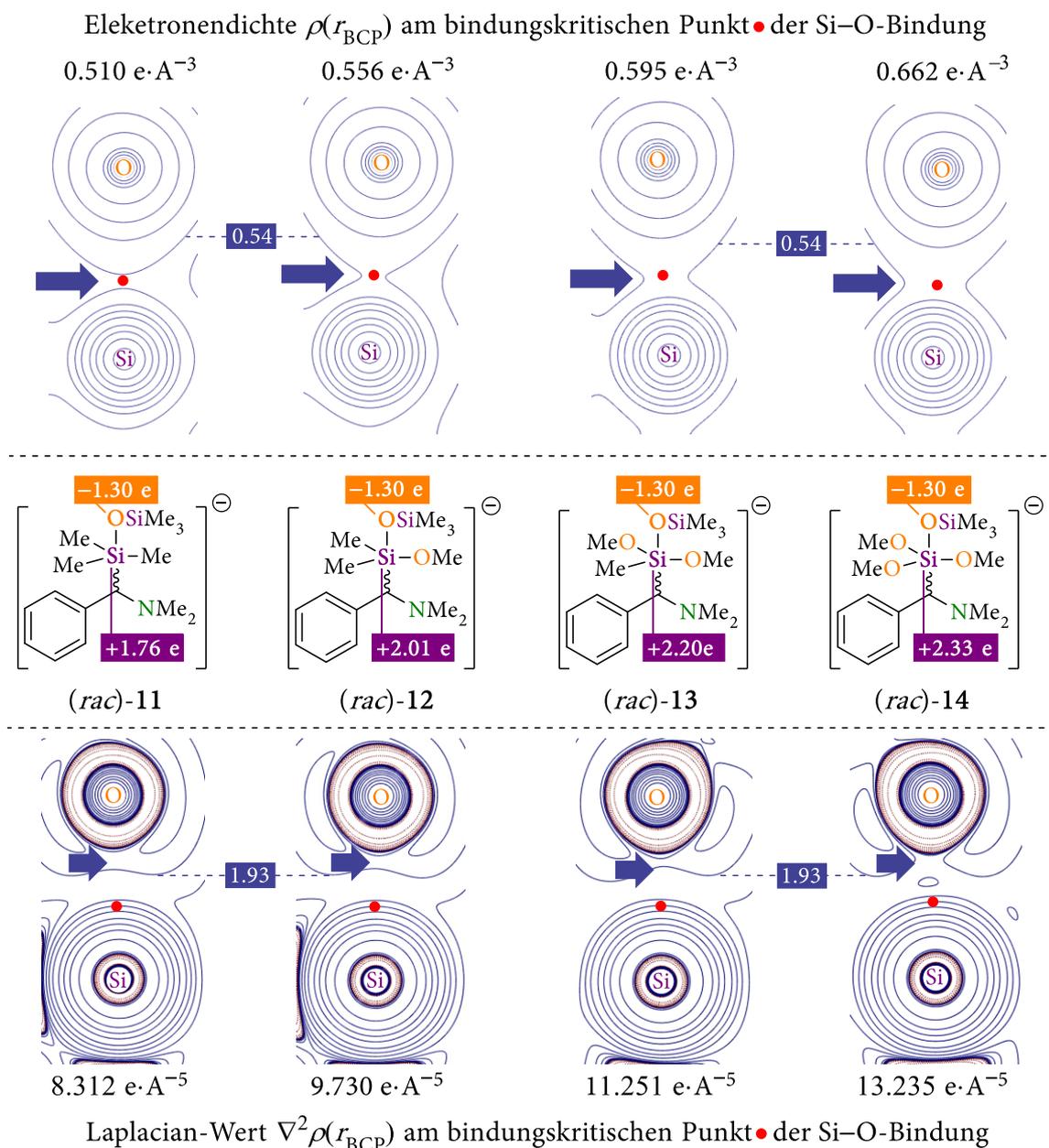


Abbildung 4.143: Berechnete Konturlinienkarte der Elektronendichte ρ (oben) und die dazugehörige Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho$ (unten) der O–Si-Bindung im pentakoordinierten Intermediat; die roten Punkte sind die jeweiligen bindungskritischen Punkte und die dazugehörige Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ (oben) bzw. der Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$; orange hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der Silanolat-Sauerstoffzentren; violett hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der pentakoordinierten Siliciumzentren; Gaussian 16 Rev. B^[52]; M06-2X/6-311+g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112-114]; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Zur gleichen Zeit sind die Bindungselektronen auf Grund der gleichzeitig kürzeren Bindung einer höheren Pauli-Repulsion ausgesetzt, sodass es zu der in Abbildung 4.1.42 dargestellten Komprimierung von Elektronendichte kommt. Dabei spiegelt die hier beschriebene Bindungssituation die in Kapitel 2.3 beschriebene Charge-Shift-Bindung wider. In diesem Bindungsmodell liegen die ionische sowie die kovalente Wellenfunktion in einem Zustand der Superposition gleichzeitig nebeneinander vor und bilden durch Resonanz miteinander zusammen die Gesamtwellenfunktion der jeweiligen Bindung. Je nach Anteil der jeweiligen Wellenfunktion handelt sich dann bei der betreffenden Bindung um eine ionische, kovalente oder aber um eine sogenannte Charge-Shift-Bindung, wobei Übergänge zwischen diesen Bindungsklassen kontinuierlich verlaufen. Dabei wird der Charge-Shift-Anteil einer Bindung besonders groß, wenn sich das Energieniveau der ionischen sowie der kovalenten Wellenfunktion annähern und somit verstärkt in Resonanz treten können. Die hierbei freiwerdende und die Bindung stabilisierende Energie wird Resonanzstabilisierungsenergie genannt, diese kann beispielsweise die in diesem Fall auftretende und bindungsdestabilisierende Pauli-Repulsion neutralisieren. Damit dies geschieht, müsste sich das Energieniveau der ionischen $\Psi(\text{Si}^+ \text{O}^-)$ oder der kovalenten Wellenfunktion $\Psi(\text{Si-O})$ angehoben oder abgesenkt werden. Inwieweit allerdings die ionische bzw. die kovalente Wellenfunktion sich durch die schrittweise Substitution energetisch verändern, kann nur abschließend durch die genaue Berechnung mittels der Valenzbindungstheorie geklärt werden.

Zwischenfazit zur Si-O-Bindungsspaltung

So oder so deuten die durch Einführung von Methoxysubstituenten kürzer werdenden Si-O-Abstände auf ein stabiler werdendes Intermediat hin. Dabei führt die schrittweise Substitution sowohl zu stärkeren ionischen als auch kovalenten Wechselwirkungen, was den kontinuierlichen Anstieg der Si-O-Bindungsspaltungsbarrieren (s. Schema 4.1.19) erklärt. Um dies allerdings abschließend zu klären, wurde ebenfalls der Übergangszustand der entsprechenden Si-O-Bindungsspaltung genauer untersucht.

Si–O-Bindungsanalyse des Übergangszustandes des Silanolat-Angriffs

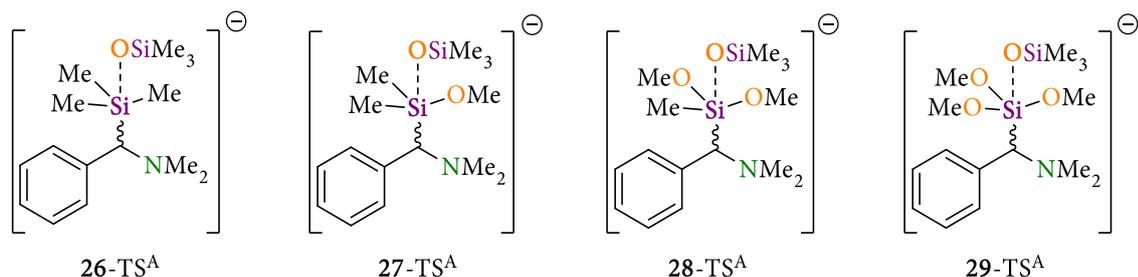


Abbildung 4.1.44: Übergangszustände der Si–O-Bindungsspaltung.

Im Rahmen der durchgeführten Bindungsanalyse traten im Gegensatz zu den zuvor durchgeführten Bindungsanalysen mittels QTAIM sowie Elektronenlokalisationsfunktion einige Probleme auf. So konnten für die Übergangszustände 27-TS^A und 28-TS^A nur sehr „schwache“ Bindungspfade (wenig Elektronendichte) sowie für den Übergangszustand 29-TS^A kein Bindungspfad gefunden werden, sodass in diesem Fall auf Grund der geringen Aussagekraft nicht auf die QTAIM-Analyse zurückgegriffen werden kann. Gleiches gilt für die durchgeführte Analyse der Elektronendichte mittels des HELF-Algorithmus. So kommt es bei der Berechnung der entsprechenden Bassins zu nicht sinnvollen Werten für die Populationen, was vermutlich an der vom Algorithmus vorgenommen Einteilung in bi- bzw. monosynaptische Bassins resultiert. Aus Gründen der Vollständigkeit sind die entsprechenden Konturlinienkarten der Elektronendichte und des Laplacian allerdings trotzdem in Abbildung 4.1.45 zu finden, sowie die entsprechenden Werte der QTAIM- und der ELF-Analyse in der Tabelle 4.1.15 aufgelistet. Auf Grund dieser Problematik kann im Folgenden nur auf der Grundlage der erhaltenen Geometrieparameter und der berechneten NBO-Ladungen eine Diskussion der Abspaltungsbarrieren erfolgen. Dies stellt allerdings kein Problem dar, da die wenig ausgeprägten Bindungspfade bereits auf eine hauptsächlich ionische Wechselwirkung zwischen Silanolat-Sauerstoffzentrum und Siliciumzentrum hindeuten. Zunächst zeigen die berechneten Bindungslängen, dass äquivalent zu dem Anstieg der berechneten Angriffsbarrieren eine Vergrößerung des Si–O-Abstandes pro eingeführtem Methoxysubstituenten zu beobachten ist:

$$26\text{-TS}^A: 2.476 \text{ \AA} \text{ vs. } 27\text{-TS}^A: 2.557 \text{ \AA} \text{ vs. } 28\text{-TS}^A: 2.709 \text{ \AA} \text{ vs. } 29\text{-TS}^A: 2.686 \text{ \AA}.$$

Allerdings ist dieser Trend nicht durchgehend, da es von (*rac*)-13 zu (*rac*)-14 wieder zu einer Verkürzung des Si–O-Abstandes kommt. Hingegen ist sowohl bei den NBO-Ladungen des Sauerstoffzentrums des Silanolats:

$$26\text{-TS}^A: -1.36 \text{ e vs. } 27\text{-TS}^A: -1.37 \text{ e vs. } 28\text{-TS}^A: -1.37 \text{ e vs. } 29\text{-TS}^A: -1.38 \text{ e}$$

als auch bei denen des Siliciumzentrums:

$$26\text{-TS}^A: +1.76 \text{ e vs. } 27\text{-TS}^A: +2.01 \text{ e vs. } 28\text{-TS}^A: +2.20 \text{ e vs. } 29\text{-TS}^A: +2.30 \text{ e}$$

pro eingeführtem Methoxysubstituenten eine kontinuierliche Zunahme zu beobachten. Da es trotz zunehmender Ladungen und der eigentlich daraus resultierenden stärkeren Coulomb-Wechselwirkung zu einer Verlängerung des Si–O-Abstandes kommt, muss eine repulsive Wechselwirkung zwischen den sich trennenden Partnern existieren.

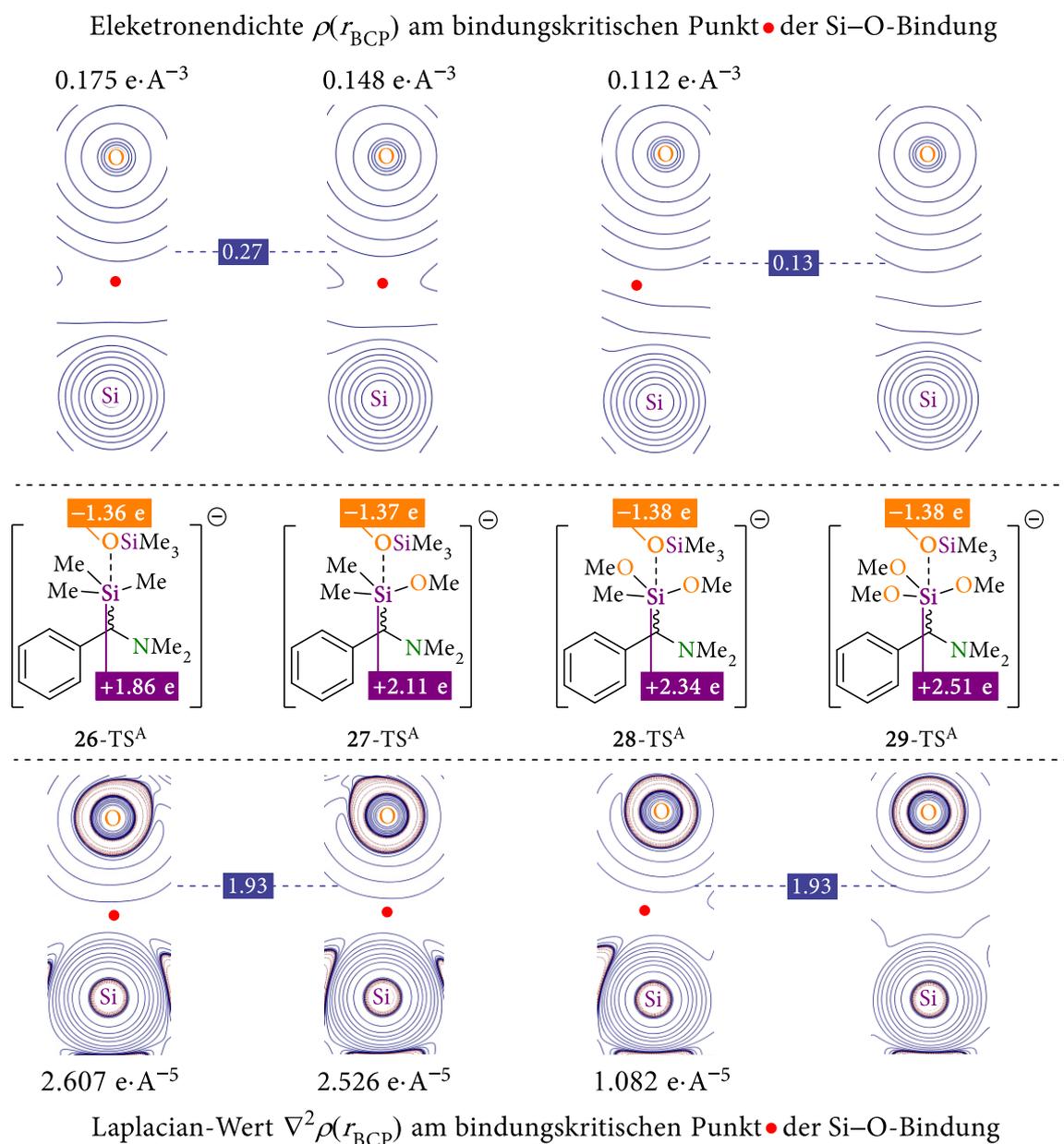


Abbildung 4.145: Berechnete Konturlinienkarte der Elektronendichte ρ (oben) und die dazugehörige Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho$ (unten) der Si–O-Bindung im Übergangszustand des Silanolat-Angriffs; die roten Punkte sind die jeweiligen bindungskritischen Punkte und die dazugehörige Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ (oben) bzw. der Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$; orange hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der Silanolat-Sauerstoffzentren; violett hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der pentakoordinierten Siliciumzentren; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112-114]; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Diese repulsive Wechselwirkung geht von den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffzentren der Methoxy-substituenten aus. So kommt es in diesem Fall neben der Pauli- auch zu einer effektiven Coulomb-Repulsion zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffzentren. Diese führt dazu, dass das freiwerdende Silanolat-Anion eine Abstoßung erfährt und somit der Abstand zwischen Silicium- und Silanolat-Sauerstoffzentrum trotz steigender Ladungen größer wird. Dies führt letztlich dazu, dass die im Übergangszustand auftretende Ladung schlechter stabilisiert wird und es aus diesem Grund zu einem Anstieg der Bindungsspaltungsbarrieren kommt.

Fazit zur Si-O-Bindungsspaltung

Zusammenfassend ist der beobachtete kontinuierliche Anstieg der Si-O-Bindungsspaltungsbarriere zum Teil auf die stabiler werdenden pentakoordinierten Intermediate zurückzuführen und zum Teil auf die im Übergangszustand auftretende effektive Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Methoxy- und denen des Silanolat-Sauerstoffzentrums.

Si-C_{Bn}-Bindungsanalyse der pentakoordinierten Intermediate

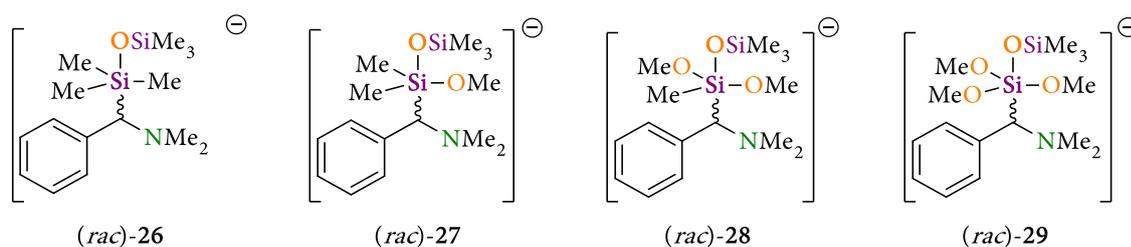


Abbildung 4.1.46: Pentakoordinierte Intermediate der vier α -(Aminomethyl)-silanen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

Während bei der Si-O-Bindungsspaltung keine deutlichen Sprünge in den energetischen Barrieren erkennbar sind, lässt sich bei der Betrachtung der Si-C_{Bn}-Bindungsspaltungsbarrieren ein deutlicher Energieunterschied zwischen der mono- und der disubstituierten Verbindung erkennen. Der hier gefundene Energieunterschied findet sich zum Teil in den berechneten elektronischen Werten der durchgeführten Si-C_{Bn}-Bindungsanalysen wieder sowie in den berechneten Si-C_{Bn}-Bindungslängen:

$$(rac)\text{-}26: 2.186 \text{ \AA} \text{ vs. } (rac)\text{-}27: 2.136 \text{ \AA} \text{ vs. } (rac)\text{-}28: 2.054 \text{ \AA} \text{ vs. } (rac)\text{-}29: 2.047 \text{ \AA}.$$

So verkürzt sich die entsprechende Si-C_{Bn}-Bindung ausgehend vom monomethoxysubstituierten ((*rac*)-27) zum dimethoxysubstituierten Intermediat (*rac*)-28 um ca. 8 pm deutlich, wohingegen die weitere Einführung eines Methoxysubstituenten (von (*rac*)-28 zu (*rac*)-29) nur zu einer Verkürzung von 0.7 pm führt. Demgegenüber kann beim Vergleich der berechneten NBO-Ladungen des Siliciumzentrums:

$$(rac)\text{-}26: +1.76 e \text{ vs. } (rac)\text{-}27: +2.01 e \text{ vs. } (rac)\text{-}28: +2.20 e \text{ vs. } (rac)\text{-}29: +2.33 e$$

und den NBO-Ladungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums:

(*rac*)-26: $-0.42 e$ vs. (*rac*)-27: $-0.43 e$ vs. (*rac*)-28: $-0.44 e$ vs. (*rac*)-29: $-0.46 e$

kein sprunghafter Anstieg beobachtet werden. So führt der schrittweise Austausch der Substituenten zwar zu einem starken Anstieg der positiven Ladung am Siliciumzentrum, jedoch wirkt sich dieser Effekt auf die Ladung des benzylichen Kohlenstoffzentrum nur geringfügig aus. Insgesamt führt der Anstieg der Ladungsdifferenz zwischen Kohlenstoffzentrum und Siliciumzentrum in Verbindung mit der Verkürzung der Bindung zu einer Zunahme an Coulomb-Wechselwirkung und somit zu einer besseren ionischen Stabilisierung der pentakoordinierten Intermediate. Auf Grund der hohen Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung vom Abstand sollte die deutliche Si–C_{Bn}-Bindungsverkürzung um 8 pm von (*rac*)-27 zu (*rac*)-28 zu einem ebenfalls deutlichen Anstieg in der Stabilität des Intermediates (*rac*)-28 führen.

Auch wenn hiermit ein erstes Indiz für den sprunghaften Anstieg der Si–C_{Bn}-Bindungsspaltungsbarriere gefunden wurde, so hat die zuvor durchgeführte Diskussion der Si–O-Bindungssituation gezeigt, dass die kovalenten Wechselwirkungen ebenfalls bei der Stabilität der pentakoordinierten Intermediate maßgeblich beteiligt sind. Somit soll im Folgenden weiterhin die kovalente Bindungssituation der Si–C_{Bn}-Bindung genauer betrachtet werden.

Hierzu wird zunächst auf die bereits erwähnten NBO-Ladungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums zurückgegriffen. Während bei den NBO-Ladungen des Sauerstoffzentrums keine Abhängigkeit vom jeweiligen Substitutionsmuster feststellbar ist, ist eine geringfügige Veränderung der NBO-Ladungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums zu beobachten. Diese Ladungsakkumulation auf dem benzylichen Kohlenstoffzentrum kommt zustande, da die steigende Ladung am Siliciumzentrum zu einer energetischen Absenkung der ionischen Wellenfunktion (Si⁺ C_{Bn}⁻) der Si–C_{Bn}-Bindung führt. Die hieraus resultierende stärkere Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Kern und den Valenzelektronen führt gleichzeitig zu einer Stabilisierung der Si–C_{Bn}-Bindungselektronen, wodurch ebenfalls der kovalente Charakter der Si–C_{Bn}-Bindung steigt. Die hierdurch wiederum steigende Pauli-Repulsion zwischen Si–C_{Bn}-Bindungselektronen und den freien Elektronenpaaren der Methoxy-Sauerstoffzentren wird durch eine Erhöhung der Resonanzstabilisierungsenergie ausgeglichen. Diese resultiert aus der zuvor genannten Absenkung des Energieniveaus der ionischen Wellenfunktion (Si⁺ C_{Bn}⁻) und der damit besseren Mischbarkeit mit der kovalenten Wellenfunktion (Si–C_{Bn}).

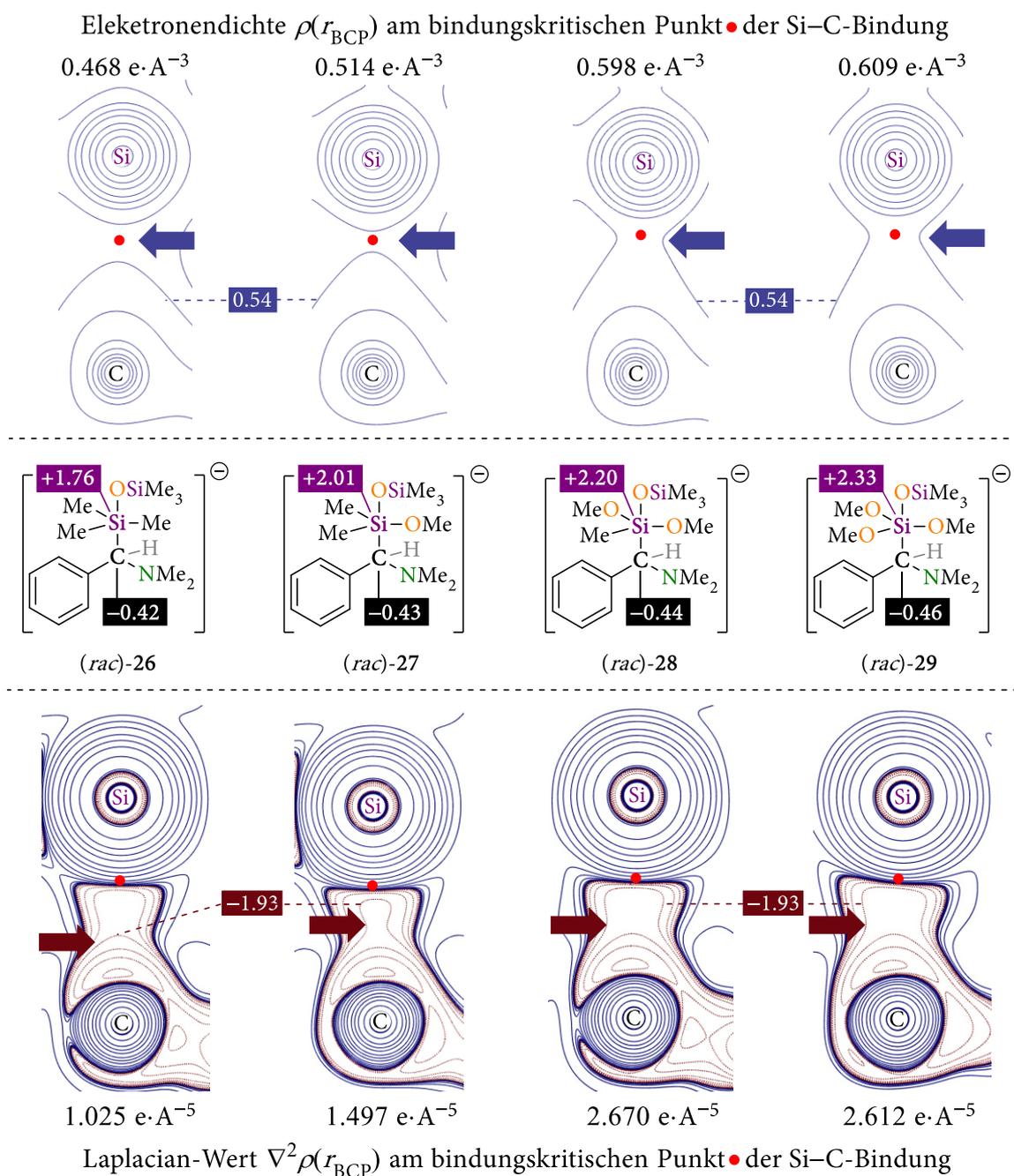


Abbildung 4.147: Berechnete Konturlinienkarte der Elektronendichte ρ (oben) und die dazugehörige Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho$ (unten) der Si–C_{Bn}-Bindung im pentakoordinierten Intermediat; die roten Punkte sind die jeweiligen bindungskritischen Punkte und die dazugehörige Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ (oben) bzw. der Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$; violett hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der pentakoordinierten Siliciumzentren; schwarz hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der benzylichen Kohlenstoffzentren; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112–114]; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Um die steigende Elektronendichte in der Si–C_{Bn}-Bindung zu visualisieren und zu bestätigen, wurden zunächst die ELF-Bassins geplottet sowie die Populationswerte des Si–C_{Bn}-Bindungsbassins mit Hilfe des HELF-Algorithmus berechnet. Dabei lässt sich zunächst bei der Betrachtung der absoluten Populationswerte nur ein geringfügiger Unterschiede ausmachen und kein deutlicher, sprunghafter Anstieg (s. Abbildung 4.148)

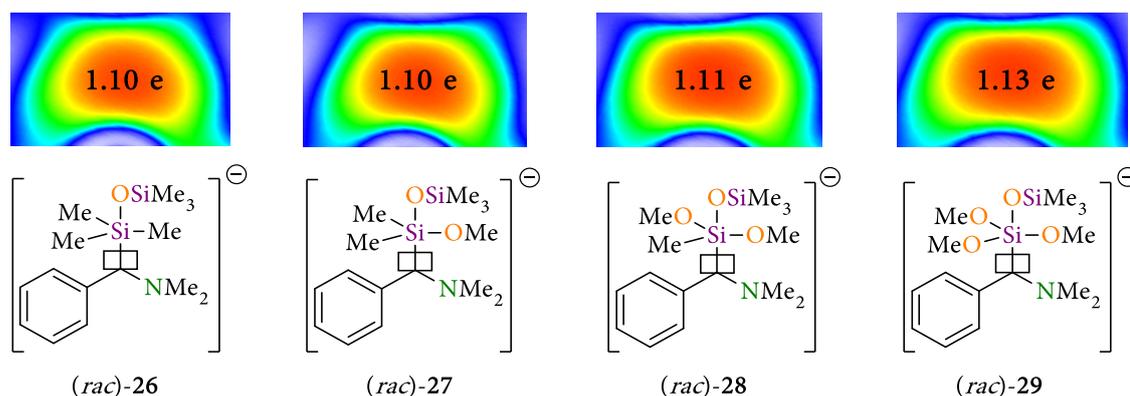


Abbildung 4.148: Geplottete Elektronenlokalisationsfunktion der Si-C_{Bn}-Bindung der Verbindungen (*rac*)-26, (*rac*)-27, (*rac*)-28 sowie (*rac*)-29; Populationswerte $\bar{N}(\Omega)$ der mit dem HELF-Algorithmus durchgeführten Berechnungen; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112-114]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112-114]; Visualisierung und Berechnung mit *multiwfn* 3.8^[98].

Im Gegensatz dazu lassen sich visuelle Unterschiede anhand der geplotteten ELF-Bassins erkennen. So geht durch die Einführung der elektronegativeren Methoxysubstituenten das (Si,C_{Bn})-Bindungsbassin von einer konvexen Form ((*rac*)-26) zu einer insgesamt symmetrischeren Form ((*rac*)-29) über, wobei diese Veränderung zwischen den beiden Verbindungen (*rac*)-27 und (*rac*)-28 am deutlichsten ist. Deutlich sichtbar wird dieser substituentsabhängige Sprung allerdings in den berechneten Elektronendichten, bei der Betrachtung der entsprechenden Konturlinienkarte (s. blaue Pfeile oben in Abbildung 4.145), aber auch bei der Analyse der absoluten Werte der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt:

(*rac*)-26: $0.468 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ vs. (*rac*)-27: $0.514 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ vs. (*rac*)-28: $0.598 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ vs. (*rac*)-29: $0.609 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

So führt der schrittweise Austausch der Substituenten zu einer verstärkten Ladungsakkumulation in der Si-C_{Bn}-Bindungsregion, welche sich ebenfalls in der Konturlinienkarte des Laplacian durch ein Voranschreiten der Konturlinie mit dem Wert von $-0.08 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$ erkennen lässt (s. braune Pfeile unten in Abbildung 4.145). Gleichzeitig steigt der Wert des Laplacians am bindungskritischen Punkt ebenfalls sprunghaft zwischen (*rac*)-27 und (*rac*)-28:

(*rac*)-26: $1.025 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$ vs. (*rac*)-27: $1.497 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$ vs. (*rac*)-28: $2.670 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$ vs. (*rac*)-29: $2.612 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$.

Der gleichzeitige Anstieg von Elektronendichte und dem dazugehörigen Laplacian zeigt äquivalent zur bereits diskutierten Si-O-Bindungssituation, dass die Bindungselektronen im Fall von (*rac*)-27 deutlich stärker komprimiert am bindungskritischen Punkt vorliegen als es für (*rac*)-28 der Fall ist (s. Abbildung 4.149).

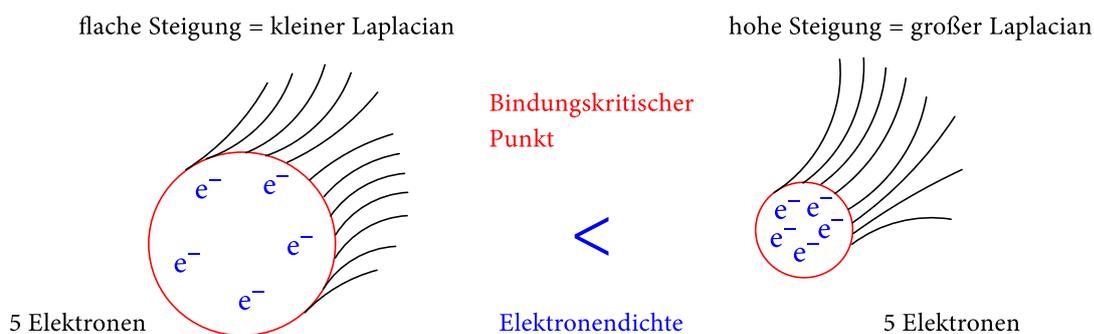


Abbildung 4.1.49: Skizzenhafte Darstellung der Ladungskomprimierung am bindungskritischen Punkt.

Zwischenfazit zur Si-C_{Bn}-Bindungsspaltung

All diese Werte bestätigen die anfangs aufgestellte Vermutung, dass die höhere Ladung am Siliciumzentrum zu einer insgesamt stärker ausgeprägten kovalenten Bindung führt, dementsprechend lässt sich das folgende Zwischenfazit aus den hier gefundenen Werten der Si-C_{Bn}-Bindungsanalyse der pentakoordinierten Intermediate ziehen. Die von (rac)-27 zu (rac)-28 deutlich höhere Coulomb-Wechselwirkung, die insgesamt symmetrischere Elektronendichte (ELF, s. Abbildung 4.1.48) in Verbindung mit der deutlichen Ladungskonzentration am bindungskritischen Punkt führen zu einer deutlichen Stabilisierung der Si-C_{Bn}-Bindung im Intermediat (rac)-28 gegenüber dem Intermediat (rac)-27. Somit wäre eine erste Erklärung für den sprunghaften Anstieg in der Si-C_{Bn}-Bindungsspaltungsbarriere gefunden. Allerdings soll auch im Fall der Si-C_{Bn}-Bindungsspaltungsreaktion die Bindungssituation im Übergangszustand im Folgenden genauer betrachtet werden.

Si-C_{Bn}-Bindungsanalyse des Übergangszustandes der Spaltung

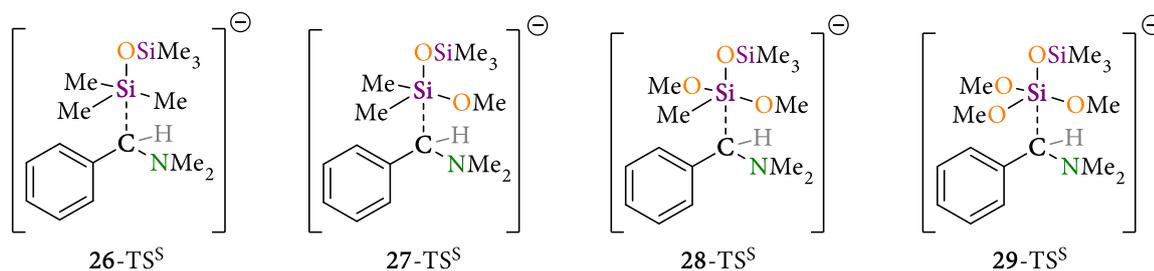


Abbildung 4.1.50: Übergangszustände der Si-C_{Bn}-Bindungsspaltung.

Ähnlich zu den Bindungsanalysen der Si-O-Bindung im Übergangszustand konnten im Fall der QTAIM-Analyse für die Si-C_{Bn}-Bindung im Übergangszustand ebenfalls nur sehr schwache Bindungspfade gefunden werden. Auf Grund der geringen Aussagekraft dieser sollen diese im Folgenden deshalb nicht berücksichtigt werden. Vollständigkeitshalber finden sich die visualisierten Konturlinienkarten in der Abbildung 4.1.52 sowie die berechneten Werte in der Tabelle 4.1.16.

Beginnend mit den Abständen zwischen Siliciumzentrum und benzylichen Kohlenstoffzentrum:

26-TS^S: 2.637 Å vs. 27-TS^S: 2.643 Å vs. 28-TS^S: 2.759 Å vs. 29-TS^S: 2.728 Å

fällt direkt die hohe Differenz von mehr als 11 pm zwischen den beiden Übergangszuständen 27-TS^S und 28-TS^S auf.

Unter Einbeziehung der steigenden NBO-Ladungen des Siliciumzentrums:

26-TS^S: +1.91 e vs. 27-TS^S: +2.17 e vs. 28-TS^S: +2.40 e vs. 29-TS^S: +2.57 e

sowie den konstant bleibenden NBO-Ladungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums:

26-TS^S: -0.37 e vs. 27-TS^S: -0.37 e vs. 28-TS^S: -0.35 e vs. 29-TS^S: -0.38 e

erscheint dies zunächst widersprüchlich. So sollte die steigende positive Ladung am Siliciumzentrum zu einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung und damit zu einer kürzeren Si-C_{Bn}-Bindung führen. Dass dies nicht der Fall ist, liegt vermutlich an den freien Elektronenpaaren der Methoxysubstituenten, welche sowohl auf Grund von Coulomb- als auch auf Grund von Pauli-Repulsion mit dem entstehenden carbanionischen Zentrum zu einer Bindungsverlängerung und damit zu einer schlechteren Stabilisierung der Ladung im Übergangszustand führen.

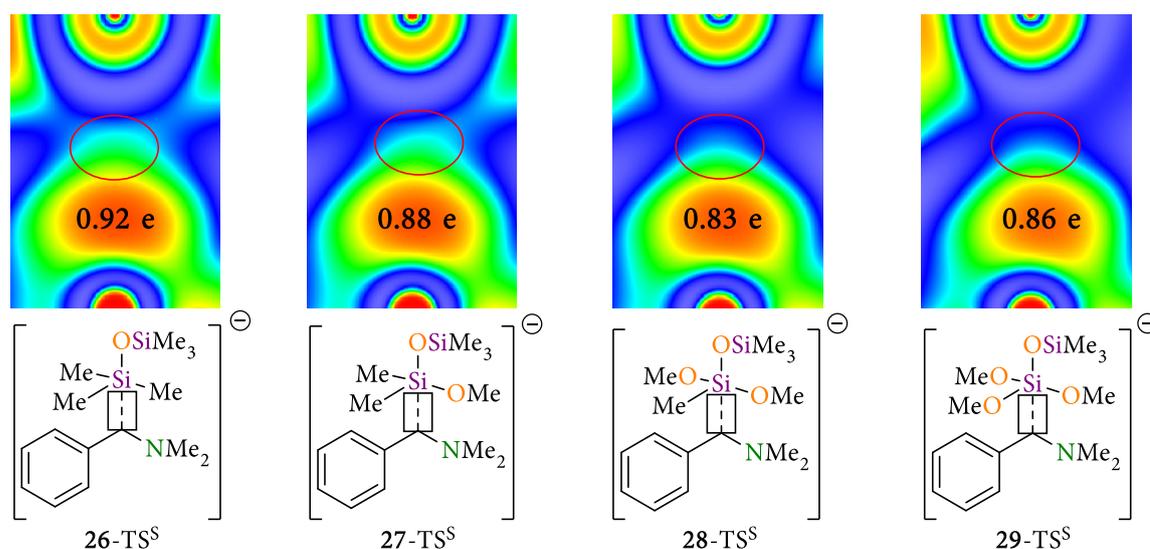


Abbildung 4.1.51: Geplottete Elektronenlokalisationsfunktion der Si-C_{Bn}-Bindung der Verbindungen 26-TS^S, 27-TS^S, 28-TS^S sowie 29-TS^S; Populationswerte $\bar{N}(\Omega)$ der mit dem HELF-Algorithmus durchgeführten Berechnungen; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112-114]; Berechnung und Visualisierung *multiwfn* 3.8^[98].

So zeigt die Analyse der geplotteten ELF-Bassins der Übergangszustände eine deutlich geringere Ladungslokalisierung auf dem Bindungspfad, wobei dies vor allem beim Übergang von 27-TS^S zu 28-TS^S feststellbar ist (s. rote Ellipsen Abbildung 4.1.51). Gleichzeitig lässt sich ein deutlicher Abfall in den Populationswerten von 26-TS^S bis 28-TS^S beobachten, der für die Verbindung 29-TS^S auf Grund der hohen Coulomb-Wechselwirkung zwischen Siliciumzentrum und benzylichem Kohlenstoffzentrum und den daraus resultierenden Polarisierungseffekten wieder ansteigt.

Somit werden die carbanionischen Ladungen der Übergangszustände 28-TS^S und 29-TS^S auf Grund, der von den freien Elektronenpaaren der Methoxid-Sauerstoffzentren ausgehenden Abstoßung, deutlich destabilisiert und liegen deswegen energetisch oberhalb der Übergangszustände der Verbindungen 26-TS^S und 27-TS^S.

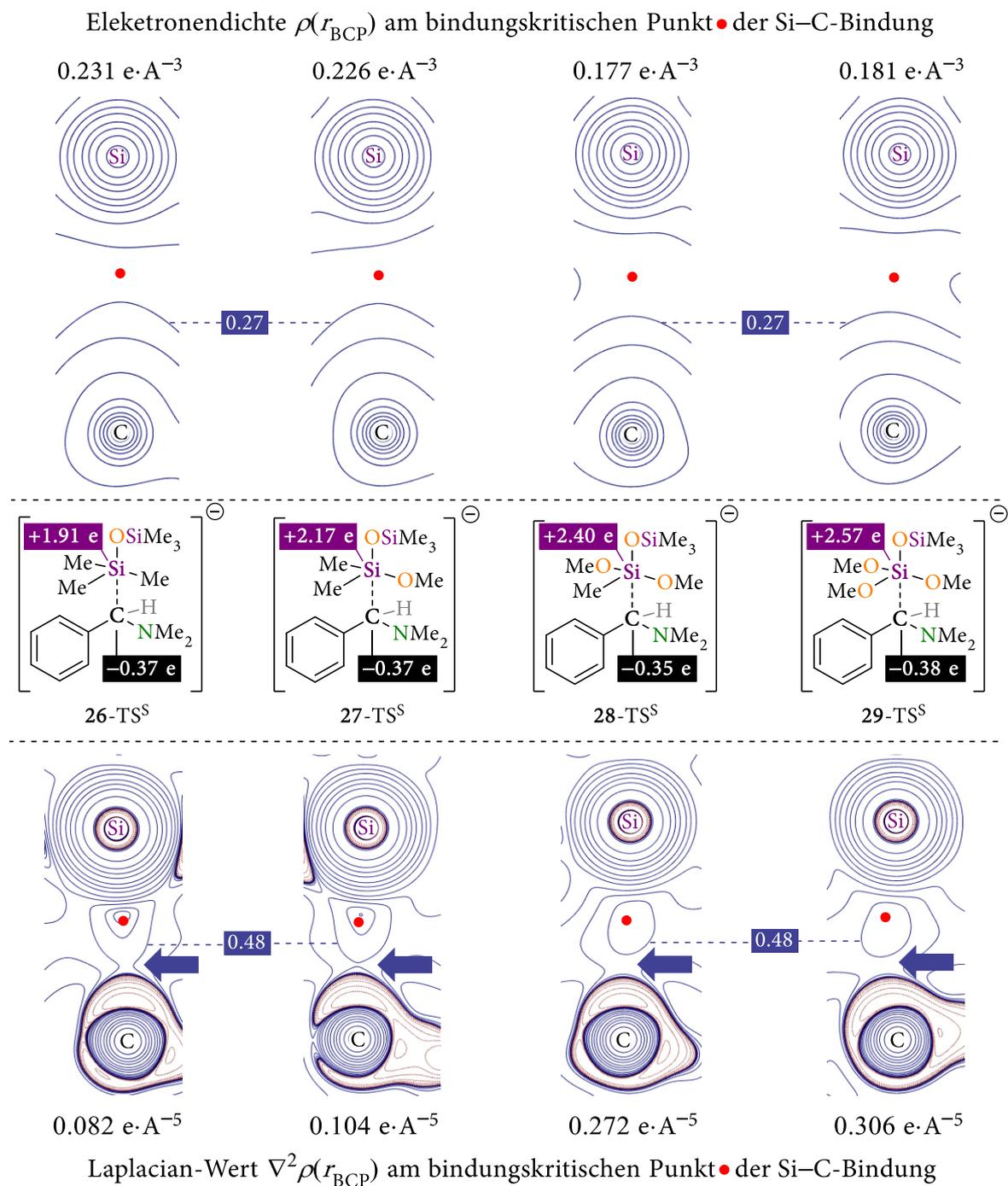
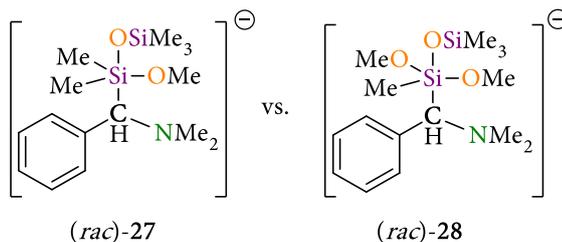


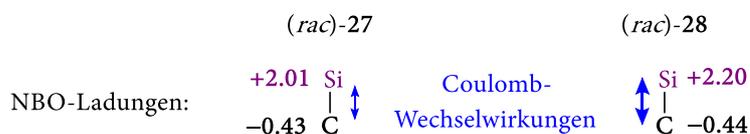
Abbildung 4.1.52: Berechnete Konturlinienkarte der Elektronendichte ρ (oben) und die dazugehörige Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho$ (unten) der Si–C_{Bn}-Bindung im Übergangszustand der Si–C_{Bn}-Spaltung; die roten Punkte sind die jeweiligen bindungskritischen Punkte und die dazugehörige Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ (oben) bzw. der Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ (unten); violett hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen der pentakoordinierten Siliciumzentren; schwarz hinterlegte Werte sind die berechneten NBO-Ladungen des benzylichen Kohlenstoffzentrums; Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent^[112–114]; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Fazit zur Si-C_{Bn}-Bindungsspaltung

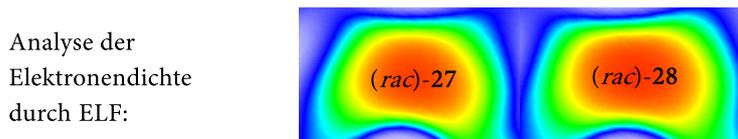


Insgesamt führen die von monomethoxysubstituierten α -(Aminomethyl)silan (rac)-12 zum dimethoxysubstituierten α -(Aminomethyl)silan (rac)-13

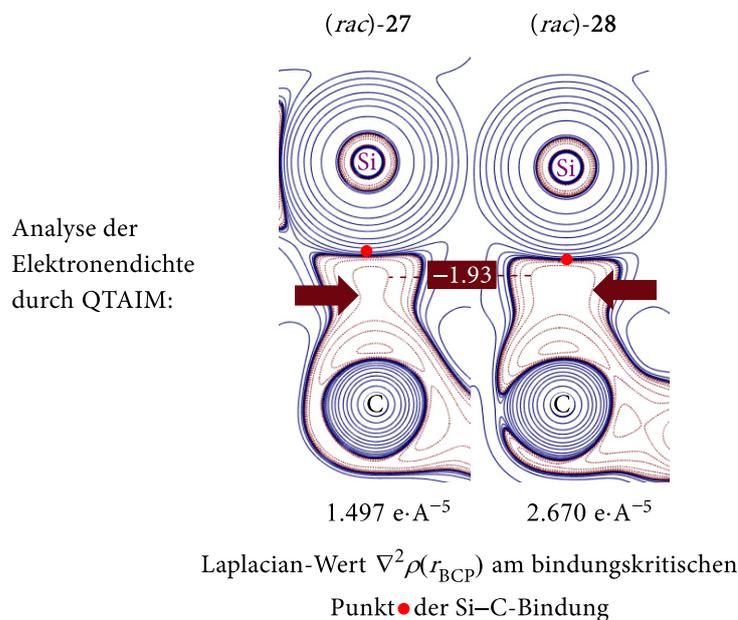
- deutlich höheren Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Silicium- und Kohlenstoffzentrum,



- die insgesamt symmetrischere Elektronendichte der Si-C_{Bn}-Bindungselektronen,



- sowie die höhere Ladungskonzentration innerhalb der Si-C_{Bn}-Bindung



zu einer deutlichen Stabilisierung des pentakoordinierten Intermediates (rac)-28 gegenüber dem Intermediat (rac)-27. Verstärkt wird dieser Effekt durch eine schlechtere Ladungsstabilisierung im Übergangszustand 27-TS^s gegenüber 28-TS^s, sodass ein sprunghafter Anstieg der Si-C_{Bn}-Bindungsspaltungsbarriere resultiert.

Abschließendes Fazit zur Aktivierung der Si-C_{Bn}-Bindung

Die hier durchgeführten Berechnungen zeigen, dass das monomethoxysubstituierte α -(Aminomethyl)silan (rac)-12 eine erhöhte Elektrophilie bei einem gleichzeitig nur geringfügigen Anstieg der Stabilität des pentakoordinierten Intermediates aufweist. Dieses Erkenntnis ist vor allem aus synthetischer Sicht interessant, da eine gleichzeitig gesteigerte Elektrophilie mit einer möglichst tiefen Si-C-Bindungsspaltungsbarriere die Verwendung tieferer Temperaturen erlaubt und damit sowohl eine mögliche Übertragung von Stereoinformationen als auch die Kristallisation metallfreier Carbanionen ermöglichen könnte.

Tabelle 4.1.14: Ergebnisse der quantenchemischen Berechnung sowie der HELF- und QTAIM-Bindungsanalysen der pentakoordinierten Intermediate **26**, **27** (obere Tabelle), **28** sowie **29** (untere Tabelle); $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Atomzentren 1 und 2 zum bindungskritischen Punkt; Populationen $\bar{N}(\Omega)$ sowie Kovarianzen σ^2 der Bindungsbassins; a) Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311+g(3df)^[1,12]; b) *multiwfn* 3.8^[98]; c) *AIMAll*^[57].

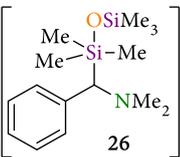
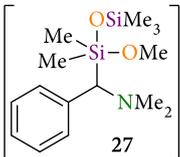
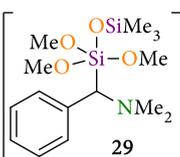
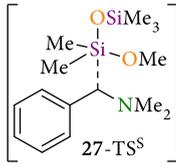
 26		 27				
Bindungslängen [Å] ^{a)}						
Si–O	1.87207		1.83820			
Si–C _{Bn}	2.18618		2.13601			
NBO-Ladungen [e] ^{a)}						
O	–1.30		–1.30			
Si	+1.76		+2.01			
C _{Bn}	–0.42		–0.43			
HELFF ^{a,b)}						
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		
V(Si,O)	1.12	0.98	1.10	0.97		
V(Si,C _{Bn})	1.10	1.00	1.10	1.00		
QTAIM ^{a,c)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
V(Si,O)	0.510	8.312	0.67	0.556	9.730	0.67
V(Si,C _{Bn})	0.468	1.025	0.60	0.514	1.497	0.60
 28		 29				
Bindungslängen [Å] ^{a)}						
Si–O	1.80735		1.77060			
Si–C _{Bn}	2.05397		2.04665			
NBO-Ladungen [e] ^{a)}						
O	–1.30		–1.30			
Si	+2.20		+2.33			
C _{Bn}	–0.44		–0.46			
HELFF ^{a,b)}						
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		
V(Si,O)	1.13	0.99	1.16	1.01		
V(Si,C _{Bn})	1.11	1.01	1.13	1.01		
QTAIM ^{a,c)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
V(Si,O)	0.595	11.251	0.67	0.662	13.235	0.67
V(Si,C _{Bn})	0.598	2.670	0.60	0.609	2.612	0.60

Tabelle 4.1.15: Ergebnisse der mittels HELF und QTAIM durchgeführten Bindungsanalysen der Übergangszustände 26-TS^A, 27-TS^A (obere Tabelle), 28-TS^A sowie 29-TS^A (untere Tabelle); $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Atomzentren 1 und 2 zum bindungskritischen Punkt; Populationen $\bar{N}(\Omega)$ sowie Kovarianzen σ^2 der Bindungsbassins; a) Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12], PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent ^[112-114]; b) multiwfn 3.8^[98]; c) AIMAll^[57].

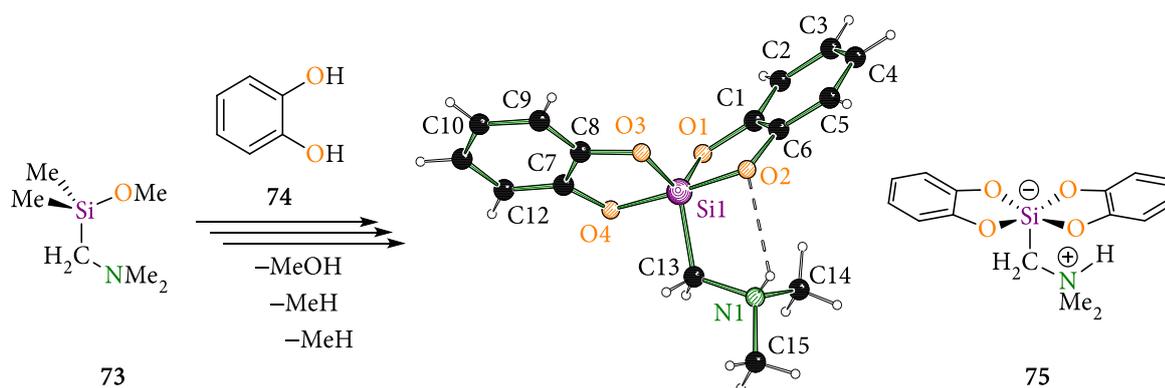
 26-TS ^A		 27-TS ^A	
Bindungslängen [Å] ^{a)}			
Si-O	2.47594		2.55686
Si-C _{Bn}	2.00114		1.98158
NBO-Ladungen [e] ^{a)}			
O	-1.36		-1.37
Si	+1.86		+2.11
C _{Bn}	-0.46		-0.34
HELFA,b)			
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]
V(Si,O)	1.31	1.03	1.55
V(Si,C _{Bn})	1.14	1.00	1.15
QTAIM ^{a,c)}			
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$
V(Si,O)	0.175	1.125	0.81
V(Si,C _{Bn})	0.659	2.607	0.61
 28-TS ^A		 29-TS ^A	
Bindungslängen [Å] ^{a)}			
Si-O	2.70932		2.68646
Si-C _{Bn}	1.94297		1.93966
NBO-Ladungen [e] ^{a)}			
O	-1.38		-1.38
Si	+2.34		+2.51
C _{Bn}	-0.52		-0.53
HELFA,b)			
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]
V(Si,O)	1.52	1.11	1.39
V(Si,C _{Bn})	1.15	0.99	1.16
QTAIM ^{a,c)}			
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$
V(Si,O)	0.112	1.082	0.90
V(Si,C _{Bn})	0.750	2.935	0.62
kein bindungskritischer Punkt gefunden			

Tabelle 4.1.16: Ergebnisse der mittels HELF und QTAIM durchgeführten Bindungsanalysen der Übergangszustände 26-TS^S, 27-TS^S (obere Tabelle), 28-TS^S sowie 29-TS^S (untere Tabelle); $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Atomzentren 1 und 2 zum bindungskritischen Punkt; Populationen $\bar{N}(\Omega)$ sowie Kovarianzen σ^2 der Bindungsbassins; a) Gaussian 16 Rev. B^[52], M06-2X/6-311++g(3df)^[1,12], PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent ^[112–114], b) multiwfn 3.8^[98]; c) AIMAll^[57].

 26-TS ^S		 27-TS ^S				
Bindungslängen [Å] ^{a)}						
Si–O	1.75076		1.727420			
Si–C _{Bn}	2.63704		2.642740			
NBO-Ladungen [e] ^{a)}						
O	–1.30		–1.31			
Si	+1.91		+2.17			
C _{Bn}	–0.37		–0.37			
HELFA,b)						
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		
V(Si,O)	1.10	0.98	1.13	0.99		
V(Si,C _{Bn})	0.94	0.94	0.88	0.93		
QTAIM ^{a,c)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
V(Si,O)	0.699	13.635	0.68	0.744	14.948	0.67
V(Si,C _{Bn})	0.231	0.082	0.77	0.226	0.104	0.77
 28-TS ^S		 29-TS ^S				
Bindungslängen [Å] ^{a)}						
Si–O	1.692540		1.67930			
Si–C _{Bn}	2.759330		2.72803			
NBO-Ladungen [e] ^{a)}						
O	–1.32		–1.33			
Si	+2.40		+2.57			
C _{Bn}	–0.35		–0.38			
HELFA,b)						
Bassins	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2	Population $\bar{N}(\Omega)$ [e]	Covarianz σ^2		
V(Si,O)	1.17	1.02	1.24	1.05		
V(Si,C _{Bn})	0.83	0.89	0.83	0.91		
QTAIM ^{a,c)}						
BCP(1,2)	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–3}]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ^{–5}]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
V(Si,O)	0.810	17.166	0.69	0.853	17.889	0.69
V(Si,C _{Bn})	0.177	0.272	0.78	0.181	0.306	0.76

4.1.3.1.2. Abbau von Si–C-Bindungen durch Brenzkatechin

Da aus den zuvor durchgeführten Rechnungen ersichtlich wird, dass das monomethoxysubstituierte Silan die besten Eigenschaften bezüglich Elektrophilie bei einer gleichzeitig nur geringfügig gestiegenen Si–C_{Bn}-Bindungsspaltungsbarriere zeigt, wurde für die nachfolgenden Berechnungen der Abbaureaktion durch Brenzkatechin das äquivalente α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)methoxydimethylsilan **73** ausgewählt. Erstmals konnte damit im Rahmen dieser Arbeit der vermutliche Reaktionsverlauf dieser von TACKE und STROHMANN *et al.* zuerst untersuchten Abbaureaktion mechanistisch aufgeklärt werden.^[108]



Schema 4.1.20: Im Rahmen dieser Arbeit modellierte Abbaureaktion des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)methoxydimethylsilans **73** zum entsprechenden α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)bis(catechol)silan **75**; (r.) Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **75** im Kristall.^[110]

Hierzu wurden die Berechnungen mit der Methode M06-2X^[11] mit den in Tabelle 4.1.17 aufgeführten Basissätzen unter den Standardreaktionsbedingungen getestet, wobei die Berechnungen sowohl mit einem niedrigeren (6-31+g(d)^[12]) als auch mit einem sehr hohen Basissatz (6-311++g(2df,dp)^[12]) sowie zusätzlich mit dem PCM-Lösungsmittelmodell^[112–114] durchgeführt wurden. Als Lösungsmittel wurde hierfür THF gewählt. Aus den so durchgeführten Benchmarks zeigte sich, dass der niedrigere Basissatz in Verbindung mit dem PCM-Lösungsmittelmodell gleichzeitig die niedrigsten Energien liefert. Ein Grund hierfür könnte sein, dass durch das zusätzliche Einführen weiterer Polarisations- sowie difuser Funktionen die Sterik der Substituenten besser beschrieben wird und deswegen die Barrieren entsprechend ansteigen. Allerdings verändert die Verwendung der höheren Basissätze die relativen Energiedifferenzen nicht und somit auch die allgemeine Aussage der untersuchten Reaktionsschritte nicht. Demgegenüber führt die Einführung des PCM-Lösungsmittelmodells zu deutlichen Veränderungen in den beobachteten Reaktionsbarrieren, sodass eine Verwendung dieses Modells notwendig erscheint. Aus diesem Grund wurden im Folgenden ausschließlich die berechneten Energieunterschiede der Enthalpien und der Gibbs-Energien des niedrigsten Basissatzes mit dem PCM-Lösungsmittelmodell in entsprechenden Energiediagrammen dargestellt.

Tabelle 4.1.17: Vergleich der Auswirkung der verwendeten Basisätze auf die relativen Enthalpien ΔH [kJ·mol⁻¹] der stationären Punkte ausgehend von der Edukt-Struktur Sub-Ed; Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X^[1].

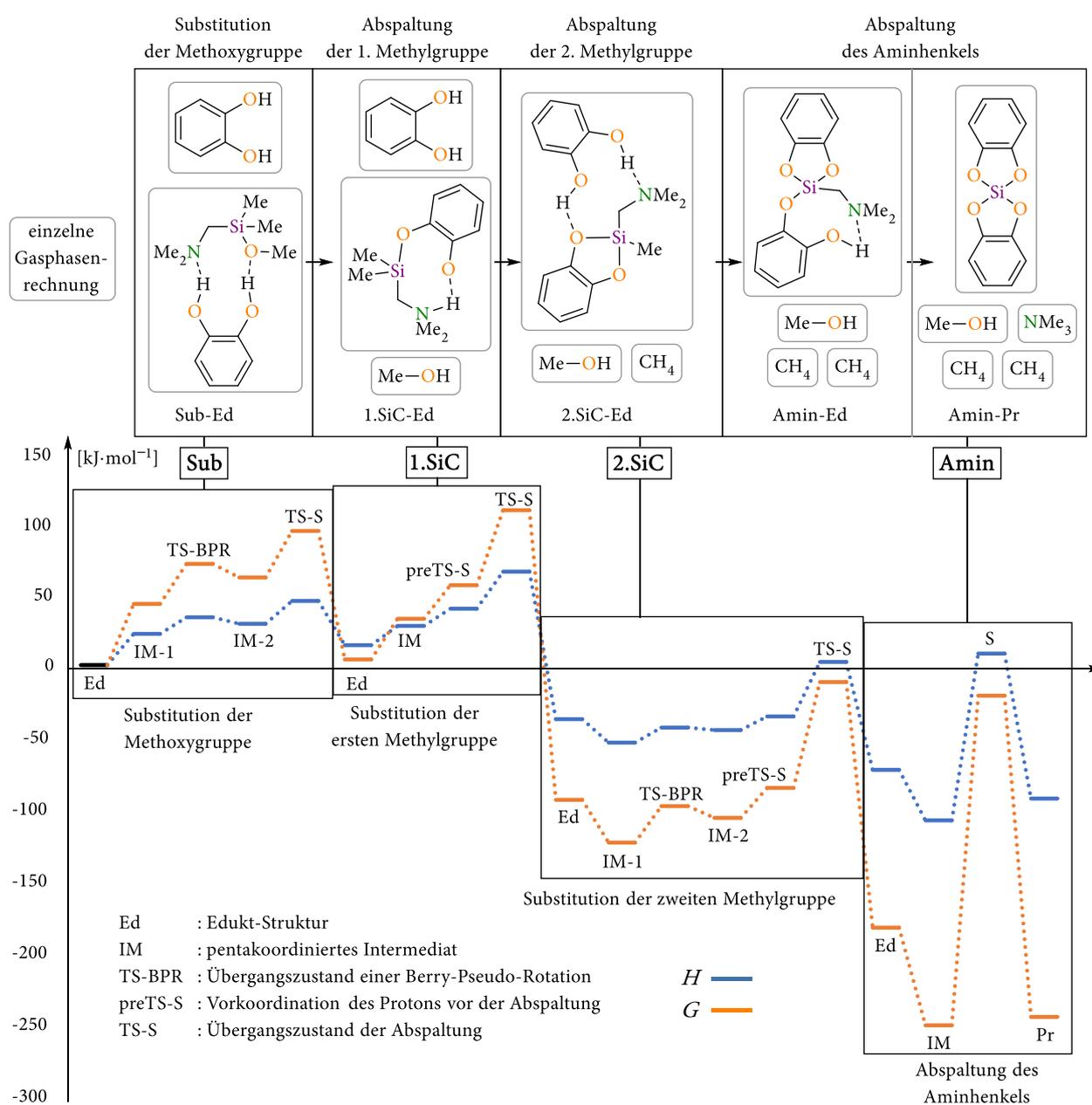
Basissatz	6-31+g(d) ^[12]	6-311+g(d) ^[12]	6-31++g(d) ^[12]	6-31+g(2df) ^[12]	6-311++g(2df, dp) ^[12]
Stationärer Punkt	ΔH [kJ·mol ⁻¹]				
Sub-Ed	0	0	0	0	0
Sub-IM-1	61	63	63	63	68
Sub-TS-BPR	89	92	91	95	99
Sub-IM-2	81	83	83	82	89
Sub-TS-S	167	169	164	171	167
1.SiC-Ed	42	51	44	34	38
1.SiC-IM	91	99	93	86	92
1.SiC-IM-preTS-S	127	137	130	118	129
1.SiC-TS-S	154	167	156	142	152
2.SiC-Ed	-77	-63	-72	-83	-70
2.SiC-IM1	-87	-77	-85	-88	-70
2.SiC-TS-BPR	-73	-64	-71	-76	-55
2.SiC-IM2	-74	-64	-71	-78	-57
2.SiC-IM-preTS-S	-37	-27	-35	-45	-27
2.SiC-TS-S	14	31	17	3	23
Amin-Ed	-146	-133	-143	-163	-138
Amin-IM	-181	-161	-176	-193	-162
Amin-S	30	54	30	1	32
Amin-Pr	-342	-293	-188	-222	-184

Tabelle 4.1.18: Vergleich der Auswirkung des Lösungsmittelmodells PCM^[112-114] (Solvent=THF) auf die relativen Enthalpien ΔH sowie die Gibbs-Energie ΔG [kJ·mol⁻¹] der stationären Punkte ausgehend von der Edukt-Struktur Sub-Ed; Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X^[1].

Basissatz	6-31+g(d) ^[12]	6-31+g(d) ^[12] /PCM	6-311++g(2df, dp) ^[12]	6-311++g(2df, dp) ^[12] /PCM
Stationärer Punkt	ΔH [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta H / \Delta G$ [kJ·mol ⁻¹]	ΔH [kJ·mol ⁻¹]	ΔH [kJ·mol ⁻¹]
Sub-Ed	0	0 / 0	0	0
Sub-IM-1	61	44 / 42	68	52
Sub-TS-BPR	89	67 / 75	99	75
Sub-IM-2	81	58 / 65	89	64
Sub-TS-S	167	90 / 98	167	96
1.SiC-Ed	42	28 / -20	38	25
1.SiC-IM	91	55 / 10	92	61
1.SiC-IM-preTS-S	127	79 / 33	129	82
1.SiC-TS-S	154	131 / 86	152	133
2.SiC-Ed	-77	-76 / -113	-70	-69
2.SiC-IM1	-87	-109 / -140	-70	-92
2.SiC-TS-BPR	-73	-88 / -110	-55	-71
2.SiC-IM2	-74	-91 / -123	-57	-76
2.SiC-IM-preTS-S	-37	-72 / -100	-27	-62
2.SiC-TS-S	14	4 / -28	23	12
Amin-Ed	-146	-147 / -221	-138	-140
Amin-IM	-181	-218 / -287	-162	-199
Amin-S	30	16 / -59	32	19
Amin-Pr	-342	-187 / -306	-184	-181

Um den in Schema 4.1.21 gezeigten, durchgehenden Reaktionsverlauf darstellen zu können, wurden zur Berechnung der Energien der stationären Punkte des Reaktionspfades alle an der Reaktion beteiligten Moleküle mit einbezogen. Somit berechnet sich beispielsweise die Energie des als

Nullpunkt gesetzten stationären Punktes Sub-Ed aus der Summe der Energien der einzelnen Gasphasenrechnungen eines Brenzkatechin-Molekül sowie eines α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)-methoxydimethylsilan-Brenzkatechin-Adduktes. Gleiches gilt für die Berechnung der Energie des am Ende des Reaktionspfades stehenden stationären Punktes **Amin-Pr**, dessen Energie sich aus der Summe der Energien der einzelnen Gasphasenrechnungen des Bis(catechol)silans (75), des Trimethylamins, eines Methanol-Moleküls und zwei Methan-Molekülen zusammensetzt. Im Folgenden soll der untersuchte Reaktionspfad der Abbaureaktion durch Unterteilung in vier Abschnitte chronologisch zunächst übersichtshalber kurz, im Anschluss dann ausführlicher erläutert werden, um somit besser auf besondere strukturelle sowie mechanistische Besonderheiten eingehen zu können.



Schema 4.1.21: Relative Energien der stationären Punkte der Abbaureaktion durch Brenzkatechin ausgehend von der ersten Edukt-Struktur **Sub-Ed**, Enthalpie ΔH (blau) bzw. Gibbs-Energie bei Raumtemperatur ΔG (orange); *Gaussian 09* Rev. E^[94]; M06-2X/6-31+g(d)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent.

Dabei findet im ersten Schritt (Sub) zunächst die Substituierung einer Methoxygruppe durch ein Sauerstoffzentrum des Brenzkatechins statt. Die Substitution einer Methylgruppe wäre zwar hier auch denkbar, allerdings ist die Methoxygruppe auf Grund des elektronegativeren Sauerstoffzentrums in diesem Fall die bessere Abgangsgruppe. Im nächsten Schritt (1.SiC) findet dann die Abspaltung der 1. Methylgruppe statt, wodurch nun das erste Brenzkatechin komplett an das Siliciumzentrum gebunden ist. Im darauffolgenden Schritt (2.SiC) kommt es zum Angriff des zweiten Brenzkatechin Moleküls, welches die Abspaltung der 2. Methylgruppe einleitet. Im letzten hier betrachteten Schritt kommt es zur Entstehung des pentakoordinierten Produktes 75, welches anschließend in ein vierfachkoordiniertes Siliciumzentrum unter gleichzeitiger Bildung von Trimethylamin zerfällt. Dieser Schritt wurde aus Gründen der Vollständigkeit mitberechnet, wird allerdings im Experiment nicht beobachtet, da das gebildete pentakoordinierte Produkt 75 sehr stabil ist.

Insgesamt wurden die möglichen Trajektorien der Übergangszustände einer nucleofugen Abspaltung durch eine Beschränkung auf die jeweiligen axialen Positionen begrenzt. Begründet werden kann dies durch den Vergleich der Orbitalsituation zwischen einer axialen und einer äquatorialen Abspaltung. Dabei kommt es sowohl im Fall der axialen als auch im Fall der äquatorialen Abspaltung zu einer Überlappung des *highest occupied molecular orbitals* (HOMO) des Nucleofugs mit einem oder mehreren *lowest unoccupied molecular orbitals* (LUMO) des Siliciumzentrums. Im Fall der axialen Abspaltung kommt es hierbei zu einer Überlappung zwischen dem HOMO des Nucleofugs und dem σ^* -Orbital der gegenüberliegenden Bindung. Hingegen liegt im Fall der äquatorialen Abspaltung das HOMO des Nucleofugs zwischen den zwei σ^* -Orbital der beiden anderen äquatorialen Liganden, sodass es zu einer geringeren Orbitalwechselwirkung im Übergangszustand kommt.^[115]

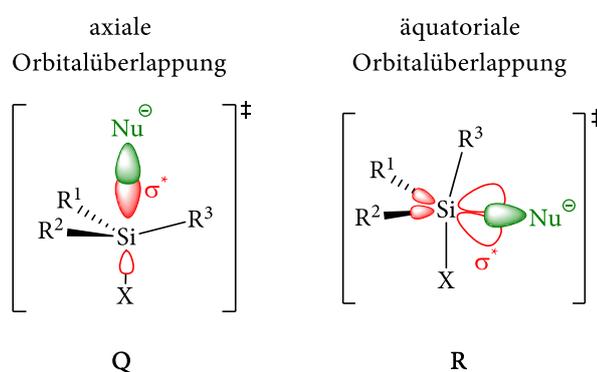
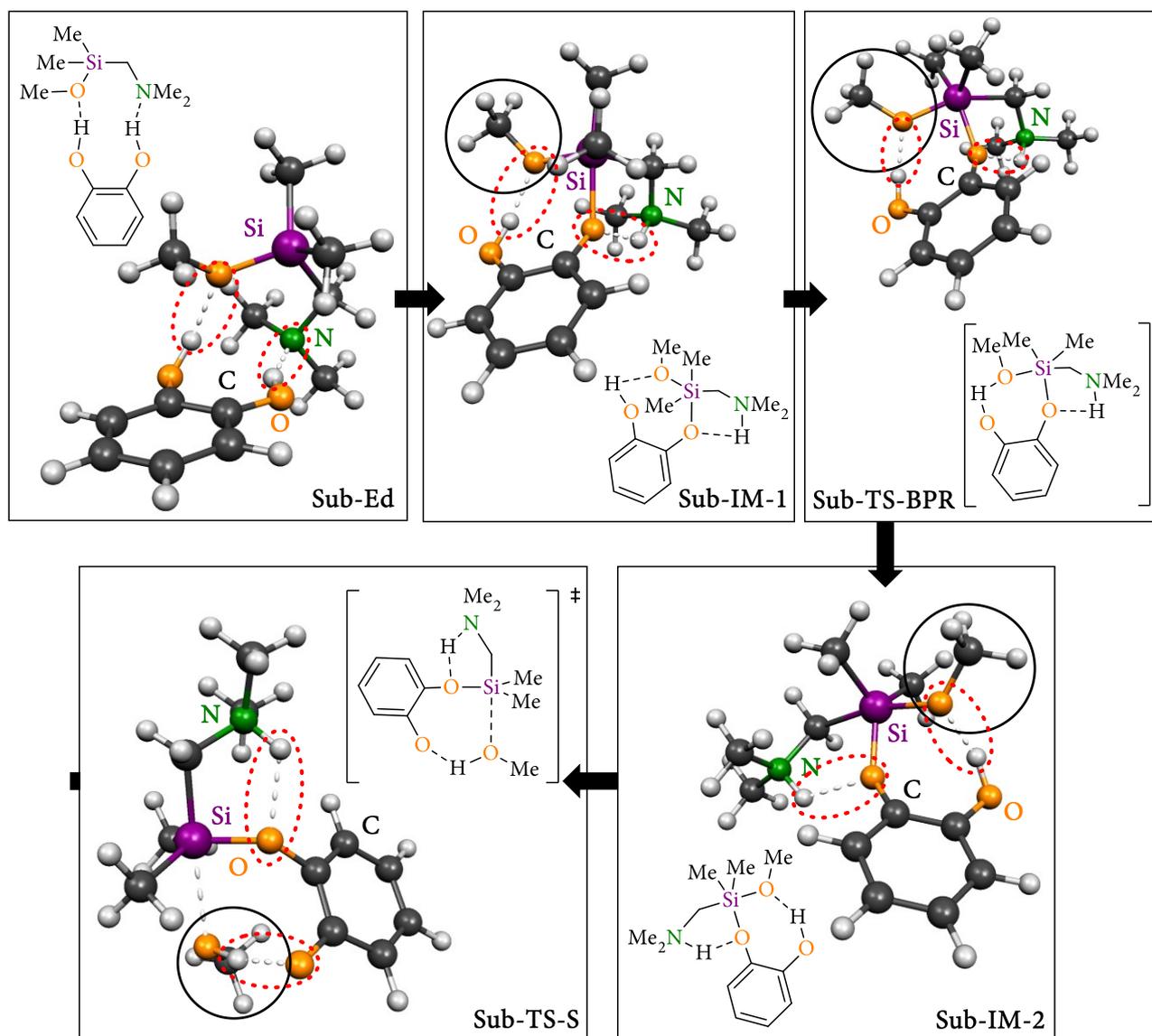


Abbildung 4.1.53: Orbitalsituation während einer axialen bzw. einer äquatorialen Abspaltung.

Somit können sowohl Angriffe als auch Abspaltungen über die axiale Position auf Grund der besseren Orbitalwechselwirkung als generell energieärmer und damit als favorisierter angesehen werden und wurden aus diesem Grund für die hier modellierten Übergangszustände verwendet.

Substitution der Methoxygruppe

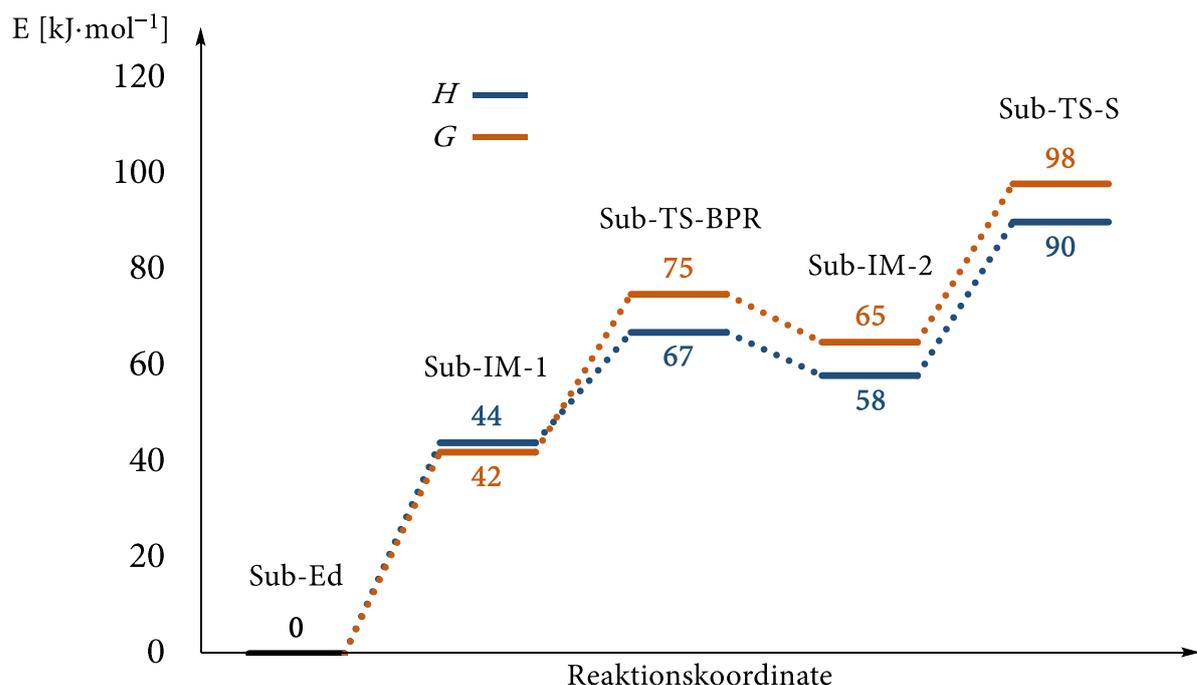
Ausgehend vom Edukt **Sub-Ed** kommt es im ersten der fünf Schritte der Substitutionsreaktion (Sub) zu einem barrierefreien Übergang zum pentakoordinierten Intermediat **Sub-IM-1**, welches mit $44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich weniger stabil ist als das entsprechende Aggregat aus α -(Aminomethyl)silan und Brenzkatechin. Der Grund hierfür liegt vermutlich in den ausgebildeten Wasserstoffbrücken im pentakoordinierten Intermediat (Abbildung 4.1.32, rot gestrichelte Ellipsen). Diese führen zu insgesamt geringeren Ladungen auf den Sauerstoffzentrum und damit auf Grund der abnehmenden Coulomb-Wechselwirkung zu einer Destabilisierung des pentakoordinierten Intermediates.



Schema 4.1.22: Die fünf Schritte der Substitutionsreaktion der Methoxygruppe durch Brenzkatechin; *Molekel 4.32*^[116].

Gleichzeitig konnte trotz ausgiebiger Bemühungen bei keiner der hier getesteten Basissätze ein Übergangszustand für den Angriff des Brenzkatechins gefunden werden. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der guten Vorkoordination des Brenzkatechin-Moleküls durch entsprechende Wasserstoffbrücken (Abbildung 4.1.32, **Sub-Ed**, rot gestrichelte Ellipsen). So wird eines der beiden

Sauerstoffzentren des Brenzkatechins über eine Wasserstoffbrücke mit dem Methoxysubstituenten und das andere über eine Wasserstoffbrücke mit dem Aminhenkel fixiert. Letzterer führt dazu, dass zum einen das angreifende Sauerstoffzentrum in räumliche Nähe zum Siliciumzentrum gebracht und so optimal vorkoordiniert wird und zum anderen die im Übergang auftretende negative Ladungen des Brenzkatechin-Sauerstoffzentrums über die Wasserstoffbrücke gut stabilisiert werden kann. Aus diesen Gründen konnte vermutlich für diesen Reaktionsschritt keine Angriffsbarriere gefunden werden.

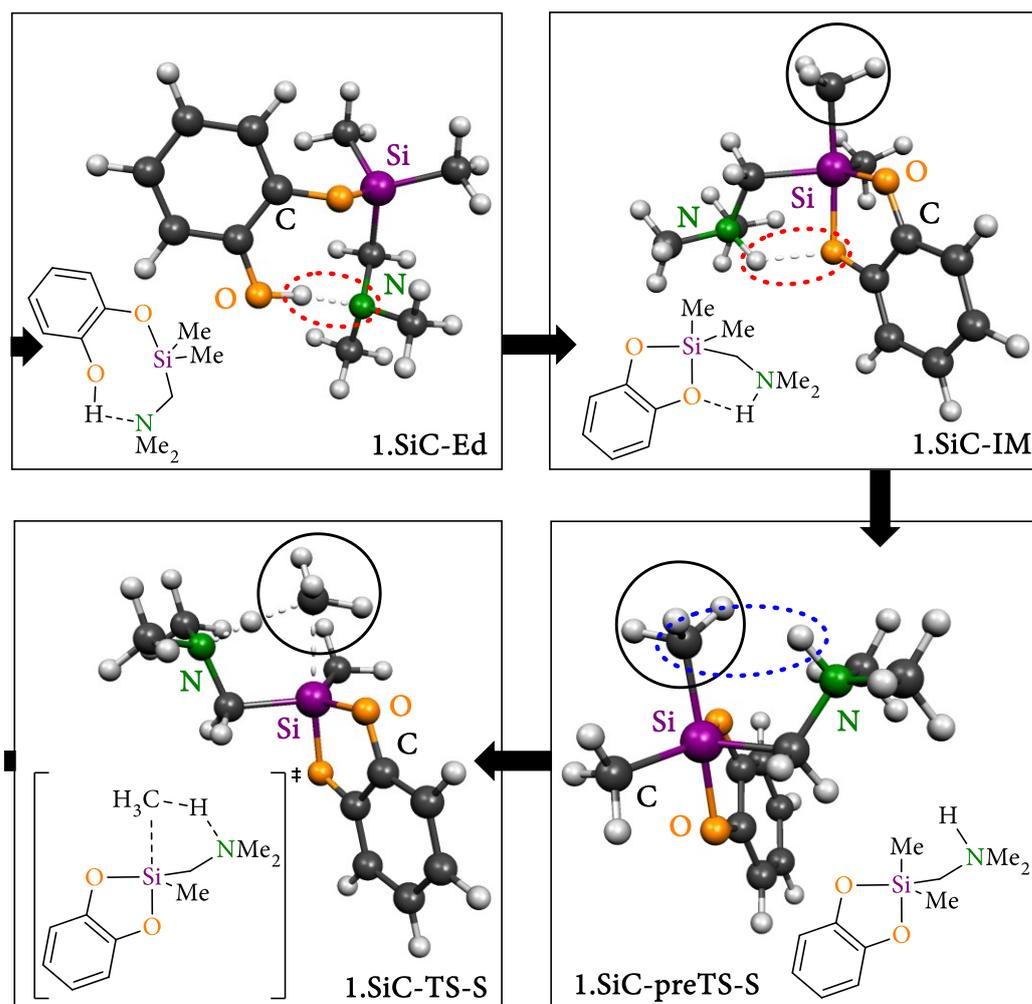


Schema 4.1.23: Relative Energien der stationären Punkte der Substitutionsreaktion der Methoxygruppe durch Brenzkatechin ausgehend von der Edukt-Struktur **Sub-Ed**, Enthalpie (blau) bzw. Gibbs-Energie bei Raumtemperatur (orange); *Gaussian 09 Rev. E^[94]*; M06-2X/6-31+g(d)^[1,12].

Der nächste Schritt der Substitutionsreaktion ist eine Berry-Pseudo-Rotation (**Sub-TS-BPR**), über die der zuvor äquatorial stehende Methoxysubstituent in eine axiale Position gebracht wird. Dies ist notwendig, da die Abspaltung von Substituenten auf Grund der besseren Ladungsstabilisierung bevorzugt über die axiale Position abläuft. Der hierbei gefundene Übergangszustand **Sub-TS-BPR** ist mit einem $\Delta\Delta H$ -Wert von 23 kJ·mol⁻¹ relativ hoch. Dies liegt vermutlich an den ausgebildeten Wasserstoffbrücken im **Sub-IM1**-Molekül. Wird nämlich die Entropie und damit die Verminderung an Freiheitsgraden mitberücksichtigt, so steigt die entsprechende Barriere um 10 kJ·mol⁻¹ ($\Delta\Delta G = 33$ kJ·mol⁻¹). Somit führen die Wasserstoffbrücken in diesem Teilschritt der Reaktion anscheinend zu einer Fixierung der Geometrie. Das aus der Berry-Pseudo-Rotation hervorgehende, penta-koordinierte Intermediat (**Sub-IM-2**) ist um 14 kJ·mol⁻¹ weniger begünstigt als **Sub-IM-1**. **Sub-IM-2** besitzt nun zum einen eine Wasserstoffbrücke vom Aminhenkel zum eingeführten Sauerstoffzentrum des Brenzkatechins und zum anderen vom Methoxysubstituenten zum anderen

Sauerstoffzentrum des Brenzkatechins (s. Abbildung 4.1.32). Hierbei führt die letztere der beiden Wasserstoffbrücken dazu, dass der Abgang des Methoxysubstituenten indirekt vorbereitet wird. Dies führt dazu, dass die Abspaltung des Methoxysubstituenten erleichtert ablaufen kann, da das abgehende Methoxidanion durch eine instantane Protonierung stabilisiert wird und so eine Senkung der Abspaltungsbarriere resultiert.

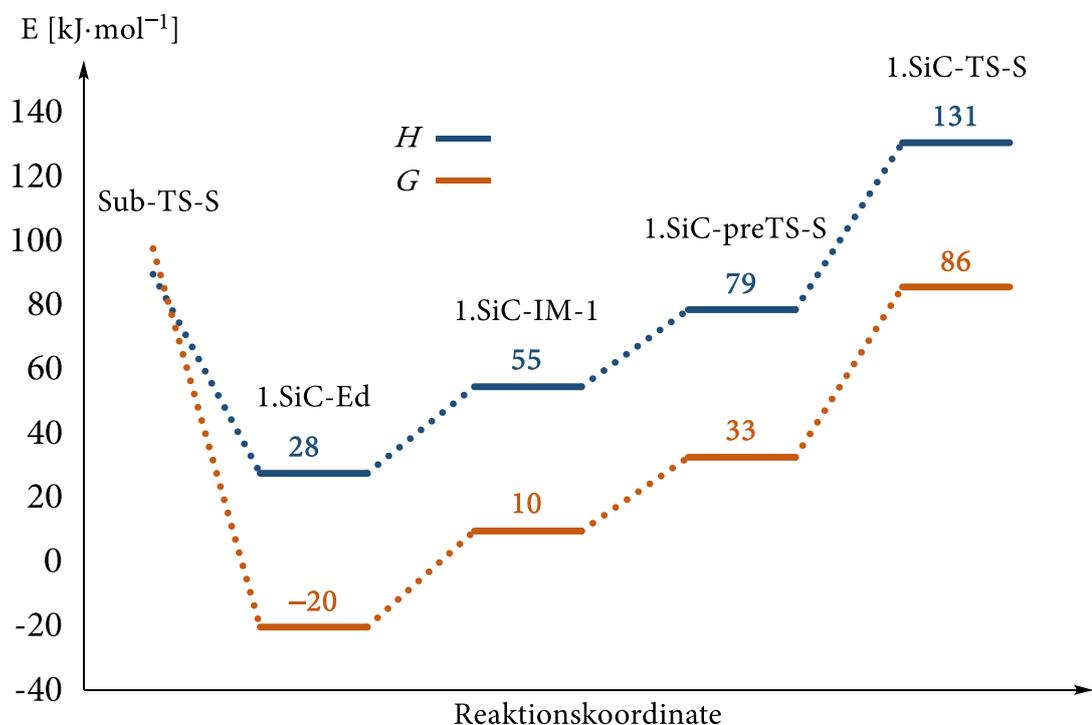
Abspaltung der ersten Methylgruppe



Schema 4.1.24: Die fünf Schritte der ersten Si-C-Bindungsspaltungsreaktion; Visualisierung mit *Molekel* 4.32^[116].

Nachdem der Methoxysubstituent abgespalten und durch ein Sauerstoffzentrum des Brenzkatechin-Moleküls ersetzt wurde, folgt die Abspaltung der ersten Methylgruppe. Dabei ist die nun gebildete Verbindung **1.SiC-Ed** enthalpisch um $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ weniger begünstigt, jedoch führt die Freisetzung des Methanol-Moleküls zu einer entropischen Begünstigung von $-48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zwar ist die Einbeziehung der Entropie zum Teil kritisch zu sehen, da eine genaue Berechnung problematisch ist, nichtsdestotrotz ist das freigesetzte Methanol-Molekül ein entropisch begünstigender Faktor, welcher definitiv berücksichtigt werden sollte. Ausgehend von der Edukt-Verbindung **1.SiC-Ed** greift im nächsten Schritt das zweite Sauerstoffzentrum des Brenzkatechin-Moleküls am Siliciumzentrum an,

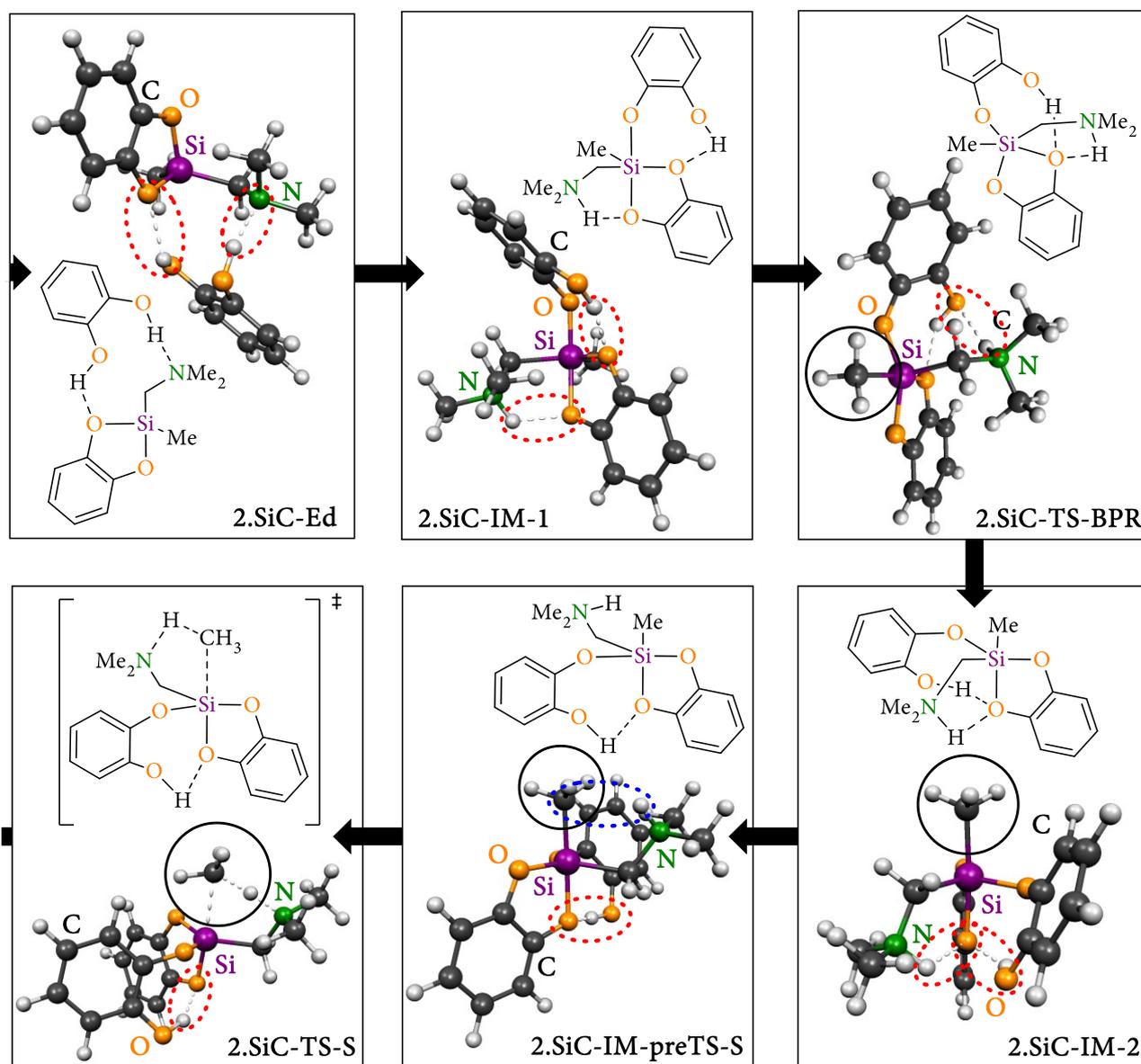
wobei auch hier der Aminhenkel den Angriff des Sauerstoffzentrums durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke erleichtert und aus diesem Grund vermutlich wiederum keine Angriffsbarriere gefunden werden konnte.



Schema 4.1.25: Relative Energien der stationären Punkte der Substitutionsreaktion der Methoxygruppe durch Brenzkatechin ausgehend von der Edukt-Struktur **Sub-Ed**, Enthalpie (blau) bzw. Gibbs-Energie bei Raumtemperatur (orange); *Gaussian 09 Rev. E*^[94]; M06-2X/6-31+g(d)^[1,12]; PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent.^[112–114]

In dem so gebildeten pentakoordinierten Intermediat **1.SiC-IM** befindet sich im Gegensatz zu dem ersten Intermediat **Sub-IM1** der Substitutionsreaktion bereits die abzuspaltende Methylgruppe in axialer Position, sodass eine Berry-Pseudo-Rotation in diesem Fall überflüssig wäre. Bevor es allerdings zur Abspaltung der ersten Methylgruppe kommt, erfolgt ein entscheidender Schritt innerhalb der hier betrachteten Abbaureaktion. So rotiert der protonierte Aminhenkel um 180° vom Sauerstoffzentrum zur Methylgruppe, sodass das anhaftende Proton in räumliche Nähe zur axial stehenden Methylgruppe gebracht wird (Schema 4.1.24, **1.SiC-preTS-S**, blau gestrichelte Ellipse). Ausgehend von dieser Anordnung wird die im Übergangszustand ansonsten wenig stabilisierte Ladung des Methanidians durch eine instantane Protonierung stabilisiert, sodass die Abspaltung der Methylgruppe deutlich erleichtert wird. Der so ablaufende Protonentransfermechanismus erklärt maßgeblich, warum Methoxyorganosilane ohne Aminogruppe wie beispielsweise Dimethoxydiphenylsilan zur Reaktion mit Brenzkatechin höhere Reaktionstemperaturen sowie den Zusatz weiterer Brønstedt-Basen benötigen und ein Abbau bei Raumtemperatur nicht beobachtet wird.^[108,117]

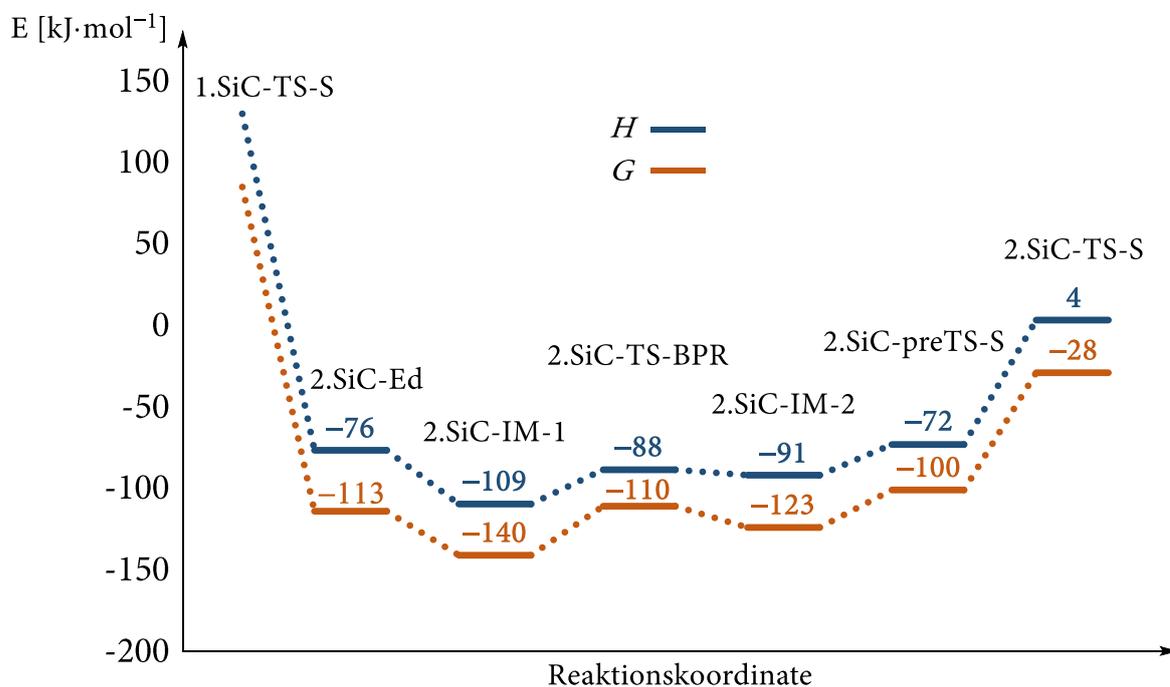
Abspaltung der zweiten Methylgruppe



Schema 4.1.26: Die sechs Schritte der zweiten Si-C-Bindungsspaltungsreaktion; Visualisierung mit *Molekel* 4.32^[116].

Nachdem sowohl der Methoxy- als auch der erste Methylsubstituent gegen ein Catechol-Molekül ausgetauscht wurden, bindet an das entstandene Silan erneut über zwei Wasserstoffbrücken das zweite Brenzkatechin-Molekül (2.SiC-Ed). Auch in diesem Fall führt die den Übergangszustand stabilisierende Wasserstoffbrücke zwischen angreifendem Sauerstoffzentrum und Aminhenkel zu einem barrierefreien Übergang in das pentakoordinierte Intermediat 2.SiC-IM-1. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Reaktionsschritten ist das jetzt gebildete pentakoordinierte Intermediat in diesem Fall stabiler als die Ausgangsverbindung 2.SiC-Ed ($\Delta\Delta H = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). So scheint die dritte Einführung eines Sauerstoffzentrums die Ladungsstabilisierung durch die gestiegene Coulomb-Wechselwirkung im pentakoordinierten Intermediat so weit zu erhöhen, dass der pentakoordinierte Zustand energetisch vorteilhafter wird als das Aggregat 2.SiC-Ed.

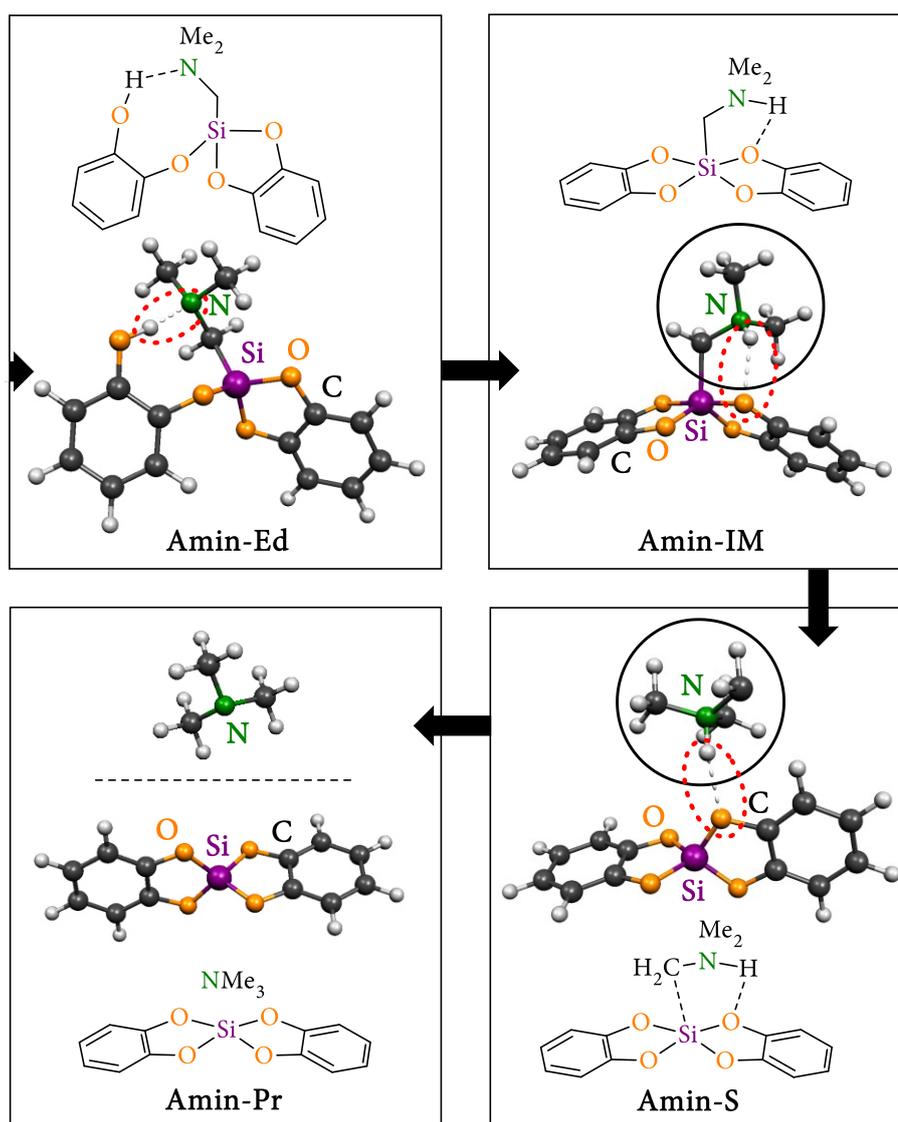
Da im Gegensatz zum vorherigen Reaktionsablauf sich die abzusplittende Methylgruppe nach dem Angriff des Sauerstoffzentrums in äquatorialer Position befindet, muss zunächst eine Berry-Pseudo-Rotation erfolgen, um so den verbleibenden Methylsubstituenten in axiale Position zu bringen.



Schema 4.1.27: Relative Energien der stationären Punkte der Substitutionsreaktion der Methoxygruppe durch Brenzkatechin ausgehend von der Edukt-Struktur **Sub-Ed**, Enthalpie (blau) bzw. Gibbs-Energie bei Raumtemperatur (orange); *Gaussian 09 Rev. E*^[94]; M06-2X/6-31+g(d)^[1,12].

Dabei kann genauso wie bei der Berry-Pseudo-Rotation im ersten Reaktionsschritt (Sub) auch hier ein signifikanter Energieunterschied zwischen Enthalpie und Gibbs-Energie ausgemacht werden ($\Delta\Delta H = -19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs. $\Delta\Delta G = -30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dieser Energieunterschied ist vermutlich wiederum durch die Geometrie fixierenden und damit Freiheitsgrade einschränkenden Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Das aus der Berry-Pseudo-Rotation hervorgehende pentakoordinierte Intermediat ist wiederum um $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ weniger begünstigt als das vorherige pentakoordinierte Intermediat. In diesem Fall sind sowohl der protonierte Aminhenkel als auch die freie Alkoholfunktion des Brenzkatechins über Wasserstoffbrücken an dasselbe axial stehende Sauerstoffzentrum gebunden. Der nächste Schritt verläuft äquivalent zum zuvor beschriebenen Protonentransfermechanismus. Eine Rotation des protonierten Aminhenkels bringt ein Proton in räumliche Nähe zum verbleibenden Methylsubstituenten, wodurch die Ladung des abgehenden Methanidanions im Übergangszustand wiederum durch die instantane Protonierung stabilisiert wird und so die Spaltungsbarriere abgesenkt wird.

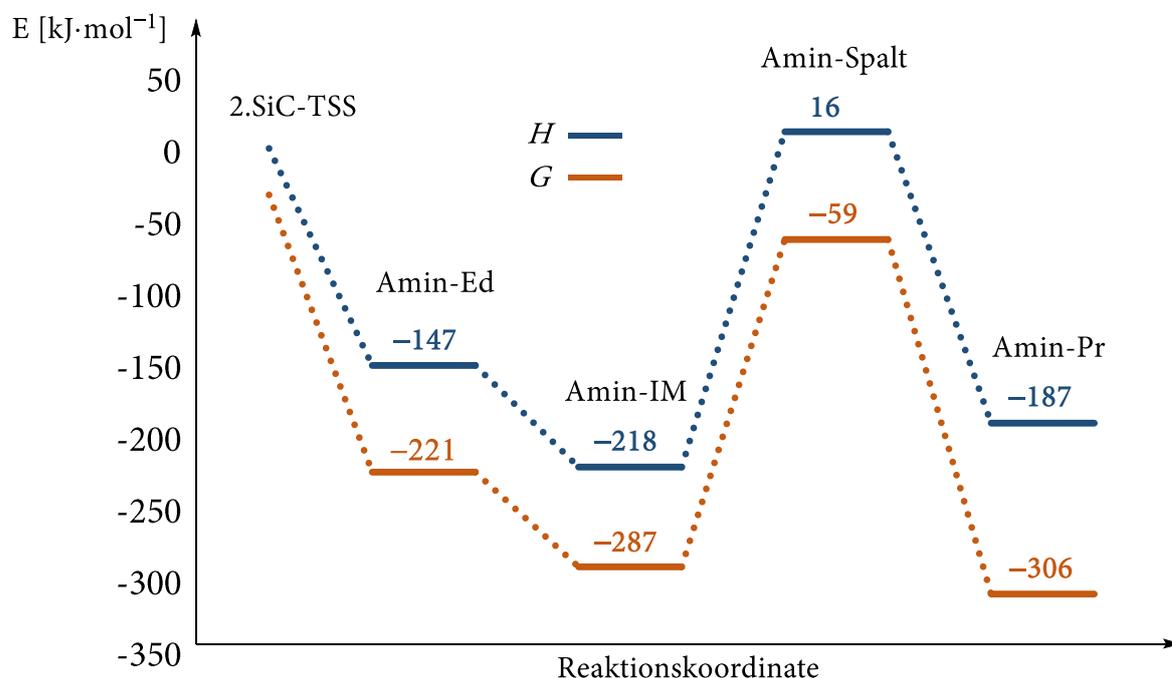
Abspaltung des Aminhenkels



Schema 4.1.28: Die vier Schritte der Bildung des pentakoordinierten Intermediates sowie der modellierten Zerfallsreaktion; Visualisierung mit *Molekel* 4.32^[116].

Im letzten Reaktionsabschnitt ausgehend von der Edukt-Verbindung **Amin-Ed** kommt es erneut zu einem barrierefreien Angriff, erleichtert durch den protonierten Aminhenkel. Das hierdurch gebildete Intermediat **Amin-IM** ist mit einem Energieunterschied von $\Delta\Delta H = -71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich stabiler als die Ausgangsverbindung **Amin-Ed**. Der Grund hierfür ist, genauso wie zuvor, allerdings ausgeprägter, die durch die gestiegenen Coulomb-Wechselwirkungen verbesserte Ladungsstabilisierung, welche dazu führt, dass der pentakoordinierte Zustand in diesem Fall außerordentlich stabiler ist als die entsprechende vierfachkoordinierte Ausgangsverbindung. Im nächsten Schritt sollte das Edukt einer Abspaltungsreaktion berechnet werden, wobei hier allerdings zunächst zu erwähnen ist, dass eine solche Abspaltung im Experiment nicht beobachtet wird. Das so entstandene Aggregat, welches aus einem zwitterionischen Trimethylamin-Konstitutionsisomer und dem vierfachkoordinierten Bis-(catechol)silan besteht (**Amin-S**), ist mit über $230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta\Delta H = 234$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) thermodynamisch stark gehindert. Hingegen ist das Produkt aus Trimethylamin und Bis-(catechol)silan aus enthalpischer Sicht zwar nicht favorisiert ($\Delta\Delta H = 31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), unter Berücksichtigung der Entropie allerdings leicht begünstigt ($\Delta\Delta H = -19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Schema 4.1.29: Relative Energien der stationären Punkte der Substitutionsreaktion der Methoxygruppe durch Brenzkatechin ausgehend von der Edukt-Struktur **Sub-Ed**, Enthalpie (blau) bzw. Gibbs-Energie bei Raumtemperatur (orange); Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X/6-31+g(d)^[1,12].

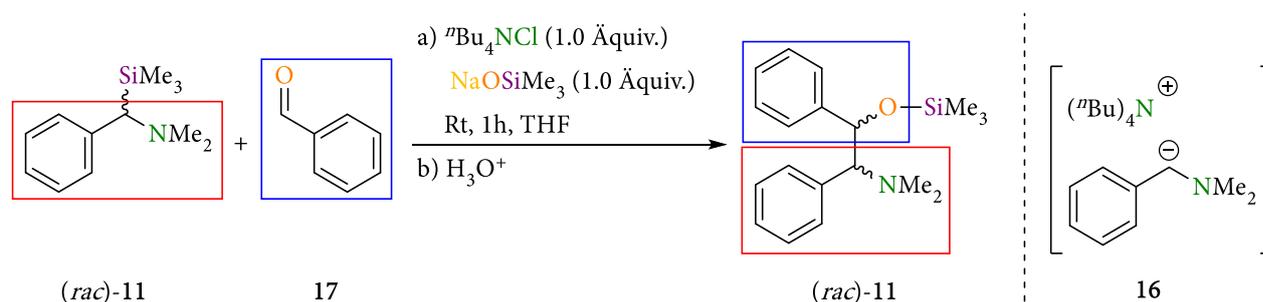
Die hier berechneten Energien erklären somit, warum es im Experiment nicht zu einer Abspaltung des letzten Organyl-Restes kommt. Dabei ist der hauptsächliche Grund in der außerordentlichen Stabilität des pentakoordinierten Intermediates zu sehen, welcher eine Abspaltung des Organyl-Restes maßgeblich verhindert.

Fazit

Insgesamt zeigt sich bei dem hier berechneten Reaktionsmechanismus die besondere Bedeutung des Aminhenkels bei der Ermöglichung der Abbaureaktion von Silanen. So führt die verstärkte Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwar zum Teil in manchen Reaktionsschritten (Berry-Pseudo-Rotationen) zu erhöhten Reaktionsbarrieren, ist allerdings letztendlich die Ursache für die Absenkung der Si-C_{Me}-Spaltungsbarrieren und somit die Triebkraft für die experimentell gefundenen niedrigeren Reaktions-temperaturen von α -(Aminomethyl)methoxysilanen gegenüber einfachen Methoxyorganylsilanen.^[108,117]

4.1.4. Übertragung des carbanionischen Bausteins

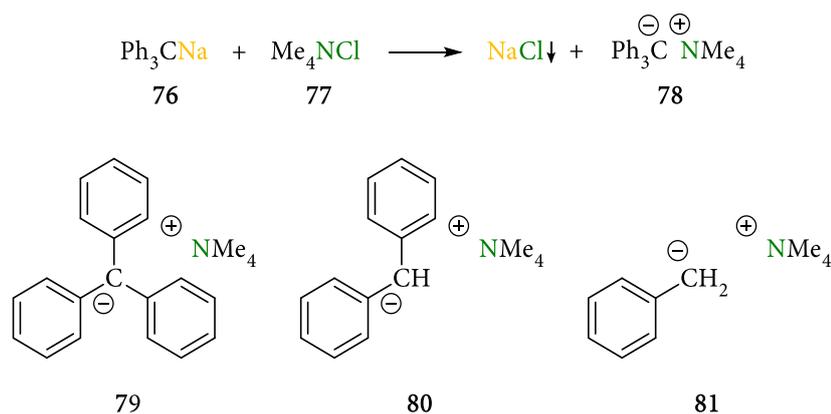
Nachdem sich in den vorherigen Kapiteln hauptsächlich der Theorie hinter der Si–C-Bindungsspaltungsreaktion der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 gewidmet wurde, soll sich im nun folgenden Kapitel hauptsächlich den Ergebnissen der praktischen Untersuchungen gewidmet werden. Dabei werden zunächst die Ergebnisse aus den Versuchen zur Reaktionskinetik der in Schema 4.1.30 dargestellten Si–C_{Bn}-Bindungsspaltungsreaktion vorgestellt, um darauf aufbauend die Resultate der Kristallisationsversuche des hochreaktiven, metallfreien Carbanions **16** sowie weiterer reaktiver Intermediate vorzustellen.



Schema 4.1.30: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte \u00dcbertragung des carbanionischen α -Dimethylbenzylaminanions (rot) auf Benzaldehyd (blau), sowie das w\u00e4hrend der Reaktion auftretende hochreaktive, metallfreie Carbanion **16**.

4.1.4.1. Stand der Wissenschaft

In der Literatur existieren bereits einige wenige Molek\u00fclstrukturen von metallfreien Carbanionen im Kristall. Dabei wurden erste Untersuchungen diesbez\u00fcglich bereits 1916 von SCHLENK *et al.* auf der Suche nach einer f\u00fcnfwertigen Stickstoffverbindung angesto\u00dfen. Dabei setzte die Arbeitsgruppe um SCHLENK wasserfreies Tetramethylammonium Chlorid mit Benzylnatrium, Diphenylmethylnatrium sowie Triphenylmethylnatrium um.^[118,119] Auf diesem Weg gelang es ihnen die drei metallfreien carbanionischen Verbindungen **79**, **80** und **81** zu synthetisieren sowie eindeutig zu charakterisieren (s. Schema 4.1.31). SCHLENK war dabei vor allem von der besonderen Farbgebung dieser Verbindungen imponiert, die er wie folgt beschreibt: „Wir erhielten auf diese Weise die Substanz als pr\u00e4chtig flimmernde, rote Krystallmasse mit sch\u00f6nem blauen Metallglanz.“^[118] Neben der augenscheinlichen Sch\u00f6nheit dieser Verbindungen ist allerdings vor allem ihre hohe Reaktivit\u00e4t hervorzuheben, die zu einer schneller Zersetzung in etherischen L\u00f6sungsmitteln f\u00fchrt.



Schema 4.1.31: Synthese und Lewis-Formeln der metallfreien, carbanionischen Verbindungen **79**, **80** und **81**.^[118,119]

Dementsprechend gestaltete sich eine kristallographische Untersuchung aller drei Verbindungen als äußerst schwierig, sodass S. HARDER auf der Grundlage, der von SCHLENK *et al.* etablierten Synthese nur das tetra-Methylammonium-Triphenylmethanid **79** kristallographisch untersuchen konnte (s. Abbildung 4.1.54).^[120] Die kristallographische Untersuchung der beiden anderen, niedriger substituierten Verbindungen **80** und **81** gelang auf Grund ihrer zu hohen Reaktivität bisher nicht.

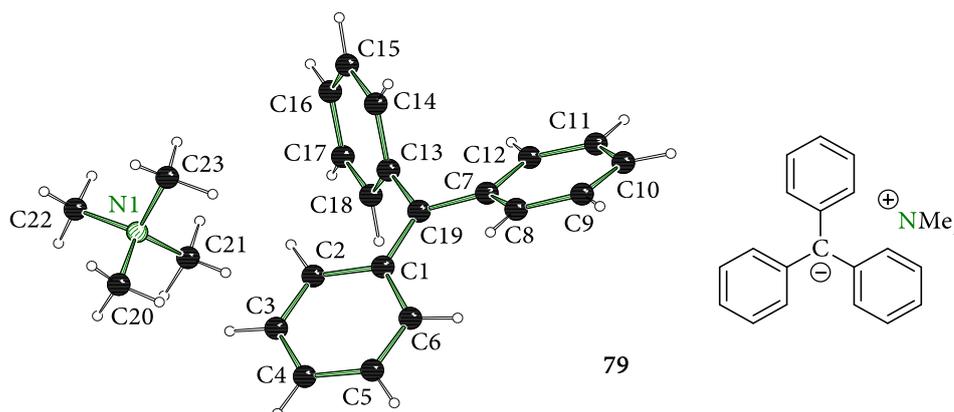


Abbildung 4.1.54: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema des von S. HARDER kristallisierten tetra-Methylammonium-Triphenylmethanids **79**.^[120]

Drei Jahre vor S. HARDER publizierten bereits GODDARD *et al.* die erste Molekülstruktur eines metallfreien Carbanions im Kristall.^[121] Allerdings besitzt dieses ähnlich zu dem von SCHLENK *et al.* synthetisierten metallfreien und durch Mesomerie stabilisierten Carbanion in direkter Nachbarschaft eine stark ladungsstabilisierende Sulfoxid-Gruppe, welche es ermöglicht, die Deprotonierung mit kommerziell erhältlichem tetra-*n*-Butylammonium-Hydroxid **69** durchzuführen. Auf Grund dieser Syntheseroute besitzt das metallfreie Carbanion von GODDARD *et al.* mit dem tetra-*n*-Butylammoniumion ein deutlich größeres Gegenion als die von HARDER *et al.* kristallisierte Verbindung **82**.

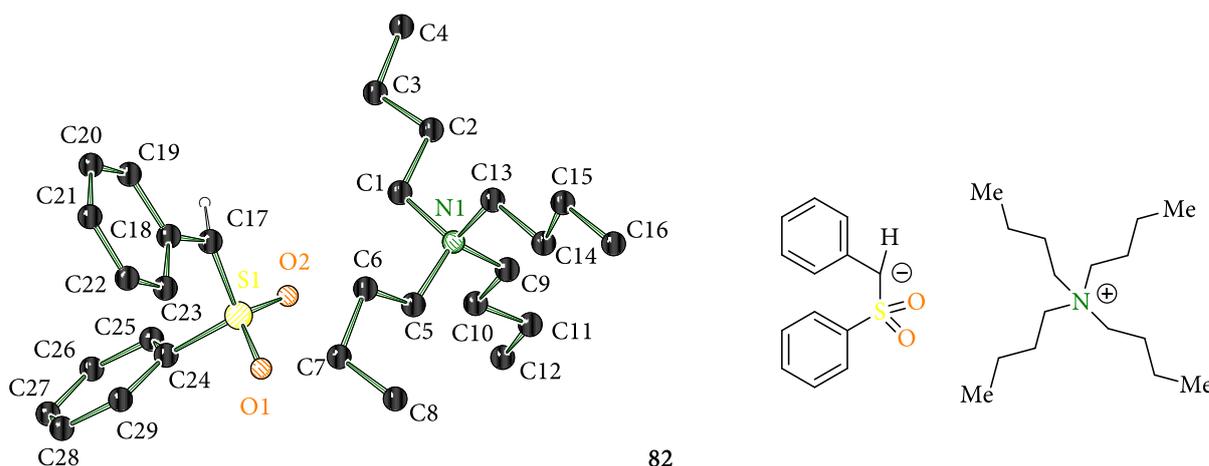
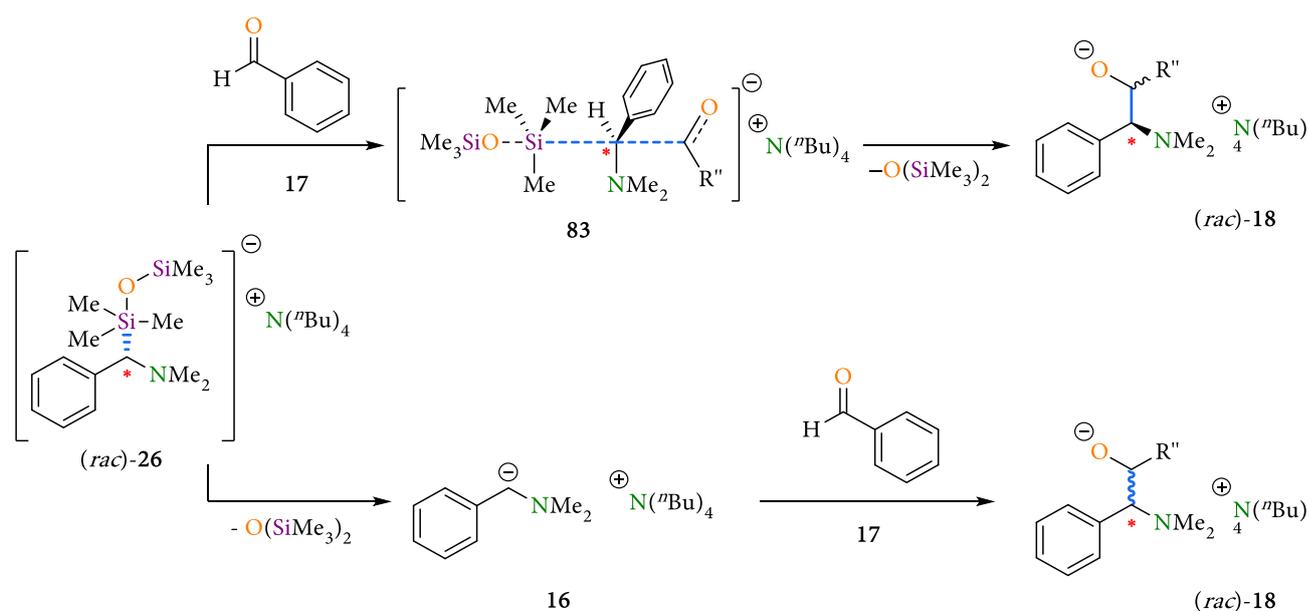


Abbildung 4.1.55: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema des tetra-Butylammonium-Sulfonylmethanids **82**.^[121]

4.1.4.2. Versuche zum stereochemischen Verlauf der Si–C-Bindungsspaltung

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden mechanistische Untersuchungen bezüglich der in Schema 4.1.30 dargestellten Reaktion angestrebt. So stellt sich vor allem die Frage nach dem stereochemischen Verlauf der Übertragung des carbanionischen Restes auf ein entsprechendes Elektrophil. So kann die Übertragung konzertiert, wie in Schema 4.1.32 im oberen Reaktionspfad modelliert, oder aber schrittweise, wie in Schema 4.1.32 im unteren Reaktionspfad modelliert, ablaufen. Der obere der beiden dargestellten Reaktionspfade würde die Übertragung von Stereoinformationen ermöglichen.



Schema 4.1.32: Mechanismus-Hypothesen für eine konzertierte (oben) bzw. schrittweise Übertragung (unten).

Jedoch stellt sich bei dem unteren der beiden Pfade die Frage nach der generellen sowie der konfigurrellen Stabilität des intermediär auftretenden metallfreien Carbanions. So wäre es von Interesse, das metallfreie Carbanion zu kristallisieren, um so eine genaue Analyse der elektronischen Struktur durchführen zu können. Ergänzend hierzu wäre es interessant, ob es möglich ist, die Konfiguration des stereogenen Zentrums zu stabilisieren, um die stereogene Information von **11** auf das entstehende Produkt **18** zu übertragen. Aus diesem Grund wird eine stereochemische Sonde benötigt, von welcher die Konfiguration bekannt ist. Diese Information kann dann genutzt werden, um nach Ablauf der Übertragungsreaktion die Konfiguration des Produktes **30** zu bestimmen. Da durch eigene Vorarbeiten eine Racematspaltung der Verbindung (*rac*)-**11** zum Erhalt des *S*-Enantiomers (*S*)-**16** bereits etabliert wurde, konnte auf diese zurückgegriffen werden und die Verbindung (*S*)-**16** mit dem metallfreien Silanolat **15** umgesetzt werden.^[93]

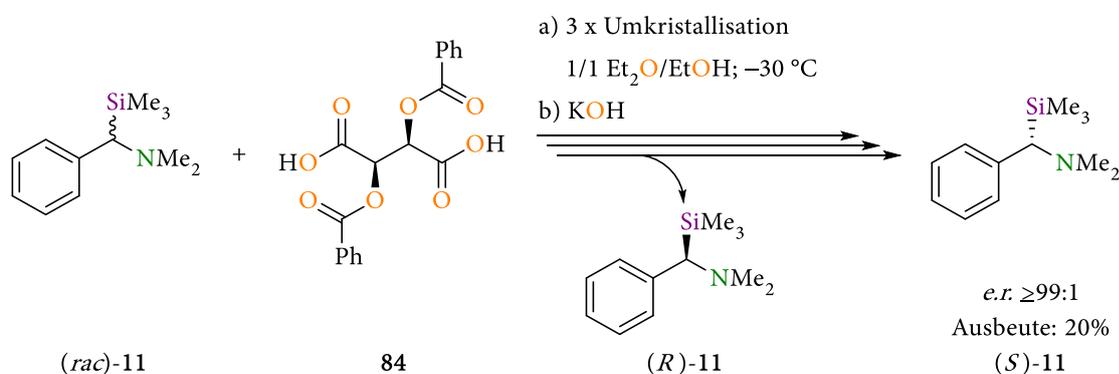


Abbildung 4.156: Schema der in eigener Vorarbeit etablierten Racematspaltung.^[93]

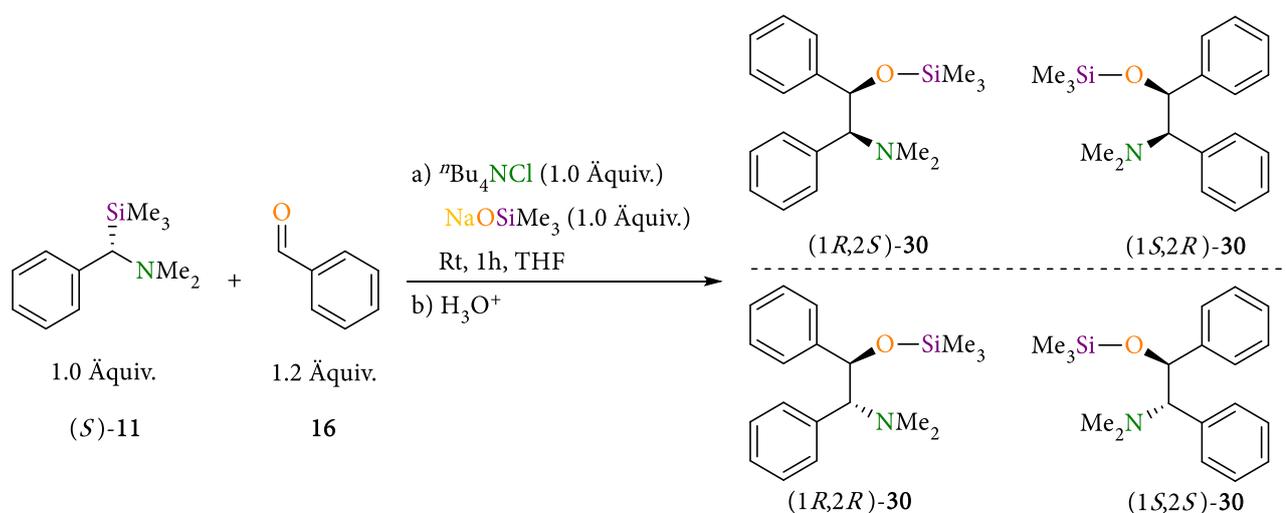


Abbildung 4.157: Umsetzung des (*S*)-Enantiomers (*S*)-**11** mit Benzaldehyd zu den zwei Enantiomeren- bzw. Diastereomerenpaaren.

Anschließend wurde die Reaktionslösung der enantiomerenreinen Umsetzung NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum fällt zunächst auf, dass die in Abbildung 4.1.57 gezeigten Enantiomerenpaare in einem Verhältnis von 2:1 gebildet werden. Somit also eines der beiden Enantiomerenpaare bevorzugt gebildet wird. Da im Rahmen dieser Arbeit allerdings keine absoluten Konfigurationen der Verbindung **30** bestimmt werden konnten, kann bezüglich der absoluten Konfiguration der Enantiomerenpaare keine Aussage getroffen werden. Weiterhin lässt sich das Enantiomerenverhältnis von einem der beiden, dargestellten Enantiomerenpaare durch die Verwendung von (-)-Camphersulfonsäure (**85**) in CDCl_3 mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmen. So wird aus der Aufspaltung der Protonen der Trimethylsilylgruppen ein Enantiomerenverhältnis von 1:1 sichtbar. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Übertragung über ein metallfreies Carbanion verläuft, welches während der Übertragung seine stereochemische Information verliert (s. Schema 4.1.32, unterer Pfad). Somit ist die selektive Übertragung von Stereoinformationen mittels der von O'SHEA entwickelten Methode nicht möglich.

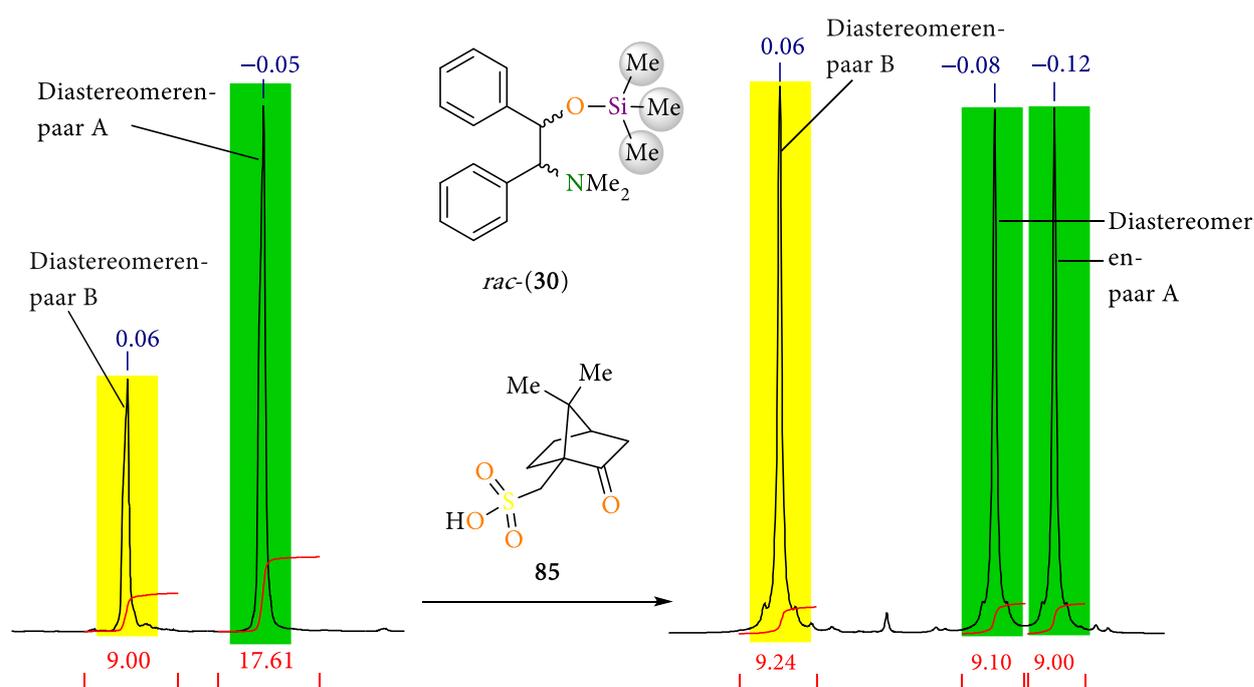


Abbildung 4.1.58: r. Signale der Trimethylsilylgruppen der Diastereomerenpaare A und B von (*rac*)-**30** im ^1H -NMR Experiment in Toluol- d_6 ; l. Aufspaltung der Signale der Trimethylsilylgruppen von (*rac*)-**30** im ^1H -NMR Experiment durch (-)-Camphersulfonsäure in CDCl_3 ; rot: Integrale der Signale; blau: NMR-Verschiebung der Signale.

Fazit

Zusammenfassend konnte also gezeigt werden, dass bei der von O'SHEA et al. entwickelten Übertragungsreaktion mittels metallfreier Silanolate ebenfalls metallfreie Carbanionen entstehen. Diese lassen sich aber nicht unter Erhaltung ihrer Stereoinformation übertragen, sondern sind konfigurrell instabil.

4.1.4.3. Versuche zur Kristallisation von reaktiven Intermediaten

Bevor experimentelle Kristallisationsversuche zu reaktiven Intermediaten durchgeführt werden sollten, wurden zunächst Berechnungen zur Stabilität der eingesetzten metallfreien Ammoniumionen durchgeführt.

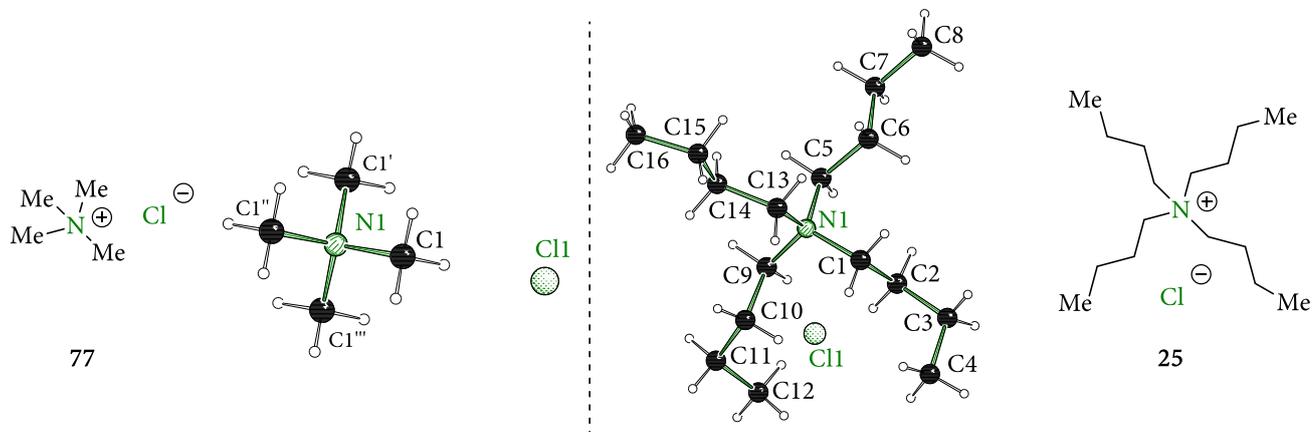


Abbildung 4.1.59: Chlorid-Salze der quartären Ammoniumionenverbindungen 77^[122] (Symmetrieeoperationen: $i = 1 - y, 1/2 + x, -z$; $x, 3/2 - y, z$; $1 - y, 1 - x, -z$; $-1/2 + y, 1 - x, -z$; $1/2 - x, y, z$; $-1/2 + y, 1/2 + x, -z$; $1/2 - x, 3/2 - y, z$) und 25^[123].

Da in den zuvor erwähnten Beispielen aus der Literatur sowohl tetra-Methylammonium als auch tetra-*n*-Butylammonium zur Synthese von metallfreien Carbanionen verwendet wurden, sollte die Stabilität der beiden Kationen gegenüber einer α - bzw. einer β -Deprotonierung quantenchemisch untersucht werden. Hierzu wurde die Methode M06-2X^[1] mit dem Lösungsmittelmodell SMD und dem Lösungsmittel THF verwendet.

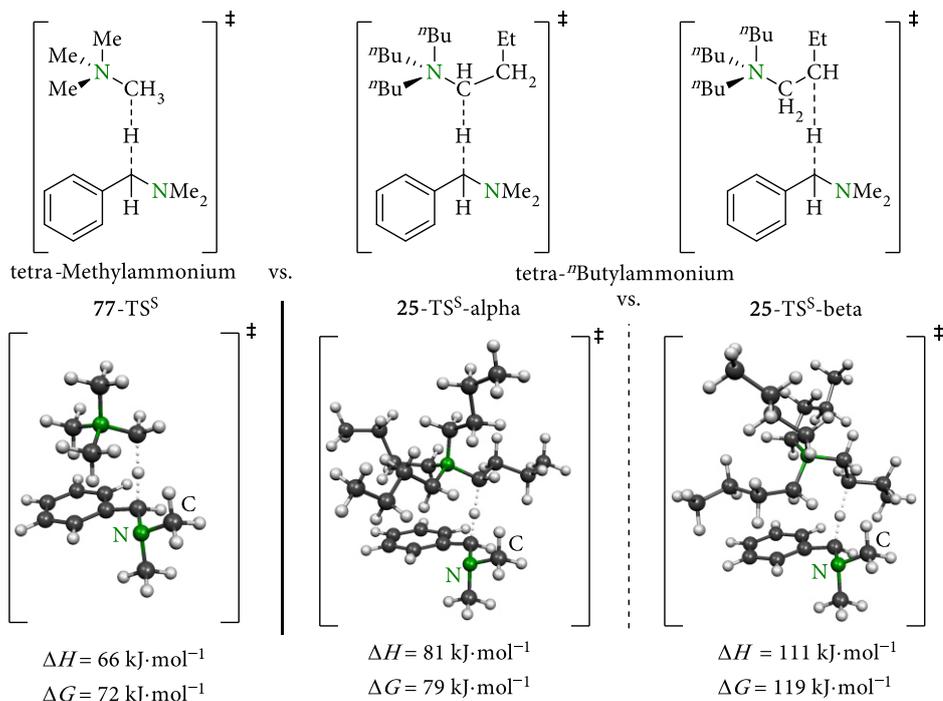
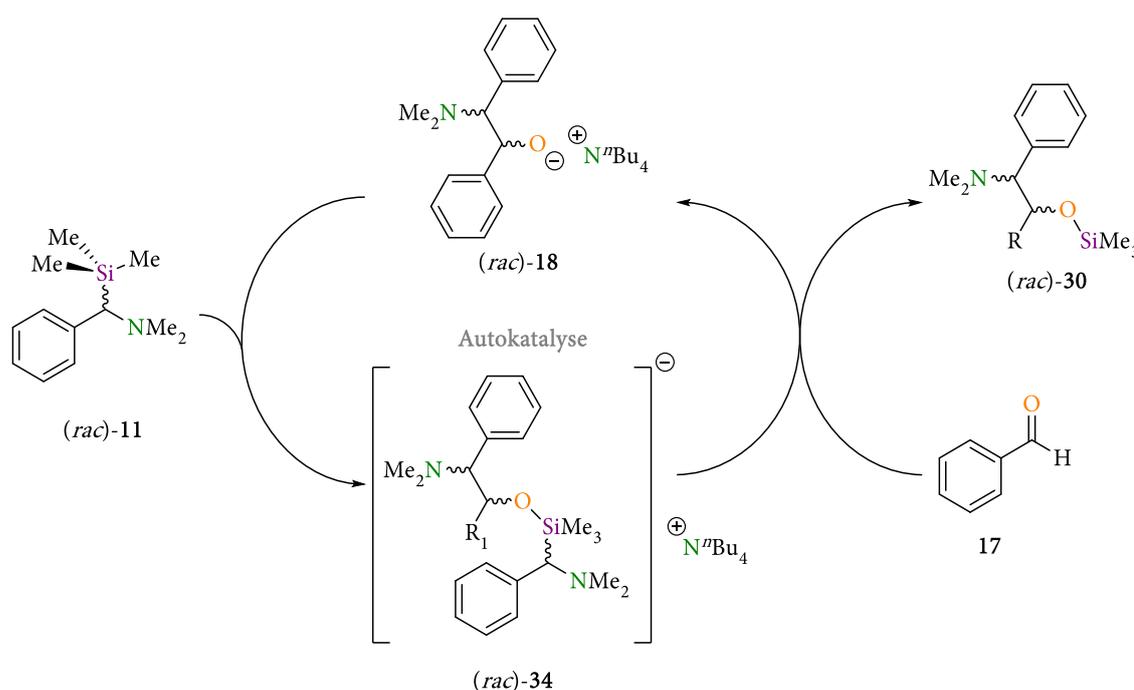


Abbildung 4.1.60: Deprotonierung des tetra-Methylammoniumions (l.) und des tetra-*n*-Butylammoniumions in α -Position (m.) sowie β -Position (r.) durch das α -(Dimethylamino)-benzylanion; Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X/6-311+g(d,p)^[1,12], SMD-Lösungsmittelmodell mit THF als Lösungsmittel; Visualisierung mit Molekel 4.32^[116].

Aus den in Abbildung 4.1.60 berechneten Deprotonierungsbarrieren der beiden Amine zeigt sich, dass das tetra-Methylammonium mit $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich leichter deprotoniert wird als das tetra-ⁿButylammonium. Gleichzeitig kann festgestellt werden, dass die Deprotonierungsbarriere des β -ständigen Kohlenstoffzentrums des tetra-ⁿButylammoniums mit $111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich höher liegt als die entsprechende Deprotonierungsbarriere des α -ständigen Kohlenstoffzentrums. Demnach erscheint die Verwendung von tetra-ⁿButylammonium gegenüber tetra-Methylammonium aus quantenchemischer Sicht sinnvoller.

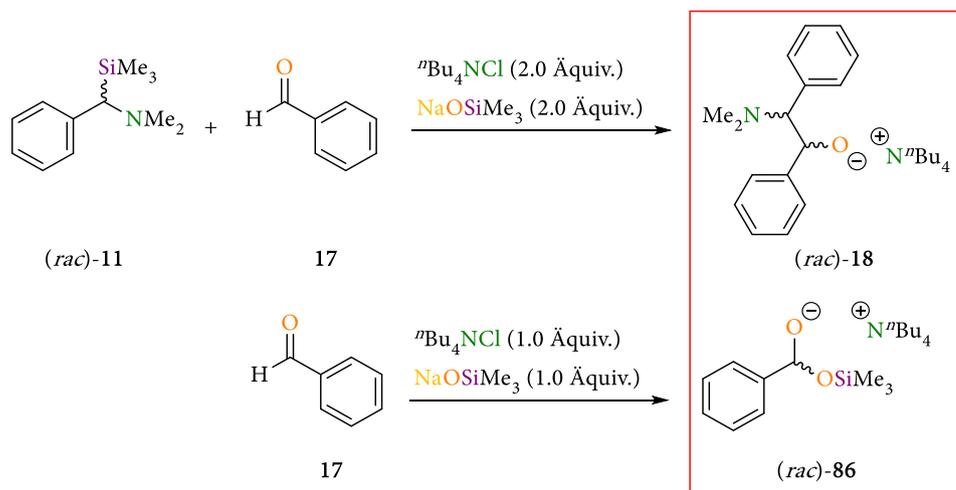
Kristallisation eines metallfreien Benzylalkoholats

Da bei der hier untersuchten Umsetzung von (*rac*)-11 mit Benzaldehyd (17) eine erfolgreiche Übertragung des *N,N*-Dimethylbenzylamin-Fragmentes nur unter Verwendung von 1.2 Äquiv. Benzaldehyd durchgeführt werden konnte, sollten im weiteren Verlauf kristallographische Untersuchungen zu den in den Autokatalysezyklus eingreifenden Spezies (*rac*)-18 sowie (*rac*)-34 zu durchgeführt werden.



Schema 4.1.33: Autokatalyse-Zyklus der Übertragungsreaktion des carbanionischen Bausteins der α -(Aminomethyl)silane auf Benzaldehyd.

Hierzu wurde versucht, die metallfreie Spezies (*rac*)-18 aus der nicht aufgearbeiteten Reaktionslösung durch den Einsatz eines Überschusses an metallfreiem Silanolat 15 zu kristallisieren. Diese Versuche blieben allerdings genauso erfolglos wie der Versuch, das Halbacetal (*rac*)-86 zu kristallisieren.



Schema 4.1.34: Reaktionsgleichungen der Kristallisationsans\u00e4tze zu den reaktiven Intermediaten $(rac)\text{-18}$ und $(rac)\text{-86}$.

Allerdings wurden bei dem Versuch der Kristallisation des Halbacetals $(rac)\text{-86}$ die Kristalle einer Benzylalkoholat-Spezies erhalten.

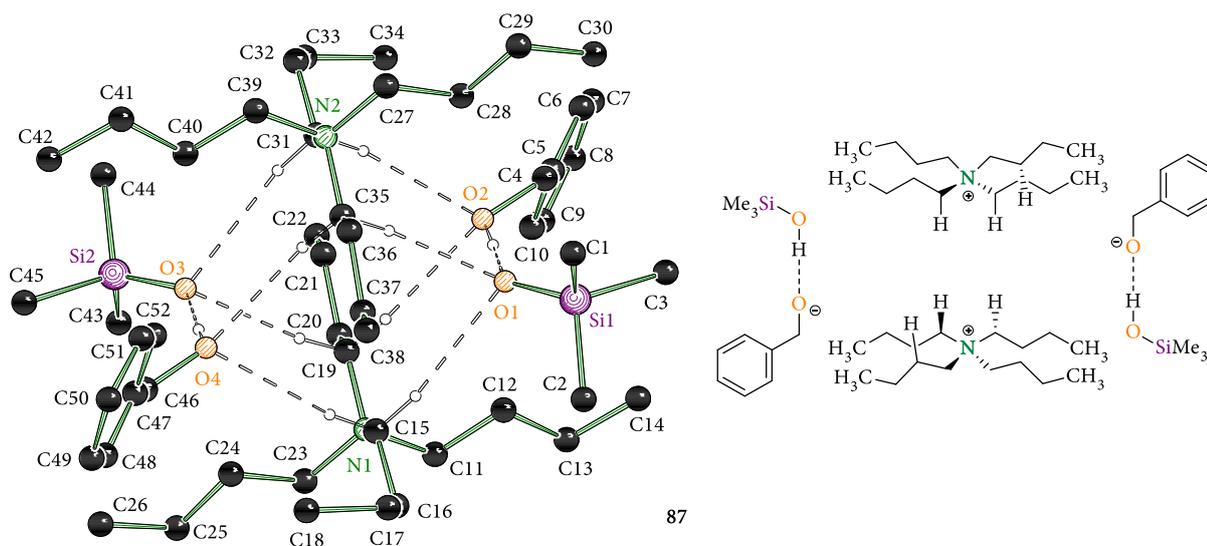


Abbildung 4.1.61: Molek\u00fclstruktur im Kristall und Nummerierungsschema von Verbindung **87**; ein Toluol-L\u00f6sungsmittelmolek\u00fcl und die Wasserstoffzentren wurden aus Gr\u00fcnden der \u00dcbersichtlichkeit entfernt; ausgew\u00e4hlte Bindungsl\u00e4ngen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1: 1.582(3), O2–C4: 1.408(6), N1–C11: 1.521(5), N1–C15: 1.522(5), N1–C19: 1.532(5), N1–C23: 1.517(5), O1–Si1–C1: 112.7(2), O1–Si1–C2: 112.2(2), O1–Si1–C3: 114.7(2), O2–C4–C5: 113.1(4), C11–N1–C15: 111.4(5), C11–N1–C19: 111.0(5), C11–N1–C23: 105.6(5), C15–N1–C19: 106.2(5), C15–N1–C23: 111.7(5), C19–N1–C23: 111.0(5).

Die Verbindung **87** kristallisierte aus Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form farbloser Nadeln. Dabei enth\u00e4lt die asymmetrische Einheit ein dimeres Aggregat, welches aus zwei jeweils \u00fcber eine Wasserstoffbr\u00fccke verbundenen Silanolat-Benzylalkoholat-Anionen besteht, welche wiederum \u00fcber zwei tetra-*n*-Butylammonium-Kationen miteinander verbunden sind. Durch Wechselwirkungen der an die Kohlenstoffzentren (C15, C19) gebundenen Wasserstoffzentren

mit den Sauerstoffzentren der Silanolat-Benzylalkoholat-Anionen kommt es zu einer Stauchung des C15–N1–C19-Winkels (106°), wodurch gleichzeitig der hierzu anti-periplanar stehende Winkel C11–N1–C23 (106°) ebenfalls gestaucht wird und die anderen C–N–C-Winkel mit 111° deutlich größer ausfallen. Die C–Si–C-Winkel sind zwischen 105° und 106° groß und damit kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° , wohingegen die C–Si–O-Winkel mit 112° bis 114° deutlich aufgeweitet sind. Erklärbar ist dies durch die BENT'sche Regel, wonach die Winkel zu den elektropositiveren Substituenten kleiner ausfallen als die zu den elektronegativeren Substituenten.

Dabei entsteht der in die Molekülstruktur eingebaute Benzylalkohol auf Grund der hohen Basizität des metallfreien Silanolats. Dieses katalysiert die Autooxidation von Benzaldehyd zu Benzylalkohol und Benzoesäure, wobei diese Reaktion in der Literatur als CANNIZARRO-Reaktion bekannt ist.^[124,125]

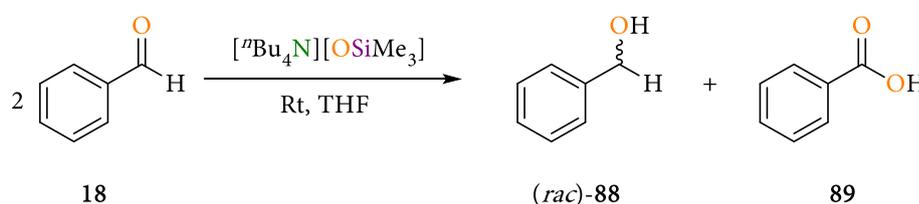


Abbildung 1: CANNIZARRO-Reaktion von Benzaldehyd.^[124,125]

Fazit

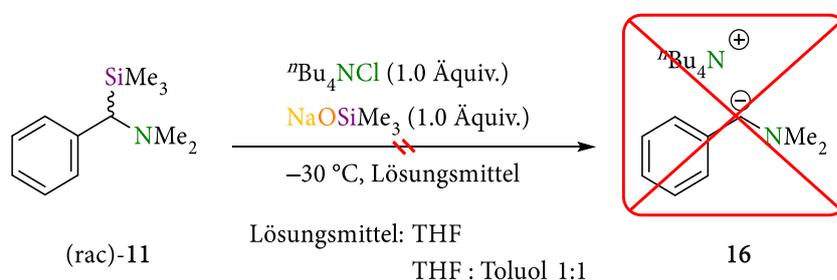
Das hier gefundene Anion bietet einen Erklärungsansatz für die Beobachtung, dass eine Umsetzung von (rac)-11 zu (rac)-30 erst durch den Einsatz von 1.2 Äquiv. Benzaldehyd ermöglicht wird und die Reaktion bei einer geringeren Stöchiometrie nicht abläuft. Somit ist das gefundene Strukturmotiv ein Indiz für die in Konkurrenz zur Si–C-Bindungsspaltung ablaufende Cannizzaro-Reaktion, welche einen Teil des eingesetzten Benzaldehyds durch die katalysierte Autooxidation verbraucht.

Tabelle 4.1.19: Kristallographische Daten zu **87**.

Verbindung	87
Empirische Formel	$C_{59}H_{114}N_2O_4Si_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	971.70
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a [Å]	12.898(2)
b [Å]	14.480(2)
c [Å]	16.962(3)
α [°]	90
β [°]	102.017(6)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3098.0(8)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.042
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.099
$F(000)$	1084.0
Kristallgröße [mm ³]	$0.12 \times 0.089 \times 0.064$
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.282 – 55.928
	$-16 \leq h \leq 16$
Index-Breite	$-14 \leq k \leq 18$
	$-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	45528
Unabhängige Reflexe	12203 [$R_{int} = 0.0868$; $R_{sigma} = 0.0725$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	12203 / 1 / 622
Goodness-of-fit an F^2	1.022
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0566$, $wR_2 = 0.1283$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0899$, $wR_2 = 0.1449$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.68 und -0.26
Flack Parameter	0.4(2)

Kristallisation des metallfreien Carbanions 16

Da aus experimentellen Beobachtungen bekannt war, dass die Spaltung der Si–C-Bindung erst bei -40 °C beginnt, wurden die hier angesetzten Kristallansätze bei dieser Temperatur durchgeführt. Als Lösungsmittel konnte nur auf THF oder THF in Kombination mit Toluol als Lösungsmittel zurückgegriffen werden, da das metallfreie Silanolat nur in THF löslich ist und ansonsten in unpolareneren Lösungsmitteln als Öl ausfällt. Als erstes wurden Experimente mit dem α -(Aminomethyl)silan (*rac*)-11 durchgeführt. Hierfür wurde das metallfreie Silanolat 15 zunächst für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene NaCl abgetrennt und bei -30 °C das Silan (*rac*)-11 hinzugegeben und die Reaktionslösung bei -30 °C gelagert. Allerdings konnte bei keinem der angesetzten Lösungen eine Kristallisation beobachtet werden.



Schema 4.1.35: Reaktionsgleichung zur versuchten Kristallisation des metallfreien Carbanions 16 ausgehend vom α -(Aminomethyl)silan (*rac*)-11.

Fazit

Da es bereits S. HARDER nicht gelang, das metallfreie Diphenylmethanid 80 zu kristallisieren und er ebenfalls beobachtete, dass sich das hoch stabile Triphenylmethanid 79 innerhalb kürzester Zeit zersetzte, ist davon auszugehen, dass sich die im Rahmen dieser Kristallisationsversuche gebildeten metallfreien Carbanionen sofort zersetzten, bevor sie kristallisieren konnten. Zwar sollte durch die Verwendung der in dieser Arbeit synthetisierten Methoxysilane die Angriffsbarriere deutlich gesenkt werden können, jedoch ist die von W. SCHLENK entwickelte und die von S. HARDER weiter verfolgte Strategie zur Erzeugung und Kristallisation metallfreier Carbanionen über eine direkte Salzmetathese vermutlich der bessere Weg als über eine Si–C_{Bn}-Bindungsspaltung.

4.2. Charakterisierung metallorganischer Verbindungen

Da metallorganische Verbindungen nicht nur im kleinen Maßstab im wissenschaftliche Umfeld, sondern auch im Multi-Tonnen-Maßstab in der Industrie zum Einsatz kommen ist eine generelle Untersuchung dieser Verbindungsklasse von hohem wissenschaftlichem wie wirtschaftlichem Interesse.^[126] Aus diesem Grund befassen sich die anschließenden Kapitel mit der Charakterisierung metallorganischer Verbindungen, ihrer Reaktivität sowie der Anwendung dieser in verschiedenen Reaktionen. Hierzu wurde das Kapitel in vier Unterkapitel unterteilt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Untersuchungen zum lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamin

Im ersten Kapitel werden sowohl die durchgeführten kristallographischen Untersuchungen zum lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamin (*rac*)-**19** als auch die erhaltenen Ergebnisse aus der synthetischen Anwendung dieser Verbindung diskutiert.

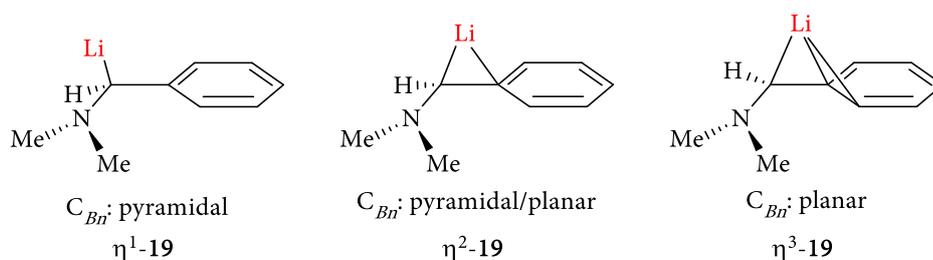


Abbildung 4.2.1: Die verschiedenen Koordinationsmuster des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzylolithiums (*rac*)-**19**.

Aminometallierung und Funktionalisierung von Styrolderivaten

Im darauffolgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Funktionalisierung der aminometallierten Spezies **92** sowie **93**, welche auf Grundlage der von U .KROESEN etablierten Aminometallierung erhalten wurden, vorgestellt.

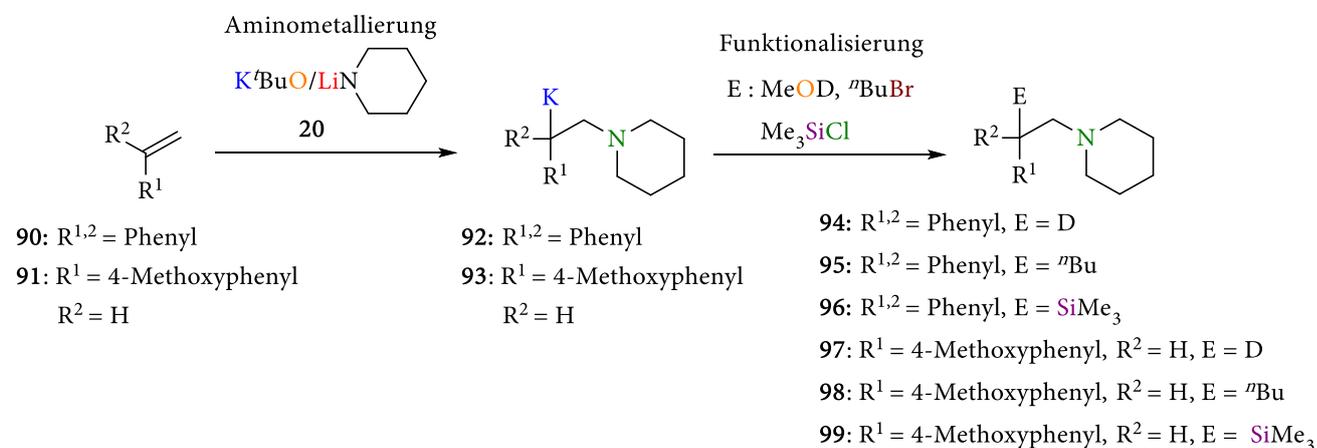


Abbildung 4.2.2: Die untersuchte Aminometallierung sowie Funktionalisierung von Diphenylethen **90** und 4-Methoxystyrol **91** durch ein gemischtes K/Li-Amid/Alkoxid (**20**).

Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Systeme

Im dritten Kapitel erfolgt eine genauere Analyse von Stabilisierungseffekten sowie Struktur-Reaktivitätsbeziehungen industrierelevanter metallorganischer Verbindungen. Dabei wird der Einfluss des Bindungsmotivs und der damit verbundenen Coulomb-Wechselwirkung von Lithium-, Magnesium- sowie Aluminium-Kationen auf den jeweils gebundenen carbanionischen Rest untersucht.

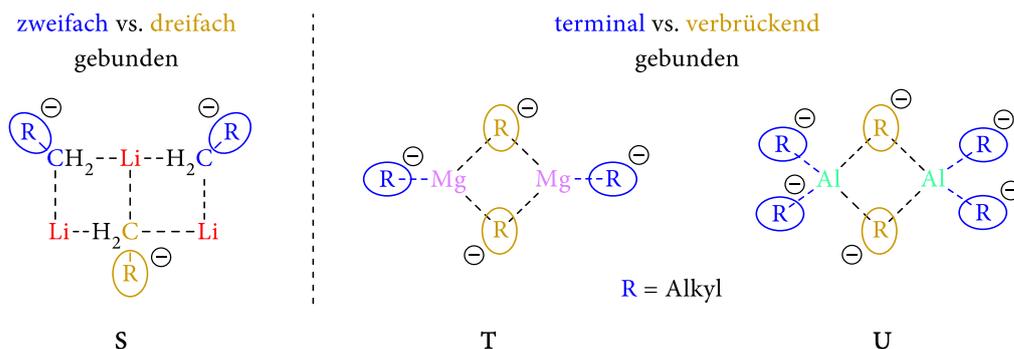


Abbildung 4.2.3: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Einfluss des Bindungsmotivs sowie der Coulomb-Ladung auf den carbanionischen Rest R.

Aufklärung der Reaktivität des Turbo-Grignard-Reagenz

Abschließend wird sich dem von KNOCHEL *et al.* entwickelten Turbo-Grignard-Reagenz ${}^i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$ (100) gewidmet, wobei hier durch Strukturaufklärung im Festkörper mittels Einkristall-röntgenstrukturanalyse sowie in Lösung mittels NMR-Spektroskopie neue Einblicke in die außerordentliche Reaktivität dieser Verbindung gegeben werden. Unterstützt werden diese Untersuchungen zusätzlich durch quantenchemische Berechnungen eines Brom-Lithium Austausches, welche eine erste Erklärung für die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse geben.

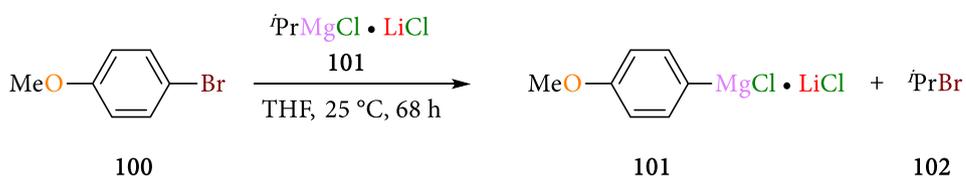


Abbildung 4.2.4: Brom-Lithium Austausch durch das von KNOCHEL *et al.* entwickelte Turbo-Grignard-Reagenz an 4-Methoxybrombenzol (100).

4.2.1. Untersuchungen zum lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamin

Im Rahmen dieses Kapitel sollen sowohl die durchgeführten kristallographischen Untersuchungen zum lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamin (*rac*)-19 als auch die direkte Verwendung dieser Verbindung innerhalb einer asymmetrischen Synthese diskutiert werden.

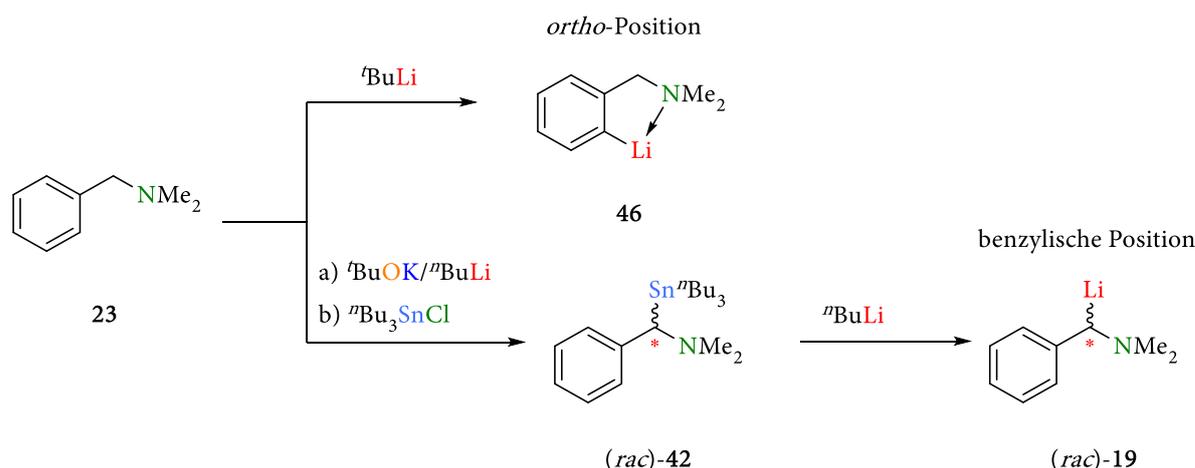


(*rac*)-19

Abbildung 4.2.5: Lewisstrukturformel des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzylolithiums (*rac*)-19.

4.2.1.1. Stand der Wissenschaft

Eine direkte Synthese des α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzylolithiums (*rac*)-19 kann nicht durch eine direkte Deprotonierung mit einem Lithiumalkyl erfolgen. So führt die entsprechende Deprotonierung von *N,N*-Dimethylbenzylamin (23) mit ^tButyllithium nicht zu einer Deprotonierung der benzyliken Position, sondern auf Grund des durch den Aminhenkel ausgelösten DoM-Effektes (*directed ortho metallation*) zu einer Deprotonierung am Phenylring in *ortho*-Position. Aus diesem Grund stellten AHLBRECHT *et al.* das lithiierte *N,N*-Dimethylbenzylamin (*rac*)-19 durch einen Zinn-Lithium-Austausch über die Verbindung (*rac*)-42 her.



Schema 4.2.1: Synthese des *ortho*-lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamins 46 sowie des in benzyliken Position lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamins (*rac*)-19.

Dabei wurden zur möglichen Konfiguration des benzylichen Kohlenstoffzentrums und Koordinationsmustern bereits von AHLBRECHT *et al.* die folgenden, konkreten Fragestellungen formuliert:^[127]

- Konfiguration des benzylichen Kohlenstoffzentrums C_{Bn} – pyramidal oder planar?
- Koordination des Lithium-Kations – η^1 -, η^2 - oder η^3 - Koordination?

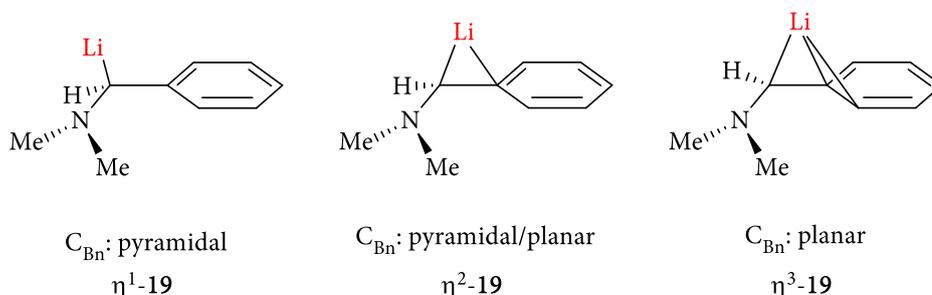


Abbildung 4.2.6: Konfiguration des carbanionischen Kohlenstoffzentrums sowie Koordinationsmuster des α -(Aminomethyl)benzylolithiums (*rac*)-**19**.^[127]

Aufbauend auf diesen beiden Fragestellungen konnte in NMR-Studien, die sowohl in Lösung^[127] als auch im Festkörper^[128] durchgeführt wurden, festgestellt werden, dass es zu strukturellen Veränderungen des Koordinationsmusters des Lithium-Kations in Abhängigkeit von der Temperatur und dem eingesetzten Liganden kommt. So führt allgemein ein Übergang von η^1 - zu η^3 -Koordination auf Grund der zusätzlichen koordinativen Bindung zu einer Hochfeldverschiebung der Signale der *ortho*-Protonen sowie der *ortho*- und *ipso*-Kohlenstoffzentren. Dementsprechend liegt beispielsweise in THF bei niedriger Temperatur eine η^1 -Koordination vor, während bei höheren Temperaturen eine η^3 -Koordination zu beobachten ist. Erkennbar wird dies an den Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale in den entsprechenden NMR-Spektren (s. Abbildung 4.2.7). Dabei führt eine Erhöhung der Temperatur von $-46\text{ }^\circ\text{C}$ auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ im ^1H -NMR Experiment zu einer Hochfeldverschiebung des *ortho* Signals um 0.33 ppm , während für das benzyliche Proton eine Tieffeldverschiebung von 0.32 ppm zu beobachten ist (s. Abbildung 4.2.7, l.).^[127] Für das ^{13}C -NMR Spektrum lässt sich ähnliches beobachten. So lässt sich sowohl für eines der beiden Signale der *ortho*-Kohlenstoffzentren eine Hochfeldverschiebung um 6.5 ppm als auch für das *ipso*-Kohlenstoffzentrum (4.6 ppm) beobachten (s. Abbildung 4.2.7, r.). Darüber hinaus konnte durch kryoskopische Untersuchungen bei $-108\text{ }^\circ\text{C}$ in THF ein Aggregationsphänomen, beispielsweise durch Bildung einer dimeren Spezies, ausgeschlossen werden.^[127]

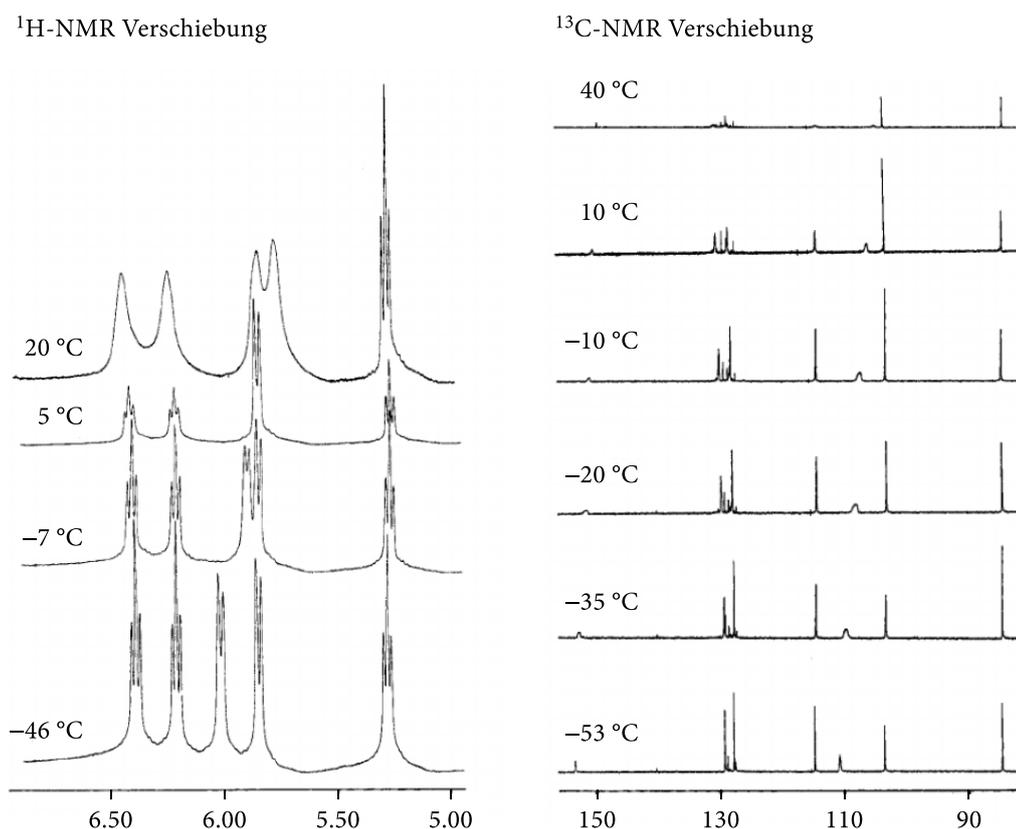


Abbildung 4.2.7: Veränderung der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung (l.) der aromatischen Protonen und Veränderung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebung von (rac)-19 in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur; aufgenommen in THF-d_8 .^[127]

Anschließend wurde der Frage nachgegangen, inwieweit der Einsatz schwächer koordinierender Liganden (Dioxan, **104**) sowie zwei- (*N,N,N',N'*-Tetramethylethane-1,2-diamin, TMEDA, **49**) oder dreizähliger (*N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethyltriamin, PMDTA, **105**) Liganden das Koordinationsmuster beeinflussen würde (s. Abbildung 4.2.8).

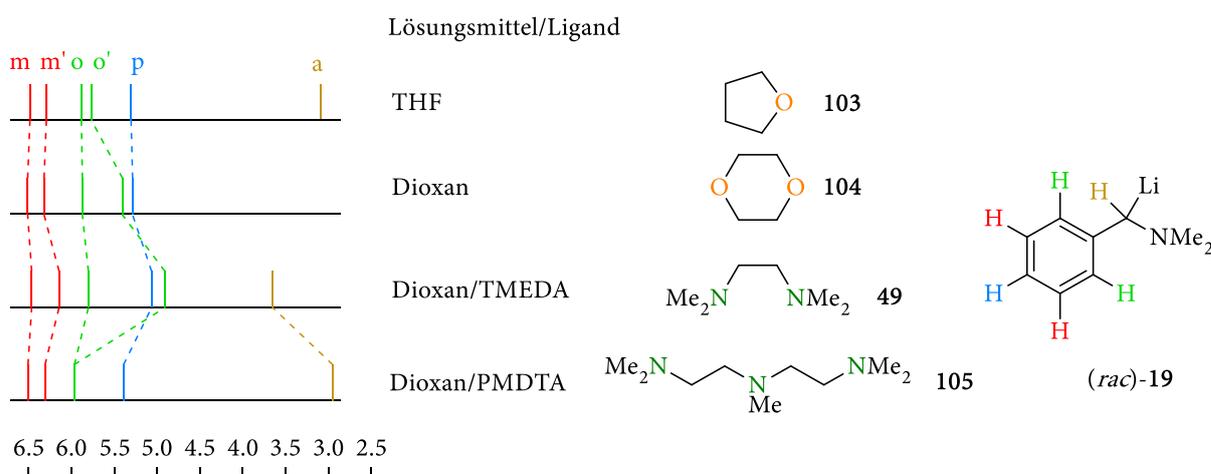


Abbildung 4.2.8: Änderung der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung von (rac)-19 in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel und dem eingesetzten Liganden; aufgenommen bei 25 °C.^[127]

Hierbei zeigte sich, dass der Wechsel des Lösungsmittels bzw. des Liganden von THF über Dioxan hin zu TMEDA (49) zu einem Übergang von η^1 - zu η^3 -Koordination führt, erkennbar an der Hochfeldverschiebung des *ortho*-Protonen Signals o' (s. Abbildung 4.2.8). Im Gegensatz hierzu führt der Einsatz von PMDTA zu einer deutlichen η^1 -Koordination, erkennbar an der Überlagerung der beiden *ortho*-Protonen Signale (grün, Abbildung 4.2.8). Durch die Zugabe eines Äquivalents HMPT (einem stark koordinierenden Donor) zu einer THF-Lösung von (*rac*)-19 wollten AHLBRECHT *et al.* eine η^1 -Koordination bei Raumtemperatur erzeugen. Allerdings zeigte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein anderes Bild (s. Abbildung 4.2.9). So führt die Zugabe von HMPT nicht nur zu einer Hochfeldverschiebung der Signale der *ortho*-Protonen (grün), sondern auch der der *meta*- (rot) und *para*-Protonen (blau). Weiterhin ist zusätzliche eine Tieffeldverschiebung des benzylichen Protonensignals (braun) zu beobachten, sodass der in Lösung befindliche HMPT-Komplex strukturell dem der Kalium-Spezies ähnlicher wird und demnach eine stärkere Delokalisierung der Ladung in den Benzolring stattfinden sollte. Eine letztlich erfolgreich Aufklärung der genauen Struktur konnte jedoch bisher nicht erfolgen.

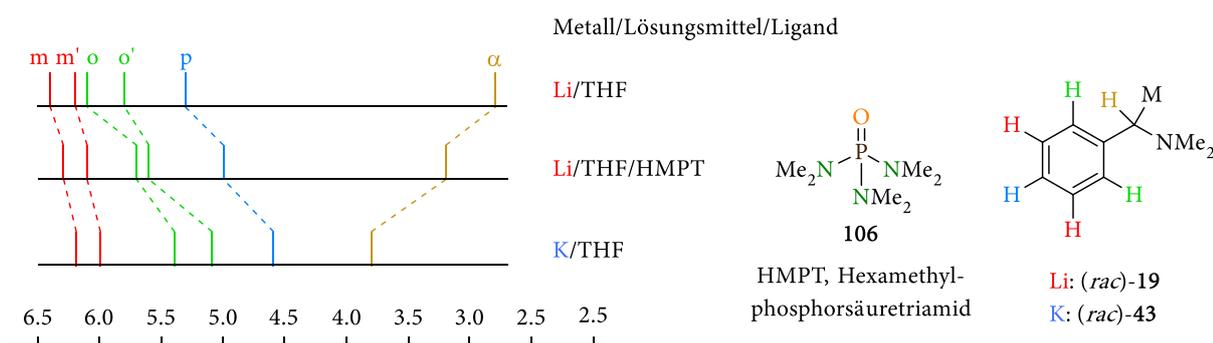


Abbildung 4.2.9: Änderung der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung von (*rac*)-19 durch Koordination von HMPT und im Vergleich zur Benzylkalium-Spezies (*rac*)-43; aufgenommen bei $-57\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_6$.^[127]

4.2.1.2. Fragestellung – Einfluss des Liganden auf die Konformation

Aufbauend auf den von AHLBRECHT *et al.* durchgeführten Studien wurden im Verlauf dieser Arbeit Kristallisationsversuche zur strukturellen Charakterisierung des lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamins (*rac*)-19 durchgeführt, um die von AHLBRECHT *et al.* formulierten Fragestellungen auf Basis von Einkristallröntgenstrukturanalysen tiefergehend beantworten zu können. Dabei können die zu Anfang aufgeworfenen Punkte durch einen strukturellen Einblick mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse deutlich besser analysiert werden. So kann nicht nur rein visuell zwischen η^1 -, η^2 - oder η^3 -Koordination unterschieden werden, sondern auch anhand von geometrischen Parametern wie Bindungswinkeln und Bindungslängen Aussagen über die Konfiguration des benzylichen Kohlenstoffzentrums getroffen werden. Weiterhin können die beiden zuvor genannten Punkte um

einen weiteren ergänzt werden nämlich den der Ladungslokalisation bzw. den Grad der Ladungsstabilisierung durch Mesomerie.

- Position des Lithium-Kations – η^1 -, η^2 - oder η^3 -Koordination?
- Konfiguration des benzylichen Kohlenstoffzentrums – planar oder pyramidal?
 - Winkelsumme als geometrischer Parameter für die Hybridisierung des C_{Bn}

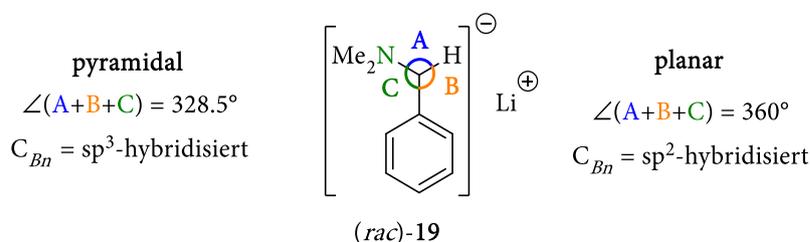


Abbildung 4.2.10: Winkelsummen der pyramidalen sowie der planaren Konfiguration des benzylichen Kohlenstoffzentrums C_{Bn} der Verbindung (*rac*)-19 auf Grund unterschiedlicher Hybridisierung.

- Ladungslokalisation – Lokalisiert oder delokalisiert?
 - Länge der $C_{Bn}-C_{ipso}$ -Bindung als geometrischer Parameter für Ladungslokalisation

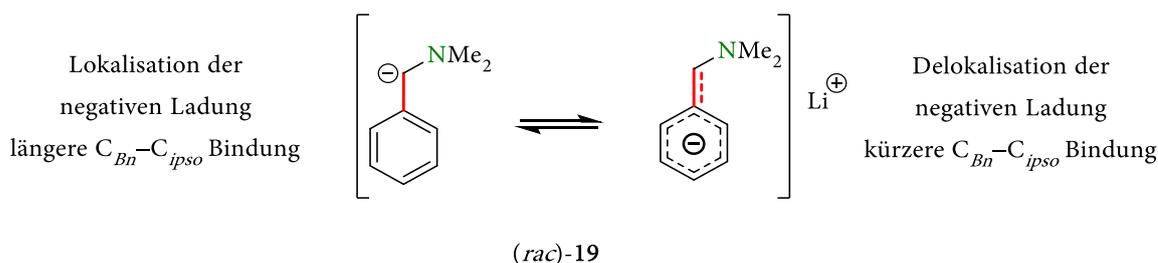


Abbildung 4.2.11: Einfluss der Lokalisation (l.) oder Delokalisation (r.) der negativen Ladung auf die $C_{Bn}-C_{ipso}$ -Bindung.

Darüber hinaus können die auf diese Weise erhaltenen Strukturen für weitere Bindungsanalysen mit der QTAIM-Methode oder der Elektronenlokalisationsfunktion genutzt werden. Die von AHLBRECHT *et al.* bereits veröffentlichte, dimere Molekülstruktur im Kristall der durch Diethylether koordinierten Verbindung 107^[129] eignet sich für eine solche Analyse nicht. Dies ist darin begründet, dass, wie an der in Abbildung 4.2.12 dargestellten Struktur erkennbar ist, das benzyliche Carbanion nicht nur mit einem, sondern mit beiden Lithium-Kationen wechselwirkt und damit der Einfluss des Liganden auf die Koordination und damit auf die elektronische Struktur verzerrt wird.

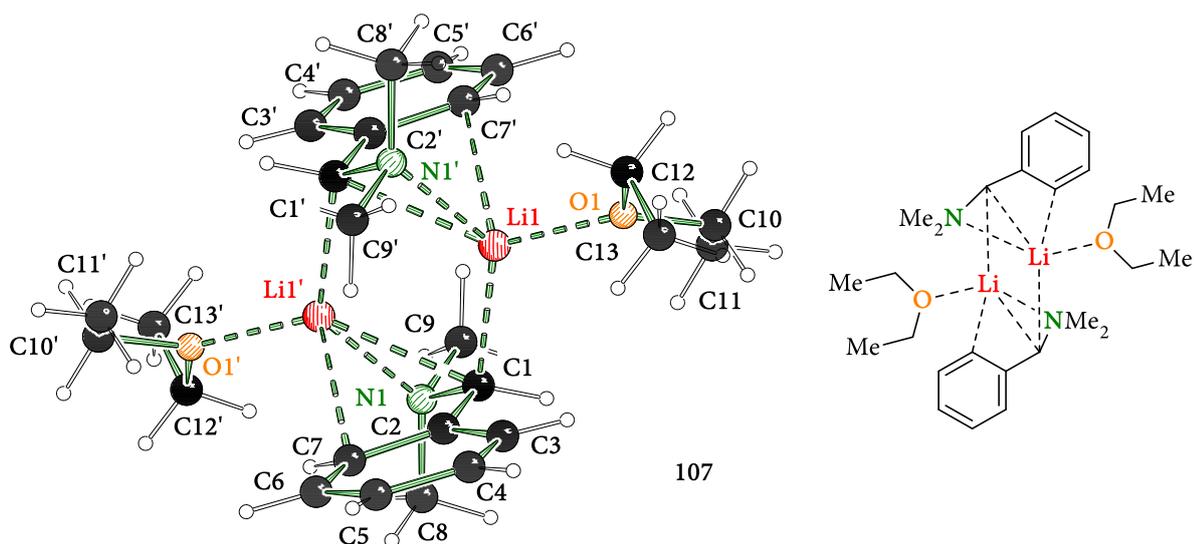


Abbildung 4.2.12: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema des von AHLBRECHT *et al.* kristallisierten $[\alpha\text{-(Dimethylamino)benzyl}]\text{lithium-Et}_2\text{O})_2$ 107.^[129]

4.2.1.3. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Kristallisation die folgenden Lösungsmittel bzw. Liganden genutzt:

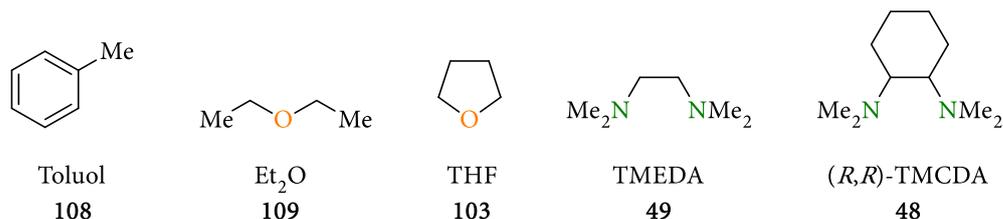


Abbildung 4.2.13: Zur Kristallisation eingesetzte Lösungsmittel und Liganden 108, 109, 103, 49 und 48.

Dabei sollten zum einen die von AHLBRECHT *et al.* durchgeführten NMR-Studien ergänzt werden und zum anderen durch die Verwendung des asymmetrischen Additivs (*R,R*)-TMEDA (48) die Möglichkeit einer selektiven Kristallisation eines Diastereomers untersucht werden, um so den Grundstein für eine asymmetrische Synthese legen zu können. Infolgedessen wurden insgesamt vier unterschiedliche, monomere Molekülstrukturen im Kristall erhalten, die in Abbildung 4.2.14 dargestellt sind, wobei die Verbindung (*rac*)-113 sowohl mit THF als auch Toluol als Co-Kristallat auskristallisiert ist.

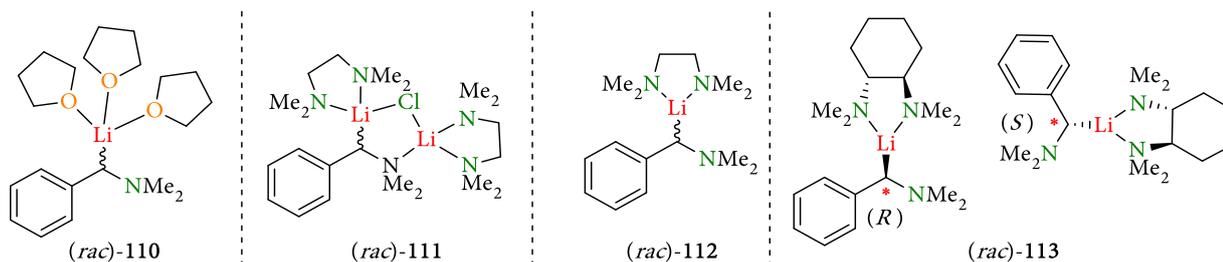


Abbildung 4.2.14: Erhaltene Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kristallisationsansätze.

In der folgenden Diskussion der Ergebnisse sollen zunächst die strukturellen Veränderungen genauer diskutiert werden, welche durch die aufgetretenen Koordinationsmuster zu beobachten sind. Dabei werden die in Abbildung 4.2.14 dargestellten Verbindungen der Reihe nach beginnend mit (*rac*)-110 von links nach rechts vorgestellt. Es soll hier dabei zunächst nur kurz auf strukturelle Besonderheiten der einzelnen Verbindungen eingegangen werden und erst danach eine ausführlichere Diskussion mit Hinblick auf die zuvor aufgeworfenen Fragestellungen erfolgen. Abschließend sollen die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur enantiomerenangereicherten Synthese ausgehend von der lithiierten Verbindung (*rac*)-19 in Kombination mit (*R,R*)-TMCDA (48) vorgestellt werden.

Im Folgenden sollen die erhaltenen Molekülstrukturen im Kristall beginnend mit dem in Abbildung 4.2.15 dargestellten THF Addukt (*rac*)-110 vorgestellt werden.

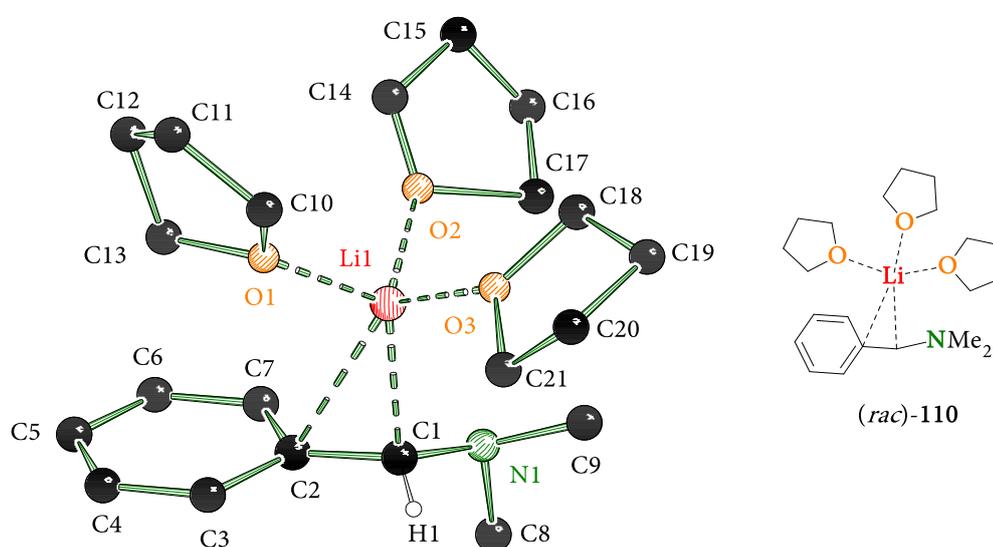


Abbildung 4.2.15: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung (*rac*)-110; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–O1 1.9610(19), Li1–O2 1.9579(19), Li1–O3 1.941(2), Li1–C1 2.235(2), Li1–C2 2.694(2), C1–C2 1.4182(14), C1–N1 1.4535(14), C2–C3 1.4325(14), C2–C7 1.4286(14), O1–Li1–C1 111.86(9), O1–Li1–C2 140.15(9), O2–Li1–O1 98.27 (8), O3–Li1–O1 103.09 (9), O3–Li1–O2: 103.57 (9), C1–C2–C3 121.47(9), C1–C2–C7 123.81(9).

Das THF-Addukt (*rac*)-110 kristallisierte aus einem Gemisch von THF und ⁿHexan im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form rötlicher Platten aus. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül der monomeren Verbindung (*rac*)-110. Dabei ist die α -(Aminomethyl)benzyl-Spezies durch eine η^1/η^2 -artige Koordination an das Lithium-Kation gebunden, welches zusätzlich durch drei THF Moleküle koordiniert wird. Eine intramolekulare Koordination des Lithium-Kations durch das Stickstoffzentrum findet nicht statt. Die Abstände zwischen dem Lithium-Kation und den Sauerstoffzentren liegen im literaturbekannten Bereich ähnlicher Verbindungen.^[130] Der Aminhenkel ist aus der Ebene des Aromaten gebogen, was vor allem am Torsionswinkel zwischen dem α -Stickstoffzentrum und den *ortho*-Kohlenstoffzentren ersichtlich wird ($159.95(9)^\circ$ bzw. $-21.67(14)^\circ$). Insgesamt entspricht das im Festkörper beobachtete

Koordinationsmuster somit der von AHLBRECHT *et al.* postulierten η^1 -Koordination in THF bei tiefen Temperaturen.

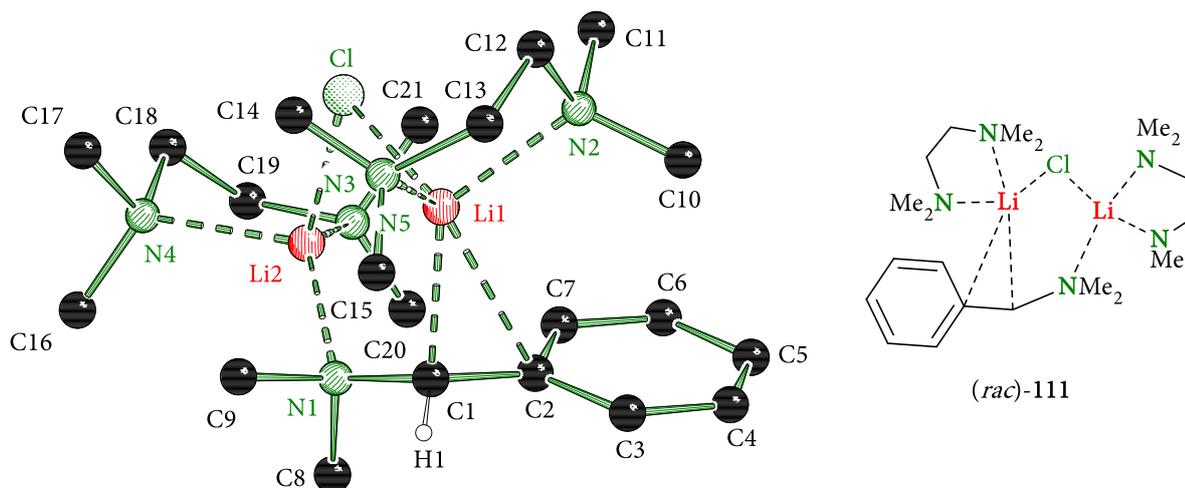


Abbildung 4.2.16: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung (*rac*)-111; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden Fehlordnungen des TMEDA-Liganden und die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cl–Li1 2.342(3), Cl1–Li2 2.298(3), N1–Li2 2.095(3), N4–Li2 2.196(3), N5–Li2 2.167(3), N2–Li1 2.156(3), C1–Li1 2.228(3), C2–Li1 2.663(3), N3–Li1 2.162(3), C2–C3 1.432(2), C2–C3 1.423(2), C1–C2 1.414(2), Li2–Cl1–Li1 89.15(10), N1–Li2–N4 127.14(15), N1–Li2–N5 118.06(14), C1–Li1–Cl1 110.47(12), C1–Li1–C2 32.08(7), N3–Li1–Cl1 103.29(12), N2–Li1–C2 135.56(14).

Die Verbindung (*rac*)-111 kristallisierte aus einem Gemisch von THF und ⁿHexan unter Verwendung von TMEDA (**49**) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form rötlicher Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül der monomeren Verbindung (*rac*)-111. Dabei enthält das hier kristallisierte Aggregat neben der α -(Aminomethyl)benzyl-Lithium-Spezies **19** zusätzlich ein Lithium-Chlorid-Ionenpaar, welches entweder durch Verunreinigungen der eingesetzten ⁿButyllithium-Lösung oder durch tri-Butylzinnchlorid-Reste im eingesetzten Edukt eingetragen wurde. Beide Lithium-Kationen werden dabei jeweils von einem TMEDA-Ligandmolekül komplexiert und sind gleichzeitig über das Chlorid-Anion verbrückt. In diesem Fall ist ähnlich zur Verbindung (*rac*)-110 die α -(Aminomethyl)benzyl-Spezies durch eine η^1/η^2 -artige Koordination an das Lithium-Kation Li1 gebunden, wohingegen das Li2 Kation nur durch das Stickstoffzentrum N1 koordiniert wird. Die Bindungslängen zwischen dem Lithium-Kation Li2 und dem Stickstoffzentrum N1 liegen im literaturbekannten Bereich ähnlicher Verbindungen, wohingegen die Li–N-Bindungen zwischen den Lithium-Kationen Li1 und Li2 und den TMEDA-Ligandmolekülen um ca. 10 pm länger sind als bei vergleichbaren Strukturen.^[130,131] Dies ist vermutlich auf die bessere Absättigung der positiven Ladung durch das Chlorid-Anion zurückzuführen, wodurch die koordinative Bindung der Stickstoffzentren insgesamt geschwächt wird.

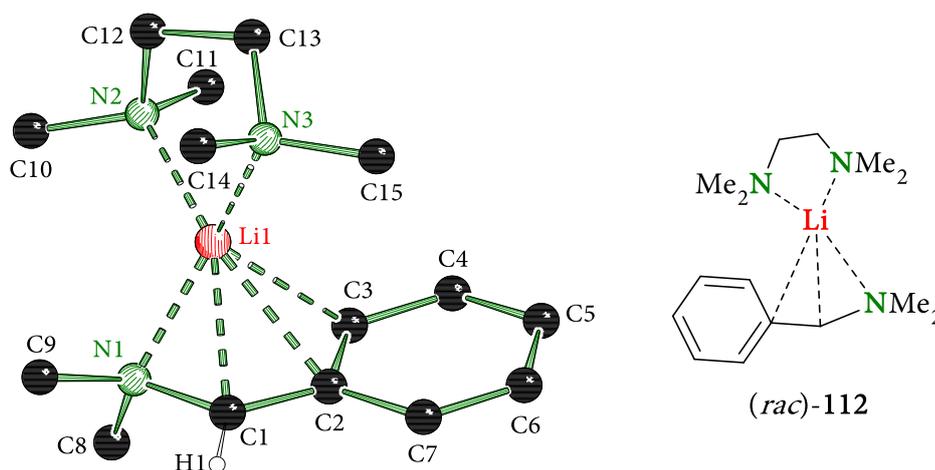


Abbildung 4.2.17: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung (rac)-112; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden eine Fehlordnung des TMEDA-Liganden und die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li 2.046(2), N2–Li 2.081(2), N3–Li 2.105(2), C1–Li1 2.247(2), C2–Li1 2.362(2), C3–Li1 2.352(2), C1–C2 1.3896(15), C1–N1 1.4515(15), C2–C3 1.4449(14), C2–C7 1.4436(15), N2–Li1–N1 143.38(10), N2–Li1–C1 117.28(9), N2–Li1–C2 108.24(8), N2–Li1–C3 114.98(9), N3–Li1–N1 113.89(9), N3–Li1–C1 152.75(10), N3–Li1–C2 150.84(10), N3–Li1–C3 115.54(9), C1–C2–C3 124.29(10), C1–C2–C7 121.51(10).

Die Verbindung (rac)-112 kristallisierte aus einem Gemisch von Diethylether und ⁿHexan unter Verwendung von TMEDA (49) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form rötlicher Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält genau ein Molekül der monomeren Verbindung (rac)-112. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Verbindungen (rac)-110 und (rac)-111 ist die α -(Aminomethyl)benzyl-Spezies (rac)-112 durch eine η^3 -artige Koordination an das Lithium-Kation gebunden, welches zudem durch das TMEDA-Ligandmolekül komplexiert wird. Weiterhin wird das Lithium-Kation durch eine zusätzliche Koordination zum α -Stickstoffzentrum abgesättigt. Die Bindungslänge zwischen dem Lithium-Kation und den Stickstoffzentren liegen im literaturbekannten Bereich ähnlicher Verbindungen.^[130,131] Dabei entspricht die hier gefundene Struktur η^3 -artige Koordination der von AHLBRECHT *et al.* postuliertem Koordinationsmuster.

Tabelle 4.2.1 Kristallographische Daten der Verbindungen (*rac*)-110, (*rac*)-111 und (*rac*)-112.

Verbindung	(<i>rac</i>)-110	(<i>rac</i>)-111	(<i>rac</i>)-112
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₆ LiNO ₃	C ₂₁ H ₄₄ ClLi ₂ N ₅	C ₁₅ H ₂₈ LiN ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	357.45	415.94	257.34
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	8.9998(11)	9.571(4)	8.348(3)
<i>b</i> /Å	9.0900(11)	11.173(6)	14.943(6)
<i>c</i> /Å	15.178(2)	13.015(5)	13.336(4)
α /°	96.269(5)	85.692(16)	90
β /°	104.216(5)	87.82(2)	90.487(15)
γ /°	113.924(4)	71.442(15)	90
Zellvolumen [Å ³]	1069.3(2)	1315.6(10)	1663.6(10)
Formeleinheit pro Zelle	2	2	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.110	1.050	1.027
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.072	0.160	0.060
<i>F</i> (000)	392.0	456.0	568.0
Kristallgröße [mm ³]	0.818 × 0.339 × 0.074	0.244 × 0.198 × 0.15	0.281 × 0.224 × 0.168
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.044 – 61.042	3.854 – 55.846	4.094 – 60.998
	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Index-Breite	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	74412	22302	31214
Unabhängige Reflexe	6519 [<i>R</i> _{int} = 0.0409 <i>R</i> _{sigma} = 0.0181]	6201 [<i>R</i> _{int} = 0.0527 <i>R</i> _{sigma} = 0.0411]	5065 [<i>R</i> _{int} = 0.0395 <i>R</i> _{sigma} = 0.0284]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²		
Daten / Restraints / Parameter	6519 / 12 / 257	6201 / 0 / 315	5065 / 0 / 182
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.041	1.023	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0470 <i>wR</i> ₂ = 0.1254	<i>R</i> ₁ = 0.0518 <i>wR</i> ₂ = 0.1356	<i>R</i> ₁ = 0.0455 <i>wR</i> ₂ = 0.1122
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0557 <i>wR</i> ₂ = 0.1331	<i>R</i> ₁ = 0.0711 <i>wR</i> ₂ = 0.1491	<i>R</i> ₁ = 0.0683 <i>wR</i> ₂ = 0.1246
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.45 und -0.31	0.69 und -0.32	0.30 und -0.23

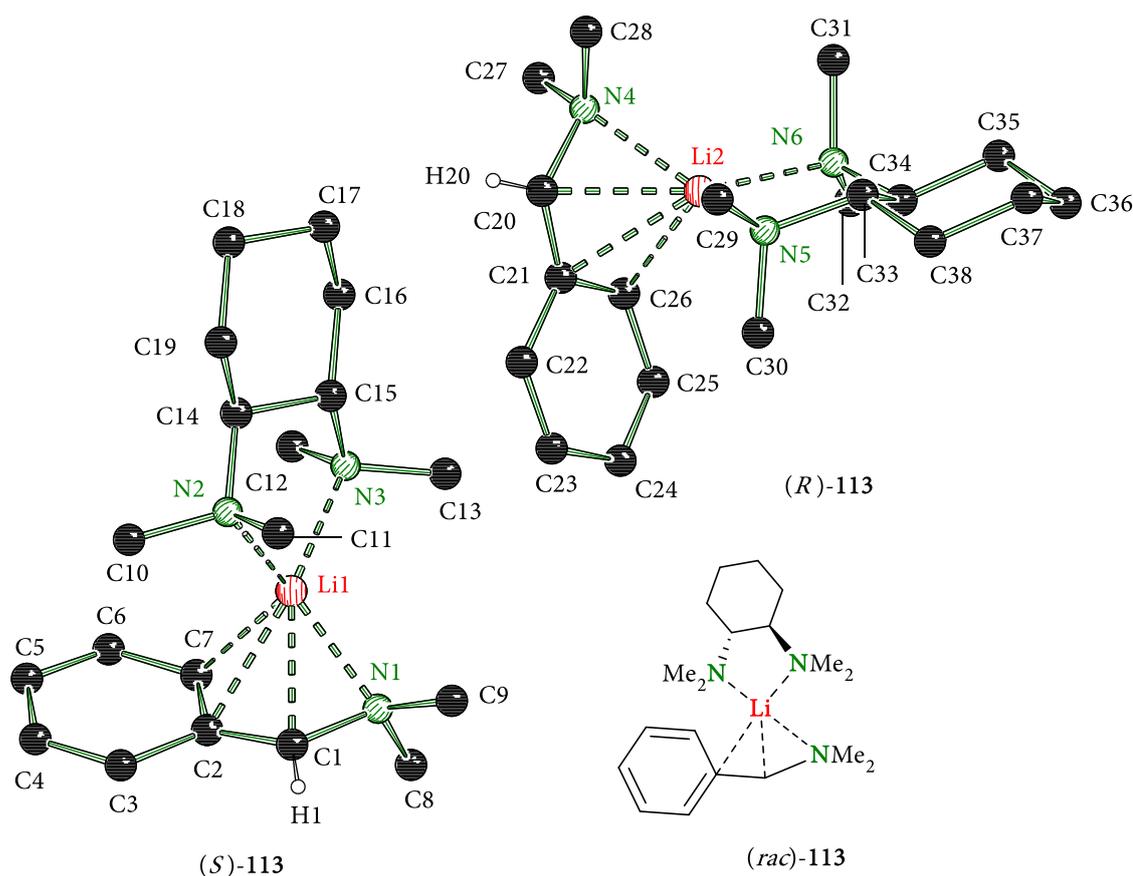


Abbildung 4.2.18: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung *(S)*-113 und *(R)*-113; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des *(S)*-Enantiomers: N1–Li1 2.0746(14), C1–Li1 2.2663(14), C2–Li1 2.3636(14), C7–Li1 2.3206(14), N2–Li1 2.0520(13), N3–Li1 2.0944(14), N1–C1 1.4516(9), C1–C2 1.3898(8), C2–C3 1.4424(9), C2–C7 1.4434(8), N2–Li1–N1 133.32(7), N2–Li1–C1 112.63(6), N2–Li1–C2 110.99(6), N2–Li1–C7 124.30(6), N1–Li1–N3 123.20(6), N3–Li1–C1– 160.08(7), N3–Li1–C2 144.92(6), N3–Li1–C7 109.11(6), C1–C2–C3 122.23(6), C1–C2–C7 123.61(6); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des *(R)*-Enantiomers: N4–Li2 2.1140(15), C20–Li2 2.2325(15), C21–Li2 2.3449(16), C26–Li2 2.3455(15), N5–Li2 2.0807(15), N6–Li2 2.0927(15), N4–C20 1.4505(10), C20–C21 1.3935(9), C21–C22 1.4401(9), C21–C26 1.4413(9), N4–Li2–N5 141.64(7), N4–Li2–C20 38.87(3), N4–Li2–C21 66.68(4), N4–Li2–C26 81.49(5), N4–Li2–N5 141.64(7), N5–Li2–C20 116.08(6), N5–Li2–C21 109.45(6), N5–Li2–C26 118.65(6), C1–C2–C3 121.51(6), C1–C2–C7 123.90(6).

Die Verbindung *(rac)*-113 kristallisierte aus einem Gemisch von Diethylether und ⁿHexan unter Verwendung von (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexandiamin ((*R,R*)-TMCDA, **48**) im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form rötlicher Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält genau zwei Moleküle der beiden diastereomeren Monomere *(R)*- sowie *(S)*- α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzylolithium • (*R,R*)-TMCDA (*(R)*-113 und *(S)*-113). Identisch zu der Verbindung *(rac)*-112, liegt auch hier ein η^3 -artige Wechselwirkung zwischen dem Lithium-Kation und der α -(Aminomethyl)benzyl-Spezies vor, wobei auch hier, die Koordinationssphäre des Lithium-Kations durch das (*R,R*)-TMCDA Ligandmolekül (**48**) und den Aminhenkel abgesättigt wird. Die Bindungslängen zwischen dem Lithium-Kation und den Stickstoffzentren liegen im literaturbekannten Bereich ähnlicher Verbindungen.^[130,131]

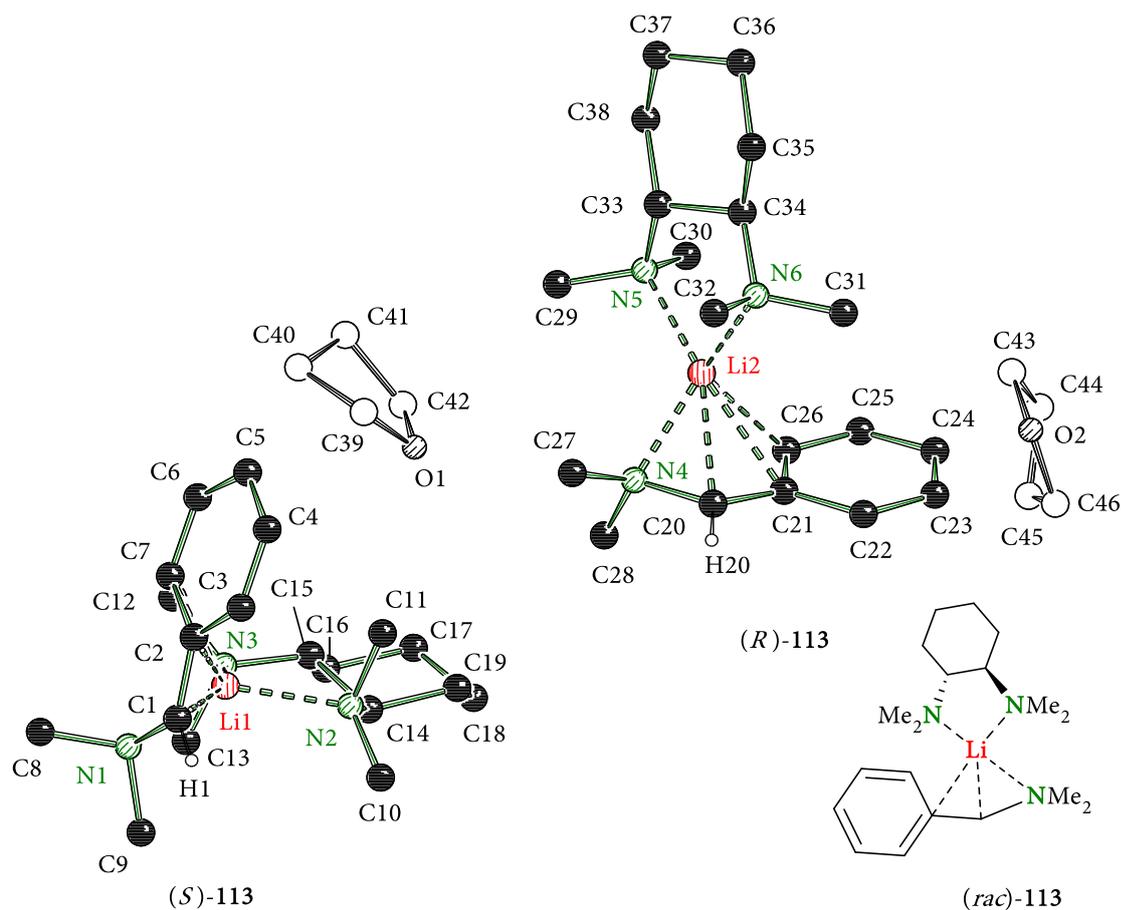


Abbildung 4.2.19: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung (S)-113 und (R)-113; aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffzentren aus der Darstellung entfernt; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des (S)-Enantiomers: N1–Li1 2.086(6), N2–Li1 2.096(6), N3–Li1 2.087(6), C1–Li1 2.225(6), C2–Li1 2.369(6), C7–Li1 2.372(6), C1–C2 1.393(4), C2–C3 1.433(4), C2–C7 1.444(4), N1–C1 1.446(4), N1–Li1–N2 119.5(3), N1–Li1–N3 136.0(3), N1–Li1–C1 39.04(14), N1–Li1–C2 66.81(18), N2–Li1–C2 147.8(3), N3–Li1–C2 112.2(2), N2–Li1–C7 112.3(2), N3–Li1–C7 123.9(3), C1–C2–C3 121.7(3), C1–C2–C7 124.0(3), C2–C1–N1 120.5(3); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des (R)-Enantiomers: N4–Li2 2.089(6), N5–Li2 2.109(6), N6–Li2 2.075(6), C20–Li2 2.247(6), C21–Li2 2.379(6), C26–Li2 2.381(6), C20–C21 1.387(4), C21–C22 1.447(4), C21–C26 1.442(4), N4–C20 1.453(4), N4–Li2–N5 117.4(3), N4–Li2–N6 139.1(3), N4–Li2–C20 38.94(14), N4–Li2–C21 66.37(18), N5–Li2–C21 152.8(3), N6–Li2–C21 108.7(2), N5–Li2–C26 117.6(3), N6–Li2–C26 119.1(3), C20–C21–C22 121.6(3), C20–C21–C26 124.1(3), C21–C20–N4 119.8(3).

Die Verbindung (rac)-113 • 2 THF kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form rötlicher Blöcke aus einem Gemisch von THF und n -Hexan unter Verwendung von (R,R)-TMCD (48). Teil der asymmetrischen Einheit sind die beiden zueinander diastereomeren Monomere (R)- und (S)-a-(N,N-Dimethylaminomethyl)benzyl lithium • (R,R)-TMCD ((R)-113 und (S)-113) sowie zwei THF-Lösungsmittelmoleküle, welche jeweils ungebunden vorliegen. Das Koordinationsmuster entspricht somit exakt dem in Verbindung (rac)-113 beobachteten, sodass der einzige Unterschied die beiden in Lösungsmittelkavitäten eingelagerten THF Moleküle darstellen.

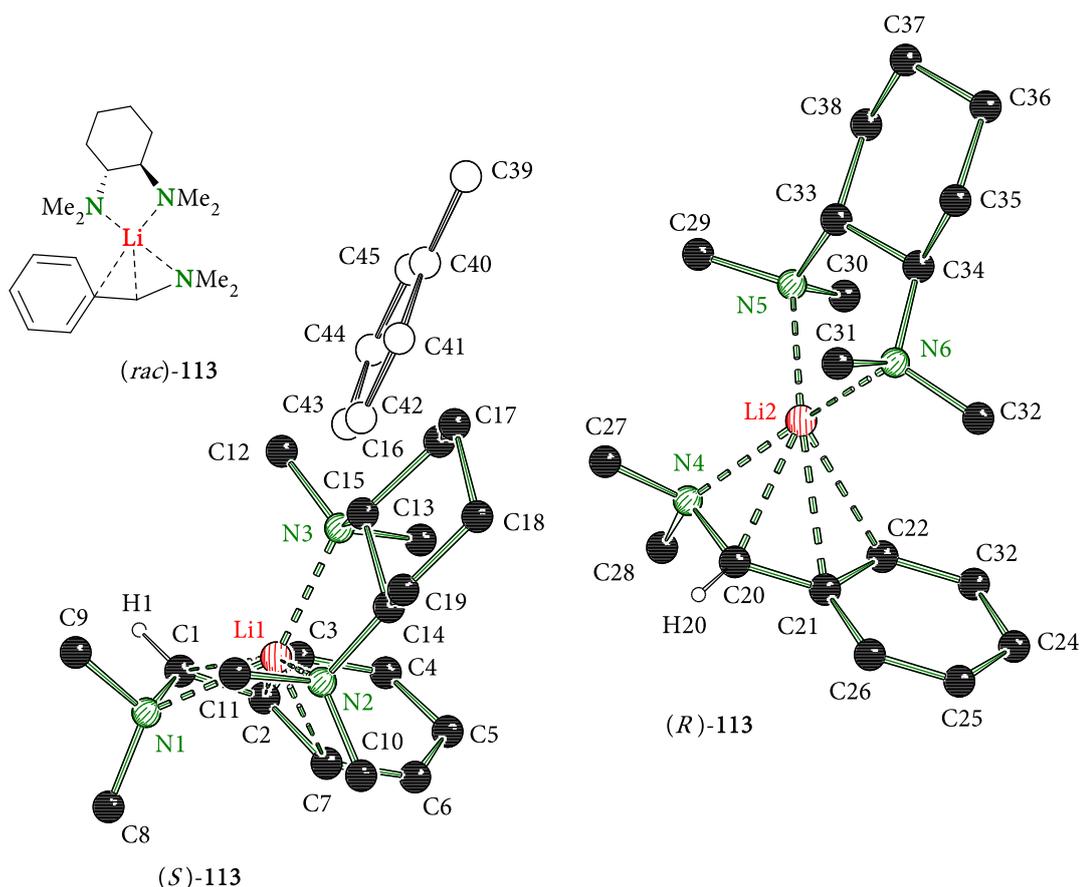


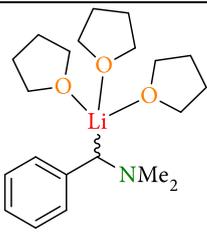
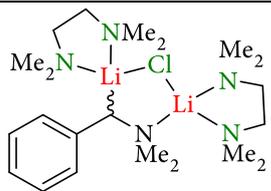
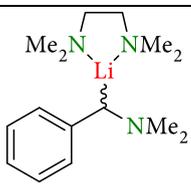
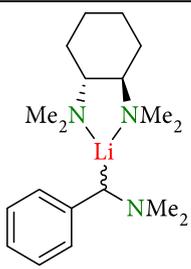
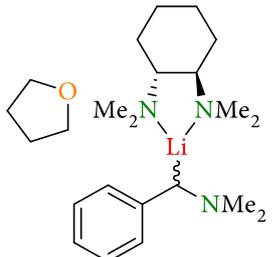
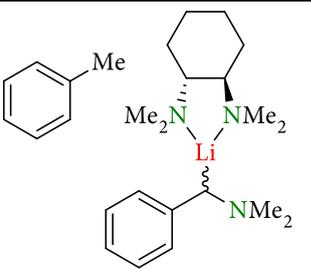
Abbildung 4.2.20: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung *(S)*-113 und *(R)*-113; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des *(S)*-Enantiomers: N1–C1 1.453(2), N1–Li1 2.111(3), C1–Li1 2.255(3), C2–Li1 2.365(4), C7–Li1 2.357(3), N2–Li1 2.112(3), N3–Li1 2.071(3), C1–C2 1.384(3), C2–C3 1.445(3), C2–C7 1.446(2), N1–Li1–N2 117.16(16), N3–Li1–N1 138.69(17), N2–Li1–C1 155.74(17), N3–Li1–C1: 115.06(15), N2–Li1–C2 152.48(16), N3–Li1–C2 109.91(15), N1–Li1–N2 117.16(16), C2–Li1–N3 109.90(14), C2–C1–N1 120.56(15), C1–C2–C3 121.00(16), C1–C2–C7 124.47(17); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des *(R)*-Enantiomers: N4–C20 1.452(3), N4–Li2 2.081(3), C20–Li2 2.261(4), C21–Li2 2.433(4), C22–Li2 2.444(4), N5–Li2 2.068(3), N6–Li2 2.113(4), C20–C21 1.386(2), C21–C22 1.441(2), C21–C26 1.449(3), N4–Li2–N5 156.10(19), N6–Li2–N4 110.33(15), N5–Li2–C20 122.26(16), N6–Li2–C20 148.73(17), N5–Li2–C21 105.05(14), N6–Li2–C21 160.64(18), N4–Li2–N5 156.10(19), C21–Li2–N5 105.04(16), C21–C20–N4 121.29(16), C20–C21–C22 124.68(16), C20–C21–C26 120.99(16).

Die Verbindung *(rac)*-113 • Toluol kristallisierte aus einem Gemisch von Toluol und Hexan unter Verwendung von *(R,R)*-TMCDA (**48**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form rötlicher Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält genau zwei Moleküle der zueinander diastereomeren Monomere *(R)*- sowie *(S)*- α -(*N,N*-Dimethyl-aminomethyl)benzyl lithium • *(R,R)*-TMCDA (*(R)*-113 und *(S)*-113) sowie ein in einer Lösungsmittelkavität eingeschlossenes Toluol-Molekül. Somit ist die hier beschriebene Molekülstruktur im Kristall bis auf das eingeschlossene Toluol-Molekül identisch zu den beiden vorherigen Strukturen.

Tabelle 4.2.2: Kristallographische Daten der Verbindungen (*rac*)-113, (*rac*)-113 • 2 THF und (*rac*)-113 • Toluol.

Verbindung	(<i>rac</i>)-113	(<i>rac</i>)-113 • 2 THF	(<i>rac</i>)-113 • Toluol
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₄ LiN	C ₂₃ H ₄₂ LiN ₃ O	C ₄₅ H ₇₆ Li ₂ N ₆
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	311.43	383.53	714.99
Temperatur [K]	100	100.0	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	14.061(3)	8.341(2)	8.5946(2)
<i>b</i> /Å	16.341(4)	15.217(4)	14.9552(3)
<i>c</i> /Å	17.063(3)	18.635(6)	17.5370(5)
<i>α</i> /°	90	90	90
<i>β</i> /°	90	94.110(14)	101.109(2)
<i>γ</i> /°	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3920.5(14)	2359.3(12)	2211.86(9)
Formeleinheit pro Zelle	8	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.055	1.080	1.074
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.061	0.496	0.465
F (000)	1376.0	848.0	788.0
Kristallgröße [mm ³]	1.678 × 1.639 × 0.998	1.505 × 0.649 × 0.282	0.368 × 0.234 × 0.158
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)	
Messbereich 2θ [°]	3.754 – 80.61	4.754 – 149.586	5.136 – 159.576
	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Index-Breite	-29 ≤ <i>k</i> ≤ 29	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-31 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	704534	43653	94055
Unabhängige Reflexe	24567 [<i>R</i> _{int} = 0.0395, <i>R</i> _{sigma} = 0.0123]	9430 [<i>R</i> _{int} = 0.0588, <i>R</i> _{sigma} = 0.0379]	9202 [<i>R</i> _{int} = 0.0372, <i>R</i> _{sigma} = 0.0161]
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	24567 / 0 / 435	9430 / 1 / 525	9202 / 1 / 499
Goodness-of-fit an F ²	1.039	1.039	1.039
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0330 <i>wR</i> ₂ = 0.0937	<i>R</i> ₁ = 0.0507 <i>wR</i> ₂ = 0.1385	<i>R</i> ₁ = 0.0350 <i>wR</i> ₂ = 0.0939
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0377 <i>wR</i> ₂ = 0.0972	<i>R</i> ₁ = 0.0562 <i>wR</i> ₂ = 0.1493	<i>R</i> ₁ = 0.0355 <i>wR</i> ₂ = 0.0945
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.39 und -0.18	0.42 und -0.21	0.28 und -0.13
Flack-Parameter	0.05(11)	0.02(19)	0.05(11)

Tabelle 4.2.3: Ausgewählte Bindungslängen sowie das Koordinationsmuster (KM) der Verbindungen (*rac*)-110, (*rac*)-111, (*rac*)-112, (*rac*)-113, (*rac*)-113 • 2 THF und (*rac*)-113 • Toluol.

	KM	Li-C _{Bn}	Li-C _{ipso}	Li-C _{ortho}	C _{Bn} -C _{ipso}
 (<i>rac</i>)-110	$\eta^{1/2}$	2.235(2) Å	2.694(2) Å	/	1.4182(14) Å
 (<i>rac</i>)-111	$\eta^{1/2}$	2.228(3) Å	2.663(3) Å	/	1.414(2) Å
 (<i>rac</i>)-112	η^3	2.247(2) Å	2.362(2) Å	2.352(2) Å	1.3896(15) Å
 (<i>rac</i>)-113	(S)	2.2663(14)	2.3636(14) Å	2.3206(14) Å	1.3898(8) Å
	(R)	2.2325(15) Å	2.3449(16) Å	2.3455(15) Å	1.3935(9)
 (<i>rac</i>)-113 • 2 THF	(S)	2.225(6) Å	2.369(6) Å	2.372(6) Å	1.393(4) Å
	(R)	2.247(6) Å	2.379(6) Å	2.381(6) Å	1.387(4) Å
 (<i>rac</i>)-113 • 2 Toluol	(S)	2.255(3) Å	2.365(4) Å	2.357(3) Å	1.384(3) Å
	(R)	2.261(4) Å	2.433(4) Å	2.444(4) Å	1.386(2) Å

Nachdem die jeweiligen verbindungsspezifischen Besonderheiten diskutiert wurden, soll im Anschluss eine genauere Analyse der allgemeinen Bindungssituation erfolgen. So liegen zunächst alle hier kristallisierten α -(Aminomethyl)benzylithium Verbindungen als sogenannte In-Rotamere vor, ^[127] wobei die beiden zuerst vorgestellten Strukturen (*rac*)-110 und (*rac*)-111 eine η^1 - bzw. eine η^2 -artige Koordination und die anderen vier Strukturen (*rac*)-112, (*rac*)-113, (*rac*)-113 • 2 THF und (*rac*)-113 • Toluol eine η^3 -Koordination aufweisen.

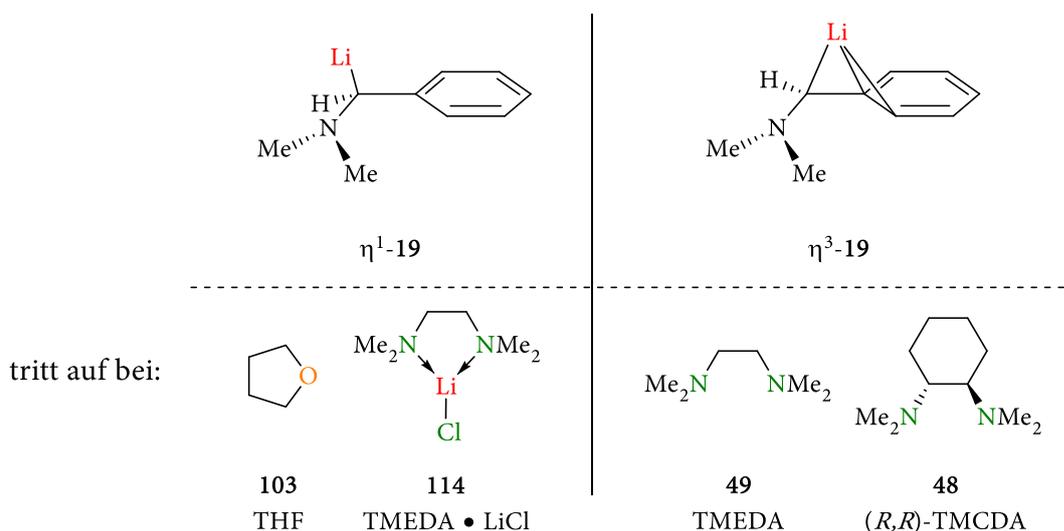


Abbildung 4.2.21: η^1 - und η^3 -Koordinationen des α -(Aminomethyl)benzylithiums (*rac*)-19 in Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden.

Als erster struktureller Unterschied, welcher aus den beiden unterschiedlichen Koordinationsmodi resultiert, ist das Nicht-Vorhandensein bzw. das Vorliegen einer Koordination des Stickstoffzentrums an das Lithium-Kation zu nennen. So ist eine Koordination nur im Fall einer η^3 -Koordination in den vier Verbindungen (*rac*)-112, (*rac*)-113, (*rac*)-113 • 2 THF und (*rac*)-113 • Toluol zu beobachten. Hingegen fehlt im Fall einer η^1 -Koordination diese fixierende Koordination bei den beiden Verbindungen (*rac*)-110 und (*rac*)-111 und führt zu einem aus der Aromaten-Ebene gedrehten Aminhenkel, wobei sich dies vor allem in einem deutlich größeren Diederwinkel \angle (N1–C1–C2–C7) manifestiert (s. Tabelle 4.2.4). Weiterhin sind durch die unterschiedlichen Koordinationsmodi des Lithium-Kations ($\eta^{1/2}$ vs. η^3) unterschiedlich lange Li–C-Kontakte beobachtbar. Als größter struktureller Unterschied ist zunächst das Vorliegen einer Wechselwirkung zwischen Lithium-Kation und dem *ortho*-ständigen Kohlenstoffzentrum bei einer η^3 -Koordination zu nennen. Darüber hinaus kommt es durch den Wechsel von η^1 -Koordination zu η^3 -Koordination zu einer deutlichen Verkürzung des Li–C_{ipso}-Kontaktes (ca. 30 pm), wohingegen der Li–C_{Bn}-Kontakt hierdurch nur geringfügig verlängert wird. Auffallend ist, dass in allen sechs Verbindungen der Li–C_{Bn}-Kontakt der kürzeste Li–C-Kontakt ist, was darauf hindeutet, dass sich die negative Ladung in allen hier untersuchten Verbindungen vermutlich auf dem benzyliischen Kohlenstoffzentrum konzentriert.

Bei Betrachtung der Winkelsummen des benzylichen Kohlenstoffzentrums der unterschiedlichen Verbindungen wird erkennbar, dass bei einer η^1 -Koordination das benzyliche Kohlenstoffzentrum pyramidal und damit eher sp^3 -hybridisiert vorliegt, während durch eine η^3 -Koordination das benzyliche Kohlenstoffzentrum planar und damit eher sp^2 -hybridisiert ist.

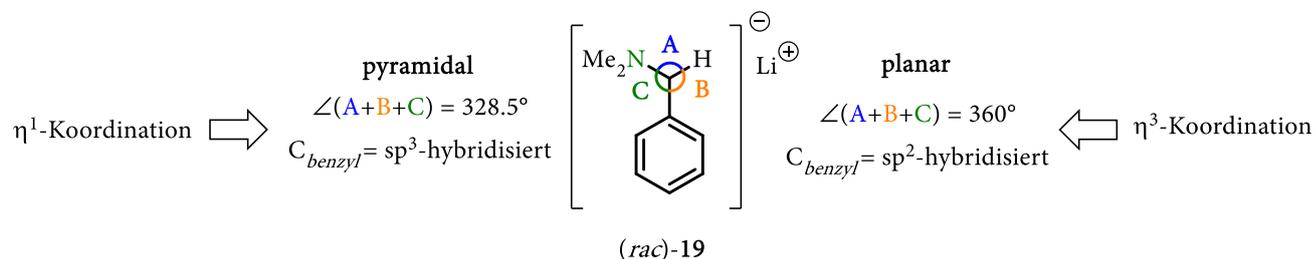


Abbildung 4.2.22: Winkelsummen der pyramidalen und der planaren Konfiguration auf Grund unterschiedlicher Hybridisierung des benzylichen Kohlenstoffzentrums.

Durch die höhere Anzahl an Kontakten mit dem Aromaten resultiert bei der η^3 -Koordination eine verstärkte Ladungsdelokalisation, was sich vor allem in einer kürzeren C_{ipso} - C_{Bn} -Bindung bemerkbar macht. Dieses Ladungsdelokalisation kann zusätzlich durch eine generelle Verkürzung der C-C-Bindungen im Aromaten nachgewiesen werden.

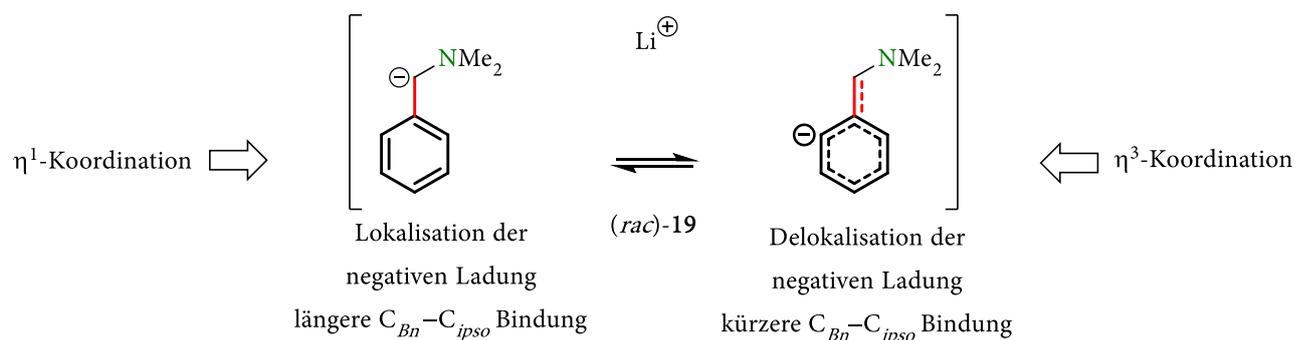
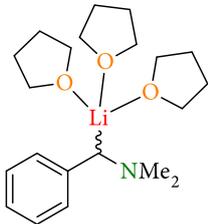
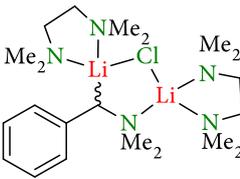
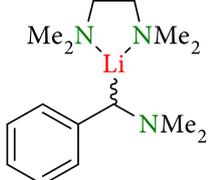
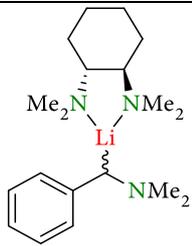
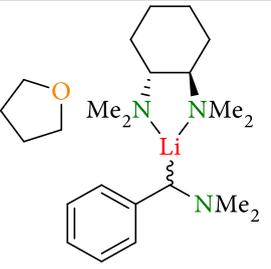
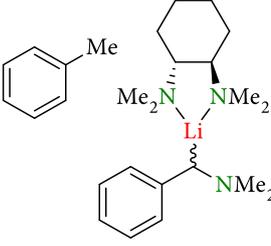


Abbildung 4.2.23: Effekte der Lokalisation (l.) oder Delokalisation (r.) der negativen Ladung.

4.2.1.4. Fazit – Einfluss des Liganden auf die Konformation

Insgesamt konnten also zum einen die von AHLBRECHT *et al.* gemachten Beobachtungen und aufgestellten Theorien ausgehend von Untersuchungen in Lösung durch die hier durchgeführten kristallographischen Untersuchungen bestätigt und erweitert werden. So kommt es in Abhängigkeit von der Stärke des eingesetzten Liganden und seiner Anzahl an zur Verfügung stehender Donorzentren entweder zu einer η^1 -Koordination oder η^3 -Koordination. Dabei führt die geringere Anzahl koordinierter Donor-Zentren im Fall der η^3 -Koordination nicht nur zu Ausbildung einer intramolekularen Koordination des Aminhenkels, sondern auch zu einer Ladungstabilisierung durch Delokalisierung der negativen Ladung in den Aromaten. Zukünftig sollen hierzu weitere Bindungsanalysen mittels der QTAIM- sowie der ELF-Methode durchgeführt werden, umso einen besseren Einblick in die elektronische Struktur in Abhängigkeit vom Koordinationsmuster zu erhalten.

Tabelle 4.2.4: Ausgewählte Bindungswinkel sowie Koordinationsmuster (KM) der Verbindungen (*rac*)-110, (*rac*)-111, (*rac*)-112, (*rac*)-113, (*rac*)-113 • 2 THF und (*rac*)-113 • Toluol; das benzyliche Proton der jeweiligen Struktur ist frei verfeinert.

	KM	$\angle(\text{C}_{ipso}\text{-C}_{Bn}\text{-N})$	$\angle(\text{C}_{ipso}\text{-C}_{Bn}\text{-H})$	$\angle(\text{N-C}_{Bn}\text{-H})$	Diederwinkel $\text{Ar}_{Ebene}\text{-NMe}_2$
	$\eta^{1/2}$	117.763(11)°	115.331(7)°	115.575(10)°	21.667(4)°
(<i>rac</i>)-110		Winkelsumme:		348.7°	
	$\eta^{1/2}$	119.01(3)	113.92(2)°	112.08(3)°	26.699(13)°
(<i>rac</i>)-111		Winkelsumme:		345.01°	
	η^3	120.176(11)°	122.168(17)°	117.16(2)°	0.65476(19)°
(<i>rac</i>)-112		Winkelsumme:		359.5°	
	η^3	(S) 119.564(9)° (R) 119.596(10)°	124.476(7) 122.902(6)°	115.353(11)° 116.904(11)°	1.9037(3)° 4.4792(8)°
(<i>rac</i>)-113		Winkelsumme:		359.4° 359.4°	
	η^3	(S) 120.451(18) (R) 119.812(17)	123.543(9) 122.222(9)	115.540(16) 116.553(19)	5.2267(16)° 3.6666(12)°
(<i>rac</i>)-113 • 2 THF		Winkelsumme:		359.5° 358.6°	
	η^3	(S) 120.5993(14) (R) 121.2882(15)	122.2692(14) 117.9322(17)	116.8330(16) 119.9090(17)	3.47393(10)° 4.41258(13)°
(<i>rac</i>)-113 • 2 Toluol		Winkelsumme:		359.7° 359.1°	

4.2.1.5. asymmetrische Synthese einer enantiomerenangereicherten Verbindung

Grundsätzlich lassen sich enantiomerenangereicherte Verbindungen ausgehend von lithiierten Verbindungen entweder durch eine Kristall induzierte dynamischen Racematspaltung (KidR) oder aber über eine Anreicherung eines der beiden Enantiomere in Lösung darstellen. Bei beiden Methoden wird durch die Verwendung eines asymmetrischen Additivs wie beispielsweise (*R,R*)-TMCDA (**48**) ein Diastereomerengemisch erzeugt, wobei im Fall der KidR durch eine selektive Kristallisation eines der beiden Diastereomere eine Anreicherung im Kristall erzeugt wird. Diese Anreicherung im Kristall wird anschließend genutzt, um das kristallisierte Diastereomer mit einem Elektrophil abzufangen. Hingegen kann im Fall der Anreicherung in Lösung das Hauptdiastereomer direkt abgefangen werden. Im Fall einer kinetischen Reaktionskontrolle reagiert eines der beiden Enantiomere beispielsweise auf Grund einer niedrigeren Reaktionsbarriere schneller, sodass eine Enantiomerelektivität auf energetisch unterschiedliche Übergangszustände zurückzuführen ist. Da beide Methoden allerdings sowohl durch kinetische als auch thermodynamische Effekte beeinflusst werden können, wobei diese sich zusätzlich gegenseitig beeinflussen können, gilt die gezielte asymmetrische Synthese als ein sehr anspruchsvolles Feld.

4.2.1.6. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Durch die zuvor durchgeführten Studien scheidet eine KidR als Möglichkeit aus, da eine selektive Kristallisation eines der beiden Diastereomere des α -(Aminomethyl)benzylolithiums in Verbindung mit (*R,R*)-TMCDA (**48**) in dem hier betrachteten Fall nicht gelingt. Allerdings fällt bei näherer Betrachtung auf, dass es zu Unterschieden in Bindungslängen und Bindungswinkeln zwischen den beiden Diastereomeren η^3 -(*R*)-113 und η^3 -(*S*)-113 kommt, welche auf mögliche energetische Unterschiede zwischen den beiden Diastereomeren hindeuten.

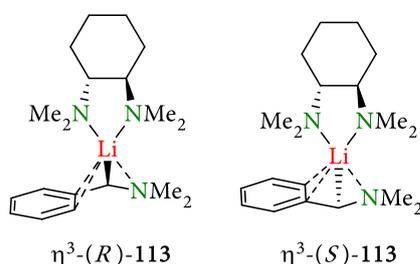


Abbildung 4.2.24: (*R*)- und (*S*)-Diastereomer des α -(Dimethylamino)benzylolithium (*R,R*)-TMCDA (**48**) Adduktes (*rac*)-113.

So ist zwar keine Anreicherung über eine KidR möglich, allerdings könnte es auf Grund energetischer Unterschiede zwischen den Diastereomeren (*R*)- und (*S*)-113 trotzdem zu einer Anreicherung in Lösung kommen. Aus diesem Grund wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um mögliche Energieunterschiede zwischen den beiden Diastereomeren aufzudecken. Hierzu wurden

sowohl die Energien der nicht optimierten Geometrien aus den unterschiedlichen Strukturen (*rac*)-113, (*rac*)-113 • 2 THF und (*rac*)-113 • Toluol als auch die Energien nach einer Geometrieoptimierung ausgehend von den oben genannten Strukturen berechnet.

Tabelle 4.2.5: Energetische Unterschiede des (*R*)-Diastereomers gegenüber dem (*S*)-Diastereomer der Verbindung 113; Gaussian 09 Rev. E^[94]; M06-2X/6-311+g(d,p)^[1,12], PCM-Lösungsmittelmodell mit THF als Solvent.^[112-114]

	ΔH [kJ·mol ⁻¹]	ΔG [kJ·mol ⁻¹]
Aus der Geometrie von (<i>rac</i>)-113	+26	+26
Aus der Geometrie von (<i>rac</i>)-113 • THF	-4	0
Aus der Geometrie von (<i>rac</i>)-113 • Toluol	-20	-22
Geometrieoptimierung von 113	3	3

Aus den in Tabelle 4.2.5 aufgeführten Energien wird ersichtlich, dass deutlich entgegengesetzte Energieunterschiede zwischen den beiden diastereomeren Molekülstrukturen im Kristall bestehen ((*R*)-113 vs. (*S*)-113). Nachdem allerdings eine Geometrieoptimierung der jeweiligen Molekülstruktur durchgeführt wurde, besteht zwischen den beiden Diastereomeren nahezu kein Unterschied mehr (Der Energieunterschied von 3 kJ·mol⁻¹ liegt im Fehlerbereich der verwendeten Methode)^[132]. Dieses Ergebnis zeigt, dass die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Molekülstrukturen im Kristall vermutlich größtenteils auf Packungseffekte zurückzuführen sind. Somit erscheint eine KIR zum Erhalt von enantiomerenangereicherten Verbindungen ausgehend von der lithiierten Spezies (*rac*)-19 zumindest unter der Verwendung von (*R,R*)-TMCD (48) als unwahrscheinlich. Allerdings besteht weiterhin die Möglichkeit, dass es auf Grund unterschiedlicher Reaktionsbarrieren resultierend aus energetischen Unterschieden zwischen den möglichen Übergangszuständen der Abfangreaktion zu einer Enantiomerenanreicherung kommt. Weiterhin ist denkbar, dass das eingesetzte Elektrophil nicht mit den η^3 -Isomeren reagiert, sondern mit den entsprechenden η^1 -Isomeren. Eine genaue quantenchemische Berechnung der Energieunterschiede gelingt allerdings auf Grund der nicht abgesättigten Koordinationssphäre eines solchen Isomers nicht.

Auf Grund dieser beiden Möglichkeiten wurden im Anschluss an die kristallographischen Untersuchungen Abfangreaktionen durch Verwendung des asymmetrischen Additivs (*R,R*)-TMCD (48) in Verbindung mit einem geeigneten Elektrophil durchgeführt. Da bereits eine etablierte Enantiomerenanalytik zu der Verbindung (*rac*)-11 aufbauend auf Vorarbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis^[81] sowie der eigenen Forschung^[93] existieren, wurde aus diesem Grund Trimethylchlorsilan als Elektrophil ausgewählt.

So kommt es durch die Zugabe von (*R*)- oder (*S*)-Mandelsäure zu einer Aufspaltung der ¹H- sowie ¹³C-Signale der Trimethylsilyl-Protonen bzw. der entsprechenden Kohlenstoff-Kerne im ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung (*rac*)-11. Weiterhin ist die absolute Konfiguration der entstehenden Enantiomere durch entsprechende Kristallstrukturen einer eigens-entwickelten Racematspaltung (s. Kapitel 4.1.4.2) bekannt.^[93]

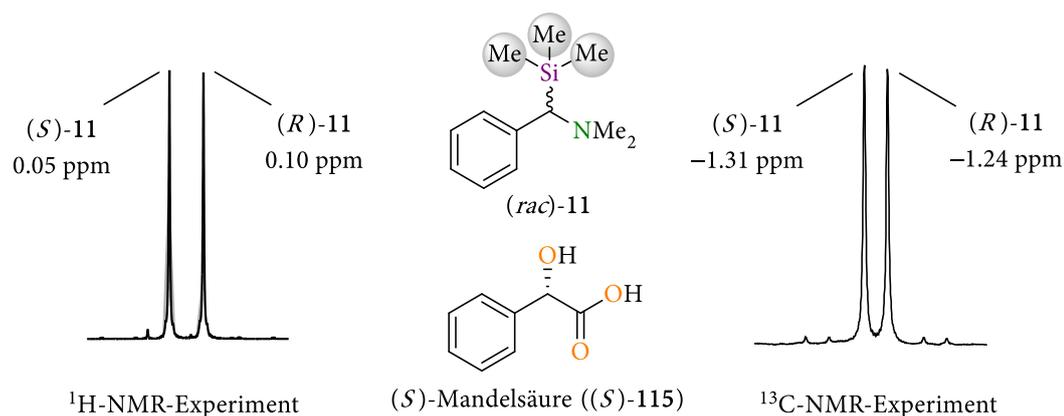


Abbildung 4.2.25: Aufspaltung der Signale der Trimethylsilylgruppen von (*rac*)-11 im ^1H - und ^{13}C -NMR-Experiment durch (*S*)-Mandelsäure ((*S*)-115); Lösungsmittel: CDCl_3 .^[93]

Auf dieser Grundlage wurden Abfangreaktionen mit Trimethylsilylchlorid in unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur durchgeführt, um so mögliche Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse aufzudecken (s. Abbildung 4.2.26).

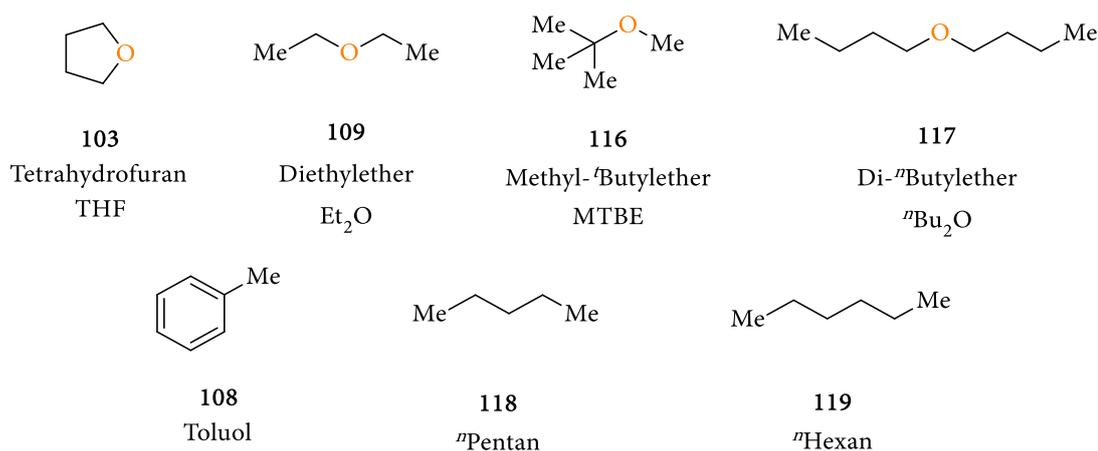


Abbildung 4.2.26: Eingesetzte Lösungsmittel bei der asymmetrischen Synthese von (*rac*)-11.

Hierzu wurde zunächst, äquivalent zum vorherigen Kapitel, ein Sn–Li-Austausch mit Hilfe von ⁿButyllithium bei entsprechender Temperatur in Abhängigkeit vom entsprechenden Lösungsmittel durchgeführt. So ergab ein Reaktionsmonitoring mittels GC/MS-EI-Analytik, dass ein vollständiger Umsatz in den stark apolaren Lösungsmitteln ⁿPentan und ⁿHexan deutlich längere Reaktionszeiten (48 h) auch bei höheren Temperaturen (Rt) benötigt.

Nach dem erfolgreich durchgeführten Sn–Li-Austausch wurde (*R,R*)-TMCDA (**48**) hinzugegeben, die Reaktionslösung auf die entsprechende Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$ oder Rt) gebracht und Trimethylsilylchlorid hinzugegeben.

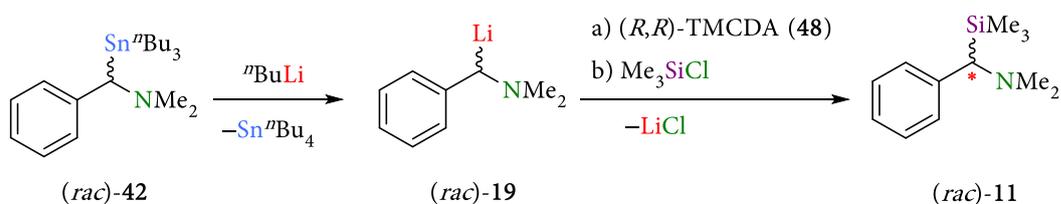


Abbildung 4.2.27: Durchgeführte asymmetrische Synthese des α -(Dimethylamino)benzylsilans (*rac*)-11.

Anschließend wurde das Rohprodukt durch einen Amin-Ether-Trennungsgang vom tetra-ⁿButylzinn getrennt. Eine weitere Trennung des Produktes (*rac*)-11 vom eingesetzten (*R,R*)-TMEDA (**48**) war nicht möglich, da sowohl auf Grund der hohen Si-C-Bindungsstabilität der Verbindung (*rac*)-11 keine säulen-chromatographische als auch auf Grund der sehr ähnlichen Siedepunkte keine destillative Aufreinigung durchgeführt werden konnte. Eine Ausbeute konnte somit nicht bestimmt werden. Nichtsdestotrotz war es möglich durch Zugabe von (*S*)-Mandelsäure ein genaues Enantiomerenverhältnis zu bestimmen.

Im Folgenden sollen die das Enantiomerenverhältnis beeinflussenden Faktoren, wie Temperatur und Lösungsmittel, diskutiert werden.

Dabei ist zunächst zu erwähnen, dass bei Verwendung von ⁿPentan oder ⁿHexan die Abfangreaktion nicht bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden konnte, da die lithiierte Spezies (*rac*)-19 in diesen Lösungsmitteln auf Grund ihrer geringen Polarität nur bei Raumtemperatur zum Teil löslich ist. Diese stark temperaturabhängige Löslichkeitsproblematik zeigte sich ebenfalls bei allen anderen Lösungsmitteln mit Ausnahme von THF. Als Folge wurden die Reaktionslösungen im Allgemeinen zunächst auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt, um dann nach Zugabe des Elektrophils diese langsam auftauen zu lassen. Durch eine Entfärbung der stark rot gefärbten Suspensionen konnten visuell die in Tabelle 4.2.6 aufgeführten, ungefähren Reaktionstemperaturen ermittelt werden.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass in allen verwendeten Lösungsmitteln, mit der Ausnahme von THF, ein Überschuss des (*R*)-Enantiomers (*R*)-11 nachgewiesen werden konnte, wobei im Allgemeinen eine Temperaturerhöhung von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur zu einer deutlichen Verschlechterung des Enantiomerenverhältnisses führte. Die besten Enantiomerenverhältnisse konnten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und unter Verwendung von di-ⁿButylether oder Toluol erhalten werden.

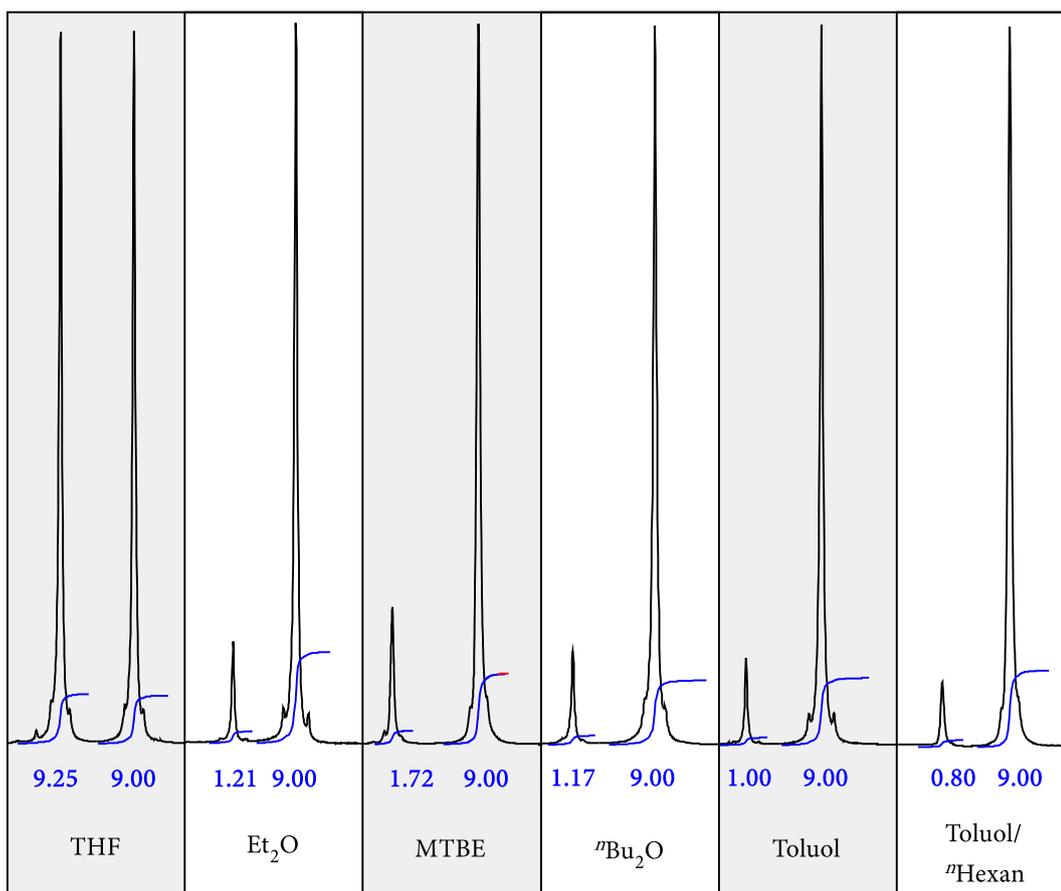


Abbildung 4.2.28: ¹H-NMR Signale und Integrale der SiMe₃-Protonen des (*R*)-Enantiomers (rechtes Signal) und des (*S*)-Enantiomers (linkes Signal); Aufspaltung hervorgerufen durch Zugabe von (*S*)-Mandelsäure; Lösungsmittel CDCl₃.

Da sich anscheinend eine starke Abhängigkeit der eingesetzten Lösungsmittel von ihrer jeweiligen Polarität zeigte, wurde zur besseren Einordnung ein von C. Reichardt entwickelter, normalisierter Polaritätsindikator verwendet.^[133]

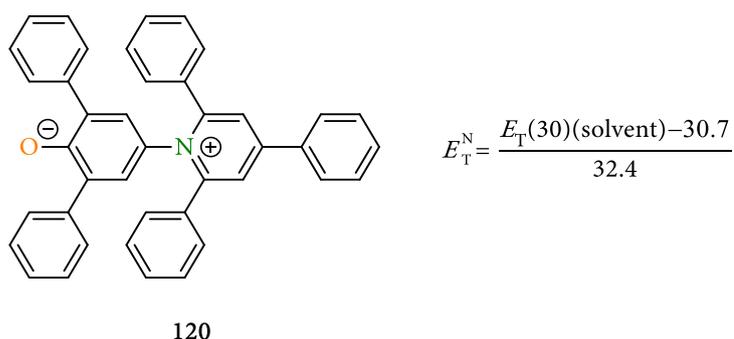


Abbildung 4.2.29: Das von Reichardt verwendete 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)-phenolat **120** zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität; Formel zur Normalisierung des $E_T(30)$ -Wertes.^[133,134]

Definiert ist der enthaltene Parameter $E_T(30)$ über die molare Absorptionsenergie in kcal·mol⁻¹ des von Reichardt eingesetzten Betains B30 (2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)-phenolat (**120**), gelöst in dem entsprechenden Lösungsmittel. Dieser kann somit relativ einfach über ein spektroskopisches UV/VIS-Experiment bestimmt werden. Der auf diese Weise erhaltene Parameter

kann durch die Verwendung von Tetramethylsilan $E_T^N = 0$ als stark apolares Referenz-Lösungsmittel und Wasser $E_T^N = 0$ als stark polares Referenz-Lösungsmittel in ein normalisierte sowie dimensionslose Skala umgewandelt werden.^[134]

Tabelle 4.2.6: Ergebnisse der Abfangreaktionen der α -(Dimethylamino)benzylolithium-Spezies mit (*R,R*)-TMCDA (**48**) und Trimethylsilylchlorid; a) Normalisierte E_T^N -Werte, abgeleitet aus der Übergangsenergie bei 25 °C der UV/VIS-Absorption von **120** $E_T(30)^{[133]}$; b) Enantiomerenverhältnisse bestimmt anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Signalintegrale der SiMe_3 -Protonen e.r. = (*R*)-**11**/*(S)*-**11**.

Lösungsmittelpolaritäts Parameter E_T^N a)	Lösungsmittel	Temperatur		Enantiomerenverhältnis e.r. b)
		Spaltung	Abfangen	
1.0 Äquiv. $^n\text{BuLi}$, 1.0 Äquiv. (<i>R,R</i>)-TMCDA (48)				
0.207	THF	-20 °C	-80 °C	1.0:1
0.124	MTBE	-20 °C	-70 °C	5.1:1
0.117	Et ₂ O	-20 °C	-60 °C	7.5:1
0.099	Toluol	-20 °C	-70 °C	9.3:1
0.071	$^n\text{Bu}_2\text{O}$	-20 °C	-50 °C	7.7:1
/	Toluol : Hexan 1:1	-20 °C	-60 °C	11.4:1
0.207	THF	-20 °C	Rt	1.0:1
0.117	Et ₂ O	-20 °C	Rt	3.5:1
0.124	MTBE	-20 °C	Rt	2.6:1
0.099	Toluol	-20 °C	Rt	2.0:1
0.071	$^n\text{Bu}_2\text{O}$	-20 °C	Rt	2.5:1
0.009	Pentan	Rt	Rt	4.0:1
0.009	Hexan	Rt	Rt	3.6:1

Nach den in Tabelle 4.2.6 aufgeführten Werten weist THF die höchste Polarität aller hier eingesetzten Lösungsmittel auf, wodurch es anscheinend auf Grund seines stark donierenden Charakters zum Teil den (*R,R*)-TMCDA-Liganden vom Lithium-Kation ablöst und dadurch eine asymmetrische Induktion komplett verhindert. Die Verwendung von MTBE führt zu einer ersten Verbesserung des Enantiomerenverhältnisses (1.0 vs. 5.1). Der Einsatz von weniger polarem Diethylether führt zwar zu einer Verringerung der Löslichkeit der lithiierten Spezies (*rac*)-**19** (höhere Abfangtemperatur als THF und MTBE), verbessert allerdings durch seine schlechteren Donoreigenschaften die asymmetrische Induktion deutlich (1.0 vs. 7.5). Wird die Polarität durch Verlängerung der Alkylketten des Ethermoleküls weiter herabgesetzt, wie es für di- n Butylether der Fall ist, so führt dies augenmerklich zwar zu einer weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur (-60 °C vs. -50 °C), aber nicht zu einer Verschlechterung des resultierenden Enantiomerenverhältnisses. In der Reihe der hier eingesetzten Lösungsmittel nimmt Toluol auf Grund seiner stark ausgeprägten π -Donor-Eigenschaften eine Sonderrolle ein. Wie bereits in den kristallographischen Untersuchungen deutlich geworden ist, wandert im α -(Aminomethyl)benzylolithium ein Teil der negativen Ladung in den Aromaten, sodass es zu starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen monomeren Einheiten der α -(Aminomethyl)benzylolithium • (*R,R*)-TMCDA-Spezies kommt. Die Toluol-Lösungsmittel-moleküle können diese starken Ladungswechselwirkungen zwischen den einzelnen

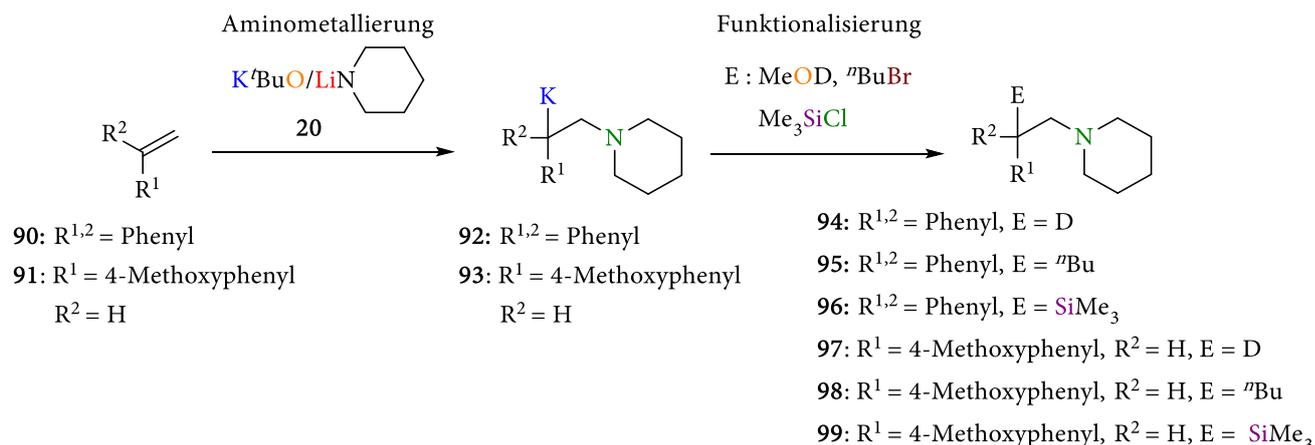
monomeren Einheiten vermutlich deutlich besser aufbrechen und damit die Löslichkeit erhöhen, was letztlich in einer niedrigen Reaktionstemperatur resultiert ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Gleichzeitig steht Toluol auf Grund seiner sehr schlechten σ -Donor-Eigenschaften nicht in Konkurrenz zum (*R,R*)-TMCDA (**48**), wodurch möglicherweise eine stärkere asymmetrische Induktion resultiert, die sich direkt in den besten e.r.-Werten aller eingesetzten Lösungsmittel widerspiegelt. Wird durch Zugabe von ⁿHexan die Polarität der Lösung weiter herabgesetzt, so kann das Enantiomerenverhältnis noch einmal verbessert werden. Allerdings erklären die Lösungsmittelpolaritäten nicht endgültig die vorgefundenen Enantiomerenverhältnisse, da sowohl im Kristall beide Diastereomere nebeneinander vorliegen als auch durch quantenchemische Rechnungen gezeigt wurde, dass sich die η^3 -Diastereomere in Lösung nicht unterscheiden. So sind die sehr guten Enantiomerenverhältnisse nur durch energetisch stark unterschiedliche Übergangszustände zu erklären oder aber durch das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen η^3 -Isomeren η^1 -Isomeren, wobei eine Abfangreaktion über energetisch unterschiedliche η^1 -Isomere zu einer höheren Enantiomerenanreicherung führt. Hierfür spricht zum Teil die Beobachtung von AHLBRECHT *et al.* der bei tiefen Temperaturen eine Bevorzugung der η^1 -Isomerie beobachtete. Für eine letztendliche definitive Aussage bedarf es allerdings tiefergehender NMR- sowie quantenchemischer Studien, welche allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt wurden.

4.2.1.7. Fazit – Synthese der enantiomerenangereicherten Verbindung (*R*)-11

Somit konnte neben den vorherigen kristallographischen Untersuchungen die Grundlage für eine neue Syntheseroute zur Darstellung sowohl des enantiomerenangereicherten α -(Dimethylamino)benzylsilans (*R*)-11 etabliert werden. Weiterhin erscheint es sinnvoll weitere Versuche mit anderen Elektrophilen durchzuführen, um zum einen die hier gefundenen Lösungsmittelleffekte zu bestätigen und zum anderen durch Einführung einer anderen funktionellen Gruppe die Aufreinigung der synthetisierten Produkte zu ermöglichen sowie darüber hinaus das allgemeine Produktspektrum zu erweitern.

4.2.2. Aminometallierung von Styrolderivaten mit einem gemischten K/Li-Amid

Die von U. KROESEN in ihrer Arbeit untersuchte Reaktion der Aminometallierung der beiden Styrolderivate 1,1-Diphenylethen (90) und 4-Methoxystyren (91) mit einem Schlosser-Basen-ähnlichen Lithium/Kalium/Amid/Alkoxid-Reagenz wurde im Rahmen dieser Arbeit weitergehend untersucht, um so eine bisher erfolglose Funktionalisierung der metallierten Spezies 92 und 93 mit verschiedenen Elektrophilen (Methanol-*d*₄, *n*-Butylbromid, Trimethylsilylchlorid) zu ermöglichen.



Schema 4.2.2: Aminometallierung von 90 und 91 und anschließende Funktionalisierung von 92 und 93.

4.2.2.1. Bisherige Vorarbeiten durch U. KROESEN

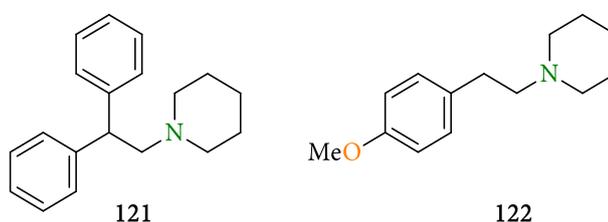
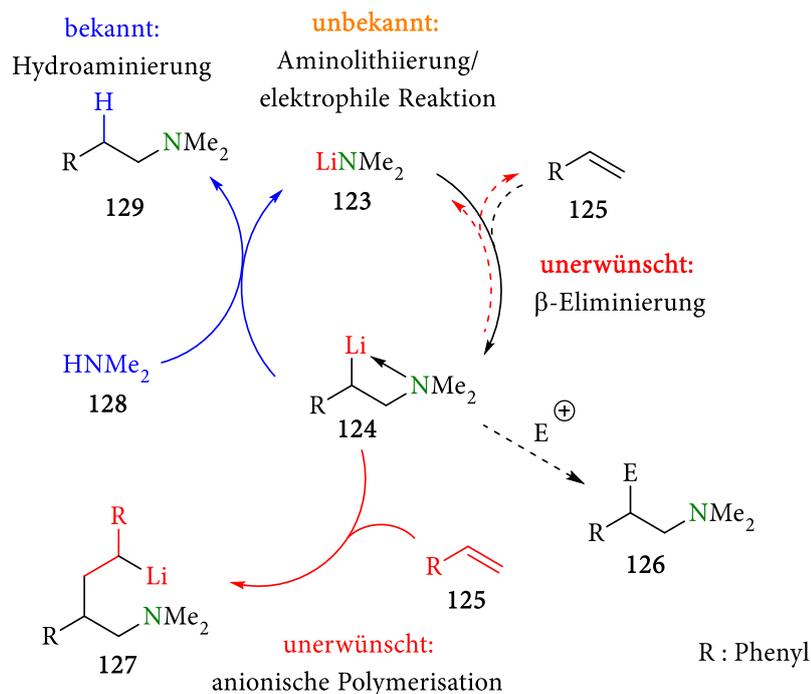


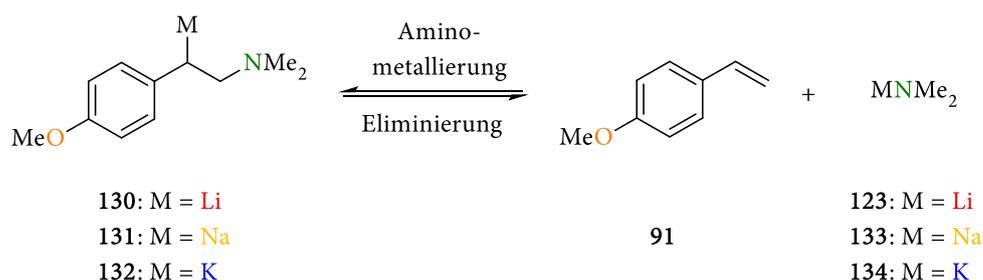
Abbildung 4.2.30: Die von U. KROESEN synthetisierten Produkte 121 und 122 der Aminometallierung mit 20.

Aus den Vorarbeiten durch U. KROESEN, bestehend aus der Synthese der unfunktionalisierten Phenylethylamine 121 und 122, ersten Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie DFT-Berechnungen der entsprechenden Reaktionspfade,^[135] konnten bereits die Vorteile einer bimetalischen Aminometallierungsstrategie gegenüber der Verwendung von Lithiumamiden verdeutlicht werden.^[136] So ergeben sich bei der Verwendung der polaren Lithiumamide auf Grund ihrer hohen Reaktivität gewisse Einschränkungen, die hauptsächlich zu ungewollten Polymerisationen der eingesetzten Substrate führen.^[137] Ein Erklärungsversuch hierfür ist in Schema 4.2.3 dargestellt. So führt vermutlich die Kombination aus reversibler β -Eliminierung des Additionsprodukts 123 (höhere Stabilität von 125 im Vergleich zu 124) und der Carbolithiierung des Alken-Ausgangssubstrats durch 124 (höhere Nukleophilie von LiCR₃ gegenüber LiNR₂) zu den beobachtbaren Polymerisationsreaktionen.^[138]



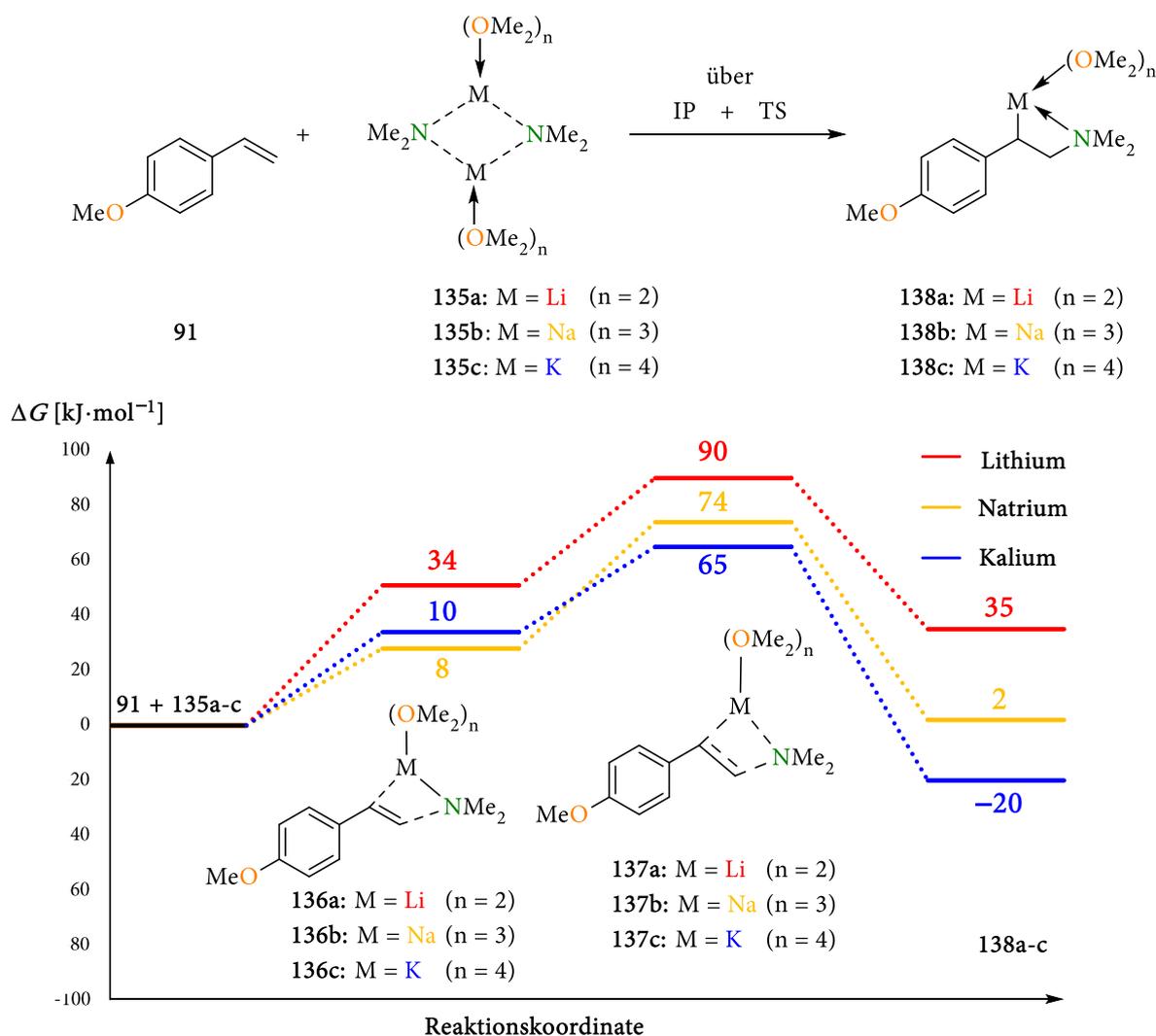
Schema 4.2.3: Schematischer Ablauf und Nebenreaktionen der katalytischen Aminolithierung gezeigt am Beispiel der Addition von Lithium-Dimethylamid (123) an Styren (125).

U. KROESEN konnte mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen zunächst belegen, dass durch den Wechsel des Metalls von Lithium zu Kalium nicht nur die β -Eliminierung unterdrückt werden kann, sondern gleichzeitig die Aminometallierung begünstigt wird. So zeigen die in Schema 4.2.5 dargestellten Ergebnisse, dass das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Eliminierungs- und Aminometallierungsreaktion erst durch den Einsatz des schwersten der drei Alkalimetalle (Li, Na, K) auf der Seite des Aminometallierungsproduktes 132 liegt (s. Schema 4.2.4 linke Seite).



Schema 4.2.4: Untersuchtes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Eliminierungs- und Aminometallierungsreaktion.

Der Grund hierfür liegt in der deutlichen besseren Ladungsstabilisierung durch das Kalium-Kation, als es für die leichteren Alkalimetall-Homologe der Fall ist. So ruft Kalium eine Ladungsdelokalisierung in den Aromaten hervor, welche zu einer deutlichen besseren Stabilisierung der negativen Ladung im aminometallierten Produkt 132 führt und damit zu einer generellen Energieminimierung.



Schema 4.2.5: Quantenchemische Berechnung der Aminometallierung von 4-Methoxystyrol (91) mit verschiedenen Alkalimetallamiden unter Verwendung von Dimethylether als Lösungsmittel; *Gaussian 09 Rev. E^[94]*; M06-2X/6-31+G(d)^[1,12]; T = 298.15 K, p = 1 atm.^[12,1,135]

Gleichzeitig wird der Vorteil von Kalium in Bezug auf die Kinetik der Aminometallierung aufgedeckt. So führt der Wechsel des Metalls (Li → K) nicht nur zu einer Absenkung der Additionsbarriere des Amids an die Doppelbindung des 4-Methoxystyrols (91) (65 kJ·mol⁻¹ vs. 90 kJ·mol⁻¹), sondern gleichzeitig auch zu einer Erhöhung der Eliminierungsbarriere (55 kJ·mol⁻¹ vs. 85 kJ·mol⁻¹). Somit ist der Wechsel des Metalls sowohl aus kinetischer als auch aus thermodynamischer Sicht energetisch sinnvoll für einen erfolgreichen Verlauf der Aminometallierung.

Zusätzlich zu den durchgeführten quantenchemischen Berechnungen konnte U. KROESEN erste Einblicke in verschiedene reaktive Intermediate des in Schema 4.2.3 dargestellten Gleichgewichts gewinnen. So konnte sie zunächst das Addition- bzw. Eliminierungsprodukt Lithiumdimethylamid 140 der Aminometallierungsreaktion von 90 bzw. der Eliminierungsreaktion von 139 isolieren und somit charakterisieren.

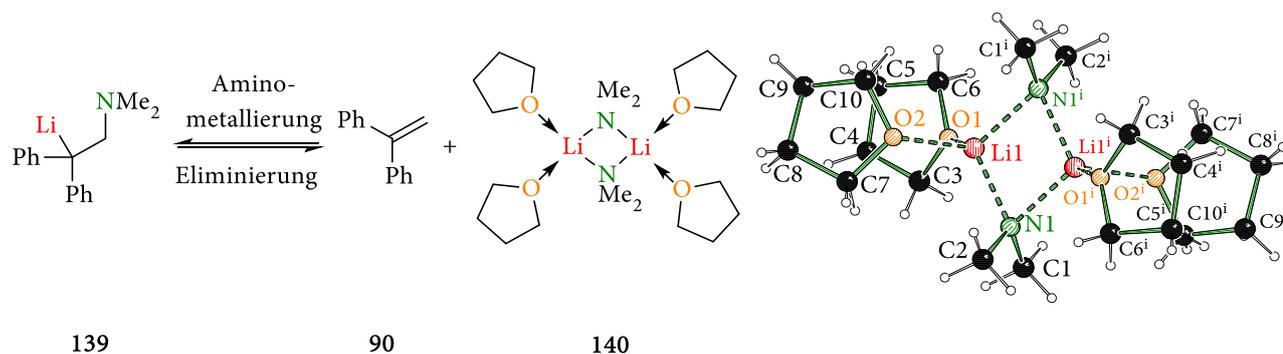


Abbildung 4.2.31: Das von U. KROESEN isolierte und charakterisierte Eliminierungs- bzw. Additionsprodukt **140** der Aminometallierungsreaktion von **90** bzw. der Eliminierungsreaktion von **139**.^[135]

Darüber hinaus gelang es ihr das reaktive Intermediat **142** der Deprotonierungsreaktion von 1,1-Diphenylethylamin **141** zu kristallisieren, welches durch leichtes Erwärmen auf dem Objektträger zwei THF-Moleküle verliert und als Polymer rekristallisiert werden kann.

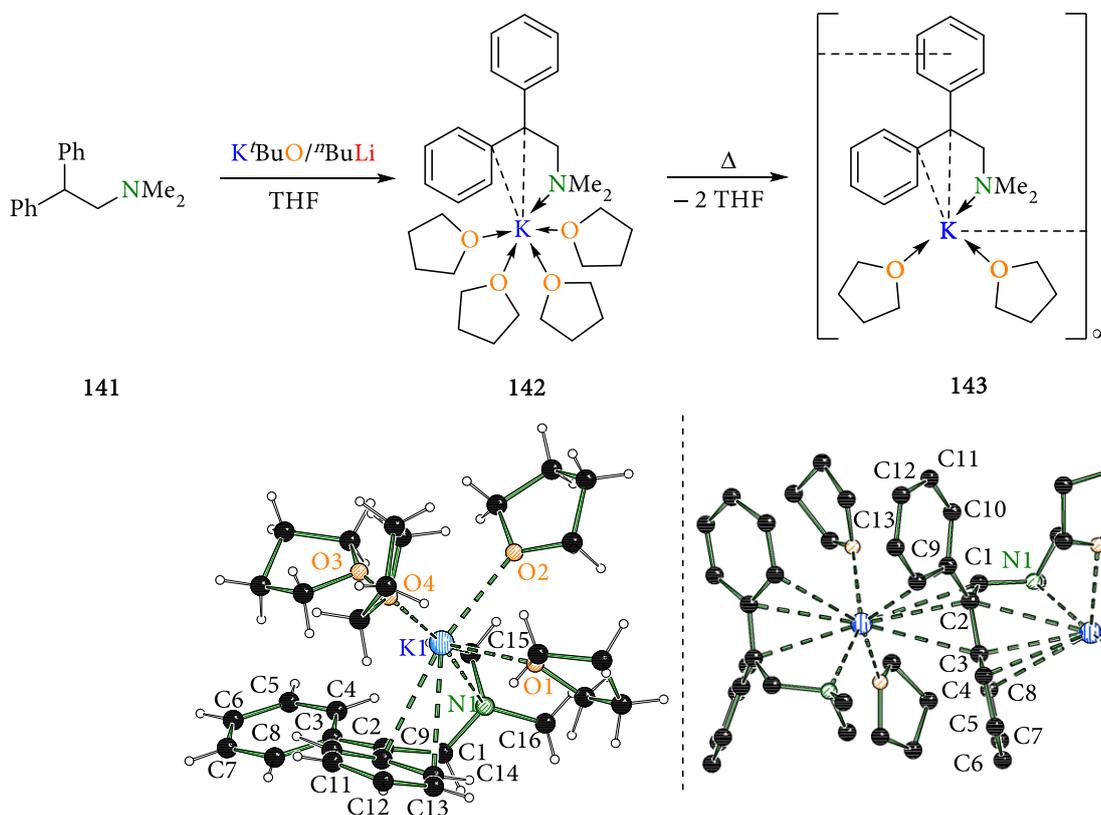


Abbildung 4.2.32: Das von U. KROESEN isolierte und charakterisierte Deprotonierungsprodukt **142**; durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Objektträger verliert das Aggregat **143** zwei THF-Moleküle und polymerisiert zu der Verbindung **143**.^[135]

Weiterhin gelang es ihr Kristalle der metallierten Spezies **144** der untersuchten Aminometallierung von 1,1-Diphenylethen (**90**) zu erhalten. Während jedoch die Kristalle des Eliminierungsproduktes **140** sowie des Deprotonierungsproduktes **142** und die hieraus gewonnenen Daten für eine Diskussion der Bindungslängen ausreichen, war der aufgenommene Datensatz der Kristalle des Aminometallierungsproduktes **144** nicht ausreichend für eine Diskussion dieser.

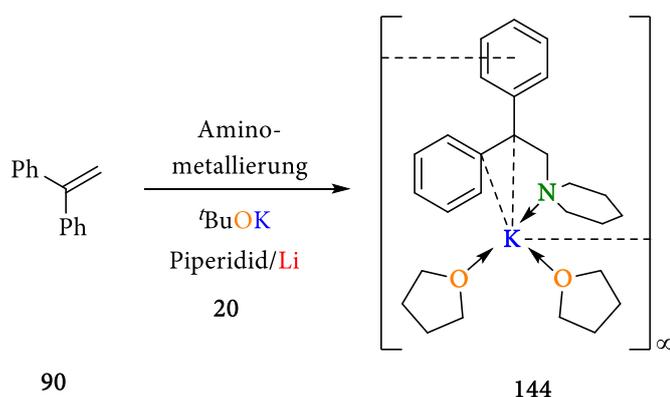


Abbildung 4.2.33: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung **144**. Die Wasserstoffzentren sowie die Fehlorderungen in den THF-Molekülen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[135]

Gleiches gilt für das von U. KROESEN erstmalig kristallisierte und in Abbildung 4.2.34 gezeigte gemischte Aggregat **146**, welches ein Abbauprodukt des eingesetzten Aminometallierungsreagenzes bestehend aus Kalium/Lithium/Piperidid/^tButanolat (**20**) darstellt. Außerdem wurde von U. KROESEN keines der reaktiven Intermediate durch inerte NMR-Spektroskopie weitergehend charakterisiert, sodass dies ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit erfolgen sollte.

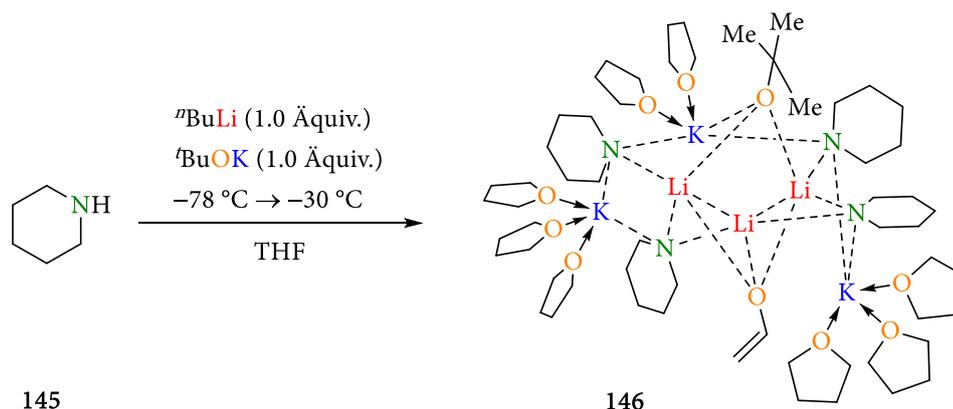


Abbildung 4.2.34: Molekülstruktur im Kristall von **146**, die Wasserstoffzentren sowie die Fehlorderungen in den THF-Molekülen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[135]

4.2.2.2. Eigene Arbeiten zur Aminometallierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst verschiedene Kristallisationsansätze durchgeführt, um die von U. KROESEN nur in minderwertiger Güte kristallisierten Verbindungen der Aminometallierung **144** sowie des Abbauproduktes des Aminometallierungsreagenzes **146** in besserer Qualität zu kristallisieren. Durch die Optimierung verschiedener Kristallisationsparameter wie Temperatur und Lösungsmittelpolarität konnten letztendlich Kristallisationsbedingungen gefunden werden, welche die Güte der Kristalle so weit verbesserten, dass zum einen die richtigen Raumgruppen bestimmt und zum anderen die *R*-Werte im Vergleich zu den Messungen von U. KROESEN von 22.85 auf 4.36 (**144**) bzw. von 16.29 auf 5.35 (**146**) verbessert werden konnten. Als Folge

dieser Kristallisationsoptimierung wurde eine Diskussion der Bindungslängen und damit eine vollständige Charakterisierung der in Abbildung 4.2.35 und Abbildung 4.2.36 gezeigten Molekülstrukturen im Kristall ermöglicht und somit diese publizierbar.

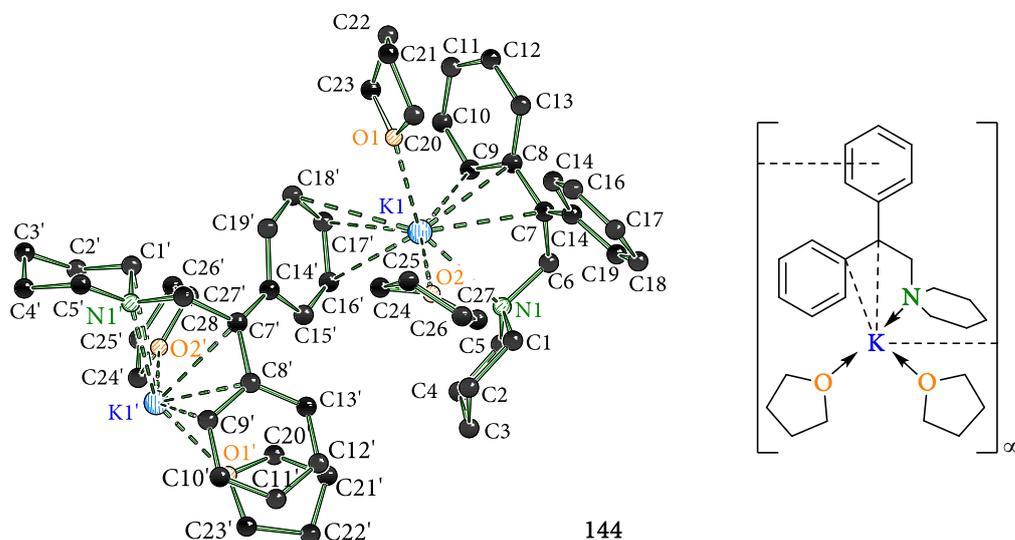
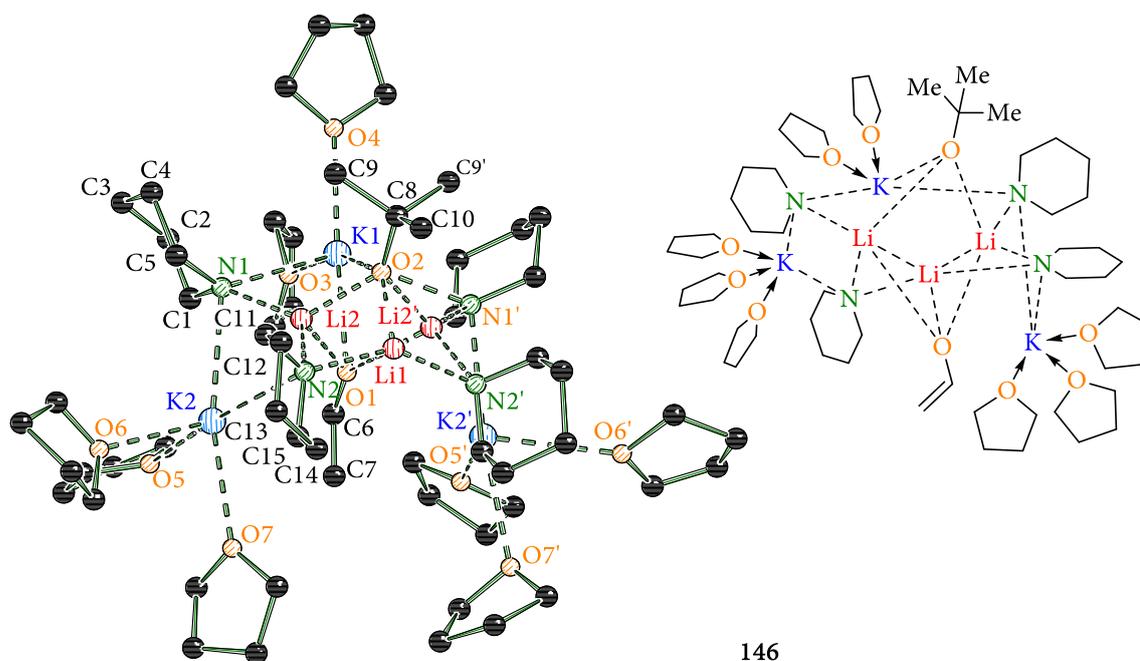


Abbildung 4.2.35: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung **144**. Die Wasserstoffzentren sowie die Fehlordnungen in den THF-Molekülen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; Symmetrieeoperationen: $i = -1 - x, -y, -z$; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.746(18), K1–O2 2.716(12), K1–N1 3.0239(10), K1–C7 3.1639(11), K1–C8 3.1255(11), K1–C19' 3.3996(13), K–C18' 3.2041(13), K–C17' 3.1786(15), K–C16' 3.3000(18), N1–C6 1.4968(15), C6–C7 1.4992(16), C7–C14 1.4360(15), C7–C8 1.4440(14), C14–C15 1.4263(18), C14–C19 1.4289(16), C15–C16 1.3844(18), C16–C17 1.389(2), C17–C18 1.390(2), C18–C19 1.3839(19), C6–C7–C14 120.27(9), C8–C7–C14 123.34(10), C6–C7–C8 116.38(9), C2–C1–C14–C19 –22.16(15), C6–C7–C14–C19 –19.81(12), C8–C7–C14–C15 –24.79(13), C7–C14–C15–C16 –170.52(12), C18–C19–C14–C1 176.98(11).

Das reaktive Intermediat der Aminometallierungsreaktion von 1,1-Diphenylethen (**90**) kristallisierte nach drei Tagen bei -80 °C aus einem 1:1-Gemisch von *n*-Pentan und THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form orangefarbener Blöcke aus. Die asymmetrische Einheit enthält das reaktive Intermediate bestehend aus Kalium-Kation, dem metallierten Diphenylethylamin sowie zwei THF-Molekülen. Die hier beobachteten K–C-Abstände sowie der C_{ipso} – C_{Bn} -Abstand sind nahezu äquivalent zu denen des deprotonierten, polymeren Diphenylethylamins **143** und spiegeln somit eine ähnliche Bindungssituation wider. Die vorgefundenen K–O-Abstände entsprechen ebenfalls denen der Verbindung **143**, lediglich der K1–N1-Abstand ist vermutlich auf Grund des höheren sterischen Anspruchs des cyclischenamins um ca. 13 pm länger.



146

Abbildung 4.2.36: Molekülstruktur im Kristall und Nummerierungsschema der Verbindung **146**. Die Wasserstoffzentren sowie die Fehlorderungen in den THF-Molekülen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; Symmetrieoperationen: $i = x, 2-y, z$; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.7447(17), K1–O2 2.8366(16), K1–O3 2.830(2), K1–O4 2.7564(19), K1–N1 2.9708(15), K1–Li2 2.921(3), K2–O1 3.2081(8), K2–O5 2.7756(14), K2–O6A 2.570(3), K2–O6B 2.995(3), K2–O6B 2.995(3), K2–O7A 2.811(3), K2–O7B 2.892(3), K2–N1 2.8816(16), K2–N2 3.0785(16), K2–Li2 2.909(3), K2–C6 3.1328(10), K2–C7 3.2400(13), O1–C6 1.286(3), O1–Li1 2.868(5), O1–Li2 2.040(3), O2–C8 1.396(3), O2–Li1 1.955(4), O2–Li2 1.945(3), N1–Li2 1.986(3), N2–Li1 1.986(3), N2–Li2 2.108(3), C6–C7 1.333(4), Li1–Li2 2.366(4), K1–N1–K2 113.94(5), N1–K1–O1 68.17(3), K1–O1–K2 110.71(3), O1–K2–N1 63.35(4), O2–K1–O4 110.31(6), O1–K1–O3 103.42(6), K2–O2–K2 135.49(6), K2–Li2–K1 114.64(9), Li2–K1–N1 39.39(6), N1–K2–Li2 40.12(7), Li2–N2–Li1 70.39(15), N2–Li1–O2 103.42(13), Li1–O2–Li2 74.72(13), O2–Li2–N2 99.75(14), Li2–O2–Li2 94.32(18), O2–Li2–O1 88.06(12), Li2–O1–Li2 88.72(17), Li2–N2–K2 65.13(9), N2–K2–N1 74.91(4), K2–N1–Li2 70.68(10), N1–Li2–N2 74.91(4), O2–Li1–O1 67.04(13), Li1–O1–K1 102.41(10), O1–K1–O2 59.45(5), O1–K1–O2 59.45(5), K1–O2–Li1 131.11(15), K1–O2–Li1 131.11(15), Li2–O2–K1 72.61(9), Li2–O2–K1 72.61(9), O2–K1–N1 74.00(3), K1–N1–Li2 68.94(9), N1–Li2–O2 125.64(16), Li2–Li1–Li2 74.11(18), Li1–Li2–K1 111.35(12), Li2–K1–Li2 58.45(11), K1–Li2–Li1 111.35(12), O1–Li2–N2 105.40(15), O1–Li2–N1 105.75(14), Li1–N2–K2 119.78(14), N2–K2–O2 63.27(4), K2–N2–Li1 119.78(14), N2–Li1–O1 83.38(13), Li1–O1–K2 93.24(5), O1–C6–C7 128.5(3).

Die Verbindung **146** kristallisierte nach zwei Tagen bei -80 °C aus einem 1:1-Gemisch von n -Pentan und THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ in Form farbloser Platten aus. Die asymmetrische Einheit enthält genau die Hälfte des spiegelsymmetrischen Aggregats **146**, welches insgesamt aus drei Kalium-Kationen sowie drei Lithium-Kationen, vier Piperidid-Anionen, ein t -Butanolat-Anion sowie ein Enolat-Anion aufgebaut ist, wobei zwei der drei Kalium-Kationen (K2, K2') durch drei und ein Kalium-Kation (K1) durch zwei THF-Moleküle koordiniert wird. Dabei ist das hier gezeigte Aggregat ein Abbauprodukt des Aminometallierungsreagenzes, welches auf Grund der Deprotonierung und anschließenden Zersetzung von THF entsteht. Die drei wichtigsten Struktur motive innerhalb des Aggregates lassen sich hierbei anhand der Skizze in Abbildung 4.2.37 nachvollziehen. Dabei besteht das erste Strukturmotiv aus einem offenen Fünfring, an dessen Ecken sich jeweils ein Kalium-Kation oder ein Piperidid-Anion befindet und in dessen Zentrum das Enolat-

Anion sitzt. Das zweite Strukturmotiv verbindet das erstere mit dem dritten und besteht aus einem Sechsring, in den zwei Kalium-Kationen, ein Lithium-Kation, zwei Piperidid-Anionen sowie die endständige Methylengruppe des Enolat-Anions eingebaut sind. Das dritte Strukturmotiv besteht aus einem Lithium-Dreiring, welcher mit vier Piperidid-Anionen sowie einem 'Butanolat-Anion wechselwirkt.

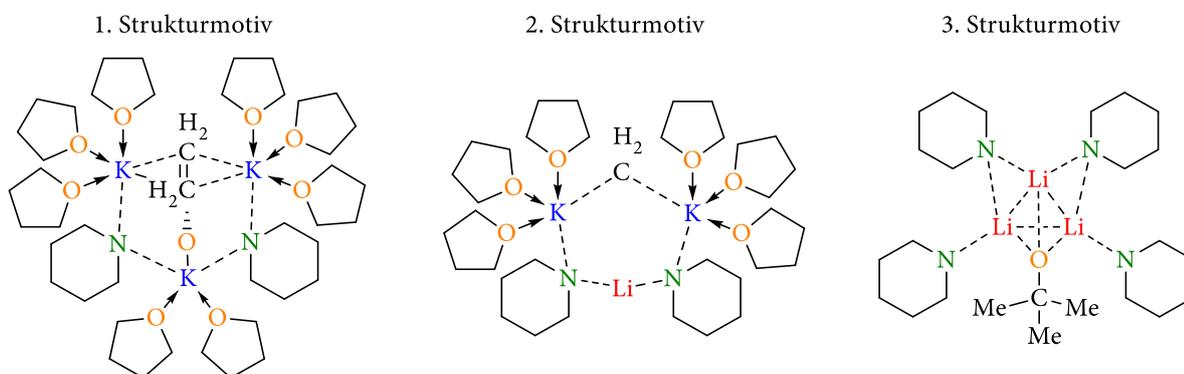


Abbildung 4.2.37: Die drei wichtigsten Struktur motive innerhalb des Aggregates 146.

Neben den optimierten Kristallisationsbedingungen, die eine vollständige Charakterisierung der beiden Verbindungen 144 sowie 146 ermöglichten, wurden darüber hinaus 1D-NMR-Experimente zu dem Eliminierungsprodukt 140, dem deprotonierten Phenylethylaminderivat 143 sowie zu der zuvor kristallisierten Verbindungen 144 durchgeführt und somit auch in Lösung vollständig charakterisiert.

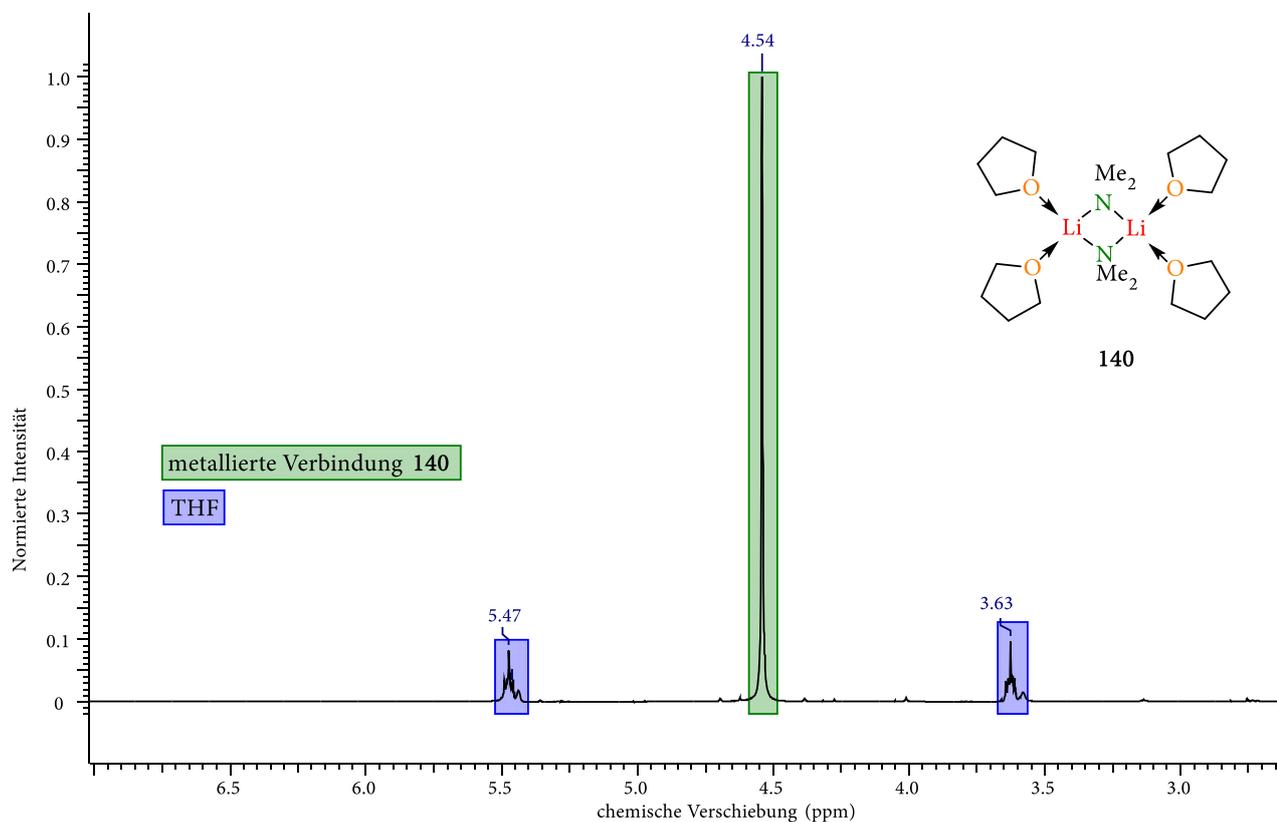


Abbildung 4.2.38: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung 140.

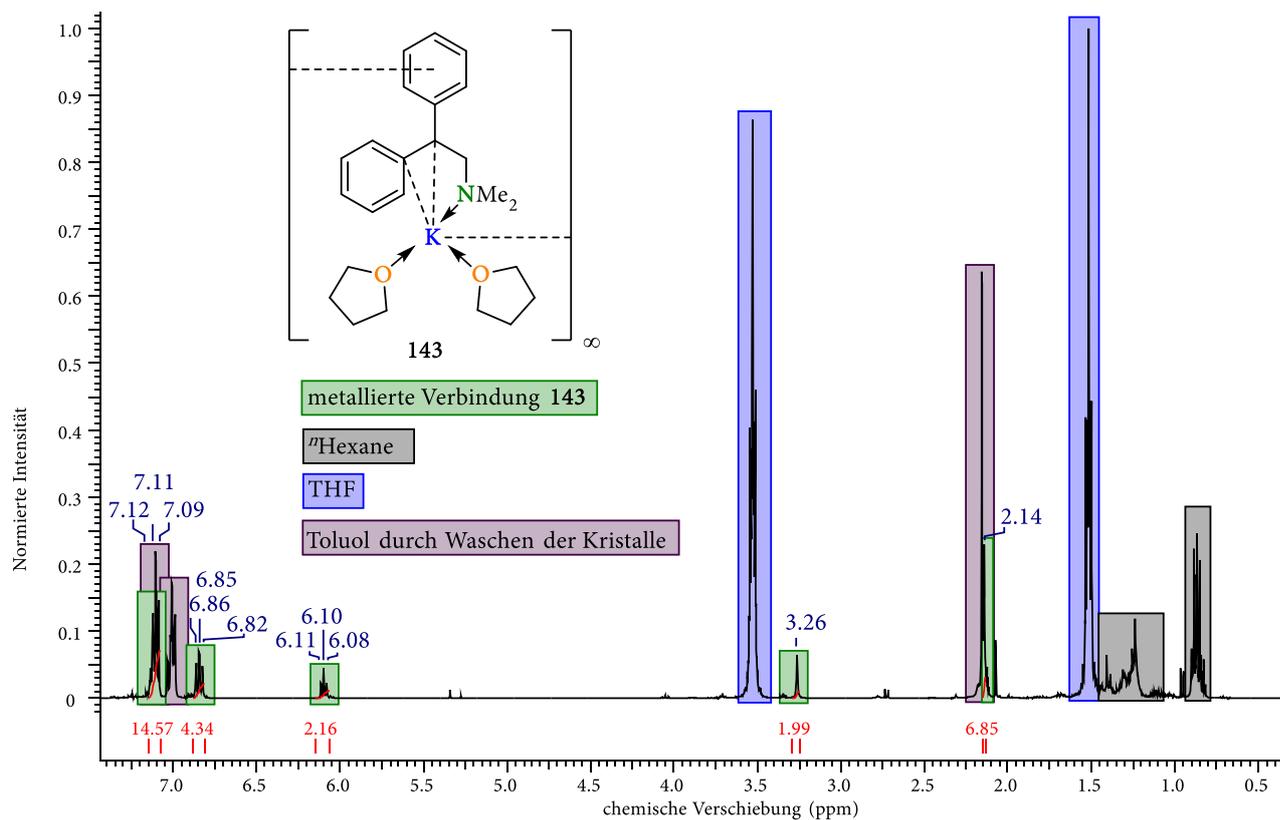


Abbildung 4.2.39: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung 143.

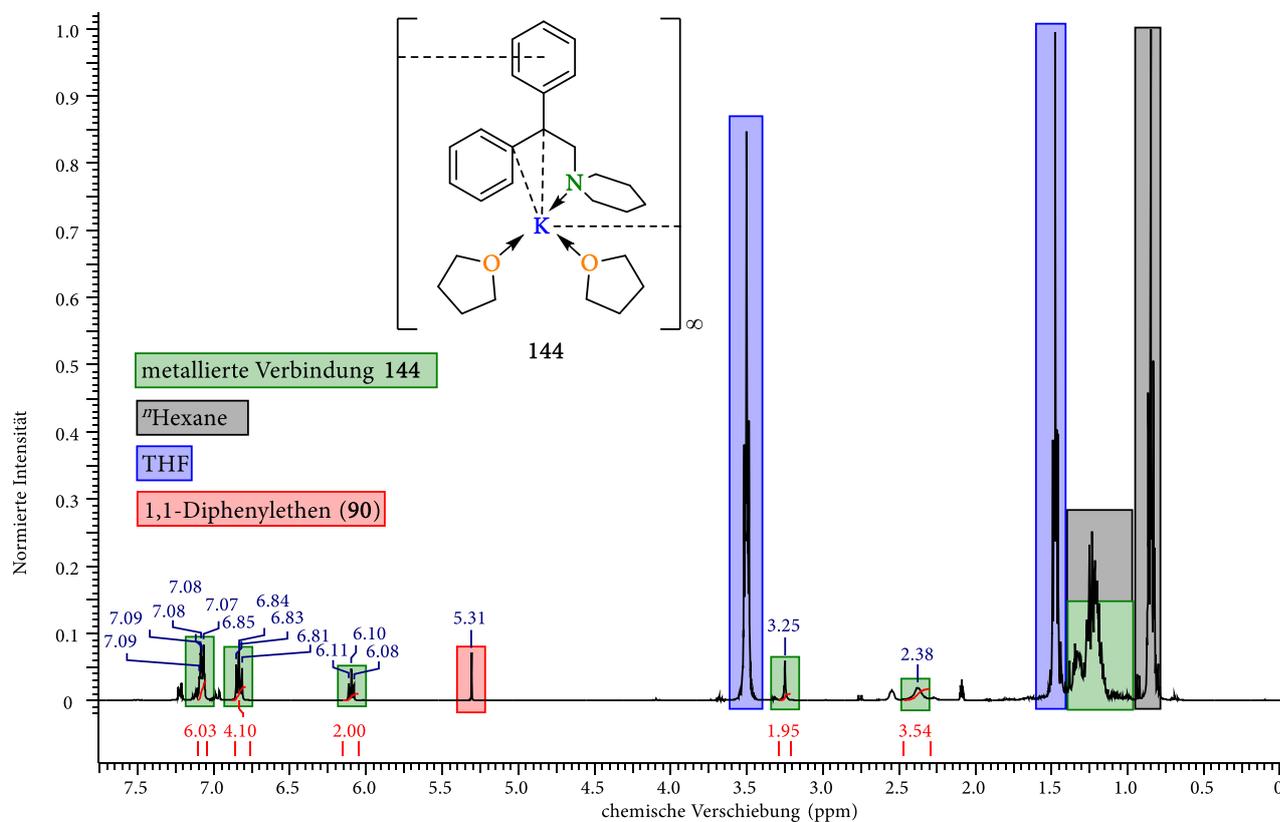
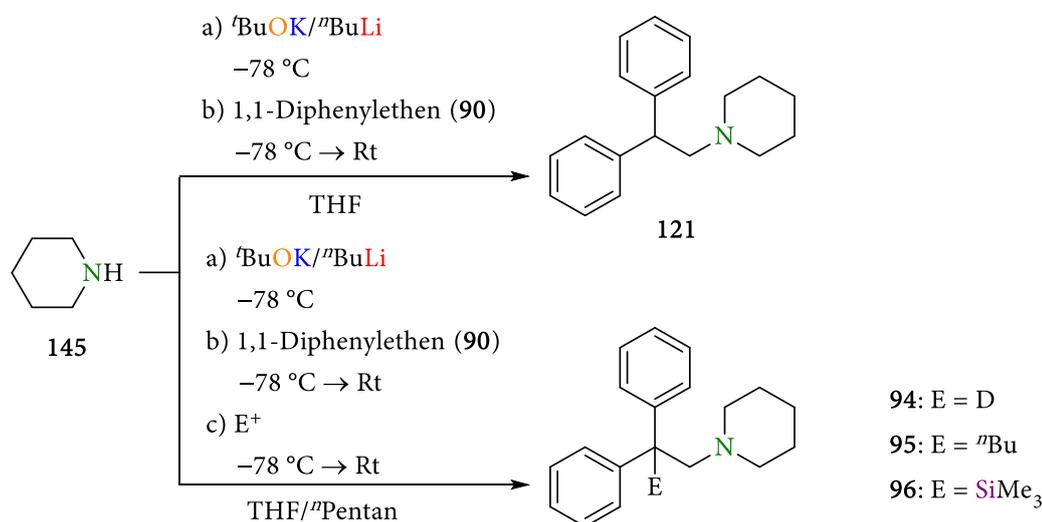


Abbildung 4.2.40: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung 144.

Tabelle 4.2.7: Kristallographische Daten der Strukturverfeinerung der Verbindungen **144** und **146**.

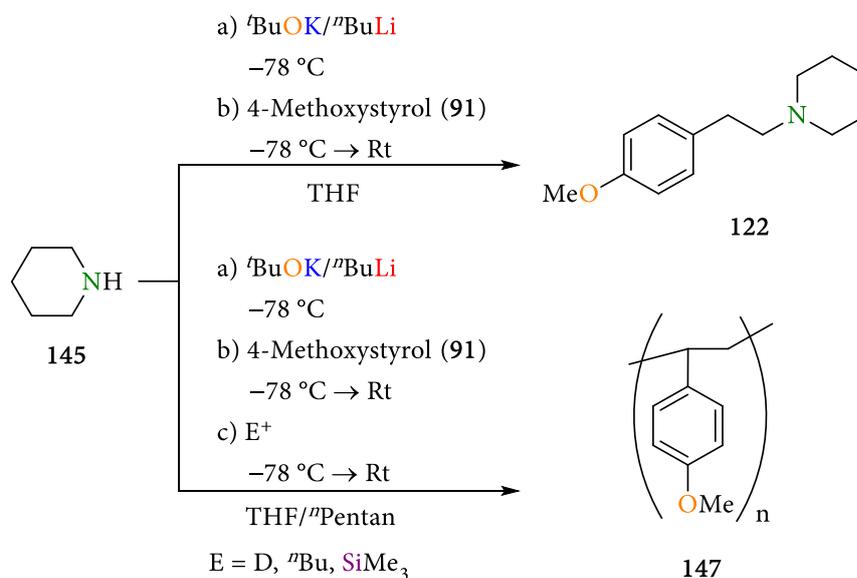
Verbindung	144	146
Empirische Formel	C ₂₇ H ₃₈ KNO ₂	C ₅₈ H ₁₁₆ K ₃ Li ₃ N ₄ O ₁₀
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	447.68	1167.66
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	12.6917(8)	25.768(2)
<i>b</i> /Å	14.1688(10)	25.685(3)
<i>c</i> /Å	13.9663(8)	11.5045(11)
α /°	90.0	90
β /°	94.964(3)	90
γ /°	90.0	90
Zellvolumen [Å ³]	2502.1(3)	7614.3(15)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 12
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.188	1.019
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.235	0.226
<i>F</i> (000)	968.0	2552.0
Kristallgröße [mm ³]	0.398 x 0.291 x 0.197	1.140 x 0.222 x 0.183
Strahlung	0.71073	0.71073
Messbereich 2θ [°]	4.102 – 63.05	4.478 – 55.918
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33
Index-Breite	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-33 ≤ <i>k</i> ≤ 33
	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	56800	143461
Unabhängige Reflexe	8345 (<i>R</i> _{int} = 0.0332)	9344 (<i>R</i> _{int} = 0.0518)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	8345 / 0 / 372	9344 / 12 / 524
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.038	1.038
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0436	<i>R</i> ₁ = 0.0535,
	w <i>R</i> ₂ = 0.1173	w <i>R</i> ₂ = 0.1466
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0566,	<i>R</i> ₁ = 0.0694,
	w <i>R</i> ₂ = 0.1263	w <i>R</i> ₂ = 0.1572
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.63 und -0.52	0.68 und -0.59

Anschließend wurde versucht, die metallierten Spezies der Aminometallierung mit Elektrophilen abzufangen, um so die bisher erfolglose Funktionalisierung zu ermöglichen. Durch den Wechsel des Lösungsmittels von THF zu einem weniger polaren 1:1-Gemisch aus THF und *n*-Pentan konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig eine weitere Funktionalisierung einer aminometallierten Spezies mit den Elektrophilen Methanol-*d*₄, *n*-Butylbromid und Trimethylsilylchlorid durchgeführt werden.



Schema 4.2.6: Aminometallierung von 1,1-Diphenylethen (90) ausgehend von dem mit der Lochmann-Schlosser-Base deprotonierten Piperidin (145) und anschließender wässriger Aufarbeitung (U. KROESEN, oben)^[135] oder Funktionalisierung mit Elektrophilen E^+ (MeOD, *n*BuBr, Me_3SiCl ; diese Arbeit, unten).

Im Gegensatz zur Aminometallierung von 1,1-Diphenylethen (90) führte die Herabsetzung der Lösungsmittelpolarität im Fall der Aminometallierung des 4-Methoxystyrols (91) allerdings nicht zu einer weiteren erfolgreichen Funktionalisierung, sondern zum Auftreten von ungewünschten Polymerisationsprodukten.



Schema 4.2.7: Aminometallierung von 4-Methoxystyrol (91) ausgehend von dem mit der Lochmann-Schlosser-Base deprotonierten Piperidin (145) und anschließender wässriger Aufarbeitung (U. KROESEN, oben)^[135] sowie Funktionalisierung mit Elektrophilen E^+ (MeOD, *n*BuBr, Me_3SiCl ; diese Arbeit, unten).

Anscheinend kommt es durch das Fehlen einer zweiten stabilisierenden Phenylgruppe zu einer anderen Reaktionskinetik, die empfindlicher auf Änderungen der Reaktionsparameter reagiert und dadurch das Abfangen mit Elektrophilen erschwert wird. So besitzt die zweite Phenylgruppe nicht nur eine stabilisierende Funktion, sondern unterbindet durch Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Anions Polymerisationsreaktionen. So ist in der Literatur bereits bekannt, dass 1,1-Diphenylethen (**90**) mit sich selbst keine anionische Polymerisation eingeht, sondern nur zu einem Dianion dimerisiert, welches sich wiederum nicht weiter funktionalisieren lässt.^[139] Dies könnte die hier beobachteten Unterschiede zwischen 1,1-Diphenylethen (**90**) und 4-Methoxystyren (**91**) erklären.

4.2.2.3. Fazit

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit sowohl bessere kristallographische Datensätze der Verbindungen **144** sowie **146** aufgenommen werden, inerte NMR-Experimente zur vollständigen Charakterisierung der Verbindungen **140**, **143** und **144** durchgeführt sowie durch weiterführende Untersuchung zur Aminometallierung eine Funktionalisierung der aminometallierten Spezies ermöglicht werden.

4.2.3. Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Reste

4.2.3.1. Stand der Wissenschaft

Metallorganische Verbindungen bilden in Lösung sowie im Festkörper sogenannte Aggregate, deren Stabilität zum größten Teil auf Coulomb-Wechselwirkungen beruhen. Die Größe dieser Aggregate hängt hauptsächlich vom Metall und vom sterischen Anspruch des Restes ab, kann aber durch die Polarität des Lösungsmittels oder durch die Verwendung von deaggregierenden Reagenzien beeinflusst werden. Gleichzeitig besitzt die Größe der gebildeten Aggregate maßgeblichen Einfluss auf die Reaktivität der jeweiligen metallorganischen Verbindung. So weisen kleinere Aggregate grundsätzlich eine höhere Reaktivität auf als die größeren Aggregate derselben metallorganischen Verbindungen.^[140] Diese Struktur-Reaktivitäts-Beziehung kann synthetisch genutzt werden, indem beispielsweise gezielt deaggregierende, etherische Lösungsmittel aber auch deaggregierende Additiva wie beispielsweise TMEDA (**49**) eingesetzt werden. Auf diese Weise kann die Reaktivität des eingesetzten, metallorganischen Reagenz gesteigert werden, umso schwieriger zu deprotonierende Moleküle wie beispielsweise Benzol, Furan oder Ferrocen deprotonieren zu können.^[141,142]

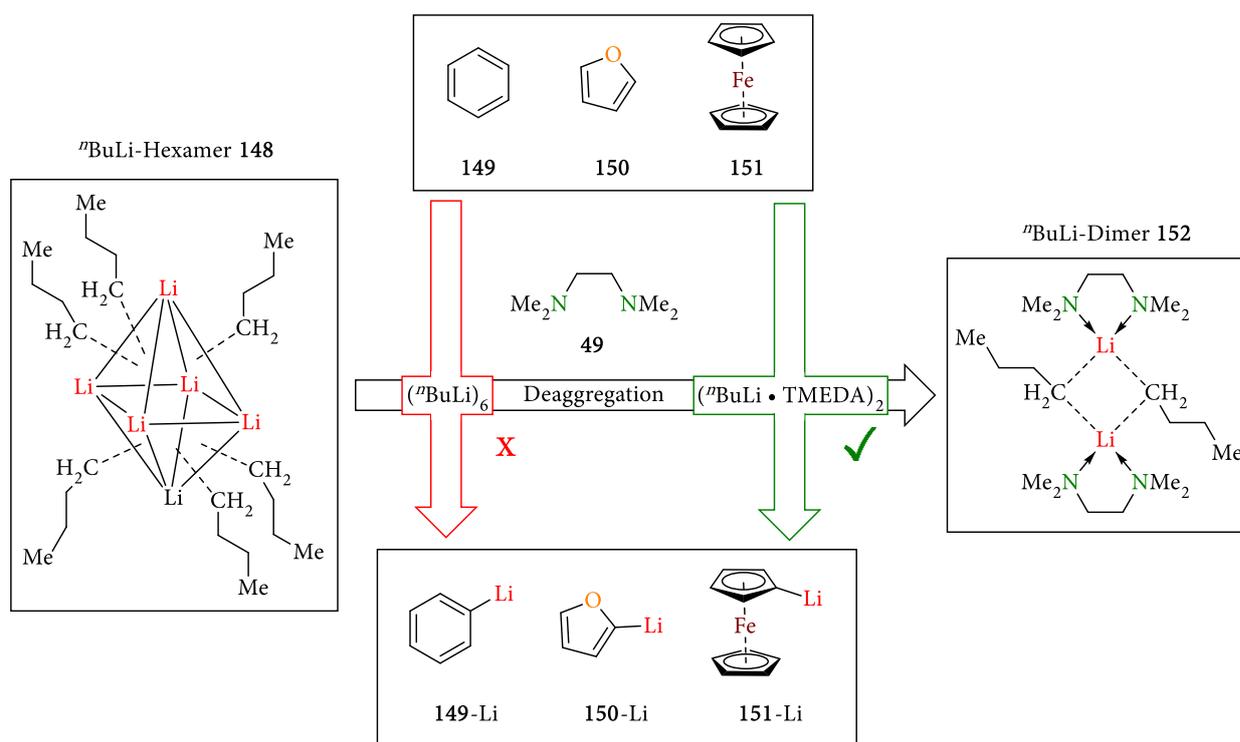


Abbildung 4.2.41: Erfolgreiche Deprotonierung von Benzol (**149**), Furan (**150**) oder Ferrocen (**151**) durch Deaggregation des ^tButyllithium-Hexamers **148** durch *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA, **49**) zum ^tButyllithium-Dimer (**152**).^[141]

Aus diesem Grund ist die Untersuchung solcher Aggregate und ihrer elektronischen Struktur von gesteigertem wissenschaftlichen Interesse. So haben bereits Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis

in Verbindung mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. STALKE gezeigt, dass die Li–C-Bindung in kleineren Aggregaten einen höheren ionischen Anteil als in größeren Aggregaten besitzt.^[143]

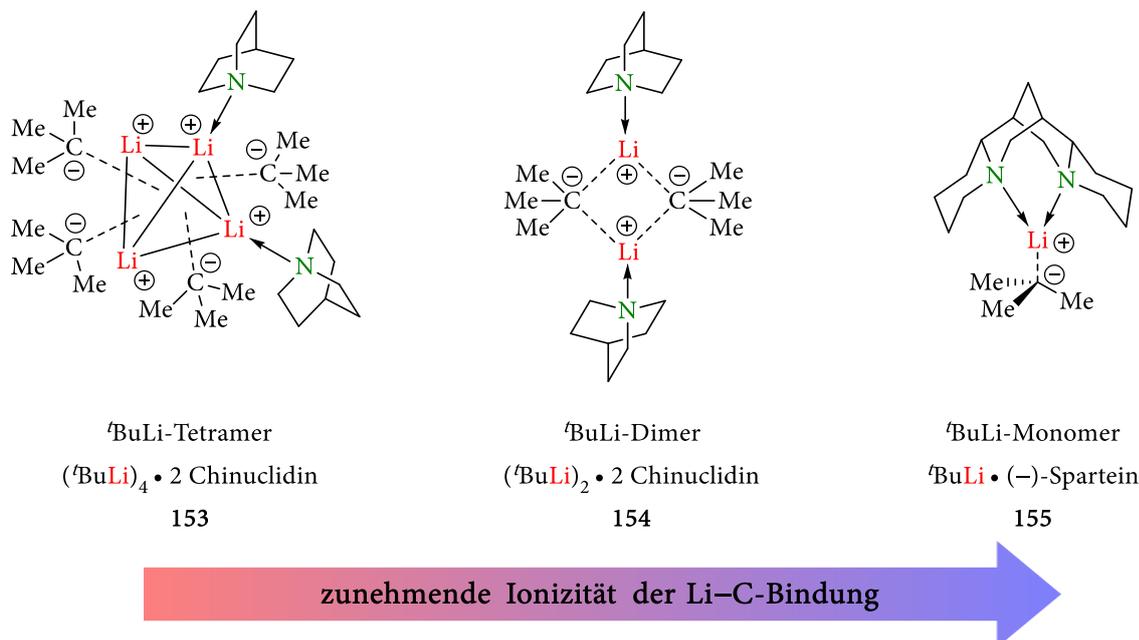


Abbildung 4.2.42: Zunehmende Ionizität der Li–C-Bindung ausgehend vom ${}^t\text{BuLi}$ -Tetramer 153 über das ${}^t\text{BuLi}$ -Dimer 154 hin zum ${}^t\text{BuLi}$ -Monomer 155.^[143]

4.2.3.2. Zielsetzung der hier durchgeführten Untersuchungen

An den in Abbildung 4.2.42 gezeigten Molekülstrukturen im Kristall lässt sich ebenfalls sehen, dass die unterschiedlichen Aggregatsgrößen zu unterschiedlichen Bindungsmotiven führen. So verfügt beispielsweise jeder ${}^t\text{Butyl}$ -Rest im ${}^t\text{BuLi}$ -Tetramer 153 über drei Li–C-Kontakte, in der dimeren Struktur 154 über zwei Li–C-Kontakte und in der monomeren Struktur 155 nur über einen Li–C-Kontakt. Wie von STALKE *et al.* gezeigt, führt das Bindungsmotiv in Verbindung mit der Ladungsmenge des eingesetzten Metalls zu unterschiedlich starken Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kation und carbanionischem Rest (unterschiedliche Ionizität der Li–C-Bindung). Da diese Coulomb-Wechselwirkungen je nach Bindungsmotiv unterschiedlich stark ausfallen, sollte ebenfalls die Ladungslokalisierung auf dem carbanionischen Zentrum je nach Bindungsmotiv unterschiedlich ausfallen. Aus diesen Unterschieden in der Ladungslokalisierung sollten ebenfalls leicht andere Ausprägungen von Ladungsstabilisierung innerhalb des carbanionischen Restes resultieren. Eine Analyse dieser verschiedenen Ausprägungen sollte wiederum Rückschlüsse auf die generelle Ladungsstabilisierung in carbanionischen Systemen ermöglichen und somit zu einem insgesamt besseren Verständnis von Stabilisierungseffekten, wie sie in metallorganischen Verbindungen auftreten, führen. Ähnlich wie bei der Analyse der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung kann eine solche Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse in Verbindung mit quantenchemischen Bindungsanalysen erfolgen. Auf diese Weise sollte es möglich sein, einen Einblick in die Ladungs-

stabilisierung des carbanionischen Restes in Abhängigkeit vom Bindungsmotiv zu erhalten. Die für diese Analysen in Betracht kommenden Modellverbindungen sollten dabei gewisse Anforderungen erfüllen, wobei grundsätzlich nur Verbindungen in Betracht zu ziehen sind, deren Molekülstrukturen im Kristall keine Fehlorderungen aufweisen.

1. Um störende und möglicherweise die elektronische Struktur beeinflussende Packungseffekte zu minimieren, sollten Aggregate gewählt werden, in welchen zwei Bindungsmotive gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Aus diesem Grund scheidet beispielsweise ein Vergleich zwischen den drei *t*-Butyllithium-Aggregaten 153, 154 sowie 155 aus.
2. Weiterhin sollten die gewählten Aggregate reine Alkyl-Reste besitzen, da beispielsweise Mesomerie-Effekte, wie sie in Doppelbindungssystemen auftreten, oder aber Polarisierungseffekte, wie sie in Siliciumverbindungen vorkommen, den Einfluss von Bindungsmotiv und Kationenladung verschleiern oder verändern könnten.
3. Außerdem müssen die gewählten Alkyl-Reste über ein β -Kohlenstoffzentrum verfügen, um entsprechende Stabilisierungseffekte überhaupt sichtbar machen zu können.
4. Letztlich sollten die gewählten Systeme möglichst frei von anderen Liganden sein, da diese durch ihre koordinativen Bindungen die Ladung des Metall-Kations beeinflussen oder verändern können und dadurch wiederum den Einfluss auf das carbanionische System besitzen.

Weiterhin erscheint es sinnvoll, eine konsekutive Reihe von Aggregaten zu wählen, welche ein einfach, zweifach und dreifach geladenes Kation besitzen, um so den Einfluss der Ladungsmenge des Metall auf den carbanionischen Rest bestmöglich untersuchen zu können. Da die zuvor formulierten Ansprüche an die zu wählenden Modellverbindungen hoch sind, wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt, um auf diese Weise geeignete Verbindungen zu identifizieren. Im Zuge dessen wurden die in der folgenden Abbildung dargestellten Verbindungen ausgewählt.

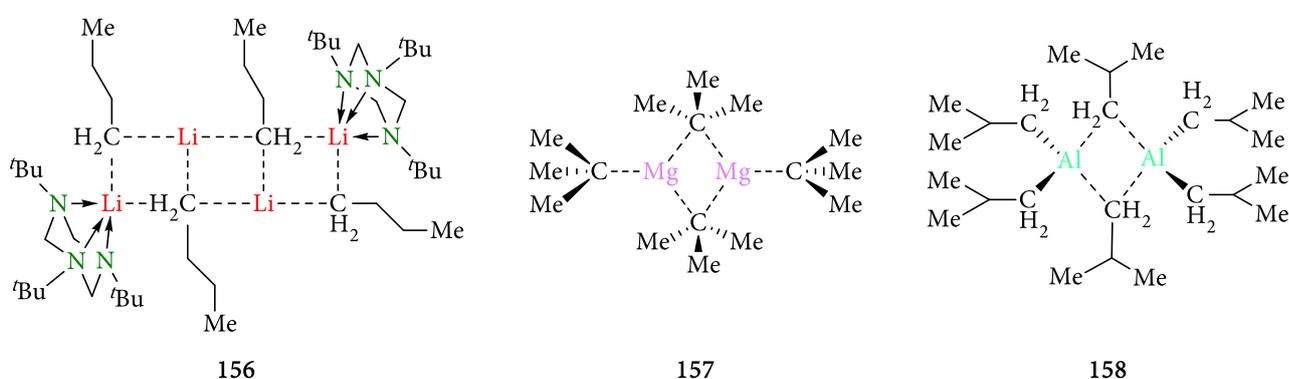


Abbildung 4.2.43: Zur Analyse ausgewählte Verbindungen 156, 157 und 158.^[144-146]

So wurde als Vertreter für einfach geladene Metall-Kationen eine ⁿButyllithium-Leiterstruktur **156** ausgewählt, in welcher die carbanionischen ⁿButyl-Reste jeweils über zwei oder drei Lithium-Kontakte verfügen.^[144] Als Vertreter für die zweifach geladenen Metall-Kationen wurde di-^tButylmagnesiums (**157**) gewählt, in welchem die ^tButyl-Reste sich sowohl in terminaler als auch in verbrückender Position wiederfinden.^[145] Als letzte der drei Verbindungen wurde die Festkörperstruktur des tri-ⁱButylaluminium (**158**) als Vertreter für die dreifach geladenen Kationen ausgewählt, wobei auch hier die ⁱButyl-Reste zum einen ein terminales und zum anderen ein verbrückendes Bindungsmotiv aufweisen.^[146]

Eine genauere Beschreibung der jeweiligen Struktur soll zusammen mit den Bindungsanalysen nach Erläuterung der allgemeinen Vorgehensweise erfolgen.

Diese drei Verbindungen wurden anschließend reproduziert, um durch gezieltere Kristallisation geeignete Einkristalle für hochaufgelöste Einkristallröntgenbeugungsexperimente zu erhalten. Die so erhaltenen Datensätze der drei Verbindungen wurden anschließend durch ein *Hirshfeld Atom Refinement* durch die *Olex²*-Implementierung *NoSphera2* verfeinert,^[95,96] sowie im Fall des tri-ⁱButylaluminiums (**158**) zusätzlich durch eine Multipol-Verfeinerung nach dem Formalismus von HANSEN und COPPENS.^[106] Dabei wurde letztere in Kooperation mit Frau Dr. A. MÜNCH aus dem Arbeitskreis von Prof. STALKE aus Göttingen durchgeführt. Als Methode und als Basissatz für das *Hirshfeld Atom Refinement* wurde die in der *NoSpherA2* Publikation empfohlene Methode PBE^[53,54] mit dem Basissatz def2-tzvpp^[55,56] verwendet.^[95] Auf diese Weise konnte von allen drei Verbindungen eine topologische Analyse der Elektronendichte sowohl mit Hilfe der von Bader entwickelten QTAIM-Methode^[50] als auch mittels der von RAHM *et al.* verbesserten ELF-Methode^[48,49] durchgeführt werden.

QTAIM und ELF in Kürze erklärt

QTAIM: Die topologische QTAIM-Analyse (*quantum theory of atoms in molecules*) nach Bader ist ein Werkzeug zur Bindungscharakterisierung. Bei dieser Bindungsanalyse wird der Verlauf der Elektronendichte analysiert. Aus dieser Analyse ergeben sich visuelle „Höhenkarten“ sowie an bestimmten Punkten ablesbare Parameter. Eine Bindung wird hierbei durch einen Bindungspfad beschrieben, der entlang der maximalen Elektronendichte zwischen zwei Atomzentren verläuft. Allerdings ist zu beachten, dass ein Bindungspfad gleichzeitig keine eindeutige Bedingung für eine tatsächliche Bindungswechselwirkung sein muss. Der Punkt, an welchem die Elektronendichte auf dem Bindungspfad ihren kleinsten Wert annimmt, wird bindungskritischer Punkt genannt. Die Lage dieses Minimums und die hier ablesbaren Parameter geben Auskunft über die Art der Wechselwirkung zwischen den Bindungspartnern. So ist die Position des bindungskritischen Punktes ein Indikator für die Polarisierung der Bindung und liegt immer auf der Seite des elektropositiveren Bindungspartners. Die wichtigsten Parameter, welche am bindungskritischen Punkt bestimmt werden können, sind die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ und der Wert des Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ (zweite Ableitung der Elektronendichte). Diese Parameter sind Indikatoren mit denen sich die Wechselwirkung der Bindungspartner in ionische ($\rho(r_{\text{BCP}}) > 0, \nabla^2(r_{\text{BCP}}) > 0$) sowie kovalente Wechselwirkungen ($\rho(r_{\text{BCP}}) > 1, \nabla^2(r_{\text{BCP}}) < 0$) einteilen lässt oder die Bindung der neuerdings diskutierten Charge-Shift-Bindung ($\rho(r_{\text{BCP}}) > 1, \nabla^2(r_{\text{BCP}}) > 0$) zugeordnet werden kann. Über die Analyse von rein analytischen Werten hinaus, ermöglicht die Auftragung und Analyse des Laplacianverlaufs $\nabla^2\rho$ eine Identifizierung von Elektronenpaaren. So führt eine Konzentration von Ladungsdichte (lokales Minimum von $\nabla^2\rho$) zu einer so genannten *valence shell charge concentration* (VSCC), die Verarmung oder Abwesenheit von Ladungsdichte (lokales Maximum von $\nabla^2\rho$) hingegen führt zu einer so genannten *valence shell charge depletion* (VSCD).^[46] Dabei kann die VSCC äquivalent zum Formalismus der Lewisstrukturformel als Elektronenpaar gesehen werden. Eine genauere Analyse des Elektronenpaars ist allerdings mit der QTAIM-Methode nicht möglich.

ELF: Die von Edgecombe und Becke entwickelte Elektronenlokalisationsfunktion (ELF) ist, wie der Name vielleicht erahnen lässt, eine Funktion die Elektronen lokalisiert.^[44] Dabei wird sich die durch die Pauli-Repulsion auftretende Abstoßung zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins zu Nutze gemacht. Auf diese Weise lassen sich sogenannte Attraktoren (Atomzentren) und Bassins (Elektronenpaare) identifizieren. Letztere lassen sich weiterhin in monosynaptische (freie Elektronenpaare) und disynaptische (Bindungselektronen) Bassins unterteilen. Die Anzahl der Elektronen in den jeweiligen Bassins gibt dabei Auskunft über die Anzahl der jeweilig lokalisierten Elektronen. Weiterhin lässt sich die Aussagekraft der Elektronenlokalisationsfunktion durch den sogenannten *high electron localization function*-Algorithmus (HELFF) verbessern, welcher nur die stark lokalisierten Elektronen ermittelt und die delokalisierten Elektronen und chemisch weniger relevanten Elektronen nicht berücksichtigt. Hierbei werden die Populationswerte der Bassins als *high electron localization domain population* (HELFP) und die Volumina der Bassins als *high electron localization domain volumes* (HELV) bezeichnet.^[47,48]

Für eine genauere Erklärung der QTAIM- sowie der ELF-Methode sei auf Kapitel 2.2.3 des Kenntnisstandes verwiesen.

4.2.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden sollen die Molekülstrukturen im Kristall der drei ausgewählten Verbindungen 156, 157 sowie 158 vorgestellt, auf die jeweilige Synthese kurz eingegangen werden und strukturelle sowie elektronische Besonderheiten der jeweiligen Verbindungen diskutiert werden. Im Anschluss soll dann ein Vergleich der Bindungsanalysen aller drei Verbindungen erfolgen, um so letztlich aus den gewonnen Erkenntnissen ein allgemein besseres Verständnis von auftretenden Stabilisierungseffekten in metallorganischen Verbindungen zu erhalten.

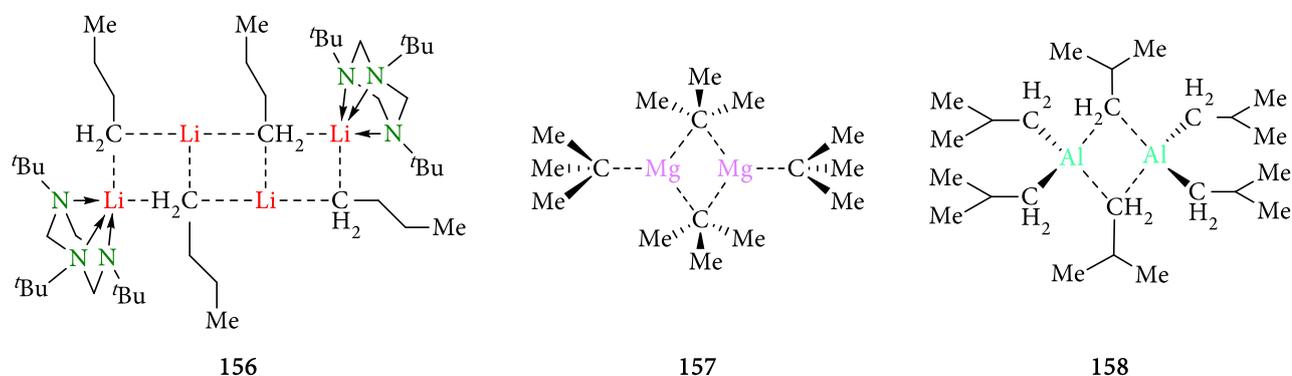


Abbildung 4.2.44: Zur Analyse ausgewählte Verbindungen 156, 157 und 158.^[144–146]

Bindungsanalyse der ⁿButyllithium-Leiterstruktur 156

Beginnend mit Lithium wurde als erste der drei Verbindungen eine von MITZEL *et al.* publizierte, tetramere ⁿButyllithium-Leiterstruktur ausgewählt, welche jeweils an ihren Enden durch den zyklischen sowie dreizahnigen Stickstoff-Liganden 1,3,5-tri-ⁿButyl-1,3,5-triazacyclohexan 159 abgesättigt wird.^[144] Die Kristallisation der Verbindung 156 erfolgte in diesem Fall analog zu der von MITZEL *et al.* publizierten Vorschrift durch eine Kristallisation aus ⁿHexan bei -80 °C. Allerdings ergaben sich bei der Verfeinerung mit *NoSpherA2* einige Probleme. So konnte zwar eine erste Elektronendichte der durch Symmetrieeoperationen erweiterten Struktur berechnet werden, allerdings war eine anschließende Verfeinerung seitens der *Olex*²-Implementierung *NoSpherA2* auf Grund eines Softwarefehlers nicht möglich. Das gleiche Problem trat allerdings nicht auf, wenn nur die asymmetrische Einheit zur Verfeinerung genutzt wurde. Aus diesem Grunde wurde zur Berechnung der Elektronendichte für die hier angesetzten Bindungsanalysen die Geometrie der verfeinerten, asymmetrischen Einheit verwendet, durch Symmetrieeoperationen erweitert und diese Geometrie zur Berechnung der Elektronendichte verwendet.

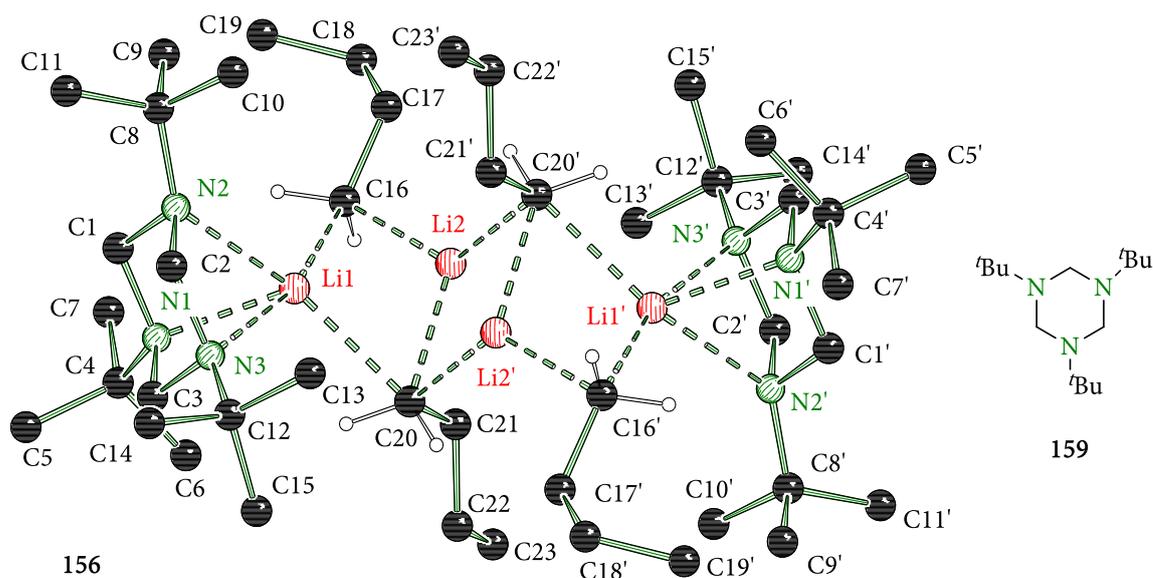


Abbildung 4.2.45: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der von MITZEL *et al.* erstmalig kristallisierten Verbindung 156 im Kristall; Wasserstoffzentren wurden – bis auf die an die carbanionischen Zentren gebundenen – aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt; Symmetrieeoperationen: 1-x,1-y,1-z.^[144]

Die von MITZEL *et al.* kristallisierte Molekülstruktur weist die Besonderheit auf, dass in demselben Aggregat einer der ⁿButyl-Reste zwei Lithium-Kontakte und der andere ⁿButyl-Rest über drei Lithium-Kontakte verfügt. Damit ist diese Struktur neben einer stark fehlgeordneten Struktur^[147] die einzige in der Literatur bekannte Alkylolithium-Verbindung, welche zwei verschiedene Bindungsmotive innerhalb einer Struktur aufweist. Durch die Koordination des Stickstoffliganden 159 werden zwar nur drei der vier zuvor gestellten Anforderungen erfüllt, jedoch ist dies nötig, um die Bildung von uniformen Aggregaten (Tetramer/Hexamer) oder polymeren Strukturen zu verhindern.

Tabelle 4.2.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung (156); Verfeinerung mit *NoSpherA2*^[95,96]; PBE/def2-tzvpp^[53–56].

Bindung	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
zwei Lithium-Kontakte			
C16–Li1	2.2728(6)	Li1–C16–Li2	66.882(18)
C16–Li2	2.1279(6)		
C16–C17	1.5340(6)		
Li1–Li2	2.4281(7)		
drei Lithium-Kontakte			
C20–Li1	2.3795(6)	Li1–C20–Li2	64.058(18)
C20–Li2	2.2008(6)	Li1–C20–Li2'	95.664(19)
C20–Li2'	2.1887(6)	Li2–C20–Li2'	66.96(2)
C20–C21	1.5413(6)	Li1–Li2–Li2'	88.93(3)
Li1–Li2'	3.3969(9)	Li1–Li2'–Li2	45.62(2)
Li2–Li2'	2.4215(14)	Li2–Li1–Li2'	45.46(2)

Im Vergleich der Li–C-Abstände weist der an zwei Lithium-Kationen gebundene ⁿButyl-Rest die kürzesten Abstände auf, wobei auf Grund der Ausrichtung des Carbanions auf das Lithium-Kation Li2 ein kürzerer und ein längerer Li–C-Abstand resultiert [213 pm vs. 227 pm]. Gleichzeitig ist der Wert der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(r_{\text{BCP}})$ der C16–Li2-Bindung größer und der dazugehörige Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ positiver, als es für die C16–Li1-Bindung der Fall ist [$\rho(r_{\text{BCP}}) = 0.20 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ vs. $0.15 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$; $3.08 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$ vs. $2.14 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$]. Sowohl die Unterschiede in den Bindungslängen als auch in den topologischen Parametern lassen sich durch die Neigung des freien Elektronenpaares in Richtung des Li2-Kations erklären. Ein ähnliches Muster lässt sich bei dem an drei Lithium-Kationen gebundenen ⁿButyl-Rest beobachten. Dieser ist näher an die zwei zentralen Lithium-Kationen Li2/Li2' des Aggregates gebunden als an das dritte Lithium-Kation Li1 [218/220 pm vs. 238 pm]. Hier besitzt im Fall der C20–Li2- und der C20–Li2'-Bindung die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ einen höheren Wert und der Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ einen positiveren Wert, als es für die C20–Li1-Bindung der Fall ist [$0.17/16 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ vs. $0.11 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$; $2.77/2.61 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$ vs. $1.71 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$]. Auch hier führt die Ausrichtung sowie die räumliche Nähe des freien Elektronenpaares in Richtung der Li2–Li2'-Achse zu den unterschiedlichen Bindungslängen sowie topologischen Parametern.

Insgesamt sind jedoch die Li–C-Abstände im letzteren Bindungsmotiv (3Li^+) länger als im zuerst beschriebenen Bindungsmotiv (2Li^+), damit lässt sich bereits ein erster Unterschied zwischen den beiden Bindungsmotiven erkennen.

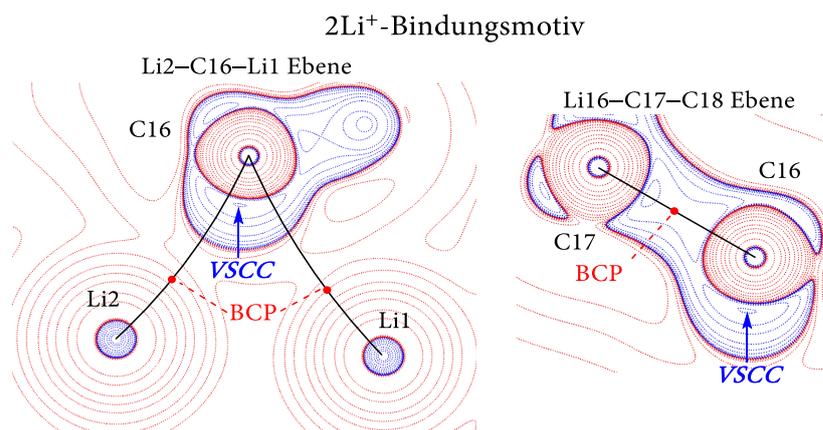


Abbildung 4.2.46: Konturlinienkarte des Laplacian $\nabla^2\rho$ in der Li2–C16–Li1-Ebene (links) und in der C16–C17–C18-Ebene (rechts) von **156**; VSCC: valence shell charge concentration; rote Punkte sind bindungskritische Punkte (BCP); schwarze Linien stellen Bindungspfade dar; blaue Konturlinien zeigen negative Werte, rote Konturlinien positive Werte; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Auf Grund der polyzentrischen Wechselwirkungen zwischen carbanionischem Zentrum und den Lithium-Kationen ist in beiden Fällen die Beschreibung der Li–C-Bindungssituation mit Hilfe der QTAIM-Methode zwar möglich, allerdings liegen die berechneten Bindungspfade und damit die bindungskritischen Punkte nicht auf den VSCCs der jeweiligen Carbanionen (s. Abbildung 4.2.47/ Abbildung 4.2.48). Da allerdings die VSCCs als Äquivalent des freien Elektronenpaares gesehen werden, besitzen die gefundenen Parameter der Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ sowie der dazugehörige Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ an den bindungskritischen Punkten wenig Aussagekraft über das freie Elektronenpaar des Carbanions. Im Gegensatz hierzu lässt sich mit Hilfe der Elektronenlokalisationsfunktion ein besseres sowie genaueres Bild von dem freien Elektronenpaar innerhalb der beiden Bindungsmotive gewinnen.

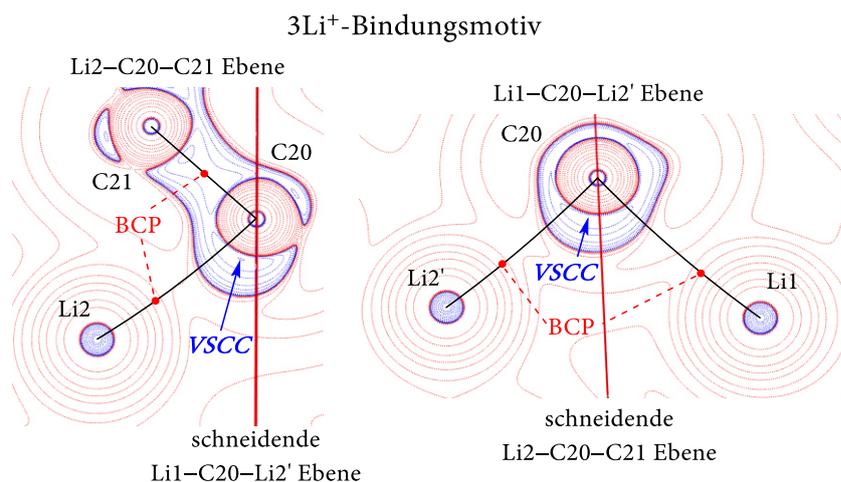


Abbildung 4.2.47: Konturlinienkarte des Laplacian $\nabla^2\rho$ in der Li2–C20–C21-Ebene (links) und in der Li1–C20–Li2'-Ebene (rechts) von **156**; VSCC: valence shell charge concentration; rote Punkte sind bindungskritische Punkte (BCP); schwarze Linien stellen Bindungspfade dar; blaue Konturlinien zeigen negative Werte, rote Konturlinien positive Werte; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

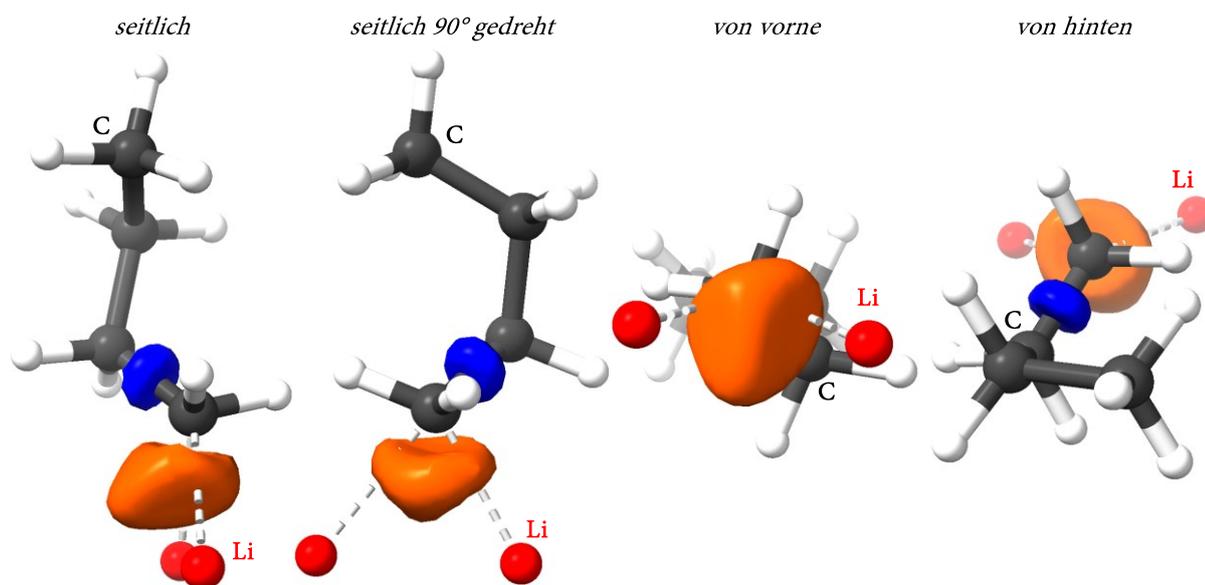


Abbildung 4.248: 3D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion des an zwei Lithium-Kationen gebundenen ⁿButyl-Restes von 156; orange: freies Elektronenpaar des Carbanion, blau: Bindungselektronenpaar der C_α-C_β-Bindung; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvp^[53-56]; Visualisierung mit ChimeraX^[148,149].

So lässt sich bereits an den 3D-Plots der ELF-Isoflächen ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden freien Elektronenpaaren erkennen (orange vs. hellblau). So ist das freie Elektronenpaar des 2Li⁺-Bindungsmotivs (s. Abbildung 4.248, orange) eher keilförmig, wohingegen das freie Elektronenpaar des 3Li⁺-Bindungsmotivs eher pyramidal geformt ist (Abbildung 4.249, hellblau). Weiterhin ist zu erkennen, dass das freie Elektronenpaar im ersten Fall (2Li⁺) deutlich weniger in die Li-Li-Ebene hineinragt, als es beim 3Li⁺-Bindungsmotiv der Fall ist. Dies lässt sich nicht nur visuell feststellen, sondern auch durch Berechnung der Population der entsprechenden Bassins mit Hilfe des HELF-Logarithmus.

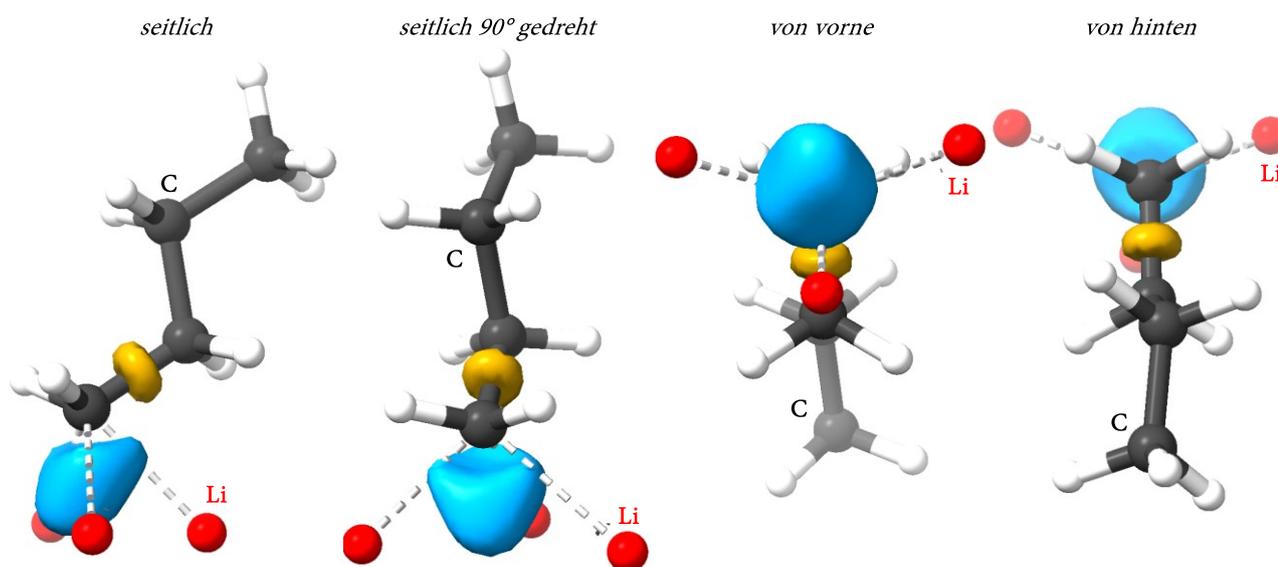


Abbildung 4.249: 3D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion des an drei Lithium-Kationen gebundenen ⁿButyl-Restes 156; hellblau: freies Elektronenpaar des Carbanion; gold: Bindungselektronenpaar der C_α-C_β-Bindung; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvp^[53-56]; Visualisierung mit ChimeraX^[148,149].

So finden sich im Fall des 2Li^+ -Bindungsmotivs im entsprechende Bassin 0.03 e mehr als im Bassin des 3Li^+ -Bindungsmotivs [1.36 vs. 1.39 e]. Diese je nach Bindungsmotiv andere Ladungsverteilung bzw. Ladungsstabilisierung hat direkte Folgen für die Bindungssituation der beiden verschiedenen gebundenen n -Butyl-Reste, wobei sich dies zunächst in strukturellen Unterschieden bemerkbar macht. So kommt es im Vergleich zum 2Li^+ -Bindungsmotiv im Fall des 3Li^+ -Bindungsmotivs zu einer Verlängerung der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung im n -Butyl-Rest [153 pm vs. 154 pm; s. Abbildung 4.2.50].

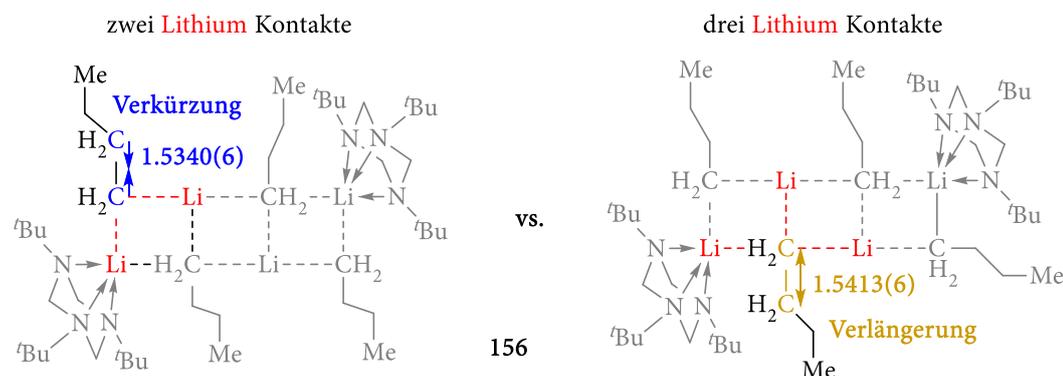


Abbildung 4.2.50: Die beiden Bindungsmotive innerhalb der n -Butyllithium-Leiterstruktur 156; links: der n -Butyl-Rest verfügt über zwei Lithium-Kontakte, eine Verkürzung der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung resultiert; rechts: der n -Butyl-Rest verfügt über drei Lithium-Kontakte, eine Verlängerung der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung resultiert.

Eine erste Theorie für die beobachtete $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungsverlängerung lautet wie folgt:

Im Fall des 2Li^+ -Bindungsmotivs wird die negative Ladung zum Teil durch Coulomb-Wechselwirkungen mit den beiden Lithium-Kationen als auch zum Teil durch eine Verschiebung der Elektronendichte in die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung stabilisiert. Aus dieser Ladungsdichteververschiebung resultiert eine Verkürzung der entsprechenden $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung. Im Fall des 3Li^+ -Bindungsmotivs wird aufgrund der stärkeren Coulomb-Wechselwirkungen ($2+$ vs. $3+$) mehr Elektronendichte zwischen Carbanion und Lithium-Kationen akkumuliert, wodurch weniger Elektronendichte in die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung verschoben werden kann, sodass diese im relativen Vergleich länger ist.

Diese Hypothese scheint durch die verschiedenen durchgeführten Bindungsanalysen zunächst allerdings nicht bestätigt zu werden. So weisen die berechneten NBO-Ladungen nicht auf eine Ladungsakkumulation auf dem carbanionischen Zentrum im Fall des 3Li^+ -Bindungsmotivs hin. Auch der Vergleich der aus der QTAIM-Analyse erhaltenen Elektronendichte an dem bindungskritischen Punkt ρ_{BCP} der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung lassen keine signifikanten Unterschiede zwischen dem 2Li^+ -Bindungsmotiv und dem 3Li^+ -Bindungsmotiv erkennen [$1.56 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ vs. $1.58 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]. Weiterhin fallen beim Vergleich der in Abbildung 4.2.48 und Abbildung 4.2.49 geplotteten ELF-Bassins der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung ebenfalls keine Unterschiede auf. Jedoch lässt sich durch Berechnung der Populationswerte der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungsbassins mit Hilfe des HELF-Algorithmus ein signifikanter

Unterschied feststellen. So sind im Fall des 2Li^+ -Bindungsmotivs mehr Elektronenladungen im entsprechenden $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungsbassin lokalisiert als dies der Fall für das 3Li^+ -Bindungsmotiv ist [1.20 e vs. 1.18 e]. Somit taucht ein Teil der Elektronenladungen des carbanionischen Bassins, welche vom 2Li^+ - zum 3Li^+ -Bindungsmotiv verschwinden [1.39 e vs. 1.35e], im $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungsbassin wieder auf.

Zwischenfazit zur Bindungsanalyse der ⁿButyllithium-Leiterstruktur

Zusammenfassend kann also die zu Beginn aufgestellte These, dass es durch die höhere Coulomb-Wechselwirkung im Fall des 3Li^+ -Bindungsmotivs zu einer geringeren Ladungsdichteverchiebung in die $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung kommt, für das Lithiumaggregat 156 nur zum Teil durch die Elektronenlokalisationsfunktion bestätigt werden.

Tabelle 4.2.9: NBO-Ladungen sowie ausgewählte topologische Parameter der ELF- und QTAIM-Bindungsanalyse von 156; $\bar{N}(\Omega)$ Population des entsprechenden mono- bzw. disynaptischen Bassins; σ^2 Kovarianz der Fluktuation eines Elektronenpaares zwischen zwei Atomräumen; $\rho(r_{\text{BCP}})$ Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2\text{BCP}}/d_{1\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Bindungspartner 1–2 zum bindungskritischen Punkt; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvpp^[53–56].

Atom	NBO-Ladungen	Bindung	ELF		QTAIM		
			$\bar{N}(\Omega)$ [e]	σ^2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2\text{BCP}}/$ $d_{1\text{BCP}}$
zwei Lithium-Kontakte							
Li1	+0.86	C16–Li1	1.35	1.00	0.149	2.140	0.54
Li2	+0.80	C16–Li2					
C16	-1.12	C16–C17	1.20	0.99	1.580	-11.893	1.07
drei Lithium-Kontakte							
C20	-1.12	C20–Li1	1.39	1.01	0.111	1.710	0.54
		C20–Li2			0.171	2.772	0.55
		C20–Li2'			0.159	2.606	0.55
		C20–C21			1.18	0.99	1.557

Bindungsanalyse des di-^tButylmagnesiums 157

Die zweite der drei Verbindungen ist die von CHROST *et al.* erstmalig kristallisierte dimere Molekülstruktur des di-^tButylmagnesiums (157). Im Gegensatz zu der von CHROST *et al.* gewählten Sublimation der Verbindung 157 bei einem sehr niedrigen Druck von 10^{-9} bar^[145] wurde in Rahmen dieser Arbeit das di-^tButylmagnesiums (157) nach einer von C. W. KAMIENSKI entwickelten Vorschrift dargestellt.^[150] Hierzu wurde zunächst fein verteiltes Magnesiumchlorid aus einer einfachen Grignard-Reaktion in Diethylether gewonnen. Der an das Magnesium-Kation koordinierende Ether wurde anschließend durch eine mehrfache azeotrope Destillation mit Toluol vom Salz gelöst. Dabei ist die Wahl eines schwach koordinierenden Ethers unbedingt erforderlich, da beispielsweise THF durch eine azeotrope Destillation nicht wieder vom Magnesium-Kation getrennt werden kann. Das so gewonnene, fein verteilte sowie lösungsmittelfreie Magnesiumchlorid wurde dann anschließend in einem Benzol/ⁿPentan Gemisch mit ^tButyllithium bei -30 °C umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss wieder entfernt und der Rückstand in ⁿHeptan aufgenommen, sodass schließlich bei -80 °C Kristalle des lösungsmittelfreien di-^tButylmagnesiums (157) erhalten werden konnten.

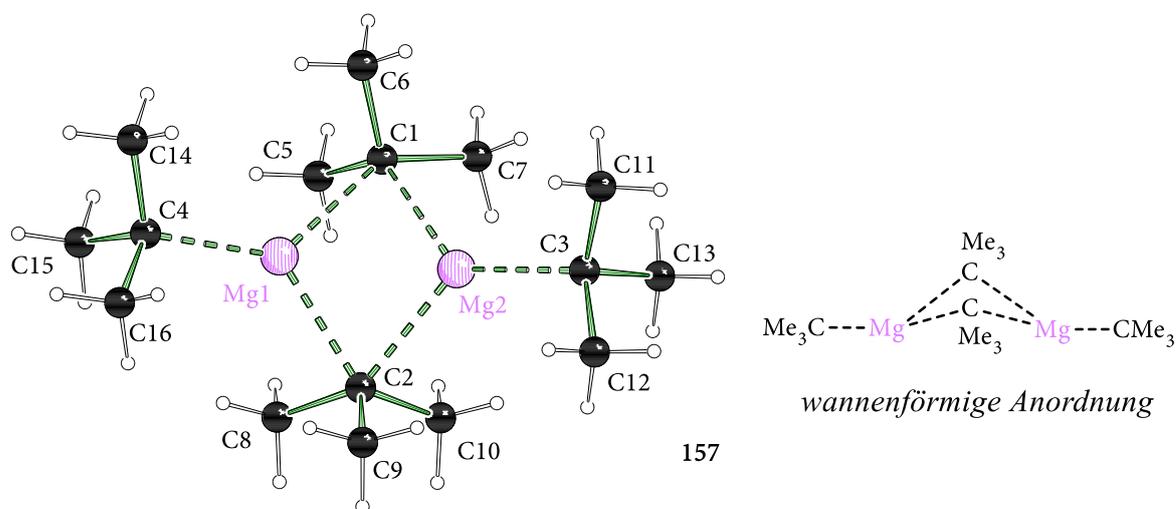


Abbildung 4.2.51: I. Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung 157 im Kristall; r. wannenförmige Lewisstrukturformel der seitlichen Ansicht auf 157.

In der Molekülstruktur im Kristall des di-^tButylmagnesiums (157) werden die beiden Magnesiumzentren über zwei ^tButyl-Reste verbrückt sowie jeweils durch einen terminal ständigen ^tButyl-Rest abgesättigt. Somit liegen zwei verschiedene Bindungsmotive innerhalb derselben Struktur vor, wobei es durch den hohen sterischen Anspruch der beiden ^tButyl-Reste nicht wie bei anderen Magnesiumalkyl-Verbindungen zur Ausbildung einer polymeren Struktur kommt.^[150,151]

Strukturell fällt zunächst auf, dass die vorgefundenen Mg-C-Abstände zwischen den Carbanionen der terminal gebundenen ^tButyl-Reste sowie den Magnesium-Kationen insgesamt kürzer sind als

zwischen den carbanionischen Zentren der verbrückenden ^tButyl-Resten und den beiden Magnesium-Kationen [215 pm vs. 230 pm, $\Delta d = 15$ pm]. Im Fall der verbrückenden ^tButyl-Reste richten sich die carbanionischen Zentren nicht in Richtung eines der beiden Magnesium-Kationen aus, sodass die freien Elektronenpaare der beiden ^tButyl-Carbanionen in Richtung des zentralen Vierrings zeigen sollten. Auffällig ist, dass der zentrale Vierring nicht planar ist, sondern wannenförmig und somit die beiden verbrückenden ^tButyl-Reste *cisoid* angeordnet sind (s. Abbildung 4.2.51, r.).

Tabelle 4.2.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung (157); Verfeinerung mit *NoSpherA2*^[95,96], PBE/def2-tzvpp^[53-56].

Bindung	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
	verbrückend		
C1–Mg1	2.2975(4)	Mg1–C1–Mg2	70.771(8)
C1–Mg2	2.3078(4)	C1–Mg1–C2	100.283(10)
C1–C5	1.5474(4)	Mg1–C2–Mg2	70.798(8)
C1–C6	1.5312(4)	C1–Mg2–C2	99.913(10)
C1–C7	1.5447(4)	C5–C1–C6	108.10(3)
C2–Mg1	2.3008(4)	C5–C1–C7	104.63(2)
C2–Mg2	2.3030(4)	C6–C1–C7	107.63(2)
C2–C8	1.5451(4)	C8–C2–C9	107.68(3)
C2–C9	1.5313(5)	C8–C2–C10	104.61(3)
C2–C10	1.5483(4)	C9–C2–C10	108.16(3)
	terminal		
C3–Mg2	2.1435(3)	Mg1–Mg2–C3	155.145(9)
C3–C11	1.5315(4)	Mg2–Mg1–C4	158.139(9)
C3–C12	1.5313(4)	C11–C3–C12	107.78(3)
C3–C13	1.5309(4)	C11–C3–C13	107.92(3)
C4–Mg1	2.1508(3)	C12–C3–C13	107.16(3)
C4–C14	1.5306(5)	C14–C4–C15	107.06(3)
C4–C15	1.5346(4)	C14–C4–C16	107.57(3)
C4–C16	1.5302(5)	C15–C4–C16	107.51(3)

Beim Vergleich der Konturlinienkarten des Laplacians $\nabla^2\rho$ der beiden Bindungsmotive fällt zunächst auf, dass der *VSCC* des verbrückenden ^tButyl-Restes nicht auf einer der beiden Bindungspfade liegt, sondern mittig auf der Winkelhalbierenden der beiden Bindungspfade (s. Abbildung 4.2.52). Im Fall des verbrückenden ^tButyl-Restes sind sowohl die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ [0.24/0.25 e·Å⁻³] als auch die dazugehörigen Laplacian-Werte $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [3.14/3.18 e·Å⁻⁵] nahezu identisch und verdeutlichen die insgesamt symmetrische Bindungssituation des verbrückenden ^tButyl-Restes.

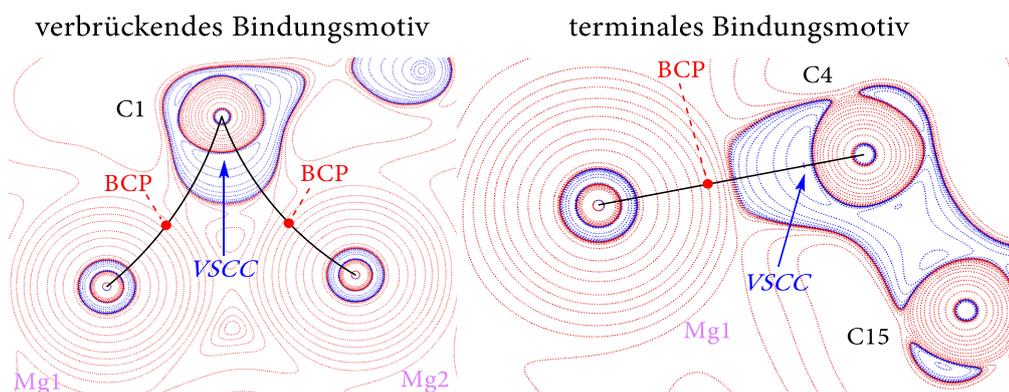


Abbildung 4.2.52: Konturlinienkarte des Laplacian $\nabla^2\rho$ in der Mg1–C1–Mg2-Ebene (links) und in der Mg1–C4–C15-Ebene (rechts) von 157; VSCC: valence shell charge concentration; rote Punkte sind bindungskritische Punkte (BCP); schwarze Linien stellen Bindungspfade dar; blaue Konturlinien zeigen negative Werte, rote Konturlinien positive Werte; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Im Vergleich hierzu ist die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ [$0.36 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$] der Mg–C-Bindung im terminalen Bindungsmotiv höher und der Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [$+4.90 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$] positiver. In beiden Fällen sind die absoluten Werte der Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ an den bindungskritischen Punkten sehr gering und deuten in Verbindung mit dem positiven Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ auf eine eher ionische Wechselwirkung hin. Allerdings lässt sich auch im Fall des di-^tButylmagnesiums (157) mit Hilfe der QTAIM-Analyse keine absolute Aussage über die Größe des freien Elektronenpaares des verbrückenden ^tButyl-Restes treffen, sodass erneut eine weitere Bindungsanalyse mit Hilfe der Elektronenlokalisationsfunktion durchgeführt wurde. Die so berechneten Bassins lassen sich anschließend durch Plotten der Isoflächen visualisieren und analysieren. Auf diese Weise lassen sich sehr deutliche Unterschiede in Abhängigkeit vom Bindungsmotiv feststellen.

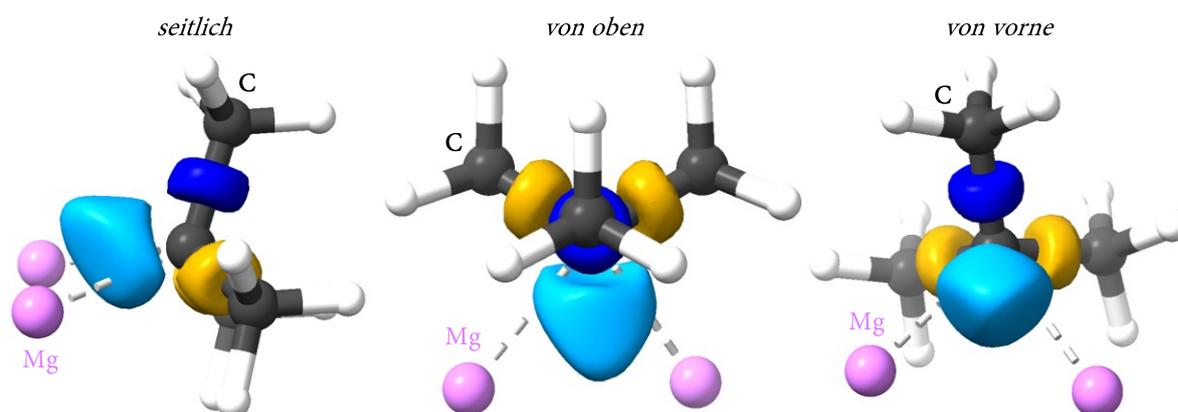


Abbildung 4.2.53: 3D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion des verbrückenden ^tButyl-Restes von 157; hellblau: freies Elektronenpaar des Carbanion; blau Bindungselektronenpaar der *anti*-ständigen C_α – C_β -Bindung; gold: Bindungselektronenpaare der beiden anderen C_α – C_β -Bindungen; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvp^[53–56]; Visualisierung mit ChimeraX^[148,149].

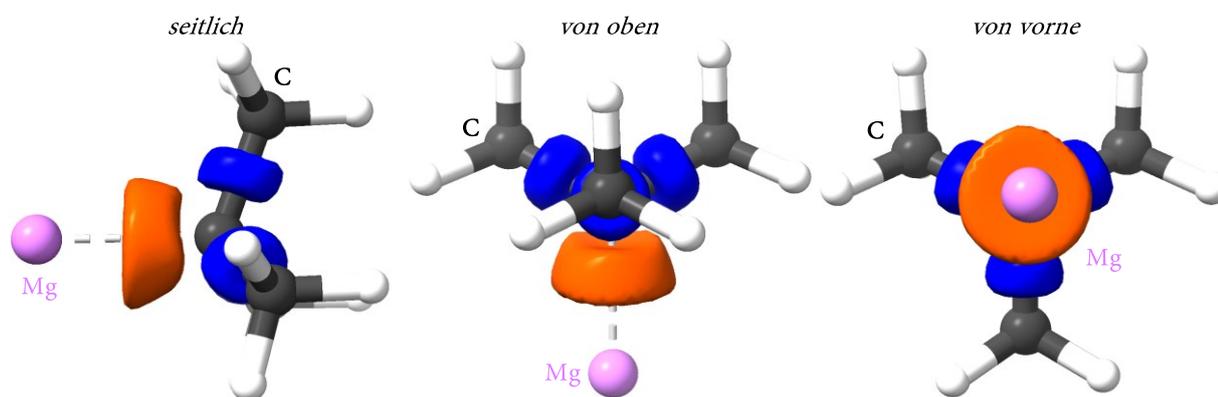


Abbildung 4.2.54: 3D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion des terminalen 'Butyl-Restes von 157; orange: freies Elektronenpaar des Carbanion, blau: Bindungselektronenpaar der *anti*-ständigen C_α - C_β -Bindung, gold: Bindungselektronenpaare der beiden anderen C_α - C_β -Bindungen; ; wfn-Datei aus *NoSpherA2*-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvpv^[53-56]; Visualisierung mit *ChimeraX*^[148,149].

So ist ähnlich wie beim 2Li^+ -Bindungsmotiv das freie Elektronenpaar des verbrückenden Liganden keilförmig geformt, wohingegen das freie Elektronenpaar des terminalen 'Butyl-Restes kugel- bzw. zylinderförmig geformt ist. Diese Unterschiede werden auch bei der Berechnung der absoluten Populationswerte der entsprechenden Bassins mit Hilfe des HELF-Algorithmus deutlich erkennbar. So ist das Bassin des freien Elektronenpaars im Fall des verbrückenden 'Butyl-Restes mit 1.26 e deutlich elektronenreicher als es für den terminal gebundenen 'Butyl-Rest (1.19 e) der Fall ist. Gleichzeitig deuten die deutlichen Unterschiede der NBO-Ladungen der carbanionischen Zentren zwischen terminalem (-0.56 e) und verbrückendem (-0.64 e) 'Butyl-Carbanion auf eine klare Ladungsakkumulation auf dem verbrückenden 'Butyl-Carbanion bzw. im Fall des terminalen 'Butyl-Carbanions auf eine deutliche Ladungsdichteverchiebung in die C_α - C_β -Bindungen hin. Ähnlich wie bei der ⁿButyllithium-Leiterstruktur 156 führen auch hier die beiden verschiedenen Bindungsmotive zu strukturellen Unterschieden in den jeweils verschieden gebundenen 'Butyl-Resten. Während in den terminal gebundenen 'Butyl-Resten kürzere C_α - C_β -Bindungen beobachtet werden können, sind diese in den entsprechenden C_α - C_β -Bindungen der verbrückend gebundenen 'Butyl-Reste dieser länger (\emptyset 153 pm vs. 154 pm). Allerdings treten in den verbrückend gebundenen 'Butyl-Resten Unterschiede zwischen den drei C_α - C_β -Bindungen auf. So ist die zum Vierring *anti*-ständige C_α - C_β -Bindung um ca. 1 pm kürzer als die beiden anderen C_α - C_β -Bindungen [153 pm vs. 1.55 pm/154pm] (s. Abbildung 4.2.55). Weiterhin sind im Gegensatz zum terminal gebundenen 'Butyl-Rest die vorgefundenen C_β - C_α - C_β -Bindungswinkel zwischen den Methylsubstituenten deutlich asymmetrischer. So ist der dem *anti*-ständigen Methylsubstituenten gegenüberliegende C_β - C_α - C_β -Bindungswinkel um ca. 3° kleiner als die beiden anderen C_β - C_α - C_β -Bindungswinkel [104.6° vs. $107.6/107.6^\circ$].

Im Folgenden soll allerdings zunächst ein allgemeiner Vergleich zwischen terminalen und verbrückenden ^tButyl-Resten vollzogen werden, bevor sich der besonderen elektronischen Situation diesem aus der Reihe fallenden Methylsubstituenten gewidmet wird.

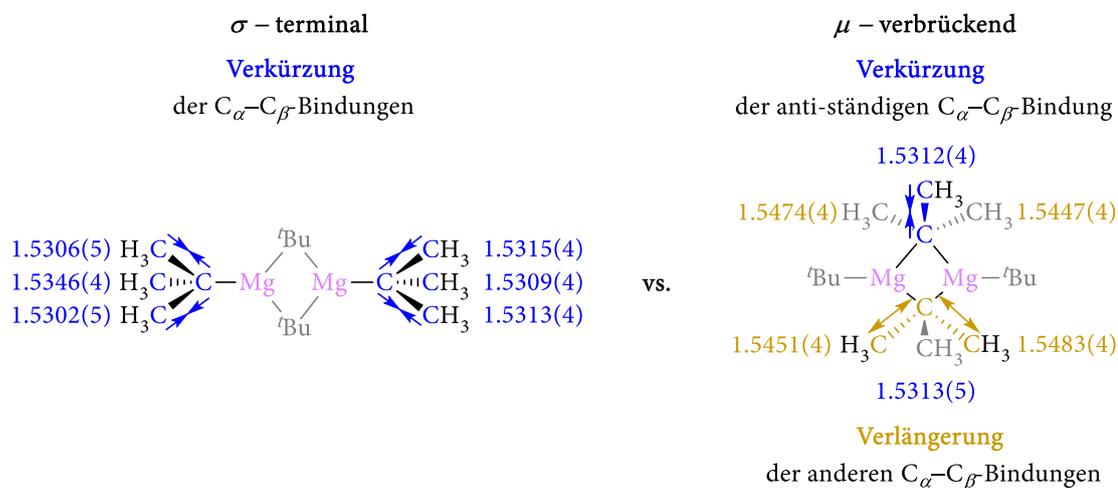


Abbildung 4.2.55: Die beiden Bindungsmotive innerhalb des di-^tButylmagnesium-Dimers (157); links: das terminale Bindungsmotiv führt zu einer Verkürzung der C_α-C_β-Bindungen; rechts: das verbrückende Bindungsmotiv führt sowohl zu einer Verlängerung als auch zu einer Verkürzung der C_α-C_β-Bindungen.

Dabei kann die allgemeine Differenz in den C_α-C_β-Bindungslängen zwischen terminal und verbrückend gebundenen ^tButyl-Resten ebenfalls mit der zuvor aufgestellten These begründet und mit Hilfe der durchgeführten Bindungsanalysen bestätigt werden. So führt auch im Fall des di-^tButylmagnesiums (157) die insgesamt geringere Coulomb-Wechselwirkung im Fall des terminalen ^tButyl-Restes [2+ s. 4+] zu einer geringeren Lokalisation des freien Elektronenpaares auf dem carbanionischen Zentrum, wodurch wiederum mehr Elektronendichte in die C_α-C_β-Bindung verschoben wird. Hieraus resultieren die beobachtbaren Verkürzungen der C_α-C_β-Bindungen der beiden terminalen ^tButyl-Reste. Im Fall des verbrückenden ^tButyl-Restes kommt es auf Grund der höheren Coulomb-Wechselwirkung [4+ vs. 2+] zu einer stärkeren Lokalisation von negativer Ladung auf dem carbanionischen Zentrum, wodurch weniger Elektronendichte in die C_α-C_β-Bindungen verschoben wird und somit eine Verlängerung dieser zu beobachten ist. Diese Ladungsverschiebung in die C_α-C_β-Bindung im Fall des terminalen Liganden lässt sich sowohl durch eine geringfügig höhere Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(r_{BCP})$ [\emptyset 1.606 e·Å⁻³ vs. 1.558 e·Å⁻³] als auch durch höhere Populationswerte der mit dem HELF-Algorithmus berechneten Bassins [\emptyset 1.19 e vs. 1.17 e] nachweisen. In diesem Fall tauchen die von verbrückend zu terminal verschwindenden Ladungen des freien Elektronenpaares [$\Delta\bar{N}(\text{Mg},\text{C}) = 0.7$ e] in den Bassins der C_α-C_β-Bindung zum Teil wieder auf [$\Delta\bar{N}(\text{C}_\alpha,\text{C}_\beta) = 0.7$ e].

Somit zeigt sich zunächst eine Übereinstimmung mit der bei der ⁿButyllithium-Leiterstruktur 156 gefundenen Abhängigkeit zwischen Bindungsmotiv und struktureller sowie elektronischer Struktur. Im Gegensatz zu 156 wird diese Abhängigkeit vermutlich auf Grund der höheren Coulomb-Ladungen des Magnesium-Kations gegenüber dem Lithium-Kation jedoch deutlich messbarer. Jedoch resultiert im Fall des di-^tButylmagnesiums (157) die höhere Substitution des Alkyl-Restes mit Methylgruppen in einer insgesamt asymmetrischeren Bindungssituation im Fall des verbrückenden Liganden. So passt, wie bereits beschrieben, in diesem Fall einer der drei Methylsubstituenten des verbrückenden ^tButyl-Restes nicht ganz ins Bild der vorherigen Beschreibungen. Der zum Vierring *anti*-ständige Methylsubstituent der verbrückenden ^tButyl-Reste weist eine deutliche kürzere C_α-C_β-Bindung auf als die beiden anderen Methylsubstituenten. Dabei lässt sich anhand der 3D-Visualisierung des ELF-Bassins in Abbildung 4.2.53 erkennen, dass der betreffende Methylsubstituent zwar *anti*-ständig zum zentralen Vierring steht, allerdings *cis*-ständig zum keilförmig ausgeprägten Elektronenpaar. Dabei scheint gerade diese Anordnung besonders vorteilhaft für eine Verschiebung von Elektronendichte in die C_α-C_β-Bindung zu sein, sodass eine Verkürzung dieser Bindung resultiert. Diese Veränderung lässt sich zum Teil beim Vergleich der Konturlinienkarten der drei C_α-C_β-Bindungen wiederfinden. So entsteht im Fall der *cis*-ständigen Methylgruppe ein lokale Akkumulation von Ladungsdichte (VSCC) auf der Seite des α-Kohlenstoffzentrum C1, erkennbar an dem auftretenden Konturlinienniveau in Abbildung 4.2.56.

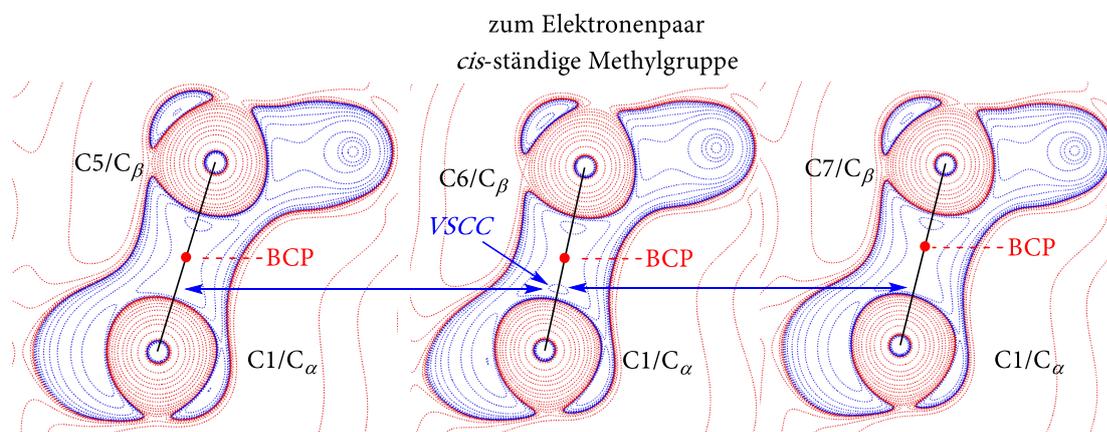


Abbildung 4.2.56: Konturlinienkarte des Laplacian $\nabla^2\rho$ in der drei C_α-C_β-Bindungen von 157; links: C1-C5-H5B-Ebene; mitte C1-C6-H6A-Ebene; rechts: C1-C7-H7B-Ebene; VSCC: valence shell charge concentration; rote Punkte sind bindungskritische Punkte (BCP); schwarze Linien stellen Bindungspfade dar; blaue Konturlinien zeigen negative Werte, rote Konturlinien positive Werte; Berechnung und Visualisierung mit AIMAll^[57].

Diese Veränderungen lassen sich allerdings nicht nur visuell beobachten, sondern finden sich auch in den absoluten Werten, welche aus den Bindungsanalysen mittels der QTAIM-Methode sowie der Anwendung des HELF-Algorithmus erhalten wurden, wieder. So weist die zum Elektronenpaar cis-ständige $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung im Vergleich zu den beiden anderen $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungen nicht nur eine leicht höhere Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ am bindungskritischen Punkt auf [$1.51/1.56 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ vs. $1.61 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$], sondern verfügt auch über signifikant höhere Populationswerte $\bar{N}(C_\alpha, C_\beta)$ [1.19 e vs. $1.16/1.17 \text{ e}$].

Zwischenfazit zur Bindungsanalyse des di-^tButylmagnesium 157

Auf Grund der geringeren Coulomb-Wechselwirkung im Fall der terminalen ^tButyl-Reste wird weniger Ladung auf den carbanionischen Zentren akkumuliert, sodass die negative Ladung durch eine Ladungsdichterverschiebung in die drei $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungen stabilisiert wird. Hieraus resultiert eine Verkürzung dieser Bindungen. Im Fall der verbrückenden ^tButyl-Reste kommt es auf Grund der höheren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Magnesium-Kation und Carbanion zu einer stärkeren Akkumulation von Ladungsdichte auf dem Carbanion, wodurch weniger Ladungsdichte in die $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungen verschoben werden kann und diese dadurch länger sind. Trotzdem führt bei einem der drei Methylsubstituenten die cisoide Anordnung zum freien Elektronenpaar zu einer Ladungsdichterverschiebung in die $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung und damit zu einer Verkürzung dieser Bindung.

Tabelle 4.2.11: NBO-Ladungen sowie ausgewählte topologische Parameter der ELF- und QTAIM-Bindungsanalyse von 157; $\bar{N}(\Omega)$ Population des entsprechenden mono- bzw. disynaptischen Bassins; σ^2 Kovarianz der Fluktuation eines Elektronenpaares zwischen zwei Atomräumen; $\rho(r_{\text{BCP}})$ Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2\text{BCP}}/1_{\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Bindungspartner 1–2 zum bindungskritischen Punkt; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvp^[53–56].

Atom	NBO-Ladungen		ELF		QTAIM		
		Bindung	$\bar{N}(\Omega)$	σ^2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-5}$]	$d_{2\text{BCP}}/$ $d_{1\text{BCP}}$
verbrückend							
Mg1	+1.55	Mg1–C1	1.26	1.09	0.242	+3.189	0.68
Mg2	+1.56	Mg2–C1					
C1	–0.64	C1–C5	1.16	0.99	1.505	–11.893	1.05
C5	–0.71	C1–C6	1.19	0.99	1.611	–13.099	1.02
C6	–0.65	C1–C7	1.17	0.99	1.557	–12.031	1.06
C7	–0.71						
terminal							
Mg1	+1.55	C4–Mg1	1.19	1.02	0.361	+4.900	0.70
C4	–0.56	C4–C14	1.19	0.99	1.611	–13.130	1.05
C14	–0.65	C4–C15	1.19	0.99	1.596	–12.841	1.05
C15	–0.66	C4–C16	1.19	0.99	1.612	–13.128	1.05
C16	–0.65						

Bindungsanalyse des tri-ⁱButylaluminiums 158

Die letzte der drei hier gewählten Verbindungen ist die aus eigenen Vorarbeiten bekannte und mittlerweile publizierte Molekülstruktur im Kristall des tri-ⁱButylaluminiums (158).^[93,146] Äquivalent zu der Struktur des di-^tButylmagnesiums (157) werden auch in dieser Molekülstruktur im Kristall die beiden Aluminiumzentren durch einen ⁱButyl-Rest verbrückt, wobei in diesem Fall die beiden Aluminiumzentren durch jeweils zwei terminale ⁱButyl-Reste abgesättigt werden. Im Fall des tri-ⁱButylaluminiums (158) existiert bereits eine experimentelle Elektronendichteanalyse einer tri-Alkylaluminium Verbindung auf Grundlage einer Einkristallröntgenstrukturanalyse. So publizierten MITZEL *et al.* 2015 eine entsprechende Untersuchung des tri-Methylaluminiums, wobei in dieser Molekülstruktur im Kristall sowohl Fehlorderungen der Methyl-Reste zu beobachten sind, als auch auf Grund der fehlenden Kohlenstoffzentren keine Diskussion von Stabilisierungseffekten durchgeführt werden konnte.^[152] Beide Problematiken treten bei der hier verwendeten Molekülstruktur im Kristall des tri-ⁱButylaluminiums (158) nicht auf. Dabei konnte die Kristallisation der Verbindung 158 analog zur eigenen Vorarbeit nur durch das Mischen einer tri-ⁱButylaluminium-Lösung in ⁿHexan mit einer ^tButyllithium-Lösung in ⁿPentan erreicht werden. Die alleinige Zugabe gleicher Mengen von ⁿPentan löste keine Kristallisation aus. Vermutlich führen die zugegebenen Lithiumaggregate zu einem etwas anderen Löslichkeitsgleichgewicht, welches die Kristallisation der Verbindung 158 positiv zu beeinflussen scheint. Weiterhin ist im Fall des tri-ⁱButylaluminiums zu erwähnen, dass strukturelle Daten sowie Daten aus einer QTAIM-Bindungsanalyse sowohl aus einem *Hirshfeld Atom Refinement* vorliegen als auch aus einer Multipol-Verfeinerung durch eine Kooperation mit A. MÜNCH aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. STALKE aus Göttingen. Auf etwaige Unterschiede in den erzielten Ergebnissen zwischen den beiden Methoden soll hier allerdings nur am Rande eingegangen werden.

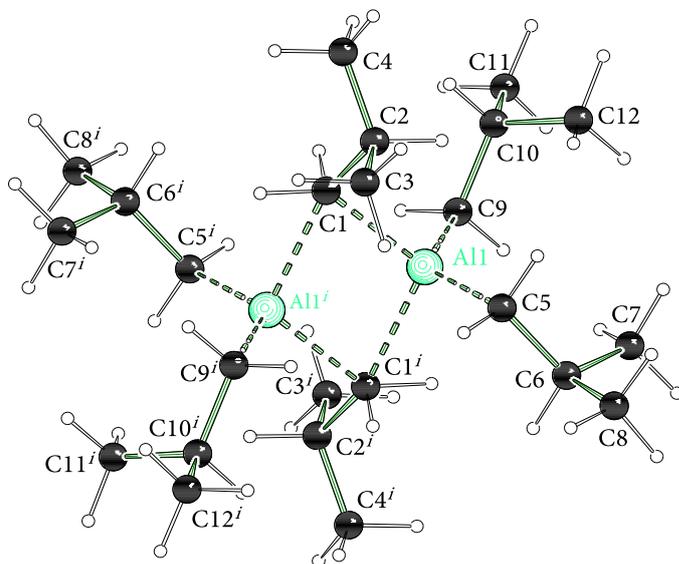


Abbildung 4.2.57: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung 158 im Kristall.

Im Gegensatz zum di-^tButylmagnesium-Dimer 157 sind die beiden verbrückenden ⁱButyl-Reste im tri-ⁱButylaluminium 158 *transoid* zueinander angeordnet, wobei die Elektronenpaare der beiden carbanionischen Zentren jeweils in Richtung eines der beiden Aluminium-Kationen zeigen. Diese Ausrichtung der verbrückenden ⁱButyl-Reste führt im Gegensatz zu 157 zu zwei unterschiedlich langen Al–C-Abständen, wobei die Al1–C1-Bindung, entlang welcher die Ladung des Carbanions ausgerichtet ist, auf Grund der stärkeren Wechselwirkung um 7 pm kürzer ist [2.13 Å, 2.20 Å]. Im Gegensatz hierzu sind die terminalen Al–C-Abstände der beiden ⁱButyl-Reste in etwa gleich lang [198 pm, 197 pm], aber deutlich kürzer als die des verbrückenden ⁱButyl-Restes. Beim Vergleich der Bindungswinkel mit dem strukturell ähnlichen di-^tButylmagnesium-Dimer 157 fällt auf, dass der Bindungswinkel zwischen den beiden Metall-Kationen und dem carbanionischen Zentrum des verbrückenden Alkyl-Restes M–C_μ–M, im Fall des tri-ⁱButylaluminiums 158 auf Grund der geringeren Sterik leicht aufgeweitet ist. Der geringere sterische Anspruch des ⁱButyl-Restes ist vermutlich auch der Grund, warum im Fall von 158 der zentrale Vierring im Gegensatz zu 157 planar und nicht wannenförmig ist.

Tabelle 4.2.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 158; Verfeinerung mit *NoSpherA2*^[95,96]; PBE/def2-tzvpp^[53-56].

Bindung	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
verbrückend			
Al1–C1	2.12580(16)	Al1–C1–Al1'	74.002(4)
Al1'–C1	2.20085(15)	C1–Al1–C1'	105.998(4)
C1–C2	1.55443(19)	Al1–C1–C2	100.568(10)
Al1–Al1'	2.60490(11)		
terminal			
Al1–C5	1.98069(16)	C1–Al1–C5	113.316(5)
Al1–C9	1.97328(16)	C1–Al1–C9	103.361(5)
C5–C6	1.5379(2)	C5–Al1–C9	126.608(5)
C9–C10	1.5401(2)		

Im Vergleich der beiden Verfeinerungsmethoden lassen sich bezüglich der Bindungslängen sowie -winkel nur geringe Unterschiede im Bereich von 0.1-0.3 pm bzw. 0.02-0.07° verzeichnen. Der Grund für diese minimalen Abweichungen ist möglicherweise die für das *Hirshfeld Atom Refinement* gewählte Kombination aus Methode (PBE^[53,54]) sowie Basissatz (def2-tzvpp^[55,56]), welche eine zu ungenaue Beschreibung der Elektronendichte liefert und damit zu einer etwas anderen Geometrie führt. Allerdings können die beobachtbaren Unterschiede auch durch die bei der Multipol-Verfeinerung getroffene Auswahl an Reflexen und damit durch die etwas andere Datengrundlage auftreten.

Tabelle 4.2.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **158**; Multipol-Verfeinerung.

Bindung	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
verbrückend			
Al1–C1	2.12855(14)	Al1–C1–Al1'	74.003(4)
Al1'–C1	2.20350(12)	C1–Al1–C1'	105.997(4)
C1–C2	1.55573(15)	Al1–C1–C2	100.525(8)
Al1–Al1'	2.60792(6)		
terminal			
Al1–C5	1.9827(3)	C1–Al1–C5	113.316(5)
Al1–C9	1.97515(14)	C1–Al1–C9	103.342(4)
C5–C6	1.5341(4)	C5–Al1–C9	126.534(8)
C9–C10	1.5384(3)		

Im Gegensatz hierzu fallen die Unterschiede zwischen den beiden Verfeinerungsmethoden und der anschließenden Elektronendichteanalyse mittels der QTAIM-Methode deutlich größer aus. So fällt die berechnete Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der beiden unterschiedlich langen Al–C-Bindungen durch das *Hirshfeld Atom Refinement* deutlich identischer aus, als es bei der Multipol-Verfeinerung der Fall ist [$0.39/0.32 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ vs. $0.44/0.22 \text{ 32 e}\cdot\text{Å}^{-3}$].

Tabelle 4.2.14: Ausgewählte topologische Parameter der ELF- und QTAIM-Bindungsanalyse von **158**; $\bar{N}(\Omega)$ Population des entsprechenden mono- bzw. disynaptischen Bassins; σ^2 Kovarianz der Fluktuation eines Elektronenpaares zwischen zwei Atomräumen; $\rho(r_{\text{BCP}})$ Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Bindungspartner 1–2 zum bindungskritischen Punkt; wfn-Datei aus *NoSpherA2*-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvpp^[53–56].

NBO-Ladungen			ELF		QTAIM		
Atom		Bindung	$\bar{N}(\Omega)$	σ^2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$
verbrückend							
Al1	+1.54	Al1–C1	1.28	1.12	0.391	3.714	1.52
Al1'	+1.54	Al1'–C1			0.316	3.104	1.53
C1	-0.96	C1–C2	1.14	0.98	1.526	-11.722	0.98
terminal							
Al1	+1.54	Al1–C5	1.26	1.02	0.566	5.593	1.48
C5	-0.94	Al1–C9	1.25	1.03	0.572	5.745	1.49
C9	-0.94	C5–C6	1.17	0.99	1.578	-12.628	1.01
		C9–C10	1.18	0.99	1.587	-12.739	1.01

Somit scheinen die mit Hilfe der Multipol-Verfeinerung berechneten topologischen Parameter die asymmetrische Bindungssituation besser zu schreiben. Gleichzeitig existieren deutliche Unterschiede im Bereich der Lage des bindungskritischen Punktes, ablesbar aus dem Verhältnis der Abstände der Bindungspartner vom bindungskritischen Punkt $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$. Dabei lässt sich feststellen, dass diese Unterschiede generell größer im Fall der Al–C-Bindungen sind als im Fall der C_α–C_β-Bindungen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die hier gewählte Kombination aus Methode (PBE^[53,54]) und Basissatz (def2-tzvpp^[55,56]) nur eine unzureichende Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Aluminium-Kation und carbanionischem Zentrum liefert. Da die Daten aus der QTAIM-Analyse der

Multipol-Verfeinerung die Bindungssituation der Verbindung 158 im Allgemeinen besser zu beschreiben scheinen, soll im Folgenden ausschließlich auf diese zurückgegriffen werden.

Tabelle 4.2.15: Ausgewählte topologische Parameter der QTAM-Bindungsanalyse an den bindungskritischen Punkte der Multipol-Verfeinerung der Verbindung 158; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Wert des Laplacian am bindungskritischen Punkt; $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$: Verhältnis der Abstände der Bindungspartner 1–2 zum bindungskritischen Punkt; die geschätzten Standardabweichungen ($\rho(r_{\text{BCP}})$, $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$) wurden durch die Standardabweichung von 20 Kreuzvalidierungssätzen bestimmt.

Bindung	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	$d_{2,\text{BCP}}/$ $d_{1,\text{BCP}}$
verbrückend			
Al1–C1	0.440(5)	1.00(10)	1.39
Al1'–C1	0.245(4)	2.80(15)	1.44
C1–C2	1.518(4)	-12.2(2)	0.92
terminal			
Al1–C5	0.630(4)	2.80(15)	1.40
Al1–C9	0.641(5)	2.88(14)	1.40
C5–C6	1.588(4)	-12.88(15)	1.02
C9–C10	1.553(5)	-12.5(1)	1.02

Die Daten der QTAIM-Analyse zeigen zunächst, dass die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ der terminalen Al–C-Bindungen mit 0.63/0.64 e·Å⁻³ sehr klein ist, aber dennoch etwa doppelt so hoch wie in den verbrückenden Al–C-Bindungen (s. Somit scheinen die mit Hilfe der Multipol-Verfeinerung berechneten topologischen Parameter die asymmetrische Bindungssituation besser zu schreiben. Gleichzeitig existieren deutliche Unterschiede im Bereich der Lage des bindungskritischen Punktes, ablesbar aus dem Verhältnis der Abstände der Bindungspartner vom bindungskritischen Punkt $d_{2,\text{BCP}}/d_{1,\text{BCP}}$. Dabei lässt sich feststellen, dass diese Unterschiede generell größer im Fall der Al–C-Bindungen sind als im Fall der C α –C β -Bindungen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die hier gewählte Kombination aus Methode (PBE^[53,54]) und Basissatz (def2-tzvpp^[55,56]) nur eine unzureichende Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Aluminium-Kation und carbanionischem Zentrum liefert. Da die Daten aus der QTAIM-Analyse der Multipol-Verfeinerung die Bindungssituation der Verbindung 158 im Allgemeinen besser zu beschreiben scheinen, soll im Folgenden ausschließlich auf diese zurückgegriffen werden.

Tabelle 4.2.15). Im Vergleich zu den Mg–C-Bindungen im di-^tButylmagnesium 157 sind die hier gefundenen Werte allerdings insgesamt höher, was vermutlich durch die insgesamt kürzeren Al–C-Bindungen zu erklären ist. In Kombination mit einem kleinen positiven Wert für den Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [2.80/2.88 e·Å⁻⁵] können die hier vorgefundenen terminalen Al–C-Bindungen als überwiegend ionische Bindungen mit nur teilweise kovalentem Charakter beschrieben werden. Dies wird auch durch die Position der bindungskritischen Punkte bestätigt, die zum elektropositiveren Aluminium-Kation verschoben sind [$d_{\text{Al,BCP}}/d_{\text{C,BCP}} = 1.40$]. Im Gegensatz zu den terminalen weisen die beiden Al–C-Bindungen des verbrückenden ^tButyl-Restes zwei verschiedene Bindungsszenarien

auf. Während die kurze AlI–C1-Bindung eine höhere Elektronendichte von $0.44 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ sowie einen kleineren, positiven Laplacian-Wert $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ von $1.0 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ besitzt, ist die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ in der längeren AlIⁱ–C1-Bindung um ca. $0.2 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ kleiner und der dazugehörige Wert für den Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ um $1.80 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ größer. Somit kann die kürzere AlI–C1-Bindung als kovalenter und die längere AlIⁱ–C-Bindung als ionischer bezeichnet werden. Dies wird ebenfalls an der Lage des bindungskritischen Punktes auf dem Bindungspfad deutlich. So liegt dieser im Fall der kürzeren AlI–C1-Bindung näher am carbanionischen Kohlenstoffzentrum als im Fall der längeren AlIⁱ–C1-Bindung [$d_{\text{Al,BCP}}/d_{\text{C,BCP}} = 1.39$ vs. 1.44]. Die Asymmetrie der verbrückenden AlI–C1- sowie C1–AlIⁱ-Bindungen wird auch dadurch deutlich, dass sich der VSCC auf dem Kohlenstoffzentrum C1 in die Richtung des Aluminium-Kations AlI neigt. Somit weicht das Minimum im Laplacian $\nabla^2\rho$ um etwa 10° von der Al–C–Alⁱ-Winkelhalbierenden ab (s. Abbildung 4.2.58). Damit zeigt sich im Fall des tri-ⁱButylaluminiums (158) ein deutlich anderes M–C-Bindungsszenario als in der strukturell ähnlichen Verbindung des di-ⁱButylmagnesiums 157.

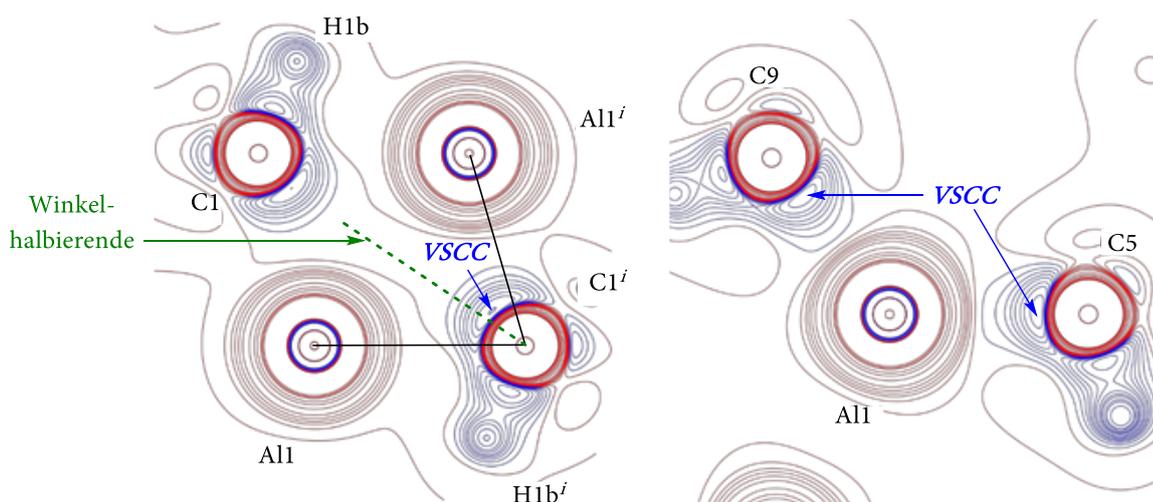


Abbildung 4.2.58: Konturliniendarstellung des Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ in der AlI–C1–AlIⁱ-Ebene (links) und in der C9–AlI–C5-Ebene (rechts) der Verbindung 158; Konturlinien wurden bei $\pm (1,2,5,7,10,15,30,50,70,100,115,135) \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ gezogen; blaue Konturlinien zeigen negative Werte; rote Konturlinien zeigen positive Werte.

Allerdings lässt sich auch im Fall von 158 kein Vergleich des freien Elektronenpaares der drei Carbanionen mit Hilfe der QTAIM-Analyse durchführen. So ist bei der Betrachtung der Konturlinienkarte des Laplacian $\nabla^2\rho$ (s. Abbildung 4.2.58) zunächst nur ein geringer Unterschied zwischen den VSCCs der terminalen und des verbrückenden ⁱButyl-Restes erkennbar. Im Gegensatz hierzu sind durch die 3D-Visualisierung der Isoflächen mittels der Elektronen-lokalisationsfunktion eindeutige Unterschiede in der Form der freien Elektronenpaare zu erkennen. So ist analog zum di-ⁱButylmagnesium das an zwei Aluminium-Kationen gebundene freie Elektronenpaar des verbrückenden ⁱButyl-Restes keilförmig und das freie Elektronenpaar des terminalen ⁱButyl-Restes kugel- bzw. zylinderförmig. Gleichzeitig lässt sich beim Vergleich der berechneten Populationswerte

der entsprechenden (Al,C)-Bindungsbassins ein Unterschied von 0.02 e ausmachen. Dabei fällt die hier auftretende Differenz deutlich geringer aus als im Fall des di-^tButylmagnesiums 157 [$\Delta = 0.07$ e vs. 0.02 e] und ist vermutlich durch die deutlich bessere Ladungsstabilisierung des ^tButyl-Restes im Vergleich zum ⁱButyl-Rest zu erklären. So kommt es zwar auch im Fall des tri-ⁱButylaluminiums (158) zu entsprechenden Verkürzungen der C_{α} - C_{β} -Bindung, allerdings ist im Fall der terminalen ⁱButyl-Reste die Wirkung der Ladungsstabilisierung auf Grund der fehlenden Methylsubstituenten deutlich geringer als bei den ^tButyl-Resten.

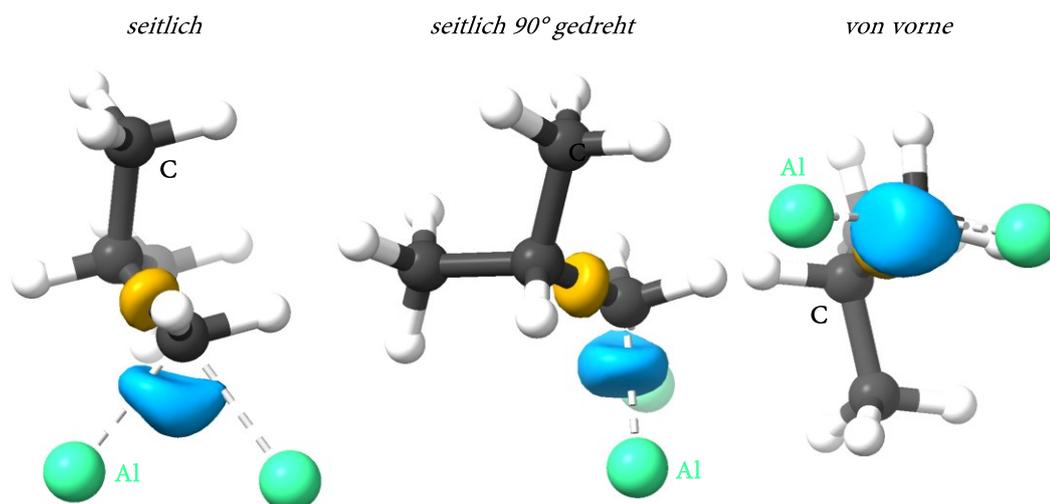


Abbildung 4.2.59: 3D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion des verbrückenden ⁱButyl-Restes der Verbindung 158; hellblau: freies Elektronenpaar des Carbanion, gold: Bindungselektronenpaar der C_{α} - C_{β} -Bindung; ; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvpp^[53-56]; Visualisierung mit ChimeraX^[148,149].

Nichtsdestotrotz kann auch im Fall des tri-ⁱButylaluminiums (158) eine Abhängigkeit der C_{α} - C_{β} -Bindungslänge vom jeweiligen Bindungsmotiv beobachtet werden. So kommt es auch im Fall von 158 zu einer Verkürzung der C_{α} - C_{β} -Bindung im Fall der terminalen ⁱButyl-Reste [153/154 pm] und zu einer Verlängerung der C_{α} - C_{β} -Bindung im Fall der verbrückenden ⁱButyl-Reste [156 pm] (s. Abbildung 4.1.24).

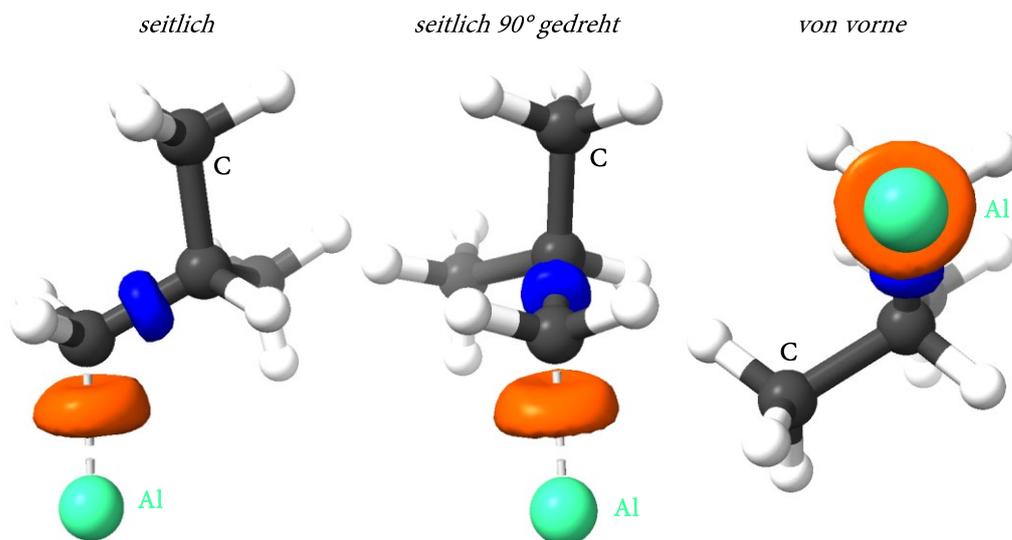


Abbildung 4.2.60: 3D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion des verbrückenden ^tButyl-Restes der Verbindung 158; orange: freies Elektronenpaar des Carbanion, blau: Bindungselektronenpaar der C_α-C_β-Bindung; ; wfn-Datei aus NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvpp^[53-56]; Visualisierung mit ChimeraX^[148,149].

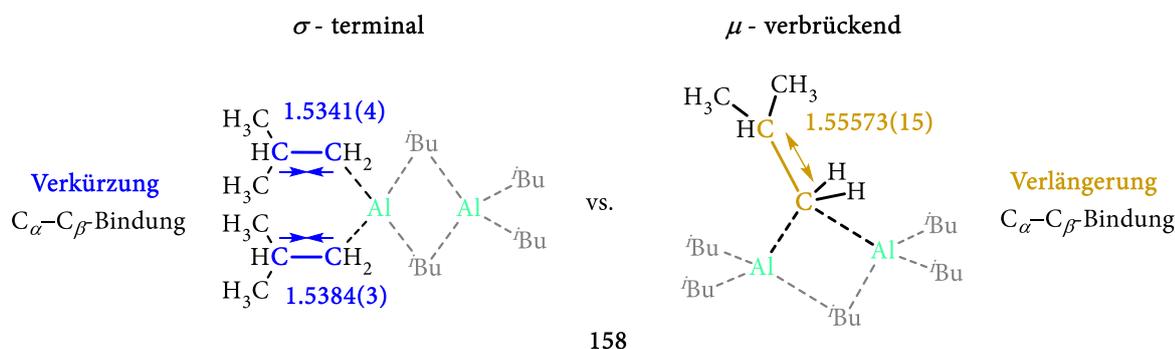


Abbildung 4.2.61: Abhängigkeit der C_α-C_β-Bindungslänge vom jeweiligen Bindungsmotiv im Fall des tri-^tButylaluminiums 158.

Diese strukturellen Unterschiede können identisch zu den beiden vorherigen Verbindungen erklärt werden. So kommt es im Fall des terminal gebundenen ^tButyl-Restes zu einer schwächeren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Aluminium-Kation und Carbanion [3+ vs. 6+]. Aus diesem Grund wird die negative Ladung deutlich mehr durch eine Ladungsdichterverschiebung in die C_α-C_β-Bindung stabilisiert, wodurch diese wiederum kürzer wird. Hingegen kommt es im Fall des verbrückend gebundenen ^tButyl-Restes aufgrund der kombinierten, sehr hohen Coulomb-Ladung der beiden Aluminium-Kationen von 6+ zu einer Ladungsakkumulation auf dem carbanionischen Zentrum und damit zu weniger Ladungsstabilisierung durch Ladungsdichterverschiebung in die C_α-C_β-Bindung. Auf Grund der dadurch geschwächten, kovalenten Wechselwirkung verlängert sich diese. Diese Hypothese wird auch in der letzten der drei untersuchten Verbindungen durch die verschiedenen durchgeführten Bindungsanalysen bestätigt. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen QTAIM-Analysen lässt sich vermutlich auf Grund der besseren Beschreibung der Elektronendichte durch die Multipol-Verfeinerung im Fall des tri-^tButylaluminiums (158) eine Verschiebung der

relativen Lage des bindungskritischen Punktes auf dem C_α - C_β -Bindungspfad feststellen. So ist dieser im Fall des verbrückenden i Butyl-Restes deutlich zum β -Kohlenstoffzentrum verschoben (s. Abbildung 4.2.62).

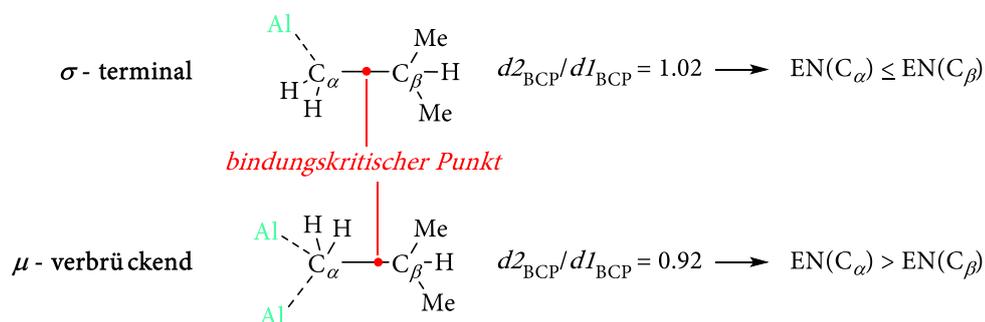


Abbildung 4.2.62: Relative Lage des bindungskritischen Punktes auf dem Bindungspfad zwischen α - und β -Kohlenstoffzentrum der Verbindung 158.

Diese Verschiebung zeigt, dass die elektronenziehende Wirkung der beiden hoch geladenen Aluminium-Kationen ($6+$) dazu führt, dass die Elektronegativität des α -Kohlenstoffzentrums im Fall des verbrückenden i Butyl-Restes zunimmt. Hieraus resultiert eine stärker polarisierte C_α - C_β -Bindung, welche insgesamt weniger Kovalenz besitzt und somit einen kleineren Wert für die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt aufweisen sollte als die C_α - C_β -Bindung des terminalen i Butyl-Restes. Dies wird durch den Vergleich der absoluten Werte der Elektronendichte bestätigt. So ist diese im Fall des verbrückenden i Butyl-Restes niedriger als in den terminalen i Butyl-Resten [$1.52 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ vs. $1.56/1.59 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]. Ebenso lässt sich durch Berechnung der Populationswerte des C_α - C_β -Bindungsbassins mit Hilfe des HELF-Algorithmus ein Unterschied zwischen terminalem und verbrückendem i Butyl-Rest von ca. 0.3-0.4 e feststellen [1.14 vs. $1.17/1.18 \text{ e}$]. Einzig die berechneten NBO-Ladungen der C_α -Kohlenstoffzentren lassen nur eine geringfügig höhere Ladung auf dem carbanionischen Zentrum des verbrückenden i Butyl-Restes von 0.02 e erkennen [-0.96 e vs. $-0.94/-0.94 \text{ e}$].

Zwischenfazit zur Bindungsanalyse des tri- i Butylaluminiums 158

Auch bei der analysierten Struktur des tri- i Butylaluminiums stützen alle angewandten Methoden die vorgeschlagene Hypothese, dass die negative Ladung im Fall des terminalen i Butyl-Restes durch einen Ladungsdichtetransfer vom carbanionischen Zentrum in die C_α - C_β -Bindung stabilisiert wird und umgekehrt dieser Ladungsdichtetransfer durch die stärkere Coulomb-Wechselwirkung der beiden Aluminium-Kationen im Fall des verbrückenden i Butyl-Restes schwächer ausgeprägt ist.

4.2.3.4. Fazit

Durch die hier durchgeführten Untersuchungen konnten bisher unbekannte Stabilisierungseffekte, wie sie in metallorganischen sowie carbanionischen Systemen auftreten, aufgedeckt werden. Dabei sollte durch die Verwendung verschiedener Aggregationsmuster sowie unterschiedlicher Metalle die hier aufgedeckten Stabilisierungseffekte eine allgemeine Gültigkeit besitzen und sich somit ebenfalls auf andere carbanionische Systeme übertragen lassen. So konnte zunächst gezeigt werden, dass durch eine kleinere positive Coulomb-Ladung eine deutlich höhere Ladungsdichteverchiebung in die C_{α} - C_{β} -Bindung des jeweiligen carbanionischen Restes erfolgt. Durch die Untersuchung des mit drei Methylgruppen substituierten ^tButyl-Restes konnte außerdem gezeigt werden, dass die Einführung weiterer Methylgruppen zu einer deutlich besseren Ladungsstabilisierung führt, als es für die einfach substituierten ⁿButyl- bzw. ⁱButyl-Reste zu beobachten ist. Somit ist das ^tButyl-Anion, das am besten stabilisierte, aller drei hier untersuchten anionischen Alkyl-Reste. Dies ist vor allem deswegen interessant, da beispielsweise ^tButyllithium allgemein als das reaktivste aller Lithiumreagenzien gilt.

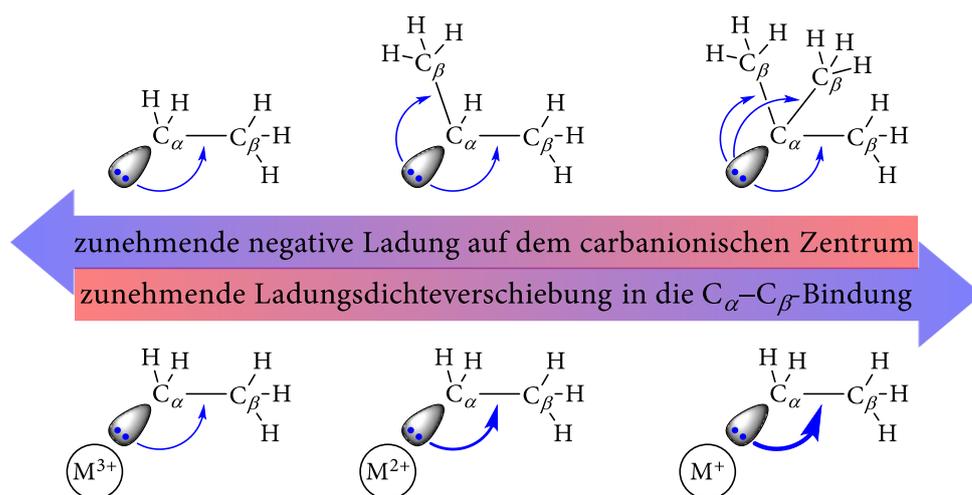


Abbildung 4.2.63: Einfluss der Anzahl an Methylsubstituenten sowie Einfluss der Coulomb-Ladung des Metall-Kations auf die Ladungsstabilisierung durch Verschiebung der negative Ladung in die C_{α} - C_{β} -Bindung.

Nach der allgemein gültigen Struktur-Reaktivitäts-Beziehung wird die Reaktivität einer metallorganischen Verbindung nicht durch die Stabilität des jeweiligen Carbanions bestimmt, sondern durch die Größe des gebildeten Aggregates. Allerdings hat die Stärke der Stabilisierungseffekte maßgeblichen Einfluss auf die Höhe der Coulomb-Ladung auf dem carbanionischen Zentrum. Diese wiederum beeinflusst, die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung mit den Metall-Kationen, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Größe des gebildeten Aggregats besitzt. So will ein höher geladenes ⁿButyl-Anion, weil schlechter stabilisiert, mit möglichst vielen positiven Ladungen wechselwirken. Hingegen muss ein geringer geladenes ^tButyl-Anion, weil besser

stabilisiert, mit weniger positiven Ladungen wechselwirken muss, um die gleiche Ladungsstabilisierung zu erreichen.

Somit ist möglicherweise der Grund, warum ⁿButyllithium vorwiegend tetramere bzw. hexamere Aggregate und ^tButyllithium dimere bzw. tetramere Aggregate bildet nicht allein der Unterschied im sterischen Anspruch (ⁿBu < ^tBu), sondern zu einem gewissen Teil auch der Unterschied in der Akkumulation der negativen Ladung auf dem carbanionischen Zentrum auf Grund der schlechteren Ladungsstabilisierung (ⁿBu < ^tBu). Zumindest scheinen die hier durchgeführten Analysen der elektronischen Strukturen von 156, 157 sowie 158 in diese Richtung zu weisen.

Tabelle 4.2.16: Kristallographische Daten der Verbindungen 156, 157 und 158, NoSpherA2-Verfeinerung^[95,96] mit PBE/def2-tzvpp^[53-56].

Verbindung	156	157	158
Empirische Formel	C ₄₆ H ₁₀₂ Li ₄ N ₆	C ₁₆ H ₃₆ Mg ₂	C ₂₄ H ₅₄ Al ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	767.09	277.07	369.66
Temperatur [K]	100	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.7471(13)	8.8674(10)	9.4069(4)
<i>b</i> /Å	18.308(3)	11.1358(13)	9.4075(3)
<i>c</i> /Å	14.900(3)	18.867(2)	9.5919(4)
α /°	90	90	68.328(1)
β /°	105.226(7)	91.014(4)	63.423(1)
γ /°	90	90	69.542(1)
Zellvolumen [Å ³]	2565.5(7)	1862.7(4)	687.92(5)
Formeleinheit pro Zelle	2	4	1
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.993	0.988	0.957
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.056	0.115	0.112
<i>F</i> (000)	864.0	624.3	244.2
Kristallgröße [mm ³]	0.719 × 0.359 × 0.208	0.57 × 0.276 × 0.11	0.856 × 0.529 × 0.318
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	3.602 – 84.33	4.24 – 86.34	4.78 – 111.74
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
Index-Breite	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 34	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	240960	348163	535373
Unabhängige Reflexe	18079 [<i>R</i> _{int} = 0.0466, <i>R</i> _{sigma} = 0.0218]	9430 [<i>R</i> _{int} = 0.0498, <i>R</i> _{sigma} = 0.0144]	18155 [<i>R</i> _{int} = 0.0289, <i>R</i> _{sigma} = 0.0066]
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	18079 / 0 / 712	13889 / 0 / 487	18155 / 0 / 361
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.074	1.116	1.140
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0249 <i>wR</i> ₂ = 0.0521	<i>R</i> ₁ = 0.0243 <i>wR</i> ₂ = 0.0465	<i>R</i> ₁ = 0.0193 <i>wR</i> ₂ = 0.0542
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0396 <i>wR</i> ₂ = 0.0570	<i>R</i> ₁ = 0.0372 <i>wR</i> ₂ = 0.0504	<i>R</i> ₁ = 0.0233 <i>wR</i> ₂ = 0.0562
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.27 und -0.23	0.30 und -0.23	0.43 und -0.39

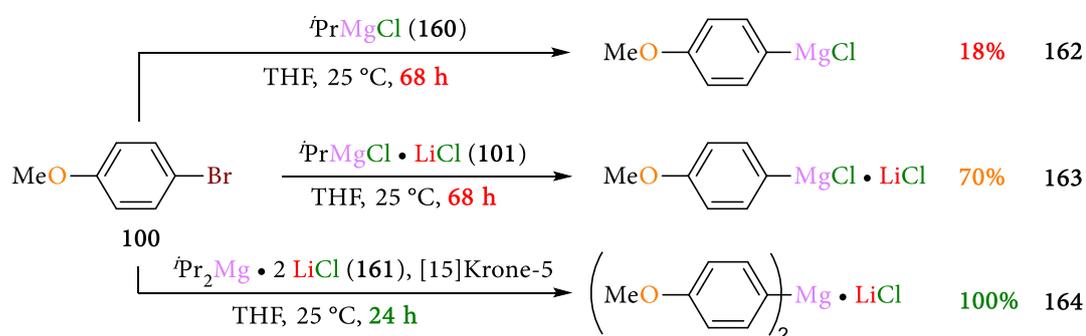
Tabelle 4.2.17: Kristallographische Daten von der von A. Münch durchgeführten Multipol-Verfeinerung des tri-*t*-Butylaluminiums 158.

Verbindung	158
Empirische Formel	C ₂₄ H ₅₄ Al ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	396.63
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	9.418(2)
<i>b</i> /Å	9.420(2)
<i>c</i> /Å	9.602(2)
α /°	63.42(2)
β /°	68.32(2)
γ /°	69.56(3)
Zellvolumen [Å ³]	690.4(4)
Formeleinheit pro Zelle	1
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.955
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.111
<i>F</i> (000)	224.0
Kristallgröße [mm ³]	0.856 × 0.529 × 0.318
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.556 – 58
	$-12 \leq h \leq 12$
Index-Breite	$-12 \leq k \leq 12$
	$-12 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	199604
Unabhängige Reflexe	15893 [$R_{\text{int}} = 0.0347$]
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0174$, $wR_2 = 0.0251$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.187 und -0.111

4.2.4. Aufklärung von Struktur und Reaktivität des Turbo-Grignard-Reagenz

4.2.4.1. Stand der Wissenschaft

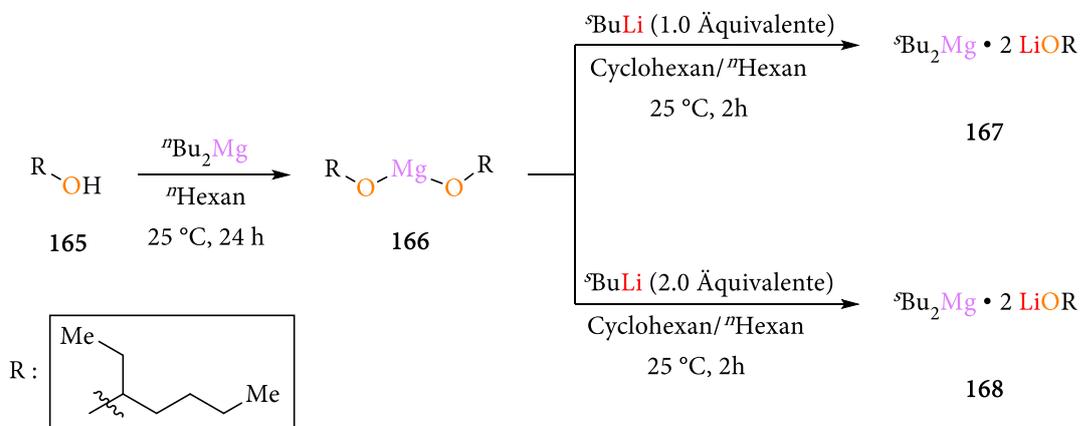
Erstmalig wurden Reaktionen von Organomagnesiumhalogeniden mit Carbonylen 1899 durch Phillipe Barbier beschrieben.^[153] Auf dessen Grundlage verbesserte sein Schüler Victor Grignard die ihm übergebene Reaktion und erhielt hierfür 1912 den Nobelpreis.^[154] Die von den beiden entwickelte Verbindungsklasse der Organomagnesiumhalogenide ist immer noch Gegenstand umfangreicher wissenschaftlicher Forschung.^[155] Dabei reicht das Anwendungsspektrum der mittlerweile als Grignard-Reagenzien bekannten Organomagnesiumhalogenide von einfachen elektrophilen Additions- sowie Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen^[156] zu Vorstufen komplexerer Kupplungsreaktionen^[157] bis hin zur synthetischen Anwendung in den Materialwissenschaften^[158]. Auf Grund dieses breiten Anwendungsspektrums wurden zahlreiche experimentelle sowie theoretische Untersuchungen zur Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungsklasse durchgeführt, um so ihre Reaktivität besser zu verstehen und damit beeinflussen zu können.^[159] Die größten Verbesserungen in Bezug auf die Reaktivität erreichte hierbei die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. KNOCHEL. So fanden sie heraus, dass durch die einfache Zugabe von Lithiumchlorid nicht nur die Reaktivität, sondern auch die Chemoselektivität der Organomagnesiumhalogenide dramatisch gesteigert werden kann.^[160] Während die Ausbeuten verbessert und die Reaktionszeiten verkürzt werden konnten, sind die verwendeten Reaktionsbedingungen milder und die allgemeine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen höher. Im Jahr 2005 zeigten KNOCHEL *et al.* außerdem, dass durch die Zugabe von [15]Krone-5 und die damit verbundene Komplexierung von Magnesiumchlorid das Schlenk-Gleichgewicht von [ⁱPrMgCl • LiCl] (101) in Richtung der di-Organomagnesium-Spezies [ⁱPr₂Mg • 2 LiCl] (161) verschoben werden kann, wodurch noch kürzere Reaktionszeiten sowie höhere Ausbeuten beobachtet wurden (s. Schema 4.2.8).^[161]



Schema 4.2.8: Beschleunigung des Mg-Br-Austausches von 4-Bromanisol (100) durch Zugabe von Lithiumchlorid oder [15]Krone-5 zu ⁱPropylmagnesiumchlorid; die Umsätze der Reaktionen wurde durch GC-Analyse von Reaktionsaliquoten bestimmt.^[160,161]

Im nächsten Schritt tauschten KNOCHEL *et al.* das Chlorid-Anion gegen ein 2-Ethylhexanolat-Anion aus und konnten auf diese Weise die Reaktivität sowie das Einsatzspektrum dieser hochreaktiven

Reagenzien nochmals verbessern. So reagiert [${}^s\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{LiOR}$] (167) nicht nur 110-mal schneller als das bereits bekannte Turbo-Grignard-Reagenz [${}^i\text{PrMgCl} \cdot 2 \text{LiCl}$] (161), es zeigt auch eine kontrollierbarere Regioselektivität und ist zudem in Toluol löslich, was es für die industrielle Anwendung attraktiver macht.^[162]



Schema 4.2.9: Die von KNOCHEL *et al.* weiterentwickelten Turbo-Grignard-Reagenzien 167 und 168 durch den Austausch von Lithiumchlorid gegen 2-Ethylhexanolat.

Im Gegensatz zu dem weitl\u00e4ufig verbreiteten Turbo-Grignard-Reagenz [${}^i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$] (161) konnte die Struktur des Alkoxid-Turbo-Grignard-Reagenzes [${}^s\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{LiOR}$] (167) bereits unabh\u00e4ngig von den Untersuchungen KNOCHELS durch die Kristallisation einer isostrukturell \u00e4hnlichen Verbindung durch O'HARA *et al.* aufgekl\u00e4rt worden.^[163]

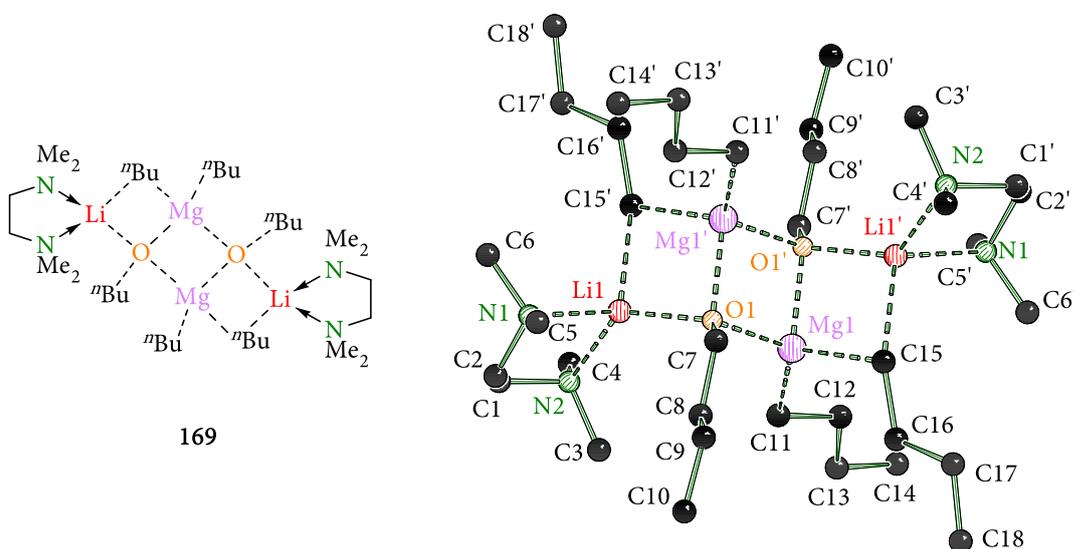
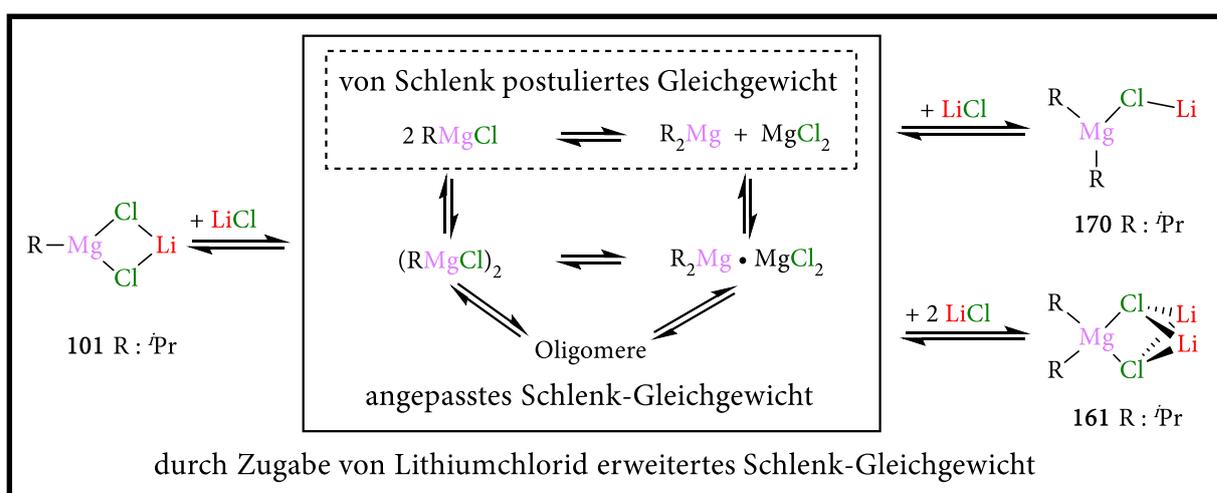


Abbildung 4.2.64: Lewisstrukturformel sowie Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall des von O'HARA *et al.* kristallisierten Alkoxid-Turbo-Grignard-Reagenzes [${}^n\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiOR}$]₂ (169); Symmetrieoperation: 2-x, 2-y, 1-z.^[163]

Damit gibt die von O'HARA *et al.* aufgekl\u00e4rte Struktur einen sehr seltenen Einblick in die hochreaktiven aber ansonsten strukturell wenig untersuchten Turbo-Grignard-Verbindungen. So existieren zwar unz\u00e4hlige synthetische Beispiele f\u00fcr die au\u00fergew\u00f6hnliche Reaktivit\u00e4t dieser Reagenzien, allerdings ist ihre genaue Konstitution bisher ungekl\u00e4rt. Das Problem liegt hierbei in der

Zusammensetzung der Reaktionsmischung, die eine gezielte Kristallisation der reaktiven Spezies erschwert. Bereits 1929 schlussfolgerte W. SCHLENK, im Zuge der Vorstellung seines fundamentalen und das mit den Grignard-Reagenzien eng verbundenen Konzeptes zu Recht, dass in Lösung nicht nur eine definierte Spezies, sondern ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies existiert.^[164] Während W. SCHLENK noch ein Gleichgewicht zwischen Organomagnesiumhalogenid und Diorganomagnesium/Magnesiumdihalogenid postulierte, zeigte sich mit der Zeit, dass die Realität deutlich komplexer ist und in Wirklichkeit in der Reaktionslösung ein Gemisch aus mehreren Aggregaten gleichzeitig vorliegt, die über Gleichgewichte in einem Austausch zueinander stehen (s. Abbildung 4.2.66).^[159,165–167]



Schema 4.2.10: Das von W. SCHLENK postulierte Gleichgewicht, dessen Anpassung um weitere Aggregate sowie Oligomere und dessen Erweiterung durch die Zugabe von Lithiumchlorid, mit jeweiligen Strukturvorschlägen der reaktiven Spezies **101**, **161** und **170**.^[159,167]

Die Lage dieser Gleichgewichte hängt nicht nur vom eingesetzten Organyl-Rest, sondern auch von der Polarität des Lösungsmittels, der Konzentration des Organomagnesiumhalogenids, der Temperatur und dem verwendeten Halogenid ab und ist Gegenstand intensiver experimenteller sowie quantenchemischer Untersuchungen, um so die Zusammensetzung dieser Verbindungsklasse besser zu verstehen.^[159,168a–d,166,168e,168f] Im Fall der Turbo-Grignard-Reagenzien erhöht sich die Komplexität dieser Gleichgewichte nun zusätzlich durch das zugesetzte Lithiumchlorid, wodurch es noch schwieriger wird, reaktive Spezies aufzuspüren und zu analysieren. So konnten STALKE *et al.* durch eine Kombination verschiedener experimenteller Methoden und quantenchemischer Berechnungen zwar einen Einblick in die zugrundeliegenden Gleichgewichte und ihre molekularen Bestandteile in etherischen Lösungsmitteln gewinnen,^[169] wohingegen Studien zur Aufklärung der Festkörperstruktur von [ⁱPrMgCl · LiCl] (**101**) allerdings bisher erfolglos blieben. Die bisherigen Studien hierzu führten lediglich zur Kristallisation oligomerer Strukturen, die zwar einen ⁱPropyl-Rest und vier Magnesium-Zentren enthalten aber kein Lithiumchlorid (s. Abbildung 4.2.65).^[170]

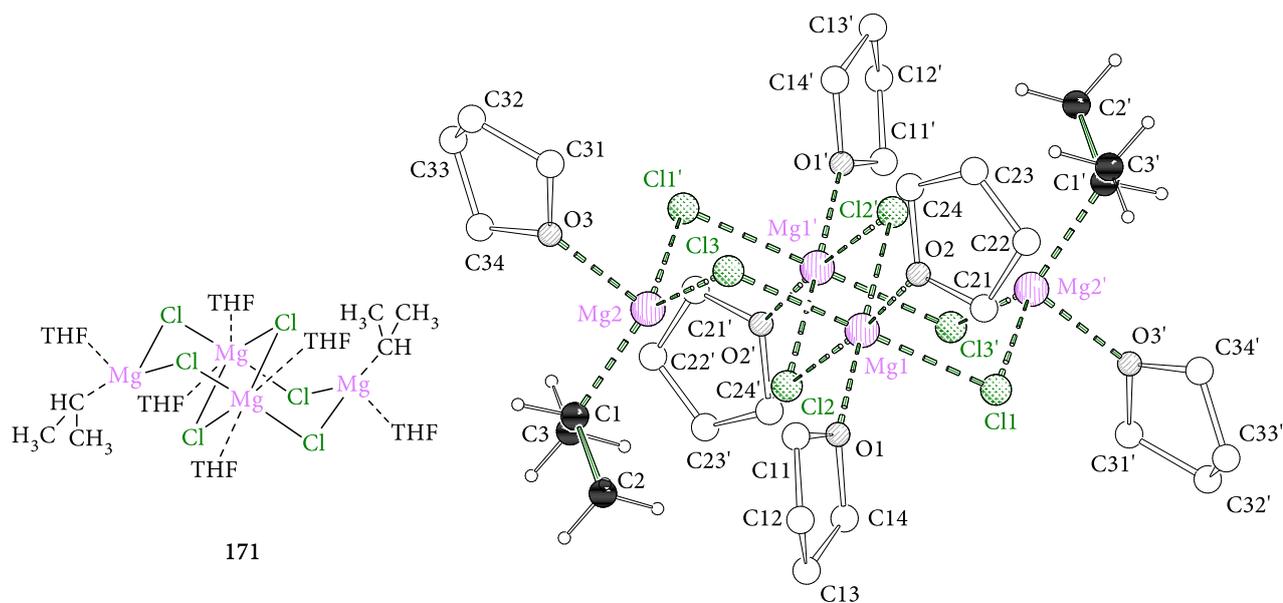


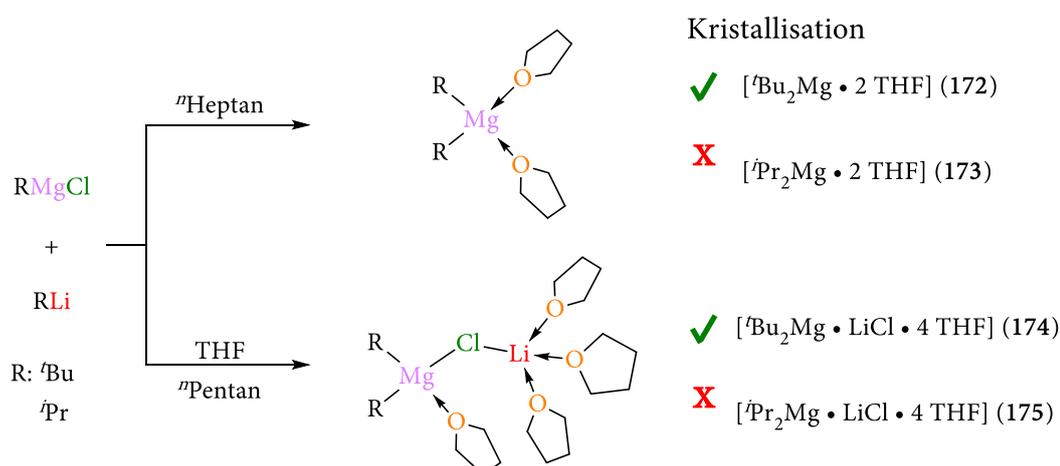
Abbildung 4.2.65: Lewisstrukturformel sowie Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung 171 im Kristall; Symmetrieoperation: $1-x, 1-y, -z$.^[170]

Dennoch können diese Studien als gutes Beispiele für die Vielfalt und die hohe Dynamik des Schlenk-Gleichgewichts angesehen werden und die damit verbundene Problematik, definierte und damit charakterisierbare Spezies zu finden.^[171] So konnten die reaktiven Spezies von 101 und 161 nie eindeutig charakterisiert werden, was zu verschiedenen Strukturvorschlägen der reaktiven Spezies führte. Dabei lässt sich bereits an der von O'HARA *et al.* kristallisierten Verbindung nachvollziehen, dass diese nicht wie von KNOCHEL *et al.* für das Alkoholat-Turbo-Grignard-Reagenz 167 postuliert zwei Alkoholate enthält, sondern lediglich eins. Somit besitzt vermutlich auch die von Knochel *et al.* entwickelte di-Organomagnesium-Spezies (161) nicht wie postuliert zwei Lithiumchlorid-Fragmente, sondern nur eins. Weiterhin ist unklar inwieweit die über Gleichgewichte ebenfalls in Lösung vorliegende di-Organomagnesium-Spezies [${}^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl}$] (170) letztlich nicht für die hohe Reaktivität des Turbo-Grignard-Reagenzes [${}^i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$] (101) verantwortlich ist. Dies sollte zumindest bei der Beurteilung der von KNOCHEL *et al.* durchgeführten Reaktionen und der dabei erzielten Ausbeuten in Betracht gezogen werden (s. Schema 4.2.8). Um diesen Aspekt genauer zu beleuchten, sollten im Rahmen dieser Arbeit eine genauere Untersuchung dieser di-Organospezies erfolgen.

4.2.4.2. Diskussion der erzielten Ergebnisse

Synthese

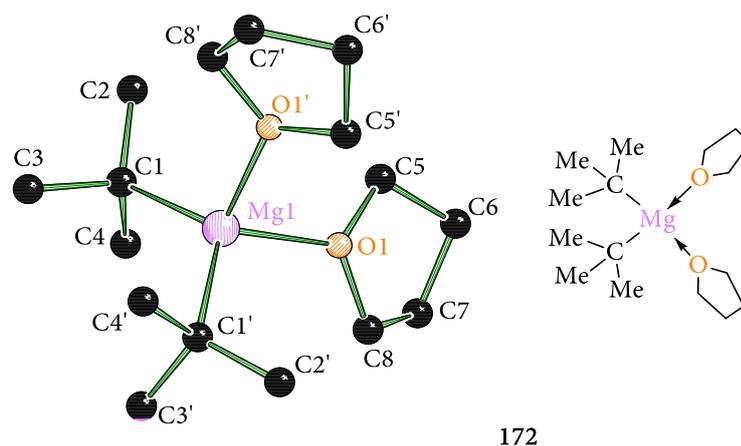
Im Gegensatz zu den bisherigen Studien zu Turbo-Grignard-Reagenzien wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Untersuchungen nicht das eigentliche Turbo-Grignard-Reagenz [${}^i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$] (101) ausgewählt, sondern die sich in Reaktionen als reaktiver erwiesene di-Organomagnesium-Spezies [${}^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl}$] (170). So wurde zunächst versucht durch Mischen von ${}^i\text{Propylmagnesiumchlorid}$ mit ${}^i\text{Propyllithium}$ sowie durch Mischen von ${}^t\text{Butylmagnesiumchlorid}$ mit ${}^t\text{Butyllithium}$ die Spezies 174 sowie 175 zu kristallisieren. Während die Kristallisationsversuche der ${}^i\text{Propyl}$ -Spezies 173 sowie 175 erfolglos blieben, konnten die zwei verschiedenen di- ${}^t\text{Butylmagnesium}$ -Spezies 172 sowie 174 kristallisiert werden (s. Schema 4.2.11). Dabei verhindert die im Vergleich zu den eher sperrigeren ${}^t\text{Butyl}$ -Resten hohe Beweglichkeit der ${}^i\text{Propyl}$ -Reste vermutliche eine Kristallisation dieser Verbindungen.



Schema 4.2.11: Syntheseroute zu den reinen di-Organomagnesium-Verbindungen 172 und 173 sowie zu den Turbo-Grignard-Verbindungen 175 sowie des Kongeners 174.

Strukturaufklärung im Festkörper der beiden Verbindungen 172 und 174

Die Synthese der di- ${}^t\text{Butylmagnesium}$ Verbindung 172 konnte aus kommerziell erhältlichem ${}^t\text{Butylmagnesiumchlorid}$ und ${}^t\text{Butyllithium}$ in THF durchgeführt werden. Dabei kann durch Verwendung von ${}^n\text{Heptan}$ gleichzeitig Lithiumchlorid ausgefällt werden und die Umkristallisation ebenfalls in diesem Lösungsmittel durchgeführt werden.



172

Abbildung 4.2.66: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung 172 im Kristall; Wasserstoffzentren sowie Fehlorderungen der THF-Moleküle wurden aus Übersichtlichkeitsgründen entfernt; Symmetrieeoperationen: $1-x$, y , $3/2-z$; ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°]: Mg1–O1 2.0670(8), Mg1–C1 2.1765(11), C1–C2 1.5358(15), C1–C3 1.5324(16), C1–C4 1.5343(15), O1–Mg1–O1' 93.47(5), O1–Mg1–C1 109.96(4), O1–Mg1–C1' 108.53(4), C1–Mg1–C1' 122.51(6).

Auf diesem Wege konnten farblose Blöcke der reinen sowie definiert wägbaren Verbindung [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{THF}$] (172) erhalten werden. Dabei kristallisiert die di-Organomagnesium-Spezies 172 im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$, wobei die asymmetrische Einheit genau die Hälfte des Monomers 172 enthält. Das Magnesiumzentrum wird neben den beiden t Butyl-Resten durch zwei THF-Moleküle koordiniert, wobei der Bindungswinkel zwischen den t Butyl-Resten auf Grund des höheren sterischen Anspruchs entsprechend größer ausfällt als zwischen den THF-Molekülen [$122.51(6)^\circ$ vs. $93.47(4)^\circ$]. Allgemein ist dieses Koordinationsmuster bereits aus der Literatur von anderen durch Ether komplexierte di-Organomagnesium-Verbindungen bekannt.^[172] Dabei liegen die beobachteten Mg–C- [2.1765(11) Å] sowie die Mg–O-Abstände [2.0670(8) Å] im Bereich der literaturbekannten Verbindungen [$\text{Mg}\{\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \cdot 2 \text{THF}$] [Mg–C: 2.1881(16) Å, Mg–O: 2.1043(13) Å] sowie [$\text{Mg}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_6)_2 \cdot 2 \text{THF}$] [Mg–C: 2.170(4) Å, Mg–O: 2.048(3) Å].

Identisch zu dem di-Organomagnesium-THF-Komplex 172 wurde auch das Turbo-Grignard-Kongener 174 zunächst durch Mischen einer kommerziell erhältlichen t Butylmagnesiumchlorid-Lösung in THF mit einer Lösung von t Butyllithium in n Pentan hergestellt. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht bei -80°C gelagert, sodass 174 in Form von farblosen Blöcken auskristallisierte. Die Kristalle erwiesen sich dabei als sehr temperaturempfindlich. So führten Temperaturen unterhalb von 120 K (-153.15°C) zum Splittern der Kristalle, ausgelöst durch einen irreversiblen Phasenübergang, wohingegen Temperaturen oberhalb von 200 K (-73.15°C) zum Schmelzen dieser führten. Durch die Nutzung dieses Temperaturbereichs konnte die Molekülstruktur im Kristall des Turbo-Grignard-Kongeners letztendlich gelöst werden.

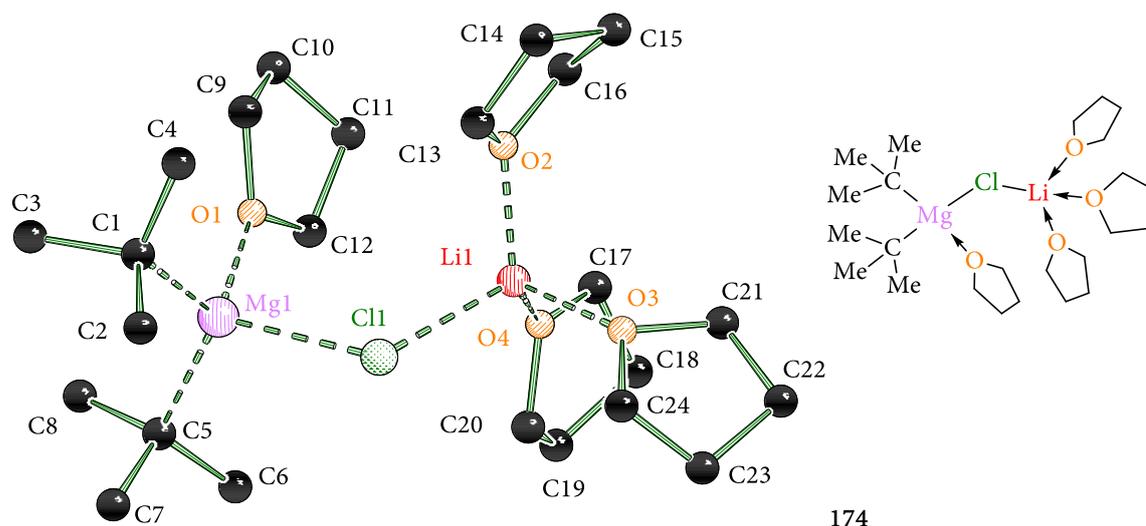


Abbildung 4.2.67: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung 174 im Kristall; Wasserstoffzentren sowie Fehlorderungen der THF-Moleküle wurden aus Übersichtlichkeitsgründen entfernt; ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°]: Cl1–Mg1 2.4103(8), Cl1–Li1 2.302(3), Mg1–O1A 2.122(11), Mg1–O1B 2.048(17), Mg1–C1 2.176(2), Mg1–C5 2.183(2), O2A–Li1 1.924(4), O2B–Li1 2.31(3), O3A–Li1 1.938(4), O3B–Li1 1.83(2), O4–Li1 1.907(4), Mg1–Cl1–Li1 123.92(10), Cl1–Mg1–O1A 97.2(3), Cl1–Mg1–O1B 103.7(9), Cl1–Mg1–C1 110.08(7), Cl1–Mg1–C5 107.98(6), C1–Mg1–O1A 110.3(5), C1–Mg1–O1B 103.7(9), C5–Mg1–O1A 105.4(5), C5–Mg1–O1B 110.6(4), C1–Mg1–C5 122.78(8).

Dabei kristallisierte die Verbindung [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (174) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In diesem Fall enthält die asymmetrische Einheit ein Magnesium-Zentrum, das von zwei t Butyl-Resten und einem THF-Molekül koordiniert wird. Das vierfach koordinierte Magnesium-Kation ist über ein verbrückendes Chlorid-Anion mit dem Lithium-Kation verbunden, dessen Koordinationssphäre wiederum von drei THF-Molekülen abgesättigt wird. Dabei sind die Mg–C-Abstände sowie der Mg–O-Abstand in etwa gleich lang wie in der Molekülstruktur im Kristall der di-Organomagnesium-Verbindung 172. Insgesamt ähnelt das hier beobachtete Strukturmotiv einem von Xi *et al.* kristallisierten Magnesiacyclopentadien-Komplex 175.^[173]

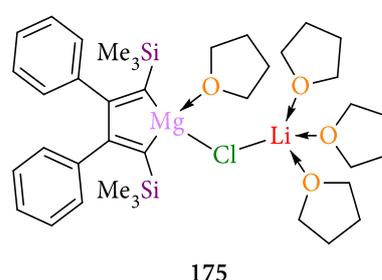


Abbildung 4.2.68: Der von Xi *et al.* kristallisierte Magnesiacyclopentadien-Komplex 175.^[173]

Jedoch ist davon auszugehen, dass die von Xi *et al.* kristallisierte Verbindung auf Grund des gebildeten Rings und der stark stabilisierend wirkenden Trimethylsilylgruppen nicht die Reaktivität eines Turbo-Grignard-Reagenz aufweisen wird. So sind sowohl die in der Struktur von Xi *et al.* vorliegenden Mg–C-Abstände [2.132(3)/2.143 Å vs. 2.176(2)/2.183(2) Å] als auch der Mg–Cl-Abstand [2.4103(8) Å vs. 2.3603(10) Å] kürzer, was auf Grund der Ionizität der hier vorliegenden

Bindungen auf insgesamt stabilere und damit schwerer zu brechende Mg–C-Bindungen hindeutet. Weiterhin ist der Mg–Cl–Li-Bindungswinkel im Fall des Magnesiacyclopentadien-Komplexes kleiner als in dem hier kristallisierten sowie untersuchten Turbo-Grignard-Kongener **174** [115.33(14)° vs. 123.92(10)°].

Tabelle 4.2.18: Kristallographische Daten der Verbindungen **172** und **174**.

Verbindung	172	174
Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₄ MgO ₂	C ₂₄ H ₅₀ ClLiMgO ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	282.74	469.34
Temperatur [K]	100	125
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	19.1100(16)	11.4495(19)
<i>b</i> /Å	18.8300(6)	16.738(2)
<i>c</i> /Å	15.1297(12)	16.515(3)
α /°	90	90
β /°	123.439(3)	110.002(6)
γ /°	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1889.1(3)	2974.1(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.994	1.048
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.092	0.172
<i>F</i> (000)	632.0	1032.0
Kristallgröße [mm ³]	0.660 × 0.518 × 0.212	1.008 × 0.491 × 0.448
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.604 – 61.208	3.578 – 55.006
	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 26	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Index-Breite	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	24698	48917
Unabhängige Reflexe	2887 [<i>R</i> _{int} = 0.0473, <i>R</i> _{sigma} = 0.0241]	6821 [<i>R</i> _{int} = 0.0418, <i>R</i> _{sigma} = 0.0235]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	2887 / 0 / 90	6821 / 36 / 390
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.046	1.046
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0419 <i>wR</i> ₂ = 0.0992	<i>R</i> ₁ = 0.0528 <i>wR</i> ₂ = 0.1515
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0562 <i>wR</i> ₂ = 0.01085	<i>R</i> ₁ = 0.0687 <i>wR</i> ₂ = 0.01656
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.30 und -0.17	0.48 und -0.23

Strukturaufklärung in Lösung der Verbindung 172 und 174

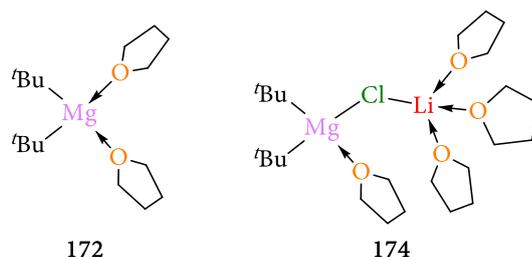
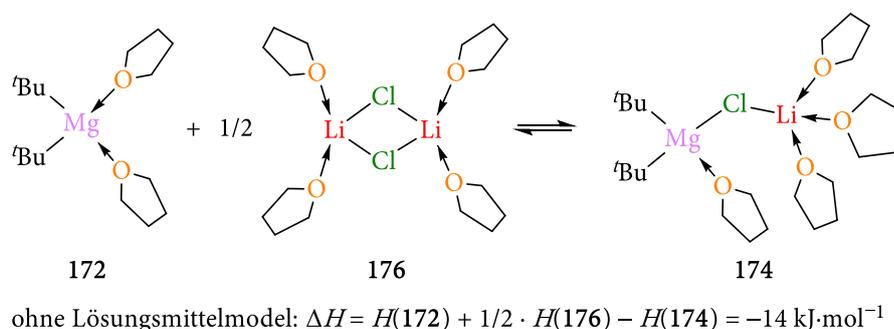


Abbildung 4.2.69: Die im Festkörper gefundenen Molekülstrukturen der Verbindungen 172 sowie 174.

Um die Frage zu beantworten inwieweit die gefundene Molekülstruktur im Kristall der Verbindung 172 sowie 174 auch die Struktur in Lösung darstellt, wurden anschließend unter Verwendung der Geometrien der zuvor aufgeklärten Strukturen 172 sowie 174 und dem aus der Literatur bekannten Lithiumchlorid-THF Komplex 176^[174] quantenchemische Berechnungen zur Bestimmung der Bildungsenthalpie durchgeführt.



Schema 4.2.12: Berechnete Bildungsenthalpie ΔH des Gleichgewichts zwischen den drei Strukturen $[\text{tBu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}]$ (172), $[\text{LiCl} \cdot 2 \text{ THF}]_2$ (176) und $[\text{tBu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}]$ (174); B3LYP-GD3BJ/6-311+g(2df,p)^[34,35,37,38].

Diese Berechnungen zeigen, dass die Bildung des Turbo-Grignard-Kongeners 174 enthalpisch gegenüber den getrennten Spezies 172 und 176 begünstigt ist [$\Delta H = -14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden anschließend ^1H -, ^7Li - sowie ^{13}C -NMR-Experimente der Lösungen von LiCl 176 und $[\text{tBu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}]$ 172 als auch von einer Mischung aus beiden durchgeführt. Eine Messung des ^{25}Mg -Kerns wurde zwar versucht, allerdings konnte auf Grund der hohen Signalbreite des ^{25}Mg -Kerns innerhalb dieser Verbindungen keine NMR-Verschiebung bestimmt werden.

Zunächst konnte keine Veränderung in den ^1H -NMR-Spektren von 172 zu 174 beobachtet werden. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da bereits die gemessenen Mg-C-Abstände in den Molekülstrukturen im Kristall der beiden Verbindungen auf eine ähnliche Bindungssituation der ^tBu -Reste hindeuten. Im Gegensatz hierzu ist in den ^7Li -NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung von -0.1 ppm für das ^7Li -Signal bei Zugabe von Lithiumchlorid 176 zum di- ^tBu ylmagnesium-THF-Komplex (172) beobachtbar (0.5 M-Lösung). Dies ist somit ein erstes Indiz dafür, dass es zu einer Änderung der Koordinationssphäre des Lithium-Kations kommt. Gleichzeitig zeigen Konzentrationsabhängige ^7Li -NMR-Messungen, dass eine starke Abhängigkeit der

^7Li -NMR-Verschiebung von der eingesetzten Menge an Lithiumchlorid besteht (s. Tabelle 4.2.19). So führt der Einsatz eines Überschusses an Lithiumchlorid zu einer Tieffeld-Verschiebung, während der Einsatz eines Unterschuss zu einer Hochfeld-Verschiebung führt. Diese Beobachtung passt zu dem ins Tieffeld verschobenem ^7Li -Signal des Lithiumchlorid-Aggregates 176.

Tabelle 4.2.19: ^7Li -NMR-Verschiebung in THF- d_8 in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Lithiumchlorid.

$c(\text{Mg}^t\text{Bu}_2 \cdot 2 \text{ THF})$ 172 [mmol·mL $^{-1}$]	$c([\text{LiCl} \cdot 2 \text{ THF}]_2)$ 176 [mmol·mL $^{-1}$]	^7Li -Verschiebung [ppm]
0.25	0.25	0.16
0.25	0.5	0.29
0.5	0.25	0.01
0.5	0.5	-0.1
0	0.5	0.53

Um weitere Hinweise für das Vorliegen der di-Organomagnesium-Lithiumchlorid Spezies 174 zu finden, sollte im nächsten Schritt bewiesen werden, dass das Lithium-Kation sowie die an das Magnesium-Kation koordinierenden t Butyl-Anionen im selben Komplex vorliegen. Aus diesem Grund wurden ^1H - ^7Li -HOESY-NMR-Messungen der Reaktionsmischungen von Lithiumchlorid (176) mit $[\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}]$ (172) durchgeführt. Mit Hilfe dieser NMR-Methode konnte eine Kopplung zwischen den Methylprotonen der t Butyl-Reste und dem ^7Li -Kern des Lithium-Kations gemessen werden und damit ein weiterer Hinweis für die Bildung des Aggregates 174 gefunden werden. (s. Abbildung 4.2.70)

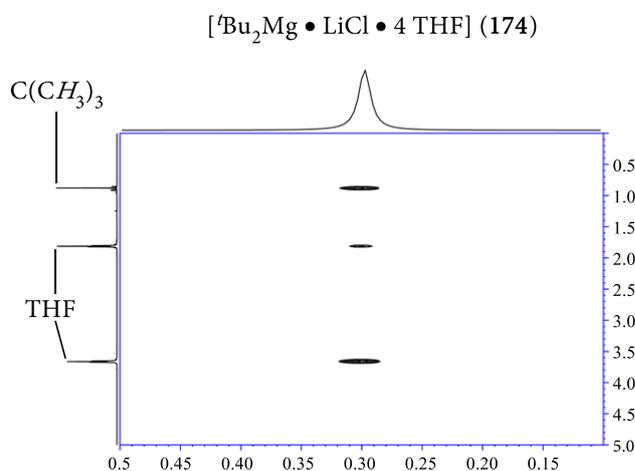


Abbildung 4.2.70: ^1H - ^7Li -HOESY der Reagenzien-Mischung von 174 in THF- d_8 .

Allerdings stellt sich weiterhin die Frage, ob es sich bei dem bisher untersuchten Aggregat auch um die gefundene Festkörperstruktur von (174) handelt. Um diese Frage abschließend zu beantworten, wurde ein ^1H -DOSY-NMR-Experiment durchgeführt.

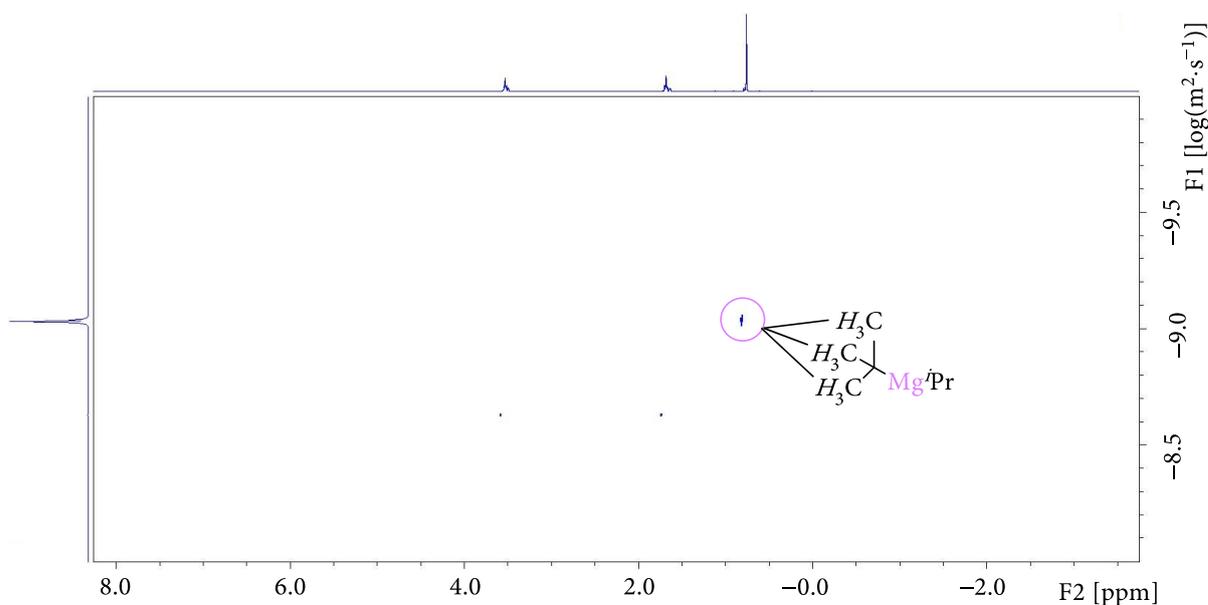


Abbildung 4.2.71: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum der 0.5 M von **174** in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Die auf diese Weise experimentell bestimmten hydrodynamischen Durchmesser stimmen im Fall der Verbindungen **172** sowie **174** mit denen aus den Molekülstrukturen im Kristall überein.

Tabelle 4.2.20: Ergebnisse der ^1H -NMR-DOSY-Experimente einer 0.5 M Lösung von **172** und **174** in $\text{THF-}d_8$, durchgeführt bei Raumtemperatur; hydrodynamischer Durchmesser im Festkörper aus den Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **172** sowie **174**.

Verbindung	Kern	Verschiebung [ppm]	Diffusionskoeffizient D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Hydrodynamischer Durchmesser d [nm]	
				In Lösung	Im Festkörper
172	$^1\text{H} [(\text{CH}_3)_3]$	0.82	$1.11 \cdot 10^{-9}$	0.8	0.9 ^{a)}
172+176 = 174	$^1\text{H} [(\text{CH}_3)_3]$	0.82	$7.65 \cdot 10^{-10}$	1.2	1.2 ^{a)}

Somit kann durch Kombination der ^1H - ^7Li -HOESY-NMR-Messung mit der ^1H -DOSY-Messung für die Verbindungen **172** als auch **174** abschließend bestätigt werden, dass die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärte Molekülstruktur im Kristall auch der in Lösung vorliegenden Molekülstruktur entspricht.^[166]

Strukturaufklärung in Lösung der Verbindung 175

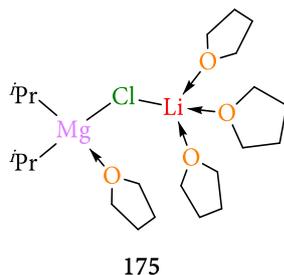
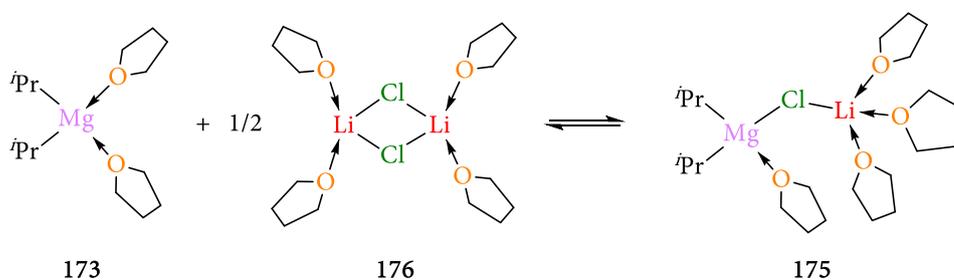


Abbildung 4.2.72: Mögliche Molekülstruktur der Verbindung 175 in Lösung.

Da eine Kristallisation der Verbindung 175 nicht gelang, wurde zunächst eine Berechnung der Bildungsenthalpie des Aggregates 175 aus dem Lithiumchlorid-Dimer 176 und der di-Organomagnesium Verbindung 173 durchgeführt.



$$\Delta H = H(175) + 1/2 \cdot H(176) - H(173) = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Abbildung 4.2.73: Berechnete Bildungsenthalpie ΔH des Gleichgewichts zwischen den drei Strukturen [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$] (173), [$\text{LiCl} \cdot 2 \text{ THF}$]₂ (176) und [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175); B3LYP-GD3BJ/6-311+g(2df,p)^[34,35,37,38].

Diese Berechnungen zeigen, dass die Bildung des Turbo-Grignard-Aggregates [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175) enthalpisch begünstigt sein sollte ($\Delta H = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und durch die sterisch weniger anspruchsvollen *i*Propyl-Anionen sogar enthalpisch günstiger ist als die Bildung des isostrukturellen *t*Butyl-Aggregates 174. Auf Grundlage dieser Berechnung wurde als nächstes der Frage nachgegangen, inwieweit der Austausch des *t*Butyl-Anions durch einen *i*Propyl-Anion ebenfalls zu einem ähnlichen Strukturmotiv führt. Da auf Grund der fehlenden Kristalle der di-Organomagnesium Spezies [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$] 172 keine *in-situ* Mischung dieser mit Lithiumchlorid zur Darstellung der Turbo-Grignard-Spezies [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (174) erfolgen konnte, wurde für die folgenden Strukturaufklärungen in Lösung eine Mischung aus *i*Propylmagnesiumchlorid und *i*Propyllithium angesetzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in THF-*d*₈ aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine Messung des ²⁵Mg-Kerns ebenfalls versucht wurde, allerdings konnte auch im Fall der *i*Propyl-Spezies 174 auf Grund der hohen Signalbreite des ²⁵Mg-Kerns keine NMR-Verschiebung bestimmt werden. Da im ⁷Li-NMR-Spektrum der Reagenzien-

Mischung von [${}^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl}$] (**170**) eine ähnliche Hochfeldverschiebung (-0.06 ppm) wie im Fall der Verbindung **174** gemessen wurde, kann dies als erstes Anzeichen für eine ähnliche Koordinationssphäre des Lithium-Kations und damit ein ähnliches Strukturmotiv wie **174** gesehen werden. Entsprechend zu den Untersuchungen der ${}^t\text{Butyl}$ -Spezies **174** wurde auch im Fall der Reagenzien-Mischung von **170** zunächst ein ${}^1\text{H}$ - ${}^7\text{Li}$ -HOESY-NMR-Experiment durchgeführt, um nachzuweisen, dass das an das Magnesium-Kation gebundene ${}^i\text{Propyl}$ -Anion und das Lithium-Kation im selben Komplex vorliegen. Entsprechend zu der ${}^t\text{Butyl}$ -Spezies [${}^t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (**174**) konnte auch in der Mischung aus ${}^i\text{Propylmagnesiumchlorid}$ und ${}^i\text{Propyllithium}$ eine ${}^1\text{H}$ - ${}^7\text{Li}$ -Kopplung nachgewiesen werden. Somit konnte ein weiteres Indiz für ein zu **174** ähnliches Aggregat gefunden werden (s. Abbildung 4.2.74)

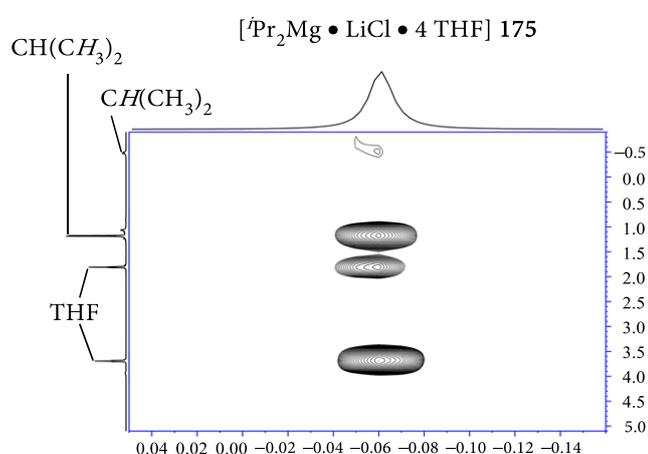


Abbildung 4.2.74: ${}^1\text{H}$ - ${}^7\text{Li}$ -HOESY der Reagenzien-Mischung aus ${}^i\text{Propylmagnesiumchlorid}$ mit ${}^i\text{Propyllithium}$ in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Folglich stellt sich auch im Fall der ${}^i\text{Propyl}$ -Spezies [${}^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl}$] (**170**) die Frage, ob es sich bei dem bisher untersuchten Aggregat auch um die in Abbildung 4.2.72 gezeigte Molekülstruktur handelt. Wie zuvor wurde auch im Fall der ${}^i\text{Propyl}$ -Spezies **175** mit Hilfe eines ${}^1\text{H}$ -NMR-Experiments dieser Frage nachgegangen, wobei im Gegensatz zum ${}^t\text{Butyl}$ -Aggregat **174** auf einen hydrodynamischen Durchmesser aus einer quantenchemisch berechneten Molekülstruktur zurückgegriffen wurde.

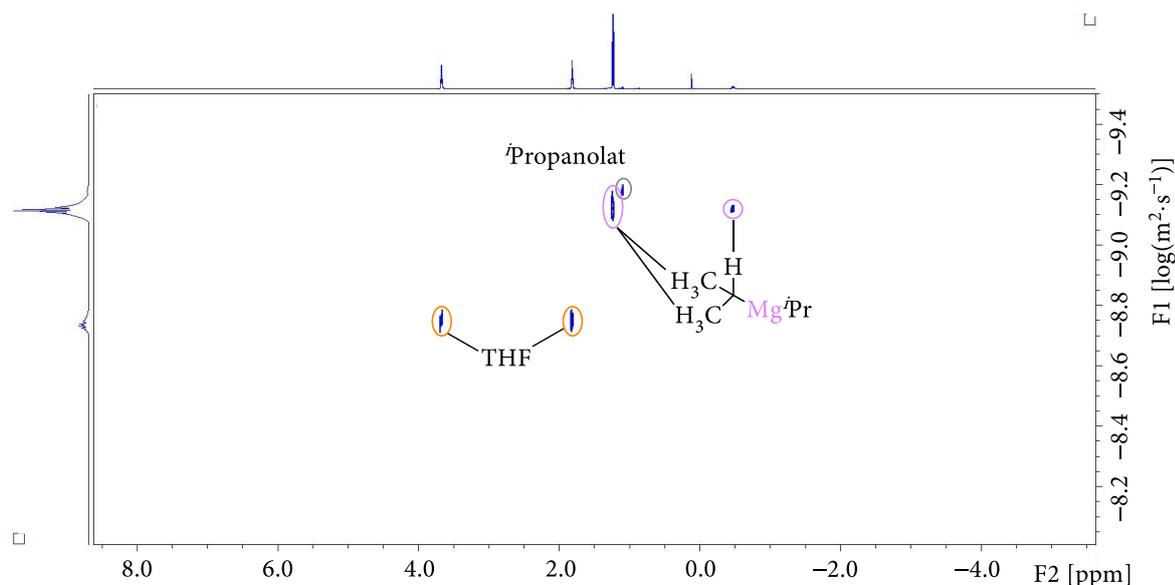


Abbildung 4.2.75: ^1H -DOSY-NMR Spektrum der 0.5 M Reagenzien-Mischung aus i Propylmagnesiumchlorid mit i Propyllithium in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Tabelle 4.2.21: Ergebnisse der ^1H -NMR-DOSY-Experimente einer 0.5 M Reagenzien-Mischung aus i Propylmagnesiumchlorid mit i Propyllithium in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur; a) hydrodynamischer Durchmesser d im Festkörper aus geometrieoptimierter Struktur von 175, B3LYP-GD3BJ/6-311+g(2df,p)^[34,35,37,38].

Verbindung	Kern	Verschiebung [ppm]	Diffusionskoeffizient D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Hydrodynamischer Durchmesser d [nm]	
				Lösung	Festkörper ^{a)}
175	^1H [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]	-0.56	$7.43 \cdot 10^{-10}$	1.3	1.2
	^1H [$\text{MgCH}(\text{CH}_3)_2$]	1.07	$7.56 \cdot 10^{-10}$	1.2	

Zwischenfazit der Strukturaufklärung in Lösung

Somit kann durch Kombination der ^1H - ^7Li -HOESY-NMR-Messung mit der ^1H -DOSY-Messung sowohl für die Verbindung [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{THF}$] (174) als auch für die Verbindung [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{THF}$] (175) bestätigt werden, dass das gefundene Strukturmotiv eines Lithiumchlorid-Adduktes ebenfalls den in Lösung vorliegenden Molekülstrukturen von 174 sowie 175 entspricht.

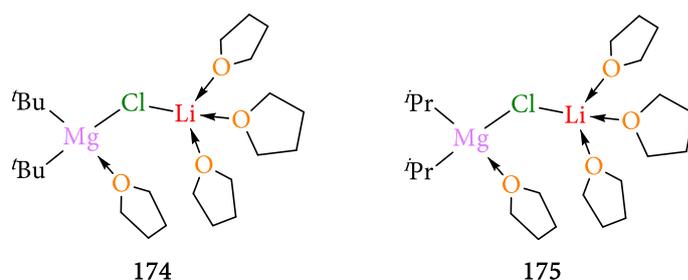


Abbildung 4.2.76: Molekülstrukturen der Verbindungen [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{THF}$] 174 sowie [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{THF}$] (175) im Festkörper und in Lösung.

Lagerbarkeit der Reaktionsmischungen von 174 und 175

Interessanterweise zeigen die Lösungen der beiden Reaktionsmischungen von [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (174) und [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl}$] (175) selbst nach mehreren Wochen Lagerung bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$ keine Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Somit sollten die synthetisierten di-Organomagnesium-Lithiumchlorid-Addukte eine hervorragende Lagerbarkeit aufweisen.

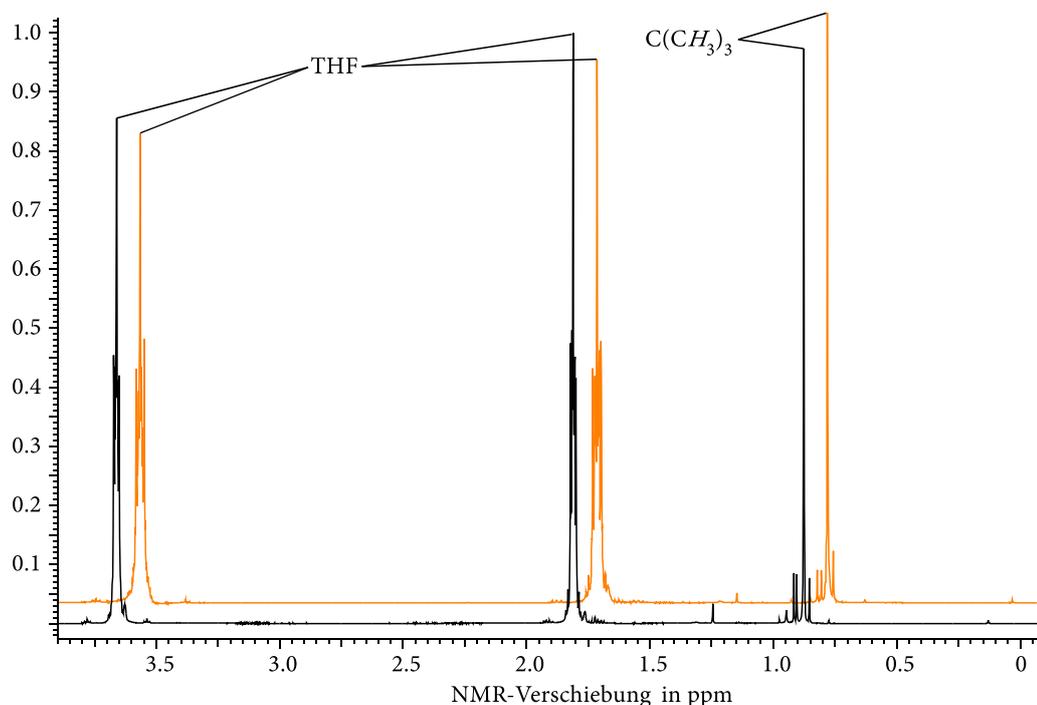


Abbildung 4.2.77: orangefarbenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach zweimonatiger Lagerung der 0.5 M Lösung von [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175) bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$.

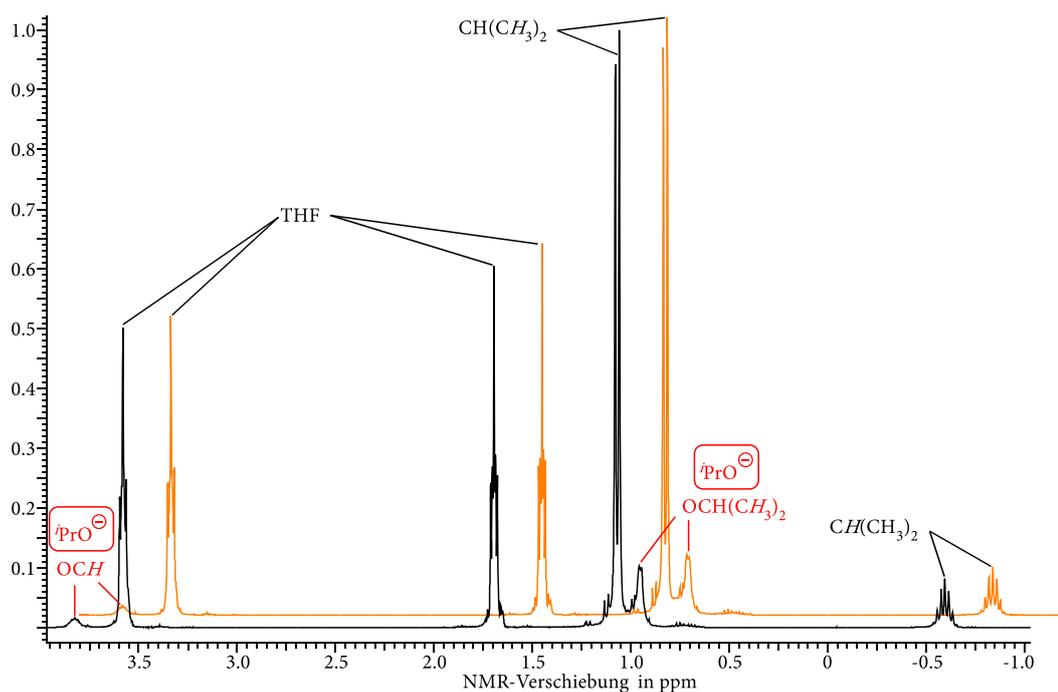
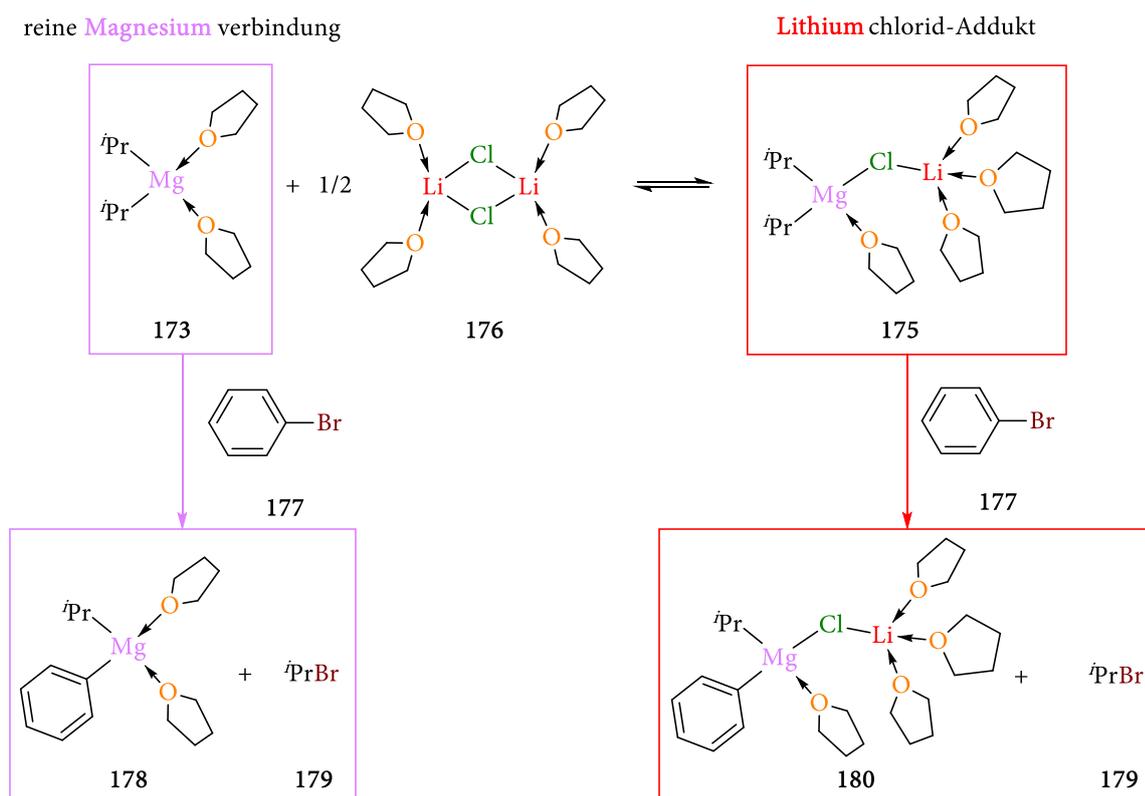


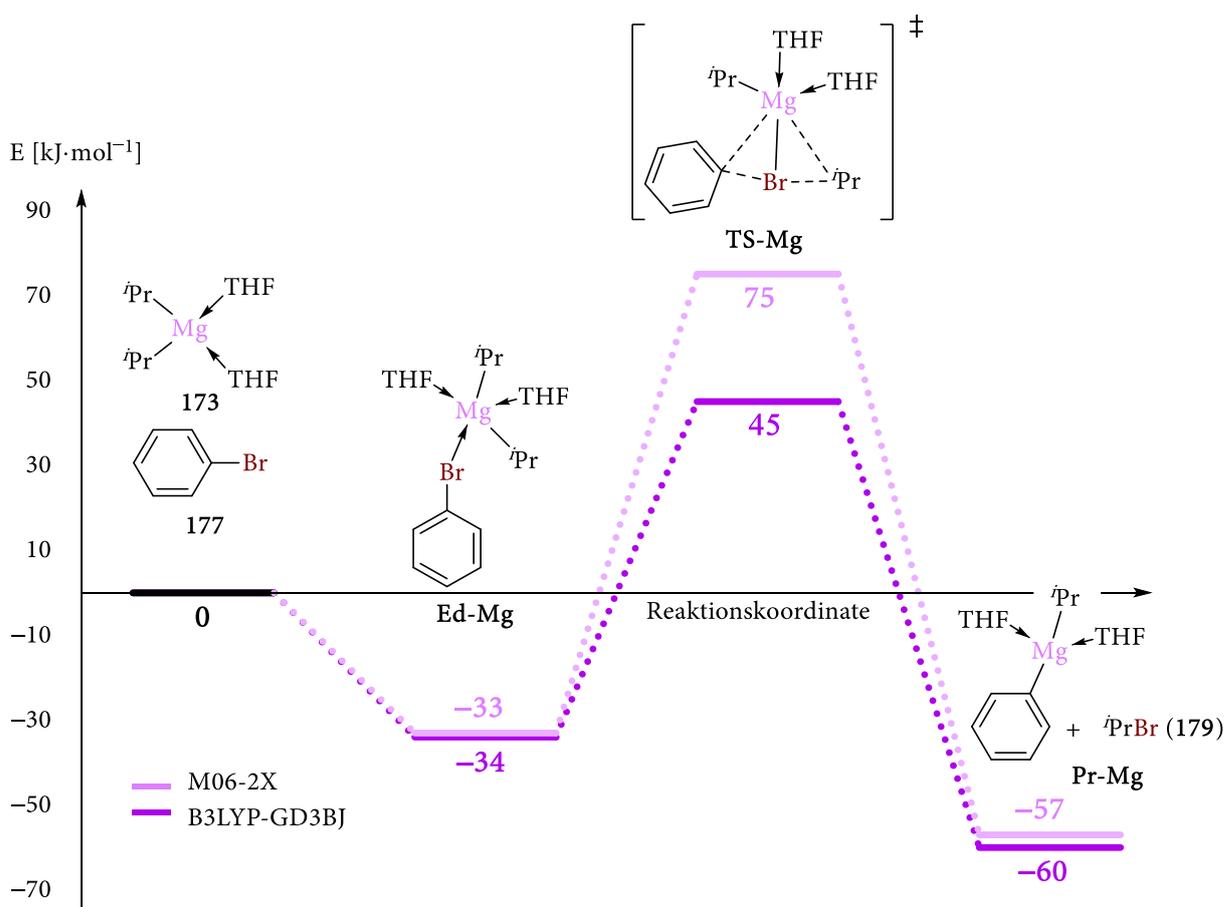
Abbildung 4.2.78: orangefarbenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach zweiwöchiger Lagerung der 0.5 M Lösung von [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175) bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$; rot: $i\text{PrO}^-$ -Signale.

Mechanistische Untersuchungen zum Mg–Br-Austausch

Das hier im Festkörper als auch in Lösung nachgewiesene Strukturmotiv des Turbo-Grignard Kongeners [$t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (174) wurde bisher nicht in mechanistischen Überlegungen eines Mg–Br-Austausches berücksichtigt. Aus diesem Grund sollte im Folgenden ein solcher Reaktionsverlaufs modelliert und quantenchemische Berechnungen hierzu durchgeführt werden. Ausgehend von den in der Gasphase berechneten Strukturen der Moleküle [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$] (173), [$\text{LiCl} \cdot 2 \text{ THF}$]₂ (176) sowie Brombenzol (177) wurden sich hierzu zwei mögliche Reaktionspfade überlegt. Dabei verläuft der in Schema 4.2.13 links dargestellte Reaktionspfad über den monokationischen Komplex [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$] (173) und der in Schema 4.2.13 rechts dargestellte Reaktionspfad über das bikationische Turbo-Grignard-Addukt [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175). Beide Reaktionspfade wurden sowohl mit der Methode B3LYP^[34,35] und expliziter Dispersionskorrektur nach Grimme^[37,38] (GD3BJ) als auch mit der Methode M06-2X und impliziter Dispersionskorrektur^[1] berechnet, wobei bei beiden Methoden derselbe Basissatz 6-311+g(2df,p)^[12] zum Einsatz kam.

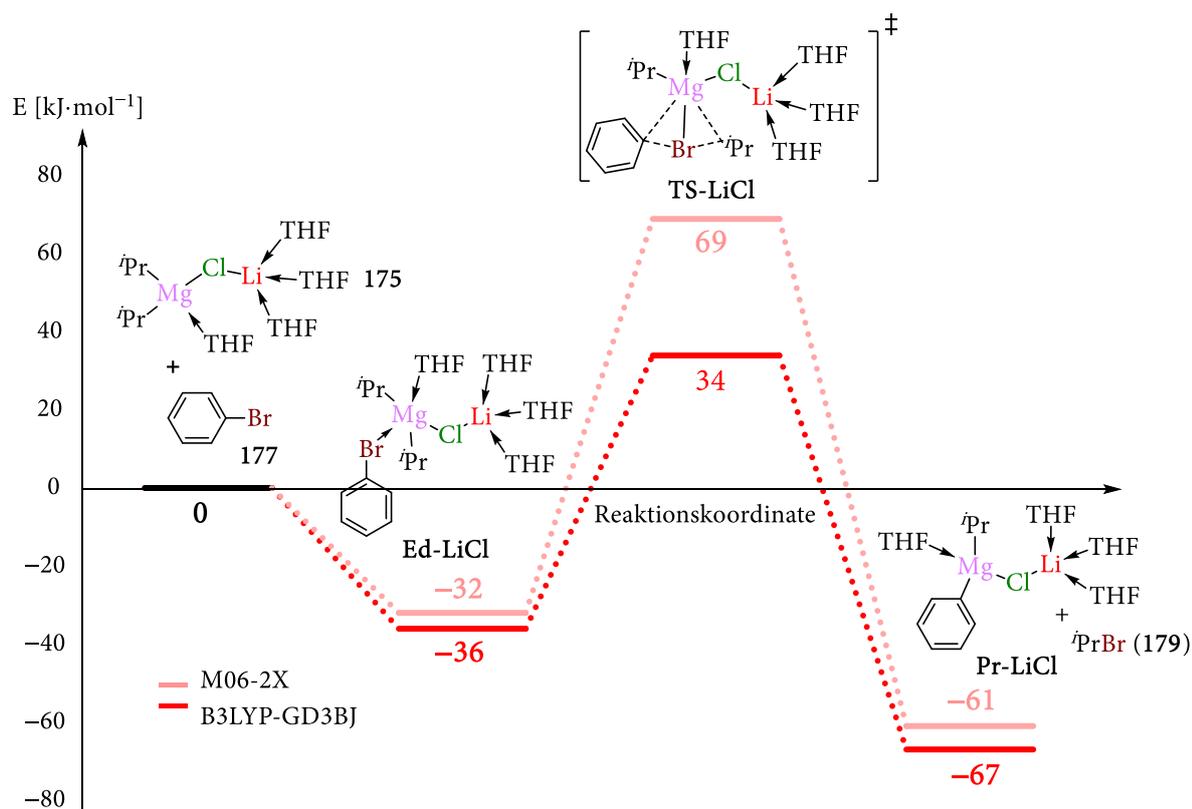


Schema 4.2.13: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Reaktionspfade des Mg–Br-Austauschs an Brombenzol (177) mit der reinen Magnesiumverbindung [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$] (173) (l., hellviolett) sowie mit dem Lithiumchlorid-Addukt [$i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175) (r., rot).



Schema 4.2.14: Berechnete Differenzen der Enthalpie ΔH ausgehend von den einzeln berechneten Strukturen der Moleküle $[iPr_2Mg \cdot 2 THF]$ (173) und Brombenzol (177) für den Br–Mg–Austausch an Brombenzol durch das Aggregat $[iPr_2Mg \cdot 2 THF]$ (173); hellviolett B3LYP-GD3BJ/6-311+g(2df,p)^[37,38,34,35]; violett: M06-2X/6-311+g(2df,p)^[1,12].

Durch den Vergleich der beiden Methoden sowie Reaktionsverläufe fällt zunächst auf, dass unabhängig von der gewählten Methode oder dem eingesetzten Reagenz die Koordination des Brombenzols (177) an das Magnesium-Kation zu einem Energiegewinn von ca. 30 kJ·mol⁻¹ führt. Im Gegensatz hierzu weichen die Barrieren der Übergangszustände in Abhängigkeit von der Methode deutlich voneinander ab. So führt die Verwendung des Minnesota-Funktional M06-2X zu 30-35 kJ·mol⁻¹ höheren Barrieren als bei der Berechnung durch das B3LYP-Funktional. Ebenfalls ist zu beobachten, dass der relative Abstand der Übergangszustände zwischen den beiden Metallierungsreagenzien (TS-Mg vs. TS-LiCl) durch die Verwendung des Minnesota-Funktional ($\Delta\Delta H = 6$ kJ·mol⁻¹) geringer ausfällt als im Fall des B3LYP-Funktional ($\Delta\Delta H = 9$ kJ·mol⁻¹). In ähnlichen Berechnungen von KNOCHEL *et al.* zu einem Br–Mg–Austausch wurden mit der Methode B3LYP ohne Dispersionskorrektur und dem Basissatz cc-pVDZ Barrieren von ca. 130 kJ·mol⁻¹ bestimmt.^[161] Diese deutlich voneinander abweichenden Reaktionsbarrieren weisen auf eine starke Abhängigkeit von der richtigen Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen hin. Darüber hinaus spielen auf Grund der hohen Polarität der hier modellierten Übergangszustände vermutlich Lösungsmittelleffekte ebenfalls eine große Rolle.



Schema 4.2.15: Berechnete Differenzen der Enthalpie ΔH ausgehend von den einzeln berechneten Strukturen der Moleküle [iPr₂Mg • LiCl • 4 THF] (175) und Brombenzol (177) für den Br-Mg-Austausch an Brombenzol durch das Aggregat [iPr₂Mg • LiCl • 4 THF] (175); hellrot: B3LYP-GD3BJ/6-311+g(2df,p)^[34,35,37,38]; rot: M06-2X/6-311+g(2df,p)^[1,12].

Da allerdings eine abschließende Bearbeitung dieser komplexen Problematiken im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgen konnten, sollen zukünftig sowohl zum Einfluss von Dispersionswechselwirkungen als auch Solvatationseffekten weitere detaillierte Benchmarks durchgeführt werden. Auf diese Weise sollte nicht nur eine Erklärung für die außerordentliche Reaktivität der Turbo-Grignard-Reagenzien auffindbar, sondern ebenso die allgemeine Fragestellung nach dem Einfluss von anionischen Additiven wie bspw. Lithiumchlorid auf die Reaktivität von metallorganischen Reagenzien beantwortbar sein.

4.2.4.3. Fazit

Durch die Kristallisation des Turbo-Grignard-Kongeners [tBu₂Mg • LiCl • 4 THF] (174) und der anschließenden Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte erstmalig ein reaktives Intermediat des ansonsten hochdynamischen Gleichgewichts des Turbo-Grignard-Reagenz charakterisiert werden. Ausgehend hiervon konnten die so gewonnenen Informationen genutzt werden, um quantenchemische Berechnungen durchzuführen, welche das beobachtete Strukturmotiv von 174 als thermodynamisches Minimum nachweisen. Unter Zuhilfenahme verschiedener spektroskopischer NMR-Techniken konnte mittels ⁷Li-NMR-Experimenten, ¹H-⁷Li-

HOESY-NMR-Experimenten sowie ^1H -DOSY-NMR-Experimenten verifiziert werden, dass die gefundene Festkörperstruktur [$^t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (174) auch in Lösung vorliegt. In Bezug auf die äquivalente Verbindung [$^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{ THF}$] (175), welche durch Mischung von $^i\text{Propyllithium}$ mit $^i\text{Propylmagnesiumchlorid}$ erhalten wurde, kann mit Hilfe derselben NMR-Techniken das gleiche Strukturmotiv nachgewiesen werden, sodass auf dieser experimentell verifizierten Grundlage quantenchemische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus eines Mg–Br-Austausches durchgeführt werden konnten. Die hierbei gefundenen Reaktionsbarrieren deuten allerdings auf Problematiken bezüglich der richtigen Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen hin und werfen weiterhin die Frage nach dem Einfluss von Solvatationseffekten auf den Reaktionsverlauf auf. Diesen interessanten Fragestellung soll in zukünftigen Studien nachgegangen werden, umso den hier erstmalig experimentell gelungenen Einblick in das hochdynamische Schlenk-Gleichgewicht der Turbo-Grignard-Reagenzien ebenfalls auf ein fundiertes mechanistisches Modell zu übertragen.

5. Zusammenfassung

Im Verlauf dieser Arbeit konnten für industrierelevante Verbindungen wegweisende Zusammenhänge zwischen strukturellen Gegebenheiten, elektronischer Bindungssituation und der daraus resultierenden Reaktivität von weniger polaren Silicium–Kohlenstoff-Bindungen über stärker polarisierte Silicium–Sauerstoff-Bindungen bis hin zu hoch polaren Metall–Kohlenstoff-Bindungen verdeutlicht werden. Eine Auswahl der wichtigsten Schlussfolgerungen soll im Folgenden vorgestellt werden.

5.1. Untersuchung zum Abbau von Silikonen

Um Silikonverbindungen synthetisch gezielt aufbauen aber auch wieder abbauen zu können, bedarf es einem tieferen Verständnis der in dieser Verbindungsklasse vorkommenden Si–C- sowie Si–O-Bindungen. Eine Reaktion, die diesen beiden Aspekte vereint, ist die von O'SHEA entwickelte Methode zur **Aktivierung und Spaltung von Silanen bei gleichzeitiger Übertragung des abgespaltenen carbanionischen Bausteins** (s. Abbildung 5.1.1).^[80]

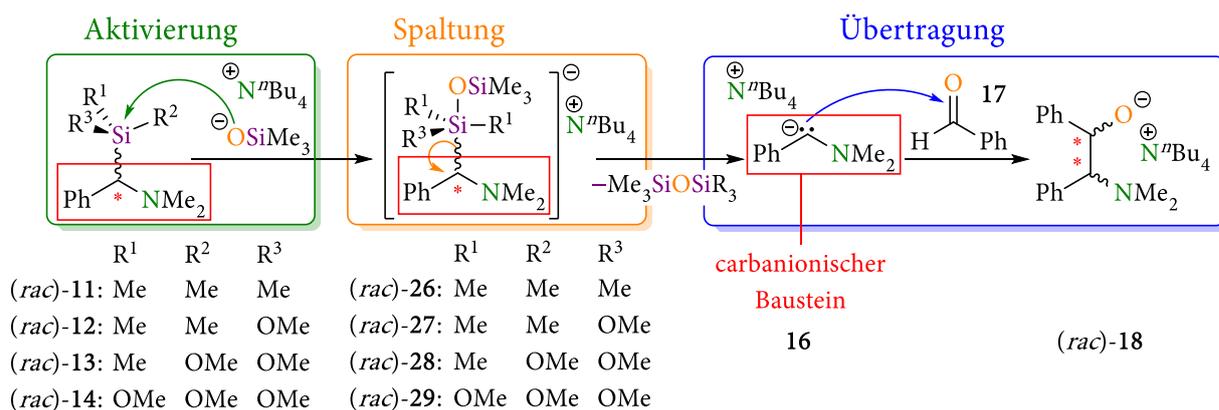


Abbildung 5.1.1: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Si–C-Bindungsspaltungsreaktion entwickelt durch O'SHEA.^[80]

Für die genaue Untersuchung der einzelnen Reaktionsabschnitte –Aktivierung, Spaltung, Übertragung– wurden die in Abbildung 5.1.2 dargestellten vier α -(Aminomethyl)silane als **Ausgangsverbindungen** ausgewählt und ihre Synthese untersucht.

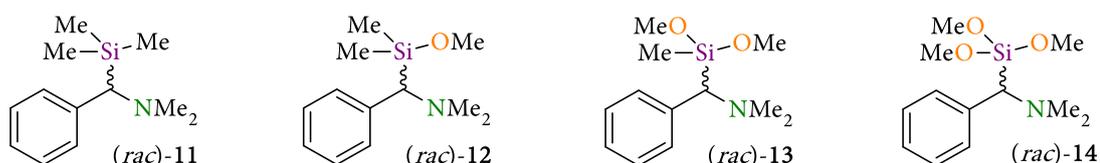


Abbildung 5.1.2: Die in dieser Arbeit untersuchten α -(Aminomethyl)silane (rac)-11, (rac)-12, (rac)-13 und (rac)-14.

Dabei konnte das α -(Aminomethyl)methylsilan (rac)-11 über eine von C. UNKELBACH etablierte Syntheseroute mittels Schlosser-Basen-Deprotonierung (K^tBuO^tBuLi) und anschließender Funktionalisierung mit Trimethylsilylchlorid dargestellt werden. Die Synthese der α -(Aminomethyl)-methoxysilane (rac)-12, (rac)-13 und (rac)-14 gestaltete sich komplizierter und gelang erst über den

Umweg eines **Sn–Li-Austausches** mittels der Zinn-Spezies (*rac*)-42. Auf diese Weise konnten die mono- sowie die dimethoxysubstituierte Verbindung (*rac*)-12 sowie (*rac*)-13 synthetisiert werden. Eine Synthese der trimethoxysubstituierten Verbindungen (*rac*)-14 gelang über diese Syntheseroute nicht. Weiterhin ließen sich beide Verbindungen auf Grund der **hohen Labilität der Si–C_{Bn}-Bindung** weder destillativ noch säulenchromatographisch vollständig aufreinigen, sodass eine Übertragung des carbanionischen Bausteins mit den Verbindungen (*rac*)-12 sowie (*rac*)-13 experimentell nicht untersucht wurde.

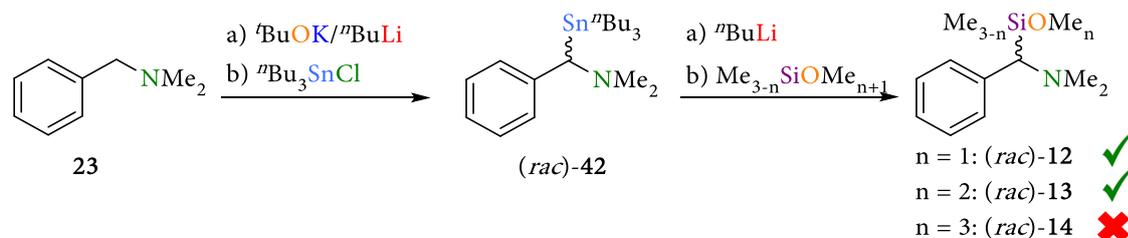


Abbildung 5.1.3: Untersuchte Syntheseroute von (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 über einen Sn–Li-Austausch.

Um die beobachtete Zersetzung im Speziellen sowie den Abbau von Silikonen im Allgemeinen besser zu verstehen und so gezielter initiieren zu können, wurden weitere **Analysen der Si–C-Bindung** vorangetrieben. Ein in eigenen Vorarbeiten entwickelter **Weg zur Si–C-Bindungsaktivierung** führt hierbei über eine **Koordination des α -ständigen Stickstoffzentrums** der Verbindung (*rac*)-11 an eine Lewis-Säure (CH₃, BH₃, AlMe₃). Hierdurch konnte sowohl eine **Verlängerung der N–C_{Bn}- als auch der Si–C_{Bn}-Bindung** in den jeweiligen Molekülstrukturen im Kristall beobachtet werden. Auf dieser Grundlage wurden zunächst die Verbindungen (*rac*)-11 (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ erneut kristallisiert sowie die methylierte Verbindung (*rac*)-11-Me synthetisiert und ebenfalls kristallisiert.

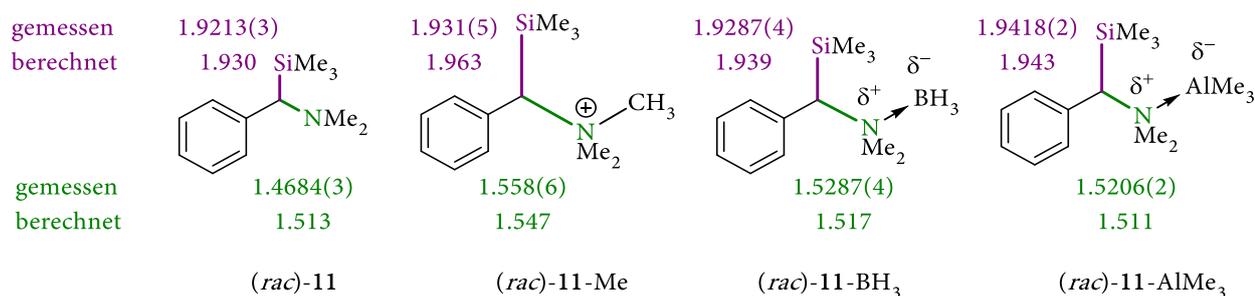


Abbildung 5.1.4: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-11-BH₃, sowie (*rac*)-11-Me sowie (*rac*)-11-AlMe₃; violett: gemessene Si–C_{Bn}- grün: N–C_{Bn}-Bindungslängen in Å aus den Molekülstrukturen im Kristall.

Die Geometrien der vier Molekülstrukturen im Kristall wurden im Anschluss als Grundlage für quantenchemische Berechnungen der Elektronendichte verwendet, sodass diese mit der von BADER entwickelten **quantum theory of atoms in molecules-Methode (QTAIM)**^[50] sowie der **Elektronenlokalisationsfunktion (ELF)** nach BECKE und EDGEcombe^[45] tiefergehend analysiert werden konnten. Strukturell lässt sich hierbei zunächst für **die methylierte Verbindung (*rac*)-11-Me die größte Si–C_{Bn}-Bindungsverlängerung** beobachten, welche vermutlich auf die **hohe positive**

Ladung des Stickstoffzentrums in (*rac*)-11-Me zurückzuführen ist, welche im Vergleich zu den Verbindungen (*rac*)-11-BH₃ sowie (*rac*)-11-AlMe₃ zu einer stärkeren Veränderung der elektronischen Struktur führt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass es in allen drei Verbindungen (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃ und (*rac*)-11-AlMe₃ im Vergleich zur Ausgangsverbindung (*rac*)-11 zu einer **Akkumulation von Elektronendichte in der Si-C_{Bn}-Bindung** kommt. Diese wird in Abhängigkeit von der eingesetzten Lewis-Säure unterschiedlich stark in Richtung des benzylichen Kohlenstoffzentrums polarisiert, sodass es zu einer **Destabilisierung der Si-C_{Bn}-Bindung** kommt, welches sich in einer Verlängerung dieser Bindung äußert. Diese **Bindungspolarisation** lässt sich sowohl an dem symmetrischeren 2D-Plot der ELF der Verbindung (*rac*)-11-Me als auch an der weiter zurückgezogenen Konturlinie des Laplacian $\nabla^2\rho$ erkennen (s. Abbildung 5.1.5).

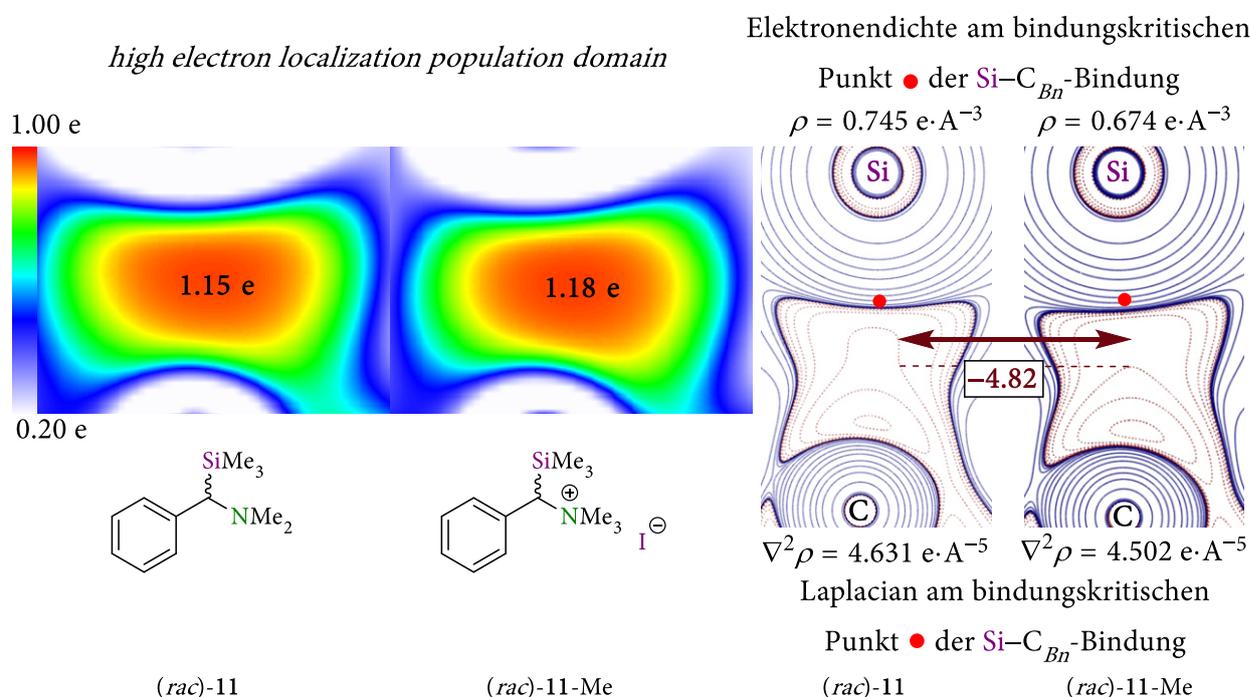


Abbildung 5.1.5: l. 2D-Plot der Elektronenlokalisationsfunktion sowie berechnete Werte der *high electron localization population domain* von (*rac*)-11 und (*rac*)-11-Me; r. Konturliniendarstellung des Laplacian $\nabla^2\rho$ von (*rac*)-11 und (*rac*)-11-Me.

Nachdem der Einfluss der Koordination des α -(Aminomethyl)silans (*rac*)-11 an verschiedene Lewis-Säuren auf die Si-C-Bindung studiert wurde, wurden im nächsten Schritt die Si-C_{Bn}-Bindungen der zu Anfangs synthetisierten α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 sowie (*rac*)-14 einer genaueren Untersuchung unterzogen. Im Fokus stand hierbei der Einfluss des schrittweisen Austausches von Methyl- durch Methoxysubstituenten auf die elektronische Situation der Si-C_{Bn}-Bindung. Um diesen zu untersuchen, wurden die entsprechenden Molekülstrukturen zunächst durch quantenchemische Berechnungen geometrieoptimiert, NBO-Ladungen berechnet und die erhaltenen Elektronendichten mittels der QTAIM-Methode sowie der ELF ausgewertet. Strukturell fällt hierbei zunächst auf, dass es durch den schrittweisen Austausch von Methyl- durch

Methoxysubstituenten zu einer **Verkürzung der Si–C_{Bn}-Bindung** kommt. Gleichzeitig deuten die berechneten NBO-Ladungen auf eine **steigende Ionizität der Si–C_{Bn}-Bindung** hin, wobei die höher geladenen Siliciumzentren zudem **Elektronendichte auf den Si–C_{Bn}-Bindungspfad** ziehen und diese dort stabilisieren. Erkennbar wird dies an einem höher werdenden Wert für die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ und einem kleiner werdenden Wert für den Laplacian am bindungskritischen Punkt $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ (s. Abbildung 5.1.6 blaue bzw. braune Werte).

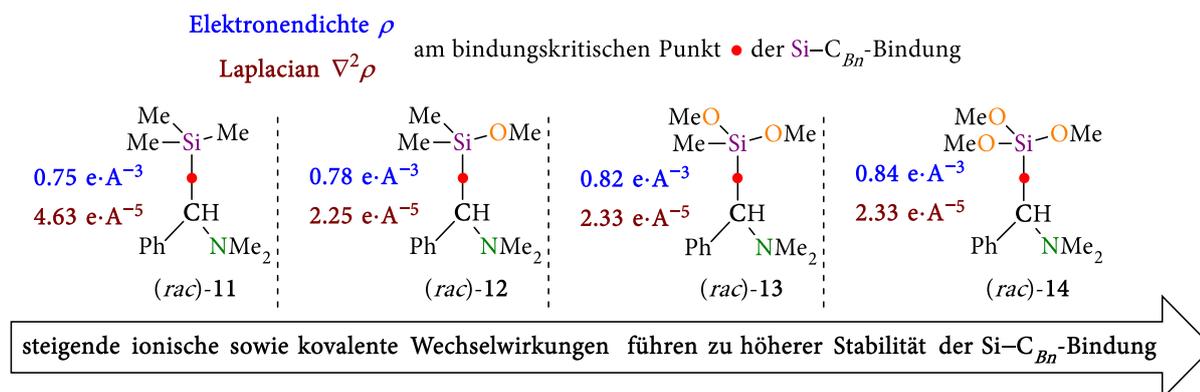
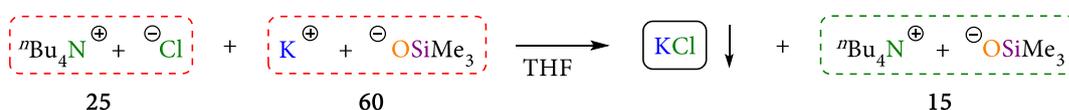


Abbildung 5.1.6: Berechnete Parameter der vier α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14; blau/braun: Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ sowie Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ am bindungskritischen Punkt.

Demnach gewinnt die Si–C_{Bn}-Bindung durch den Austausch von Methyl- durch Methoxysubstituenten sowohl auf Grund von **steigenden ionischen** als auch auf Grund von **stärkeren kovalenten Wechselwirkungen an Stabilität**. Demgegenüber stehen allerdings die experimentellen Beobachtungen, die während der Synthese der vier α -(Aminomethyl)silane gemacht wurden. So sind die **methoxysubstituierten α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-12 und (*rac*)-13 deutlich hydrolyseempfindlicher** als das entsprechende **methylysubstituierte α -(Aminomethyl)silan (*rac*)-11**. Demnach ist die **Labilität** dieser Verbindungen hauptsächlich auf die **gesteigerte Elektrophilie** des Siliciumzentrums zurückzuführen und somit der **Angriff eines geeigneten Aktivierungsreagenz ausschlaggebend** für das Gelingen einer Si–C-Bindungsspaltung. Auf Grund dieser Erkenntnis wurde sich im nächsten Schritt der Untersuchung eines geeigneten Aktivierungsreagenz gewidmet.

Als Ausgangsverbindung wurde hierzu auf ein von O'SHEA entwickeltes **metallfreies Aktivierungsreagenz** zurückgegriffen, welches durch eine *in situ*-Salzmetathese aus tetra-*n*-Butylammonium-Chlorid sowie Kalium-Trimethylsilanolat erzeugt wird und auf Grund der **schwachen Kation-Anion-Wechselwirkung** sowie der **hohen Ladung des Sauerstoff-Anions** eine **sehr hohe Nukleophilie** besitzt.



Schema 5.1.1: Bildung des reaktiven metallfreien Silanolats 15 durch eine *in situ*-Salzmetathese.

Gleichzeitig bietet die hier ausgewählte Verbindungsklasse der Silanolate die **außergewöhnliche Möglichkeit** die häufig **kontrovers diskutierte Si–O-Bindung** genauer **analysieren** und die dabei auftretenden **Stabilisierungseffekte besser verstehen** zu können. Aus diesem Grund wurde versucht die von L. ZIBULA strukturell charakterisierten Verbindungen **15** und **66**^[100] sowie die parallel zu HOGE *et al.* synthetisierte Verbindung **67**^[101] gezielt in hoher Qualität zu kristallisieren, um die gewonnenen Daten für eine experimentelle Elektronendichteuntersuchung in **Kooperation mit C. KÖHLER** aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. STALKE zu nutzen. Auf diese Weise konnte im Gegensatz zu den Untersuchungen von HOGE *et al.* erstmalig die Lokalisation des verbrückenden Protons auf einem der beiden Sauerstoffzentren nachgewiesen werden.

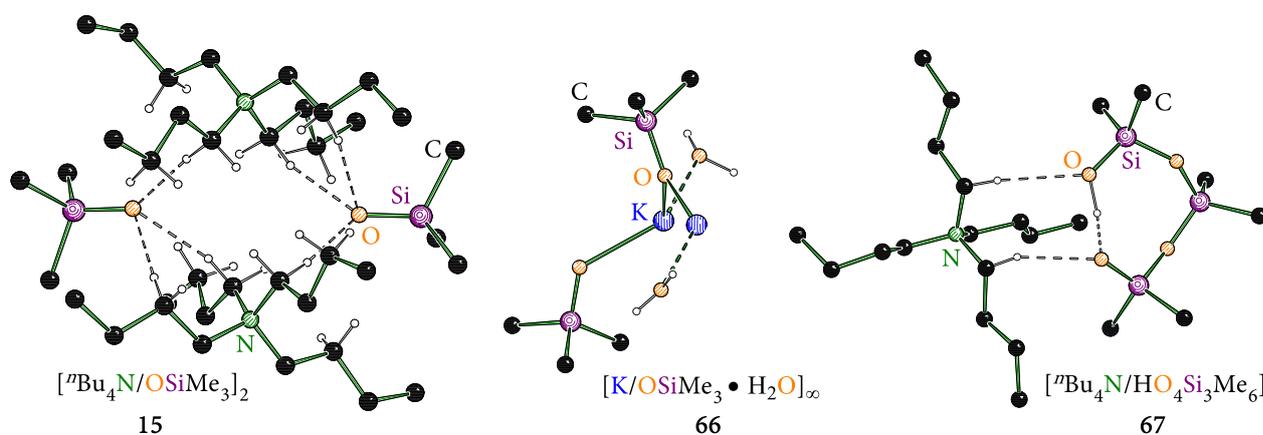


Abbildung 5.1.7: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **15**, **66** sowie **67**.^[100,101]

Aus den durchgeführten hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **66** und **67** konnten auf diese Weise erstmalig experimentelle Elektronendichten der ubiquitären Si–O-Bindung erhalten werden. Diese wurden zusammen mit der **quantenchemisch berechneten Elektronendichte** der Verbindung **15** mittels einer QTAIM-Bindungsanalyse ausgewertet. Hierdurch lässt sich zunächst feststellen, dass die vorgefundenen Werte der analysierten **Si–O-Bindungen eine relativ hohe Elektronendichte** bei einem **generell hohen Laplacian-Wert** [$15.23\text{--}25.72 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$] aufweisen. Dabei führt der Wechsel vom Kalium- zum Ammonium-Kation (**66** vs. **15**) sowohl zu einer Verkürzung der Si–O-Bindung (1.59 vs. 1.57 Å) als auch zu einem deutlichen Anstieg des Laplacian-Wertes ($15.23 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$ vs. $25.72 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$), jedoch zu keinem Unterschied zwischen den Elektronendichten (1.13 vs. $1.11 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$) der beiden Si–O-Bindungen. Somit kommt es durch die geringere Coulomb-Wechselwirkung mit dem Ammonium-Kation zu einer deutlichen stärkeren Polarisation der Si–O-Bindung. Darüber hinaus fällt vor allem auf, dass die **Si–O-Bindungen mehr Elektronendichte** am bindungskritischen Punkt aufweisen als die **Si–C_{Me}-Bindungen** [$0.98\text{--}1.19 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ vs. $0.79\text{--}0.90 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$] und somit als kovalenter zu klassifizieren sind. Weiterhin fällt auf, dass **umso höher die Ladung** auf dem jeweiligen Sauerstoff-Anion ist, **desto kürzer wird die jeweilige Si–O-Bindung** und **desto länger** sind die entsprechenden Bindungen zu den Methyl-Gruppen.

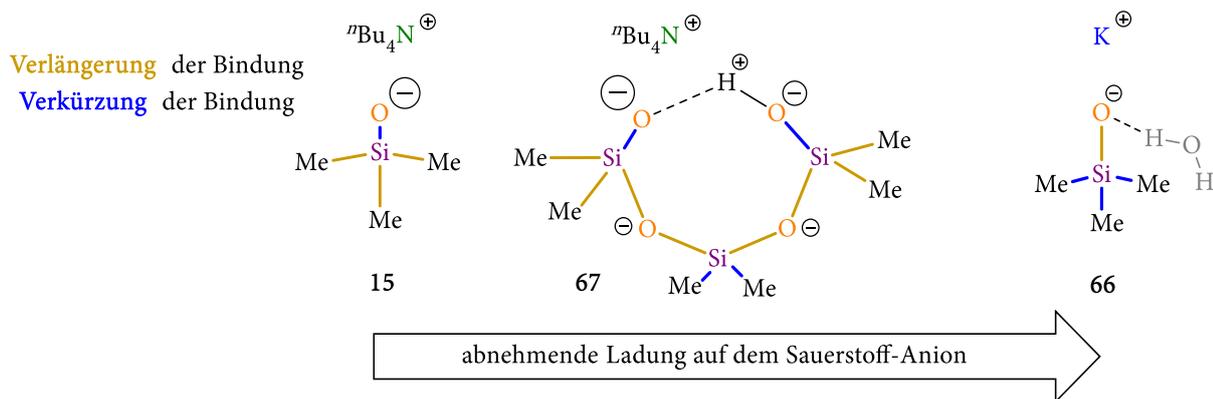


Abbildung 5.1.8: Skizzenhafte Darstellung der beobachteten Bindungsverlängerungen sowie -verkürzungen der jeweiligen Si-C- sowie Si-O-Bindungen in den Molekülstrukturen der Verbindungen 15, 67 sowie 66.

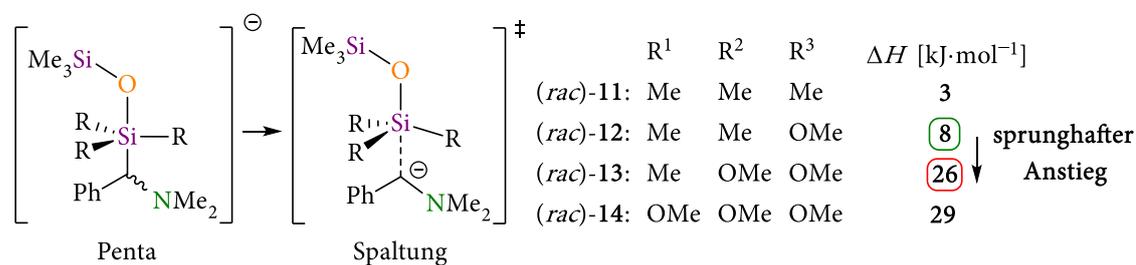
Durch die **vergleichend durchgeführten Bindungsanalysen** der drei Silanolat-Strukturen lassen sich die strukturellen Beobachtungen wie folgt erklären:

<p>induziert</p>	<p>Eine hohe negative Ladung auf dem jeweiligen Sauerstoff-Anion führt zu einer starken Polarisation der Si-O-Bindung, wodurch eine hohe positive Ladung auf dem Siliciumzentrum induziert wird.</p>
<p>energetische Absenkung</p> <p>Stabilisierung von Elektronendichte auf dem Si-O-Bindungspfad</p>	<p>Dies führt zu einer energetischen Absenkung des Energieniveaus der ionischen Wellenfunktion. Der hierdurch initiierte Gewinn an Resonanzstabilisierungsenergie führt zu einer Stabilisierung von Elektronendichte auf dem Bindungspfad der betreffenden Si-O-Bindung.</p>
<p>Verschiebung von Elektronendichte</p>	<p>Gleichzeitig resultiert aus der Stabilisierung von Elektronendichte in der Si-O-Bindung ein Transfer von Elektronendichte aus den anderen Bindungen des Siliciumzentrums, wodurch diese destabilisiert werden und sich entsprechend verlängern.</p>

Spaltung durch Trimethylsilanolat

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Einfluss der schrittweisen Substitution von Methylgruppen durch Methoxygruppen auf die **Si-C_{Bn}-Bindungsspaltungsreaktion** der vier α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 untersucht. Hierzu wurde ausgehend von einem **penta-kordinierten Intermediat**, welches durch den **Angriff eines Silanolats** gebildet wurde, eine **Si-C_{Bn}-Bindungs-spaltung** modelliert. Aus den bestimmten **Bindungsspaltungsbarrieren** lässt sich ein **deutlicher Anstieg zwischen dem mono- und dem dimethoxy-substituierten α -(Aminomethyl)silan** feststellen. Somit zeigen die hier durchgeführten Berechnungen, dass **monomethoxy-**

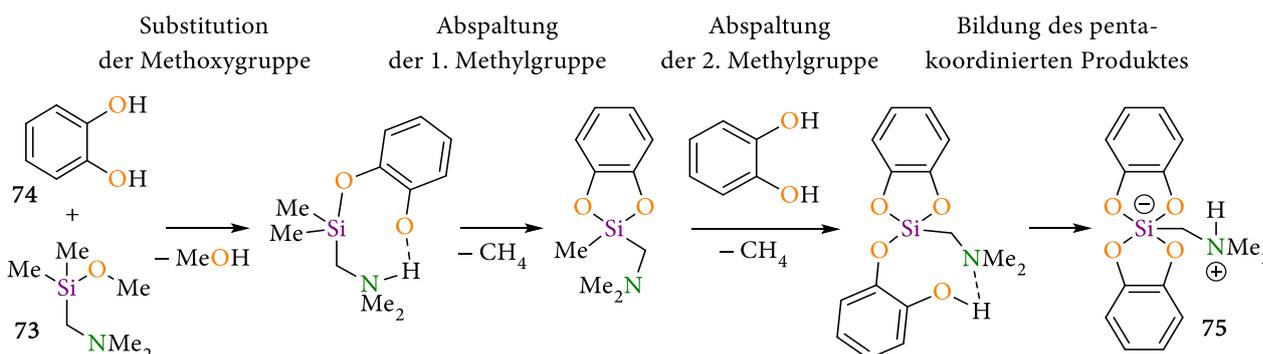
substituierte α -(Aminomethyl)silane die am meisten geeigneten Verbindungen für eine gezielte Si–C-Bindungsspaltungsreaktion sind. So führt die höhere Elektrophilie des Siliciumzentrum zu niedrigeren Angriffsbarrieren bei einem gleichzeitig nur geringfügigen Anstieg der Spaltungsbarriere.



Schema 5.1.2: Die untersuchte Spaltungsreaktion der α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14.

Spaltung durch Brenzkatechin

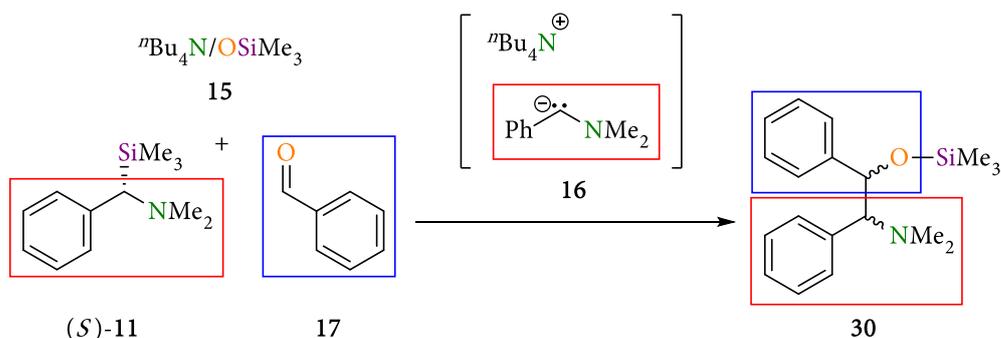
Anschließend zu den Untersuchungen der durch ein Silanolat initiierten Si–C-Bindungsspaltungsreaktion wurde die zuerst von TACKE und STROHMANN *et al.* untersuchte Abbaureaktion von α -(Aminomethyl)silanen durch Brenzkatechin mechanistisch aufgeklärt.^[108]



Schema 5.1.3: Reaktionsverlauf der Abbaureaktion von α -(Aminomethyl)monomethoxydimethylsilan 73 durch Brenzkatechin.

Hierzu wurde erstmalig der genaue Verlauf dieser Reaktion modelliert und quantenchemisch berechnet. Aus dem berechneten Reaktionsmechanismus wird der große Einfluss des Aminhenkels von α -(Aminomethyl)silanen ersichtlich. Dieser fungiert zwischen den einzelnen Reaktionsschritten als intermolekularer Protonen-Transferator und sorgt dadurch für eine erhebliche Absenkung der Reaktionsbarrieren bei Angriff und Abspaltung der jeweiligen Gruppen. Damit geben die hier durchgeführten Berechnungen eine Erklärung für die experimentell beobachteten niedrigen Reaktionstemperaturen von α -(Aminomethyl)methoxysilanen gegenüber einfachen Methoxyorganylsilanen.^[108,117]

Im letzten Teil des Kapitels zur Si–C-Bindungsspaltung wurde der stereochemische Verlauf der Übertragungsreaktion aufgeklärt. Hierzu wurde die aus einer eigens entwickelten Racematspaltung erhaltene, enantiomerenreine Verbindung (*S*)-11 durch das metallfreie Silanolat (15) aktiviert und der carbanionische Baustein (s. Schema 5.1.4 roter Kasten) auf Benzaldehyd (17) übertragen.



Schema 5.1.4: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Übertragung des carbanionischen α -Dimethylbenzylaminanions (rot) auf Benzaldehyd (blau), sowie das während der Reaktion auftretende hochreaktive, metallfreie Carbanion 16.

Das hieraus erhaltene Produkt 30 wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, wobei durch die Zugabe von (-)-Camphersulfonsäure (85) eine Aufspaltung der Methylprotonen der Trimethylsilyl-Gruppe im ^1H -NMR-Experiment erreicht werden konnte. Somit liefert die gezielt eingesetzte, stereochemische Sonde die entscheidende Information für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus, wonach dieser über ein freies Carbanion verläuft, welches während der Übertragung racemisiert.

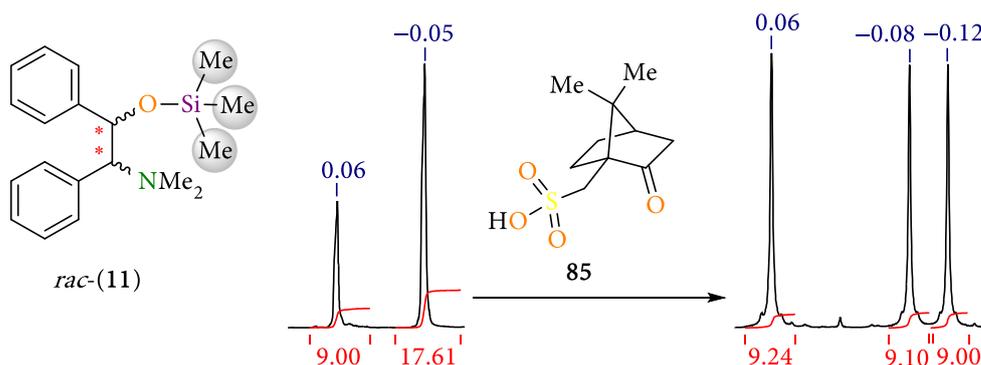


Abbildung 5.1.9: Aufspaltung der Signale der Protonen der Trimethylsilylgruppen der racemischen Verbindung (*rac*)-11, sowie die durch (-)-Camphersulfonsäure (85) induzierte Aufspaltung im ^1H -NMR Experiment in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur; rot: Integrale der Signale; blau: NMR-Verschiebung der Signale.

Fazit

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit eine **neue Syntheseroute zu hoch labilen α -(Aminomethyl)methoxysilanen** etabliert werden. Durch die **Kristallisation** und die anschließend erfolgte **quantenchemische Bindungsanalyse** verschiedener α -(Aminomethyl)silane sowie unterschiedlicher Silanolat-Strukturen konnten **neuartige Einblicke in und Erkenntnisse über die elektronische Zusammensetzung von Si-O- sowie Si-C-Bindungen** gewonnen werden. Darüber hinaus konnten durch Berechnung verschiedener **Si-C-Bindungsspaltungsreaktionen** **neue mechanistische Modelle** entwickelt werden. Auf Grundlage der hier erfolgten Untersuchungen ergeben sich somit **neue Ansätze und Strategien für den effektiven Abbau von Silikonverbindungen** und sind somit von **elementarer konzeptioneller Bedeutung**.

5.2. Charakterisierung metallorganischer Reagenzien

Im zweiten Teil der hier vorliegenden Arbeit wurde sich mit der Charakterisierung industrierelevanter, metallorganischer Reagenzien befasst. Dabei wurden verschiedene metallorganische Verbindungen bezüglich ihrer Struktur und der damit verbundenen Reaktivität genauer untersucht und darüber hinaus ihre Anwendung in verschiedenen Reaktionen genauer betrachtet.

5.2.1. Struktur und Reaktivität des α -(Aminomethyl)benzylolithiums (*rac*)-19

Neben der Darstellung der α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-12 sowie (*rac*)-13 über das lithiierte *N,N*-Dimethylbenzylamin (*rac*)-19 wurden weitere kristallographische Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Liganden auf das Koordinationsmotiv dieser Verbindung durchgeführt.

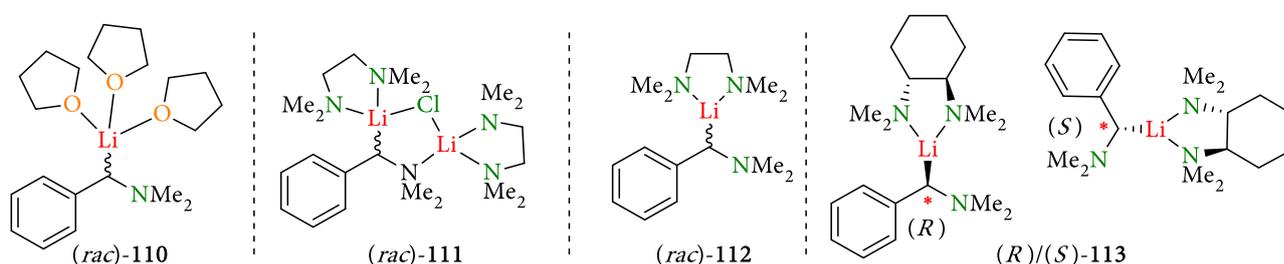


Abbildung 5.2.1: Erhaltene Molekülstrukturen im Kristall des α -(Aminomethyl)benzylolithiums (*rac*)-19.

Die hierbei beobachteten Koordinationsmuster im Festkörper der vier kristallisierten Verbindungen bestätigen die von AHLBRECHT *et al.* durchgeführten NMR-Studien in Lösung und erklären die **starke Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden auf das Koordinationsmotiv** und die damit verbundene **Struktur des benzylichen Carbanions**. So kommt es im Fall einer η^1 -Koordination zu einem eher sp^3 -hybridisierten benzylichen Kohlenstoffzentrum und zu einer Ladungslokalisierung auf diesem, wohingegen im Fall einer η^3 -Koordination das benzyliche Kohlenstoffzentrum eher planar konfiguriert ist und die negative Ladung in den Phenyl-Ring delokalisiert wird.

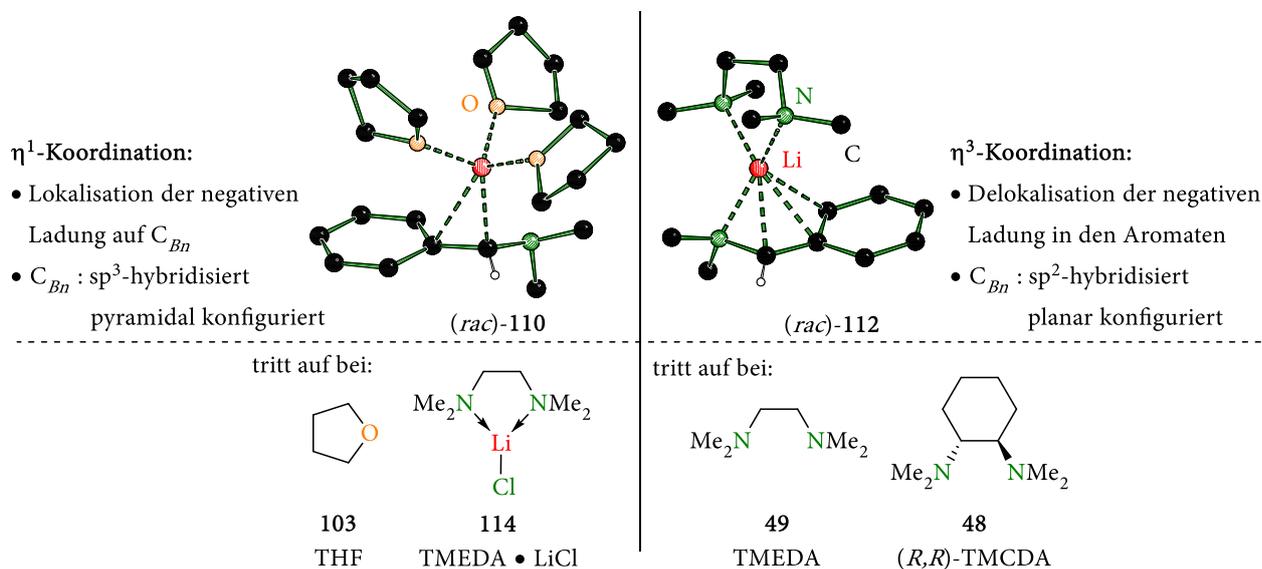


Abbildung 5.2.2: Beobachtete strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden.

Mit Hilfe des lithiierten *N,N*-Dimethylbenzylamin (*rac*)-19 wurden außerdem nicht nur neue strukturelle Erkenntnisse zum Einfluss von Liganden auf die Ladungsstabilisierung gewonnen und somit eine Grundlage für zukünftige Bindungsanalysen gelegt, sondern (*rac*)-19 ist zudem das Fundament einer neuartigen, asymmetrischen Synthese. Obwohl die Verwendung von (*R,R*)-TMCDA (48) als asymmetrisches Auxiliar auf Grund des racemischen Vorliegens im Kristall als auch der energetischen Äquivalenz beider Diastereomere zunächst wenig vielversprechend erschien, konnte nach einer Reaktionsoptimierung ein sehr gutes Enantiomerenverhältnisse (e.r.) von 11.4:1 für das (*R*)-Enantiomer ((*R*)-19) erreicht werden. Somit bietet die hier etablierte asymmetrische Synthese eine hervorragende Grundlage für die Synthese weiterer enantiomerenangereicherter Substrate.

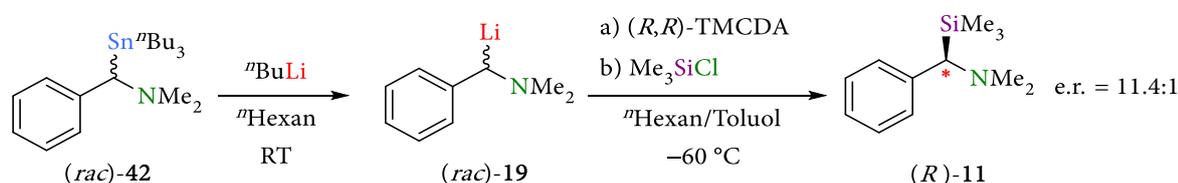


Abbildung 5.2.3: Durchgeführte asymmetrische Synthese des α -(Aminomethyl)benzylsilans (*rac*)-19; Enantiomerenverhältnis (e.r.) von 11.4:1.

5.2.2. Aminometallierung und Funktionalisierung von Styrolderivaten

Aus den vorherigen Untersuchungen von U. KROESEN zur Aminometallierung verschiedener Styrolerivate konnten im Rahmen dieser Arbeit sowohl entscheidende kristallographische als auch präparative Problematiken gelöst werden.^[135] Zum einen wurde durch eine Optimierung der Kristallisationsbedingungen zweier Schlüsselspezies die für die Publikation dieser Chemie entscheidende Datengüte erreicht und zum anderen durch eine geschickte Wahl des Lösungsmittels erstmalig die bis dahin unmögliche Funktionalisierung einer aminometallierten Spezies mit verschiedenen Elektrophilen ermöglicht.

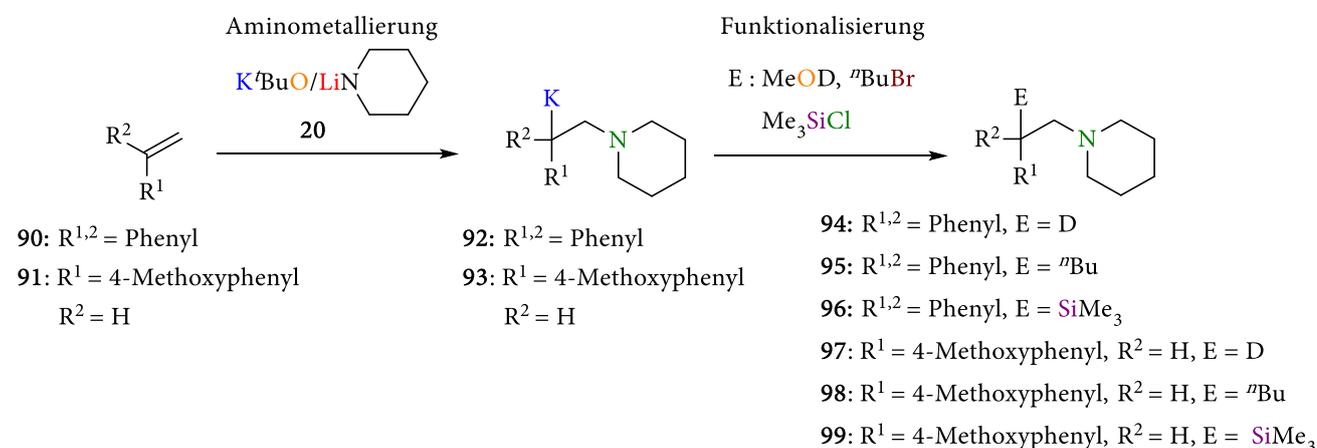


Abbildung 5.2.4: Die untersuchte Aminometallierung sowie Funktionalisierung von 1,1-Diphenylethen (90) und 4-Methoxystyrol (91) durch ein gemischtes K/Li-Amid/Alkoxid (20).^[175]

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit das Eliminierungsprodukt einer Aminometallierung **140** als auch die aminometallierten Verbindungen **143** und **144** durch **inerte 1D-NMR-Experimente** auch in Lösung vollständig charakterisiert.

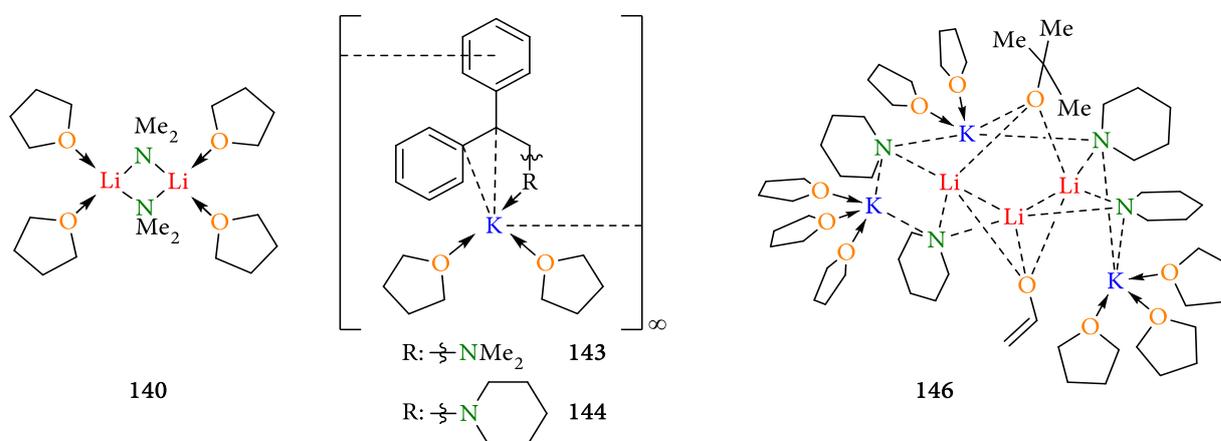


Abbildung 5.2.5: Die im Rahmen dieser Arbeit NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen **140**, **143**, **144** und **146**.^[135,175]

5.2.3. Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Systeme

In metallorganischen Systemen werden je nach vorliegendem Aggregat unterschiedliche Bindungsmotive beobachtet, wobei je nach Bindungsmotiv unterschiedlich hohe Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kation und dem jeweils gebundenen carbanionischen System resultieren. Die Stärke dieser Coulomb-Wechselwirkung hat gleichzeitig einen Einfluss auf die Stabilisierung der negativen Ladung innerhalb des carbanionischen Systems. Um die Interdependenz zwischen Bindungsmotiv und carbanionischer Ladungsstabilisierung untersuchen zu können, wurde eine konsequente Reihe von metallorganischen Reagenzien mit ein-, zwei- und dreifach geladenen Metallkationen ausgewählt, deren Molekülstrukturen im Kristall die in Abbildung 5.2.6 gezeigten Bindungsmotive aufweisen. Eine derartige Betrachtung von Stabilisierungseffekten wurde bisher noch nicht vollzogen. Der Grund hierfür liegt zum einen an dem sehr seltenen Strukturmotiv, in welchem der gleiche Ligand innerhalb eines Aggregates über zwei unterschiedliche Bindungsmotive an das jeweilige Metall-Kation gebunden ist, und zum anderen an den hohen kristallographischen Anforderungen, um die hier aufgedeckten Stabilisierungseffekte überhaupt diskutieren zu dürfen. Diese sollten auf Grund der Verwendung verschiedener Metalle in Kombination mit unterschiedlichen Bindungsmotiven eine ubiquitäre Gültigkeit besitzen und somit ebenfalls auf andere carbanionische Systeme übertragbar sein.

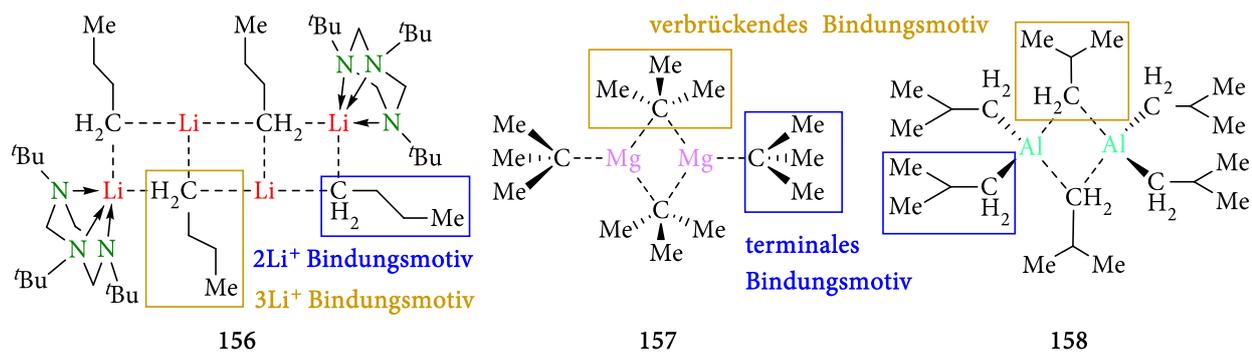


Abbildung 5.2.6: Zur Analyse ausgewählte Verbindungen 156, 157 und 158.^[144-146]

Diese zum Teil literaturbekannten Verbindungen wurden erneut kristallisiert und mittels hochauflöser Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die erhaltenen Datensätze wurden anschließend sowohl mit Hilfe eines *Hirshfeld Atom Refinements* (156 und 157) sowie im Fall der Verbindung 158 in Kooperation mit A. MÜNCH vom Arbeitskreis STALKE mittels einer **Multipol-Verfeinerung** verfeinert und die erhaltenen **Elektronendichten** mittels der **QTAIM-Methode** sowie der **ELF** analysiert. Strukturell fällt hierbei zunächst auf, dass in **Abhängigkeit vom Bindungsmotiv unterschiedlich lange $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindungen** resultieren. So kommt es im Fall der an zwei Lithium-Kationen gebundenen ⁿButyl-Reste ($2Li^{+}$) sowie der terminal ständigen ^tButyl- sowie ⁱButyl-Reste zu einer **Verkürzung der $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindungen**, wohingegen es beim jeweilig anders gebundenen Rest ($3Li^{+}$; verbrückend) zu einer **Verlängerung der $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung** kommt (beispielhaft für ^tBu₃Al in Abbildung 5.2.7 gezeigt). Diese strukturellen Unterschiede resultieren aus einer **vom Bindungsmotiv abhängigen unterschiedlich starken Coulomb-Wechselwirkung**. Die **schwächere Coulomb-Wechselwirkung** im $2Li^{+}$ - sowie in den terminalen Bindungsmotiven ($Q(Mg) = +2$, $Q(Al) = +3$) führt zu einer **geringeren Ladungsstabilisierung innerhalb der $M-C$ -Bindung**. Dies führt zu einer **Ladungsstabilisierung durch Verschiebung der negativen Ladung in die entsprechenden $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindungen**, wodurch es zu einer **Verkürzung dieser Bindung** kommt. Im Fall des $3Li^{+}$ - sowie der verbrückenden Bindungsmotive ($Q(Mg) = +4$, $Q(Al) = +6$) kommt es auf Grund der **höheren Coulomb-Wechselwirkungen** zu einer **stärkeren Stabilisierung der negativen Ladung innerhalb der $M-C$ -Bindung**. Hierdurch wird **weniger negative Ladung in $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindungen** doniert, woraus eine **Verlängerung dieser Bindung** resultiert.

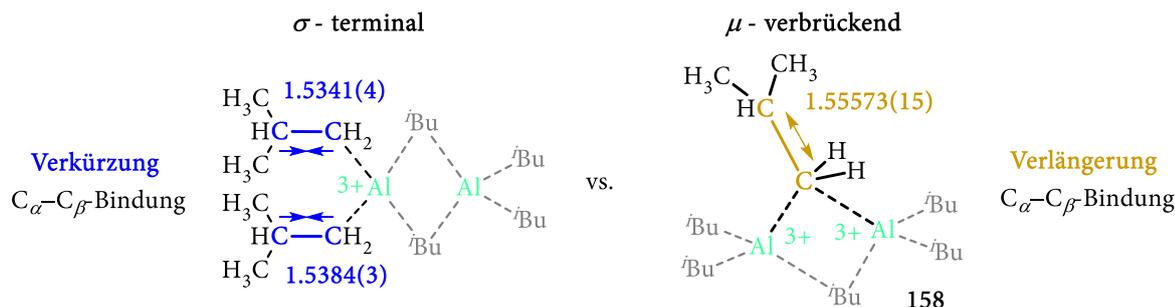


Abbildung 5.2.7: Abhängigkeit der $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindungslänge vom jeweiligen Bindungsmotiv im Fall des tri-^tButylaluminiums (158).^[146]

Weiterhin zeigt der Vergleich der hier betrachteten carbanionischen Systeme, dass die **negative Ladung im tertiären Carbanion (${}^t\text{Bu}^-$) deutlich besser stabilisiert** wird als im Fall der primären Carbanionen (${}^n\text{Bu}^-$, ${}^i\text{Bu}^-$). Somit besitzen neben der **Coulomb-Ladung**, welche zum einen durch das Metall-Kation und zum anderen durch das Bindungsmotiv bestimmt wird, ebenfalls die **Substituenten einen Einfluss auf die Höhe der Ladung des anionischen Kohlenstoffzentrums**. Somit resultiert aus den hier erhaltenen Ergebnissen, dass das **t Butyl-Anion das stabilste aller Alkyl-Anion** ist.

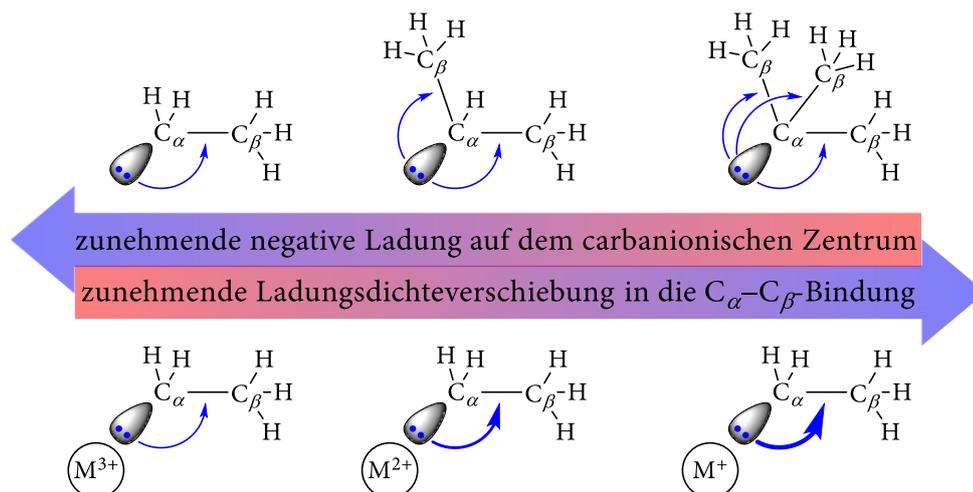
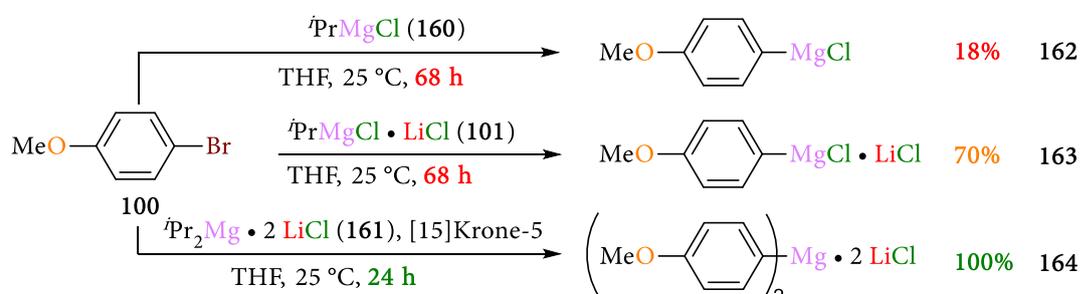


Abbildung 5.2.8: Einfluss der Anzahl an Methylsubstituenten auf die Ladungsstabilisierung sowie Einfluss der Coulomb-Ladung des Metall-Kations auf die Ladungsstabilisierung.

Dem widersprechen allerdings die experimentellen Beobachtungen, wonach **t Butyllithium das reaktivste aller Lithiumreagenzien** ist. Erklärbar wird dieser Widerspruch dadurch, dass die **Höhe der Coulomb-Ladung auf dem carbanionischen Zentrum der metallorganischen Verbindung die Größe des gebildeten Aggregates und damit die Reaktivität bestimmt**. So führt eine schlechtere Ladungsstabilisierung im Fall des n Butyl-Anions zu einer **höheren Ladung auf dem primären anionischen Kohlenstoffzentrum**. Die höhere negative Ladung muss dann durch eine größere Anzahl an Lithium-Kationen stabilisiert werden, sodass **n Butyllithium unreaktivere Hexamere** bildet. Im Gegensatz hierzu führt im Fall des **t Butyl-Anions** eine bessere Ladungsstabilisierung zu einer **geringeren Ladung auf dem tertiären anionischen Kohlenstoffzentrum**. Die geringere höhere negative Ladung muss dann durch eine kleinere Anzahl an Lithium-Kationen stabilisiert werden, sodass **t Butyllithium reaktivere Tetramere** bildet. Somit verbessern und erweitern die aus diesen Untersuchungen hervorgegangenen Erkenntnisse das **allgemeine Verständnis der Reaktivitäts-Struktur Beziehung von metallorganischen Reagenzien**.

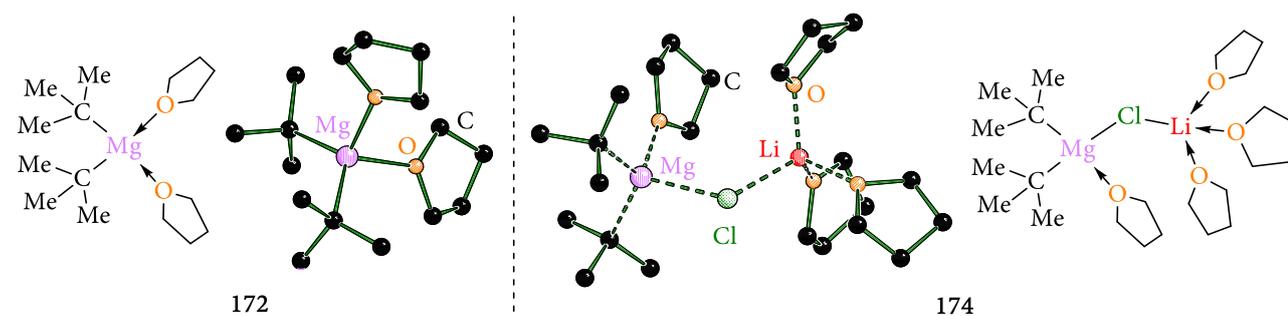
5.2.4. Aufklärung von Struktur und Reaktivität des Turbo-Grignard-Reagenz

Die von KNOCHEL *et al.* weiterentwickelten Turbo-Grignard-Reagenzien [$^i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$] (101) sowie [$^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl}$] (170) zeigen auf Grund der Einführung eines Lithiumchlorid-Fragments eine gegenüber einfachen Organomagnesium-Verbindungen [$^i\text{PrMgCl}$] (160) eine deutlich gesteigerte Reaktivität.



Schema 5.2.1: Beschleunigung des Magnesium-Brom-Austausches von 4-Bromanisol (100) durch Zugabe von Lithiumchlorid oder [15]Krone-5 zu i Propylmagnesiumchlorid; die Umsätze der Reaktionen wurde durch GC-Analyse von Reaktionsaliquoten bestimmt.^[160,161]

Gleichzeitig unterliegen diese Turbo-Grignard-Reagenzien einem durch die Zugabe von Lithiumchlorid deutlich dynamischeren Schlenk-Gleichgewicht. Diese hohe Dynamik führt dazu, dass bislang eine eindeutige strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungen weder im Festkörper noch in Lösung gelungen ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte sich dieser Problematik angenommen und Kristalle einer di-Organomagnesium-Spezies [$^t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{THF}$] (172) sowie eines Turbo-Grignard-Kongeners [$^t\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{THF}$] (174) erhalten und kristallographisch erstmalig charakterisiert werden.



Schema 5.2.2: Molekülstrukturen im Kristall der di-Organomagnesium-Verbindungen 172 und des Turbo-Grignard-Kongeners 174.

Gleichzeitig konnte mittels ^1H -/ ^7Li -/ ^{13}C -NMR-Spektroskopie und ^1H -/ ^7Li -HOESY- sowie ^1H -NMR-Experimenten die im Festkörper beobachtete Molekülstruktur der Verbindung 174 in Lösung bestätigt werden. Ausgehend von diesem Ergebnis konnte mit denselben NMR-Techniken ebenso das in kommerziell erhältlichen Turbo-Grignard-Reagenzien enthaltende [$^i\text{Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{LiCl} \cdot 4 \text{THF}$] Aggregat (175) nachgewiesen werden. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig eine genaue Charakterisierung einer Turbo-Grignard-Spezies sowohl im Festkörper als auch in Lösung erreicht werden. Die experimentell verifizierten Erkenntnisse wurden anschließend als Startpunkte

für die **quantenchemische Modellierung eines Br–Mg-Austausches** verwendet. Auf Grund von hochkomplexen Problematiken bezüglich der richtigen Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen sowie Solvatationseffekten sind weitere aufwendige Benchmarks notwendig, um einen quantenchemisch fundierten sowie verifizierten Reaktionsmechanismus aufstellen zu können. Dennoch sollten die **einmaligen aus Lösung und Festkörper gewonnenen Erkenntnisse** als Gedankenanstoß gesehen werden, wonach nicht nur das verwendete Metall, das eingesetzte Carbanion oder deaggregierende Lösungsmittel bzw. Liganden Einfluss auf die Reaktivität haben können, sondern auch anionische Komponenten wie bspw. ein Chlorid-Anion eine **simple sowie effektive Möglichkeit bieten, Einfluss auf die Reaktivität eines metallorganischen Reagenzes auszuüben.**

6. Experimentalteil

6.1. Arbeits- und Messtechnik

6.1.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1. Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien (Lithium-, Magnesium-, Aluminiumalkyle, Natrium- und Kaliumalkoholate sowie Silanolate) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand (10^{-2} bar) ausgeheizt. Auch die Handhabung sämtlicher oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argon Atmosphäre.

6.1.1.2. Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganyle verwendeten Lösungsmittel ⁿPentan, ⁿHexan, ⁿHeptan, Tetrahydrofuran, Diethylether sowie Toluol wurden über Natriumdraht getrocknet und vor Verwendung destilliert und unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

6.1.1.3. Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor, das verwendete Wasser war entionisiert. Alle flüssigen Reagenzien (Chlorsilane, Methoxysilane, Amine) wurden vor Verwendung destillativ aufgereinigt. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel waren Produkte der Firmen *Deutero*, *Eurisotop* sowie *Sigma Aldrich GmbH*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH*, *Chemetall GmbH*, *Alfa Aesar FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

6.1.1.4. Kugelrohrdestillation

Verwendet wurde der Kugelrohrverdampfer *B-585* mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.1.2. Analytische Methoden und Messtechnik

6.1.2.1. NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 600.3 MHz, 700.1 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (*CHCl*₃; $\delta = 7.27$), Benzol-*d*₆ (*C*₆*HD*₅; $\delta = 7.16$), Toluol-*d*₈ (*C*₇*HD*₇), THF-*d*₈ (*C*₄*HD*₇*O*; $\delta = 3.58$), DMSO-*d*₆ (*C*₂*HD*₅*OS*; $\delta = 2.50$); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden durch 2D-Experimente (COSY, HSQC, HMBC) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

¹H-NMR-DOSY Messungen

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): THF-*d*₈ (*C*₄*HD*₇*O*; $\delta = 3.58$); Messtemperatur ca. 25 °C. Für die Gradienten wurde eine lineare Verteilung der relativen Gradientenstärke von 3% bis 98% in 32 Schritten gewählt. Die maximale Stärke des Gradienten wurde zuvor mittels 1D-DOSY-Experimenten bestimmt.

⁷Li-NMR Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (155.5 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Lithiumchlorid; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ⁷Li-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

¹H-⁷Li-HOESY Messungen

Spektrometer Bruker Avance III HD (600.1 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): THF-*d*₈ (*C*₄*HD*₇*O*; $\delta = 3.58$); Messtemperatur ca. 25 °C.

¹¹B-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (128.4 MHz). Messtemperatur ca. 25 °C. Locksubstanzen (externer Standard): Trifluorboretherat; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹¹B-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt (¹H}) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (100.6 MHz, 150.9 MHz, 176.1 MHz) und Bruker Avance NEO (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (CDCl₃; $\delta = 77.00$), Benzol-*d*₆ (C₆D₆; $\delta = 128.39$), Toluol-*d*₈ (C₆D₅CD₃; $\delta = 20.40$), THF-*d*₈ (C₄D₈O; $\delta = 25.37$), DMSO-*d*₆ (C₂D₆OS; $\delta = 39.51$); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden durch 2D-Experimente (HSQC, HMBC, DEPT-135) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

²⁷Al-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (104.3 MHz). Messtemperatur ca. 25 °C. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (79.5 MHz, 119 MHz) und Bruker Avance NEO (500 MHz). externer Standard: Tetramethylsilan [Si(CH₃)₄, $\delta = 0.0$]; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettssignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung (¹H}).

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (149.3 MHz). Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettssignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung (¹H}).

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sxt = Sextett, spt = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett.

Die Kohlenstoffzentren der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffzentrum in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffzentrum in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffzentrum in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffzentrum in *para*-Position.

Die ^1H -NMR-DOSY-Messungen sowie die ^1H - ^7Li -HOESY-Messungen wurden von Herrn apl. Prof. WOLF HILLER durchgeführt.

6.1.2.2. Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse wurde das Gerät *vario MICRO cube* der Firma *elementar* verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn MARKUS HÜFFNER durchgeführt.

6.1.2.3. Massenspektrometrie

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 50 °C (5 min) – 290 °C (2 min); Aufheizrate 20 °C/min; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{29}Si , ^{120}Sn).

6.1.2.4. Einkristallröntgendiffraktometrie

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon100* von *Bruker AXS GmbH* und verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *I μ S* und Mikrofokusquelle *I μ S 3.0* Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik *HELIOS* und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite* (v2018.7-2 und v2019.1-0) und integrierte Programme *SAINTE* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*^[176], die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*^[177]. Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX2 1.3*.^[96] Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang zu finden: U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$ für CH_2 und CH und mit $U_{iso}(H) = -1.5 U_{eq}(C)$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$.

Für die Selektion luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle wurde das *X-TEMP 2 System* in Kombination mit einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH* verwendet. Für die Montage wurden *MicroGrippers*, *MicroMounts* und *MicroLoops* der Firma *MiTeGen* eingesetzt.^[178]

Falls angegeben wurden die Strukturen durch ein *Hirshfeld Atom Refinement* mit Hilfe des in *Olex2 1.3*^[96] implementierten Programms *NoSpherA2*^[95] sowie unter Einbeziehung von *Orca*^[179] mit der Methode *PBE*^[53,54] und dem Basissatz *def2-TZVPP*^[14,55,56,180] verfeinert.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack-Parameter*).

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Frau LENA KNAUER, Herrn FELIX OTTE, Herrn LUKAS BRIEGER, Frau REBECCA SCHEEL und Herrn Prof. CARSTEN STROHMANN durchgeführt.

Zur Visualisierung der Molekülstrukturen im Kristall wurde das Programm *Schakal92* verwendet.^[181]

6.1.3. Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Folgende Wasserstoffatome der gemessenen Verbindungen wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert:

50	: H1D, H1E, H2D, H2E, H2F, H2G
<i>(rac)</i> - 11 -BH ₃	: H1A, H1B, H1C
<i>(rac)</i> - 11 -AlMe ₃	: H1, H2A, H2B, H2C, H3A, H3B, H3C, H4A, H4B, H4C, H13A, H13B, H13C, H14A, H14B, H14C, H15A, H15B, H15C
66	: H1A, H1B, H1C, H2A, H2B, H2C, H3A, H3B, H3C, H2D, H2E
67	: alle

(<i>rac</i>)-110	: H1
(<i>rac</i>)-111	: H1
(<i>rac</i>)-112	: H1
(<i>rac</i>)-113	: H1, H20
(<i>rac</i>)-113 • 2 THF	: H1, H20
(<i>rac</i>)-113 • 2 Toluol	: H1, H20
146	: H7, C6A, C6B, H10A, H10B
156	: alle
157	: alle
158	: alle

6.1.4. Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface *GaussView* 6.0 erstellt.^[182] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* mit der Version G09, Revision E.01,^[94] sowie der Version G16, Revision B.01,^[52] mit dem jeweils angegebenen Funktional sowie dem jeweilig angegebenen Basissatzes durchgeführt. Dabei wurde für die Berechnungen der Si–O-Bindungen ein *triple zeta* Basissatz verwendet, da sich dieser in Benchmarks für die Beschreibung von Si–O-Bindungen als besser herausgestellt hat als die entsprechenden *double zeta* Basissätze.^[183] Genutzt wurde Erhaltene Elektronendichten wurden entweder für die QTAIM-Analysen mit dem Programm *AIMAll*^[57] oder für die ELF/HELf Analysen mit dem Programm *Multiwfn* Version 3.8^[98] ausgewertet sowie visualisiert. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel* 4.32^[116] die Visualisierung der ELF-Bassins mit dem Programm *ChimeraX*^[148,149].

Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktkorrekturen (ZPE) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

6.1.5. Farblegende

Die in dieser Arbeit verwendeten RGB Farbcodes für die Einfärbung von Lewis-Strukturen, *Molekel-* Bildern oder Schakal-Bildern sind in Tabelle 6.1.1 aufgeführt.

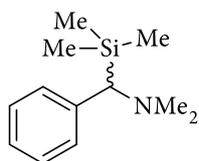
Tabelle 6.1.1: Der in dieser Arbeit verwendete RGB Farbcode.

Element	R		G		B	
	Dezimal	%	Dezimal	%	Dezimal	%
 H	255	0.7	255	0.7	255	0.7
 Li	255	1.0	0	0	0	0
 B	0	0	255	1.0	255	1.0
 C	0	0.25	0	0.25	0	0.25
 N	0	0	127	0.5	0	0
 O	255	1.0	127	0.5	0	0
 F	191	0.75	255	1.0	0	0
 Na	255	1.0	191	0.75	0	0
 Mg	223	0.88	127	0.5	255	1.0
 Al	63	0.25	255	1.0	159	0.63
 Si	127	0.5	0	0	127	0.5
 Cl	0	0	127	0.5	0	0
 K	0	0	0	0	255	1.0
 Br	127	0	0	0.5	0	0
 Sn	63	0.25	111	0.45	255	1.0

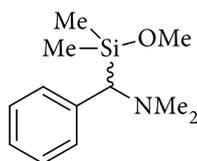
6.2. Synthesen

6.2.1. Synthese der Ausgangsverbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14

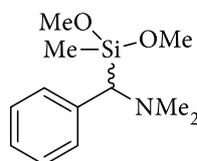
In den sich anschließenden Kapiteln erfolgen die Synthesevorschriften zu den folgenden vier α -(Aminomethyl)silanen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 sowie (*rac*)-14.

(*rac*)-11

$C_{12}H_{21}NSi$
207.39 g·mol⁻¹

(*rac*)-12

$C_{12}H_{21}NOSi$
223.39 g·mol⁻¹

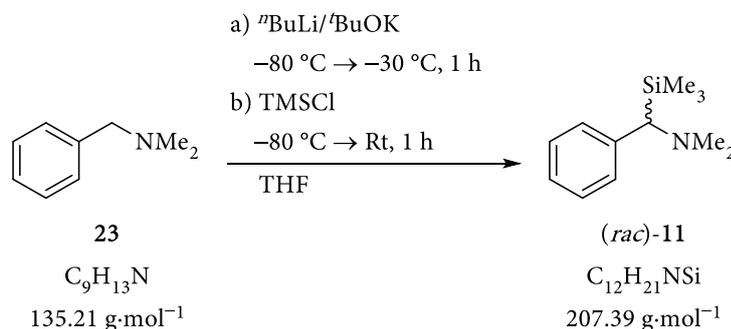
(*rac*)-13

$C_{12}H_{21}NO_2Si$
239.39 g·mol⁻¹

(*rac*)-14

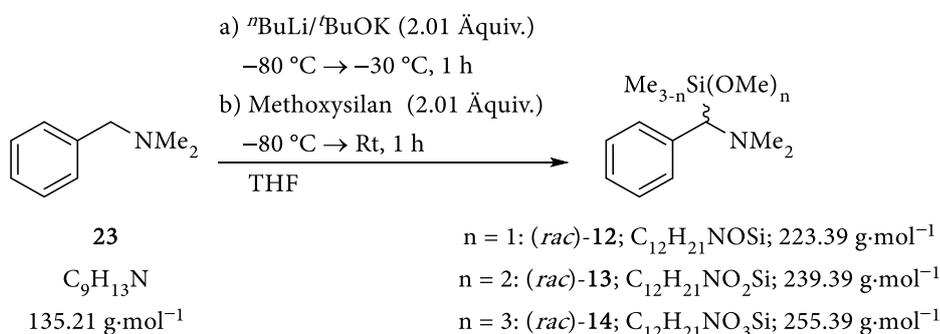
$C_{12}H_{21}NO_3Si$
255.39 g·mol⁻¹

6.2.1.1. Synthese der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 mittels der Schlosser Base ⁿBuLi/^tBuOK



6.76 g (50.0 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**23**) wurden mit 11.28 g (100.5 mmol, 2.01 Äquiv.) Kalium-^tButanolat in 120 mL THF gelöst und auf -50 °C abgekühlt. Anschließend wurden 40.2 mL (100.5 mmol, 2.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei -80 °C gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -80 °C wurden 10.92 g (100.5 mmol, 2.01 Äquiv.) Trimethylchlorsilan zugegeben, die Reaktionslösung für 15 min bei dieser Temperatur und anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung mit 50 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase von der organischen getrennt. Im Anschluss wurde die wässrige Phase drei Mal mit 50 mL Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 80 °C, Druck: 1·10⁻¹ mbar). Die Verbindung (*rac*)-11 wurde als hellgelbes Öl erhalten (9.96 g, 48 mmol, 96%).

$^1\text{H-NMR}$	(400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.05$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.26 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.63 [s, 1H; SiCHN], 7.08-7.23[m, 5H; $H_{\text{arom.}}$].
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.2$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 47.0 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 68.0 [1C; SiCHN], 125.6 [1C; C_{para}], 128.1 [4C; $C_{\text{arom.}}$], 129.1 [1C; C_{ipso}].
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 7.5$; m/z (%): 207 (6) [M^+], 192 (13) [($\text{M}-\text{Me}$) $^+$], 149 (9) [($\text{MH}-\text{NMe}_3$) $^+$], 134 (100) [($\text{M}-\text{SiMe}_3$) $^+$], 118 (18) [($\text{M}-\text{HSiMe}_4$) $^+$], 91 (19) [(Bn) $^+$], 77 (7) [(C_6H_5) $^+$], 73 (9) [(SiMe_3) $^+$].

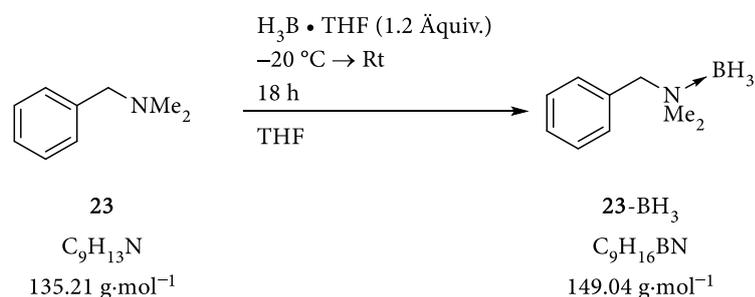


135 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (**23**) wurden mit 226 mg (2.01 mmol, 2.01 Äquiv.) Kalium-*t*-Butanolat in 2 mL THF gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 0.8 mL (2.01 mmol, 2.01 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden

- 242 mg (2.01 mmol, 2.01 Äquiv.) Dimethoxydimethylsilan
- 274 mg (2.01 mmol, 2.01 Äquiv.) Trimethoxymethylsilan
- 306 mg (2.01 mmol, 2.01 Äquiv.) Tetramethoxysilan

zugegeben und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur. Daraufhin wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Die gewünschten Methoxysilane (*rac*-12, (*rac*-13 und (*rac*-14 konnten nicht detektiert werden.

6.2.1.2. Synthese der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 über das mit Boran-funktionalisierte *N,N*-Dimethylbenzylamin 23-BH₃

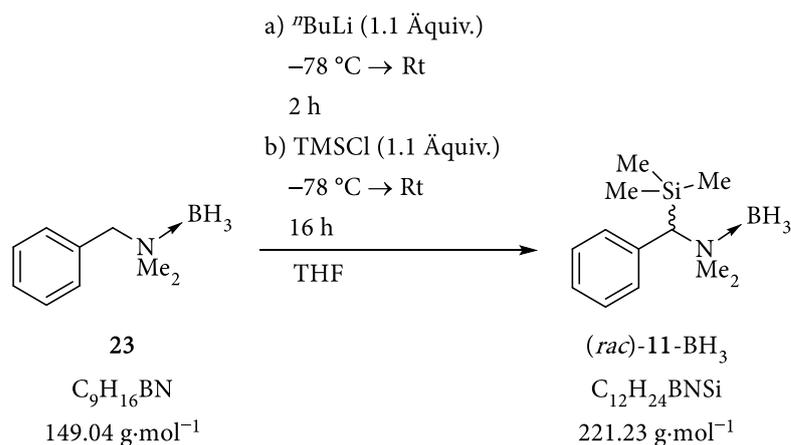


1.35 g (10.0 mmol, 1.0 \u00c4quiv.) der Verbindung 23 wurden in 20 mL THF gel\u00f6st und auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ heruntergek\u00fchlt. Im Anschluss wurden 12 mL (12.0 mmol, 1.2 \u00c4quiv.) einer 1 M L\u00f6sung des Boran-THF-Adduktes in THF zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erw\u00e4rmt und f\u00fcr eine Stunde ger\u00fchrt. Es erfolgte die vorsichtige Zugabe von 20 mL einer ges\u00e4ttigten Natriumchlorid-L\u00f6sung. Nach der Phasentrennung wurde mit $3 \times 10 \text{ mL}$ Diethylether extrahiert, das L\u00f6sungsmittel im Vakuum entfernt und die Verbindung 23-BH₃ in Form kristalliner Platten erhalten (1.47 g, 9.83 mmol, 98%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.51$ [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.99 [s, 2H; CCH₂N], 7.32-7.43 [m, 5H; H_{arom.}].

{¹H}¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃): $\delta = -8.2$ [BH₃].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 49.6$ [2C; N(CH₃)₂], 67.4 [1C; CCH₂N], 128.4 [2C; C_{meta}], 129.03 [1C; C_{para}], 131.1 [1C; C_{ipso}], 132.1 [2C; C_{ortho}].



148 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) des boriierten *N,N*-Dimethylbenzylamins 23-BH₃ wurden in 2 mL THF gelöst. Bei -80 °C erfolgte die Zugabe von 0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan. Anschließend wurde die Reaktionslösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung erneut auf -80 °C heruntergekühlt und 120 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) des Trimethylchlorsilans hinzugegeben und die Reaktionslösung daraufhin 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase von der organischen getrennt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit 5 mL Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde eine qualitative Reaktionskontrolle mit Hilfe einer GC/EI-MS Messung durchgeführt. Diese zeigte, dass das gewünschte Produkt (*rac*)-11 ohne Nebenprodukte hergestellt werden konnte.

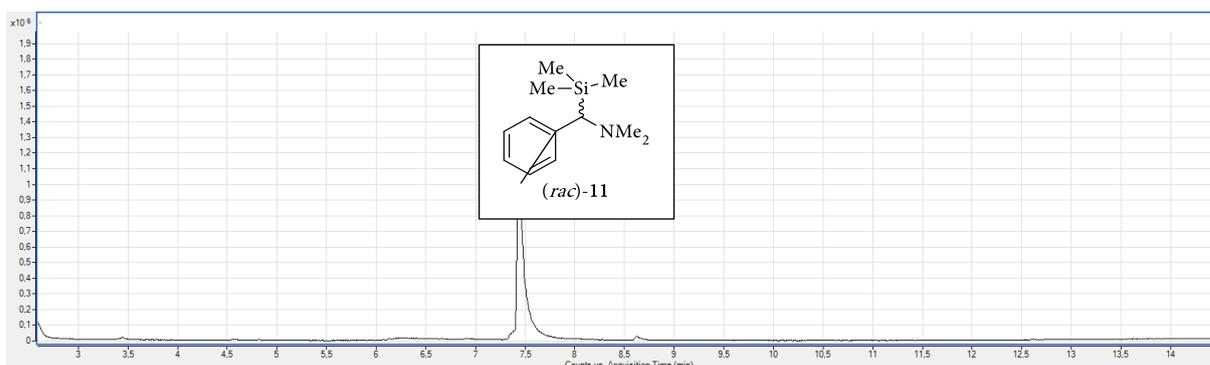


Abbildung 6.2.1: Gaschromatogramm der Verbindung (*rac*)-11.

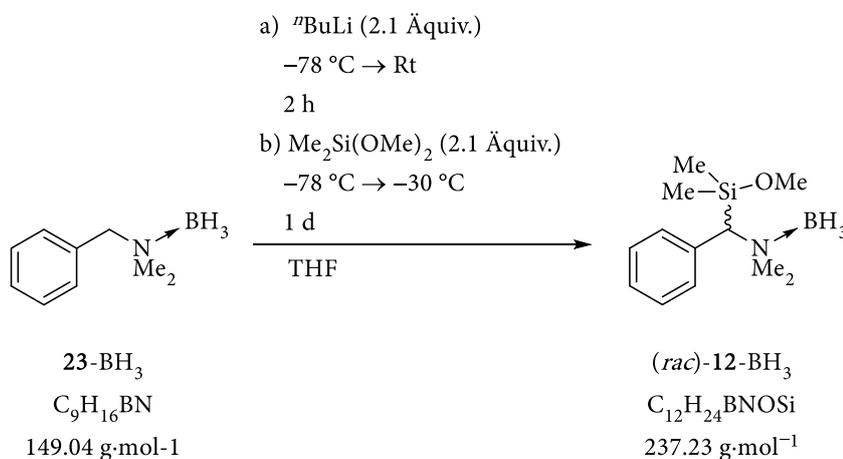
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.17 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.53 [s, 3H; NCH₃], 2.6 [s, 3H; NCH₃], 3.56 [s, 1H; SiCHN], 7.08-7.51 [m, 5H; H_{arom}].

{¹H}¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃): δ = -8.2 [BH₃].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.6 [3C; Si(CH₃)₃], 49.9 [1C; NCH₃], 55.1 [1C; NCH₃], 72.0 [1C; SiCHN], 127.9 [1C; C_{meta}], 128.0 [1C; C_{meta}], 128.6 [1C; C_{para}], 130.6 [1C; C_{ortho}], 133.4 [1C; C_{ortho}], 136.1 [1C; C_{ipso}].

GC/EI-MS

$t_R = 7.5$; m/z (%): 207 (6) $[M^+]$, 192 (13) $[(M-Me)^+]$, 149 (9) $[(MH-NMe_3)^+]$, 134 (100) $[(M-SiMe_3)^+]$, 118 (18) $[(M-HSiMe_4)^+]$, 91 (19) $[(Bn)^+]$, 77 (7) $[(C_6H_5)^+]$, 73 (9) $[(SiMe_3)^+]$.



148 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) des borierten Dimethylbenzylamins **23-BH₃** wurden vorgelegt und in 10 mL THF gelöst. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Zugabe von 0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von n Butyllithium in n Hexan. Anschließend wurde die Reaktionslösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und 252 mg (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.) des Dimethoxydimethylsilans hinzugegeben und die Reaktionslösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Aufreinigung über Celite gefiltert, der Rückstand mehrfach mit Diethylether gewaschen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurde eine qualitative Reaktionskontrolle mit Hilfe einer GC/EI-MS Messung durchgeführt. Diese zeigte, dass das gewünschte Produkt (*rac*)-**12** ohne Nebenprodukte hergestellt werden konnte.

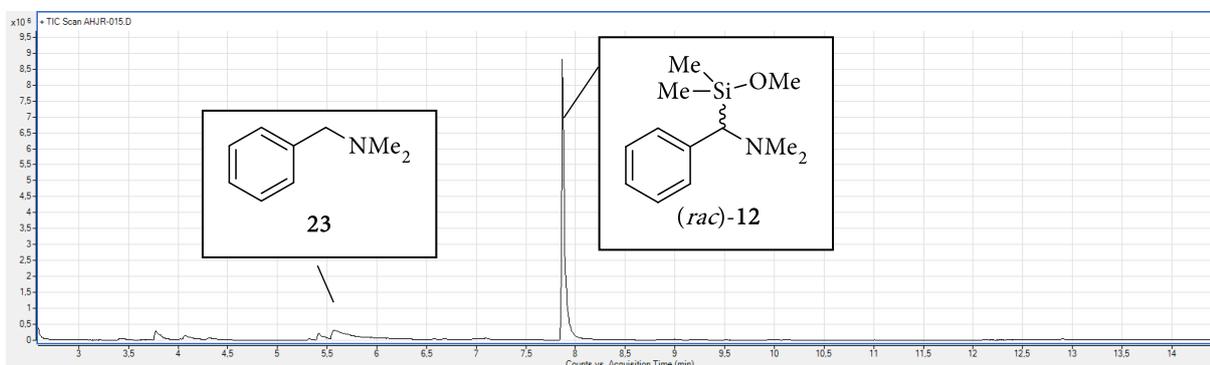


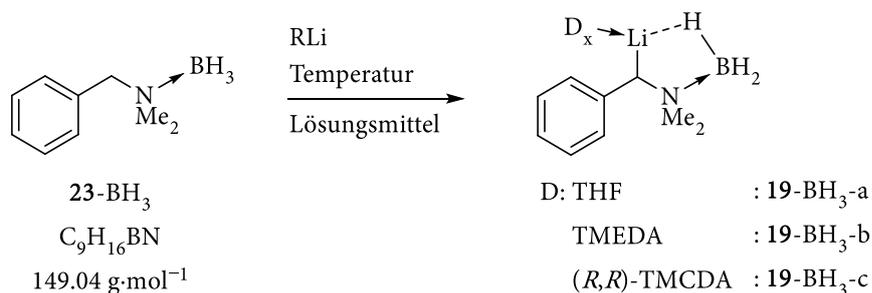
Abbildung 6.2.2: GC-Chromatogramm der Verbindung (*rac*)-**12**.

 1H -NMR

(400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.04$ [s, 3H; $SiCH_3$], 0.52 [s, 3H; $SiCH_3$], 2.23 [s, 3H; NCH_3], 2.39 [s, 3H; NCH_3], 3.22 [s, 3 H; $SiOCH_3$], 3.32 [s, 1H; $SiCHN$], 6.62 [m, 1H; H_{arom}], 7.05 [m, 3H; H_{arom}], 7.56 [m, 1H; H_{arom}].

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$	(128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.9$.
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.4$ [1C; SiCH_3], 2.1 [1C; SiCH_3], 50.1 [1C; NCH_3], 50.9 [1 C; SiOCH_3], 55.0 [1C; NCH_3], 71.7 [1C; CCHN], 128.3 [1C; C_{arom}], 128.9 [1C; C_{arom}], 132.4 [1C; C_{arom}], 134.3 [1C; C_{arom}], 136.1 [2C; C_{arom}].
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.5$ [s, 1 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 7.857$, m/z (%): 223 (2) $[(\text{M}-\text{BH}_3)^+]$, 208 (5) $[(\text{M}-\text{CH}_3\text{BH}_3)^+]$, 134 (100) $[(\text{PhCHN}(\text{Me})_2)^+]$, 89 (9) $[(\text{Me}_2\text{SiOMe})^+]$, 77 (4) $[(\text{C}_6\text{H}_5)^+]$.

Kristallisation der lithiierten Spezies 19-BH₃

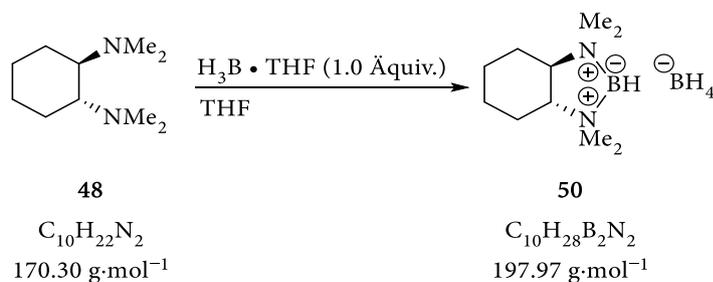


148 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) des borierten Dimethylbenzylamins 23-BH₃ wurden vorgelegt und die folgenden Kristallisationsbedingungen angewandt. Es konnten keine Kristall der lithiierten Spezies 19-BH₃-a, 19-BH₃-b und 19-BH₃-b erhalten werden

Tabelle 6.2.1: Eingesetzte Lösungsmittel und Reagenzien zur versuchten Kristallisation des α -(Aminomethylboran)-benzylolithiums 19-BH₃-a, 19-BH₃-b und 19-BH₃-b.

Lösungsmittel	V [mL]	Eingesetzte Reagenzien
THF, 2 mL	1.05 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.),	1.9 M Lösung von ^t Butyllithium in ⁿ Pentan
THF, 2 mL	0.84 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.),	2.5 M Lösung von ⁿ Butyllithium in ⁿ Hexan
THF, 2 mL	3 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.),	0.7 M Lösung von ⁱ Propyllithium in ⁿ Pentan
Toluol, 2 mL	1.05 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.),	1.9 M Lösung von ^t Butyllithium in ⁿ Pentan
Toluol, 2 mL	0.84 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.),	2.5 M Lösung von ⁿ Butyllithium in ⁿ Hexan
Toluol, 5 mL	3 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.),	0.7 M Lösung von ⁱ Propyllithium in ⁿ Pentan
THF, 2 mL	0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.),	2.5 M Lösung von ⁿ Butyllithium in ⁿ Hexan 128 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), TMEDA (49)
THF, 2 mL	0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.),	2.5 M Lösung von ⁿ Butyllithium in ⁿ Hexan 176 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) (R,R)-TMCDA (48)
Toluol, 5 mL	0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.),	2.5 M Lösung von ⁿ Butyllithium in ⁿ Hexan 128 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) TMEDA (49)
Toluol, 5 mL	0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.),	2.5 M Lösung von ⁿ Butyllithium in ⁿ Hexan 176 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) (R,R)-TMCDA (48)

Anschließend wurden die Reaktionslösungen sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C gelagert. Eine Kristallisation der lithiierten Spezies konnte nicht erreicht werden.

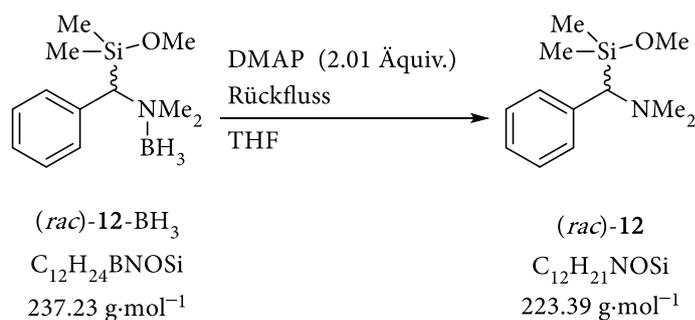


170 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) (1R,2R)-N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-cyclohexyldiamin (**48**) wurden in 6 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 1 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1 M Lösung des THF-BH₃ Komplexes in THF gemischt. Der ausgefallene Feststoff wurde in einem warmen Wasserbad gelöst und nach 8 Wochen konnten farblose Blöcke der Verbindung **50** erhalten werden (63 mg, 0.32 mmol, 32%).

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = -0.30$ [q, ¹H-¹⁰B, ¹J = 82 Hz, 4H, BH₄], -0.30 [sxt, ¹H-¹⁰B ¹J = 27 Hz, 4H, BH₄], 1.21 [m, 2H; CH₂CH₂CH], 1.41 [m, 2H; CH₂CH₂CH], 1.83 [m, 2H; CH₂CHN], 2.14 [m, 2H; CH₂CHN] 3.44 [m, 2H, CH₂CHN].

{¹H}¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = -35.4$.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 23.3$ [2C; CH₂CH₂CH], 23.5 [2C; CH₂CHN], 46.8 [1C; N(CH₃)₂], 50.9 [1C; N(CH₃)₂], 67.9 [2C; CH₂CHN].



237 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) der Verbindung (rac)-12-BH₃ wurden mit 489 mg (4.0 mmol, 4.0 Äquiv.) 4-(Dimethylamino)-pyridin (**46**) in THF gelöst und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Eine Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS zeigte eine deutliche Zersetzung des Produktes (rac)-12.

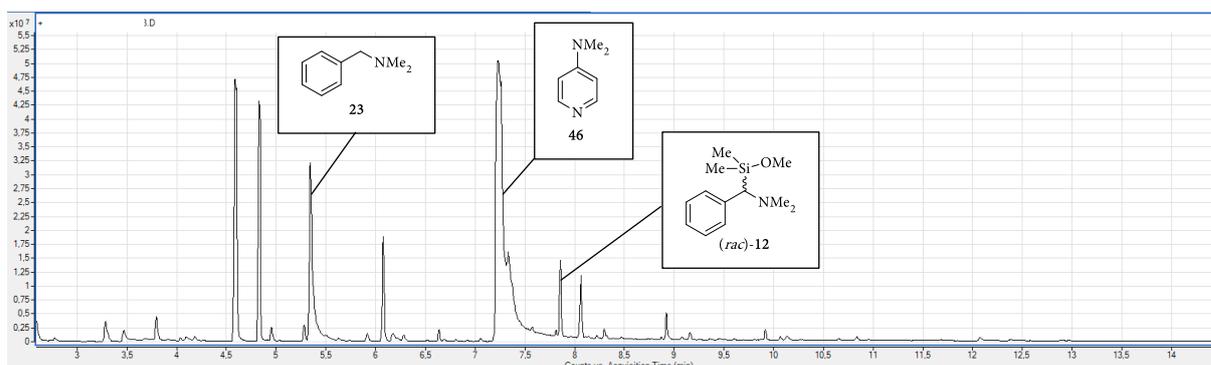
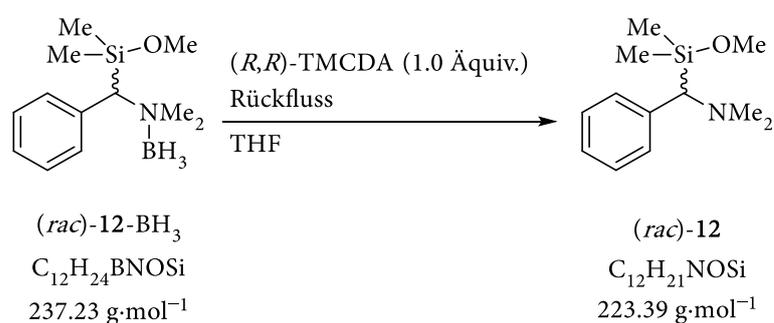


Abbildung 6.2.3: Gaschromatogramm; Zersetzung des eingesetzten Rohproduktes (*rac*)-12-BH₃ nach dem Versuch der Abspaltung des Borans mit DMAP (46).



237 mg (1.0 mmol, 1.0 \u00c4quiv.) der Verbindung (*rac*)-12-BH₃ wurden mit 681 mg (4.0 mmol, 4.0 \u00c4quiv.) (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-cyclohexyldiamin (48) in THF gel\u00f6st und vier Stunden unter R\u00fcckfluss erhitzt. Anschließend wurde im Vakuum das Reaktionsgemisch von allen fl\u00fcchtigen Bestandteilen befreit. Es wurde ein gelbes \u00d6l erhalten, welches im Anschluss im Hochvakuum (10⁻⁵ mbar) versucht wurde destillativ aufzureinigen. Aufgrund der gleichen Siedepunkte der Verbindung (*rac*)-12 und des eingesetzten Amins 48 konnte allerdings keine erfolgreiche destillative Aufreinigung durchgef\u00fchrt werden.

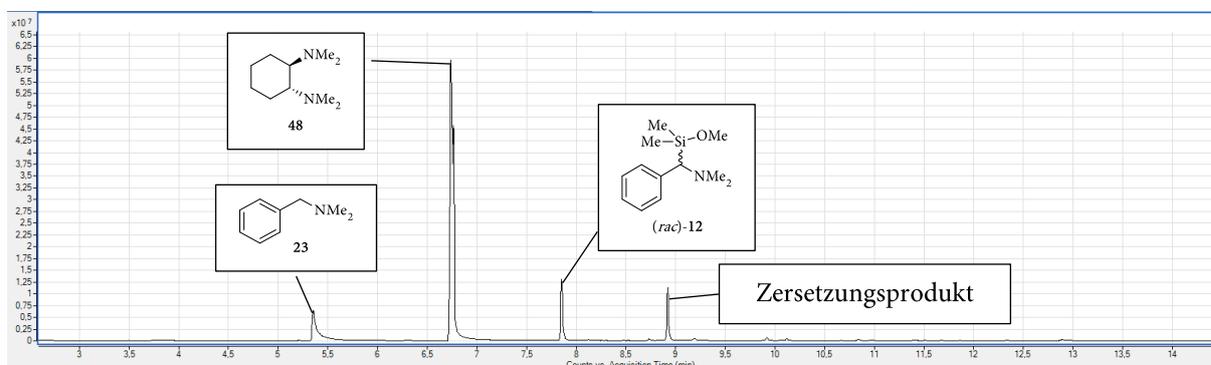
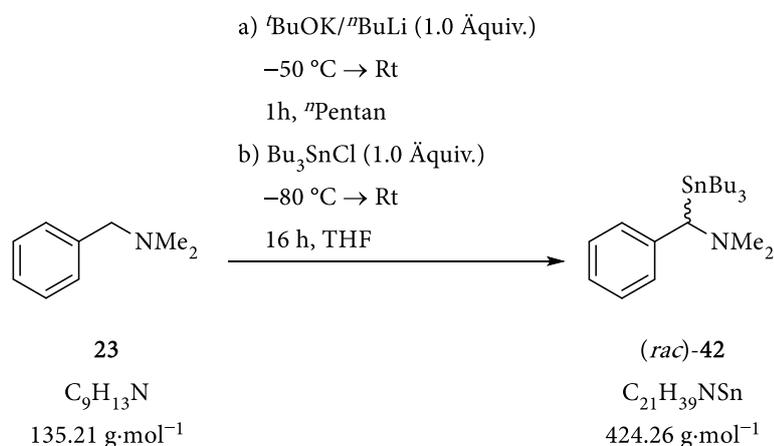


Abbildung 6.2.4: Gaschromatogramm; Zersetzung des eingesetzten Rohproduktes (*rac*)-12-BH₃ nach dem Versuch der Abspaltung des Borans mit (*R,R*)-TMCD (48).

6.2.1.3. Synthese der Verbindungen (*rac*)-11, (*rac*)-12, (*rac*)-13 und (*rac*)-14 über einen Zinn–Lithium-Austausch



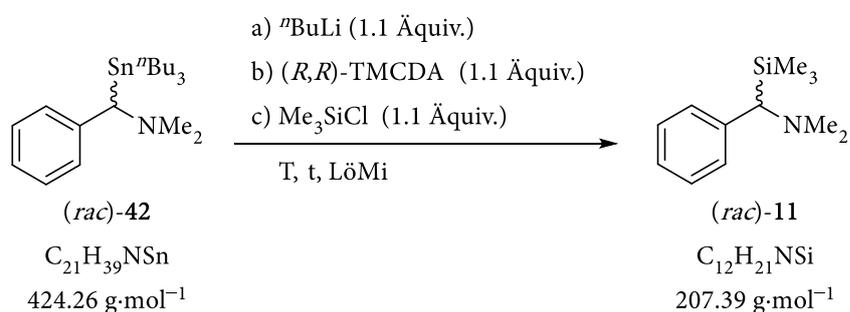
5.41 g (40.0 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethylbenzylamin (23) wurden zusammen mit 4.49 g (40.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium- t -Butanolat in 150 mL n -Pentan gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und langsam 16.4 mL (40.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von n -Butyllithium in n -Hexan zugetropft und daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Argon-Atmosphäre über eine Fritte abgezogen. Das Retentat wurde drei Mal mit 30 mL n -Pentan gewaschen und das Lösungsmittel über eine Fritte abgezogen. Anschließend wurde das Retentat in 100 mL THF gelöst und direkt auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss wurden 13.02 g (40.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Tributylzinnchlorid dazugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion am nächsten Tag durch die Zugabe von 75 mL H_2O beendet und die wässrige Phase drei Mal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl wurde in 50 mL n -Pentan aufgenommen und drei Mal mit 30 mL einer 4 M Essigsäure-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde anschließend mit festem Kaliumhydroxid auf einen pH von 13 gebracht und drei Mal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt α -(Aminomethyl)-tributylstannan (*rac*)-42 wurde (10.66 g, 25.12 mmol 62.8%) als eine gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.82\text{-}0.98$ [m, 9H; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], $0.82\text{-}0.98$ [m, 6H; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], $1.28\text{-}1.37$ [m, 6H; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], $1.39\text{-}1.56$ [m, 6H; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 2.28 [s, 6H; $\text{BnN}(\text{CH}_3)_2$], 3.31 [s, 1 H; Ph-CH], $6.95\text{-}6.99$ [m, 1H; H_{para}], $7.16\text{-}7.19$ [m, 2 H; H_{ortho}], $7.28\text{-}7.30$ [m, 2 H; H_{meta}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.3$ [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 14.5 [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 28.5 [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 29.8 [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 48.0 [2C; $\text{BnN}(\text{CH}_3)_2$], 69.5 [1C; Ph-CH], 125.3 [2C; C_{ortho}], 127.3 [1C; C_{para}], 129.3 [2C; C_{meta}], 146.6 [1C; C_{ipso}].

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -26.7$ [Sn^nBu_3].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 16.223$; m/z (%): 253 (1) [$(\text{M}-\text{H}^n\text{Bu}_3)^+$], 177 (4) [$(\text{Sn}^n\text{Bu})^+$], 134 (100) [$(\text{BnNMe}_2)^+$], 91 (9) [$(\text{Bn})^+$], 77 (2) [$(\text{Ph})^+$].



424 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) α -(Aminomethyl)tributylstannan **42** wurden 2 mL Lösungsmittel gelöst. Zu der Reaktionslösung wurden bei -80°C 0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von n Butyllithium in n Hexan hinzuge tropft und für eine Stunde bis zu der entsprechenden Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei der resultierenden Temperatur 187 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) (R,R)-TMCDA (**48**) hinzugegeben und anschließend für 15 Minuten gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf die entsprechende Temperatur gebracht und 120 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Trimethylsilylchlorid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei Raumtemperatur langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung drei Mal mit 3 mL 1 M HCl-Lösung extrahiert, die wässrige Phase mit festen KOH Pellets auf einen pH von ca. 13 gebracht und drei Mal mit 5 mL Diethylether extrahiert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als gelbes Öl erhalten. Eine weitere Aufreinigung konnte zum einen auf Grund der hohen Labilität der Si-C-Bindung säulenchromatographisch und zum anderen auf Grund des zum (R,R)-TMCDA (**48**) ähnlichen Siedepunktes destillativ nicht erfolgen.

Tabelle 6.2.2: Verwendete Reaktionsbedingungen und erhaltene Enantiomerenverhältnisse der asymmetrischen Synthese von (*R*)-**11**; a) Enantiomerenverhältnisse aus ¹H-NMR Signalen der Methylgruppen der TMS-Gruppe.

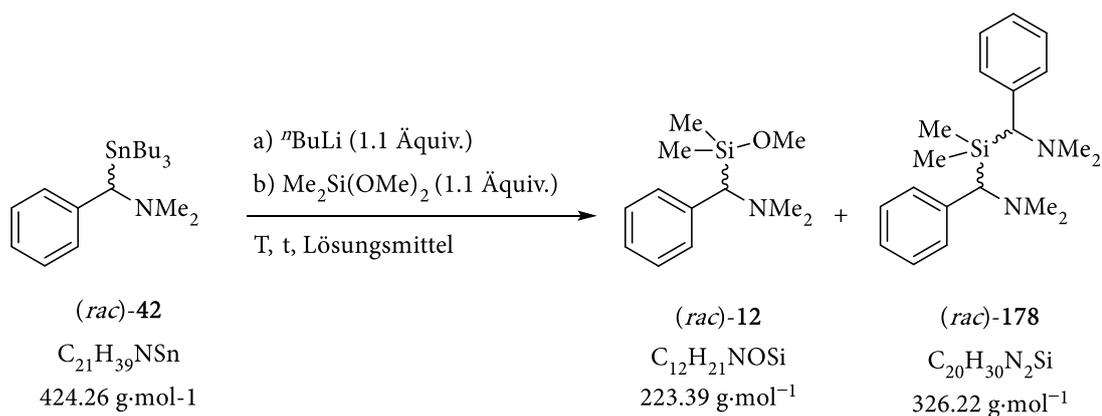
Lösungsmittel	Reaktionszeit		Temperatur		Enantiomerenverhältnis e.r. ^{a)}
	Spaltung	Abfangen	Spaltung	Abfangen	
THF	2 h	16 h	-20 °C	-80 °C	1.0:1
MTBE	2 h	16 h	-20 °C	-70 °C	5.1:1
Et ₂ O	2 h	16 h	-20 °C	-60 °C	7.5:1
Toluol	2 h	16 h	-20 °C	-70 °C	9.3:1
ⁿ Bu ₂ O	2 h	16 h	-20 °C	-50 °C	7.7:1
Toluol/ ⁿ Hexan 1/1	2 h	16 h	-20 °C	-60 °C	11.4:1
THF	2 h	16 h	-20 °C	Rt	1.0:1
Et ₂ O	2 h	16 h	-20 °C	Rt	3.5:1
MTBE	2 h	16 h	-20 °C	Rt	2.6:1
Toluol	2 h	16 h	-20 °C	Rt	2.0:1
ⁿ Bu ₂ O	2 h	16 h	-20 °C	Rt	2.5:1
ⁿ Pentan	48 h	16 h	Rt	Rt	4.0:1
ⁿ Hexan	48 h	16 h	Rt	Rt	3.6:1

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.05 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.26 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.63 [s, 1H; SiCHN], 7.08-7.23[m, 5H; H_{arom.}].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -1.2 [3C; Si(CH₃)₃], 47.0 [2C; N(CH₃)₂], 68.0 [1C; SiCHN], 125.6 [1C; C_{para}], 128.1 [4C; C_{ortho+meta}], 129.1 [1C; C_{ipso}].

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CDCl₃): δ = 0.7 [Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS t_R = 7.5; m/z (%): 207 (6) [M⁺], 192 (13) [(M-Me)⁺], 149 (9) [(MH-NMe₃)⁺], 134 (100) [(M-SiMe₃)⁺], 118 (18) [(M-HSiMe₄)⁺], 91 (19) [(Bn)⁺], 77 (7) [(C₆H₅)⁺], 73 (9) [(SiMe₃)⁺].



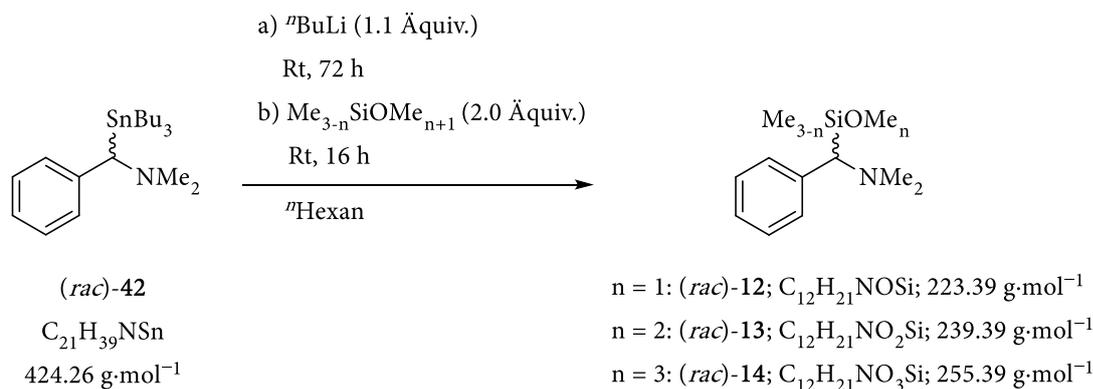
424 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) α -(Aminomethyl)tributylstannan (*rac*)-42 wurden im entsprechenden Volumen des eingesetzten Lösungsmittels gelöst. Zu der Reaktionslösung wurde anschließend bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von n -Butyllithium in n -Hexan hinzugegeben und für eine entsprechende Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 132 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Dimethyldimethoxysilan zur Reaktionslösung hinzugegeben und über Nacht die Reaktionslösung langsam erwärmt. Eine weitere Aufreinigung der Reaktionslösung erfolgte nicht. Die Reaktionslösungen wurden mittels GC/EI-MS auf Edukt (*rac*)-42, Produkt (*rac*)-12 und das Doppelsubstitutionsprodukt (*rac*)-178 untersucht.

Tabelle 6.2.3: Getestete Bedingungen zur Synthese des α -(Aminomethyl)benzylmethoxysilans (*rac*)-12; Ed = Edukt (*rac*)-42, Pr = Produkt (*rac*)-12; DS = Doppelsubstitutionsprodukt (*rac*)-178.

LöMi	VLöMi	Zugabe	Rkt.-dauer [h]	T Spalt	T Ab	Ed	Pr	DS
THF	1 mL	direkt	1	Rt	$-80\text{ }^\circ\text{C}$	-	+	+
THF	10 mL	direkt	1	$-50\text{ }^\circ\text{C}$	$-50\text{ }^\circ\text{C}$	-	++	+ --
THF	10 mL	Gelöst in 5 mL	1	$-50\text{ }^\circ\text{C}$	$-50\text{ }^\circ\text{C}$	-	++	+ --
n Pentan	10 mL	direkt	1	$0\text{ }^\circ\text{C}$	Rt	+	+ --	-
n Pentan	10 mL	Gelöst in 5 mL	1	$0\text{ }^\circ\text{C}$	Rt	+	++-	-
n Pentan	1 mL	direkt	1	Rt	Rt	+ -	+ -	-
n Hexan	1 mL	direkt	1	Rt	Rt	+ -	+ -	-
n Hexan	2 mL	direkt	20	Rt	Rt	+ -	+ -	-
n Hexan	1 mL	direkt	72	Rt	Rt	-	++-	-

GC/EI-MS (*rac*)-12: $t_{\text{R}} = 8.034$; m/z (%): 223 (1) $[(\text{Bn}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{NMe}_2)^+]$, 179 (1) $[(\text{BnSiMe}_2\text{OMe})^+]$, 134 (100) $[(\text{BnNMe}_2)^+]$, 89 (8) $[(\text{SiMe}_2\text{OMe})^+]$, 59 (13) $[(\text{SiHMe}_2)^+]$.

GC/EI-MS (*rac*)-178: $t_{\text{R}} = 16.188$; m/z (%): 280 (2) $[(\text{Bn}_2(\text{SiMe}_2)\text{NMe}_2)^{2+}]$, 193 (16) $[(\text{BnSiMe}_2\text{NMe}_2)^+]$, 253 (1) $[(\text{Bn}_2\text{Si})^{2+}]$.



Für die Synthese der drei Methoxysilane wurde folgende Synthesevorschrift verwendet:

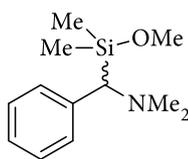
4.24 g (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) α-(Aminomethyl)tributylstannan (*rac*)-42 wurden in 10 mL ⁿHexan gelöst. Zu der Lösung wurde anschließend bei –80 °C 4.4 mL (11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan hinzugegeben und für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der ausgefallene, orangefarbene Feststoff durch fünffaches Waschen mit 10 mL ⁿHexan vom entstandenen Tetrabutylzinn befreit. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –80 °C heruntergekühlt,

2.40 g (20.0 mmol, 2.0 Äquiv.) Dimethyldimethoxysilan

2.72 g (20.0 mmol, 2.0 Äquiv.) Trimethoxymethylsilan

3.04 g (20.0 mmol, 2.0 Äquiv.) Tetramethoxysilan

hinzugegeben und das Gemisch über Nacht langsam erwärmt. Daraufhin wurde der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert und drei Mal mit 5 mL ⁿHexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend im Vakuum von ihren flüchtigen Bestandteilen befreit und mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 60 °C, Druck: 3.0·10⁻⁶ mbar) weiter aufgereinigt. Eine für eine Elementaranalyse ausreichende Aufreinigung gelang allerdings nicht, da die Verbindungen (*rac*)-12 und (*rac*)-13 sich selbst bei sehr vorsichtiger Destillation wieder zum *N,N*-Dimethylbenzylamin zersetzten. Die Verbindung (*rac*)-14 konnte nicht erhalten werden.

*(rac)*-12

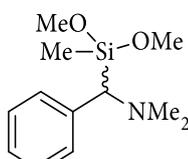
Ausbeute (Rohprodukt): 982 mg (4.40 mmol, 44%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.09 [s, 3H; SiCH₃], 0.22 [s, 3H; SiCH₃], 2.31 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.81 [s, 1H; SiCHN], 3.21 [s, 3H; SiOCH₃], 7.02-7.30 [m, 5H; *H*_{arom.}].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -3.3 [1C; SiCH₃], -2.5 [1C; SiCH₃], 46.9 [2C; N(CH₃)₂], 50.7 [1C; SiOCH₃], 67.4 [1C; SiCHN], 126.5 [1C; C_{para}], 128.8 [2C; C_{meta}], 129.5 [2C; C_{ortho}], 142.5 [1C; C_{ipso}].

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.3 [Si(CH₃)₂OCH₃].

GC/EI-MS: *t*_R = 8.034; *m/z* (%): 223.0 (1) [(M)⁺], 208.0 (4) [(M-Me)⁺], 134.1 (100) [(BnNMe₂)⁺], 89.0 (8) [(SiMe₂OMe)⁺], 91.0 (10) [(Bn)⁺], 77.0 (4) [(Ph)⁺].

*(rac)*-13

Ausbeute (Rohprodukt): 767 mg (3.20 mmol, 32%).

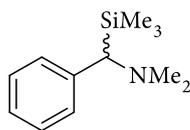
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.14 [s, 3H; SiCH₃], 2.32 [s, 6H; N(CH₃)₃], 2.92 [s, 1H; SiCHN], 3.15 [s, 3H; SiOCH₃], 3.37 [s, 3H; SiOCH₃] 7.03-7.41 [m, 5H; *H*_{arom.}].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -6.2 [1C; SiCH₃], 46.6 [2C; N(CH₃)₂], 50.7 [2C; Si(OCH₃)₂], 65.8 [1C; SiCHN], 126.7 [1C; C_{para}], 128.8 [2C; C_{meta}], 130.1 [2C; C_{ortho}], 141.4 [1C; C_{ipso}].

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CDCl₃): δ = -11.6 [SiCH₃(OCH₃)₂].

GC/EI-MS: *t*_R = 8.165; *m/z* (%): 239 (1) [M⁺], 224 (9) [(M-Me)⁺], 134 (100) [(BnNMe₂)⁺], 105 (9) [(SiMeOMe₂)⁺], 91 (9) [(Bn)⁺].

6.2.2. Kristallisation der α -(Aminomethyl)silane (*rac*)-11, (*rac*)-11-Me, (*rac*)-11-BH₃, (*rac*)-11-AlMe₃

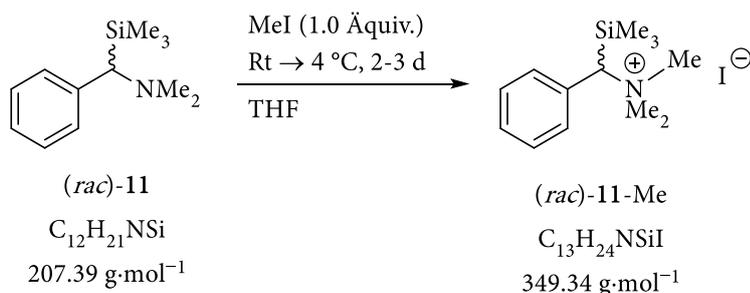
*(rac)*-11C₁₂H₂₁NSi207.39 g·mol⁻¹

207 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) der Verbindung (*rac*)-11 wurden in einen Schlenkkolben eingewogen und 16 Stunden bei -80 °C gelagert. Die Verbindung (*rac*)-11 kristallisierte in Form farbloser Blöcke aus. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.1.2.1. Ausbeute: 112 mg (0.54 mmol, 54%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.01$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.21 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.60 [s, 1H; SiCHN], 7.01-7.06 [m, 1H; *H*_{para}], 7.14-7.19 [m, 2H; *H*_{arom}], 7.21-7.24 [m, 2H; *H*_{arom}].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.7$ [3C; Si(CH₃)₃], 47.3 [2C; N(CH₃)₂], 68.2 [1C; SiCHN], 126.3 [1C; C_{para}], 128.7 [2C; C_{arom}], 128.8 [2C; C_{arom}], 129.1 [1C; C_{ipso}].

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.3$ [Si(CH₃)₃].

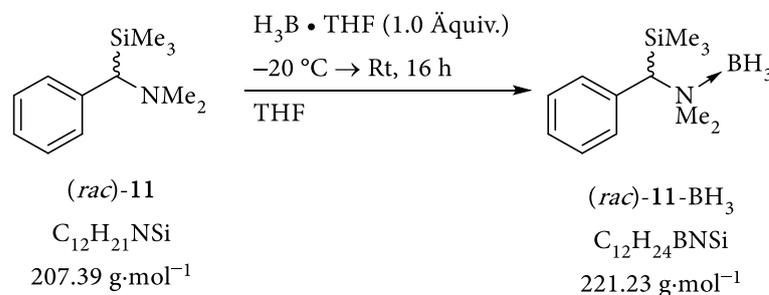


207 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) der Verbindung (*rac*)-11 wurden unter Argon mit 142 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Methyljodid in 2 mL THF gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei -30 °C gelagert. Nach einigen Tagen bildeten sich kleine farblose Plättchen der Verbindung (*rac*)-11-Me. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.1.2.1.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.26$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 3.44 [s, 9H; N(CH₃)₃], 5.25 [s, 1H; SiCHN], 7.29-7.76 [m, 5H; *H*_{arom}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.0$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 53.8 [3C; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$], 72.71 [1C; SiCHN], 127.8 [1C; C_{para}], 129.0 [1C; C_{ortho}], 131.2 [1C; C_{ortho}], 133.6 [2C; C_{meta}], 133.7 [1C; C_{ipso}].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.4$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].



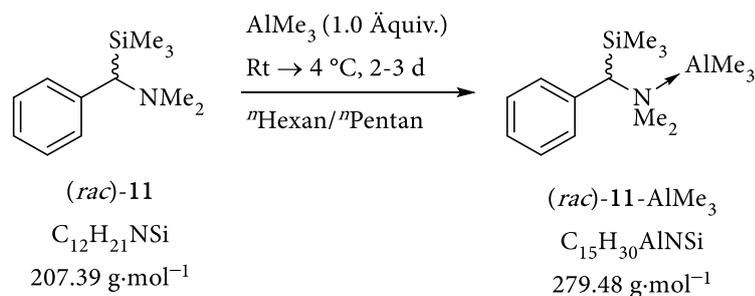
207 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) der Verbindung $(rac)\text{-11}$ wurden in 5 mL THF gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Im Anschluss wurde 1 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1 M Lösung des Boran-THF-Adduktes in THF zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Es erfolgte die Zugabe von 10 mL Wasser. Nach der Phasentrennung wurde mit drei Mal mit 5 mL Diethylether extrahiert, das Lösungsmittel i.V. entfernt und die Verbindung $(rac)\text{-11-BH}_3$ als farbloses Öl erhalten. Ausbeute: (218 mg, 0.99 mmol, 99%). Durch Aufbewahrung der Substanz bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisierte die Verbindung $(rac)\text{-11-BH}_3$ in Form farbloser Nadeln. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.1.2.1. Ausbeute: 217 mg (0.98 mmol, 98%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.19$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.19 [s, 3H; NCH_3], 2.25 [s, 3H; NCH_3], 3.35 [s, 1H; SiCHN], 6.56-6.58 [m, 1H; H_{para}], 6.99-7.07 [m, 3H; H_{arom}], 7.27-7.30 [m, 1H, H_{arom}].

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.0$ [BH_3].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.2$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 50.0 [1C; NCH_3], 55.3 [1C; NCH_3], 72.3 [1C; SiCHN], 128.2 [1C; C_{arom}], 129.0 [1C; C_{arom}], 131.3 [1C; C_{arom}], 133.9 [1C; C_{arom}], 136.9 [1C; C_{ipso}].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].



207 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) der Verbindung (*rac*)-11 wurden in 0.5 mL ${}^n\text{Pentan}$ gelöst und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0.5 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium in ${}^n\text{Heptan}$. Die Lösung wurde zunächst auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde stehen gelassen, um im Anschluss bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert zu werden. Nach einigen Tagen bildeten sich sehr große farblose Blöcke der Verbindung (*rac*)-11- AlMe_3 . Eine Beschreibung der Molekülstruktur erfolgt in Abschnitt 4.1.2.1. Ausbeute: 173 mg (0.62 mmol, 62%).

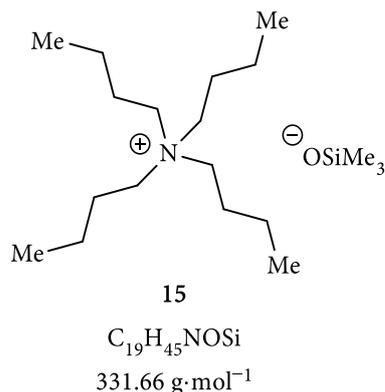
${}^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.67$ [s, 9H; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], -0.16 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.28 [bs, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$], 3.63 [s, 1H; SiCHN], 7.06 [s, 5H; H_{arom}].

$\{{}^1\text{H}\}{}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.1$ [3C; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], 1.8 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 43.6 [1C; NCH_3], 47.5 [1C; NCH_3], 68.5 [1C; SiCHN], 128.7 [1C; C_{para}], 129.4 [1C; C_{arom}], 130.6 [1C; C_{arom}], 134.2 [1C; C_{arom}], 137.0 [1C; C_{ipso}].

${}^{27}\text{Al}$ -NMR (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 194.2$ [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$].

$\{{}^1\text{H}\}{}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

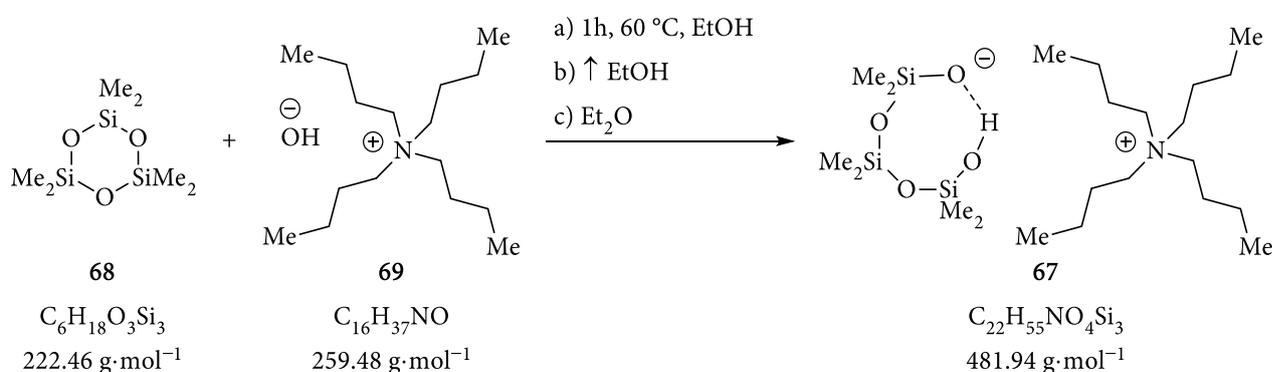
6.2.3. Intermediate der Si–C-Bindungsspaltung



112 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Natrium-Trimethylsilanolat wurden zusammen mit 278 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) tetra-*n*-Butylammonium Chlorid in

- 1 mL THF
- 0.9 mL THF und 0.1 mL Toluol
- 0.8 mL THF und 0.2 mL Toluol
- 0.7 mL THF und 0.3 mL Toluol
- 0.6 mL THF und 0.4 mL Toluol

zusammengegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid durch eine inerte Filtration entfernt und die Lösung des metallfreien Silanolats auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Es konnten keine Einkristalle der Verbindung 15 isoliert werden.



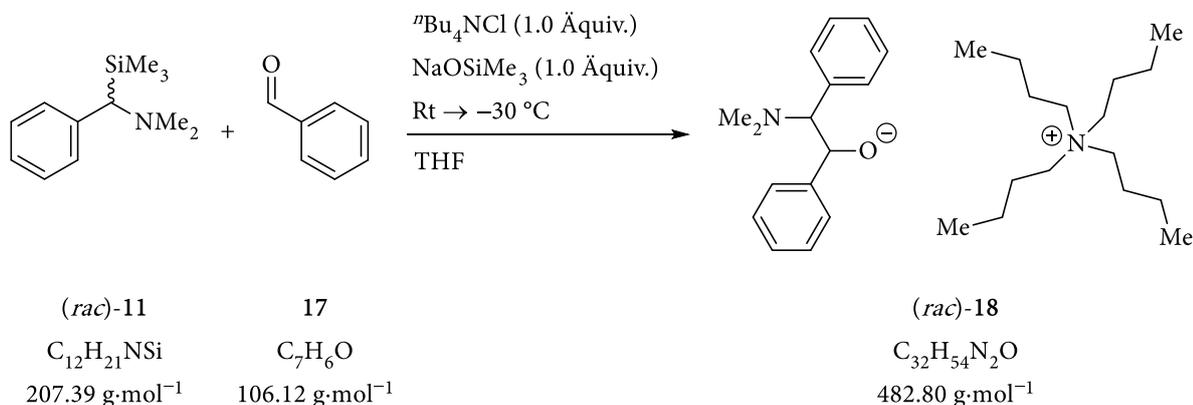
445 mg (2.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Hexamethylcyclotrisiloxan **68** wurden 2 mL (2.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in einer 1 M Lösung von tetra-*n*-Butylammoniumhydroxid in Ethanol gelöst, die Lösung auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Ethanol bei dieser Temperatur entfernt und der Feststoff in 15 mL Diethylether aufgenommen, in der Wärme gelöst und eine Kristallisation durch leichtes Schütteln der Lösung initiiert. Die Verbindung **67** konnte in Form farbloser Blöcke erhalten werden. Ausbeute: 405 mg (0.84 mmol, 42%). Eine genauere Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.1.2.3.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 3.51$ [m, 8H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 1.73 [m, 8H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 1.42 [sxt, $^3J = 7.5$ Hz, 8H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 1.00 [t, $^3J = 7.5$ Hz, 12H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 13.34 [bs, 1H; SiOHOSi].

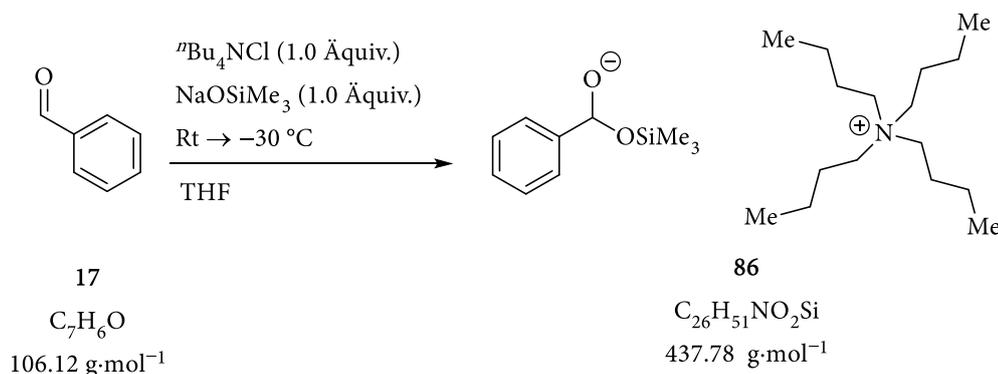
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.0$ [2C; OSi(CH_3) $_2$ O], 3.2 [4C; (CH_3) $_2$ SiOHOSi(CH_3) $_2$], 14.3 [4C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 20.9 [4C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 25.2 [4C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], 59.5 [4C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.7$ [1Si, Si(CH_3) $_2$], -24.3 [2Si, SiOHOSi].

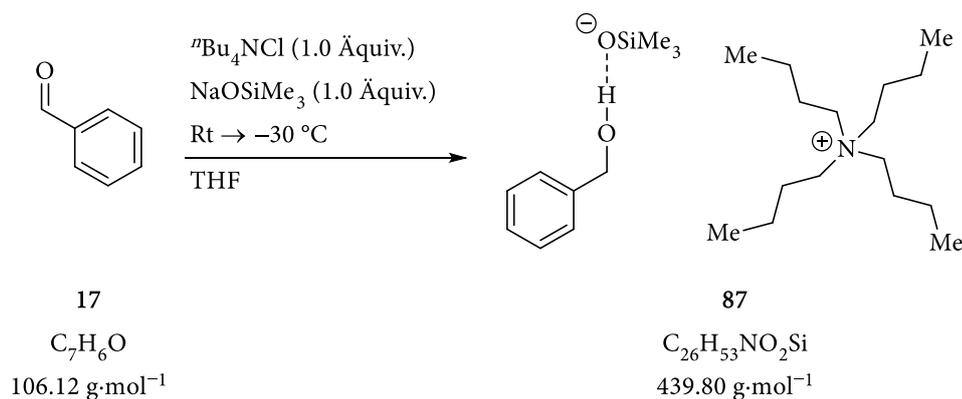
Elementaranalyse:	berechnet:	C 54.83%	H 11.50%	N 2.91%
	gefunden:	C 54.8%	H 12.3%	N 2.8%



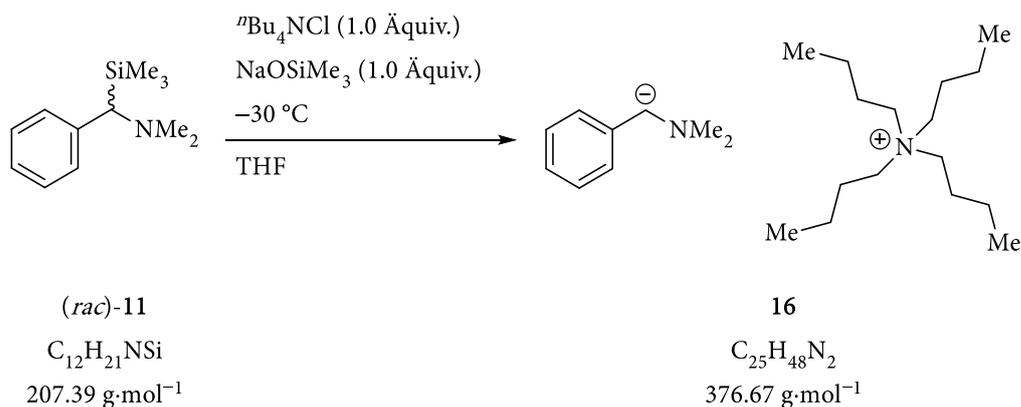
224 mg (2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) Natrium-Trimethylsilanolat wurden zusammen mit 556 mg (2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) tetra- n -Butylammonium Chlorid in 2 mL THF zusammengegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid durch ein inerte Filtration entfernt und zu der Lösung des metallfreien Silanolats 207 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) α -(Aminomethyl)silans (rac)-11 zusammen mit 106 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzaldehyd 17 hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnten allerdings keine Einkristalle der gewünschten Spezies (rac)-18 erhalten werden.



112 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Natrium-Trimethylsilanolat wurden zusammen mit 278 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) tetra-*n*-Butylammonium Chlorid in 1 mL THF zusammengegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid durch eine inerte Filtration entfernt und zu der Lösung des metallfreien Silanolats 106 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzaldehyd hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnten allerdings keine Einkristalle der gewünschten Spezies **86** erhalten werden.

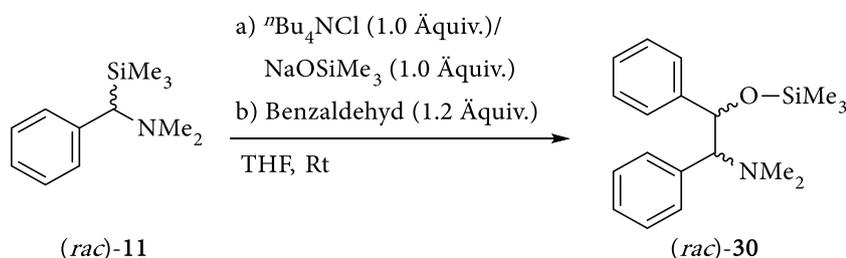


112 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Natrium-Trimethylsilanolat wurden zusammen mit 278 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) tetra-*n*-Butylammonium Chlorid in 1 mL THF zusammengegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid durch eine inerte Filtration entfernt und zu der Lösung des metallfreien Silanolats 106 mg Benzaldehyd (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einer Woche konnten farblose Nadeln der Verbindung **87** isoliert werden, welche sich als geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergaben. Eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da neben der Verbindung **87** weitere Trimethylsilanol-Silanolat Aggregate auskristallisierten. Eine genauere Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.1.4.3.



112 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Natrium-Trimethylsilanolat wurden zusammen mit 278 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) tetra-*n*-Butylammonium Chlorid in 1 mL THF zusammengegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid durch ein inerte Filtration entfernt, die Lösung des metallfreien Silanolats auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und 207 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) des α -(Aminomethyl)silans (*rac*)-11 hinzugegeben. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnten keine Einkristalle der gewünschten Spezies 16 erhalten werden.

6.2.3.1. Übertragungsreaktionen des α -Aminomethylsilans (*rac*)-11 auf Benzaldehyd



112 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Natrium-Trimethylsilanolat wurden zusammen mit 278 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) tetra-*n*-Butylammonium Chlorid in 2 mL THF zusammengegeben und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid durch ein inerte Filtration entfernt und zu der Lösung des metallfreien Silanolats 207 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) α -(Aminomethyl)benzylsilans (*rac*)-11 zusammen mit 106 mg (1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) Benzaldehyd 17 hinzugegeben. Im Anschluss wurden 3 mL Wasser zugegeben, die wässrige Phase drei Mal mit 5 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und letztlich die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als gelbliches Öl erhalten, konnte allerdings weder säulenchromatographisch noch durch Destillation aufgereinigt werden.

Diastereomer A (Hauptdiastereomer):

¹H-NMR (600 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = -0.05$ [s, 9 H; Si(CH₃)₃], 2.08 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.35 [d, $J^3 = 6.0$ Hz, 1H; CHN], 5.17 [d, $J^3 = 6.0$ Hz, 1H; CHO], 6.72-7.26 [m, 10H; *H*_{arom}].

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 0.29$ [3C; Si(CH₃)₃]; 43.2 [2C; N(CH₃)₂], 75.4 [1C; CCHO], 77.7 [1C; CCHN], *C*_{arom} Zuordnung nicht möglich.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 16.2$ [1Si; Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS: *t*_R = 10.598; *m/z* (%): 135 (17) [(BnNMe₂H)⁺], 134.0 (100) [(BnNMe₂H)⁺], 118 (6) [(H₅C₆-C(NMe₂)-CH-OSiMe₃)H]²⁺, 73.0 (9) [(SiMe₃)⁺].

Diastereomer B (Nebendiastereomer):

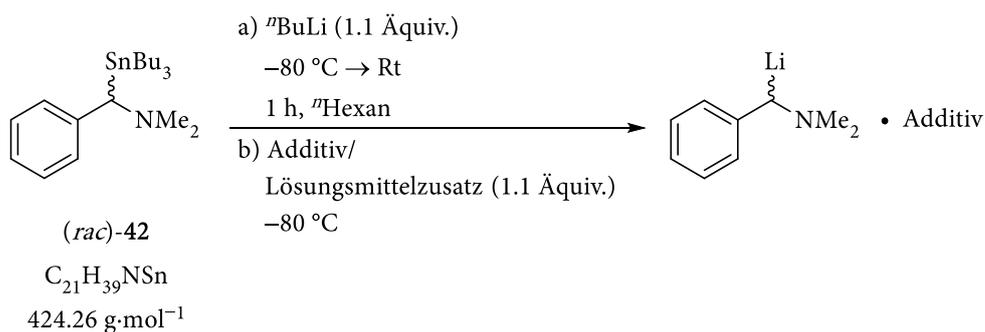
¹H-NMR (600 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 0.06$ [s, 9 H; Si(CH₃)₃], 1.91 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.36 [d, $J^3 = 10.3$ Hz, 1H; CHN], 4.89 [d, $J^3 = 10.2$ Hz, 1H; CHO], 6.72-7.26 [m, 10H; *H*_{arom}].

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 0.40$ [3C; Si(CH₃)₃]; 40.5 [2C; N(CH₃)₂], 71.0 [1C; CCHO], 76.8 [1C; CCHN], *C*_{arom} Zuordnung nicht möglich.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 16.2$ [1Si; Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS: *t*_R = 10.672; *m/z* (%): 135 (17) [(BnNMe₂H)⁺], 134.0 (100) [(BnNMe₂H)⁺], 118 (6) [(H₅C₆-C(NMe₂)-CH-OSiMe₃)H]²⁺, 73.0 (9) [(SiMe₃)⁺].

Elementaranalyse nicht gewichtsstabil

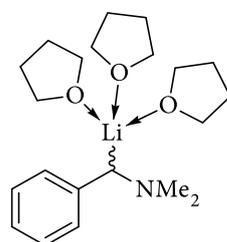
6.2.4. Kristallisation des α -(Aminomethyl)benzylithiums (*rac*)-19

424 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) α -(Aminomethyl)tributylstannan (*rac*)-42 wurden in 1 mL $n\text{Hexan}$ gelöst. Zu der Reaktionslösung wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.44 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von $n\text{Butyllithium}$ in $n\text{Hexan}$ hinzuge tropft und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Für die Kristallisationsansätze wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ verschiedene Additive und Lösungsmittelzusätze (s. Tabelle 6.2.4) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch anschließend über Nacht bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die genauere Beschreibung der jeweiligen Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.2.1.

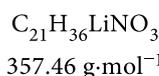
Tabelle 6.2.4: Verwendete Additive und Lösungsmittelzusätze für die Synthese und Kristallisation des α -(Aminomethyl)benzylithiums.

Verbindung	Additiv	V Lösungsmittelzusatz [mL]
(<i>rac</i>)-110	0.5 mL THF	/
(<i>rac</i>)-111	128 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), TMEDA (49)	THF (0.5 mL)
(<i>rac</i>)-112	128 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), TMEDA (49)	Diethylether (0.7 mL)
(<i>rac</i>)-113	176 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), (<i>R,R</i>)-TMEDA (48)	Diethylether (0.7 mL)
(<i>rac</i>)-113 • 2 THF	176 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), (<i>R,R</i>)-TMEDA (48)	THF (0.5 mL)
(<i>rac</i>)-113 • Toluol	176 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), (<i>R,R</i>)-TMEDA (48)	Toluol (0.5 mL)

Für die erhaltenen α -(Aminomethyl)benzylithium Verbindungen (*rac*)-110, (*rac*)-112 und (*rac*)-113 wurden die folgenden NMR-Verschiebungen ermittelt:



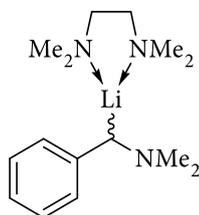
(*rac*)-110



$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, THF- d_6): $\delta = 1.78$ [m, 4H; OCH_2CH_2], 2.21 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.07 [s, 1H; Ph-CH], 3.62 [m, 4H; OCH_2CH_2], 5.28-5.31 [m, 1H; H_{para}], 5.79-5.88 [m, 2H; H_{ortho}], 6.27-6.47 [m, 2H; H_{meta}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (150.9 MHz, THF- d_8): $\delta = 26.4$ [2C; OCH₂CH₂], 47.5 [2C; N(CH₃)₂], 68.4 [2C; OCH₂CH₂], 84.9 [1C; Ph-CH], 103.6 [1C; C_{para}], 106.2 [1C; C_{ortho}], 114.7 [1C; C_{ortho}], 128.6 [1C; C_{meta}], 130.6 [1C; C_{meta}], 150.6 [1C; C_{ipso}].

^7Li -NMR (155.5 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.7$ [CHLi].



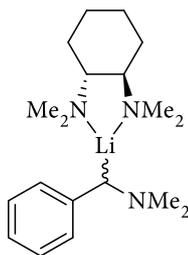
(rac)-112

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{LiN}_3$
257.35 g·mol⁻¹

^1H -NMR (600.3 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 1.78$ [s, 4H; Me₂N-CH₂CH₂-NMe₂], 1.90 [s, 12H; (CH₃)₂N-CH₂CH₂-N(CH₃)₂], 2.31 [s, 6H; N(CH₃)₂], 4.10 [s, 1H; Ph-CH], 5.08 [d, ³J = 6 Hz, 1H; H_{ortho}], 5.68 [t, ³J = 7 Hz, 1H; H_{para}], 6.33 [d, ³J = 8 Hz, 1H; H_{ortho}], 6.71 [s, 1H; H_{meta}], 6.88 [s, 1H; H_{meta}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (150.9 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 22.2$ [4C; CH₂CH₂], 36.1 [2C; N(CH₃)₂], 44.4 [2C; N(CH₃)₂], 46.3 [2C; BnN(CH₃)₂], 64.2 [1C; NCH], 84.9 [1C; Ph-CH], 92.8 [1C; C_{ortho}], 101.0 [1C; C_{para}], 114.2 [1C; C_{ortho}], 129.5 [1C; C_{meta}], 132.8 [1C; C_{meta}], 141.5 [1C; C_{ipso}].

^7Li -NMR (155.5 MHz, Toluol- d_8): δ (ppm) = -1.7 [CHLi].



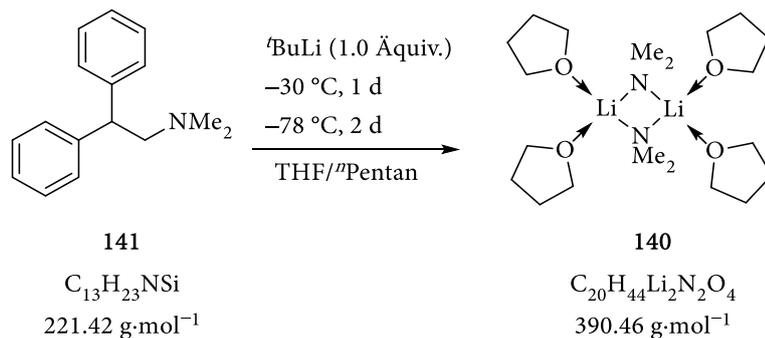
(rac)-113

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{LiN}_3$
311.44 g·mol⁻¹

^1H -NMR (600.3 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 0.65$ -0.74 [m, 2 H; CH₂], 0.72-0.75 [m, 2H; CH₂], 1.38-1.40 [m, 2H; CH₂], 1.45-1.46 [m, 2H; CH₂], 1.74 [s, 6H; N(CH₃)₂], 1.77-1.79 [m, 2H; NCH], 2.03 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.30 [s, 6H; N(CH₃)₂], 4.06 [s, 1H; Ph-CH], 5.11 [d, ³J = 7 Hz, 1H; H_{ortho}], 5.67 [t, ³J = 7 Hz, 1H; H_{para}], 6.32 [d, ³J = 8 Hz, 1H; H_{ortho}], 6.71 [t, ³J = 7 Hz, 1H; H_{meta}], 6.87 [t, ³J = 7 Hz, 1H; H_{meta}].

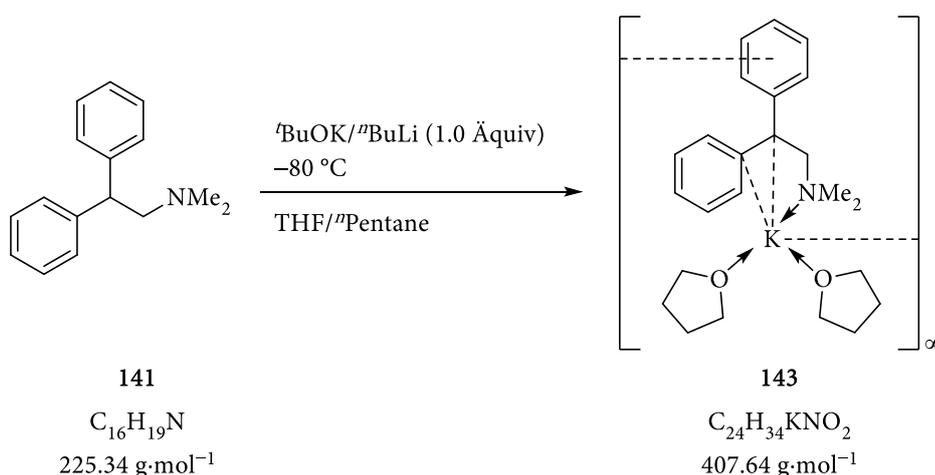
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (150.9 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 22.2$ [2C; CH₂], 25.6 [2C; CH₂], 36.1 [2C; N(CH₃)₂], 44.4 [2C; N(CH₃)₂], 46.3 [2C; Bn-N(CH₃)₂], 64.2 [1C; Ph-CH], 85.2 [1C; Ph-CH], 93.8 [1C; C_{ortho}], 101.5 [1C; C_{para}], 114.2 [1C; C_{ortho}], 130.1 [1C; C_{meta}], 133.2 [1C; C_{meta}], 142.0 [1C; C_{ipso}].
- ^7Li -NMR (155.5 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -1.5$ [CHLi].

6.2.5. Aminometallierung von Styrolderivaten mit einem gemischten K/Li-Amid



225 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (**141**) wurden in 0.5 mL ⁿPentan und 0.5 mL THF gelöst und bei -78 °C 0.35 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1.9 M Lösung von ^tButyllithium in ⁿPentan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei -30 °C für ein Tag and daraufhin bei -78 °C gelagert. Nach zwei Tagen bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **140**, geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Durch Waschen in Toluol und ⁿPentan und lösen in THF- d_8 konnten die entsprechenden NMR-Spektren der Verbindung erhalten werden. Eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die Verbindung auf Grund der schwachen Wechselwirkungen zwischen THF und Lithium nicht gewichtsstabil waren.

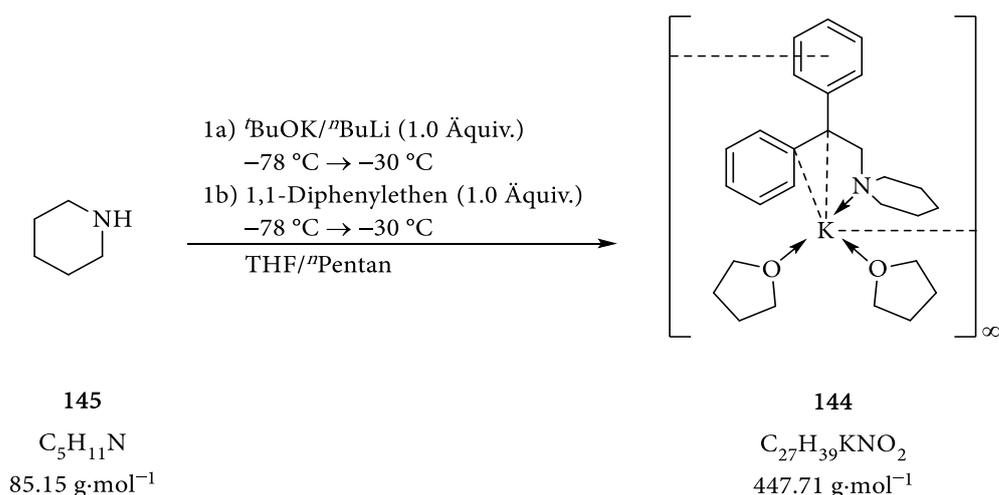
- ^1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 4.54$ [s, 6H; N(CH₃)₂].
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8): $\delta = 48.4$ [2C; N(CH₃)₂].
- $\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.6$ [(LiNMe₂)₂].



225 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (**141**) wurden zusammen mit 112 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Kalium-^tButanolat in 1 mL THF gelöst und bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.4 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan hinzugegeben. Nach 48 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile durch kurzzeitiges Vakuum ziehen entfernt und ⁿPentan wurde zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach zwölf Stunden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich rote Kristalle der Verbindung **143**, welche sich als geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergaben. Eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die Verbindung auf Grund der schwachen Wechselwirkungen zwischen THF und Kalium nicht gewichtsstabil waren. Aus diesem Grund konnte auch keine vollständige Entfernung des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels erfolgen. Nichtsdestotrotz konnten die charakteristischen Signale identifiziert werden, wie beispielsweise die ins Hochfeld verschobenen ¹H-Signale der *para*-ständigen Protonen der Phenylringe.

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 2.14$ [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.26 [s, 2H; CKCH₂], 6.10 [m, 2H; *H*_{para}], 6.83 [m, 4H; *H*_{meta}], 7.11 [m, 4H; *H*_{ortho}].

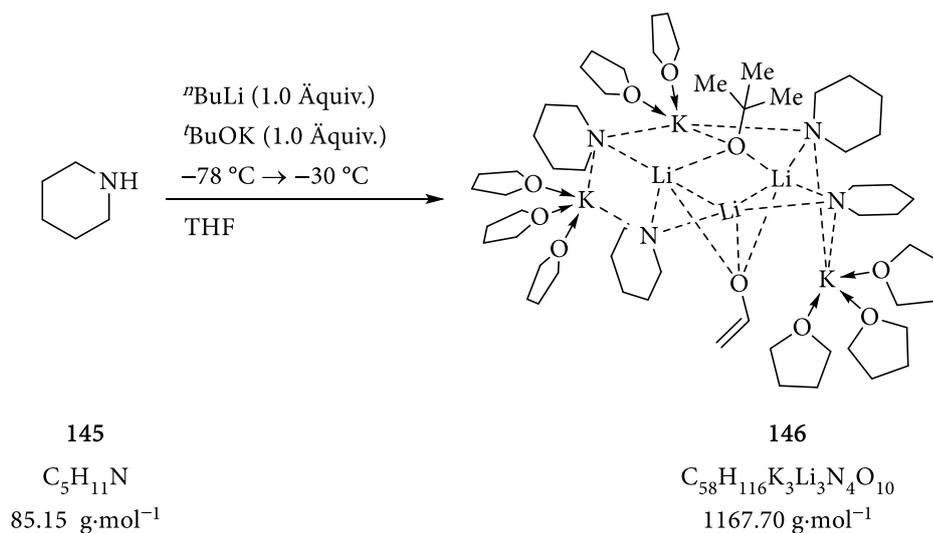
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 63.5$ [1C; CKCH₂], 117.2 [4C; *C*_{para}], 129.0 [4C; *C*_{ortho}], 129.8 [4C; *C*_{meta}], 146.9 [2C; *C*_{ipso}].



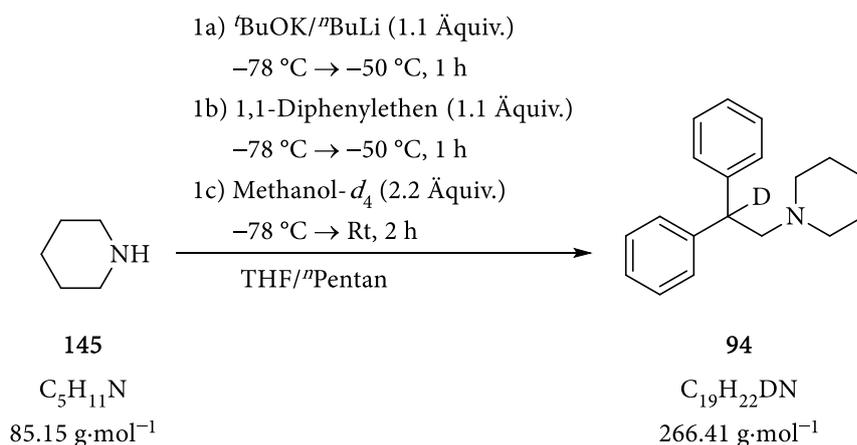
85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium- t -Butanolat in 2 mL n -Pentan sowie 2 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von n -Butyllithium in n -Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zu einer Temperatur von -50 °C für eine Stunde gerührt. Bei -78 °C wurde dann 180 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,1-Diphenylethen (**90**) hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei -50 °C gerührt und anschließend wieder auf -80 °C heruntergekühlt. Nach drei Tagen bildeten sich orangefarbene Blöcke der Verbindung **144** geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die Verbindung auf Grund der schwachen Wechselwirkungen zwischen THF und Kalium nicht gewichtsstabil waren. Aus diesem Grund konnte auch keine vollständige Entfernung des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels erfolgen. Nichtsdestotrotz konnten die charakteristischen Signale identifiziert werden, wie beispielsweise die ins Hochfeld verschobenen ^1H -Signale der *para*-ständigen Protonen der Phenylringe.

^1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 2.38$ [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 3.25 [s, 2H; CKCH_2], 6.10 [m, 2H; H_{para}], 6.83 [m, 4H; H_{meta}], 7.08 [m, 4H; H_{ortho}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8): $\delta = 55.9$ [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 63.6 [1C; CKCH_2], 117.1 [4C; C_{para}], 129.0 [4C; C_{ortho}], 130.0 [4C; C_{meta}], 146.9 [2C; C_{ipso}].



85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden in 0.5 mL n -Pentan und 0.5 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde 0.4 mL n -Butyllithium (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung in n -Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang gerührt und von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen bildeten sich farblose, kristalline Plättchen der Verbindung **146**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindung konnten jedoch keine NMR-Spektren erhalten werden, da das deuterierte Lösungsmittel entweder deprotoniert oder gespalten wurde. Aufgrund der schwachen Bindung der THF-Moleküle waren die Kristalle auch nicht gewichtsstabil, sodass eine Ausbeute nicht bestimmt werden konnte.



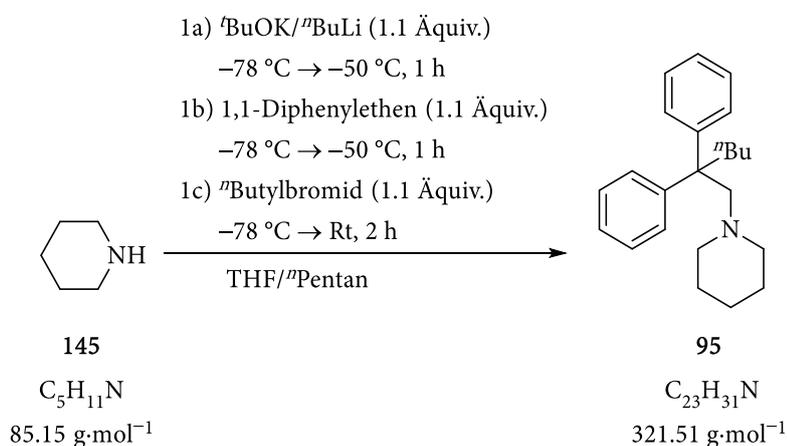
85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium- t -Butanolat in 2 mL n -Pentan sowie 2 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von n -Butyllithium in n -Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zu einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde gerührt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde dann 180 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,1-Diphenylethen (**90**) hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Abschließend wurde die Reaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe von

79 mg (2.2 mmol, 2.2 Äquiv.) Methanol- d_4 beendet und die Reaktion für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Wasser, wurden die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt **94** wurde als zähflüssiges Öl erhalten, welches durch Kugelrohrdestillation weiter aufgereinigt werden konnte (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 0.39 mbar). Ausbeute: 212 mg (0.80 mmol, 80%).

$^1\text{H-NMR}$ (700.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.20–1.27 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.35–1.41 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.28–2.31 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.82 [d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H; NCH_2CH], 4.18 [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H; NCH_2CH], 7.02–7.06 [m, 2H; H_{para}], 7.13–7.16 [m, 4; H_{meta}], 7.20–7.22 [m, 4H; H_{ortho}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (176.1 MHz, C_6D_6): δ = 25.2 [1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.7 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 49.5 [t, $^3J(\text{C,D}) = 19.4$ Hz 1C; NCH_2CD], 55.4 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 65.3 [1C; NCH_2CH], 126.7 [2C; C_{para}], 128.9 [4C; C_{meta}], 129.2 [4C; C_{ortho}], 145.0 [2C; C_{ipso}].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 15.67$ min; m/z (%): 265 (1) [$\text{M}-\text{H}^+$], 165 (6) [$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{DN}^+$], 98 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$], 77 (3) [C_6H_5^+].



85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium- t Butanolat in 2 mL $^n\text{Pentan}$ sowie 2 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von $^n\text{Butyllithium}$ in $^n\text{Hexan}$ versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zu einer Temperatur von -50 °C für eine Stunde gerührt. Bei -78 °C wurde dann 180 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,1-Diphenylethen **90** hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei -50 °C gerührt. Abschließend wurde die Reaktion bei -78 °C durch Zugabe von 301 mg (2.2 mmol, 2.2 Äquiv.) $^n\text{Butylbromid}$ beendet und die Reaktion für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Wasser, wurden die organische Phase

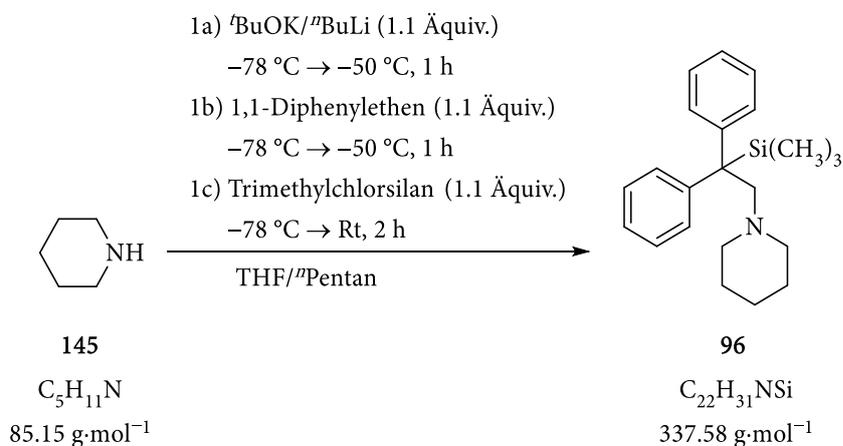
abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt **95** wurde als zähflüssiges Öl erhalten, welches durch Kugelrohrdestillation weiter aufgereinigt werden konnte (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 0.39 mbar). Ausbeute: 244 mg (0.76 mmol, 76%).

¹H-NMR (700.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.82 [t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 3H; CH₂CH₂CH₂CH₃], 1.02-1.06 [m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃], 1.20-1.25 [m, 2H; NCH₂CH₂CH₂], 1.29 [sxt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃], 1.35 [qin, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂], 2.06 [t, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 4H; NCH₂CH₂CH₂], 2.32-1.24 [m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃], 2.93[s, 2H; CCH₂N], 7.03-7.06 [m, 2H; *H*_{ortho}], 7.12-7.15 [m, 4H; *H*_{meta}], 7.20-7.22 [m, 4H; *H*_{para}].

{¹H}¹³C-NMR (176.1 MHz, C₆D₆): δ = 14.6 [1C; CCH₂CH₂CH₂CH₃], 23.4 [1C; CCH₂CH₂CH₂CH₃], 24.1 [1C; NCH₂CH₂CH₂], 26.5 [2C; NCH₂CH₂CH₂], 26.7 [1C; CCH₂CH₂CH₂CH₃], 36.0 [1C; CCH₂CH₂CH₂CH₃], 50.5 [1C; CCH₂N], 56.6 [2C; NCH₂CH₂CH₂], 65.1 [1C; CCH₂N], 125.3 [2C; C_{para}], 127.4 [4C; C_{meta}], 128.3 [4C; C_{ortho}], 149.4 [2C; C_{ipso}].

Elementaranalyse : berechnet: C 85.92% H 9.72% N 10.1%
 gefunden: C 85.9% H 10.0% N 4.3%

GC/EI-MS: *t_R* = 17.57 min; *m/z* (%): 320 (1) [M-H⁺], 264 (1) [M-C₄H₉⁺], 222 (1) [M-C₆H₁₃N⁺], 165 (17) [M-C₄H₉-C₆H₁₃N⁺], 98 (100) [C₆H₁₂N⁺], 91 (16) [C₇H₇⁺].



85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium-^tButanolat in 2 mL ⁿPentan sowie 2 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde

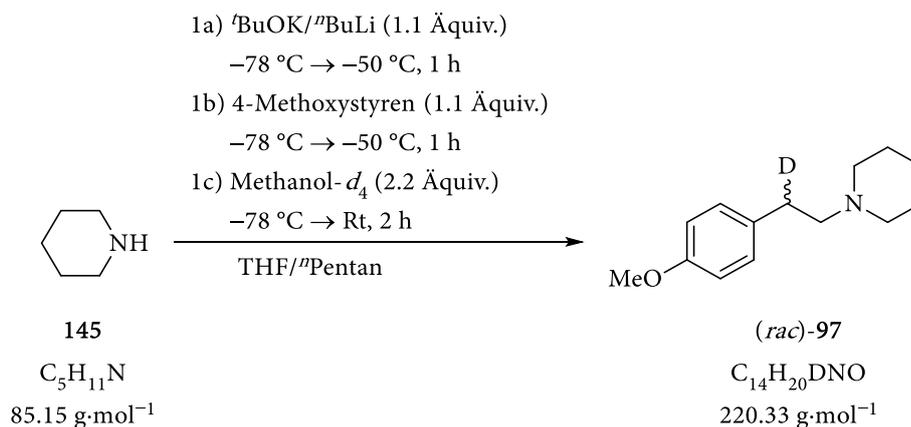
anschließend bis zu einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Stunde gerührt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde dann 180 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,1-Diphenylethen (**90**) hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Abschließend wurde die Reaktion bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Zugabe von 239 mg (2.2 mmol, 2.2 Äquiv.) Trimethylchlorsilan beendet und die Reaktion für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Wasser wurden die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als zähflüssiges Öl erhalten, welches durch Kugelrohrdestillation weiter aufgereinigt werden konnte (Ofentemperatur: $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: 0.39 mbar). Trotz mehrerer Versuche konnte eine vollständige Aufreinigung aufgrund der Spaltung der Si- C_{Bn} -Bindung und der daraus resultierenden Bildung eines azeotropen Gemisches aus Edukt und Produkt nicht erreicht werden. Dennoch konnte die Verbindung **96** mittels NMR-Experimenten und GC/EI-MS Analytik charakterisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.19$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.15-1.21 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.29-1.34 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.03-2.06 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.06 [s, 2H; NCH_2C], 7.01-7.22 [m, 10H; H_{arom}].

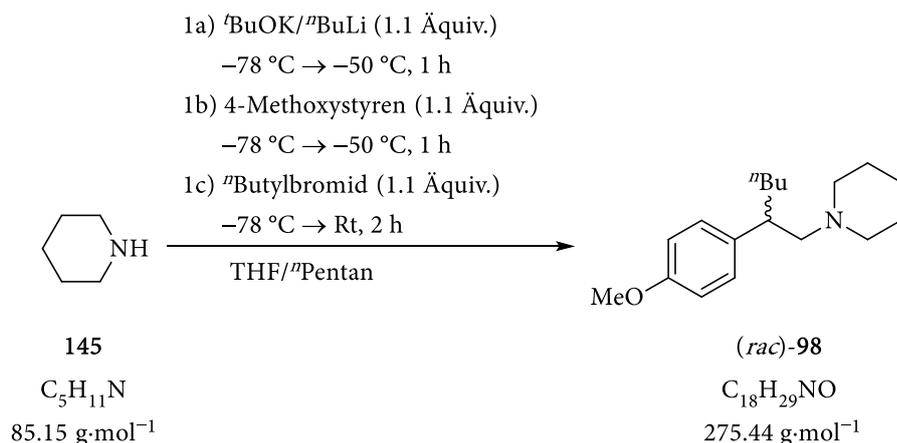
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] 24.9 [1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 27.0 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 47.4 [1C; NCH_2C], 57.6 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 66.7 [1C; NCH_2C], 125.8 [2C; C_{para}], 128.3 [4C; C_{ortho}], 130.6 [4C; C_{meta}], 147.8 [2C; C_{ipso}].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS: $t_R = 17.09$ min; m/z (%): 322 (1) [M-Me^+], 264 (1) [M-SiMe_3^+], 237 (1) [$\text{M-C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+$], 180 (4) [$\text{M-SiMe}_3\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$], 165 (6) [$\text{M-SiMe}_3\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{N}^+$], 98 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$], 73 (7) [SiMe_3^+].

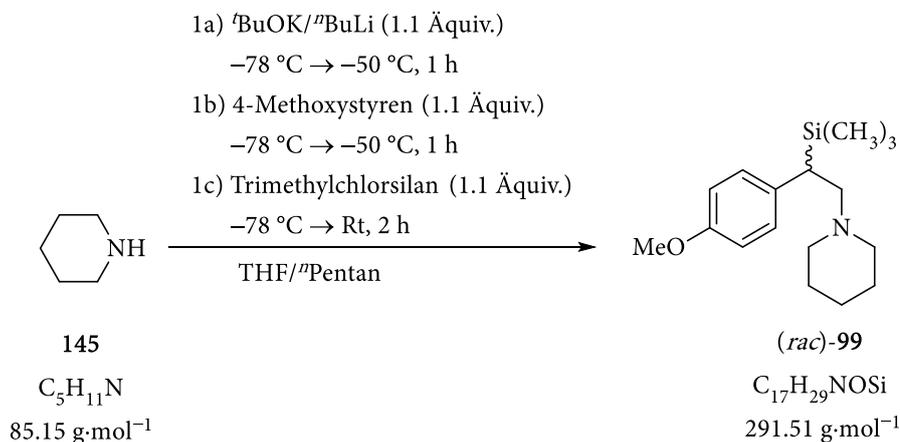


85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium-^tButanolat in 2 mL ⁿPentan sowie 2 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zu einer Temperatur von -50 °C für eine Stunde gerührt. Bei -78 °C wurde dann 134 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 4-Methoxystyren (**91**) hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei -50 °C gerührt. Abschließend wurde die Reaktion bei -78 °C durch Zugabe von 79 mg (2.2 mmol, 2.2 Äquiv.) Methanol-*d*₄ beendet und die Reaktion für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Wasser, wurden die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde kein Produkt erhalten.



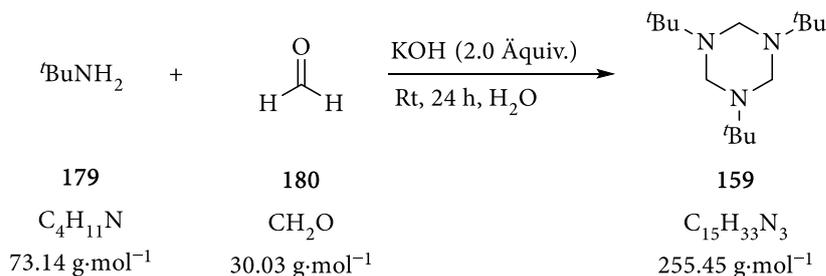
85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium-^tButanolat in 2 mL ⁿPentan sowie 2 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zu einer Temperatur von -50 °C für eine Stunde gerührt. Bei -78 °C wurde dann 134 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 4-Methoxystyren hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei -50 °C gerührt. Abschließend wurde die Reaktion bei -78 °C durch Zugabe von 301

mg (2.2 mmol, 2.2 Äquiv.) ⁿButylbromid beendet und die Reaktion für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Wasser, wurden die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde kein Produkt erhalten.



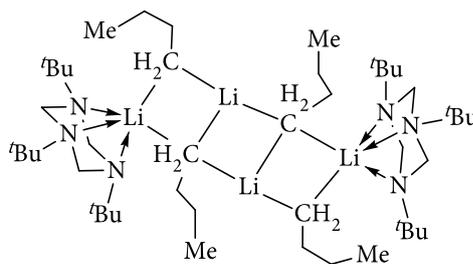
85 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Piperidin (**145**) wurden zusammen mit 124 mg (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Kalium-^tButanolat in 2 mL ⁿPentan sowie 2 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.4 mL (1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zu einer Temperatur von -50 °C für eine Stunde gerührt. Bei -78 °C wurde dann 134 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 4-Methoxystyren hinzugegeben und die Reaktionslösung erneut für eine Stunde bei -50 °C gerührt. Abschließend wurde die Reaktion bei -78 °C durch Zugabe von 239 mg (2.2 mmol, 2.2 Äquiv.) Trimethylchlorsilan beendet und die Reaktion für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Wasser wurden die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde kein Produkt erhalten.

6.2.6. Untersuchungen zum Einfluss der Coulomb-Ladung auf carbanionische Systeme

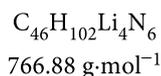


7.8 mL (108.00 mmol, 1.35 Äquiv.) einer 37%-igen wässrigen Formaldehyd-Lösung wurde auf 0 °C heruntergekühlt und 5.85 g (80.0 mmol, 1.0 Äquiv.) *t*-Butylamin (179) langsam hinzugegeben. Anschließend wurden 8.98 g (160.0 mmol, 2.0 Äquiv.) festes Kaliumhydroxid hinzugegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase drei Mal mit 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (159) wurde als gelbliches Öl erhalten, welches durch Kugelrohrdestillation weiter aufgereinigt werden konnte (Ofentemperatur: 110 °C, Druck: 0.39 mbar). Ausbeute: 7.58 g (29.68 mmol, 37%).

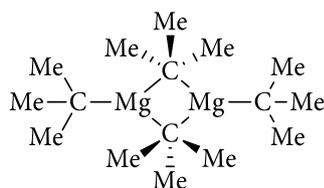
GC/EI-MS: $t_R = 8.99$ min; m/z (%): 254 (1) [M-H⁺], 198 (3) [M-CMe₃⁺], 170 (32) [M-N^{*t*}BuMe⁺], 86 (90) [N^{*t*}BuMe⁺], 70 (100) [N^{*t*}Bu⁺], 57 (94) [CMe₃⁺].



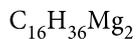
156



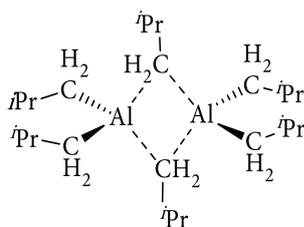
255 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,3,5-tri-*t*-Butylhexahydro-1,3,5-triazin (159) wurden in 3 mL ⁿHexan vorgelegt, auf -80 °C heruntergekühlt und 0.84 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von ⁿButyllithium in ⁿHexan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde kurz auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Über Nacht kristallisierte die Verbindung 156 in Form von farblosen Blöcke aus. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.2.3.



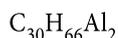
157

277.07 g·mol⁻¹

10 mL (10.0 mmol, 10.0 Äquiv.) einer 1.0 M Lösung von di-ⁿButylmagnesium wurden in 10 mL Diethylether vorgelegt und 2.53 g (20.0 mmol, 2.0 Äquiv.) Benzylchlorid hinzugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden im Rückfluss gerührt und der daraufhin ausgefallene Feststoff fünf Mal mit ⁿHexan gewaschen. Anschließend wurde das Magnesiumchlorid von Diethylether durch fünf Maliges abdestillieren mit jeweils 50 mL Toluol befreit. Ausbeute: 943 mg (89.78 mmol, 99%). Das erhaltene Magnesiumchlorid wurden dann weiter umgesetzt. 95 mg (1.0 mmol, 1.0 Äquiv) Magnesiumchlorid wurden in 3 mL Benzol vorgelegt, auf -30 °C heruntergekühlt und mit 1.05 mL (2.1 mmol, 2.1 Äquiv.) einer 1.9 M Lösung von ^tButyllithium in ⁿPentan versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die schwarz, graue Suspension in 3 mL Heptan aufgenommen und die Lösung bei -80 °C gelagert. Nach einigen Tagen konnten farblose Blöcke der Verbindung 157 isoliert werden. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.2.3.

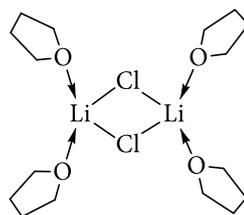


158

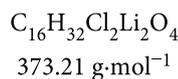
480.82 g·mol⁻¹

1.0 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1 M Lösung von tri-ⁱButylaluminium in ⁿHexan wurden 0.53 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1.9 M Lösung von ^tButyllithium in ⁿPentan gegeben und die Reaktionslösung bei -80 °C gelagert. Die Verbindung 158 kristallisierte in Form hexagonaler Plättchen. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.2.3.

6.2.7. Turbo-Grignard-Reagenzien nach Knochel

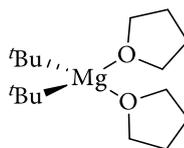


176

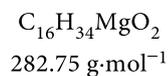


2.12 g (50.0 mmol) kristallines Lithiumchlorid wurden in 50 mL THF gelöst und für 24 Stunden im Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung vom Feststoff getrennt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Für die Messung der NMR Spektren wurden 12 mg (0.3 mmol) des Rückstandes in 0.6 mL THF- d_8 aufgenommen und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^7Li -NMR (155.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.5$ [$(\text{LiCl} \cdot 2 \text{ THF})_2$].



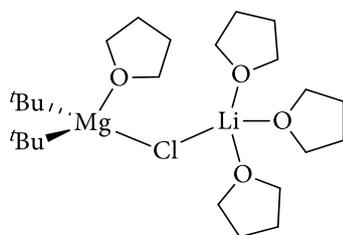
172



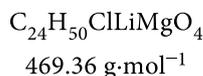
10.0 mL (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1 M Lösung von t Butylmagnesiumchlorid in THF wurden auf -80 °C heruntergekühlt und 5.26 mL (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1.9 M Lösung von t Butyllithium in n Pentan hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, einen Tag bei dieser Temperatur gerührt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL n Heptan aufgenommen. Im Anschluss wurde die Suspension auf 90 °C erwärmt und durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte die Verbindung 172 in Form farbloser langen Nadeln aus. Ausbeute 2.73 mg (9.64 mmol, 96%). Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.2.4. Für die Messung der NMR Spektren wurden 86 mg (0.3 mmol, 1.0 Äquiv.) des di- t Butylmagnesium-THF-Komplexes 172 in ein Young Tube gegeben und in 0.6 mL THF- d_8 aufgenommen und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.82$ [s, 6H; $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$]

{ ^1H } ^{13}C -NMR (100.6 MHz, THF- d_8): $\delta = 15.7$ [2C; $\text{Mg}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$], 35.9 [6C; $\text{Mg}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$].



174

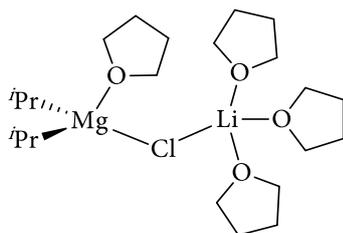


1.0 mL einer 1 M Lösung von *t*-Butylmagnesiumchlorid in THF (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurden auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und 0.53 mL (1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 1.9 M Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Pentan dazugegeben. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, einen Tag bei dieser Temperatur gerührt und im Anschluss bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen konnten farblose Kristalle der Verbindung 174 erhalten werden. Eine Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall erfolgt in Abschnitt 4.2.4. Für die Messung der NMR Spektren wurden 86 mg (0.3 mmol, 1.0 Äquiv.) des di-*t*-Butylmagnesium-THF-Komplexes 174 mit 12 mg (0.3 mmol, 1.0 Äquiv.) fein verteiltem Lithiumchlorid zusammen in ein Young-Tube gegeben, in 0.6 mL THF- d_8 aufgenommen und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

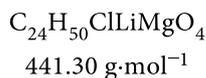
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.82$ [s, 6H; Mg(CH $_3$) $_2$]

$^7\text{Li-NMR}$ (155.5 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.1$ [ClLi(THF) $_3$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, THF- d_8): $\delta = 15.8$ [2C; Mg(C(CH $_3$) $_3$) $_2$], 35.9 [6C; Mg(C(CH $_3$) $_3$) $_2$].



175



5 mL (10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) einer 2 M Lösung von *i*-Propylmagnesiumchlorid in THF wurden zusammen mit 5 mL THF auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und 14.29 mL (10.0 mmol, 10.0 Äquiv.) einer 0.7 M Lösung von *i*-Propyllithium in *n*-Pentan hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, einen Tag bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für sieben Tage gelagert, wobei keine Kristallisation beobachtet werden konnte. Für die NMR-Spektren wurden 0.6 mL der Reaktionslösung abgenommen, das Lösungsmittel

bei Raumtemperatur abgezogen, in 0.6 mL THF- d_8 aufgenommen und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.56$ [spt, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2H; $\text{Mg}(\text{CHCH}_3)_2$],
1.07 [d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 6H; $\text{Mg}(\text{CHCH}_3)_2$]
- $^7\text{Li-NMR}$ (155.5 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.1$ [$\text{CLi}(\text{THF})_3$].
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, THF- d_8): $\delta = 9.6$ [2C; $\text{Mg}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$], 25.9 [2C;
 $\text{Mg}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$], 26.0 [2C; $\text{Mg}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$].

7. Literaturverzeichnis

- [1] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [2] S. Kast, *Vorlesung Computational Chemistry*, TU Dortmund, **2016**.
- [3] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2009**.
- [4] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Newburyport, **1996**.
- [5] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [6] F. London, *Z. Physik* **1930**, *63*, 245–279.
- [7] I. G. Kaplan (Hrsg.) *Intermolecular Interactions. Physical Picture, Computational Methods, Model Potentials*, Wiley, Chichester, **2006**.
- [8] S. Grimme in *The Chemical Bond 2* (Hrsg.: G. Frenking, S. S. Shaik), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [9] S. Grimme, R. Huenerbein, S. Ehrlich, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1258–1261.
- [10] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, R. J. Full, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 12252–12256.
- [11] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [12] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [13] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [14] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [15] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301.
- [17] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1049–1070.
- [18] D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 111–132.
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 339–348.
- [20] J. A. Gaunt, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 328–342.
- [21] a) V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *62*, 795–805; b) V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *61*, 126–148.

- [22] D. R. Hartree, W. Hartree, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1935**, *150*, 9–33.
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322.
- [24] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2013**.
- [25] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [26] H. G. Kümmer, *Series on advances in quantum many-body theory, Vol. 6* (Hrsg.: R. F. Bishop), World Scientific, New Jersey, **2002**.
- [27] L. H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
- [28] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, 602–607.
- [29] A. Heßelmann, *Habilitationsschrift*, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, **2011**.
- [30] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2000**.
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [32] C. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, **2000**.
- [33] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [34] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [36] J. Řezáč, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2151–2155.
- [37] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [38] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [39] N. Ramos-Berdullas, I. Pérez-Juste, C. van Alsenoy, M. Mandado, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 575–587.
- [40] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474–1489.
- [41] F. Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2001**, *2*, 91–104.
- [42] a) F. Weinhold, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, 1. Aufl., Wiley, s.l., **2012**;
b) F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2363–2379; c) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [43] S. Fau, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **1998**.

- [44] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [45] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [46] E. Rezkallah, A. Ibrahim, A. Dahy, A. A. Hakiem, R. Mahfouz, *Z. Phys. Chem.* **2019**, *233*, 1503–1527.
- [47] G. Frenking, S. S. Shaik (Hrsg.) *The Chemical Bond 2* (Hrsg. Gernot Frenking and Sason Shaik), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [48] M. Rahm, K. O. Christe, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3714–3725.
- [49] M. Rahm, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3617–3628.
- [50] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [51] P. Luger, *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals. A Practical Guide*, 2. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2014**.
- [52] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [55] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [56] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [57] T. A. Keith, *AIMAll*, TK Gristmill Software, Overland Park KS USA, **2019**.
- [58] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259–1281.
- [59] E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 457–461.

- [60] S. Shaik, D. Danovich, J. M. Galbraith, B. Braïda, W. Wu, P. C. Hiberty, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 984–1001; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 996–1013.
- [61] L. Zhang, F. Ying, W. Wu, P. C. Hiberty, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2979–2989.
- [62] a) J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **1914**, *27*, 757–789; b) W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 879–882.
- [63] J. W. Servos, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 5–10.
- [64] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [65] a) W. Heitler, F. London, *Z. Physik* **1927**, *44*, 455–472; b) F. London, *Z. Physik* **1928**, *46*, 455–477.
- [66] a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367–1400; b) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225–3237.
- [67] a) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 481–489; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 255–257.
- [68] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1939**.
- [69] S. Shaik, P. Maitre, G. Sini, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7861–7866.
- [70] G. Sini, P. Maitre, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *J. Mol. Struct.* **1991**, *229*, 163–188.
- [71] D. M. P. Mingos (Hrsg.) *Structure and bonding*, *170*, Springer, Switzerland, **2016**.
- [72] H. Zhang, D. Danovich, W. Wu, B. Braïda, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 2410–2418.
- [73] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6358–6371.
- [74] R. Sanderson, *Polar Covalence*, Elsevier Science, Oxford, **1983**.
- [75] a) W. Kutzelnigg in *Theoretical Models of Chemical Bonding* (Hrsg.: Z. B. Maksic), Springer, New York, **1990**; b) K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326–376; c) M. J. Feinberg, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1495–1511; d) C. W. Wilson, W. A. Goddard, *Theor. Chem. Acc.* **1972**, *26*, 195–210; e) A. Rozendaal, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 57–91; f) K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 391–410.
- [76] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 443–449.
- [77] A. Shurki, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 822–834.
- [78] P. Su, L. Song, W. Wu, S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2988–2997.

- [79] a) S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley Sons Ltd, Chichester, **1989**; b) E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6882–6885.
- [80] M. Das, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5595–5607.
- [81] C. Unkelbach, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [82] a) T. W. Greenlee, US005110972A, **1991**; b) Y. Ikeda, W. Huang, A. Oku, *Green Chem.* **2003**, *5*, 508–511; c) M. R. Alexander, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 730–734; d) P. Döhlert, S. Enthaler, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42814; e) P. Döhlert, S. Enthaler, *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 345–352; f) O. Farooq, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 239–243; g) M. Okamoto, S. Suzuki, E. Suzuki, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *261*, 239–245.
- [83] A. Oku, W. Huang, Y. Ikeda, *Polymer* **2002**, *43*, 7289–7293.
- [84] a) B. P. Volker Stanjek, WO2003018658A1, **2001**; b) C. Briehn, V. Stanjek, R. Weidner, DE102004059378A1, **2004**.
- [85] R. E. Ludt, J. S. Griffiths, K. N. McGrath, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1668–1674.
- [86] M. R. Ebden, N. S. Simpkins, D. N. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697–8700.
- [87] G. E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6535–6536.
- [88] J. E. Douglass, H.-M. Shih, R. E. Fraas, D. E. Craig, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 1185–1188.
- [89] M. Zanger, G. Moyna, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1390–1392.
- [90] N. A. Phillips, J. O'Hanlon, T. N. Hooper, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7289–7293.
- [91] D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14264–14268; **2014**, *126*, 14489–14493; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14489–14493.
- [92] F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 363–371.
- [93] A. Hermann, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [94] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y.

- Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [95] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer, F. White, B. Grundkötter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann, S. Grabowsky, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1675–1692.
- [96] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [97] J. R. Rumble, D. R. Lide, T. J. Bruno (Hrsg.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. 99th Edition*, CRC Press, Boca Raton, **2018**.
- [98] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [99] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.
- [100] L. Zibula, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [101] R. F. Weitkamp, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 915–920.
- [102] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815–5824.
- [103] a) J. Passmore, J. M. Rautiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 6002–6010; b) F. Dankert, K. Reuter, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Inorganics* **2018**, *6*, 15; c) M. Fugel, J. Beckmann, D. Jayatilaka, G. V. Gibbs, S. Grabowsky, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6248–6261; d) R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 761–764; e) R. West, L. S. Wilson, D. L. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 5–9; f) C. G. Pitt, M. M. Bursey, D. A. Chatfield, *J. Chem. Soc.* **1976**, 434–438; g) B. D. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5581–5583; h) H. Bock, P. Mollère, G. Becker, G. Fritz, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 113–125; i) J. Pola, M. Jakoubková, V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1978**, *43*, 3373–3379; j) M. Cypriak, Y. Apeloig, *Organometallics* **1997**, *16*, 5938–5949; k) R. J. Gillespie, S. A. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3031–3039; l) S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384–4393; m) S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697–703; n) C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 49–70.

- [104] M. Fugel, M. F. Hesse, R. Pal, J. Beckmann, D. Jayatilaka, M. J. Turner, A. Karton, P. Bultinck, G. S. Chandler, S. Grabowsky, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15275–15286.
- [105] R. H. Baney, K. J. Lake, R. West, L. S. Whatley, *Chem. Ind.*, **1959**, 1129–1130.
- [106] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **1978**, *34*, 909–921.
- [107] R. F. Weitkamp, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5494–5499; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5536–5541.
- [108] C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71.
- [109] a) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr. Cryst. Mat.* **1992**, *199*, 91–98; b) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1991**, *124*, 1491–1496.
- [110] R. Tacke, A. Lopex-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1993**, *126*, 851–861.
- [111] R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner in *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: R. West, A. F. Hill), Academic Press, **1999**.
- [112] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
- [113] S. Miertuš, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245.
- [114] J. L. Pascual-ahuir, E. Silla, I. Tuñon, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127–1138.
- [115] a) A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 66–72; b) R. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 141–150; c) A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 683–685.
- [116] S. Portmann, *Molekel 4.32*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [117] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3170–3171.
- [118] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 603–608.
- [119] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 274–275.
- [120] S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3229–3232.
- [121] M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *10*, 2475–2478.
- [122] M. Bolte, *CCDC 1980912: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2020**.

- [123] a) U. Böhme, M. Gerwig, *CCDC 1874521: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, 2018; b) R. W. G. Wyckoff, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Krystallophysik, Kristallchemie* 1927, 91.
- [124] S. Cannizzaro, *Eur. J. Org. Chem.* 1853, 88, 129–130.
- [125] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, 2007.
- [126] M. R. Mason in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011.
- [127] H. Ahlbrecht, J. Harbach, T. Hauck, H.-O. Kalinowski, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1753–1762.
- [128] H. Ahlbrecht, J. Harbach, H.-O. Kalinowski, A. Lang, G. Maier, *Chem. Ber.* 1997, 130, 683–686.
- [129] G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1887–1894.
- [130] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Frenking, G. Boche, W. Koch, *Chem. Ber.* 1991, 124, 543–549.
- [131] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8952–8953.
- [132] S. Koller, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2015.
- [133] C. Reichardt, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2319–2358.
- [134] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1983, 721–743.
- [135] U. Kroesen, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2017.
- [136] a) W. A. van Otterlo, R. Pathak, C. B. de Koning, M. A. Fernandes, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 9561–9563; b) K. Kumar, D. Michalik, I. Garcia Castro, A. Tillack, A. Zapf, M. Arlt, T. Heinrich, H. Böttcher, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 746–757; c) J. A. Seijas, M. P. Vázquez-Tato, M. M. Martínez, *Synlett* 2001, 6, 875–877; d) A. García, D. Domínguez, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 5219–5221; e) K. M. Joly, R. M. Gleixner, S. M. Simpkins, D. M. Coe, L. R. Cox, *Tetrahedron* 2007, 63, 761–767; f) F. M. Younis, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* 2015, 34, 3577–3585; g) D. C. Miller, J. M. Ganley, A. J. Musacchio, T. C. Sherwood, W. R. Ewing, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 16590–16594; h) L. Davin, A. Hernán-Gómez, C. McLaughlin, A. R. Kennedy, R. McLellan, E. Hevia, *Dalton Trans.* 2019, 48, 8122–8130.
- [137] A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* 2008, 33, 3839–3851.

- [138] K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner, O. Schäfer, *Eur. J. Org. Chem.* **1929**, 473, 1–35.
- [139] a) D. H. Richards, N. F. Scilly, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1969**, 7, 99–101; b) R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim, B. Lee in *Advances in Polymer Science, Vol. 153* (Hrsg.: A. Abe, A.-C. Albertsson, H.-J. Cantow, K. Dušek, S. Edwards, H. Höcker, J.-F. Joanny, H.-H. Kausch, T. Kobayashi, K.-S. Lee et al.), Springer, Berlin, Heidelberg, **2000**.
- [140] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320–3334.
- [141] R. K. Haynes, S. C. Vonwiller, M. R. Luderer in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**.
- [142] B. Qu, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9355–9360.
- [143] A. Münch, L. Knauer, H. Ott, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, C. Strohmam, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 15897–15906.
- [144] M. Hülsman, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 46–50.
- [145] K. B. Starowieyski, J. Lewinski, R. Wozniak, J. Lipkowski, A. Chrost, *Organometallics* **2003**, 22, 2458–2463.
- [146] A. Seymen, A. Münch, S. A. Orr, R. Herbst-Irmer, R. E. Mulvey, C. Strohmam, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 2872–2877.
- [147] C. Strohmam, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11719–11725.
- [148] T. D. Goddard, C. C. Huang, E. C. Meng, E. F. Pettersen, G. S. Couch, J. H. Morris, T. E. Ferrin, *Protein Sci.* **2018**, 27, 14–25.
- [149] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, E. C. Meng, G. S. Couch, T. I. Croll, J. H. Morris, T. E. Ferrin, *Protein Sci.* **2021**, 30, 70–82.
- [150] C. Kamienski, *Dissertation*, University of Tennessee, Knoxville **1967**.
- [151] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 314–321.
- [152] H.-G. Stämmler, S. Blomeyer, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13816–13820; *Angew. Chem.* **2015**, 14021–14026.
- [153] M. F. Philippe Barbier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* **1899**, 110–111.
- [154] V. Grignard, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1900**, 1322–1324.
- [155] M. Zanda, *Synfacts* **2018**, 14, A153–A169.

- [156] a) G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard Reagents*, Marcel Dekker/CRC Press, New York, **1996**; b) Z. Rappoport, I. Marek, S. Patai, *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2008**; c) P. Vollhardt, N. Schore, *Organic Chemistry*, Macmillan Learning, New York, **2014**; d) M. Abarbri, F. Dehmel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7449–7453.
- [157] a) M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2316–2320; b) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a; c) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [158] T. P. Le, B. H. Smith, Y. Lee, J. H. Litofsky, M. P. Aplan, B. Kuei, C. Zhu, C. Wang, A. Hexemer, E. D. Gomez, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1967–1976.
- [159] R. M. Peltzer, O. Eisenstein, A. Nova, M. Cascella, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4226–4237.
- [160] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399.
- [161] A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 159–162; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165–169.
- [162] a) D. S. Ziegler, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6701–6704; *Angew. Chem.* **2018**, *57*, 6811–6815; b) D. S. Ziegler, B. Wei, P. Knochel, *Chem, Eur. J.* **2019**, *25*, 2695–2703; c) A. Desaintjean, T. Haupt, L. J. Bole, N. R. Judge, E. Hevia, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1513–1518; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1536–1541.
- [163] S. Zaragoza-Calero, J. Francos, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7258–7267.
- [164] W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, *62*, 920–924.
- [165] R. M. Peltzer, J. Gauss, O. Eisenstein, M. Cascella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2984–2994.
- [166] R. Neufeld, T. L. Teuteberg, R. Herbst-Irmer, R. A. Mata, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4796–4806.
- [167] R. Fischer, H. Görls, P. R. Meisinger, R. Suxdorf, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12830–12841.
- [168] a) J. Tammiku-Taul, P. Burk, A. Tuulmets, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 133–139; b) A. M. Henriques, A. G. H. Barbosa, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12259–12270; c) A. V. Tulub, V. V. Porsev in *NATO Science for Peace and Security Series A, Chemistry and Biology* (Hrsg.: N. Russo), Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**; d) M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron*

- 1967, 23, 4215–4227; e) S. Sakamoto, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1793–1795; f) P. Sobota, B. Duda, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 239–245.
- [169] C. Schnegelsberg, S. Bachmann, M. Kolter, T. Auth, M. John, D. Stalke, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7752–7762.
- [170] F. Blasberg, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2012**, 31, 1001–1005.
- [171] S. D. Robertson, M. Uzelac, R. E. Mulvey, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 8332–8405.
- [172] a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2010**, 29, 4203–4206; b) J. J. Sandoval, P. Palma, E. Álvarez, J. Cámpora, A. Rodríguez-Delgado, *Organometallics* **2016**, 35, 3197–3204.
- [173] B. Wei, L. Liu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9188–9192; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 9316–9320.
- [174] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 143–146.
- [175] A. Seymen, U. Opper, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22500–22504; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 22688–22693.
- [176] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A7, Foundations and advances* **2015**, 71, 3–8.
- [177] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A64* **2008**, 64, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C71* **2015**, 71, 3–8.
- [178] a) T. Kottke, D. Stalke, *J Appl Cryst* **1993**, 26, 615; b) D. Leusser, *Dissertation, Julius-Maximilian-Universität Würzburg, Würzburg*, **2002**.
- [179] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, 1–6.
- [180] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [181] E. Keller, *Schakal92. Graphical Representation of Molecular Models*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Deutschland, **1992**.
- [182] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [183] M. Cypryk, B. Gostyński, *J. Mol. Model.* **2016**, 22, 35.

8. Anhang

Die beigefügte DVD enthält sämtliche Daten zu den quantenchemischen Berechnungen, zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen, zu den GC-MS-Messungen sowie den NMR-Spektren.

