

**CHIRALE SONDEN UND ISOTOPENMARKIERUNG
ZUM VERSTÄNDNIS MOLEKULARER PROZESSE
AN SILICIUMZENTREN IN HINBLICK AUF
SILANOLBASIERTE MATERIALIEN**

Dissertation

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

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. FELIX LANGENOHL

Geb. 20.11.1993 in Lüdenscheid

Dortmund 2021

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 22.12.2021

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN
2. Gutachter: Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN
2. Prüfer: Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT

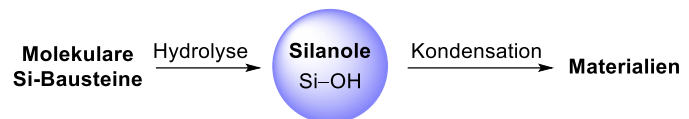
Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. HANNES MUTSCHLER

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 24.02.2022

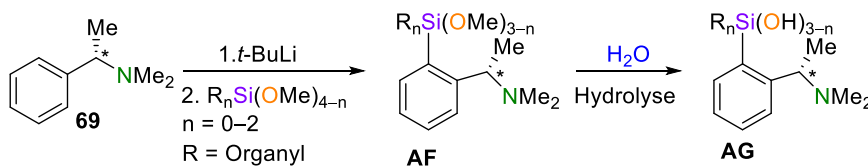
Kurzzusammenfassung

Kieselalgen sind in der Lage hochkomplexe dreidimensionale Siloxanstrukturen aufzubauen. Um auch künstlich ein solches Niveau der Syntheseleistung dieser Materialien zu erlangen, wird ein tiefgreifendes Verständnis der ablaufenden molekularen Prozesse benötigt. Silanole sind grundlegend beim Aufbau solcher Materialien beteiligt, da sie aus diversen Si-Bausteinen durch Hydrolysereaktionen gebildet und anschließend in Kondensationsreaktionen zu größeren

Siloxanstrukturen umgewandelt werden. Daher sind insbesondere Untersuchungen dieser Stoffklasse

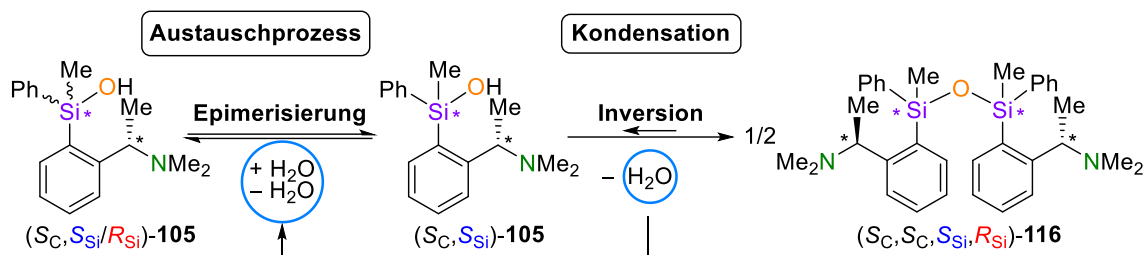


für eine exakte Steuerung der Kondensationsprozesse von großer Relevanz. Hierbei bietet es sich an insbesondere solche Vertreter zu analysieren, die ähnliche Charakteristika aufweisen, wie sie in den komplexen silanolbasierten Materialien von Organismen zu finden sind. In dieser Arbeit wurden daher in Anlehnung an Beobachtungen in der Natur chirale aminofunktionalisierte Methoxysilane und Silanole hergestellt, um mit diesen die oben genannten molekularen Prozesse zu untersuchen. Durch die Analyse diverser Festkörper-

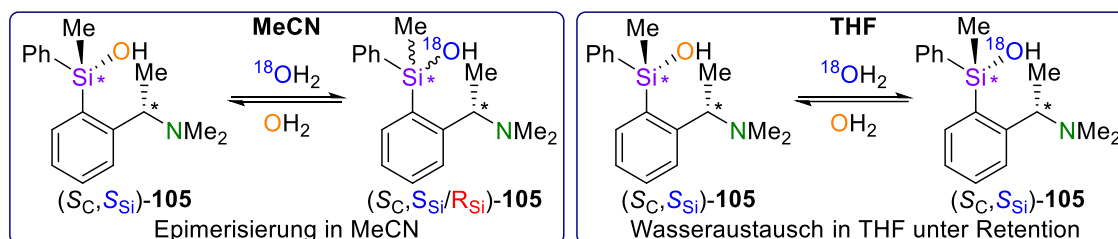


strukturen der dargestellten Verbindungen konnte der Einfluss des Amino-

substituenten auf die Aggregatbildung ergründet und wiederkehrende Struktur motive der ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Aggregate identifiziert werden. Für die zentralen Untersuchungen dieser Arbeit wurden Si-stereogene Verbindungen in hoher stereochemischer Reinheit dargestellt und als chirale Sonden verwendet, um mit diesen grundlegende Mechanismen zu dem Kondensationsverhalten und den Austauschprozessen dieser Silanole auf molekularem Level zu ergründen. In intensiven NMR-Untersuchungen zeigte sich eine lösungsmittelabhängige Stabilität des untersuchten chiralen Silanols, die mit Zunahme der Polarität der verwendeten Lösungsmittel abnimmt. Zusätzlich konnten mithilfe der beobachteten Konfigurationsänderungen an den Siliciumzentren auf Mechanismen der ablaufenden Prozesse zurückgeschlossen werden.



So konnte in diesem Projekt ein Kondensationsmechanismus unter Inversion der Konfiguration an einem der beiden Siliciumzentren der bei der Reaktion beteiligten Silanole identifiziert werden. Zudem konnten beobachtete Epimerisierungsprozesse des studierten Silanols auf Austauschreaktionen mit Wasser zurückgeführt werden. Durch eine Kombinatorik der chiralen Sonde in Form des Silanols mit Isotopenmarkierungsversuchen konnten tiefgreifende Analysen dieser ansonsten nicht sichtbaren Prozesse ermöglicht werden. Hier zeigte sich, dass der Austausch der Hydroxygruppen der Silanole abhängig vom Lösungsmittel einem unterschiedlichen Mechanismus folgt.

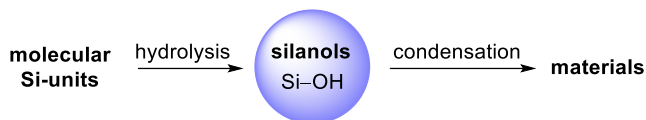


Hier zeigen die Austauschprozesse in MeCN eine Anreicherung mit dem markierten ^{18}O -Isotop unter Epimerisierung, während in THF dieselbe Reaktion primär unter Retention der Konfiguration verläuft. Weitere Untersuchungen ließen hier auf eine entscheidende dirigierende Funktion des Aminsubstituenten bei der stereochemischen Kontrolle dieser Prozesse schließen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit ähnliche Aminofunktionalitäten auch oberhalb des molekularen Levels zu verwenden, um eine Steuerung ablaufender Prozesse zu ermöglichen.

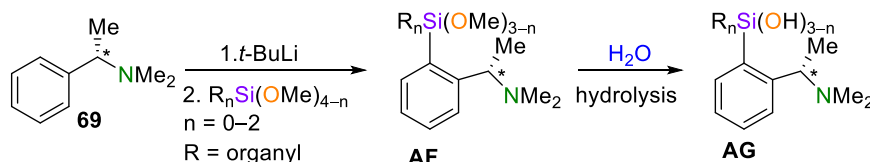
Neben diesen Untersuchungen konnten zudem weitere Projekte realisiert werden. So konnten chirale Lithium- und Zinksiloxide aus den Silanolen dargestellt werden, bei denen erste Transformationsreaktionen von Si-stereogenen Silanolen einen sauberen stereochemischen Verlauf in den durchgeführten Metallierungsreaktionen zeigten. Neben der Anfertigung diverser hochwertiger Einkristallröntgenstrukturanalysen zwecks experimenteller Elektronendichtebestimmungen für eine tiefere Analyse der komplexen Natur der Si–O-Bindung konnten auch erste Versuche zur Oberflächenmodifikation mit einem synthetisierten, chiralen, aminofunktionalisierten Methoxysilan realisiert werden.

Abstract

Diatoms are capable of building highly complex three-dimensional siloxane structures. In order to achieve such a precise level of synthesis performance of these materials artificially, a profound understanding of the molecular processes involved is required. Silanols are fundamental in the construction of such materials. Therefore, investigations of these compounds are of great relevance for an exact control of the condensation processes. It is particularly useful to

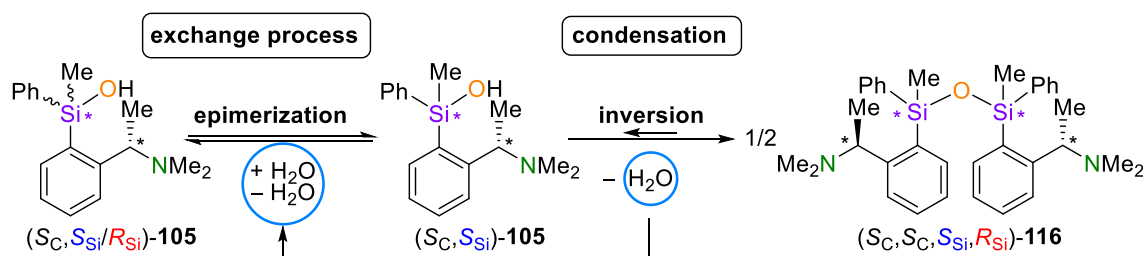


analyze representatives of this substance class that exhibit characteristics similar to those found in the complex silanol-based materials derived from organisms. Based on these considerations, chiral amino-functionalized methoxysilanes and silanols were synthesized in order to investigate the above-mentioned molecular processes. By analyzing various



solid-state structures of the prepared compounds, the influence of the amino

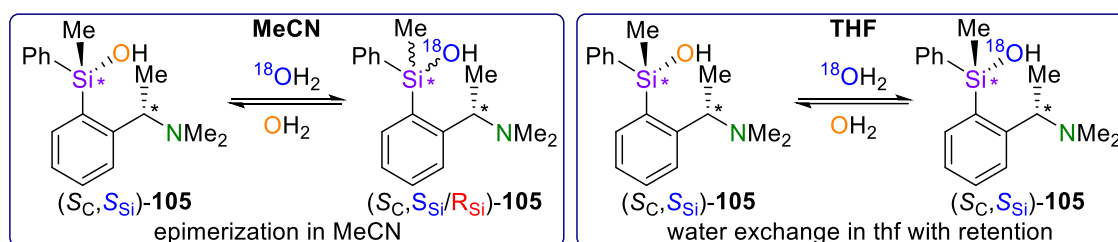
substituent on the aggregate formation could be investigated and recurring structural motifs of the formed hydrogen bond aggregates could be identified. For the central investigations of this work, Si-stereogenic compounds were synthesized in high stereochemical purity and used as chiral probes to investigate fundamental mechanisms of the condensation behavior and exchange processes of these silanols at the molecular level. Intensive NMR studies revealed a solvent-dependent stability of the investigated chiral silanol, which decreases with increasing polarity of the solvents used. Additionally, the observed configuration changes at the silicon centers allowed the reconstruction of the mechanisms of the processes taking place.



Thus, in this project, a condensation mechanism resulting in inversion of the configuration at one of the two silicon centers of the silanols involved was identified. In addition, observed epimerization processes of the studied silanol could be attributed to exchange reactions with water. By combining the chiral silanol probe with isotope labeling experiments, in-depth

analyses of these otherwise invisible processes were possible. Here it was shown, that the exchange of the hydroxyl groups of the silanol follows a different mechanism depending on the solvent.

In this case, the exchange processes in MeCN resulted in an enrichment with the labeled ^{18}O -isotope with epimerization, whereas in THF the same reaction proceeds primarily with retention of the configuration. Further studies here suggested a crucial directing function of the amino substituent in the stereochemical control of these processes. This raises the possibility of using similar amino functionalities beyond the molecular level to enable the control of occurring processes.



In addition to these studies, further projects were realized. Chiral lithium and zinc siloxides were prepared using silanols, for which the initial transformation reactions of stereogenic silanols showed a clean stereochemical course during the siloxide formation. Besides the preparation of various high-quality single crystal X-ray structure analyses for experimental electron density determinations in order to investigate the complex nature of the Si-O bond, first surface modification experiments with a synthesized, chiral, amino-functionalized methoxysilane could be performed.

"The only difference between screwing around and science is writing it down"

ADAM SAVAGE

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von PROF. DR. CARSTEN STROHMANN in der Zeit von September 2018 bis Dezember 2021 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Zu Beginn möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben und ohne die es diese Arbeit nicht geben würde:

PROF. DR. CARSTEN STROHMANN danke ich für die Möglichkeit in der Arbeitsgruppe auf diesem spannenden Forschungsfeld zu promovieren und gleichzeitig eine große Freiheit bei der Ausübung dieser Arbeit genießen zu dürfen. Danke auch für die schönen Erlebnisse, die du mir und dem Rest der Arbeitsgruppe über all die Jahre immer wieder ermöglicht hast – seien es die zahlreichen Konferenzen oder privaten Unternehmungen. Abseits vom Fachlichen möchte ich mich ebenfalls für die schönen Gespräche bedanken und noch ein ganz großes DANKE für das Verständnis und die Unterstützung insbesondere in schwierigen Zeiten.

PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Sie haben den Beginn meines Weges an der Universität geebnet und es freut mich, dass Sie auch beim Abschluss meiner Promotion dabei sind.

JONAS RÖSLER möchte ich für die die Ausarbeitung der Messmethoden, die Durchführung der langwierigen und aufwändigen MS-Versuchsreihen, sowie für das gelegentliche Versorgen mit Mate und Eis ganz besonders danken. Du hast maßgeblich an vielen, der aus meiner Sicht interessantesten Ergebnisse dieser Arbeit, beigetragen und ich hoffe, dass du das auch so siehst.

Der Arbeitsgruppe MATHUR und insbesondere ANNA VERMA-SCHMIDT möchte ich für die Durchführung der Beschichtungsversuche im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes zur Darstellung chiraler Oberflächen danken.

Meinen Masterstudenten CEMILE SIRIK und JAN-LUKAS KIRCHHOFF möchte ich für die Unterstützung im Labor bei diversen Experimenten danken.

Der Universität und den zahlreichen Mitarbeitern danke ich für die großzügige Geräteausstattung und der ganzen unsichtbaren Arbeit im Hintergrund, ohne die die ganze Forschung nicht möglich wäre. Besonders möchte ich hier nochmal den analytischen Abteilungen danken: Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung unter Leitung von PROF. DR. HILLER für das Messen meiner zahlreichen Proben, MARKUS HÜFFNER für die Messungen der Elementaranalysen sowie den Mitarbeitern vom CMS unter Leitung von DR. SEBASTIAN ZÜHLKE für die kooperative Zusammenarbeit.

Ein großer Dank gebührt den Mitgliedern des Arbeitskreises:

DR. EVA REBECCA BARTH für das Einführen in das spannende und manchmal auch sehr frustrierende Feld der Siliciumchemie. Du hast mich unter die Fittiche genommen und mir einen schönen und willkommenen Start in der Arbeitsgruppe ermöglicht.

ANNA KRUPP und JOHANNES KLEINHEIDER für das zeitaufwändige und bisweilen wahrscheinlich anstrengende Korrekturlesen dieser Arbeit. Danke, dass ihr euch von den fehlenden Kommata, dafür aber umso häufigeren „So“, nicht habt abschrecken lassen.

Den Kristallographen LUKAS BRIEGER, REBECCA SCHEEL, JAN-LUKAS KIRCHHOFF, DR. LENA KNAUER, Dr. FELIX OTTE und ANNA KRUPP für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen, sowie für die Hilfe bei dem Bearbeiten und Auswerten der teilweise sehr undankbaren kristallographischen Daten.

Meinen Büro- und Laborkollegen *Peter* MORITZ ACHTERNBOSCH und *Peter* RANA SEYMEN danke ich für die lustigen und tiefsinnigen Gespräche während der Arbeitszeit. Insbesondere die „80er-Partys“ im Labor haben mir sehr viel Freude bereitet. Danke auch an die ehemalige Bürobesetzung Dr. LUKAS ZIBULA und Dr. ANDREAS HERRMANN, mit denen die Zeit nicht minder unterhaltsam war. Vielleicht erbarmt sich ja ein Nachfolger endlich mal das Regal aufzuräumen.

JESSICA WEGGE für die ganze Organisation innerhalb der Gruppe, ohne die wir im Chaos versinken würden. Danke auch für die Unterstützung bei der Instandhaltung der GC. Wir sind manchmal zusammen verzweifelt, aber am Ende des Tages hat sie doch immer wieder funktioniert. In diesem Zuge auch ein Danke an TOBIAS SCHRIMPF für die Übernahme dieser Aufgabe zum Ende meiner Promotionszeit.

TIMO SCHÖNIG für die Übernahme und Ausführung diverser bürokratischer Aufgaben und den leckeren Kaffee.

ANDREAS VOß für den 24/7 IT-Support der Arbeitsgruppe und für die Ausarbeitung des sehr zeitaufwändigen Hygienekonzeptes mit JESSICA. Ich danke dir auch ganz besonders, indem ich dir erlaube das verbotene F-Wort deines Lieblingsvereins zu verwenden.

YASIN KUZU für das Sortieren und Pflegen der Chemikalienliste, wodurch man auch die Sachen in den Laborschränken findet die man gerade sucht.

JONATHAN WATTENBERG für die Leitung des Kiosks und der regelmäßigen Nachfüllung des begehrten Schokoladenvorrats für die stressigen Arbeitstage.

Ein ganz, ganz, großes Dankeschön gebührt natürlich auch allen anderen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises. Es war mir eine große Freude mit euch die Jahre zusammenarbeiten und herumalbern zu dürfen (alle tanzen den Ether-Dance!). Ich werde die schöne Zeit mit euch vermissen und hoffe, dass wir auch in Zukunft für gemütliche Forschungsgespräche mit Teilnehmergetränken zusammenkommen werden.

Ich möchte zudem natürlich auch all meinen Freunden und Verwandten ganz herzlich für die stetige Unterstützung und schönen Momente in den letzten Jahren danken.

KRISTINA MRUG dir möchte ich nochmal besonders für die zahlreichen und lustigen gemeinsamen Augenblicke danken, in denen man den Alltagsorgen schnell entfliehen konnte. Danke für deine stetige und unermüdliche Unterstützung in jeder Lebenslage – mit dir fällt es leicht ein *Dranbleiber* zu sein und mit dir kann ich auch in besonders stressigen Situationen viel Freude zu erleben. Denk daran: Das „E“ steht für Spaß.

Zuletzt möchte ich noch Worte des Dankes an meine Familie richten. Neben meinen Geschwistern TILL, MAREN und HANNAH möchte ich insbesondere meinen Eltern ANTJE und MICHAEL LANGENOHL aus tiefsten Herzen danken. Ihr habt mich auf meinem Weg immer unterstützt und einen großen Teil dazu beigetragen, dass ich der geworden bin, der ich jetzt bin. Ich bin stolz und dankbar euch meine Eltern nennen zu dürfen.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theorie (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional)
BPR	Berry-Pseudo-Rotation
br	breites Signal
Bsp.	Beispiel
Bz	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
CIPE	<i>complex inducted proximity effect</i>
C_{ipso}	Kohlenstoff in <i>ipso</i> -Position
C_{ortho}	Kohlenstoff in <i>ortho</i> -Position
C_{para}	Kohlenstoff in <i>para</i> -Position
C_{meta}	Kohlenstoff in <i>meta</i> -Position
CMS	<i>Center for Mass Spectroscopy</i>
Cy	Cyclohexan
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
D_1, D_2, \dots	Diastereomere
D_{maj}	Hauptmengendiastereomer
D_{min}	Mindermengendiastereomer
$D_{Si-Meso}$	Diastereomer mit (R_{Si}, S_{Si}) bzw. (S_{Si}, R_{Si}) -Konfiguration
$D_{Si-Like1}$	Diastereomer mit (S_{Si}, S_{Si}) oder (R_{Si}, R_{Si}) -Konfiguration
$D_{Si-Like2}$	Diastereomer mit (S_{Si}, S_{Si}) oder (R_{Si}, R_{Si}) -Konfiguration

<i>d.r.</i>	<i>diastereomeric ratio</i> (Diastereomerenverhältnis)
E	Energie
E ⁺	Elektrophil
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
<i>e.r.</i>	<i>enantiomeric ratio</i> (Enantiomerenverhältnis)
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
<i>et al.</i>	lat. <i>et alia</i> „und andere“ (Personen)
eq.	Äquivalente
frakt.	fraktioniert
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde(n)
H _{ar}	H-Atome an Phenylsubstituenten
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HR-MS	<i>high resolution mass spectroscopy</i>
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
HSQC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	<i>International Union of pure and applied chemistry</i>
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
kat.	Katalytisch
<i>Like-paar</i>	Enantiomerenpaar mit <i>R</i> _C , <i>R</i> _{Si} oder <i>S</i> _C , <i>S</i> _{Si} Konfiguration

Lit.	Literatur
LC/HR-MS	<i>liquid chromatography</i>
m	Multipllett
M ⁺	Molekülion
mg	Milligramm
mL	Mililiter
mmol	Millimol
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
m/z	Masse pro Ladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
Np	1-Naphthyl
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl
Nu	Nucleophil
OMen	(-)-Mentholat
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
POSS	Oligosilsesquioxane
q	Quartett
quar	quartär
ppm	parts per million
r	Radius
R, R ¹ , R ² etc.	Organylrest (falls nicht anders definiert)
<i>rac</i>	racemisch
ROP	Ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
SCF	<i>self-consistent field</i> (selbstkonsistentes Feld)

SMP	(2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylcyclohexylendiamin
TOF	<i>Time-of-flight</i>
TS	<i>Transition State</i> (Übergangszustand)
<i>Unlike-paar</i>	Enantiomerenpaar mit R_C, S_{Si} oder S_C, R_{Si} Konfiguration
v.a.	vor allem
verd.	verdünnt
vgl.	vergleiche
X	Abgangsgruppe oder Halogenatom abhängig von der genannten Definition
z.B.	zum Beispiel
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten, mit Ausnahme Ångström (Å) und °C, wurden nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummen-formelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Übergangszustände wurden mit TS und Intermediate mit Int bezeichnet. Die Bezeichnung von Strukturen aus aufgestellten Mechanismushypothesen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen und wurden wenn möglich an der Nummerierung der Edukte und Produkte angepasst. Übersichtshalber wurden die Verbindungen, die durch Adduktbildung zustande kommen, mit der Nummer der Ursprungskomponente versehen und mit einem Punkt die Summenformel oder Nummer des am Addukt beteiligten Moleküls an die Bezeichnung angehängt. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet.

Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration (*R,S*) nach den CIP-Regeln wurden den Verbindungen in Klammern vorangestellt sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist. Abhängig von der Atomsorte des stereogenen Zentrums wurden die Deskriptoren mit entsprechenden Kürzeln (*R_C,S_C*) für stereogene Kohlenstoffzentren und mit (*R_{Si},S_{Si}*) für stereogene Siliciumzentren gekennzeichnet. Diastereomerenpaare mit analogen Konfigurationen der Stereozentren werden als *Like*-paar (*R,R* und *S,S*) und bei unterschiedlichen Konfigurationen als *Unlike*-paar (*R,S* und *S,R*) bezeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	5
2.1	Silanole.....	5
2.1.1	Eigenschaften.....	5
2.1.2	Synthese von Silanolen	14
2.1.3	Siloxane.....	20
2.1.4	Anwendungen von Silanolen und ihrer Kondensationsprodukte	22
2.2	Siloxide.....	29
2.2.1	Eigenschaften.....	30
2.2.2	Struktur motive	31
2.2.3	Synthese von Siloxiden	33
2.2.4	Anwendung von Siloxiden mit Fokus auf der Katalyse.....	35
2.3	Chirale Siliciumverbindungen	36
2.3.1	Berry-Pseudo-Rotation und pentavalente Intermediate.....	38
2.3.2	Isolation und stereospezifische Synthesen von chiralen Siliciumverbindungen 41	
2.3.3	Anwendung von chiralen Siliciumverbindungen	49
3	Motivation und Zielsetzung	52
4	Ergebnisse und Diskussion.....	56
4.1	Synthese und Festkörperstrukturen von Aminoorganylsilanen.....	56
4.1.1	Synthese der Methoxysilan-Vorstufen	59
4.1.2	Synthese von Silanolen und deren Festkörperstrukturen.....	73

4.1.3	Kapitelzusammenfassung	114
4.1.4	Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen	116
4.2	Mechanistische Untersuchungen mit chiralen Silanolen	124
4.2.1	NMR-Untersuchungen zur Epimerisierung und Kondensationsprozessen	125
4.2.2	MS-Untersuchungen	154
4.3	Synthese und Festkörperuntersuchungen von Siloxiden	176
4.3.1	Synthese von Alkalimetall- und Erdalkalimetallsiloxiden.....	176
4.3.2	Synthese von Zinksiloxiden	181
4.3.3	Kapitelzusammenfassung und Ausblick	189
4.3.4	Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen	190
4.4	Analyse der elektronischen Situation der Si–O-Bindung.....	193
4.4.1	Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen	201
4.5	Synthese und Untersuchung pentavalenter Chlorsilanen	203
4.5.1	Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen	208
4.6	Modifikation von Oberflächen mit chiralen Silanen	209
4.6.1	Beschichtungsversuche	211
4.6.2	Analytik der Beschichtungen	214
5	Zusammenfassung.....	221
5.1	Synthese und Festkörperstrukturanalysen chiraler Aminoorganylmethoxysilane und -silanole	222
5.2	Mechanistische Untersuchungen mit chiralen Sonden	225
5.3	Darstellung und Festkörperanalyse von Siloxiden	230
5.4	Si–O-Bindungsanalyse.....	231

5.5	Pentavalente Chlorsilane	232
5.6	Oberflächenmodifikation	232
6	Summary	234
6.1	Syntheses and solid-state structural analyses of chiral aminoorganylmethoxysilanes and silanols.....	235
6.2	Mechanistic studies with chiral probes	238
6.3	Preparation and solid-state analysis of siloxides	243
6.4	Si–O bond analysis	244
6.5	Pentavalent chlorosilanes	245
6.6	Surface modification	245
7	Experimentalteil	247
7.1	Arbeits- und Messtechnik.....	247
7.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	247
7.1.2	Analytische Methoden und Messtechnik	248
7.1.3	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	252
7.2	Quantenchemische Rechnungen.....	253
7.2.1	Geometrieoptimierte Strukturen zur Berechnung der theoretischen RAMAN-Spektren	253
7.3	Synthesen	255
7.3.1	Synthese von Aminen.....	255
7.3.2	Synthese von Trimethoxysilanen	258
7.3.3	Synthese von Dimethoxysilanen	261
7.3.4	Synthese von Monomethoxysilanen	283
7.3.5	Synthese von Silandiolen	298

7.3.6	Synthese von Monosilanolen.....	311
7.3.7	Synthese von Siloxanen.....	327
7.3.8	Synthese von Chlorsilanen.....	331
7.3.9	Synthese von Siloxiden	333
7.3.10	Synthese und Kristallisation von Hydrochloriden	337
7.3.11	Weitere Verbindungen.....	339
7.4	Durchführung der NMR-Versuche:	341
7.5	Methodenübersicht zu den MS-Versuchen mit Silanol 105.....	342
7.6	Experimentelle Daten zu den Oberflächenbeschichtungsversuchen	344
7.6.1	<i>Spin-coating</i> -Versuche mit Trimethoxysilan 70.....	344
8	Literaturverzeichnis	345
9	Anhang.....	354

1 Einleitung

Die Natur hat mit ihrer stetigen Evolution diesem Planeten eine immens diverse Arten- und Pflanzenvielfalt beschert. Nach Hochrechnungen von Forschern auf Grundlage von Stammbaumanalysen existierten 2011 ungefähr 8.7 Millionen verschiedene Arten der Flora und Fauna auf diesem Planeten.^[1] Jeder dieser Organismen, Pflanzen und Lebewesen besteht aus verschiedenen Materialien und Strukturen oder konstruiert diese um das eigene Überleben zu ermöglichen und zu sichern. Diese Strukturen erfüllen die verschiedensten Aufgaben und sind in nahezu allen Größenordnungen vertreten. Von größeren Bauwerken wie riesige Mammutbäume, Ameisen- und Termitenhügel, über Skelette aus Knochen oder Chitin bis hin zu Zellwänden und Zellmembranen sind unzählige solcher natürlichen Materialien und Bauwerke bekannt. Für alle benötigten Zwecke hat die Natur nach Millionen Jahren der Evolution viele hocheffiziente Wege gefunden, aus den zur Verfügung stehenden Ressourcen, die Materialien und Strukturen zu erschaffen, die perfekt auf ihre Aufgaben und Umgebungen zugeschnitten sind.

Der Mensch entwickelt in der Technik ebenfalls ohne Unterlass neue Materialien für die unterschiedlichsten Zwecke und Aufgaben. Hierbei kann die Menschheit allerdings häufig noch lange nicht ähnlich komplexe Systeme wie die Natur erschaffen. Gleichwohl dienen die optimierten Prozesse und Materialien dem Menschen häufig als Vorbild, um von der Natur zu lernen. Durch dieses Biomimikry sind zahlreiche technische Anwendungen ermöglicht worden.^[2]

In diesem Zusammenhang betrachten Forscher der Materialwissenschaften die von den marinen Diatomeen (Kieselalgen) und Radiolarien (Strahlentiere) konstruierten Strukturen mit großem Interesse. Diese bilden aus den in großen Mengen zur Verfügung stehenden Silicaten von Gesteinen und Mineralien über den Prozess der Biomineralisation äußerst komplexe und filigrane Silica-Strukturen und Skelette in einer Größenordnung von nm- μ m aus.^[3]

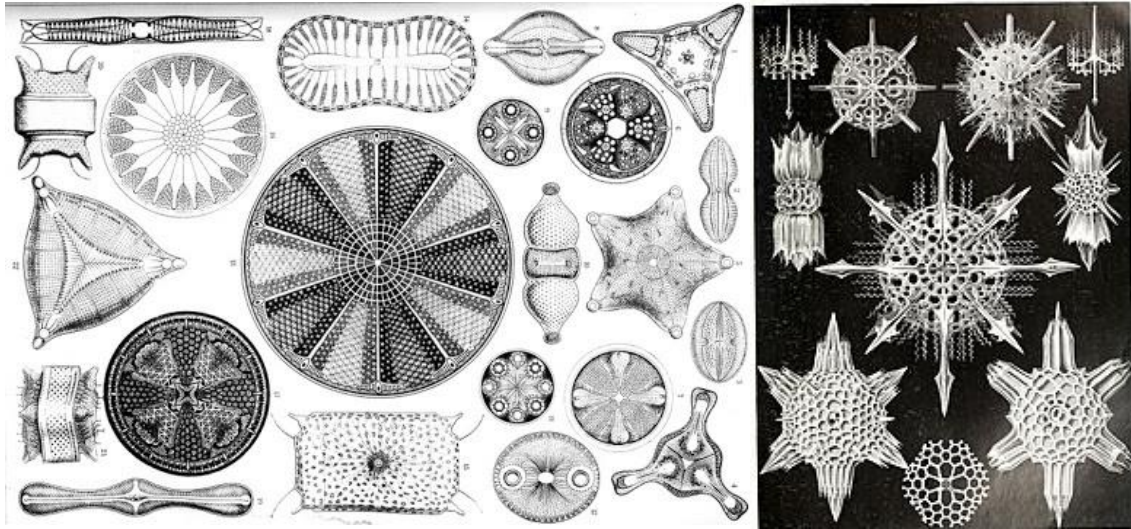


Abbildung 1.1: Verschiedene Strukturen von Diatomeen (links) und von Radiolarien (rechts) aus E. HÄCKELS *Kunstformen der Natur*.^[4]

Dieser Prozess der Biomineralisation ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Als Ausgangsstoff und Baustein für die aus amorphem Silicat (SiO_2) bestehenden Frusteln (Zellhülle) nutzen die Diatomeen *ortho*-Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$, um dieses zu den Silicatskeletten zu kondensieren. Hierbei handelt es sich um ein Silanol, das durch die Verwitterung und Hydrolyse von verschiedenen anderen Gesteinen und Mineralien mit Wasser gebildet wird, wobei die durchschnittliche Konzentration von $\text{Si}(\text{OH})_4$ im Meer auf $70 \mu\text{M}$ geschätzt wird. Allerdings finden sich selbst bei geringen Kieselsäurekonzentrationen von nur bis zu $2 \mu\text{M}$ in Gewässern eine große Menge an Kieselalgen, die 70% des Bestandes an Cyctoplankton im Wasser einnehmen.^[5]

Die Kondensationsmöglichkeiten von Silanolen zum Aufbau von SiO_2 basierenden Materialien ist für die Technik kein neuer Prozess. So werden beispielsweise Silicone industriell und im Alltag vielfältig eingesetzt und hergestellt und sind essentiell für viele verschiedene Bereiche des täglichen Lebens. Seit der Entdeckung von Silicon Im Jahre 1904 von FREDERIC STANLEY KIPPING und des Erkennens seines Potentials in den 1940er ist die Produktion dieser Polysiloxane und der für die Synthese notwendigen Silane stetig gestiegen.^[6] Dabei werden immer neue Polysiloxan-Materialien und -Beschichtungen aus den unterschiedlichsten Ausgangssilanen hergestellt, die erweiterte Eigenschaften aufweisen, um immer komplexere Aufgaben erfüllen zu können. Prognosen zufolge wird dieser Trend auch in den nächsten Jahren nicht abreißen.^[7]

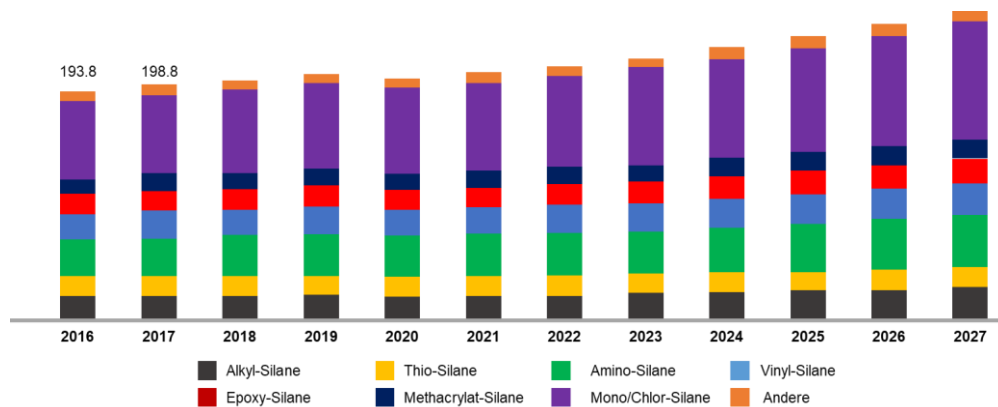


Abbildung 1.2: Entwicklung und Prognose zur US-Silan-Marktgröße von 2016-2027 (Angaben in Millionen US-Dollar).^[7]

Laut der Prognose sollte insbesondere ein Wachstum bei den Aminosilanen zu beobachten sein. Diese aminofunktionalisierten Silane weisen spezielle Eigenschaften auf, wodurch sie beispielsweise die Füllstoffverteilung, Haftung und den Korrosionswiderstand von Lacken verbessern.^[8] Das Zusammenspiel von Silanen und Aminen ist ebenfalls bei der zuvor beschriebenen Biomineralisation wiederzufinden. So weisen beispielsweise die Silica-Endoskelette von Diatomeen langkettige Polyamine auf, die zur Biomineralisation nötig sind und selbst mit dem Silica zu komplexen Verbundmaterialien verwoben sind. Dabei sind die Struktur und der Aufbau der einzelnen Amine für jede Spezies individuell (Kettenlänge, Alkylierungsgrad der Amine).^[5]

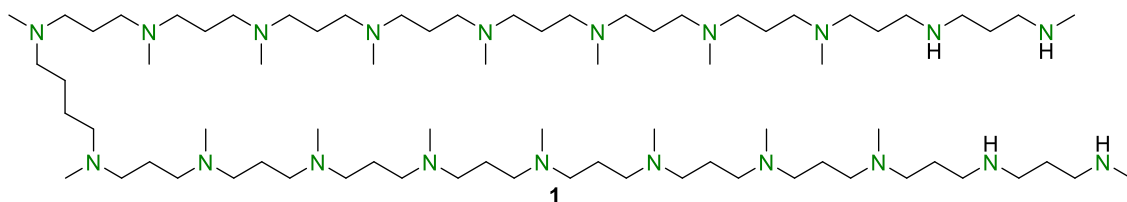
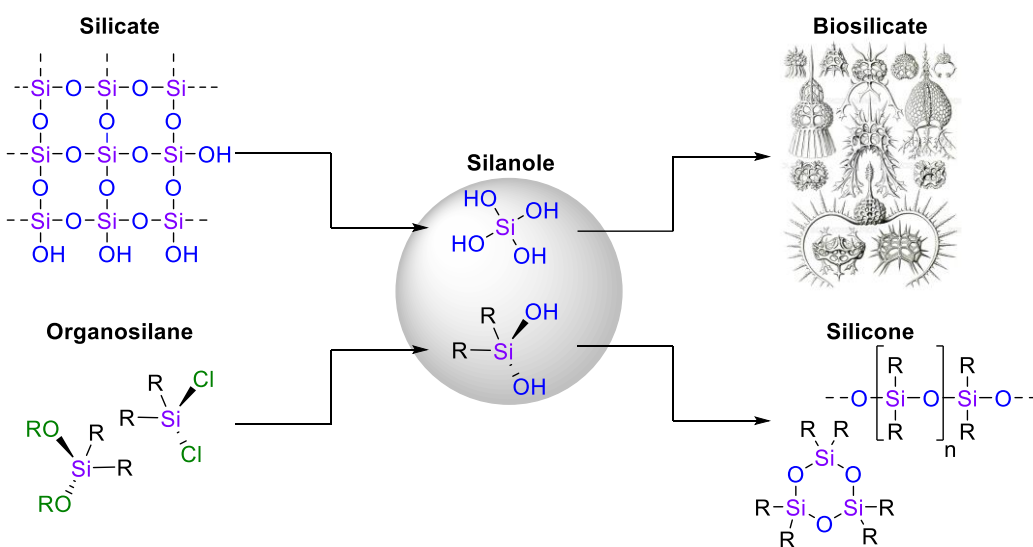


Abbildung 1.3: Ein langkettiges Polyamin, gefunden in der Diatomeen Spezies *C. Wailesii*.^[5]

Die genaue Funktion der Amine konnte im Detail bisher noch nicht identifiziert werden, allerdings zeigten Untersuchungen, dass diese einen Einfluss auf die Kondensationsgeschwindigkeit von Silanolen haben. Eindeutig zeigt sich hier jedoch, dass Amine die Eigenschaften von Silanen und den Aufbau von komplexen Oberflächen und Strukturen mit beeinflussen und verbessern können.^[9] Die Modifikation von Silanen mit zusätzlichen Aminofunktionen zum Aufbau von neuen Materialien und Polysiloxanstrukturen ist daher naheliegend. Neue Erkenntnisse könnten den Zugang zu neuen technischen Polysiloxanen mit sensiblen mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

Ein wichtiges Fundament, um solche Materialien gezielt herzustellen und Reaktionen und Eigenschaften richtig planen zu können, ist ein genaues Verständnis der ablaufenden Reaktionsprozesse, insbesondere wenn zusätzliche Funktionalitäten wie Amine diese beeinflussen und verändern können. Bei der Bildung von polymeren silicatbasierten Materialien, wie den technischen Siliconen oder den natürlichen nanostrukturierten Biosilicaten aus monomeren Bausteinen, nehmen die Silanole eine zentrale Rolle ein. Diese werden in diesen Prozessen häufig intermediär aus Präkursoren in Hydrolysereaktionen gebildet und in Kondensationsreaktionen zu den entsprechenden polymeren Siloxanmaterialien transformiert.



Schema 1.1: Silanole als Intermediate bei der Transformation von Ausgangssilica oder Organosilanen zu verschiedenen Siloxanstrukturen in Natur und Technik.^[4]

Das Verständnis dieser Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Silanolen ist daher fundamental für die gesamte SiO₂-basierte Materialchemie. Da Silanole selbst oft nur intermediär stabil sind, ist die gezielte Synthese und Isolation dieser Verbindungen problematisch. Die folgende Dissertation soll im Rahmen der Grundlagenforschung insbesondere die Synthese neuer chiraler Aminoorganylsilanole ermöglichen, sowie die Folgechemie in Kondensationsreaktionen untersuchen, um neue mechanistische Einblicke in diese Prozesse zu gewinnen. Ebenfalls sollen die Strukturen dieser Verbindungen in Festkörper und Lösung näher untersucht und mögliche Umsetzungen mit Metallverbindungen zu Siloxiden erprobt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Silanole

Silanole sind die Silicium-Analoga der klassischen kohlenstoffbasierten Alkohole (Carbinole) und sind charakterisiert durch eine oder mehrere Si–OH-Funktionalitäten. Sie sind ubiquitär in der Natur vorhanden und finden sich als Kieselsäuren in Gewässern oder an den Oberflächen der Silicatstrukturen vieler Mineralien und Gesteine. Insbesondere Tonmaterialien weisen durch ihre große Oberfläche viele aktive Hydroxyfunktionen auf.

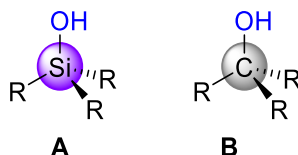


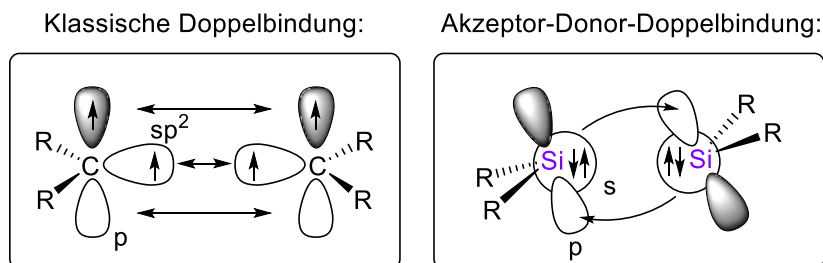
Abbildung 2.1: Einfache und allgemeine Silanol- und Carbinolstruktur mit beliebigen Resten R.

Silanole werden terminologisch je nach Anzahl der Hydroxygruppen am Siliciumzentrum als einfache Silanole, Silandiole, Silantriole oder im Fall der vierfach substituierten Hydroxy-Verbindung als Orthokieselsäure bezeichnet. Sobald das Silanol einen oder mehrere organische Reste trägt, wird dieses als Organosilanol bezeichnet. Bei dem ersten literaturbekanntesten Organosilanol handelt es sich um Et_3SiOH , welches von A. LANDENBURG 1871 synthetisiert und charakterisiert wurde.^[10]

2.1.1 Eigenschaften

Trotz der auf den ersten Blick erscheinenden Analogie zwischen Silicium und Kohlenstoff weisen Silanole und Carbinole in vielen Bereichen signifikante Unterschiede in ihren Eigenschaften auf, wodurch die Silanole erheblich von den Carbinolen zu differenzieren sind. Substanzieller Hintergrund dieser Unterschiede ist die wesentlich geringere Elektronegativität von Silicium im Vergleich zum Kohlenstoff (Kohlenstoff 2.5 und Silicium 1.7 nach Pauling).^[11] Ein weiterer Aspekt ist der Hybridisierungsdefekt vom Silicium, nachdem die Energie Maxima und Symmetrien der 3s- und 3p-Orbitale nicht kompatibel sind und nach der *Valence Bond*-Theorie nicht miteinander kombiniert werden können.^[12] Daraus resultiert, dass Silicium keine klassischen σ - und π -Doppelbindung aufbauen kann, wie sie bei Kohlenstoffverbindungen häufig zu finden sind. Stattdessen bilden Siliciumverbindungen nicht klassische σ -Donor-Akzeptor-

Doppelbindungen aus, die meist wesentlich instabiler und synthetisch anspruchsvoller darzustellen sind als entsprechende Kohlenstoffverbindungen mit Mehrfachbindungen.^[13]



Schema 2.1: Schematische Darstellung von Doppelbindungen auf Kohlenstoff- und Siliciumbasis aus je zwei Triplet-Carbenfragmenten (links) bzw. zwei Singulett-Silylenfragmenten (rechts).

Diese Aspekte sind fundamental, um die Reaktivität und Eigenschaften der Silanole zu verstehen.

2.1.1.1 Acidität und Basizität

Silanole weisen eine höhere Acidität als äquivalente Carbinole auf.^[12] Aufgrund der höheren EN-Differenz von Silicium und Sauerstoff wäre eigentlich eine niedrigere Acidität bei höherer Basizität zu vermuten, allerdings weist die Si–O-Bindung einige besondere Eigenschaften auf die diese Diskrepanz erklären. Diese Besonderheiten werden im weiteren Verlauf des Kapitels im Zusammenhang mit der Basizität näher erläutert.

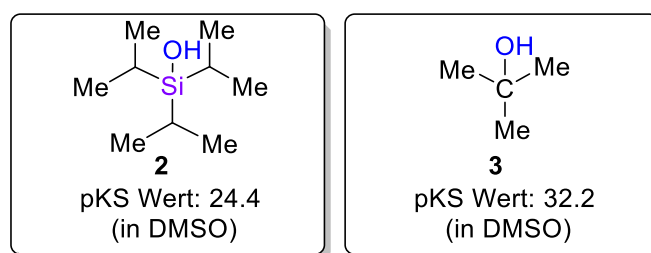


Abbildung 2.2: pKS-Werte von einem Silanol und einem Carbinol in dem nicht protischen Lösungsmittel DMSO.^[14]

Die Acidität von Silanolen kann mit verschiedenen Techniken wie der klassische Säure-Base-Titration, NMR- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen bestimmt werden. Insbesondere letztere wurden primär in vielen Studien angewandt um relative Aciditäten unterschiedlicher Silanole zu bestimmen.^[15,16] Als Hintergrund der Bestimmung mittels Infrarotspektroskopie dient die Differenz der Wellenzahl der O–H-Valenzschwingung von

einem freiem Silanol in Lösung und der Wellenzahl dieser Valenzschwingung durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke mit einem geeigneten Protonenakzeptor.

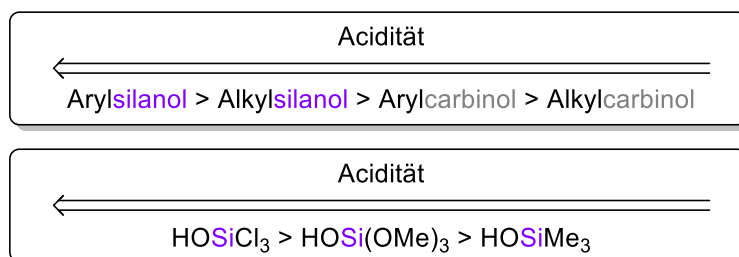


Schema 2.2: Ausbildung einer Wasserstoffbrücke eines Silanols mit einem Protonenakzeptor.

BADGER und BAUER konnten in ihrer Arbeit zeigen, dass die Änderung der Frequenz $\Delta\nu$ der freien Hydroxygruppe und Integration der Hydroxygruppe in eine Wasserstoffbrücke proportional zur Enthalpie ΔH zur Bildung der Wasserstoffbrücke ist und diese mit der Acidität und Basizität von Donor und Akzeptor korreliert.^[17] Obwohl dieser Zusammenhang nicht für alle Systeme universell gilt,^[18] konnten die Untersuchungen von NILLIUS und KRIEGSMANN zeigen, dass bei Betrachtung von definierten Systemen mit analogen Verbindungen und Testsystemen der Einfluss von anderen Faktoren eine untergeordnete Rolle spielen und keine signifikanten Auswirkungen auf das Resultat der Messungen haben.^[19]

Die O–H-Valenzschwingung der Silanole liegen meist in einem Bereich von 3700–3300 cm^{-1} und bei der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke shiftet diese Frequenz zu niedrigeren Wellenzahlen. Beispielsweise konnte für Ph_3SiOH ein Shift von 333 cm^{-1} mit THF als Protonenakzeptor beobachtet werden, während er für das analoge Carbinol Ph_3COH bei nur etwa 213 cm^{-1} liegt.^[20] WEST *et al.* beobachteten bei ihren Untersuchungen noch höhere Shifts der Valenzschwingung bei denen $\Delta\nu$ für viele Silanole etwa doppelt so groß sind als die ihrer äquivalenten Carbinolen.^[16]

Durch eine Reihe infrarotspektroskopische Aciditätsuntersuchungen haben sich folgende Aciditätstrends für Silanole und Carbinole, abhängig von den Substituenten, herausgestellt:



Schema 2.3: Relative Aciditäten von Silanolen und Carbinolen, abhängig von den Substituenten.^[16]

Hier zeigt sich zum einen die höhere Acidität von Silanolen gegenüber Carbinolen, zum anderem der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die Acidität. So steigt die Acidität mit steigender Elektronegativität der Substituenten am Silicium. Eine theoretische Studie konnte diesen Trend auch für die Gasphase reproduzieren. So konnte gezeigt werden, dass das Silanol HOSiH_3 eine höhere Acidität aufweist als das Carbinol HOCH_3 .^[15]

Entgegen dem Trend in der Acidität unterscheidet sich die Basizität der Silanole nur marginal von denen der Carbinole, obwohl die größere Differenz der Elektronegativitäten der Si–O-Bindung auf eine höhere Basizität vermuten lässt. Dies hängt mit den außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften der Si–O-Bindung zusammen. In der Literatur finden sich zur Begründung dieser im Wesentlichen zwei Erklärungsansätze die sich entweder auf die kovalenten oder ionischen Eigenschaften der Bindung fokussieren. So erklären WEST und REINHOLD in ihrer Arbeit die geringere Basizität der Si–O-Bindung durch eine Hyperkonjugation von Elektronendichte der freien Elektronen am Sauerstoff in die σ^* -Orbitale der Si–R-Bindungen.^[12]

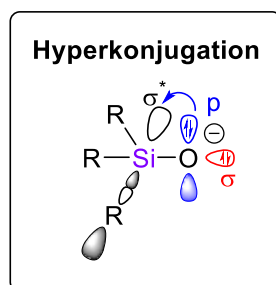


Abbildung 2.3: Hyperkonjugation am Silicium zur Erklärung der besonderen elektronischen Situation der Si–O-Bindung.

Andere Ansätze stützen sich auf einen primär ionischen Charakter der Si–O-Bindung. Nach diesen erklärt die Ionizität den großen Bindungswinkel der Bindung bewirkt, dass die freien Elektronenpaare am Sauerstoff delocalisierter sind, als bei den Kohlenstoff-Analoga, wodurch der Siloxyligand schlechtere Donor-Eigenschaften als der Alkoxyilgand aufweist.^[21,22] Dieses Phänomen spiegelt sich bei Betrachtung von Silylethern wieder, die generell häufig schwächere Donoren und Liganden im Vergleich zu herkömmlichen Ethern darstellen, obwohl auch hier die größere EN-Differenz beim Silylether und die damit suggerierte höhere negative Ladung am Sauerstoff zuerst das Gegenteil vermuten lässt. BECKMANN *et al.* haben dieses Phänomen theoretisch und experimentell untersucht und konnten die Basizität durch gezielte Beeinflussung des Si–O–Si-Winkels erhöhen. Zwingt man die Si–O–Si-Bindung mithilfe von Ringstrukturen in

eine gewinkelte Struktur mit einem kleineren Winkel, wird auch das Elektronenpaar am Sauerstoff wieder lokalisiert und die Basizität und Donorstärke erhöht sich.^[22]

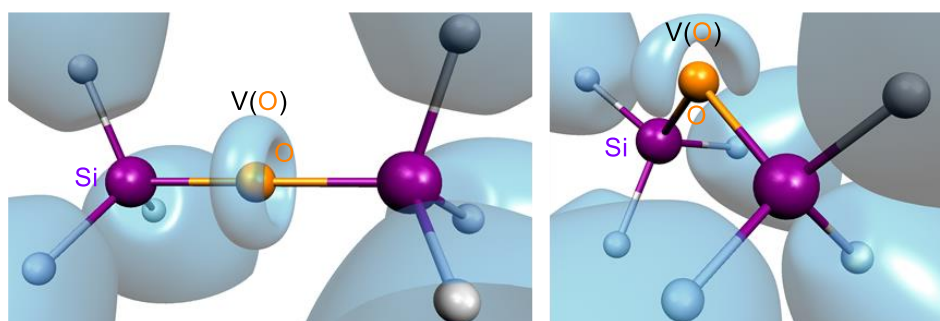


Abbildung 2.4: ELF-Iso-Oberfläche ($V=0.89$) für eine theoretische Modellberechnung der Elektronendichte am zentralen Sauerstoffatom $V(O)$ von $H_3SiOSiH_3$ in linearen und theoretischer gewinkelten Struktur {Gaussian16 [B3LYP/6-31+G(d)], DGrid 5.1}.^[22]

In der Abbildung ist dies exemplarisch für eine Modellrechnung eines einfachen Siloxan gezeigt. Bei der linearen Si–O–Si-Bindung ist eine ringförmige Verteilung der Elektronen um das Sauerstoff [$V(O)$] zu beobachten, während eine Verringerung des Winkels in dem rechten Beispiel in einer lokalisierten Elektronenverteilung resultiert. Neben diesen theoretischen Berechnungen konnte dies experimentell ebenfalls durch die Synthese einer Siloxanverbindung gezeigt werden, in der die Si–O–Si-Einheit in ein Ringsystem integriert wurde. Hier verbesserte sich die Ligandenstärke des zentralen Sauerstoffatoms signifikant bei einem kleineren Winkel der Si–O–Si-Einheit, der aus der Ringspannung resultierte. Nach vielen kontroversen Veröffentlichungen zur Erklärung der elektronischen Effekte am Silicium haben GRABROWSKY *et al.* eine neue Theorie ausgearbeitet, bei dem sich die Ansätze der Kovalenz und Ionizität der Si–O-Bindung nicht widersprechen und beide zur Beschreibung der Bindung verknüpft werden. Die Autoren räumen der Kovalenz und Ionizität der Bindung einen gleichwertigen Stellenwert ein.^[23] Allerdings konnten auch diese Arbeiten noch kein finales und vollständiges Bild der elektronischen Situation der Si–O-Bindung zeichnen, weshalb diese Thematik immer noch Gegenstand aktueller Forschung ist.

2.1.1.2 Wasserstoffbrücken

Die relativ hohe Acidität der Silanole kombiniert mit der parallel ausgeprägten Basizität resultiert in einem starken amphiphilen Charakter von Silanolen, wodurch diese Verbindungen starke Wasserstoffbrücken mit sich selbst und anderen Verbindungen ausbilden können. Diese nicht kovalenten Bindungen sind bei Silanolen besonders stark, weshalb diese Eigenschaft sie für viele Anwendungen interessant macht.^[15] Allgemein

lassen sich Wasserbrücken in der Form $D-H\cdots A$ beschreiben. Dabei besteht die Wasserstoffbrücke, neben dem zentralen Wasserstoffatom noch aus einem direkt gebundenen Donor (D) und einem Wasserstoffbrückenakzeptor (A), mit dem eine Wechselwirkung stattfindet.

Durch die Fähigkeit intra- und intermolekular Wasserstoffbrücken mit sich selbst und geeigneten Lösungsmitteln auszubilden, ordnen sich Silanole zu diversen Aggregaten an, die durch die nicht kovalenten Wechselwirkungen geformt werden. Insbesondere im Festkörper kann dieses Phänomen beobachtet und mithilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Gerade im Festkörper sind die Wasserstoffbrücken häufig strukturgebend für den Aufbau der Kristalle. Dabei potenzieren sich die Möglichkeiten der formbaren Aggregate mit der Anzahl an Hydroxygruppen der Silanole. Für Silanole mit nur einer Hydroxygruppe lassen sich primär folgende sechs Struktur motive wiederfinden:

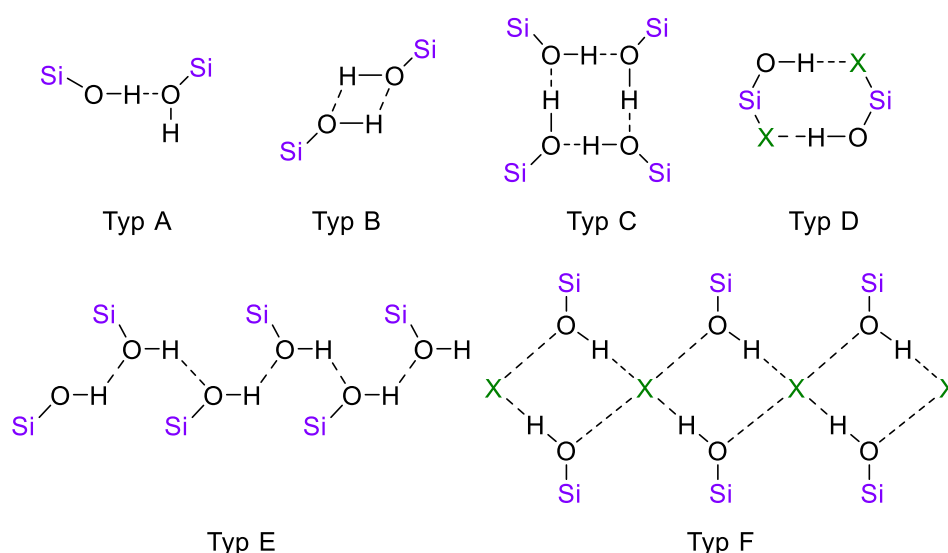


Abbildung 2.5: Häufige Struktur motive von Monosilanolen die durch Wasserstoffbrücken aufgebaut werden.^[15]

Bei Strukturen mit vielen sterisch anspruchsvollen Substituenten kann die Ausbildung von Wasserstoffbrücken untereinander unterdrückt werden. Hier können Sonderformen von nicht kovalenten Wechselwirkungen beobachtet werden, wie die Wechselwirkung eines Silanols mit den π -Elektronen von Arylsubstituenten.^[24] Die Bildung von Aggregaten durch Wasserstoffbrückenbindung erschwert die Vorhersage von genauen Reaktionsmechanismen, da die gebildeten Strukturen und in Reaktionen auftretende Vorkoordinationen Einfluss auf die gesamte Reaktion nehmen können.

Neben den Aggregatformen kann auch die Stärke von Wasserstoffbrücken variieren. Generell wurden für Wasserstoffbrücken Stärken im Bereich von nur etwa 1–2 kJ/mol bei schwachen Wechselwirkungen beobachtet,^[25] während HF_2^- eine der stärksten bekannten Wasserstoffbrücken ausbildet. Je nach Bestimmungsverfahren der Energie werden hierfür verschiedene Werte angegeben, wobei von diesen der niedrigste Wert 155 kJ/mol beträgt.^[26] Tendenziell liegt die Stärke der meisten Wasserstoffbrücken bei etwa 10–40 kJ/mol.^[27]

Die Stärke der Wasserstoffbrücken kann durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestimmt werden. Dies wird wie zuvor bereits genutzt um aus der Wasserstoffbrückenbindungsstärke die relative Acidität ableiten zu können. Dafür wird die Änderung der Schwingungsfrequenz der „freien Molekülen“ bei Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Aggregaten in Lösung untersucht.^[16]

Neben den IR-spektroskopischen Untersuchungen eignet sich auch die NMR-Spektroskopie um die Stärke der Wasserstoffbrücken zu bestimmen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ändert die elektronische Umgebung aller beteiligten Atomkerne, wodurch sich auch die chemische Verschiebung für diese Atomkerne verändert. Für den H-Kern resultiert eine Ausbildung einer Wasserstoffbrücke mit einem elektronegativeren Akzeptor immer in einer Tieffeldverschiebung des Signals zu höheren Frequenzen. Hier sind noch nicht alle Effekte vollkommen verstanden, allerdings ist dies primär auf eine geringere Elektrondichte und damit eine Entschirmung des H-Atoms zurückzuführen.^[28] Bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit π -Elektronen von Aromaten überwiegen beispielsweise andere Effekte die Entschirmung, wodurch Hochfeld- statt einer Tieffeldverschiebung zu beobachten sind. Generell korreliert die Verschiebung des Signals mit der Stärke der Wasserstoffbrücke. Die Änderung der chemischen Verschiebung können für ^1H -Kern bis zu 15–20 ppm betragen. Für den Wasserstoffbrücken-Donor kann dieser Effekt ebenfalls beobachtet werden, wodurch es auch hier zu einer Entschirmung des Atomkerns kommt und somit eine Verschiebung des NMR-Signals zu höheren Frequenzen stattfindet. Im Gegensatz dazu nimmt die Elektrondichte um den Kern des Wasserstoffbrücken-Akzeptors zu, wodurch sich Verschiebungen des Signals zu niedrigeren Frequenzen ins Hochfeld ergeben.^[28] Neben der Änderung der chemischen Verschiebung können auch noch andere Phänomene und Auswirkungen von Wasserstoffbrücken mit der NMR-Spektroskopie untersucht werden. Der stetige Austausch von Protonen mit denen von protischen Lösungsmitteln wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken signifikant verlangsamt. Vor einem Austausch muss zunächst die Wasserstoffbrücke aufgebrochen werden, bevor der Austausch in einem

zweiten Schritt stattfinden kann.^[28] Dieses Phänomen kann im Zusammenspiel mit dem Isotopeneffekt untersucht werden. Die primären und sekundären Isotopeneffekte von Deuterium zum normalen Wasserstoff beeinflussen ebenfalls die chemische Verschiebung. Durch die Austauschprozesse tauschen ^1H und ^2H in der Lösung aus. Es wurde hier der sogenannte *Isotope Fraction Factor* (ϕ) definiert, der den Besetzungsgrad einer austauschenden Wasserstoffposition eines gelösten Stoffes (*solute*) im Vergleich zu dem Anteil an $^2\text{H}/^1\text{H}$ des Lösungsmittels (*solution*) angibt.^[28]

$$\phi \equiv \frac{\left(\frac{D-^2H}{D-^1H}\right)_{\text{solute}}}{\left(\frac{^2H}{^1H}\right)_{\text{solution}}} \quad (1)$$

Für $\phi > 1$ ist der Besetzungsgrad an Deuterium größer und für $\phi < 1$ ist der Besetzungsgrad beim gelösten Stoff geringer als im umgebenden Lösungsmittel. Es zeigte sich hier eine Korrelation: Je geringer der Wert für ϕ ist, desto stärker ist die Wasserstoffbrücke, in der das untersuchte Wasserstoffatom integriert ist.^[28]

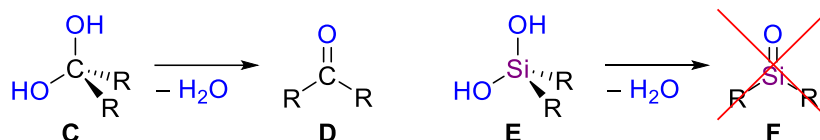
Neben diesen indirekten NMR-Effekten konnte auch ein direkter Effekt bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken identifiziert werden. So tritt bei diesen analog, wie bei kovalenten Bindungen eine indirekte skalare Kopplung der Kerne auf, da über die Wasserstoffbrücken die Elektronenwolken der beteiligten Atome in direkter Verbindung stehen und sich somit andere Kopplungskonstanten und -muster ergeben. Diese können einen direkteren Aufschluss über die Struktur und Form von gebildeten Aggregaten geben.^[28]

Neben dem ^1H -NMR können analog auch die Akzeptor- und Donoratome untersucht werden. So zeigen beispielsweise für die häufigen Akzeptor- und Donoratome N und O, dass die NMR-aktiven Kerne ^{15}N und ^{17}O sehr empfindlich auf Änderung der Umgebung reagieren und damit zur Untersuchung von H-Brücken geeignet sind. Allerdings ist die relative Empfindlichkeit für ^{15}N und die Häufigkeit für ^{17}O sehr gering, wodurch höhere Messzeiten bzw. aufwändigere Isotopenmarkierungen nötig sind um aussagekräftige Spektren zu erhalten.^[29]

2.1.1.3 Kondensationsverhalten

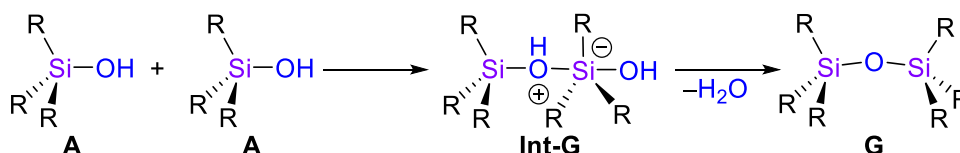
Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen Carbinolen und Silanolen liegt in ihrem Kondensationsverhalten. Herkömmliche Alkohole mit zwei Hydroxyfunktionen reagieren unter einer intramolekularen Kondensation zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen. Diese als Erlenmeyer-Regel bekannte Reaktivität lässt sich auf die Stabilität

der neu gebildeten π -Bindung der C–O-Doppelbindung zurückführen.^[30] Für Silanole ist diese Regel hingegen nicht von Relevanz, da sie gegenüber dieser Form der intramolekularen Kondensationen inert sind. Begründet liegt das auf dem Hybridisierungsdefekt von Silicium, durch den die Bildung von π -Bindungen im Gegensatz zum Kohlenstoff keine vergleichbare Stabilität und Energiegewinn bringen.^[13]



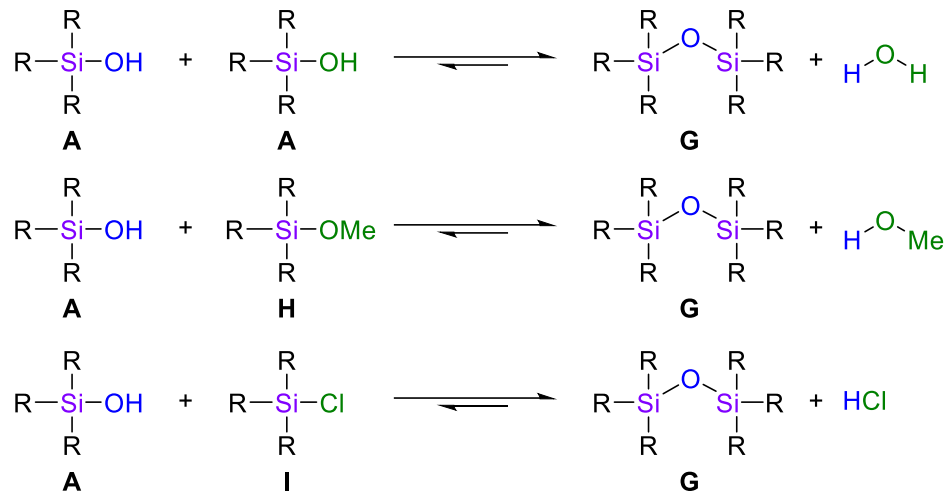
Schema 2.4: Intramolekulare Kondensation von Carbinolen und Silanolen.

Konträr der Stabilität dieser Form der Kondensationsreaktionen sind Silanole labil gegenüber intermolekularen Kondensationsreaktionen untereinander, bei denen es zur Bildung der thermodynamisch stark begünstigten Siloxane kommt.^[15,31]



Schema 2.5: Intermolekulare Kondensation von zwei Silanolen zu einem Siloxan.

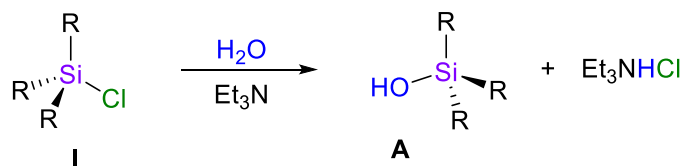
Carbinole hingegen unterliegen keiner spontanen Etherbildung, obwohl das thermodynamische Gleichgewicht einer solchen Reaktion ebenfalls auf Seiten der Produkte liegt. Allerdings kann beim Kohlenstoff der benötigte pentavalente Übergangszustand für diese Reaktion nicht stabilisiert werden, wodurch diese Reaktion kinetisch gehemmt ist.^[32] Silicium kann durch den größeren Atomradius und die geringere Elektronegativität fünf Substituenten am Atomkern unterbringen und die negative Ladung stabilisieren, wodurch es zu einer starken Absenkung der Energie des Übergangszustandes kommt.^[32] Teilweise ist diese Verringerung so stark, dass diese pentavalenten Spezies als Intermediate isoliert werden können.^[33] Je nach Silanol entstehen somit bei der intermolekularen Kondensation die unterschiedlichsten Siloxanvariationen, auf die in Kapitel 2.1.3 genauer eingegangen wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation ist im neutralen pH-Bereich am langsamsten und die Reaktion lässt sich sauer oder basisch katalysieren.^[34] Diese Kondensationsreaktionen zu Siloxanen lassen sich nicht nur für Silanole untereinander, sondern auch für Silanole mit anderen Silanspezies beobachten.



Schema 2.6: Kondensationsreaktionen von Silanolen mit anderen Silanen.

2.1.2 Synthese von Silanolen

Die Synthese und Isolation von Silanolen ist durch die nötige Prävention von Kondensationsreaktionen dieser metastabilen Verbindungen nicht trivial. Synthetisch lassen sich Silanole primär durch drei unterschiedliche Synthesemethoden darstellen. Die Hydrolyse aus Halogensilanen, die Hydrolyse von Alkoxysilanen und die Oxidation von Hydridosilanen. Bei der Synthese aus Halogensilanen werden primär Chlorsilane verwendet. Exemplarisch ist eine solche Reaktion in Schema 2.7 dargestellt, bei der Chlorsilane mit Wasser zu den entsprechenden Silanolen umgesetzt werden.^[15]

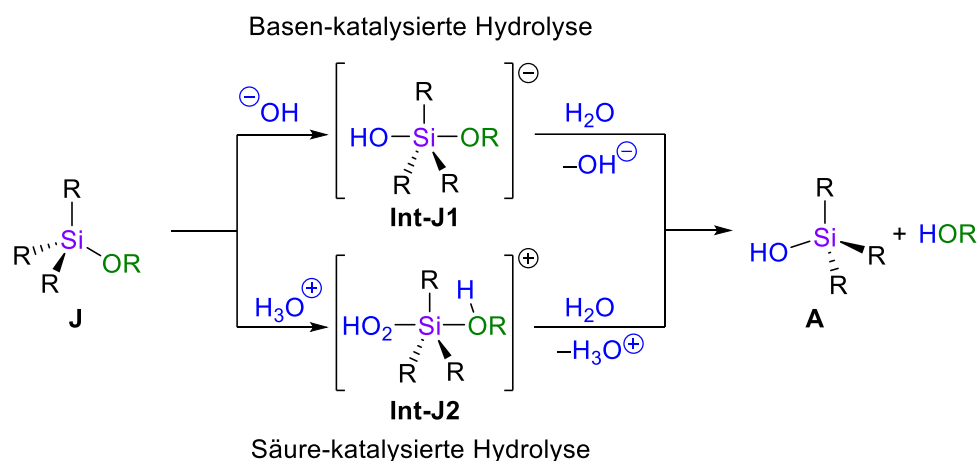


Schema 2.7: Hydrolyse von Chlorsilanen zu Silanolen.

Die bei der Reaktion als Koppelprodukt gebildete Salzsäure wird häufig mithilfe einer geeigneten Base wie z.B. Triethylamin oder einem anderen Amin neutralisiert. Bei den Reaktionsbedingungen können sowohl die Hydroxyquelle, sowie die eingesetzte Hilfsbase variiert werden. Reaktionen mit Chlorsilanen zeichnen sich durch eine sehr hohe Reaktivität und meist kurze Reaktionszeiten aus, weshalb Reaktionen auch bei niedrigeren Temperaturen ablaufen können. Durch die hohe Reaktivität der Silane erhöht sich jedoch die Chance auf unerwünschte Nebenreaktionen, wodurch die

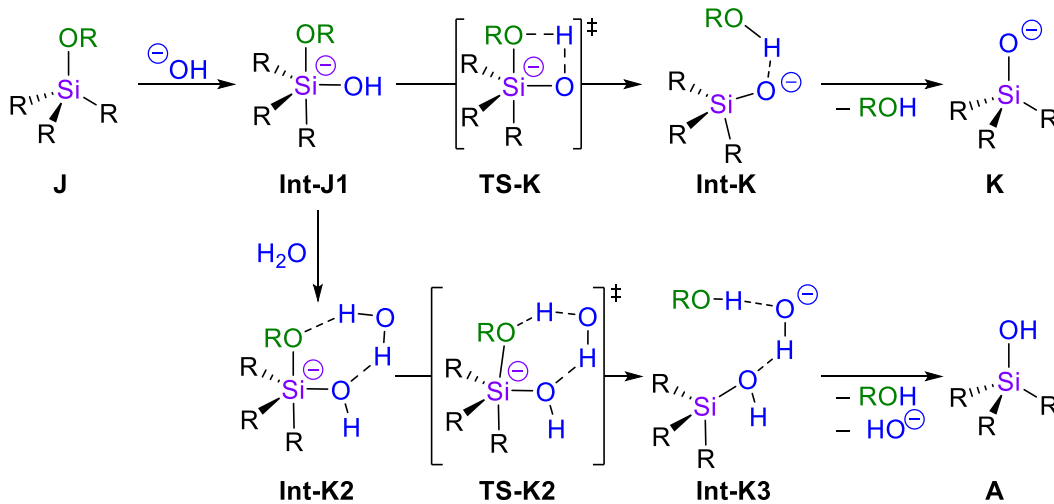
Selektivität bei der Synthese gerade bei multifunktionalen Systemen eine Herausforderung darstellt. Da Chlorsilane aus der Müller-Rochow-Synthese die Ausgangsverbindungen für die Siliciumchemie darstellen, sind diese häufig besonders preisgünstig und die Synthese von Silanolen aus diesen halogenierten Verbindungen somit insbesondere bei der Synthese größerer Mengen wirtschaftlich gegenüber den anderen Varianten zu bevorzugen.^[15]

Die Hydrolyse von Alkoxysilanen, meist Methoxy- oder Ethoxysilanen, verläuft analog zu den Substitutionen an den Halogensilanen, mit dem Unterschied, dass hier einfache Alkohole als Koppelprodukte anfallen. Diese sind in vielen Fällen häufig unproblematisch abzutrennen, was zusammen mit der höheren Stabilität und damit einfacheren Handhabung der Edukte viele Syntheseprozesse vereinfacht. Die Reaktionen von Alkoxysilanen müssen jedoch meist Säure- oder Basen-katalysiert werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit in neutralem Medium äußerst langsam verläuft.^[34]



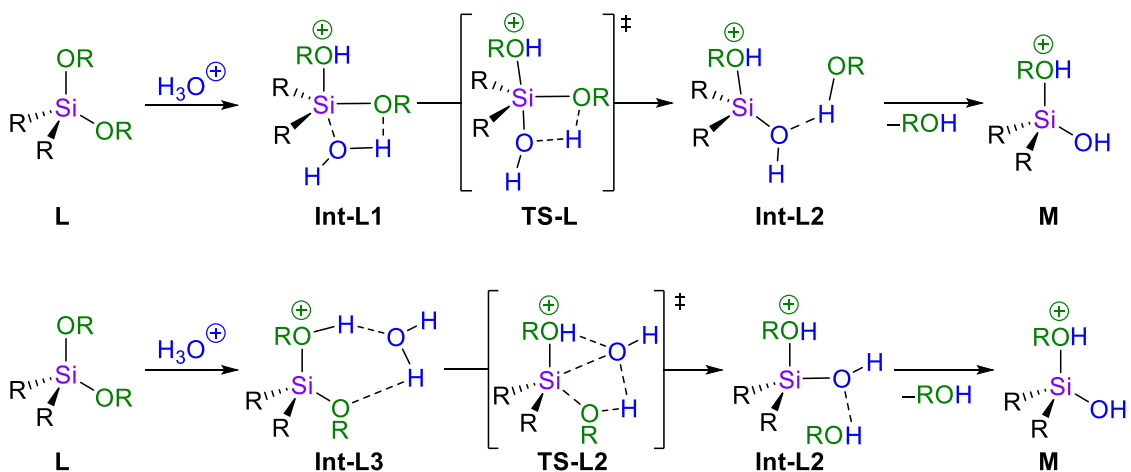
Schema 2.8: Hydrolyse von Alkoxysilanen im sauren oder basischen Milieu.

Das gezeigte Schema suggeriert einen relativ simplen Reaktionsverlauf für diese pH-abhängigen Reaktionen, was eine fatale Fehleinschätzung wäre. Eine genauere Betrachtung der Basen-katalysierten Hydrolyse verdeutlicht diesen Standpunkt:



Schema 2.9: Basen-katalysierte Hydrolyse von Alkoxysilanen mit und ohne Beteiligung von Wasser nach CHEN *et al.*^[35,36]

In Schema 2.9 sind für die Basen-katalysierte Hydrolyse von Alkoxysilanen zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen gezeigt, abhängig davon ob ein zusätzliches Wassermolekül mit an der Reaktion beteiligt ist. Zusätzlich dazu ermöglichen die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenaggregaten auch bei der isolierten Betrachtung von identischen Reaktionspartnern unterschiedliche Reaktionsmechanismen, wie es für die Säure-katalysierte Hydrolyse von Alkoxysilanen gezeigt ist.^[36]



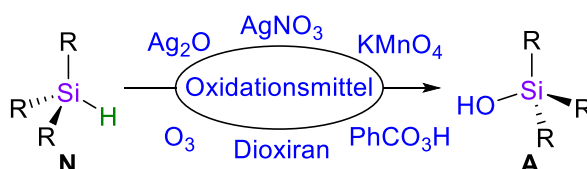
Schema 2.10: Säure-katalysierte Hydrolyse von Alkoxysilanen über unterschiedliche Wasserstoffbrücken-Aggregate nach CHEN *et al.*^[35,36]

Die genaue Bestimmung der Kinetik dieser Reaktionen ist zusätzlich, durch ablaufende Folge- und Rückreaktionen von Alkoxysilanhydrolyse, Silanol-Alkoholkondensation, Siloxanbildungs- und Spaltungsreaktionen erschwert, da die eigentliche Reaktion nicht

isoliert betrachtet werden kann. Der genaue Reaktionsverlauf hängt zusätzlich von den verschiedenen äußeren Einflussfaktoren wie pH-Wert, der Konzentration an Wasser, Lösungsmittel, Alkoxysilane und Alkohol-Koppelprodukte ab. Dies spiegelt sich auch bei Betrachtung der Reaktionsordnungen dieser Reaktionen wieder. Diese wird für die Hydrolyse von Alkoxysilanen oft als Pseudo-erster Ordnung angegeben, allerdings variieren exaktere Bestimmungen zwischen Reaktionsordnungen von 0.8–4.4 abhängig von eingesetzten Edukten und den Reaktionsbedingungen.^[36] Weitere Faktoren die den Reaktionsverlauf beeinflussen, sind beispielsweise die Elektronegativität und Art der Substituenten am Silan, sowie die Polarität des Lösungsmittels, da diese die Stabilität des pentavalenten Intermediats maßgeblich beeinflussen und dies essentiell für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ist.^[34]

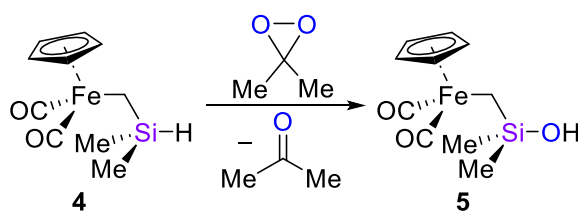
Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse von Alkoxysilanen mit den Kondensationsreaktionen der gebildeten Silanole ergab, dass die Kondensationsreaktionen stärker basisch als sauer katalysiert werden, im Vergleich zur Katalysewirkung bei der Hydrolyse. So verlaufen Hydrolysen von Alkoxyspezies in aciden Medien rapide ab, während die folgende Kondensationsreaktionen der gebildeten Silanole vergleichsweise langsam ablaufen. In basischen Medien verhält es sich umgekehrt und die Reaktion der Kondensationsreaktionen ist erhöht. Dies hat einen direkten Einfluss auf die Art der gebildeten Siloxanverbindung. Bei Polymerisationsreaktionen von Siloxanen wird dies genutzt, um unter basischer Katalyse tendenziell längere und größere Polymerketten zu bilden, als bei der sauren Katalyse. Bei der gezielten Synthese und Isolation von Silanolen aus Alkoxysilanen bietet sich daher die saure Katalyse an, um die Geschwindigkeit von unerwünschten Folgereaktionen zu verlangsamen.^[34]

Als dritte Methode zur Synthese von Silanolen hat sich die Oxidation von Si–H-Komponenten mit einem geeigneten Oxidationsmittel bewährt.^[15]



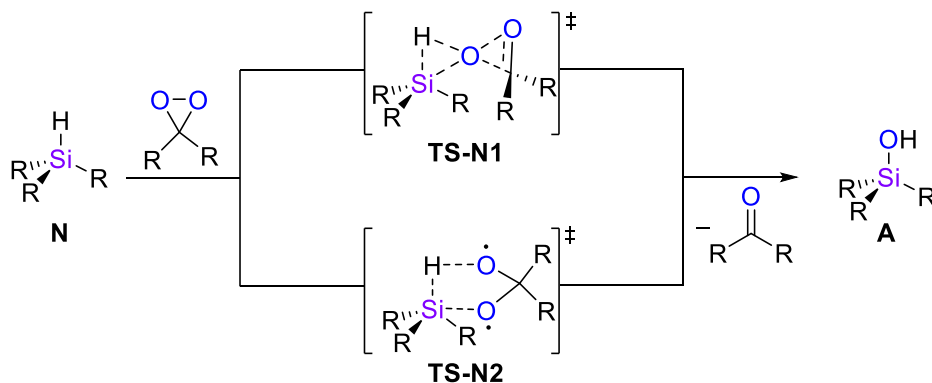
Schema 2.11: Oxidation von Si–H-Bindungen zur Synthese von Silanolen mit verschiedenen Oxidationsmitteln.^[15]

Im Schema 2.11 werden eine Auswahl von möglichen Oxidationsmitteln dargestellt. Die Wahl des Oxidationsmittels hängt hier stark von der Reaktivität der entsprechenden Si–H-Bindung des Silans ab. Da viele Oxidationsreaktionen häufig selektiv unter milden Bedingungen verlaufen, eignen sich diese Methodiken zur Silanolsynthese insbesondere für Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen im Molekürückgrat. So tolerieren viele Oxidationsmittel andere Organometall-Substituenten sowie direkten Metall-Silicium-Bindungen in den Silanen. Insbesondere Dioxirane und Peroxide werden bei den oxidativen Synthesen von Silanolen häufig als Reagenz eingesetzt, da sie zu flüchtigen Koppelprodukten reduziert werden, die zum einen nicht mehr mit den anderen Komponenten reagieren und zum anderen einfach abtrennbar sind. In Schema 2.12 ist eine solche oxidative Synthese von MALISCH *et al.* dargestellt, die so ein Silan mit einem Cyclopentadien- und CO-komplexierten Eisenatom im Molekürückgrat zu dem entsprechenden Silanol umsetzen konnten.^[37]



Schema 2.12: Synthese eines Ferriomethylsilanols durch Oxidation mit Dimethyldioxiran.^[37]

Ein weiterer Vorteil der Oxygenierung mit Dioxiranen liegt in der hohen Selektivität und Umsatz der Reaktionen. Mechanistisch kann die O-Insertion wie folgt veranschaulicht werden.^[38]



Schema 2.13: Zwei mögliche Mechanismen bei der O-Insertion mit Dioxiranen zur Synthese von Silanolen.

ADAM und CURCI haben neben dem bekannteren Mechanismus über einen „Schmetterlings“-Übergangszustand (**TS-N1**) auch eine weitere Möglichkeit eines Übergangszustandes postuliert, indem die Peroxid-Bindung bei der Koordination an das Silan homolytisch, unter Bildung eines Diradikals, gespalten wird (**TS-N2**).^[38]

Es gibt auch weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Silanolen, allerdings sind hier die Edukte häufig synthetisch anspruchsvoller zu synthetisieren und die Darstellung von Silanolen in diesen Fällen häufig eher theoretischer Natur oder eine unerwünschte Zersetzungsreaktion unter Einfluss von Feuchtigkeit. Eine eher untergeordnete Rolle zur Synthese von Silanolen ist die Darstellung aus den metallierten Siloxiden. Da diese meist zunächst aus den Silanolen hergestellt werden erscheint diese Strategie zunächst kontraintuitiv. Allerdings können Siloxide zum Teil als stabilere Lagerungsquelle für Silanole dienen und diese Synthesemethoden bestimmte Vorteile gegenüber den herkömmlichen Synthesemethoden haben. So hat sich erst kürzlich das *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo* in Japan eine breite Palette an möglichen Synthesen von Silanolen aus Siloxiden in DMSO patentieren lassen.^[39] Die Stoffklasse der Siloxide selbst sind eine wichtige Verbindungsklasse, die stark mit den Silanolen verknüpft sind, und wird daher an einer späteren Stelle noch ausführlicher behandelt (siehe Kapitel 2.2).

2.1.3 Siloxane

Die Neigung von Silanolen zu Siloxanen zu kondensieren, kombiniert mit der durch den ionischen Anteil bedingten hohen Flexibilität und Stabilität der Si–O–Si-Bindungen, resultiert in einer breiten Produktpalette an unterschiedlichen Siloxanen. Abhängig von der Anzahl der Hydroxyfunktionen und dem Polymerisationsgrad sind immer komplexere und größere Siloxanstrukturen möglich.^[15]

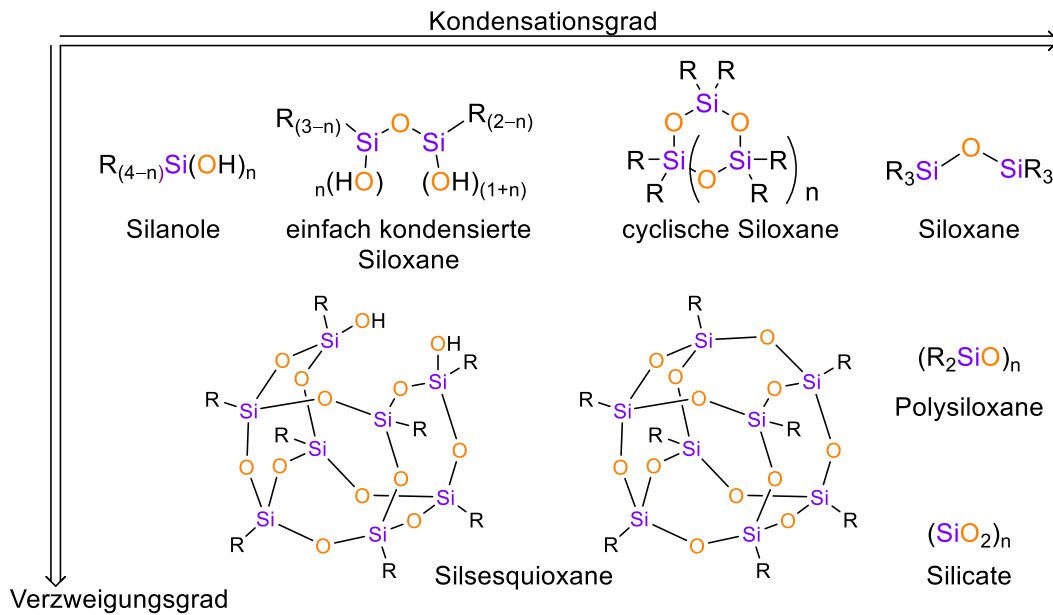
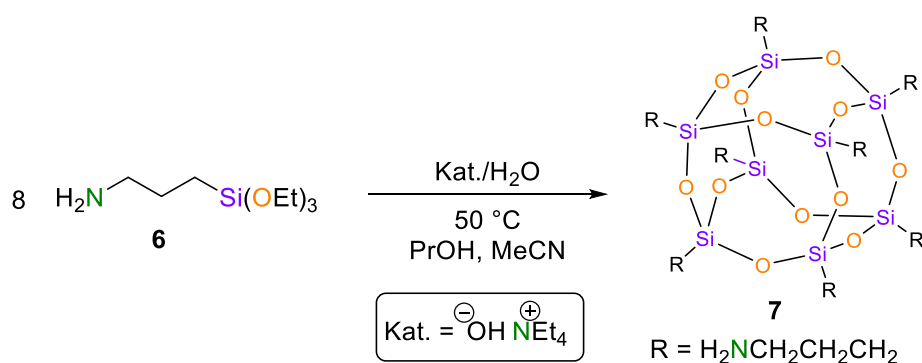


Abbildung 2.6: Übersicht von unterschiedlichen Siloxanstrukturen abhängig vom Polymerisationsgrad und Verzweigungsgrad.

Während Monosilanole nur zu einfachen Disiloxanen kondensieren können, sind die Möglichkeiten für Silanole mit mehreren Hydroxyfunktionen nahezu endlos. Die Produktvielfalt der Siloxane umfasst einfache, kleinere oligomere Siloxaneinheiten, Ringstrukturen in diversen Größen, komplexere käfigartige Gebilde, lange polymere Ketten sowie großflächig vernetzte Strukturen und vollständig kondensierte Glas- und Silicatstrukturen. Durch den hohen ionischen Charakter sind die Bindungen sehr stark, bei einer gleichzeitigen großen Toleranz gegenüber der Bindungswinkel, was gepaart mit der Produktvielfalt selektive Synthesen erschwert. Zusätzlich sind die Produkte sich chemisch sehr ähnlich, was die Auftrennung und Isolation von definierten Siloxanstrukturen äußerst komplex macht.^[12] Oligomere und polymere Organosiloxane sind die wahrscheinlich bekanntesten Organosilanverbindungen und werden als Silicone bezeichnet. Sie werden in der Industrie großtechnisch hergestellt und allein in 2017 belief sich der globale Umsatz auf über 16.3 Milliarden US-Dollar und steigt Prognosen

zufolge bis 2025 jährlich um weitere 3.9%.^[40] Hauptsächlich werden Elastomere hergestellt, wobei die Produktion von Polydimethylsiloxanen (PDMS) dominant ist.^[41] Die Synthese und Untersuchung der käfigartigen Silsesquioxane mit der Summenformel $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ und im speziellen mit Verbindungen mit $n = 8, 10, 12$, beschäftigte in den letzten Jahren viele unterschiedliche Forschungsgruppen. Diese einfachen Käfigstrukturen sowie komplexeren, untereinander verbrückten polyhedralen Silsesquioxane (POSS) dienen als Modellsystem für Festkörperstrukturen, um ihre Eigenschaften zu untersuchen, und können auch selbst als definierte „Si–O-Bausteine“ dienen und zum selektiveren Aufbau größerer Siloxanstrukturen verwendet werden. Insbesondere in den letzten 20 Jahren ist das Feld der Silsesquioxanchemie enorm gewachsen.^[42] Da insbesondere die T8-Käfige mit $n = 8$ thermodynamisch besonders stabil sind, werden diese bevorzugt synthetisch hergestellt. Problematisch sind hierbei die häufig langen Reaktionszeiten von teilweise mehreren Wochen bis Monaten bei vergleichsweise geringen Produktausbeuten durch die Bildung von vielen Nebenprodukten und der folgenden problematischen Auftrennung des Produktgemisches.^[42] Eines der meist verwendeten POSS-Systeme ist das in Schema 2.14 gezeigte POSS **7**. Hier konnten ZHANG und LIANG in jüngster Zeit eine Synthese mit Ausbeuten von 72% entwickeln, wodurch diese Darstellungsmethode eines Silsesquioxans zu einer der bisher effizientesten gehört.^[43]

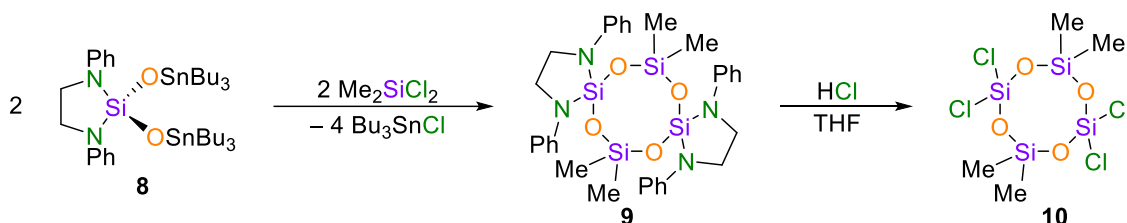


Schema 2.14: Selektive Synthese von POSS **7** nach ZHANG und LIANG.^[43]

Eine Besonderheit dieser Synthese ist die für diese Verbindungsklasse extrem kurze Reaktionszeit von nur 12 h. Ermöglicht wird dies durch die Verwendung von Propylalkohol als Lösungsmittel, das den Einsatz von höheren Reaktionstemperaturen ermöglicht.

Neben der Synthese von Silsesquioxanen spielt industriell insbesondere die Darstellung bestimmter Siloxanringe eine wichtige Rolle, da diese eine breite Anwendung als

Schmiermittel und in der Kosmetik als Glättungsmittel finden. Eine geschickte Synthese zur Herstellung von Siloxan-8-Ringen, die eine Modifikation der unterschiedlichen Substituenten am Ring ermöglicht, stammt von der Arbeitsgruppe von VEITH. Diese nutzt unterschiedliche Edukte in Form von Silazanringen, die mit Dichlorsilanen umgesetzt werden, um die Ringstruktur selektiv aufzubauen.^[44]

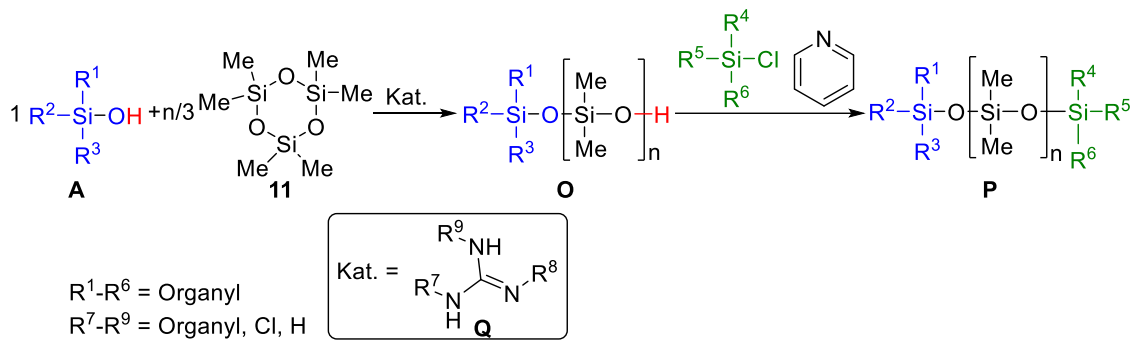


Schema 2.15: Selektive Synthese von 8-Ringen mithilfe von Silazan-Ringen nach VEITH *et al.*^[44]

Nach der Ringsynthese können die Aminogruppen durch den Einsatz von Salzsäure abgespalten werden und die Chlor-substituierten Ringe weiter modifiziert werden.

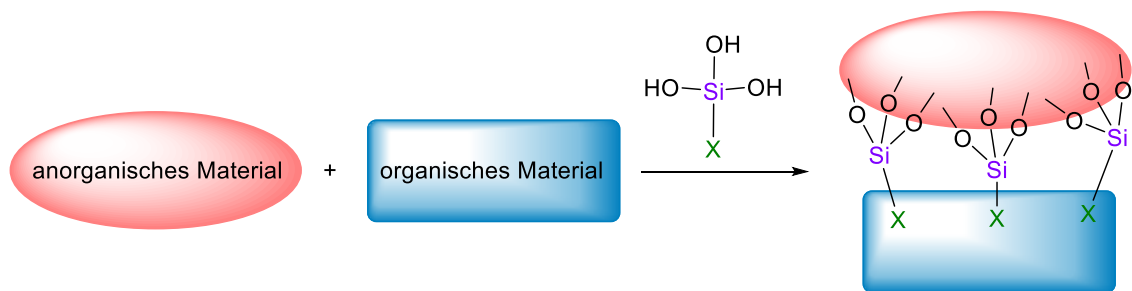
2.1.4 Anwendungen von Silanolen und ihrer Kondensationsprodukte

Silanole lassen sich durch ihre einzigartigen Eigenschaften für viele unterschiedliche Bereiche nutzen. Eine der häufigsten Anwendungen liegt in der Kondensation zu entsprechenden Siloxanmaterialien, die im vorherigen Teil angesprochen wurden. Die ausführliche Behandlung der Anwendungsfelder dieser Polysiloxane würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten und kann an anderen Stellen gefunden werden.^[45] Während in den meisten Synthesen zur Herstellung dieser Materialien Präkursor wie Alkoxy- oder Chlorsilane verwendet werden, die *in situ* zu Silanolen hydrolysiert und anschließend weiter kondensiert werden, können in speziellen Zwecken auch direkt Silanole zur Synthese eingesetzt werden, um spezifische Synthese mit weniger Nebenprodukten zu ermöglichen. Im Speziellen können Silanole als Starter in ringöffnenden Polymerisationen (ROP) dienen. Das folgende Beispiel zeigt wie Hexamethylcyclotrisiloxan mit Silanol-Initiatoren zu asymmetrischen, linearen Polysiloxanketten aufgebaut werden können, die kontrollierte Molmassen, Molmassenverteilungen und definierte Endgruppen aufweisen.^[46]



Schema 2.16: Silanole als Initiatoren für die ROP von Siloxanringen zum Aufbau von definierten Siloxan-Polymeren.^[46]

Organosilanole finden Einsatz in der Oberflächenbeschichtung, Klebstoff- und Lackherstellung. Hier dienen diese hybriden Verbindungen mit ihren anorganischen und organischen Molekülteilen als Verbinder von organischen mit anorganischen Materialien.^[15,47]



Schema 2.17: Organosilane als Linker von organischen mit anorganischen Materialien.^[47]

Die Bandbreite der Anwendung umfasst hier zum Beispiel die Verbindung von Beschichtungen und Oberflächen, Füllstoffe in Polymeren oder das Vernetzen verschiedener Polymere. Die häufig durch Silan-Präkursor *in situ* gebildeten Silanole verbinden sich in dem Prozess mit dem anorganischen Material, während die organischen Substituenten zur Verknüpfung mit organischen Gruppen genutzt werden.^[15,47]

Eine jedem Chemiker bekannte Applikation von Silanolen liegt in der Chromatographie. Die einzigartige Charakteristik von Silanolen Wasserstoffbrücken auszubilden und die Möglichkeit Kationen auszutauschen, führt zu starken Wechselwirkungen polarer Komponenten.^[48] Dadurch lassen sich die unterschiedlichen Bindungsaffinitäten von Molekülen in Produktgemischen mit den Silanolen an der Oberfläche zur Auftrennung und Aufreinigung verwenden. Kieselgel stellt hier das häufigste Säulenmaterial dar und wird daher auch als Normalphase bezeichnet. Durch die Kombination mit dem vorherigen

Anwendungsgebiet können die Silicaphasen mit anderen Silanen beschichtet werden, um unpolare und chirale Phasen zu realisieren.^[48]

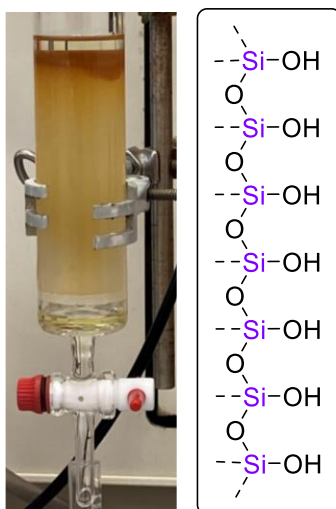
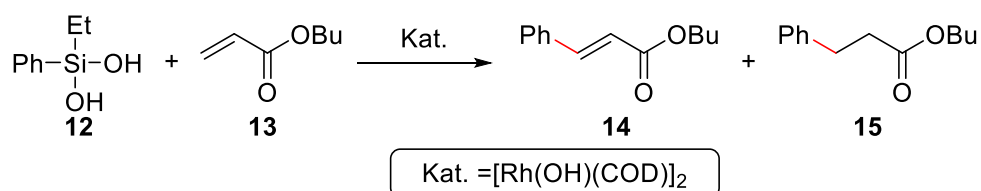


Abbildung 2.7: Links: Trennen von Stoffgemischen bei der Säulenchromatographie mit Silicaphasen; rechts: Schematische Struktur der Silica-Oberfläche.

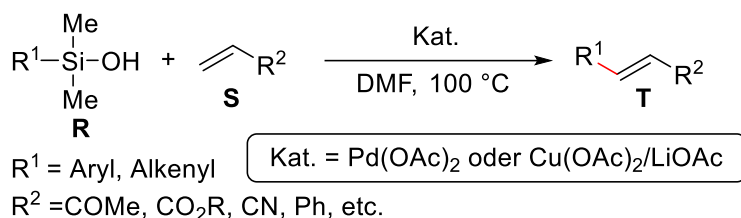
Die Adsorptionsmöglichkeiten von Silanolen sind auch für die Wasseraufbereitung ein wichtiger Ansatzpunkt zur Bewältigung aktueller Probleme. In den letzten Jahren wird das Abwasser durch Medikamentenrückstände, Mikroplastik und Hormone in immer größerem Maße belastet und lässt sich durch herkömmliche Wasseraufbereitungsmethoden nicht mehr im gewünschten Maße aufreinigen. Aus diesem Grund läuft aktuell die Entwicklung von zusätzlichen Filterstufen auf Hochtouren und der Einsatz von Silica stellt hier eine der zentralen und vielversprechenden Optionen dar, um dieses Problem zu lösen.^[49]

In der organischen Synthese können Silanole als Reagenz für verschiedene Reaktionen genutzt werden. So zeigten sie insbesondere bei Kreuzkupplungsreaktionen zur C–C-Bindungsknüpfung ein großes Potential.^[50]



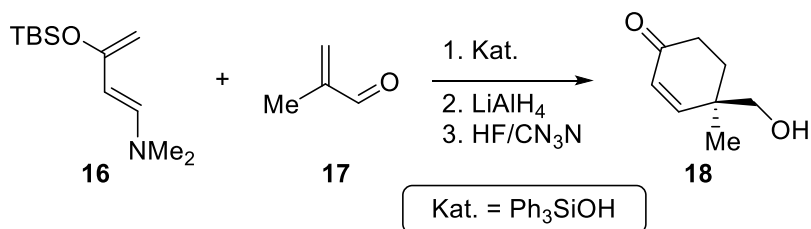
Schema 2.18: Kupplungsreaktion von Vinylverbindungen mit Phenylsubstituierten Silanol zur C–C-Bindungsknüpfung.^[51]

Bei der in Schema 2.18 gezeigten Reaktion von Mori *et al.* wird der Arylsubstituent des Silanols unter Bildung einer neuen C–C-Bindung auf die Vinylverbindung übertragen.^[51] Bei einem weiteren Beispiel derselben Arbeitsgruppe konnten in einer halogenfreien Mizoroki-Heck-artigen Reaktion Aryl- und Alkenylsubstituenten auf Vinylverbindungen übertragen werden.^[52]



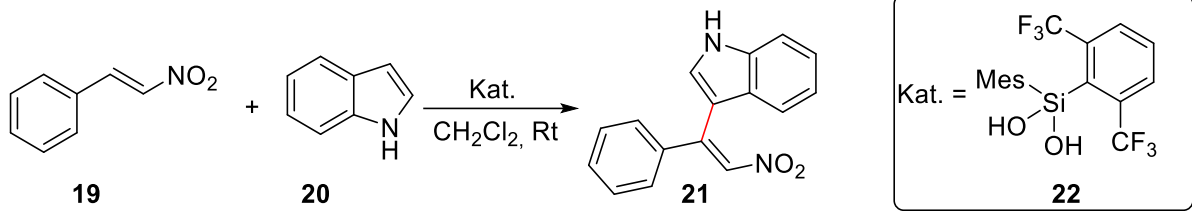
Schema 2.19: Halogenfreie, Mizoroki-Heck-artige Kupplungsreaktion mit Aryl- und Alkenylsilanolen.^[52]

Silanole können in der Synthese nicht nur als Reagenz fungieren, sondern zeigen bei bestimmten Reaktionstypen hervorragende Katalysatoreigenschaften. So können sie bei Diels-Alder-Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt werden, um neue Ringsysteme aufzubauen.^[53]



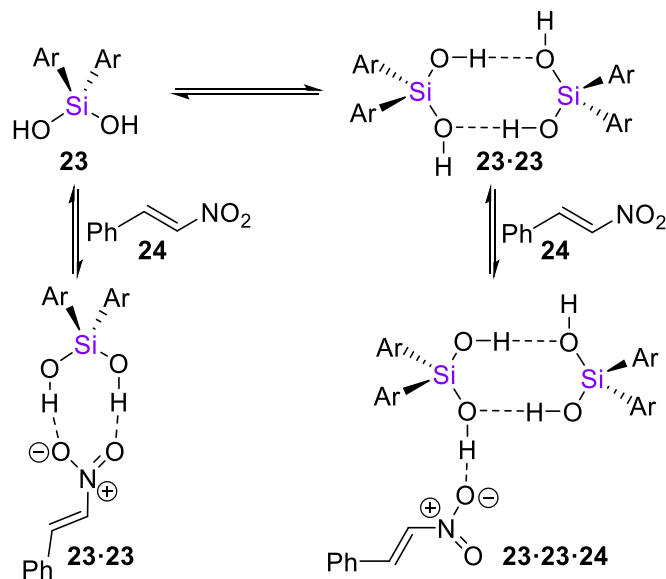
Schema 2.20: Silanol-katalysierte Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion.^[53]

Ihre katalytischen Eigenschaften sind primär auf die Ausbildung definierter Wasserstoffbrückenaggregate mit den Substraten und Reagenzien, sowie die Möglichkeit Lösungen anzusäuern zurückzuführen. Diese Eigenschaften sind insbesondere für Silandiole zu beobachten, weshalb diese einen Großteil der bekannten Silanol-Katalysatoren ausmachen. Mit diesen Diolen lassen sich beispielsweise Carbonylverbindungen oder andere Verbindungen mit geeigneten Wasserstoffbrücken-Akzeptoren aktivieren.^[54]



Schema 2.21: Silandiol-Katalysator zur Verknüpfung von Alkenylverbindungen mit einer Arylkomponente.^[54]

Die Gruppe von FRANZ hat einen möglichen Aktivierungsmechanismus für das Heteroaren **24** mit dem Silandiol publiziert, der wie folgt aussieht:

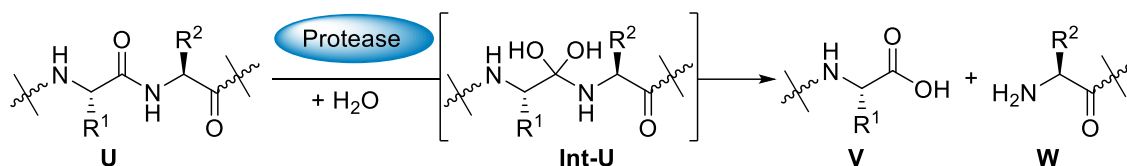


Schema 2.22: Aktivierung von Heteroaren **24** durch Silandiol **23** entweder durch ein monomeres Diol (links) oder durch ein dimeres Diolaggregat (rechts).

Hierbei kommt es entweder zu einer direkten Aktivierung des nitrosubstituierten Alkens **24** durch eine Wasserstoffbrückenbildung mit den Silandiol und/oder es bildet sich zunächst ein dimeres Silanolaggregat, welches anschließend mit dem Substrat wechselwirkt.^[54]

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für Silanole liegt in dem auf den ersten Blick eher untypisch erscheinenden Gebiet der medizinischen Chemie. Durch die Substitution eines Kohlenstoffatoms mit einem Siliciumatom, ändert sich die Lipophilie, die biologische Aktivität und die Metaboliten der Ursprungskomponente, während die natürliche Struktur häufig erhalten bleibt. Diese sogenannten Sila-Pharmaka wurden in den letzten Jahren vermehrt untersucht und insbesondere die Klasse der Silanole

weisen in dem Feld bei vielen Versuchen hohe biologische Aktivitäten auf.^[55] So konnte die Eignung von Silanolen als Metallo-Protease-Inhibitoren in Versuchen ermittelt werden.^[15] Generell spalten Proteasen Peptidbindungen, in dem diese intermediär mithilfe von Wasser ein instabiles geminales Carbindiol in dem Peptid erzeugen, das im nächsten Schritt zu einem Amin und einer Carbonsäure gespalten wird.^[56,57]



Schema 2.23: Spaltung von Peptid-Bindungen von Protease über ein metastabiles Carbindiol.^[56]

Die Substitution des Kohlenstoffs eines solchen Carbindiols zu einem Silandiol führt zur Erhaltung der ursprünglichen Geometrie die ebenfalls ein Substrat-Enzym-Komplex mit Proteasen bilden kann. Allerdings sind Silandiole gegenüber der intramolekularen Kondensationsreaktion inert und können nicht durch die Proteasen gespalten werden, was in einer Inhibierung der Enzyme resultiert.^[56] Im Folgenden sind Beispiele für solche Protease-Inhibitoren gezeigt:

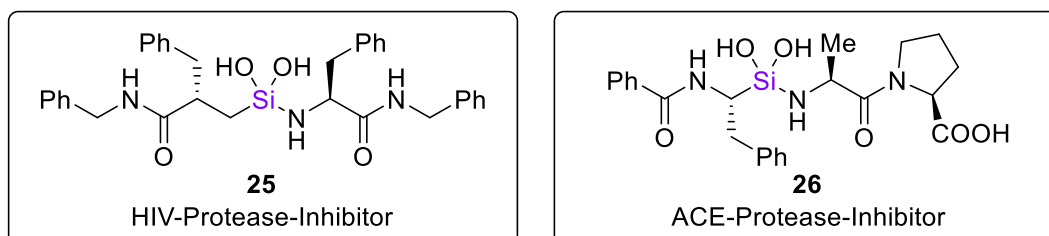
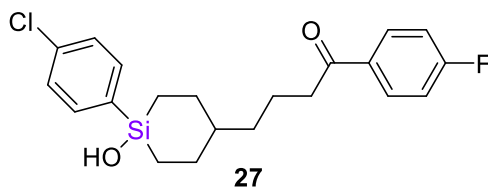


Abbildung 2.8: Silandiole als Protease-Inhibitoren; links: ein HIV-Protease-Inhibitor;^[58] rechts: ein ACE-Protease-Inhibitor.^[56]

Neben dem Bereich der Protease-Inhibitoren gibt es auch noch andere Wirkstoffklassen, die mit Silanolen realisiert werden können. Nach ersten Arbeiten zu siliciumhaltigen Duftstoffen, bei denen es sich interessanterweise ebenfalls um Silanole handelt,^[59] entwickelte die Gruppe von Tacke *et al.* das in Abbildung 2.9 gezeigte biologisch aktive Silanol **27**. Hierbei handelt es sich um ein Silica-Derivat von Haloperidol, einem hochpotenten Neuroleptikum, das gegen schizophrene Syndrome und psychomotorische Erregungszustände eingesetzt wird.^[60]



Sila-Haloperidol

Abbildung 2.9: Sila-Haloperidol, ein Silicium-Derivat eines Psychopharmakon.^[60]

Laborversuche mit Sila-Haloperidol zeigten in ersten Studien eine um den Faktor 4.7 höhere Bindungsaffinität an den menschlichen hD₂-Dopaminrezeptor als die entsprechende ursprüngliche Kohlenstoffverbindung.^[60] Da das Feld der Sila-Pharmaka noch relativ jung in der medizinischen Chemie ist, kann in der Zukunft mit zahlreichen weiteren Veröffentlichungen und Untersuchungen auf dem Gebiet der biologisch aktiven Silanolen gerechnet werden.

In Kombination mit Metallen können Silanole und ihre Siloxane zu hochfunktionalen Materialien umgewandelt werden. Ein Beispiel für solche Strukturen sind die Zeolithe, poröse Alumosilikate, die als molekulare Siebe, Ionenaustauscher oder Trockenmittel eingesetzt werden. Sie haben die allgemeine Summenformel $M^{n+} x/n [(AlO_2)^- x (SiO_2)_y] \cdot z H_2O$, wobei M in den meisten Fällen ein einfach oder zweifach positiv geladenes Kation darstellt. Die Silikate bilden die anionischen Zeolith-Käfigstrukturen, während die Kationen und Wassermoleküle innerhalb der Poren lokalisiert sind.^[61]

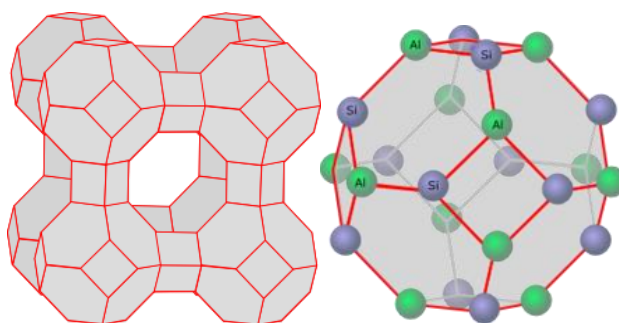


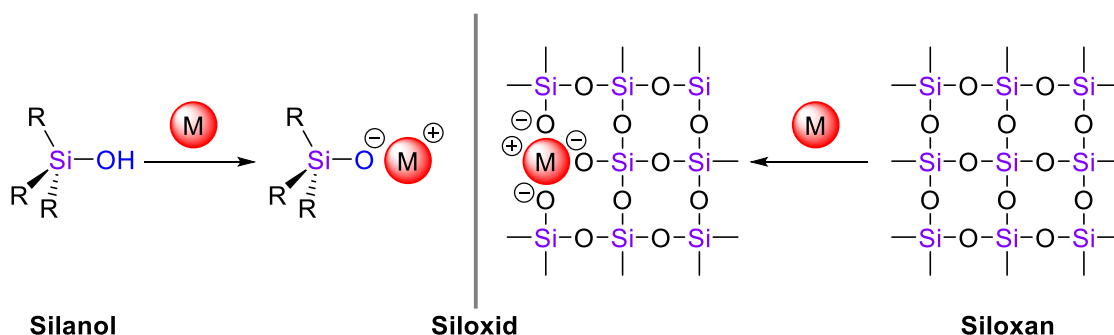
Abbildung 2.10: Struktur von Zeolith A; links: Aufbau von Zeolith A mit acht verknüpften Sodalith-Käfigen; rechts: schematischer Aufbau eines Sodalith-Käfigs, übersichtshalber sind die Sauerstoffatome zwischen Aluminium und Silicium nicht dargestellt.^[62]

Das in Abbildung 2.10 gezeigte Zeolith A, ist eine synthetisch erzeugte Variante mit der Summenformel $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$, wobei alle Zeolithe mit dem selben Alumosilikatgitter als Zeolith A-Typ bezeichnet werden und sich nur in Art der Kationen

und des Wasseranteils unterscheiden. Zeolith A wird im hunderttausend Tonnen Maßstab synthetisch produziert und primär als Enthärtungs- und Trocknungsmittel eingesetzt. Die Enthärtungswirkung dieses Alumosilikats von Wasser basiert auf der höheren Bindungsaffinität von Ca^{2+} -Kationen zu den Zeolithkäfigen, wodurch die Calciumionen die Natriumkationen in den Gitterstrukturen substituieren.^[63] Zeolithe zeigen in ihren Kavitäten katalytische Eigenschaften und werden daher auch beispielsweise als Katalysator für die Dehydratisierung von Methylbutanal eingesetzt.^[64]

2.2 Siloxide

Durch das Substituieren von Si-Atomen in einem Siloxangitter oder der Deprotonierung von Silanolen mit Metallkationen lassen sich Siloxide synthetisieren, zu denen auch die zuvor beschriebenen Zeolithe gehören. Bei einem Großteil der auf der Erde zu findenden Mineralien handelt es sich um Variationen von Siloxiden, von denen ein Großteil in Form von unterschiedlichen Alumosilikaten vorliegt. Bei dem Si–O–M-Bindungstyp handelt es daher um eines der häufigsten Struktur motive dieses Planeten.^[65–67]



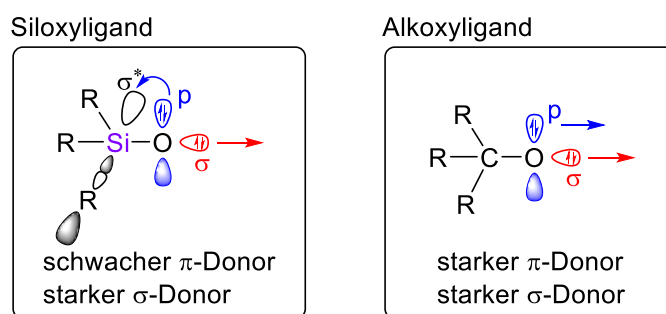
Schema 2.24: Darstellungsmethoden und Strukturverwandschaft von Siloxiden mit Silanolen und Siloxanen.

Neben der Bezeichnung Siloxid ist, analog zu den Alkoholaten des Kohlenstoffs, auch der Name Silanolat üblich. In der Materialchemie ist der Begriff Siloxid eher untypisch und stattdessen wird dort von Metalloxanen gesprochen. Generell bezeichnet Siloxid und Metalloxan also dieselbe Verbindungsklasse, einmal aus Sicht des Molekülchemikers und einmal aus der Sicht des Materialchemikers. Die intensive Untersuchung von Siloxiden begann in den 1950ern und ist seitdem stetig zu einem riesigen Forschungsfeld angewachsen.^[67,68]

2.2.1 Eigenschaften

Die besondere Natur der Si–O-Bindung, die im vorherigen Teil bereits erläutert wurde, nimmt einen starken Einfluss auf die charakteristischen Eigenschaften der Siloxide. Da die meisten dieser Aspekte bereits im vorherigen Teil dargelegt wurden, soll im Folgenden nur noch der direkte Vergleich des Siloxyliganden mit dem entsprechenden Alkoxyliganden eingegangen werden.

Siloxyliganden sind schlechtere Liganden als entsprechende Alkoxyliganden, was u.a. mit dem Modell der Hyperkonjugation und der damit verbundenen Verschiebung von Elektronendichte vom Sauerstoffatom in Richtung des Siliciumzentrums zu erklären ist. Dieses Phänomen sorgt für die im Vergleich mit dem Kohlenstoff-Analogen schwächeren Donoreigenschaften des Siloxy-Liganden, entgegen dem nach der Elektronegativität zu erwartenden Trend.^[69]



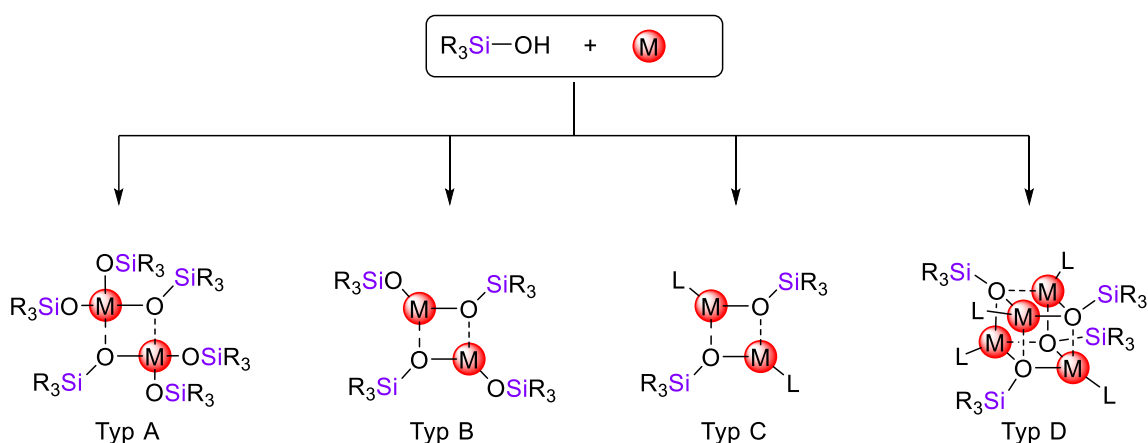
Schema 2.25: Vergleich zwischen Siloxy- und Alkoxyligand.^[69,70]

Die generelle Stärke des Siloxyliganden ist abhängig von der Acidität des entsprechenden Silanols und damit mit der Stärke der Wasserstoffbrücken. Die in Kapitel 2.1.1.1 und Kapitel 2.1.1.2 aufgezeigten Methoden zur Bestimmung der Acidität, Basizität und Wasserstoffbrückenbindung lassen sich daher auch hier anwenden, um Informationen über die Donorstärke eines Siloxyliganden zu erhalten. Beispielsweise korreliert die Donorstärke der Si–O-Einheit mit der Acidität der entsprechenden Silanole und die Donorstärke nimmt mit steigender Acidität des korrespondierenden Silanols ab.^[69,71]

Generell werden durch die Substitution von Metallen in SiO₂-Gittern unter Bildung von Siloxiden häufig eine verbesserte thermische Stabilität, erhöhte Leitfähigkeit und Verbesserung der katalytischen Aktivitäten beobachtet, wobei die Änderungen der Eigenschaften maßgeblich von der Natur der eingebauten Metallkationen abhängt.^[66]

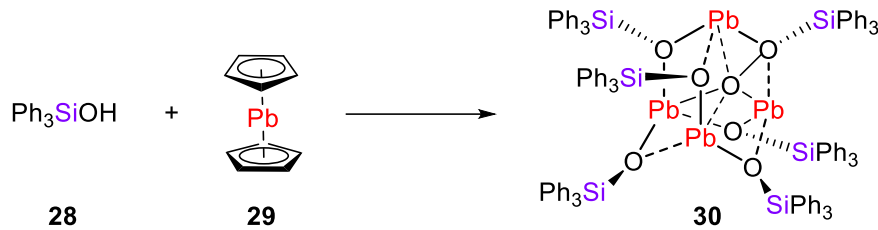
2.2.2 Struktur motive

Durch die unterschiedlichen Koordinationssphären der verschiedenen Metallkationen ergeben sich je nach Metallart unterschiedliche Struktur motive. Da die ursprüngliche Diversität der anionischen Si–O-Gerüste bereits enorm ist, potenzieren sich hier die ohnehin schon vielfältigen Struktur möglichkeiten der Siloxane oder Silanole bei Siloxiden nochmal um ein Vielfaches. Es gibt verschiedene Faktoren, die die Struktur maßgeblich beeinflussen. Dazu zählt insbesondere die Art des eingesetzten Silan-Präkursors zur Synthese der Siloxide, bei dem es sich meist um Mono-, Di- oder Trisilanole handelt. Eine häufige Klassifizierung der unterschiedlichen Siloxide beruht genau auf diesem Umstand. Die Siloxide werden in drei Gruppen eingeteilt, abhängig von den an den Siliciumatomen gebundenen Sauerstoffatomen. Für die Klasse der Siloxide die auf Monosilanol-Bausteine beruhen, lassen sich primär folgende Struktur motive wiederfinden:^[67]



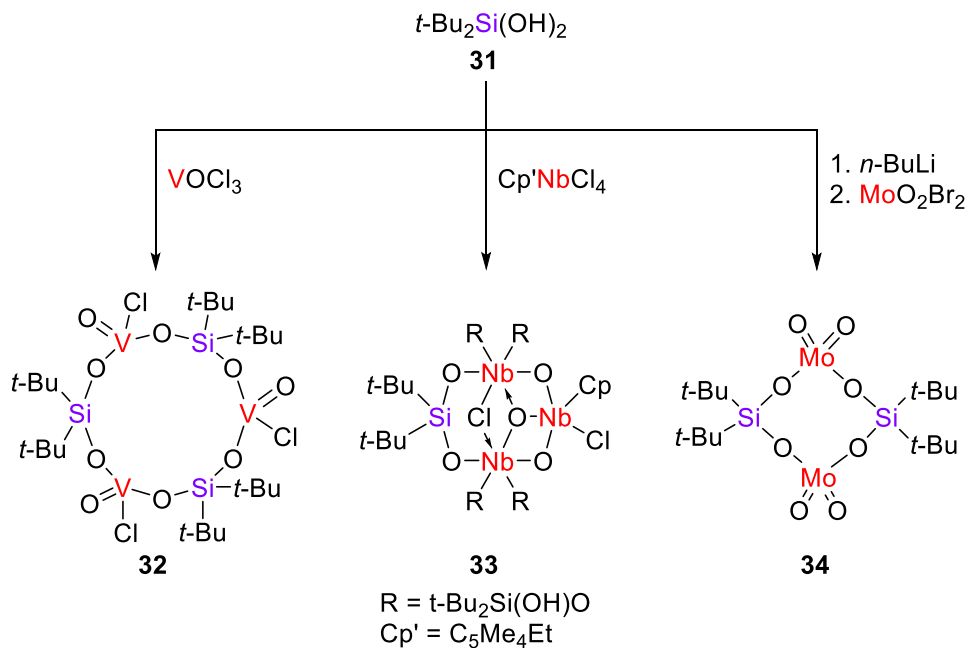
Schema 2.26: Häufig wiederkehrende Struktur motive von Siloxiden basierend auf Monosilanolen.^[67]

Diese spiegeln zwar die häufigsten Struktur motive dieser Kategorie wieder, geben jedoch bei weitem noch kein vollständiges Bild der Aggregationsmöglichkeiten ab. So können z.B. auch weitere Anionen in der Koordinationssphäre mit eingebaut werden, wie dies bei dem in Schema 2.27 Bleisiloxid gezeigt ist, welches durch ein zusätzliches Dioxid-Anion im Aggregat gekennzeichnet ist.^[72]



Schema 2.27: Synthese von Bleisiloxid **30** aus Plumbocen (**29**) und Triphenylsilanol (**28**).^[72]

Für die Siloxid-Klassen mit zwei oder drei Si–O-Gruppen potenzieren sich die weiteren Struktur motive um ein Vielfaches, weshalb auf eine Übersicht über die häufigsten Struktur motive im weiteren Verlauf der Arbeit verzichtet wird. Im Folgenden sind exemplarisch ein paar Beispiele zu verschiedenen Struktur motiven von Siloxiden gezeigt, die sich allein durch die Kombination von $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**31**) mit verschiedenen Metallsalzen ergeben können, um den Einfluss der Metallkationen auf die Struktur bildung zu visualisieren:^[73,74]



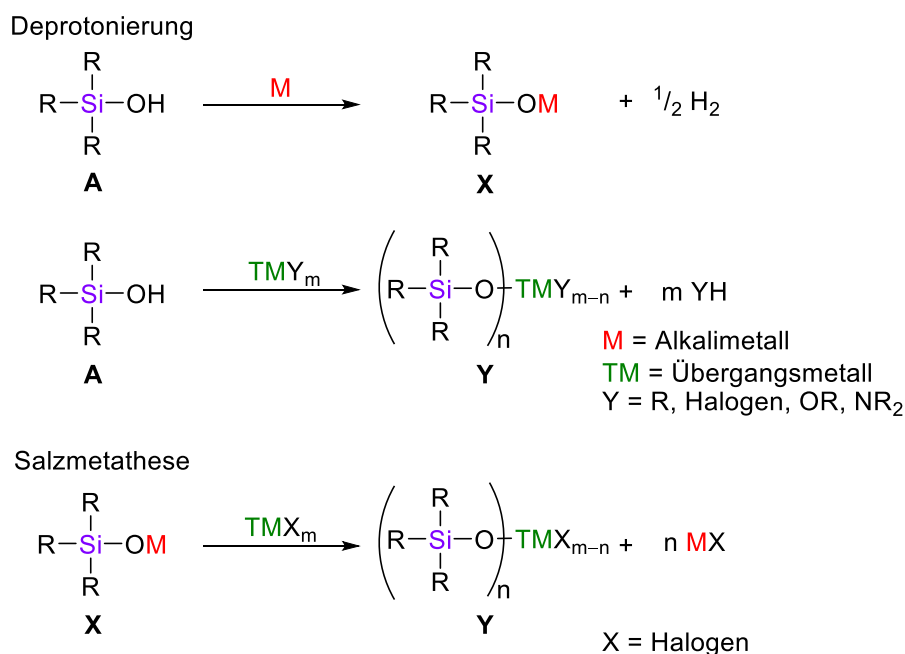
Schema 2.28: Synthesen und Struktur motive eines Vanadium-, Niob- und eines Molybdän-siloxids aus $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.^[73,74]

Bei den meisten untersuchten Struktur motiven handelt es sich um Festkörperstrukturen, die mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse von kristallinen Verbindungen visualisiert werden können. In Lösungen können die Strukturen der Siloxide variieren und

unterliegen häufig Umlagerungsprozessen. Diese können beispielsweise durch Temperaturänderungen initiiert werden, wie bei den von der Gruppe von MÜGGE untersuchten Kupfersiloxiden.^[75]

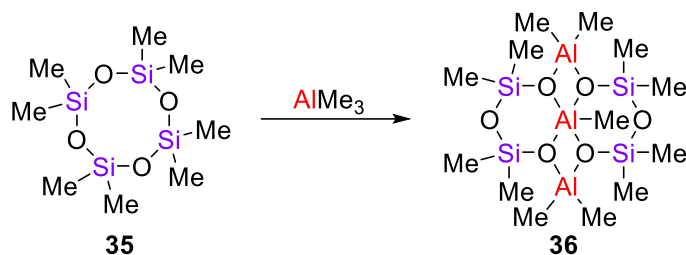
2.2.3 Synthese von Siloxiden

In Schema 2.28 wurden bereits mehrere Möglichkeiten zur Synthese von Siloxiden dargestellt. Die häufigste und meist auch einfachste Darstellungsoption bietet die direkte Synthese aus Silanolen durch Deprotonierungsreaktionen mit Alkalimetallen oder Übergangsmetallsalzen. Bei der Synthese mit vergleichsweise unreaktiveren Metallverbindungen oder Metallen wird häufig auf eine Salzmetathese von Alkalimetallsiloxiden zurückgegriffen, um die gewünschte Zielverbindung darzustellen.



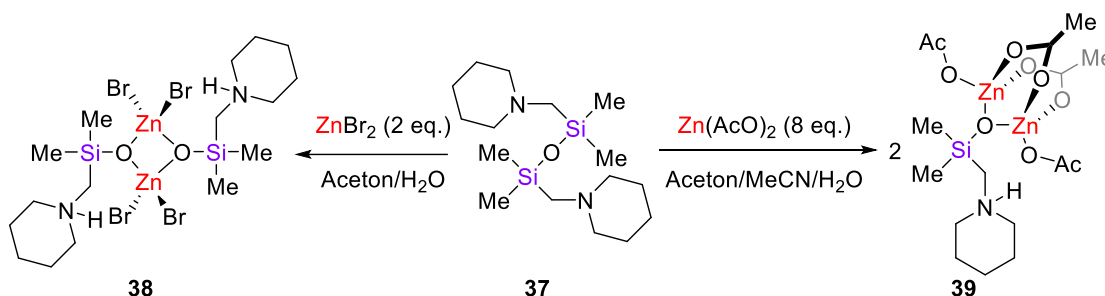
Schema 2.29: Synthese von Siloxiden über Deprotonierungsreaktionen von Silanolen oder Salzmetathese von Siloxiden.^[76]

Neben diesen Substitutionsreaktionen von Silanolen, können Siloxide auch durch die Spaltung von Siloxanen oder dem formellen Substituieren eines Siliciumatoms im SiO₂-Gitter synthetisiert werden. Da die Siloxanbindung thermodynamisch stabil ist, sind hierfür stark basische Metallspezies notwendig, um die Bindung zu spalten. Dafür bieten sich metallorganischen Reagenzien, wie beispielsweise AlMe₃ an. Mit diesem lassen sich so Aluminiumsiloxide aus diversen Siloxan-Substraten darstellen.^[77]



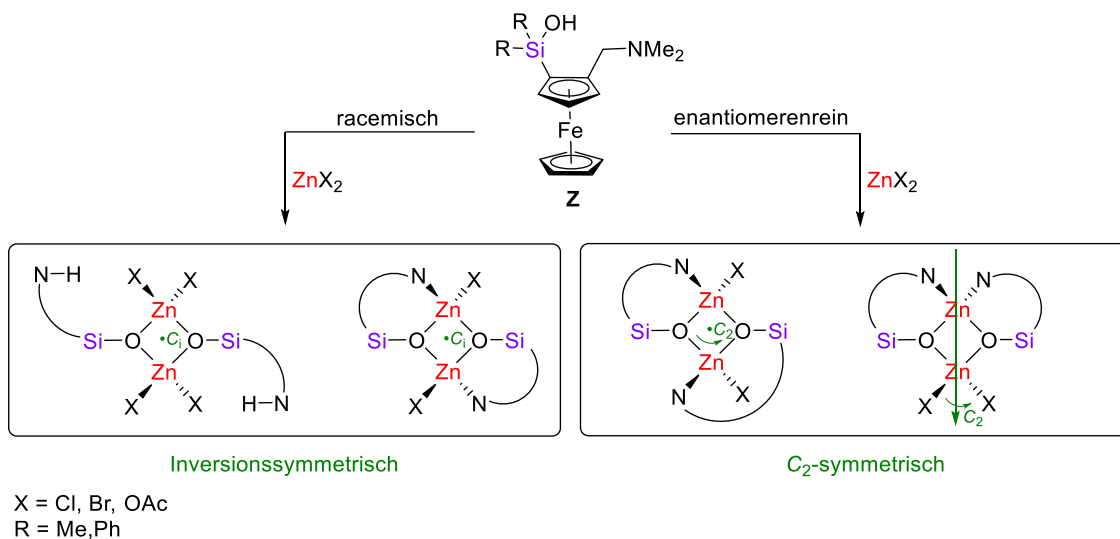
Schema 2.30: Synthese eines Aluminiumsiloxids durch Spaltung von cyclischen Dimethylsiloxan mit Trimethylaluminium.^[67]

Es wurden jedoch auch Reaktionen gefunden, die unter milden Bedingungen zur Siloxanspaltung und Darstellung von Siloxiden führen. So konnte DÄSCHLEIN aus der eigenen Arbeitsgruppe die spontane Spaltung eines Aminosiloxans und Bildung von stabilen Zinksiloxiden in wässrigen Bedingungen beobachten.^[78]



Schema 2.31: Synthese von Zinksiloxiden durch Spaltung von Siloxanen in wässrigen Medien.^[78]

Hier lässt sich die Spaltung nicht auf die Reaktivität der verwendeten Metallsalze, sondern auf die Aminofunktionen im Siloxanrückgrat zurückführen. Diese ermöglichen die Ausbildung von zwitterionischen Spezies, die eine hohe Stabilität gegenüber dem wässrigen Medium aufweisen und die Reaktion vorantreiben.^[79] Die zwitterionische Struktur liefert auch einen Erklärungsansatz für die atypische Stabilität der Siloxid-Spezies unter wässrigen Bedingungen, da die meisten Siloxide gegenüber größerem Wasserüberschuss zurück zu ihren entsprechenden Silanolen hydrolysieren. Die Einführung von Heteroatomen, wie in diesem Beispiel die der Aminfunktionen, zeigt hier interessante und komplexe Veränderungen der Eigenschaften dieser Verbindungen. So können solche Amine auch selbst als Donoren für die Metallzentren fungieren und so die Art der gebildeten Struktur motive maßgeblich beeinflussen und die Möglichkeiten durch Bildung intramolekularer Ringe einschränken. GOLZ, der sich im eigenen Arbeitskreis mit Siloxiden basierend auf einem planarchiralem Ferrocenrückgrat beschäftigt hat, konnte diese Form der Aminkoordinierung beobachten.^[70,80]



Schema 2.32: Synthese von Zinksiloxiden mit aminofunktionalisierten, planarchiralen Rückgrat.^[76]

Die Planarchiralität und die Koordinierung durch die Amine beeinflussten hier die Symmetrie der unterschiedlichen Zinksiloxid-Aggregate.

2.2.4 Anwendung von Siloxiden mit Fokus auf der Katalyse

Siloxide werden, wie bereits im Kapitel 2.1.4 erwähnt wurde, als hoch funktionale Materialien eingesetzt, da die Einführung von Metallatomen in die Siloxangitter häufig zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften führt. An dieser Stelle soll daher vor allem die besondere Eignung von Siloxiden als Katalysatoren herausgestellt werden. Siloxide werden insbesondere in Form von heterogenen Katalysatoren eingesetzt. Prinzipiell dienen hier meist die anionischen Siloxyliganden der Siloxangitter als Matrix zur Befestigung des katalytischen Metallzentrums, die das Metallion zwar immobilisiert, aber gleichzeitig Oxidationsstufenänderungen ermöglicht.^[67] Anwendung finden diese Siloxid-Katalysatorsysteme beispielsweise bei Polymerisationsreaktionen oder Olefinmetathesen.^[69,81] Im Folgenden ist ein Beispiel für einen solchen Katalysator gezeigt:

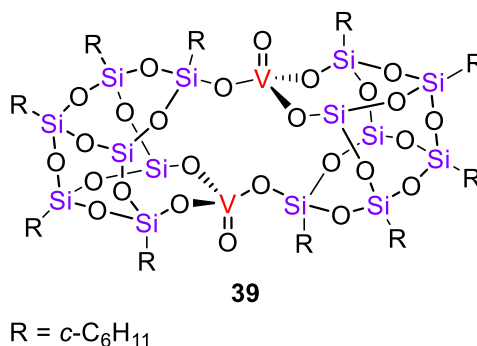


Abbildung 2.11: Silsesquioxan-Vanadiumsiloxid-Katalysator für die Polymerisation von α -Olefinen.^[82]

Dieser Katalysator dient primär jedoch als Modellsystem, da industriell meist größere Festphasen-Katalysatoren eingesetzt werden, die strukturell nur schwer untersucht werden können. Die Methodik solche Silsesquioxane-basierte Systeme als Modellsysteme für Materialien auf Silicatbasis zu untersuchen, um so ablaufende Reaktionen an der Oberfläche zu untersuchen und katalytische Eigenschaften zu entschlüsseln, hat sich in der Literatur bewährt.^[82]

Siloxide können auch als Optimierung von Katalysatorsystemen dienen. So können durch die Substitution von Carboxyliganden mit Siloxyliganden an Metallzentren Eigenschaften des Katalysators im Feinbereich optimiert werden, da die Carboxy- und Siloxyliganden strukturell und basisch sich relativ ähnlich sind.^[69]

2.3 Chirale Siliciumverbindungen

Auf eine wichtige und zentrale Charakteristik, die sämtliche beschriebene Verbindungsklassen aufweisen können und für viele Bereiche der Chemie einen wichtigen Stellenwert einnimmt, wurde bisher noch nicht eingegangen. Hierbei handelt es sich um die Chiralität, die insbesondere für Kohlenstoff in der organischen Chemie eine der zentralsten und wichtigsten Eigenschaften darstellt. Das zentrale Chiralität nicht ein Alleinstellungsmerkmal für Kohlenstoff ist, sollte eigentlich jedem Chemiker bewusst sein, wird aber häufig durch die Omnipräsenz von stereogenen Kohlenstoffatomen in der organischen Chemie und in Naturstoffen verdrängt. So können auch Silane asymmetrische Substitutionsmuster realisieren, was in der Möglichkeit zu unterschiedlichen Konfigurationsmodi am stereogenen Siliciumzentrum resultiert. Dass Chiralität in der organischen Chemie ein absolut essentieller Bereich ist und es unzählige Methoden zum selektiven Aufbau und Isolation von Molekülen mit spezifischen

Konfigurationen gibt, wird wohl kein Chemiker bestreiten. Daher ist dieses Gebiet auch für Silicium-chirale Verbindungen von großem Interesse.

Beginn der Arbeiten an Silicium-chiralen Verbindungen markiert das Jahr 1907 in dem KIPPING seine Arbeit zu dem ersten dokumentierten optisch aktiven Silan **40** publiziert hat.^[83,84] Nach einer längeren Ruhephase hat SOMMER 50 Jahre später an dieser Entdeckung angeknüpft und konnte ein Menthol-substituiertes Naphtylsilan isolieren.^[85,86]

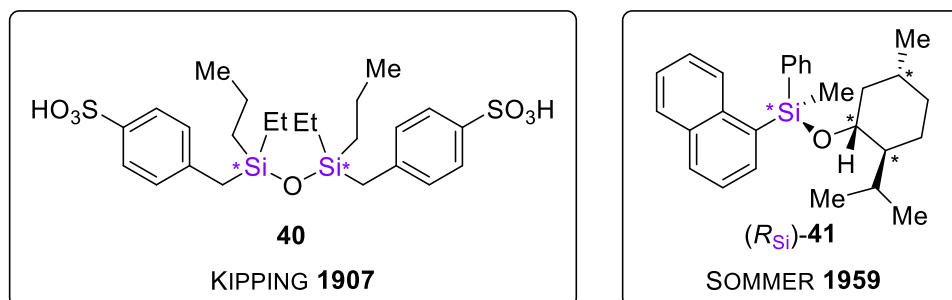


Abbildung 2.12: Erste dokumentierte Si-chirale Komponenten von KIPPING^[83] (links) und SOMMER^[85] (rechts).

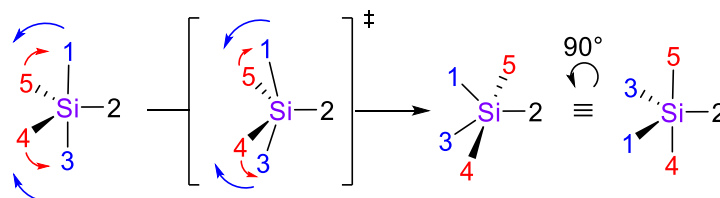
Dies war der Punkt an dem die Arbeiten zu diesem Thema intensiviert wurden und neben der Gruppe von SOMMER nahmen weitere Gruppen die Forschung an chiralen Siliciumverbindungen auf. Insbesondere die Arbeitsgruppen rund um CORRIU,^[87] KLEBE^[88] und KUMADA^[89] haben die Forschung in diesem Bereich vorangetrieben und zählen daher mit SOMMER als Pioniere auf diesem Gebiet. Viele intensive Untersuchungen stammen von SOMMER und seinen Mitarbeitern, die zu dieser Thematik eine ganze Reihe von Artikeln unter dem Thema „*Stereochemistry of asymmetric silicon*“ veröffentlichten.^[90–95] Einen aktuellen und ausführlichen Überblick über chirale Siliciumverbindungen mit dem Wissen der heutigen Zeit wurde von IGAWA und TOMOOKA in einem zum Stand dieser Arbeit aktuellen Buch zur Organosilan-Chemie verfasst, auf den für eine umfassendere Übersicht über das Thema an dieser Stelle verwiesen werden soll.^[96] Im Folgenden soll aber ein kurzer Überblick über die Thematik gegeben werden.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von Kohlenstoff und Silicium nehmen auch Einfluss auf die Stereochemie der Elemente. Durch die längeren Atombindungen [Si–C(sp³): 1.87 Å, C(sp³)–C(sp³): 1.54 Å]: ist die chirale Umgebung von Silicium größer als beim Kohlenstoff.^[96] Neben den unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und -verhalten finden sich insbesondere bei der konfigurativen Stabilität von Stereozentren Unterschiede zum Kohlenstoff. Durch die Möglichkeit pentavalente Intermediate und Verbindungen zu stabilisieren, kann es in diesem Zuge zu einer Epimerisierung von

chiralen Verbindungen kommen, die zu einem Verlust von definierten Konfigurationen am stereogenen Silicium führt. Zurückzuführen ist dieses Phänomen auf die sogenannte Berry-Pseudo-Rotation.

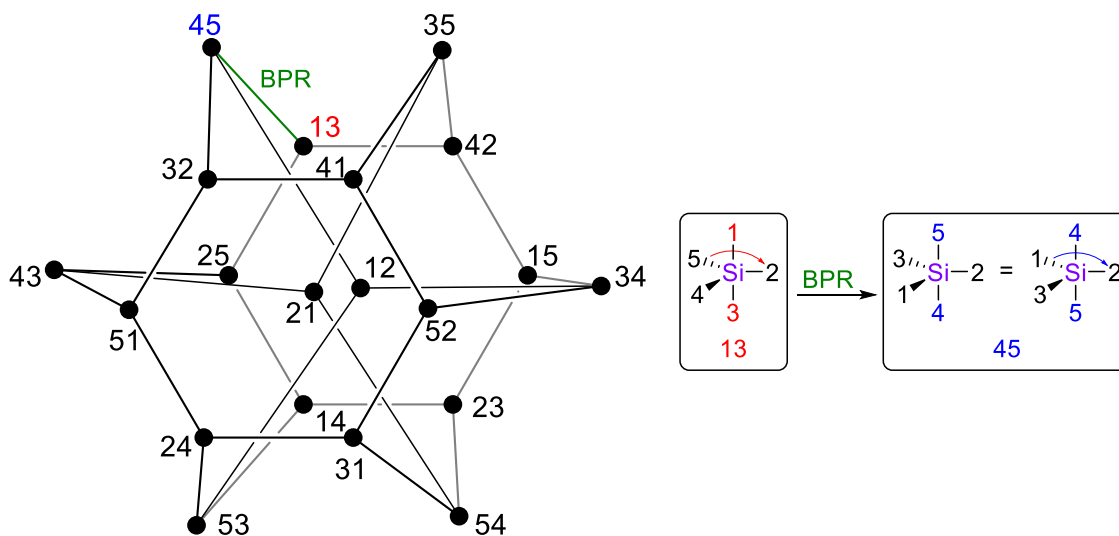
2.3.1 Berry-Pseudo-Rotation und pentavalente Intermediate

Die Fähigkeit von Silicium pentavalente Verbindungen zu stabilisieren, begründet die Möglichkeit der Berry-Pseudo-Rotation und diese kann somit auch bei anderen Elementen auftreten, die stabile pentavalente Verbindungen ausbilden können. Sie ist benannt nach ihrem Entdecker BERRY, der dieses Phänomen bei den Phosphorverbindungen PF_5 und PCl_5 beobachten und nachweisen konnte.^[97]



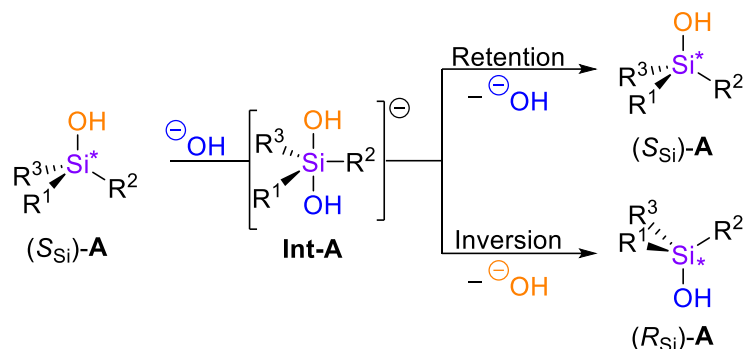
Schema 2.33: Berry-Pseudo-Rotation eines pentavalenten Silans.^[76]

Bei diesem Prozess tauschen die axialen Substituenten (1,3) mit zwei äquatorialen Substituenten (4, 5) die Position, während der fünfte Substituent (2) als Angelpunkt dient und sich nicht bewegt. Für eine trigonal-pyramidale Verbindung mit fünf unterschiedlichen Substituenten gibt es 20 mögliche Isomere die durch 30 Berry-Pseudo-Rotationen ineinander umgewandelt werden können. Alle möglichen Isomere und Berry-Pseudo-Rotationen lassen sich mithilfe eines Desargues-Levi-Graphen beschreiben.^[98]



Schema 2.34: Desargues-Levi-Graph für eine pentavalente trigonal-bipyramidale Verbindung mit fünf unterschiedlichen Substituenten. Jede Ecke entspricht einem möglichen Isomer und jede Kante einer Berry-Pseudo-Rotation. Rechts ist ein Beispiel zum Lesen des Graphen und die Bedeutung des Zweizahlencodes angegeben.^[99]

Jedes mögliche Isomer einer pentavalenten Verbindung lässt sich eindeutig durch einen Zweizahlencode beschreiben. Dieser gibt die Bezeichnung der beiden axialen Positionen wieder. Die Reihenfolge der beiden Zahlen gibt an, aus welcher Richtung die Verbindung betrachtet werden muss, damit die äquatorialen Substituenten der Reihenfolge nach im Uhrzeigersinn durchlaufen werden (angelehnt an die Bestimmung der Konfigurationen von Chiralitätszentren nach den CIP-Regeln).^[100] Jede Verbindung zwischen zwei Punkten bzw. jede Kante des Desargues-Levi-Graphs entspricht einer möglichen BPR. Enantiomere Isomere liegen sich in dem Graph gegenüber, woraus sich einfach ablesen lässt, dass, um ein Enantiomer in sein Spiegelbild zu transformieren, mindestens fünf Berry-Pseudo-Rotationen durchlaufen werden müssen.^[100,101] Es sollte allerdings bedacht werden, dass für die Konfiguration der ursprünglich tetraedrischen Verbindung die Stereoinformation auch ohne bzw. mit weniger Pseudorotationen verändert wird, abhängig davon welcher Substituent nach Bildung des pentavalenten Intermediats wieder abgespalten wird.



Schema 2.35: Substitution am Silicium unter Bildung eines pentavalenten Intermediats.

In dem in Schema 2.35 gezeigten Beispiel wird deutlich, dass nach der Bildung eines pentavalenten Anions entweder die Ausgangsverbindung zurückgebildet wird, wodurch die Konfiguration am Silicium erhalten bleibt (Retention), oder der andere axiale Substituent unter Inversion der Konfiguration abgespalten wird. Falls keine Reaktion energetisch bevorzugt wird, treten beide Fälle auf und es kommt zu Epimerisierungsprozessen. Die möglichen Substitutionsmuster von Silanen sind allerdings komplexer als hier angedeutet werden und ein tieferer Einblick wird im späteren Teil im Zusammenhang mit Transformationsreaktionen von chiralen Silanen gegeben (siehe Kapitel 2.3.2.3).

Für chirale Siliciumverbindungen ist es daher relevant, ob und in welchem Maße gebildete Intermediate stabilisiert werden. Während sehr kurzlebige und instabile pentavalente Verbindungen keine oder nur wenige Pseudo-Rotationen durchlaufen, steigt mit höherer Lebenszeit des Anions die Wahrscheinlichkeit für das vermehrte Auftreten von Pseudo-Rotationen. So stabilisieren elektronenziehende Gruppen am Silicium mögliche pentavalente Strukturen, da die negative Ladung mehr auf die Substituenten verteilt werden kann, während viele organische Gruppen negativ geladene Intermediate destabilisieren. Allerdings reicht dieser simple Ansatz allein nicht aus, um eindeutige Aussagen über die Stabilität von pentasubstituierten Siliciumionen zu treffen oder Pseudorotationen auszuschließen, wie das Beispiel von LAMMERTSMA *et al.* zeigt.^[102,103]

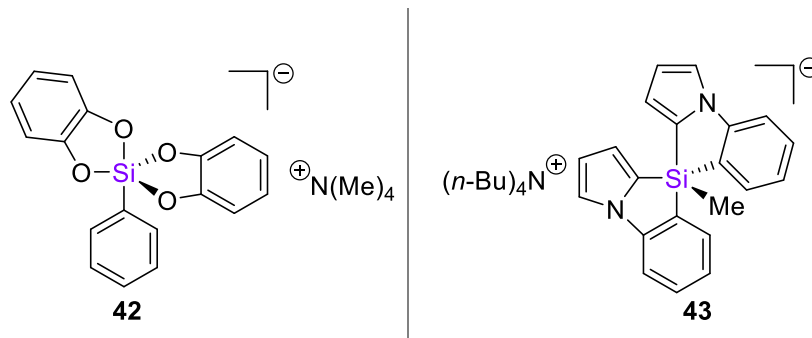


Abbildung 2.13: Links: Pentavalentes Organosilan mit vier elektronenziehenden Substituenten von TURLEY *et al.*,^[104] rechts: Stabiles pentavalentes Organosilan von der Gruppe um LAMMERTSMA.^[102]

Die Beispiele zeigen zwei stabile pentavalente Organosilane, bei denen das Beispiel von LAMMERTSMA trotz fünf organischer Substituenten am Silicium die Bildung des Anions realisieren konnte. Eine weitere Möglichkeit die BPR zumindest kinetisch einzuschränken liegt in dem Einbau der Substituenten in Ringsysteme, wie sie auch bei den beiden Beispielen gezeigten Systemen vorliegen. Dadurch werden zum einen die Bildung bestimmter Isomere direkt ausgeschlossen, zum anderen können die Reaktionsbarrieren für bestimmte BPR stark erhöht und so die Möglichkeiten zur Rotation limitiert werden.^[103]

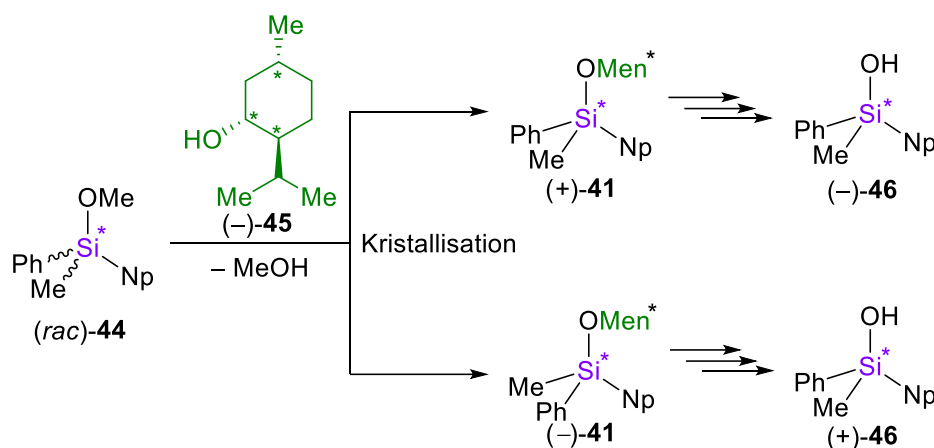
2.3.2 Isolation und stereospezifische Synthesen von chiralen Siliciumverbindungen

Es gibt unterschiedliche Ansätze, um stereochemisch reine Siliciumverbindungen zu erhalten. Prinzipiell sind diese Methoden analog zu den aus der Organik bekannten Verfahren für chirale Kohlenstoffverbindungen.

2.3.2.1 Trennung von verschiedenen Isomeren

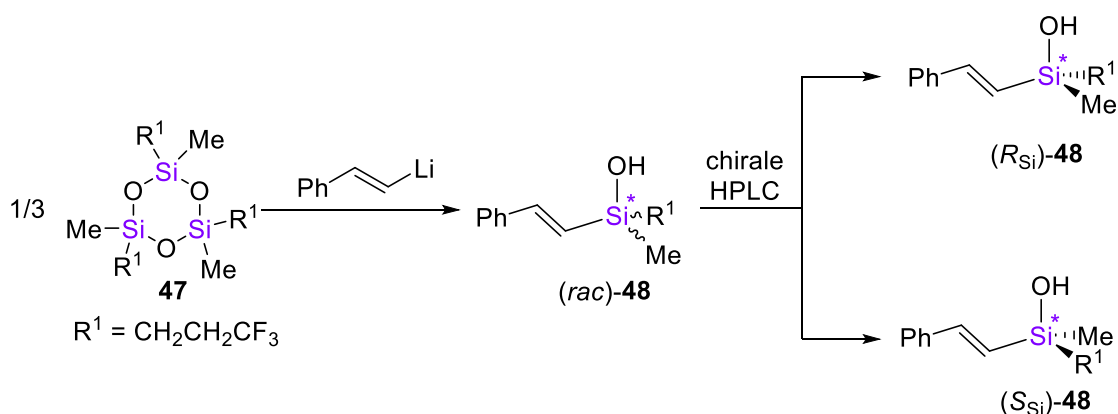
Die erste und häufig simpelste Möglichkeit stereochemisch reine Komponenten zu erhalten, liegt in der Trennung von verschiedenen Stereoisomeren. Bei Diastereomeren, die über unterschiedliche physikalische Eigenschaften verfügen, können diese durch klassische Trennverfahren wie Chromatographie, Destillation oder Kristallisation voneinander getrennt werden.^[105] Die Trennung von Enantiomeren ist durch die analogen physikalischen Eigenschaften schwieriger. Hierbei werden diese entweder zunächst mit einem chiralen Reagenz wie Mandelsäure in diastereomere Formen überführt oder in

einer chiralen Umgebung (chirale HPLC) chromatographisch getrennt.^[106] Das Naphtylsilan von SOMMER ist ein Beispiel für solch ein Enantiomer, das mithilfe einer Derivatisierung mit einem chiralen Reagenz und anschließender Trennung der diastereomeren Kristalle in stereochemisch reiner Form angereichert wurde. Anschließend konnte das chirale Rückgrat abgetrennt werden, um stereochemisch reine enantiomere Si-stereogene Silane zu isolieren.^[85,91,92]



Schema 2.36: Racematspaltung von Si-stereogenen Silanen durch Derivatisierung mit (-)-Menthol nach SOMMER.

Ein weiteres Beispiel der Arbeitsgruppe von HIYAMA zeigt die erfolgreiche Trennung enantiomerer Silanole mittels chiraler HPLC.^[107]

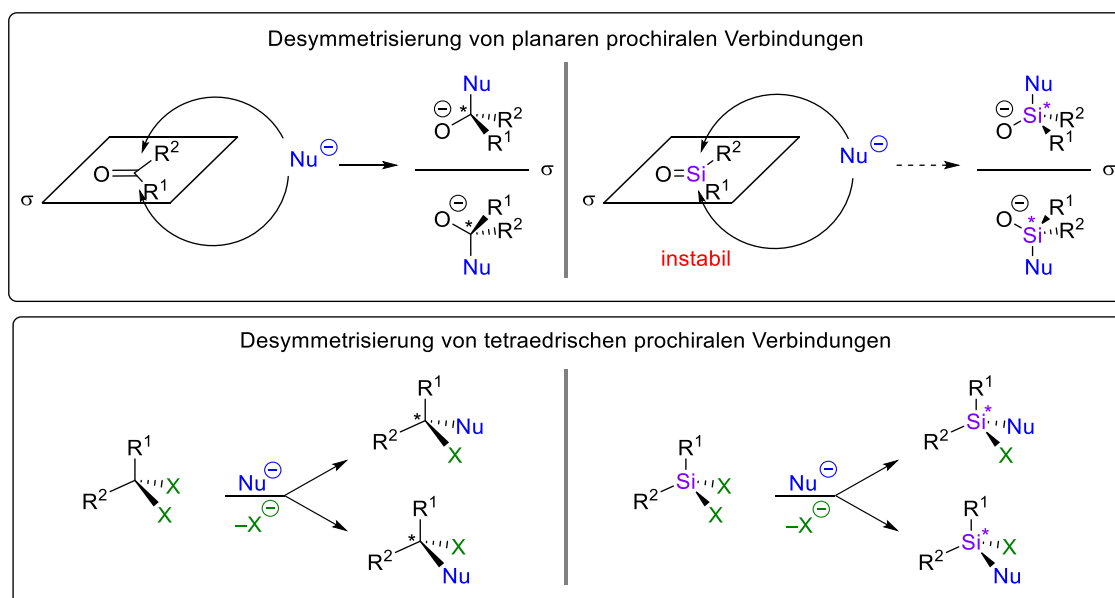


Schema 2.37: Synthese und Trennung Si-stereogener enantiomerer Silanole.

Die zunächst stereochemisch unselektive Synthese der Enantiomere erfolgt hierbei über eine Ringöffnung und Siloxanspaltung mit einer starken Base, bevor das Racemat im nächsten Schritt über eine chirale HPLC aufgetrennt wird.^[107]

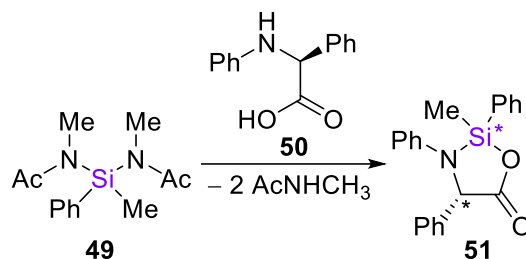
2.3.2.2 Asymmetrische Synthese

Der Idealfall zur Isolation stereochemisch reiner Silane liegt natürlich in der direkten asymmetrischen Synthese von einzelnen Stereoisomeren, um so die Ausbeute des Zielmoleküls zu erhöhen und im Idealfall weitere Anreicherungsschritte überflüssig zu machen. Während für Kohlenstoff hierfür bereits unzählige verschiedene stereochemisch selektive Methoden bekannt und etabliert sind, sind die Möglichkeiten beim Silicium noch stark beschränkt. Eine zentrale Hürde liegt hierbei in den fehlenden bzw. instabilen planaren prochiralen Vorstufen für Silicium, die beim Kohlenstoff oft als Basis für Synthesen dienen. Die Desymmetrisierung solcher planaren Verbindungen unterliegt häufig signifikanter Unterschiede der kinetischen Energiebarrieren für die Reaktion, je nach möglicher Angriffsseite eines Nucleophils, die in der bevorzugten Bildung eines Stereoisomers resultiert. Für Silicium sind solche planaren Komponenten meistens labil und schwer zu synthetisieren, weshalb mögliche Desymmetrisierungsreaktionen auf tetraedrische Komponenten beschränkt sind.^[96]



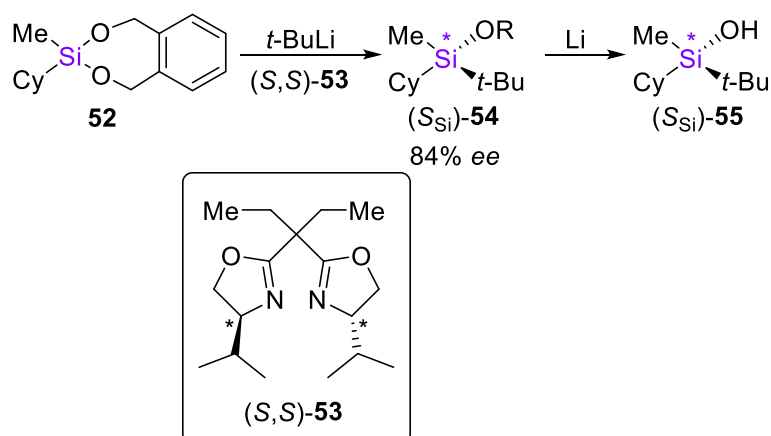
Schema 2.38: Mögliche asymmetrische Synthesen durch Desymmetrisierung von planaren und tetraedrischen Vorstufen bei Kohlenstoff und Silicium.

Hinzu kommt die zuvor erwähnte Problematik bei der Bildung von pentavalenten Spezies während der Reaktionen am Silicium, die häufig unter S_N2- oder S_Ni-Substitutionsmustern verlaufen. Eine der ersten Arbeiten zu asymmetrischen Synthesen von Si-stereogenen Komponenten stammt von KLEBE und FINKBEINER aus dem Jahr 1966. Sie protokollierten bei Ringschlussreaktionen von N,O-funktionalisierten Silanen eine asymmetrische Induktion.^[108]



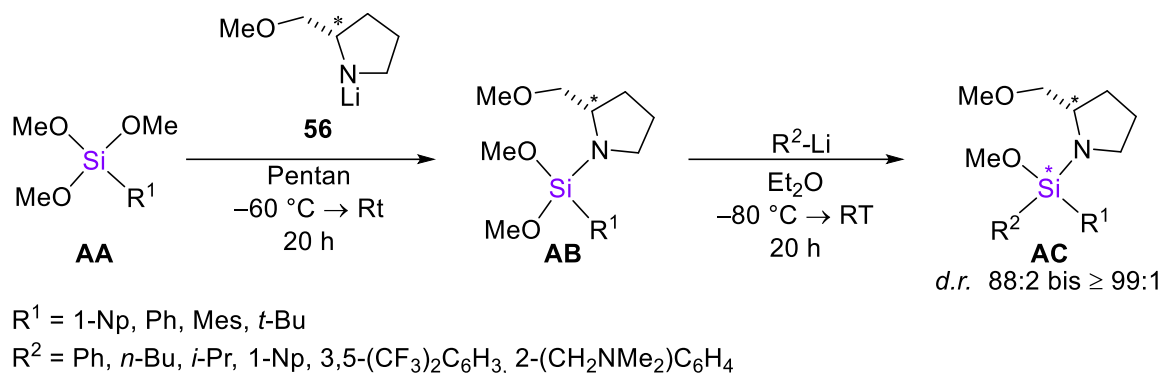
Schema 2.39: Asymmetrische Synthese unter Ringschluss von Silazanen mit einer Aminosäure.

Die in Schema 2.39 gezeigte Synthese ist nur ein Beispiel von den durch die Autoren untersuchten Reaktionen, bei denen es sich ausschließlich um Derivate des N,O-funktionalisierten Silans handelt. Neben der Möglichkeit eine stereochemische Induktion bei der Ringschließung zur asymmetrischen Synthese durch Ringöffnungsreaktionen zu erschließen, gelang der Gruppe von TOMOOKA eine enantioselektive Synthese von Silanolen durch eine selektive Ringöffnung mit *t*-Butyllithium und einem chiralen Reagenz.^[109]



Schema 2.40: Enantioselektive Ringspaltung zur Synthese eines enantiomeren Alkoxysilans mit *t*-Butyllithium und anschließender Transformation in das entsprechende Silanol.

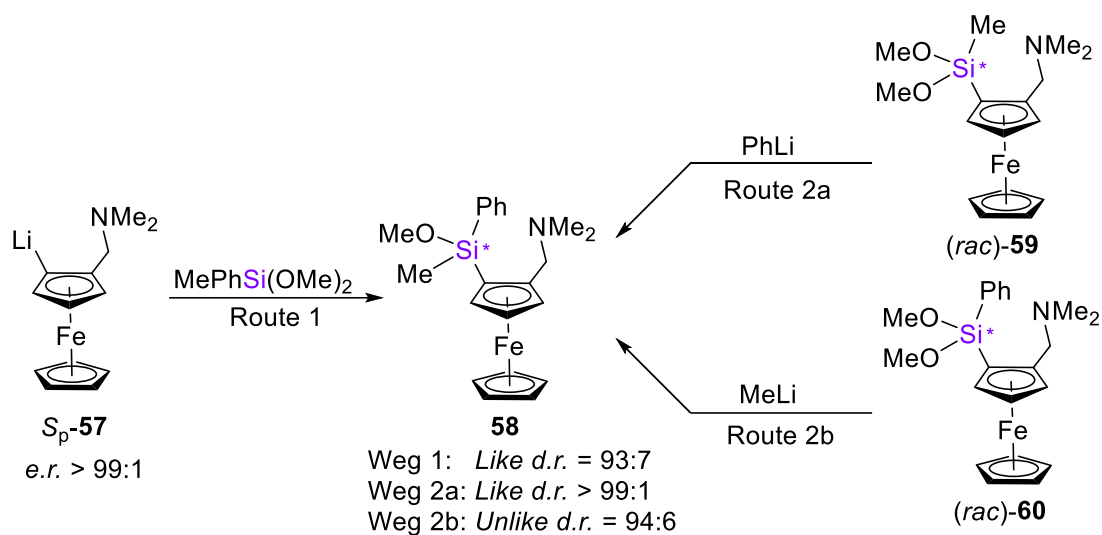
Auch in der eigenen Gruppe wurden mehrere Arbeiten zur asymmetrischen Synthese Si-stereogener Silane veröffentlicht. So konnte BAUER durch die Desymmetrisierung von Alkoxysilanen mit einem chiralen Rückgrat N,O-funktionalisierte Silane in hohen Diastereomerenüberschüssen aufbauen.^[110]



Schema 2.41: Synthese von SMP-substituierten N,O-funktionalisierten Alkoxy silanen in hohen Diastereomerenüberschüssen unter thermodynamischer Kontrolle.

Eine Besonderheit hier ist, dass die Bildung eines stabilen pentavalenten Intermediats gezielt herbeigeführt wird, sodass sich das Stereozentrum relativ zum chiralen Rückgrat einstellen kann und eine selektive Substitution einer Methoxygruppe unter thermodynamischer Kontrolle abläuft.^[110]

Eine weitere Möglichkeit zur asymmetrischen Synthese neuer stereogener Siliciumzentren liegt in der Verwendung eines planarchiralen Ferrocenrückgrates, das eine asymmetrische Induktion initiiert.^[111]



Schema 2.42: Asymmetrische Synthese von planarchiralen Methoxysilanen über drei verschiedene Syntheserouten.

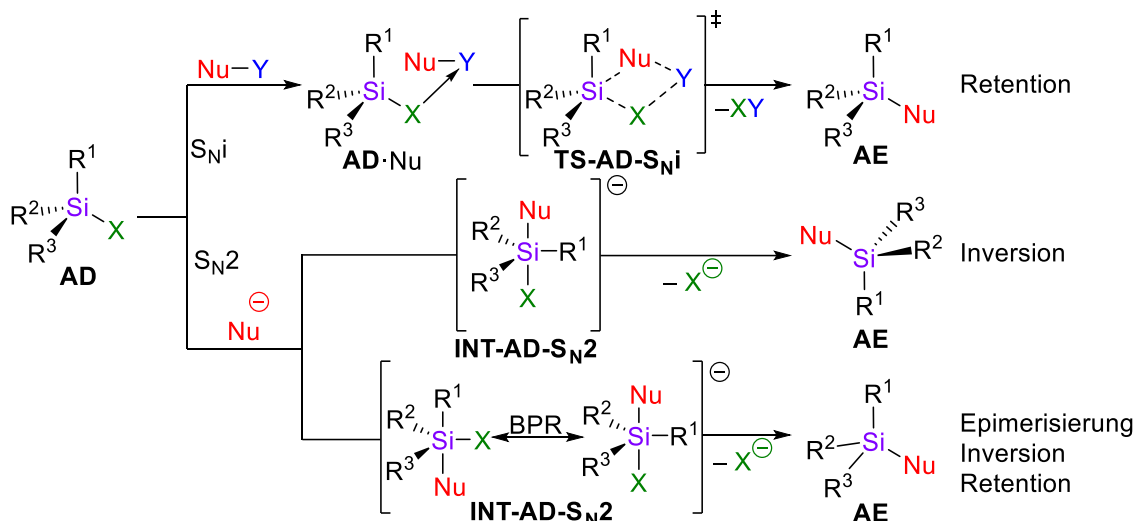
Hierbei führen unterschiedliche Syntheserouten zum asymmetrisch aufgebauten Methoxysilan **58**. Während Route 1 unter Reagenzkontrolle zur selektiven Bildung des *Like*-Diastereomers von **58** führt, ermöglichen es die Wege 2a und 2b über eine

substratkontrollierte Reaktion die stereoselektive Synthese unter Stereodivergenz von dem *Like*-($R_p, R_{Si}/S_p, S_{Si}$)- oder dem *Unlike*-($R_p, S_{Si}/S_p, R_{Si}$)-Diastereomer von **58**.^[111]

2.3.2.3 Transformation chiraler Ausgangsverbindungen

Trotz der Entwicklung stetig neuer Synthesen zur Darstellung definierter Si-stereogener Komponenten sind Transformationsreaktionen notwendig, um ein breites Spektrum und Vielfältigkeit Si-stereogener Komponenten zu erschließen. Um den stereochemischen Verlauf solcher Reaktionen vorherzusagen, wird ein genaues mechanistisches Verständnis über die ablaufenden Prozesse benötigt. Hierzu soll noch einmal tiefer in die Substitutionsmechanismen des Siliciums eingegangen werden, die zuvor bereits in Schema 2.35 angesprochen wurden.

Da beim Silicium positive kationische Spezies äußerst instabil sind und nur mit hohem synthetischem Aufwand erzeugt werden können, ist bei den Substitutionsreaktionen kein S_N1 -artiger Mechanismus zu beobachten, wie er für Kohlenstoff häufig beschrieben wird.^[112,113] Stattdessen kommt es bei Silicium zu S_N2 - oder S_{Ni} -artigen Substitutionsmustern. Allerdings sind die Vorhersage und die genaue Analyse, welcher dieser Mechanismus-Typen für eine Reaktion vorliegt, nicht trivial, da dieser von mehreren Faktoren abhängig ist. Ein wichtiger Faktor, der Einfluss auf die Reaktion nimmt, ist die Stabilität der pentavalenten Spezies. SOMMER postulierte für den S_{Ni} -Mechanismus, einen gleichzeitigen Bindungsbruch und -bildung unter Retention der Konfiguration, die insbesondere für Reaktionen mit einem eher instabilen Übergangszustandartigen pentavalenten Siliciumanion in Frage kommt.^{[114][115]}



Schema 2.43: Grundtypen der Substitutionsmechanismen an Siliciumzentren und deren stereochemischer Verlauf.

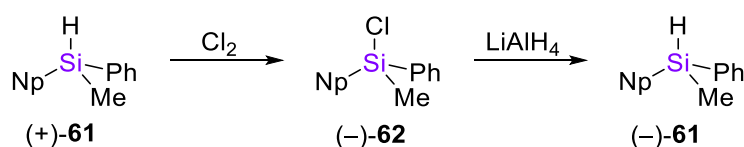
Falls während der Reaktion ein stabileres pentavalentes Intermediat gebildet wird, kann die Substitution unter einem S_N2-Mechanismus verlaufen, der zur Inversion der Konfiguration führt, falls der Mechanismus ohne Durchlaufen mehrerer Pseudorotation abläuft. Sobald die Lebenszeit des pentavalenten Anions einen kritischen Punkt überschreitet, kann es bei dem Durchlaufen diverser Pseudorotationen gemäß des Desargues-Levi-Graphs zur Epimerisierung der ursprünglichen Konfiguration und dem Verlust der Stereoinformationen kommen. Falls die Möglichkeiten der BPR jedoch eingeschränkt oder für bestimmte Substitutionsmuster energetisch günstig sind, kann dies zu selektiven Substitutionsmustern unter Inversion oder Retention der Konfiguration führen, was eine genaue Vorhersage des Stereoverlaufs erschwert.^{[114][115]}

Für den S_Ni-Mechanismus wird eine Vorkoordination des Nucleophils benötigt, wie beispielsweise durch eine Koordination von Metallkationen oder Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit dem Substrat. Für die Vorkoordination durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken waren hierzu bereits in Kapitel 2.1.2 bei der Hydrolyse von Alkoxysilanen Reaktionsmechanismen dargestellt, anhand derer auch deutlich wurde, dass auch der S_Ni-Mechanismus in dem hier dargestellten Schema eine Vereinfachung der tatsächlich ablaufenden Reaktion ist. Abhängig von Art der Substituenten, Lösungsmittel und Reagenz, können unterschiedliche Ringstrukturen realisiert werden, die während der Substitutionsreaktion auftreten. Dies zeigt, dass eine genaue Erklärung und Entschlüsselung der Reaktionsmechanismen schwierig ist und genaue Reaktionsvorhersagen für Transformationsreaktionen am Silicium, insbesondere im Kontext des

stereochemischen Verlaufs, auch mit dem heutigen Wissensstand der Forschung schwierig und alles andere als trivial sind.

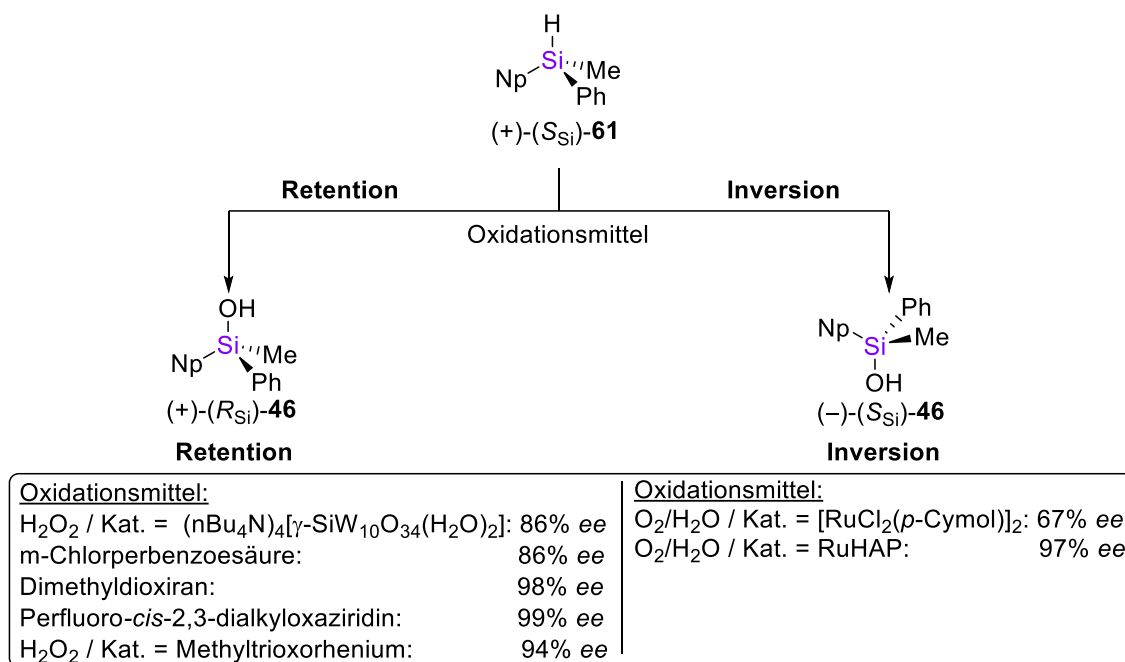
SOMMER und CORRIU postulierten in ihren Arbeiten einige generelle Trends zur Vorhersage des stereochemischen Verlaufs bei Substitutionsreaktionen auf Basis des Nucleofugs und des angreifenden Nucleophils. So zeigte sich bei den von ihnen untersuchten Systemen, dass je basischer diese Abgangsgruppe ist, desto eher verläuft die Reaktion unter Retention der Konfiguration.^[114] CORRIU griff diese Annahme auf und modifizierte sie, indem er eine ablaufende Inversion oder Retention mit der relativen Härte des Nucleophils und seinen Grenzorbitalen in Zusammenhang brachte.^[112,113] Allerdings führten die Autoren selbst bei ihren Arbeiten schon diverse Ausnahmen dieser Regeln auf und in weiteren Veröffentlichungen zeigten auch andere Faktoren, wie die chirale Umgebung, Polarität, Art des Lösungsmittels und Temperatur einen signifikanten Einfluss auf den Stereoverlauf der Reaktionen.^[96,116]

Viele Annahmen zur Vorhersage des Stereoverlaufs stützen sich auf das von SOMMER publizierte und auch von und anderen Gruppen intensiv untersuchte naphtylsubstituierte System. Hierfür postulierte SOMMER auch den ersten realisierten Walden-Zyklus mit dem sich die Konfiguration am Siliciumzentrum invertieren lässt.^[85,91–95]



Schema 2.44: Erster dokumentierter Walden-Zyklus eines stereogenen Silans zur Invertierung der Konfiguration am Siliciumzentrum nach SOMMER.

Im Folgenden sollen noch ein paar Beispiele stereoselektiver Transformationen zur Darstellung stereochemisch reiner Silanole dargestellt werden. Hier hat sich insbesondere die Oxidation von Si–H-Verbindungen bewährt. So konnten mehrere Arbeitsgruppen am bekannten Naphtylsilan **61** durch den Einsatz verschiedener Oxidationsmittel eine Retention der Konfiguration bei der Oxygenierung des Silans beobachten.^[38,117]



Schema 2.45: Stereoselektive Transformation des Naphtylsilans **61** unter Oxidation zum entsprechenden Silanol **46** mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln.

In Schema 2.45 ist bei der Betrachtung der Konfiguration zu beachten, dass bei der Retention der Konfiguration der Stereodiskriptor invertiert wird, da sich die Priorisierung der Substituenten nach den CIP-Regeln ändert. Wie im Schema zu erkennen ist, führte der Einsatz einiger Oxidationsmittel auch zur Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum.^[118] Ein grober Trend zum Stereoverlauf bei der Oxidation von Si-stereogenen Verbindungen ergibt sich abhängig von der Löslichkeit des eingesetzten Oxidationsmittels. So führt die Verwendung von unlöslichen Oxidationsmitteln vorwiegend zur Inversion der Konfiguration, während die Verwendung von löslichen Oxidationsmitteln vermehrt eine Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum zur Folge hat. Hier sollte angemerkt werden, dass es viele Ausnahmen zu diesem Trend gibt und somit auch für diesen Reaktionstyp keine eindeutige Voraussage zulässig ist.^[96]

2.3.3 Anwendung von chiralen Siliciumverbindungen

Das Anwendungspotential von chiralen Siliciumverbindungen liegt prinzipiell auf einem analogen Level, wie der Einsatz von chiralen organischen Molekülen. Da der Zugang zu Si-stereogenen Verbindungen aber erst in den letzten Jahren erschlossen wurde, befinden sich viele Applikationen noch auf einem Pionierlevel und werden voraussichtlich erst in den nächsten Jahren an größerer Relevanz gewinnen, sobald das Wissen und der Zugang zu den Komponenten eine größere Bekanntheit erlangen.

Allgemein lassen sich die möglichen Anwendungsfelder von Si-stereogenen Komponenten in mehrere Bereiche unterteilen.^[96] Da Chiralität insbesondere bei der Wirkstoffforschung von besonderer Relevanz ist, stellt der Zugang und Aufbau von stereogenen Siliciumzentren im Bereich der Sila-Pharmaka einen essentiellen Bestandteil dar. TACKE *et al.* konnten beispielsweise, basierend auf einem Antiparkinson-Wirkstoff einen Si-stereogenen Muscarinantagonisten synthetisieren, der eine hohe biologische Aktivität aufweist.^[119] Ein weiteres Beispiel aus der medizinischen Chemie ist das von der Gruppe von TOMOOKA entwickelte Silacyclopentanen, das eine hohe Affinität an den 5-HT_{2b}-Serotonin-Rezeptor zeigt.^[120]

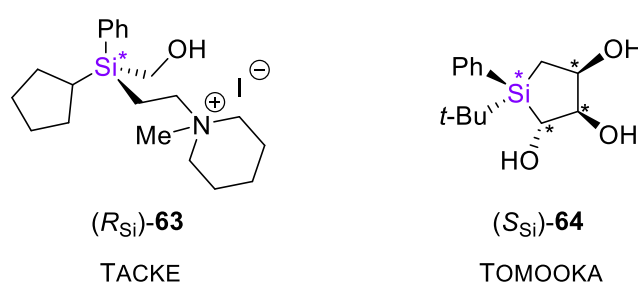
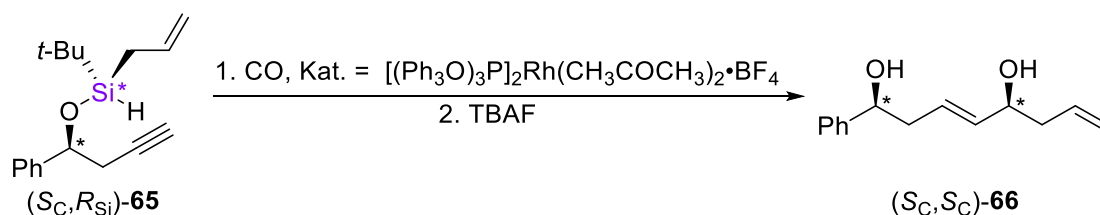


Abbildung 2.14: Beispiele für biologisch aktive Si-chirale Verbindungen.

Natürlich können Silicium-stereogene Verbindungen auch in der organischen Synthese eingesetzt werden. Diese können genutzt werden, um stereogene Informationen auf andere Moleküle übertragen.^[121] Ein Beispiel von der Gruppe von LEIGHTON ist hierfür im Folgenden abgebildet.^[122]

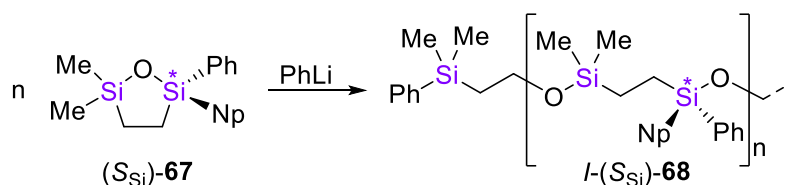


Schema 2.46: Stereoselektive Synthese eines chiralen 1,5-Diols mithilfe eines Si-stereogenen Alkoholderivats nach LEIGHTON.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von stereogenen Siliciumverbindungen liegt in dem Einsatz als chirale Sonde, um zusätzliche Informationen über ablaufende Reaktionsmechanismen zu erhalten, die aus dem Stereoverlauf der Reaktionen gewonnen werden.^[123,124] So konnte die Gruppe von OESTREICH mithilfe von Si-stereogenen Silanen den Mechanismus der Si-H-Aktivierung von diversen

Katalysatorsystemen entschlüsseln und neue Einblicke in die Reaktionsprozesse gewinnen.^[123]

Das letzte hier aufgeführte Anwendungsgebiet der Si-stereogenen Silane liegt in der Synthese von chiralen Materialien. Hierzu gibt es Pionierarbeiten von den Gruppen von KAWAKAMI und NOZAKI die erste Si-stereogene Polymere dargestellt haben.^[125]



Schema 2.47: Synthese eines isotaktischen Si-stereogenen Polymers durch ROP.

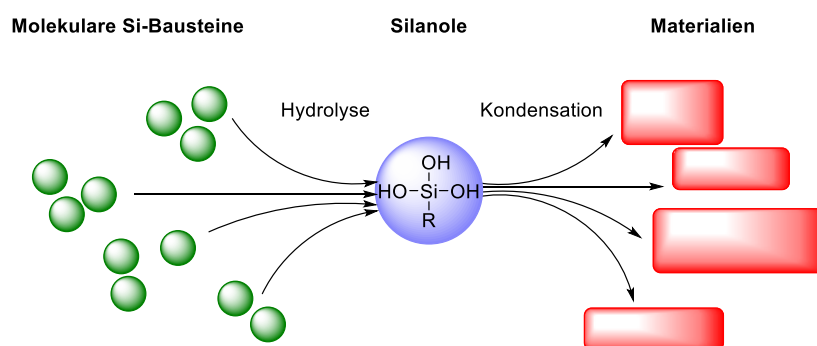
KAWAKAMI *et al.* veröffentlichten auch einen ersten Übersichtsartikel zu diesem Thema, auf den für einen näheren Einblick in dieses Thema an dieser Stelle verwiesen werden soll.^[126]

Dass Chiralität als strukturgebende Eigenschaft fungiert, ist insbesondere aus der Natur bekannt. Daher bergen Si-stereogene Bausteine auch für die eingangs erwähnte Problematik der Steuerung und Kontrolle der Struktur von technischen Silicatmaterialien ein großes Potential. Durch den gezielten Einsatz dieser chiralen Bausteine könnte die Synthese von definierten und eindeutigen Strukturmotiven ermöglicht und so das Portfolio der technisch realisierbaren Silicatmaterialien erweitert und auf ein neues Level gehoben werden.

Diese Darstellung des Forschungsstandes zur Zeit der Anfertigung dieser Dissertation sollte einen ersten Überblick über die komplexe Thematik der Silanol und Siloxidchemie und dem Feld der Si-stereogenen Komponenten geben, auf dem die vorliegende Dissertation und das Forschungsgebiet aufbaut. Aufgrund der großen Zahl an Publikationen und Arbeiten auf diesen aktuellen Forschungsgebieten kann der präsentierte Einblick in die verschiedenen Felder der Siliciumchemie kein vollständiges Bild zu diesen Themen liefern.

3 Motivation und Zielsetzung

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ergibt sich aus der Problematik zur Steuerung von Kondensationsprozessen zur künstlichen Darstellung komplexer Si–O-basierter Materialien, wie sie in der Natur gefunden werden können. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sollen anhand von Silanolen als wichtige intermediäre Stoffklasse molekulare Prozesse untersucht werden, die fundamental bei der Bildung von polymeren Siloxanstrukturen aus molekularen Komponenten beteiligt sind. So sollen neue Erkenntnisse gewonnen werden, die für einen zukünftigen, gezielten Aufbau neuer silanolbasierter Materialien beisteuern können.

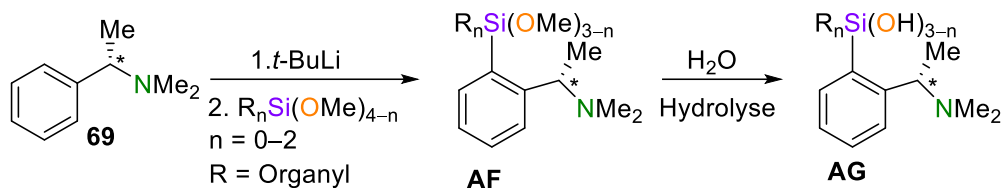


Schema 3.1: Untersuchung von Silanolen als Bindeglied zwischen molekularen Silanen und Siloxan-Materialien.

Die Basis solcher Untersuchungen stellt die Darstellung geeigneter funktionalisierter Si-stereogener Silanolverbindungen dar. Anlehnend an dem in den Diatomeen gefundenen Zusammenspiel von Aminen und Silanolen bei der Darstellung komplexer Silicatstrukturen, sollen in dieser Arbeit aminofunktionalisierte Komponenten synthetisiert werden. Anschließend soll der Einfluss dieser Aminofunktionalitäten auf die Ausbildung von Strukturen und Kondensationsprozessen auf molekularem Niveau analysiert werden. Chiralität stellt als strukturgebende Eigenschaft ebenfalls ein wichtiges Merkmal dar, das insbesondere in der Natur eine essentielle Rolle einnimmt. Daher sollen die Zielkomponenten zusätzlich mindestens ein stereogenes Zentrum aufweisen, um den Einfluss von diesem auf die Systeme untersuchen zu können.

Basierend auf diesen Überlegungen soll daher das chirale Benzylamin (**69**) als Grundlage für die Synthesen genutzt werden und als Molekürückgrat für die Darstellung sämtlicher Silane dienen. Dieses Molekül kann durch eine etablierte Syntheseroute zum Aufbau diverser Tri-, Di- und Monomethoxysilane verwendet werden, die in

anschließenden Hydrolyse-Reaktionen zu den entsprechenden Silanolen umgesetzt werden können.

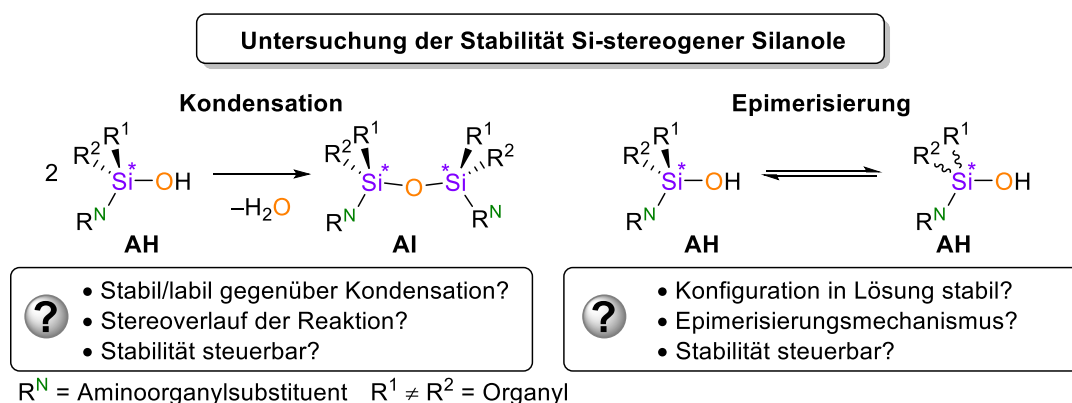


Schema 3.2: Geplante Syntheseroute zur Darstellung der Methoxysilane und Silanole.

Zudem bietet die Verwendung dieses Molekülsystems den Vorteil, dass auf vorangegangene Vorarbeiten der eigenen Masterarbeit zurückgegriffen werden kann, in der auf diesem Wege bereits erste Zielkomponenten dargestellt werden konnten.^[76]

Um den Einfluss der Aminogruppen auf die Struktur- und Aggregationsbildung der Silanole zu untersuchen, sollen diese im Festkörper mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden. Hier sollen insbesondere mögliche Wasserstoffbrücken und wiederkehrende Struktur motive im Zentrum der Untersuchungen stehen.

Zur Beantwortung der zentralen Fragestellung müssen zudem Si-stereogene Komponenten dargestellt und in hohen Diastereomerenreinheiten isoliert werden. Diese Verbindungen können dann als stereochemische Sonde eingesetzt werden, um mit diesen Kondensations- und Austauschprozesse von Silanolen zu untersuchen. Änderungen der Konfigurationen der Siliciumzentren lassen so auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen zurückschließen.

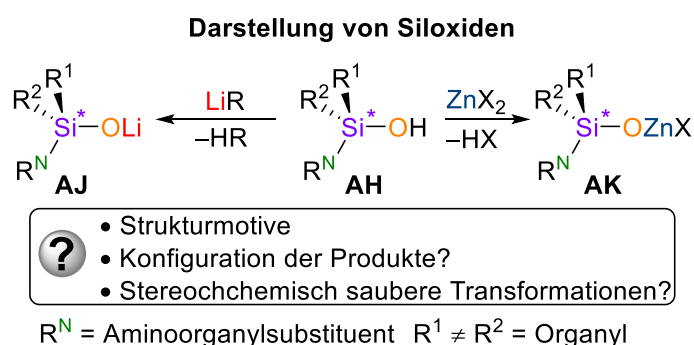


Schema 3.3: Geplante Untersuchungen zu molekularen Kondensations- und Epimerisierungsprozessen mit Si-stereogenen Silanolen.

Zusätzlich kann eine solche chirale Sonde mit anderen analytischen Werkzeugen ergänzt werden. Naheliegender ist hier die Durchführung von Isotopenmarkierungsexperimenten, um mögliche Austauschprozesse in Lösung gezielter verfolgen zu können. Solche Versuche sollen zusammen mit dem CMS (*Center for Mass Spectroscopy*) an der eigenen Universität realisiert werden, um das Potential der Kombinatorik dieser zwei mechanistischen Sonden zu ergründen und hierdurch ein tiefgreifenderes Verständnis der zugrunde liegenden molekularen Prozesse der Silanole zu erlangen.

Die Synthese der chiralen Methoxysilane und Silanole bietet zudem die Möglichkeit für die Bearbeitung weiterer Projekte, die im Rahmen der Promotion umgesetzt werden sollen.

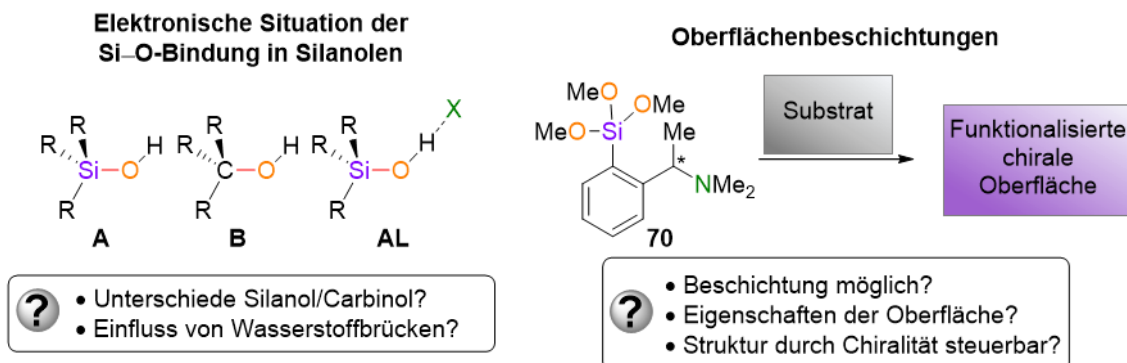
So sollen ausgehend von den chiralen Silanolen Alkalimetall- und Zinksiloxide dargestellt werden. Die Stoffklasse der Siloxide zeichnet sich durch ein hohes Anwendungspotential, insbesondere im Bereich der Katalyse aus und soll im Rahmen der Arbeit um bisher noch unterpräsenzte chirale Vertreter erweitert werden. In diesem Zuge sollen zusätzlich Versuche für den Aufbau stereochemisch reiner Si-stereogener Siloxide durchgeführt werden.



Schema 3.4: Geplante Synthesen und Untersuchungen von chiralen Siloxiden.

In einem zukünftigen Projekt soll zudem in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen zur Aufklärung der elektronischen Situation der Si–O-Bindung in Silanolen beigetragen werden. Der im vorherigen Teil beschriebene komplizierte Sachverhalt dieser Bindung soll mithilfe von experimentellen Elektronendichtebestimmungen um neue Erkenntnisse erweitert werden. Dafür sollen im speziellen Silanole im Vergleich zu Carbinolen, sowie der Einfluss diverser Wasserstoffbrücken-Aggregate auf die Bindungssituation genauer untersucht werden. Dazu müssen geeignete Modellverbindungen dargestellt und

entsprechend hochwertige Festkörperstrukturanalysen mithilfe der Einkristallröntgenstrukturaufklärung angefertigt werden. Diese Vorarbeiten sollen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, um das Fundament für dieses Forschungsprojekt zu legen.



Schema 3.5: Geplante Kooperationsprojekte mit anderen Forschungsgruppen.

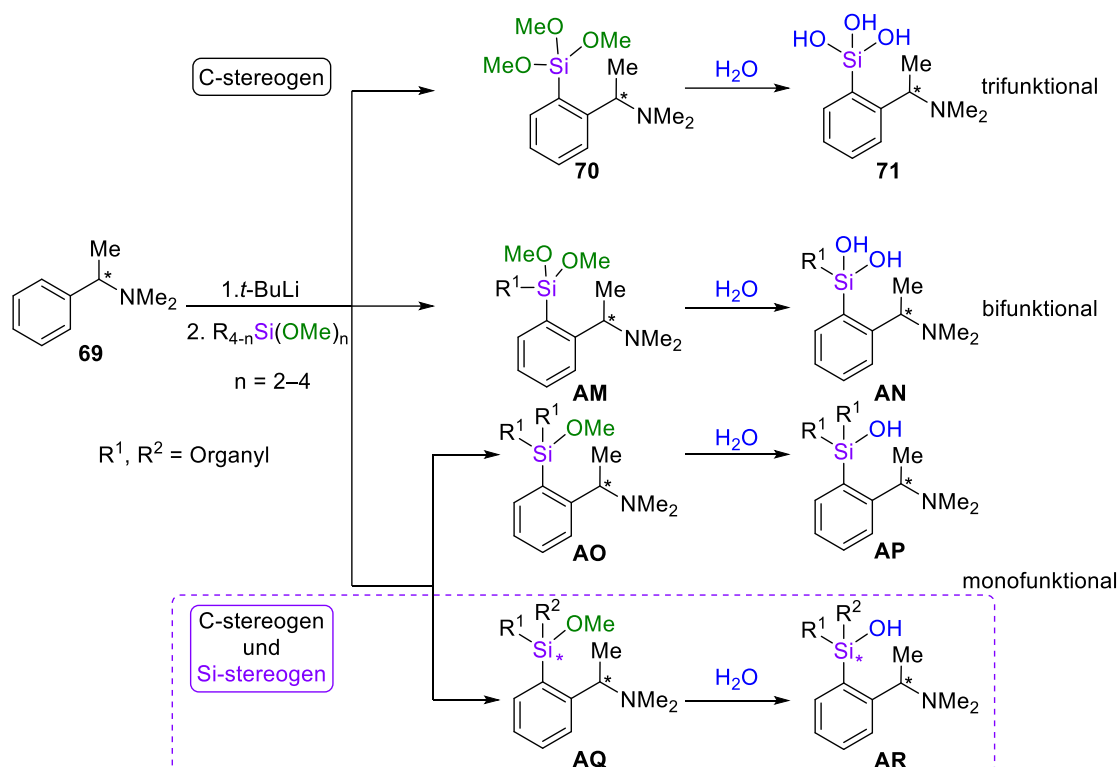
Im letzten geplanten Projekt sollen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe MATHUR der Universität zu Köln erste Versuche zur Oberflächenmodifikation mit den synthetisierten Molekülen durchgeführt werden. So sollen hochfunktionalisierte chirale Oberflächen geschaffen und deren Eigenschaften untersucht werden. Zusätzlich soll der Einfluss der Konfigurationen der molekularen Bausteine auf die finalen polymeren Festkörperstrukturen näher betrachtet und studiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Arbeit gliedert sich durch die vielseitige Zielsetzung in verschiedene Teilprojekte von unterschiedlicher Größe. Ein Großteil der Arbeit besteht aus dem Syntheseteil (Kapitel 4.1), in dem die Synthesen der entsprechenden Silanole dargestellt und zusätzlich die Aggregation der Silanole im Festkörper mit Fokus auf die Wasserstoffbrückenbindung untersucht wurden. Das Kapitel teilt sich in die Darstellung der entsprechenden Methoxypräkuror und den Silanolsynthesen. Den Kernteil der Arbeit stellen die mechanistischen Untersuchungen von Epimerisierungs- und Kondensationsverhalten von Silanolen dar, die im Kapitel 4.2 ausführlich behandelt werden. Die Ergebnisse des Projektes zur Darstellung von diversen Siloxidspezies sind im Kapitel 4.3 aufgeführt. Zum Abschluss werden die Resultate der anderen Projekte behandelt, wie die Vorarbeiten zur Analyse der elektronischen Situation der Si–O-Bindung von Silanolen (Kapitel 4.4). Während der Arbeitszeit ergab sich zudem ein kleineres Projekt zur Darstellung von pentavalenten Chlorsilanen, was in Kapitel 4.5 behandelt wird. Zuletzt werden die Ergebnisse der Kooperationsarbeit zur Modifikation und Darstellung von chiralen Oberflächen (Kapitel 4.6) präsentiert.

4.1 Synthese und Festkörperstrukturen von Aminoorganylsilanen

Anlehnend an den Ergebnissen der eigenen Vorarbeiten^[76] wurden ausgehend von dem chiralen Benzylamin **69** chirale Aminoorganylsilanole dargestellt. Dabei wurde auf die zuvor etablierte Syntheseroute über die Hydrolyse von Methoxysilanen zurückgegriffen. Um einen möglichst großen Überblick über diese Verbindungsklassen zu gewinnen, sollte hier ein breites Spektrum an klassisch C-chiralen Derivaten sowie einiger zusätzlich Si-stereogener Silanole dargestellt und charakterisiert werden. Durch Kristallisation und Bestimmung der Festkörperstrukturen können unterschiedliche Struktur motive mit Fokus auf die Wasserstoffbrückenbindung charakterisiert und durch einen Vergleich der Komponenten die Parameter identifiziert werden, die für die Bildung und Beeinflussung der Struktur entscheidend sind.



Schema 4.1: Synthese von Aminoorganylsilanolen ausgehend von C-stereogenem Benzylamin **69** über die Hydrolyse von Methoxysilanen.

Die Darstellung der Synthese-Ergebnisse teilt sich in zwei Teile:

- 1) Synthese der Methoxypräkursor
- 2) Synthese der Silanole und Analyse der Festkörperstrukturen

Diese Komponenten werden zusätzlich in den Unterpunkten nach absteigender Anzahl an Si–O-Funktionalitäten aufgeführt (vgl. Schema 4.1), wobei zuletzt die Synthesen der Si-stereogenen Verbindungen behandelt werden.

Sämtliche dargestellte Moleküle weisen ein stereogenes Kohlenstoffzentrum auf. Das Enantiomerenverhältnis ergibt sich hier aus den käuflich erworbenen Edukten. Im Rahmen der Arbeit wurde zum einen das racemische Amin (*rac*)-**69** sowie das (S_C)-konfigurierte Amin (S_C)-**69** (*e.r.* $\geq 99:1$) eingesetzt, woraus sich die folgenden Möglichkeiten für die synthetisierten Verbindungen ergeben.

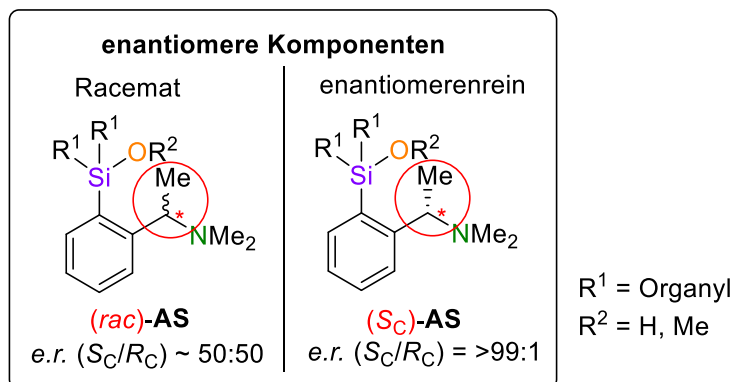
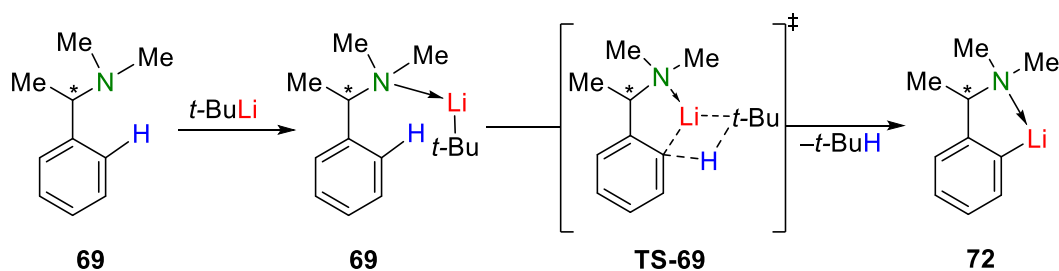


Abbildung 4.1: Mögliche Konfigurationen des C-stereogenen Zentrums für die dargestellten enantiomeren Silane, abhängig vom eingesetzten Edukt und entsprechende Bezeichnungen der Verbindungen.

In dieser Arbeit bezieht sich der Zusatz (*rac*) und (S_C) auf die Konfiguration des C-stereogenen Zentrums im Aminoorganyl-Rückgrat. In diastereomeren Systemen handelt es sich um keine racemischen Verbindungen mehr, weshalb hier die Verbindungen, die in Form eines diastereomeren Gemischs vorliegen, nur mit Nummer bezeichnet werden. Wenn die Konfiguration am Kohlenstoff definiert ist wird diese mit (S_C) gekennzeichnet.

Als Grundlage für die Darstellung der *ortho*-substituierten Methoxysilane, die im ersten Schritt synthetisiert werden sollten, dient die selektive Deprotonierung des chiralen Amins **69**. Die Selektivität der Metallierung beruht auf den, durch die Vorkoordination des Lithiumalkyl zurückzuführenden, *complexed induced proximity* (CIP)-Effekt.^[127]



Schema 4.2: Selektive *ortho*-Lithiierung durch den CIP-Effekt.^[76]

Hierbei koordiniert die Aminogruppe das Lithiumorganyl bereits vor der Deprotonierung in die *ortho*-Position und begünstigt so kinetisch die Metallierung an dieser Stelle (vgl. Schema 4.2). Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Festkörperstruktur der metallierten Spezies des enantiomerenreinen (S_C)-Amins **72** als dimeres Aggregat zusammen mit

Diethylether isoliert und aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von gelblichen Blöcken in der Raumgruppe $P2_1$:

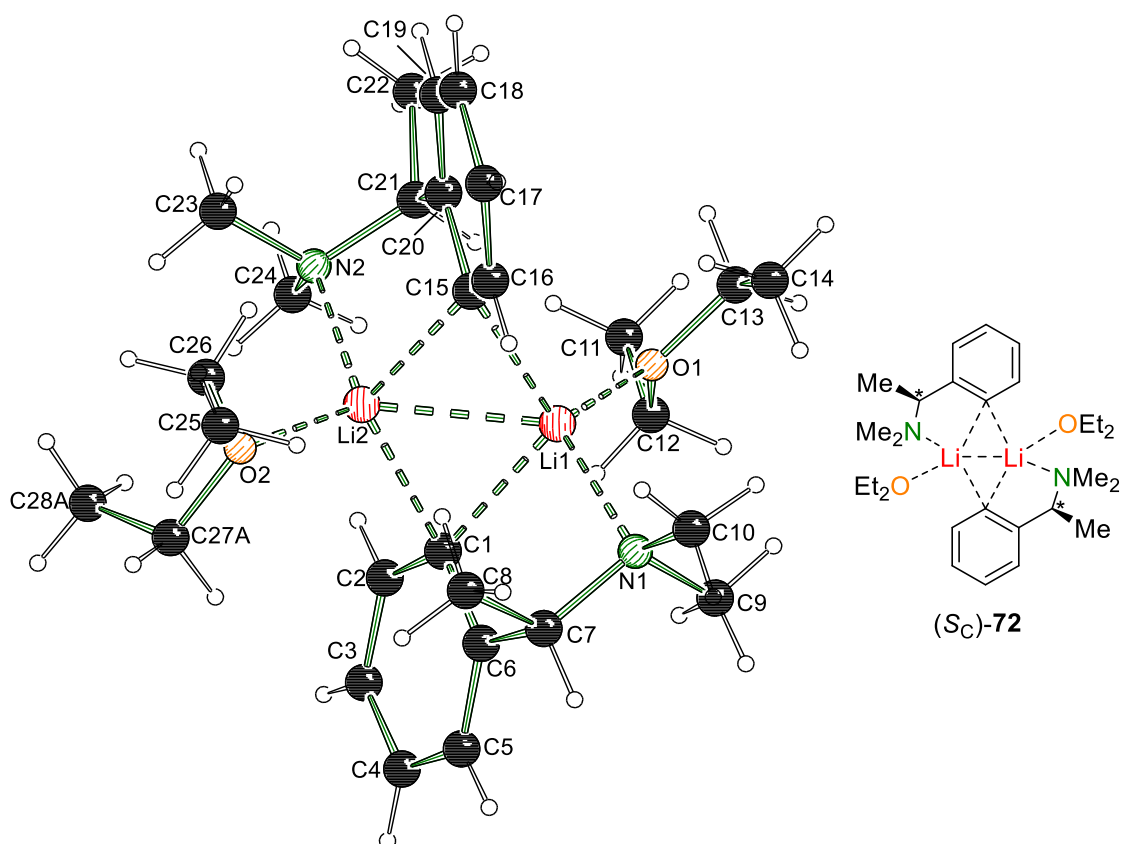


Abbildung 4.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema vom metallierten Amin **72** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Li1–Li2 2.273(4), Li1–N1 2.178(3), Li1–O1 1.958(3), Li1–C1 2.218(3), Li2–C1 2.250(3), Li1–C15 2.236(3), Li1–Li2–C1 56.65(10), O1–Li1–N1 109.59(13).

Die Verbindung bildet ein Dimer bestehend aus einem zentralen Vier-Ring, der durch die anionischen Zentren und die Metallkationen gebildet wird. Die beiden Lithiumkationen werden durch je einen Aminoliganden und ein Diethylethermolekül koordiniert. Die Struktur ähnelt damit anderen bekannten Aggregaten.^[128]

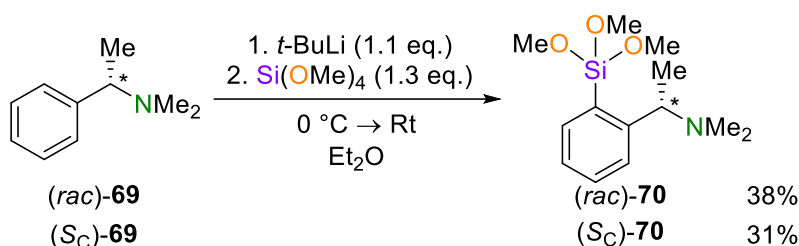
4.1.1 Synthese der Methoxysilan-Vorstufen

Die Synthese der Tri-, Di- und Monomethoxysilane erfolgte über die Umsetzung des metalliertenamins **72** mit Methoxysilanen unter Bildung von Lithiummethanolat als Koppelprodukt. Das Methoxysilanreagenz wurde hier in einem leichten Überschuss eingesetzt, da so eine Folgesubstitution der Methoxygruppen des Produktes vermieden

werden kann. Eine solche Substitution würde zum einen die Ausbeute verringern und zum anderen zur Bildung schwer abtrennbarer Nebenprodukte führen.

4.1.1.1 Synthese von Trimethoxysilanen

Die Synthese des Trimethoxysilans erfolgte ausgehend vom Tetramethoxysilan und wurde sowohl mit dem Racemat von Amin **69**, als auch mit dem enantiomerenreinen (*S_C*)-**69** (*e.r.* >99:1) durchgeführt.

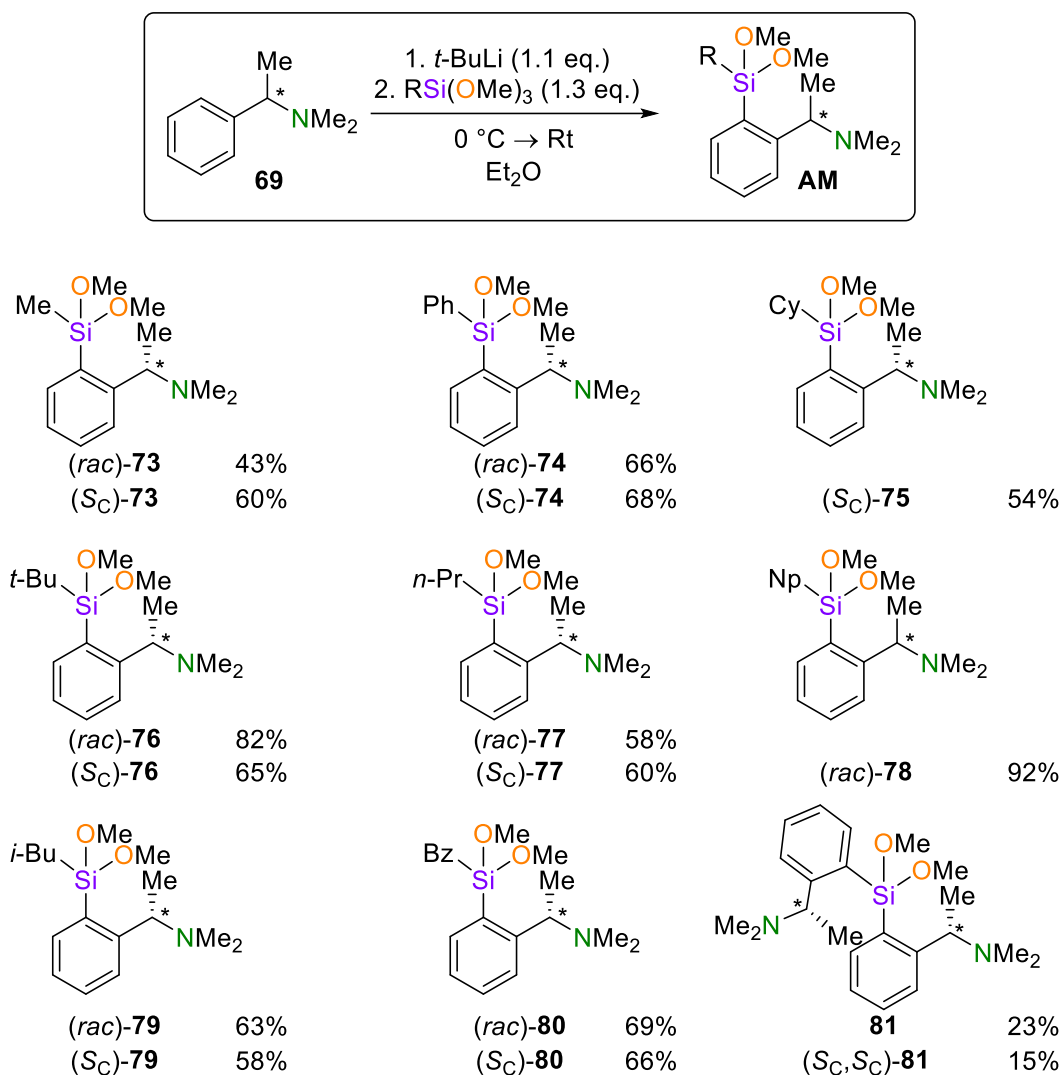


Schema 4.3: Synthese von Trimethoxysilan **70** in racemischer und enantiomerenreiner Form.

Die Verbindungen konnten erfolgreich dargestellt und isoliert werden, jedoch kam es während der Synthese vermehrt zur Bildung von Koppelprodukten und damit zu einer vergleichsweise geringen Ausbeute. Eine Erklärung hierfür könnte ein möglicherweise verunreinigtes Reagenz sein, da das Tetramethoxysilan für diese Synthesen nicht im Voraus destilliert wurde. Das Trimethoxysilan **70** ist literaturbekannt, wurde in der dokumentierten Quelle jedoch aus dem entsprechenden Trihydridosilan durch Umsetzung mit Methanol dargestellt.^[129]

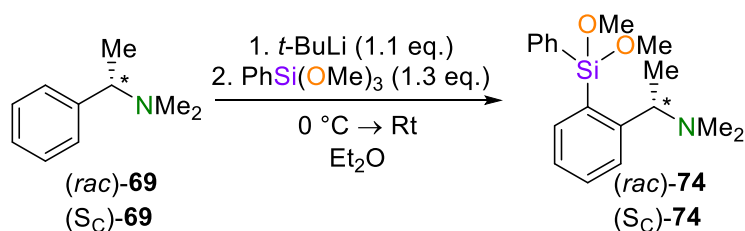
4.1.1.2 Synthese von Dimethoxysilanen

Anschließend wurden Dimethoxysilane über eine Synthese mit entsprechenden Trimethoxysilanen aufgebaut. Dabei wurde der organische Substituent variiert und die meisten Komponenten sowohl in racemischer als auch in enantiomerenreiner (*S_C*)-konfigurativer Form dargestellt.



Schema 4.4: Synthese von Dimethoxysilanen vom Typ **AM** mit Angabe der isolierten Ausbeute.

Die gezeigten Verbindungen konnten synthetisiert, isoliert und mithilfe von Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Einige der Verbindungen werden im Folgenden näher betrachtet.



Schema 4.5: Synthese von Phenyldimethoxysilan als Racemat (*rac*)-74 und als (*S_C*)-konfigurierte Komponente (*S_C*)-74.

Das Phenyldimethoxysilan **74** ist bereits literaturbekannt. Dieses wurde in der beschriebenen Quelle über eine alternative Syntheseroute dargestellt, jedoch noch nicht vollständig charakterisiert.^[129] Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit nachgeholt werden.

Zusätzlich konnte die (*S_C*)-konfigurierte Verbindung **74** kristallisiert und die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe *P1*.

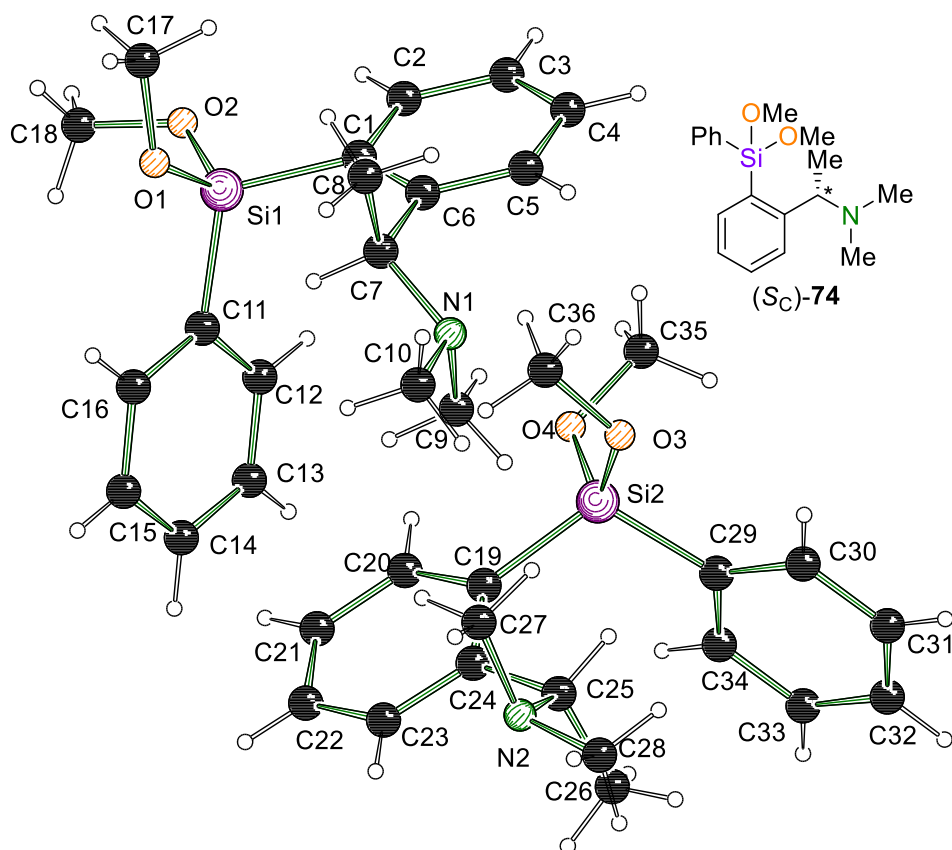
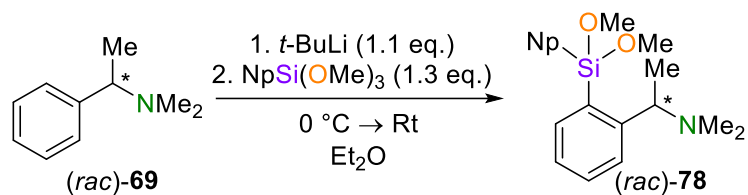


Abbildung 4.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Phenyldimethoxysilan **74** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6411(8), Si1–O2 1.6417(8), Si1–C1 1.8662(11), Si1–C11 1.8580(11), Si2–O3 1.6384(8), Si2–O4 1.6411(8), O1–Si1–O2 1.5419(9), O3–Si2–O4 110.74(5), O1–Si1–C1 114.57(5), O1–Si1–C11 105.50(5).

In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Moleküle des Phenyldimethoxysilans vor. Die Bindungslängen und –winkel entsprechen den Erwartungen. Die beiden Moleküle variieren geringfügig in ihren Bindungswinkeln und in den Anordnungen der Substituenten. So unterscheiden sich die Ausrichtungen der Phenylsubstituenten relativ zur Position des Aminoorganylrückgrats.

Das 1-Naphtyldimethoxysilan soll ebenfalls näher beleuchtet werden.



Schema 4.6: Synthese von 1-Naphtyldimethoxysilan als Racemat (*rac*)-**78**.

Der Naphtylsubstituent ist über die 1-Position an das Siliciumzentrum gebunden. Für Silan **78** konnten ebenfalls Kristalle isoliert und die Festkörperstruktur aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisierte aus der Reinsubstanz in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

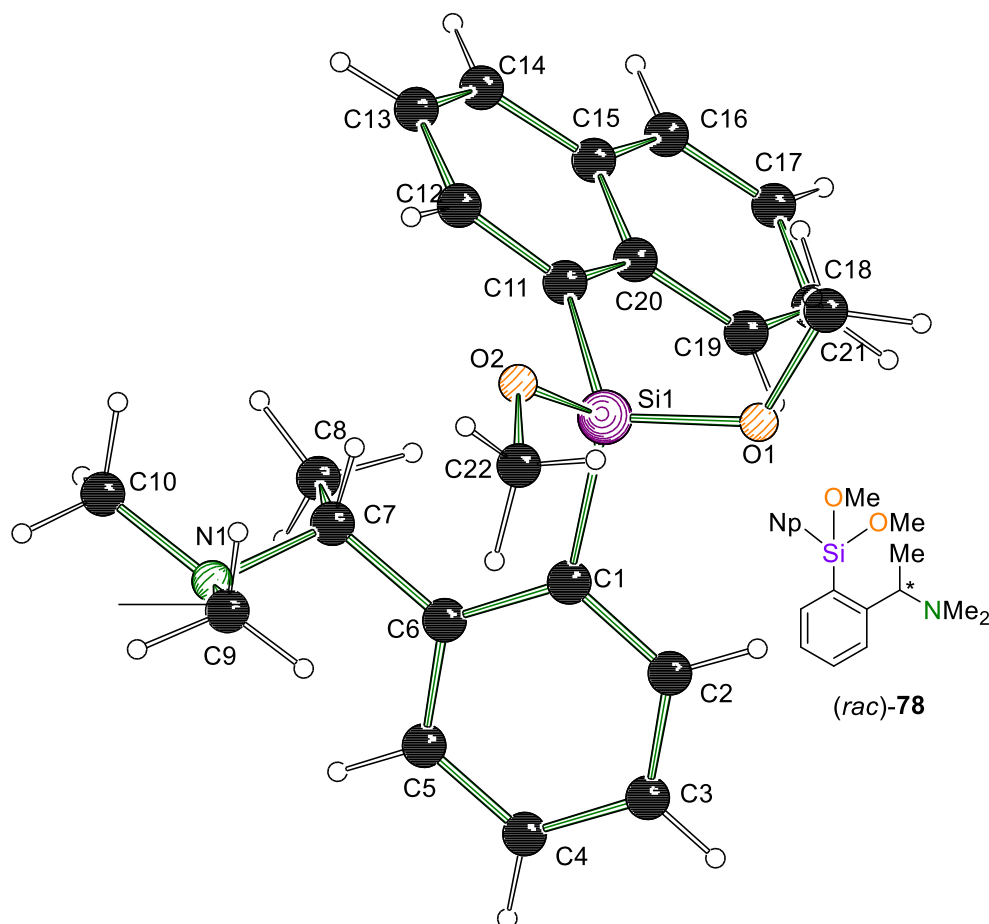


Abbildung 4.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Naphtylsilan **78** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6374(16), Si1–O2 1.6373(16), Si1–C1 1.871(2), Si1–C11 1.871(2), O1–Si1–O2 110.72(8), C11–Si1–C1 114.38(9).

Hier liegt ein Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Die Bindungslängen und –winkel entsprechen den Erwartungen.

Zuletzt wird das Dimethoxysilan **81** näher betrachtet. Dieses stellt eine Besonderheit dar, da der chirale Aminoorganylsubstituent zweimal im Molekül vorkommt und es sich so um eine diastereomere Verbindung mit zwei Stereozentren handelt.

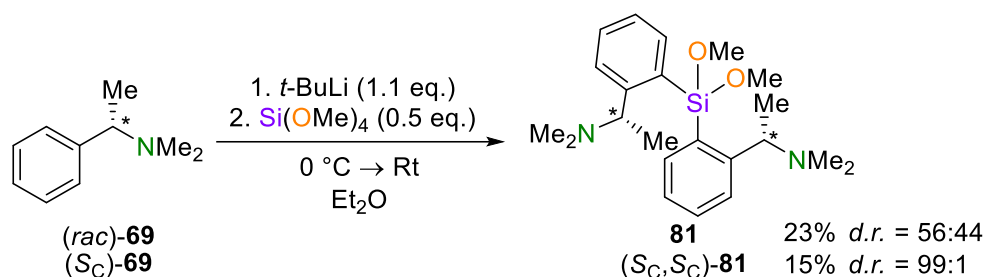


Abbildung 4.5: Synthese des diastereomeren Dimethoxysilans **81** als Diastereomergemisch und in diastereomerenreiner Form (S_C,S_C)-**81**.

Die Diastereomerenverhältnisse der Komponenten konnten mittels ¹H-NMR-Spektren bestimmt werden. Für die Synthese des Methoxysilans **81** aus dem racemischen Amin **69** ergibt sich dementsprechend eine Mischung aller vier möglichen Diastereomere. Das angegebene Diastereomerenverhältnis bezieht sich hier auf das Verhältnis der *Like*-Diastereomere mit gleicher Konfiguration [(S_C,S_C) bzw. (R_C,R_C)] gegenüber den *Unlike*-Isomeren mit unterschiedlicher Konfiguration [(R_C,S_C) bzw. (S_C,R_C)].

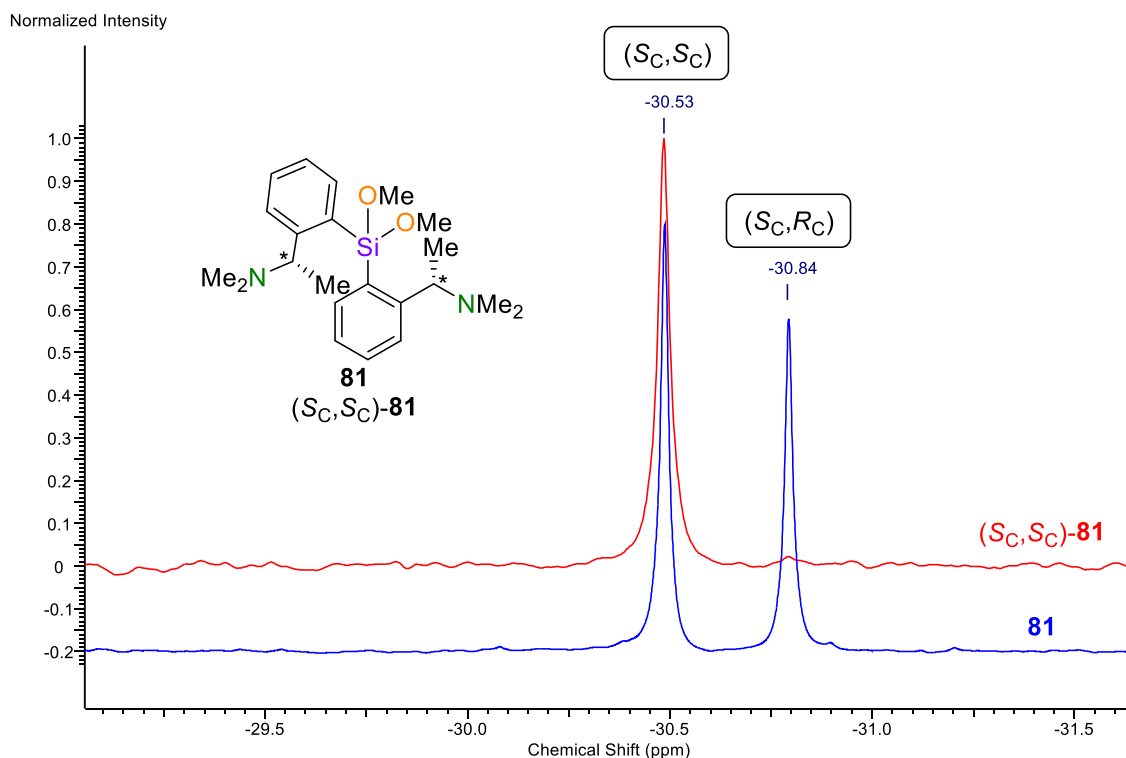


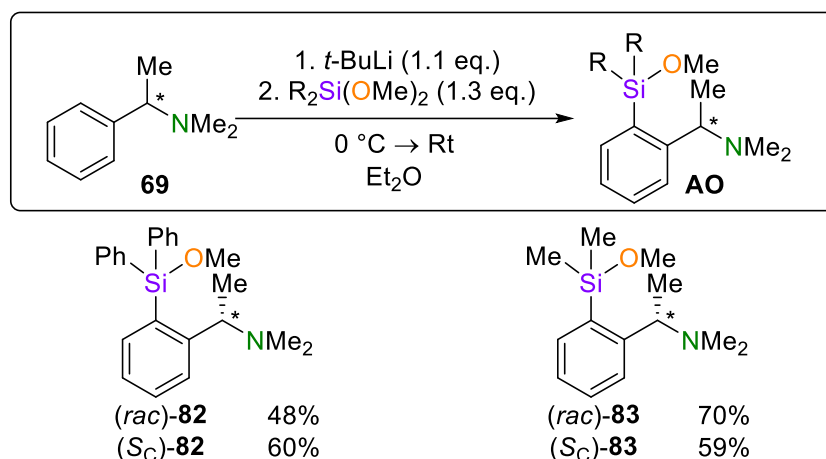
Abbildung 4.6: Exemplarische Zuordnung der diastereomeren Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum von Dimethoxysilan **81**.

Durch die Verwendung des (S_C)-Amins konnte die (S_C,S_C)-Komponente **81** in hoher diastereomerer Reinheit synthetisiert und isoliert werden. Da sich durch die Informationen des Eduktes die absoluten Konfigurationen der Komponente ergeben, können die Signalsätze in den NMR-Spektren sowie in den GC-Chromatogrammen eindeutig den jeweiligen Diastereomerenpaaren zugeordnet werden.

Bei der Synthese dieses disubstituierten Silans konnten nur geringe Ausbeuten der Zielverbindung realisiert werden. Hier wurde analog wie bei der Synthese von Trimethoxysilan **70** Tetramethoxysilan als Reagenz verwendet. Da es sich um das identische Reagenz handelt liegt die Vermutung nahe, dass das Problem auf dasselbe, möglicherweise mit Methanol verunreinigtem, Reagenz zurückzuführen ist.

4.1.1.3 Mono-Methoxysilane

Zuletzt werden die Ergebnisse von den Synthesen der Monomethoxysilane dargestellt. Hier wurden zunächst die ausschließlich C-stereogenen Komponenten synthetisiert.



Schema 4.7: Synthese von Monomethoxysilanen **AO** ausgehend vom chiralen Amin **69** mit Angabe der isolierten Ausbeute.

Die Zielverbindungen konnten erfolgreich synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden. Die Verbindungen wurden sowohl als *Racemat*, als auch in enantiomerenreiner (S_C)-Konfiguration dargestellt.

Die Diphenylkomponente **82** ist bereits aus den eigenen Vorarbeiten^[76] und der Literatur^[129] bekannt und konnte im Zuge der Arbeit reproduziert werden. Die Festkörperstruktur des Racemats (*rac*)-**82** konnte in der vorangegangenen Masterarbeit aufgeklärt werden.^[76] Dieses kristallisierte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und in der asymmetrischen Einheit liegt ein Methoxysilanmolekül vor. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ergänzend hierzu auch das enantiomerenreine (S_C)-konfigurierte Diphenylmethoxysilan (S_C)-**82** kristallisiert und die Struktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Das (S_C)-konfigurierte Diphenylmethoxysilan (S_C)-**82** kristallisierte aus dem Rohprodukt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P1$.

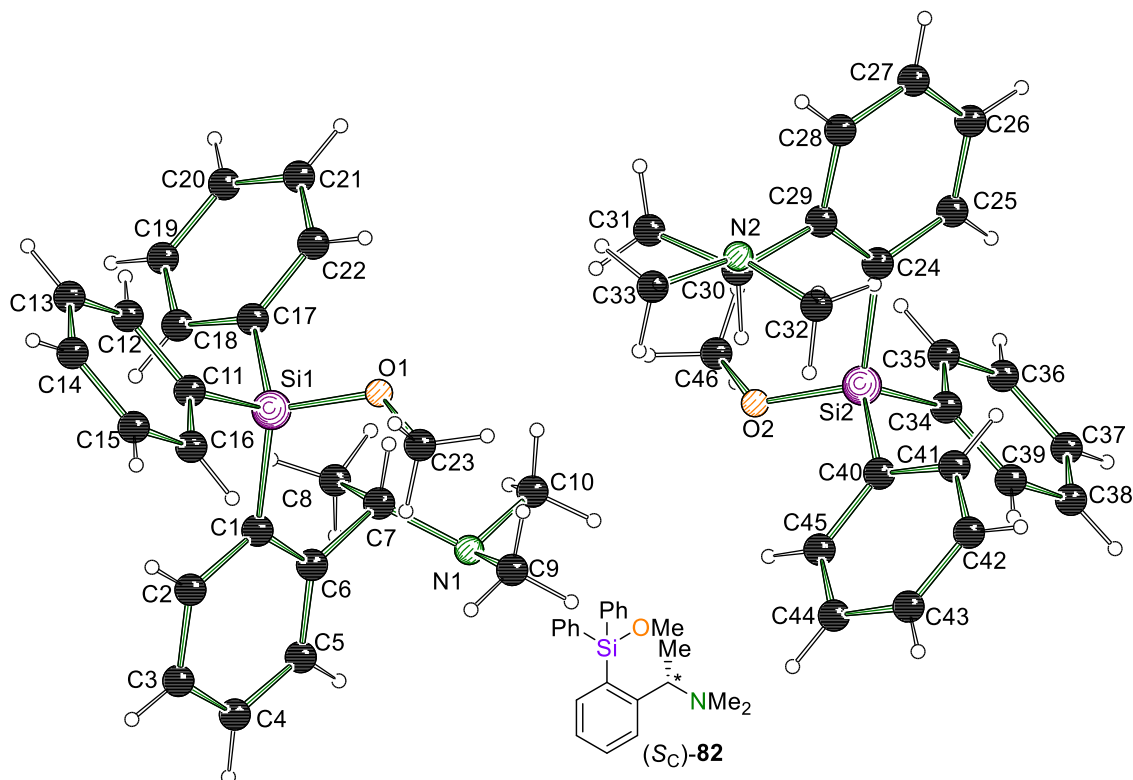


Abbildung 4.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (S_C) -**82** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6497(16), Si1–C1 1.876(2), Si1–C11 1.876(2), O1–Si1–C1 110.57(8), O1–Si1–C11 109.66(9), O1–Si1–C17 104.29(9).

Im Gegensatz zur Festkörperstruktur der racemischen Komponente liegen in der asymmetrischen Einheit des enantiomerenreinen (S_C) -konfigurierten Silans (S_C) -**82** zwei Silanmoleküle vor. Diese unterscheiden sich in der Anordnung der Substituenten am Siliciumzentrum, weshalb diese sich nicht durch Symmetrieoperationen im Kristall zur Deckung bringen lassen. Ein Vergleich mit der hier nicht abgebildeten Festkörperstruktur des Racemats (*rac*)-**82**, zeigt ähnliche Werte für die wichtigsten Strukturparametern.^[76]

4.1.1.4 Si-stereogene Monomethoxysilane

Zuletzt werden die zentralen Si-stereogenen Methoxysilansynthesen dargestellt. Für die Komponenten mit einem Si-stereogenen Zentrum ergeben sich vier mögliche Diastereomere, von denen jeweils zwei Enantiomerenpaare bilden.

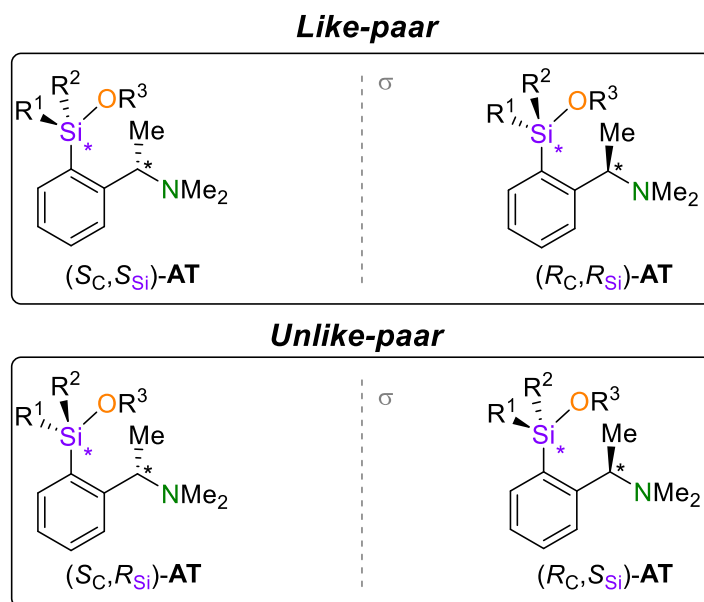


Abbildung 4.8: Die vier möglichen Diastereomere für C-stereogene und Si-stereogene Silane des Typs **AT**. Durch die Spiegelebene (σ) lassen sich die zueinander enantiomeren Diastereomere ineinander überführen (Annahme R^1 und R^2 sind die Substituenten mit der geringsten Priorität, mit $R^2 > R^1$).

Die Angabe von Diastereomenverhältnissen (*d.r.*) der Si-stereogenen Komponenten bezieht sich daher auf das Verhältnis von *Like*- [(S_C, S_{Si}) bzw. (R_C, R_{Si})] und *Unlike*-Isomeren [(S_C, R_{Si}) bzw. (R_C, S_{Si})] der Verbindung zueinander. Für den Fall von Verbindungen mit definierter (S_C)-Konfiguration im Aminoorganylrückgrat entspricht das Diastereomenverhältnis somit dem (S_C, S_{Si})- zum (S_C, R_{Si})-Diastereomer.

In Analogie zu den vorherigen Definitionen der Komponenten mit C-stereogenen Kohlenstoffzentren ergeben sich damit zusätzliche Angaben bei den Si-stereogenen Molekülen.

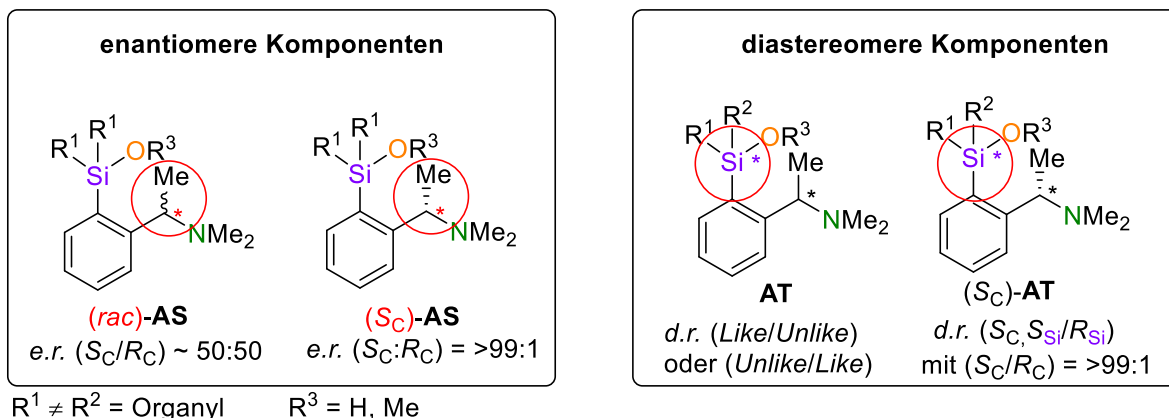
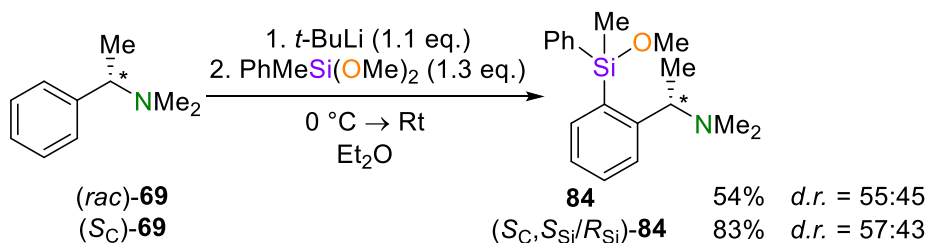


Abbildung 4.9: Mögliche Konfigurationen des C-stereogenen Zentrums für die dargestellten enantiomeren Silane und diastereomeren Silane, abhängig vom eingesetzten Edukt und die entsprechenden Bezeichnungen der Verbindungen.

Angaben zu Konfigurationen an den Siliciumzentren werden hier zusätzlich durch (S_{Si}) oder (R_{Si}) am Stereozentrum gekennzeichnet. Übersichtshalber wird das Diastereomerenverhältnis von *d.r.* (Like/Unlike) als *d.r.* abgekürzt, falls es nicht anders angegeben ist.

Zunächst wurde das aus der eigenen Masterarbeit bekannte Si-stereogene Phenylmethoxysilan **84** dargestellt.

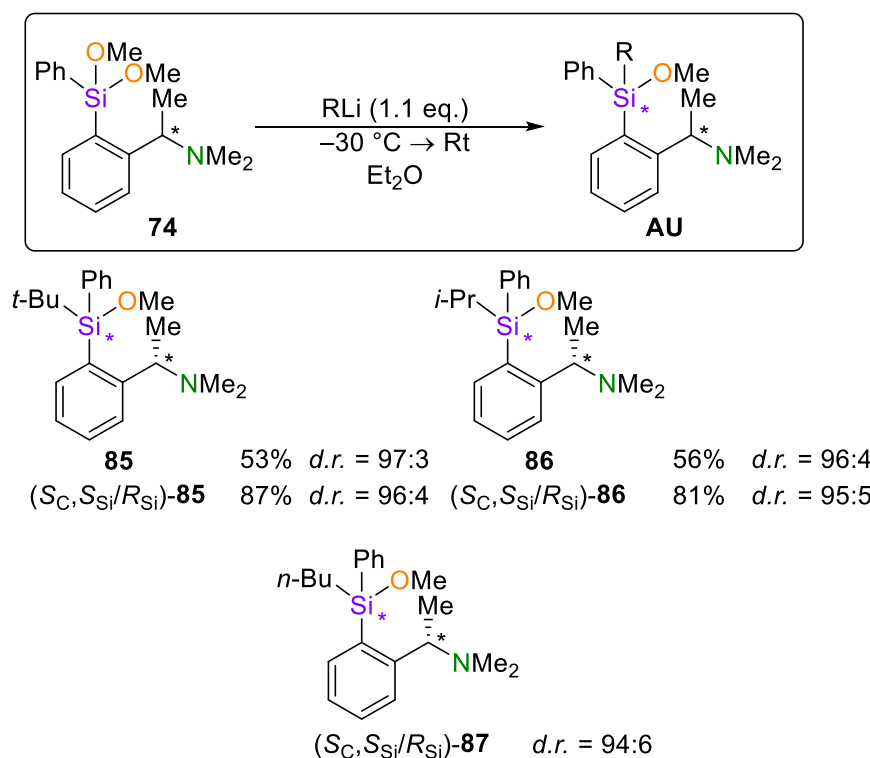


Schema 4.8: Synthese von Si-stereogenem Phenylmethoxysilan **84** als Gemisch aller vier Diastereomere und als Gemisch aus (S_C, S_{Si})- und (R_C, S_{Si})-Diastereomeren [(S_C)-**84**].

Hier konnte erstmalig die (S_C)-konfigurierte Variante der Verbindung isoliert werden. Das stereogene Siliciumzentrum wird bei der Synthese nicht asymmetrisch aufgebaut, wodurch die Verbindung in beiden Fällen in Form eines diastereomeren Gemisches [(Like/Unlike) bzw. ($S_C, S_{Si}/R_{Si}$)] vorliegt. Es konnte hier jedoch nicht festgestellt werden, welcher Signalsatz dem Like- bzw. dem Unlike-paar zuzuordnen ist.

Neben dem bekannten Si-stereogenen Phenylmethoxysilan **84** wurden noch weitere Si-stereogene Methoxysilane dargestellt. Für diese Synthesen wurde eine

alternative Synthesestrategie verwendet, bei der Dimethoxysilane mithilfe von Metallorganen umgesetzt und desymmetrisiert werden.



Schema 4.9: Synthese von Si-chiralem Methoxysilanen durch die Substitution von Phenyldimethoxysilan **74** mit Angabe der isolierten Ausbeuten.

Bei den Synthesen der Komponenten zeigte sich eine asymmetrische Induktion für alle dargestellten Verbindungen. Diese asymmetrische substratkontrollierte Induktion resultiert in der hohen Anreicherung eines Diastereomerenpaares. Da die Entwicklung und Untersuchung vom asymmetrischem Aufbau neuer Si-stereogener Zentren ein zentrales Forschungsgebiet von A. KRUPP aus der eigenen Arbeitsgruppe darstellt, setzte diese an den Befunden an und entwickelte zusammen mit D. CLEMENS Substrat- und Reagenz-induzierte asymmetrische Synthesen für dieses Molekülsystem. Diese konnten auf diesem Wege weitere Derivate dieser Methoxysilane in hohen stereochemischen Reinheiten isolieren. Zusätzlich gelang es ihnen die absoluten Konfigurationen diverser Silane durch die Co-Kristallisation der Silane in Halogenbrücken-Addukten zu bestimmen. Hierdurch konnte auch die absolute Konfiguration für das *i*-Propylphenylmethoxysilan **86** identifiziert werden, was im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde.^[130]

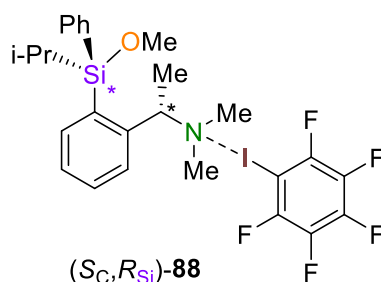


Abbildung 4.10: Halogenbrückenaddukt **88** von Phenylpropylsilan **86** von D. CLEMENS und A. KRUPP zur Bestimmung der absoluten Konfiguration.^[130]

Hier konnte das *Like*-paar als Hauptkomponente der Verbindung identifiziert werden. Bei der (S_C)-konfigurierten Verbindung liegt somit nach der Synthese fast ausschließlich das (S_C, S_{Si})-**86** Diastereomer vor.

Für die anderen Silane konnte die absolute Konfiguration der Komponenten nicht identifiziert werden. Für einen tieferen Einblick in die asymmetrische Induktion dieser Verbindungsklassen soll an dieser Stelle auf die Arbeit von A. KRUPP und D. CLEMENS verwiesen werden.^[130]

4.1.1.5 Überprüfung der enantiomeren Verhältnisse durch Bildung von diastereomeren Addukten

Ergänzend zu den Synthesen der diversen Methoxysilane sollten exemplarisch die Enantiomerenreinheiten für einige der (S_C)-konfigurierten Verbindungen überprüft werden. Das Ausgangsamin wurde in den Synthesen als Racemat und in enantiomerenreiner (S_C)-konfigurierten Form verwendet und kommerziell erworben. Die ablaufenden Reaktionen sollten das stereogene Kohlenstoff nicht beeinflussen, wodurch hier ein Erhalt der Konfigurationen angenommen wurde. Als Kontrolle hierfür wurden die Konfigurationen von einigen Methoxysilanen exemplarisch überprüft. Hierzu wurden diese durch Zugabe des chiralen Reagenzes (R_C)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluoroethanol (**89**) in diastereomere Addukte überführt und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen aufgezeichnet. In der folgenden Abbildung ist dies für das *t*-Butyldimethoxysilan **76** gezeigt.

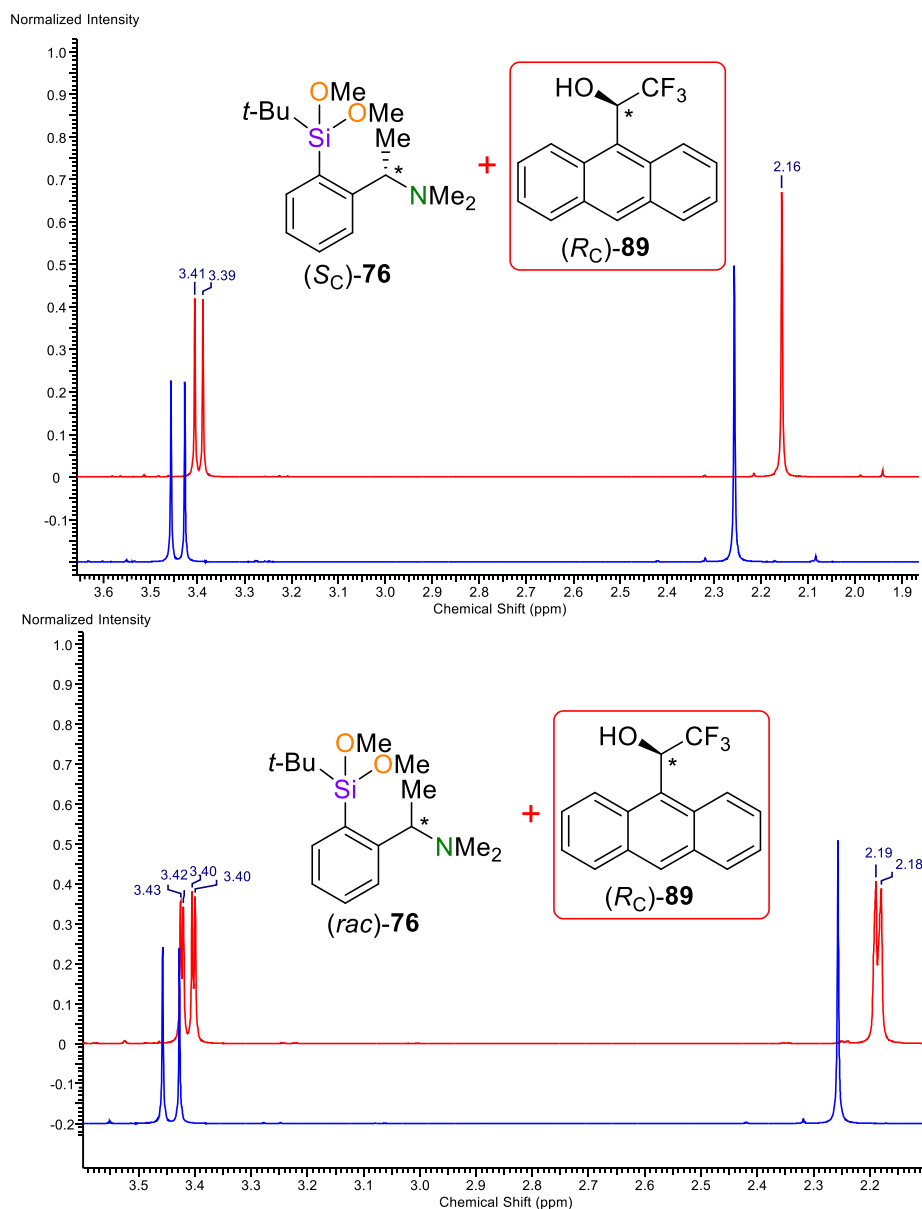


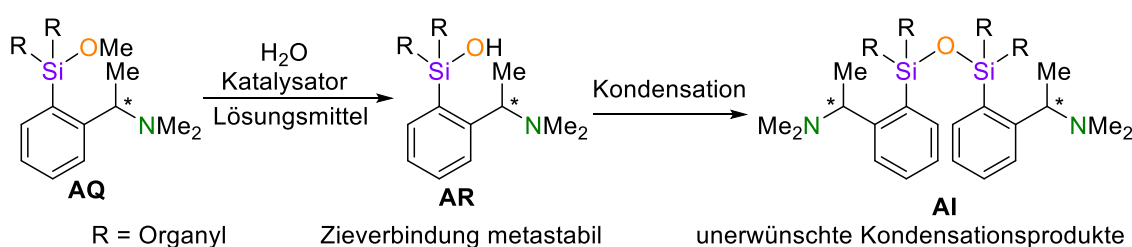
Abbildung 4.11: Ausschnitte der ^1H -Spektren von t -Butyldimethoxysilan **76**. Blau: Spektrum der Reinsubstanz; Rot: Spektrum des diastereomeren Addukts mit dem chiralen Alkohol **89**.

In Abbildung 4.11 sind in den Spektren die Signale der Methylgruppen der Methoxy-substituenten (3.40 ppm) und die der Methylgruppen am Amin (2.16 ppm) erkennbar. Die Zugabe des chiralen Alkohols erzeugt ein diastereomeres Addukt. Für (rac) -**76** zeigt sich eine Aufspaltung sämtlicher Signale durch die Mischung der gebildeten Diastereomere. Für die enantiomerenreine (S_C) -konfigurative Verbindung zeigt sich diese Aufspaltung nicht, da hier nur ein Stereoisomer vorliegt und so das erwartete Ergebnis bestätigt wird. Die Überprüfung der enantiomeren Verhältnisse wurde zusätzlich exemplarisch für das Amin **69**, Trimethoxysilan **70** und Phenyldimethoxysilan **74**

durchgeführt, wodurch sich die Enantiomerenreinheiten für die untersuchten Komponenten bestätigen ließen.

4.1.2 Synthese von Silanolen und deren Festkörperstrukturen

Nach der Synthese der benötigten Methoxy-Vorstufen konnte im nächsten Schritt mit der eigentlichen Darstellung der chiralen Aminoorganylsilanole begonnen werden. Hier wurden verschiedene Hydrolyse-Methoden für die Synthese durchgeführt, um eine optimale Synthesestrategie für diese Systeme zu entwickeln. Dabei führten unterschiedliche Versuchsbedingungen zur Synthese und Isolation der gewünschten Zielverbindungen. Die eigentliche Bildung der gewünschten Silanol-Spezies sollte, unabhängig von den gewählten Hydrolysebedingungen, bei der Synthese ein untergeordnetes Problem darstellen. Die Versuchsbedingungen beeinflussen jedoch signifikant das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen, insbesondere von Kondensationsreaktionen.



Schema 4.10: Hydrolyse von Methoxysilan **AQ** zum Zielmolekül Silanol **AR** und mögliche Folgekondensation zu Siloxan **AI**.

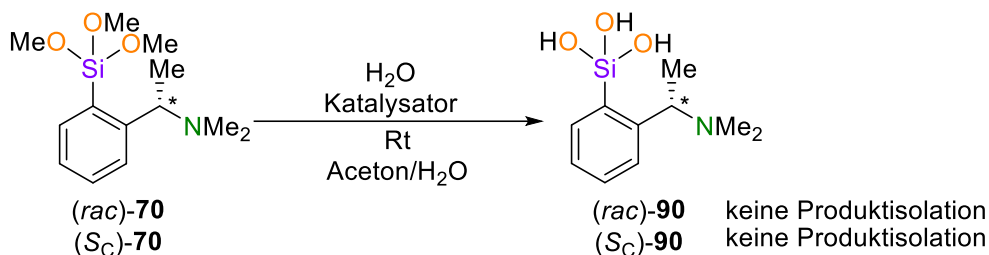
Ein wichtiger Faktor, um die Selbstkondensation der Silanole während der Synthese zu vermeiden, besteht darin, in hoher Verdünnung zu arbeiten, um die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier Silanole in Lösung statistisch zu verringern.^[131] Eine der größten Herausforderungen stellt die anschließende Isolation der Silanole dar. Hierbei müssen verdünnte Lösungen der Zielkomponente unter der Vermeidung von Kondensationsreaktionen aufkonzentriert werden. Neben der Aufkonzentration ist auch die Wahl eines geeigneten Aufreinigungsverfahrens problematisch. Gerade die traditionellen destillativen und chromatographischen Verfahren stellen für die Silanole keine valide Möglichkeiten dar. Das Erhitzen von konzentrierten Silanol-Lösungen verstärkt und fördert eine Selbstkondensation, wodurch eine klassische destillative Trennung, wie sie bei der Reinigung der Methoxysilane eingesetzt wurde, keine geeignete Option ist. Auch die chromatographische Trennung mittels Säulenchromatographie über stationäre Silica-Phasen ist für Silanole ungeeignet. Die Oberfläche von

Silica-Säulen weist aktive Silanolgruppen auf, wodurch die aufzureinigenden Silanole an diese kondensieren können, und somit dauerhaft an das Säulenmaterial binden. Vor diesem Hintergrund sollten die Aufreinigung und Isolation der Verbindungen primär über Kristallisation und Umkristallisation erfolgen, um diese Problematik zu umgehen. Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile. So kann die Isolation der Komponenten aus Lösungen erfolgen, die ggf. soweit abgekühlt werden, damit Kondensationsreaktionen kinetisch gehemmt werden. Zusätzlich ermöglicht die Isolation von Kristallen die Bestimmung der Festkörperstrukturen und eröffnet die Möglichkeit einer eindeutigen Identifikation der Silanolspezies, die durch NMR und Massenspektroskopie schwierig ist. Die größte Schwierigkeit besteht darin, die Verbindungen zu kristallisieren, da insbesondere mit zunehmender Anzahl an Stereozentren und somit zusätzlichen Komponenten in der Lösung sich die Chance auf eine definierte Anordnung der Moleküle in einem Kristall verringert. Die Synthese von Aminoorganylsilanolen bietet jedoch den Vorteil, dass die Verbindungen, wie in Kapitel 2.1.1.2 gezeigt, zur Ausbildung von starken Wasserstoffbrücken neigen. Diese sind ein wichtiger Faktor, der den Aufbau und die Stabilisierung von Kristallen begünstigt und sollen im Rahmen der Arbeit untersucht werden. Neben der Wahl der geeigneten Hydrolysemethode stellte daher insbesondere auch die Kristallisation der Zielverbindungen eine Herausforderung bei der Isolation der Verbindungen dar.

Analog zur Präsentation der Synthese-Ergebnisse der Methoxysilane werden hier die Ergebnisse mit abnehmenden OH-Funktionalitäten der Silanolspezies dargestellt.

4.1.2.1 Synthese von Silantriol

Da Silanole mit steigender Anzahl an Hydroxygruppen anfälliger gegenüber Kondensationsreaktionen sind, sollte die Synthese und Isolation des Silantriols mit dem basischen Aminosubstituenten eine große synthetische Herausforderung darstellen. In der Literatur sind spezielle Synthese-Methoden für die Synthese von Triolen zu finden,^[132] allerdings können diese nicht angewendet werden, wenn Aminofunktionen im Molekül vorliegen. Es wurde daher im Folgenden mit unterschiedlichen Hydrolysebedingungen versucht das Triol **90** darzustellen und zu kristallisieren.



Schema 4.11: Synthese von Triol **90** ausgehend von Trimethoxysilan führte nicht zur Produktisolierung.

Es wurden diverse Synthesestrategien durchgeführt, die sich primär durch die Wahl des basischen oder sauren Katalysators voneinander unterscheiden, jedoch gelang es nicht das Triol zu isolieren oder zu charakterisieren.

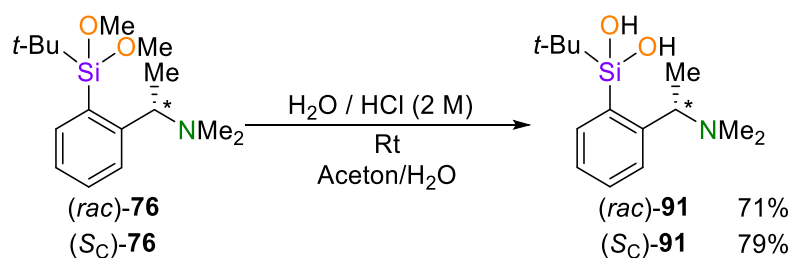
Tabelle 4.1: Versuchsübersicht zur Darstellung von Silantriol **90**.

Versuch	Reagenz	Lösungsmittel	Produkt
1	KOH/ H_2O	Aceton/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	Unidentifizierbares Produktgemisch
2	HCl/ H_2O	Aceton/ H_2O	Unidentifizierbares Produktgemisch
3	Essigsäure (0.5%)	H_2O	Unidentifizierbares Produktgemisch

Keiner der durchgeführten Versuche und unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen (Lösen in unterschiedlichen Lösungsmitteln/Lösungsmittelgemischen, Variation der Lagertemperatur) führte zur Kristallisation der Ziel- oder Nebenverbindungen. Die NMR-Spektren zeigten viele sich überlagernde Signalsätze, die keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Komponente ermöglichte. Da die Zeit zur Bearbeitung der unterschiedlichen Projekte begrenzt war, wurden hier keine weiteren Folgeuntersuchungen durchgeführt, um die Synthese und Aufarbeitung zu optimieren.

4.1.2.2 Synthese und Strukturen von Silandiolen und Siloxandiolen

Neben den ersten Versuchen zur Darstellung des Silantriols wurden auch Hydrolysen zur Synthese und Isolation diverser Silandiolspezies durchgeführt. Da die Synthesen von Systemen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in Bezug auf der Stabilität der gebildeten Silanolspezies am vielversprechendsten ist, sollte zunächst die Darstellung solcher Moleküle forciert werden.



Schema 4.12: Synthese von *t*-Butylsilandiol **91** unter Angabe der isolierten Ausbeute.

Bei der Synthese des *tert*-butylsubstituierten Silanols konnte die Zielverbindung in racemischer und enantiomerenreiner (S_C)-konfigurierter Form erfolgreich dargestellt und isoliert werden. Hier führte eine Säure-katalysierte Hydrolyse in einem einphasigen Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Wasser zum gewünschten Produkt. Die racemische Verbindung (*rac*)-**91** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether in Form von feinen, farblosen Nadeln zusammen mit stöchiometrischen Mengen Wasser in der Raumgruppe $P2_1/c$.

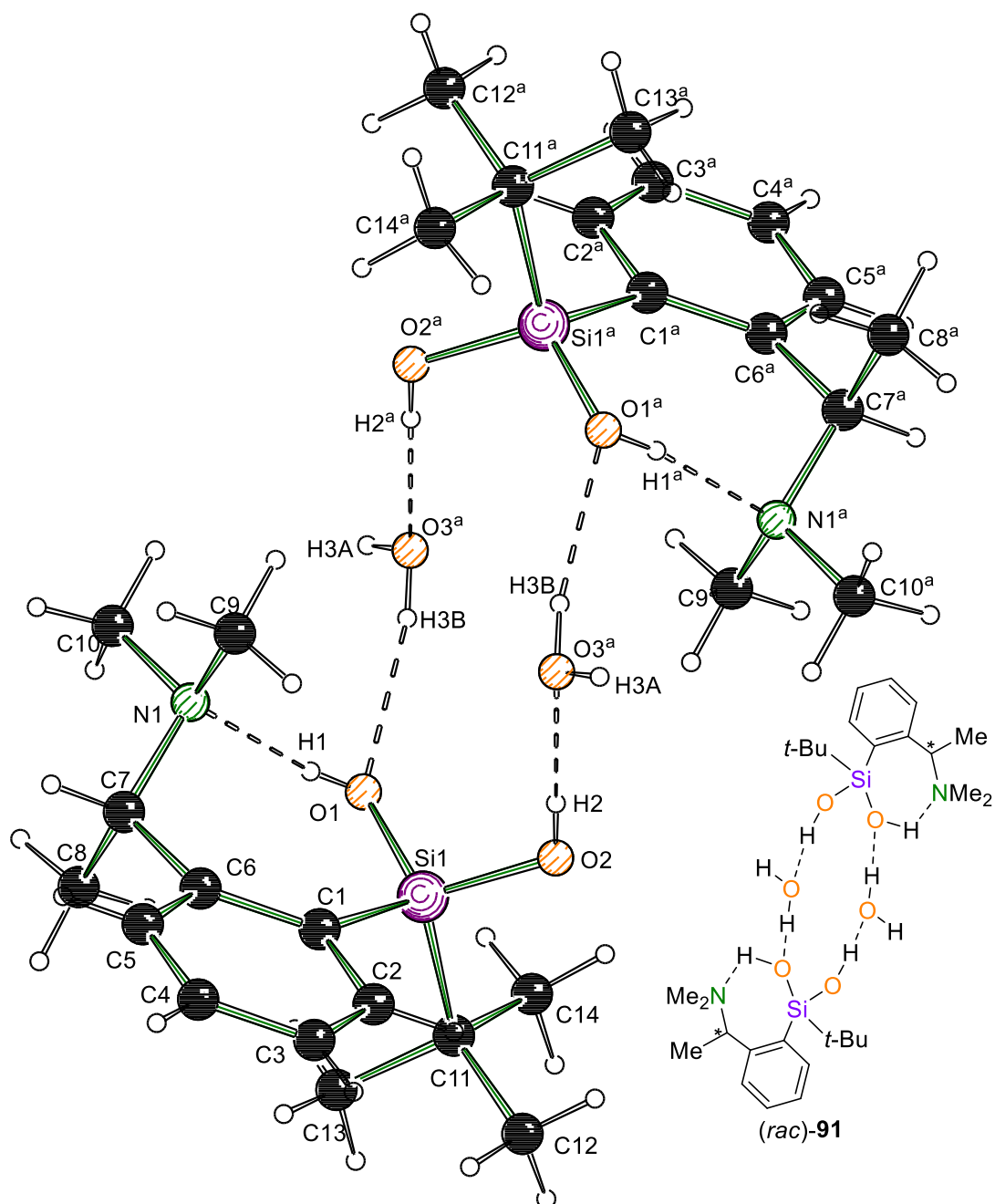


Abbildung 4.12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *t*-Butylsilandiol (*rac*)-**91** im Kristall. Die Fehlorderungen am Aromaten und an den C-stereogenen Zentren wurden übersichtshalber nicht dargestellt. Symmetrie-Code: $a = 1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.633(2), Si1–O2 1.632(2), O1–H1 0.73(6), H1–N1 1.80(6), O2–H2 0.75(5), H2–O3^a 1.98(5), Si1–C1 1.905(3), Si1–C11 1.888(3), O1–O3 2.830(3), O1–N1 2.525(3), O2–O3 2.726(3), O1–Si1–O2 112.30(11), O1–H1–N1 172(6), O2–H2–O3^a 174(5), C1–Si1–O1 1.789(3), C1–Si1–C11 112.86(12).

In der asymmetrischen Einheit liegt ein Silandiol zusammen mit einem Wassermolekül vor, welches eine Wasserstoffbrücke zum Silanol ausbildet. Durch ein Inversionszentrum ergibt sich ein Disilanol-Dimer als zentrales Strukturmotiv, bei denen je zwei Wassermoleküle von den Silanolen mittels Wasserstoffbrücken verbrückt werden. Über diese Verbrückung bilden sich Achtringe aus (ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome). Zusätzlich ist eine Hydroxygruppe der Silanole in eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Amin integriert, wodurch sich nach einer analogen Zählweise noch zwei Sechsringe ergeben.

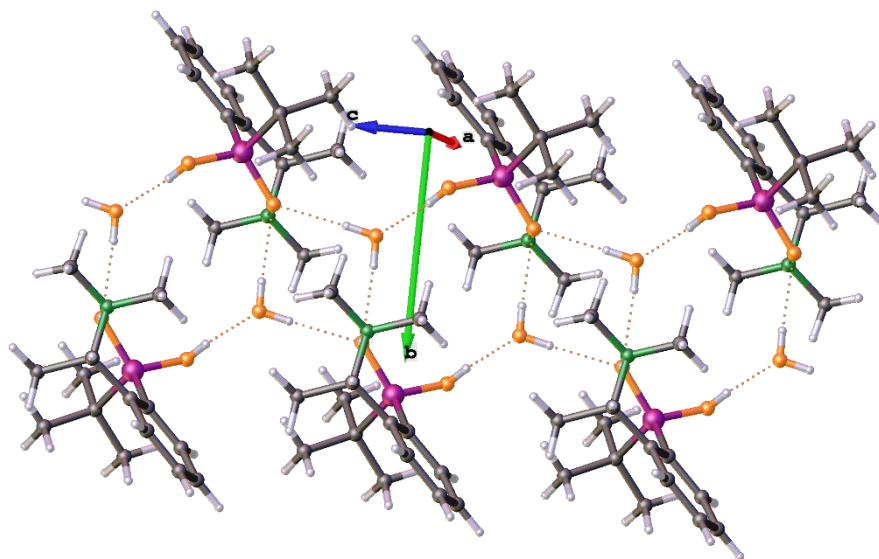


Abbildung 4.13: Ausschnitt der Festkörperstruktur von (*rac*)-**91** mit Blick entlang der *a*-Achse.

Die zentralen Wasseratome bilden zusätzlich Wasserstoffbrücken zu den in intramolekularen Wasserstoffbrücken integrierten Sauerstoffatomen (O1) entlang der *c*-Achse im Kristall aus. Hierdurch bilden sich Vierringe, die die einzelnen Silanoldimere im Festkörper ebenfalls miteinander verknüpfen und es bildet sich aus den Hydroxygruppen und Wassermolekülen ein leiterartiges Wasserstoffbrückennetzwerk entlang der *c*-Achse. Dadurch bildet sich ein großes Wasserstoffbrückennetzwerk aus alternierenden Acht- und Vierringen. Durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Hydroxygruppen stellen die Siliciumzentren hier formell Stereozentren (r_{Si}/s_{Si}) dar. Diese nehmen im Kristall jeweils (S_C, r_{Si}) bzw. (R_C, s_{Si})-Konfigurationen ein, und können durch Symmetrioperationen ineinander überführt werden.

Die Kristalle des enantiomerenreinen (S_C)-konfigurierten Silandiols (S_C)-**91** konnten ebenfalls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden und es ergab sich

eine ähnliche Festkörperstruktur wie für das *Racemat*. Die Verbindung kristallisierte unter analogen Bedingungen in Form von farblosen Nadeln in der Raumgruppe $P2_1$.

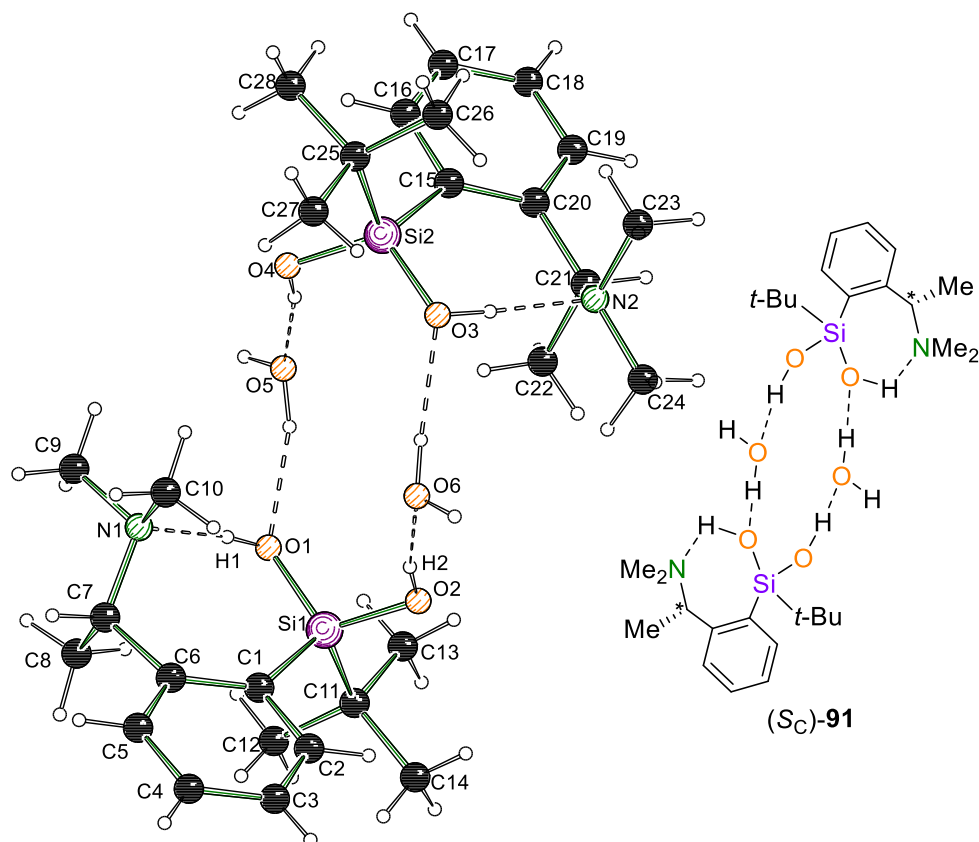
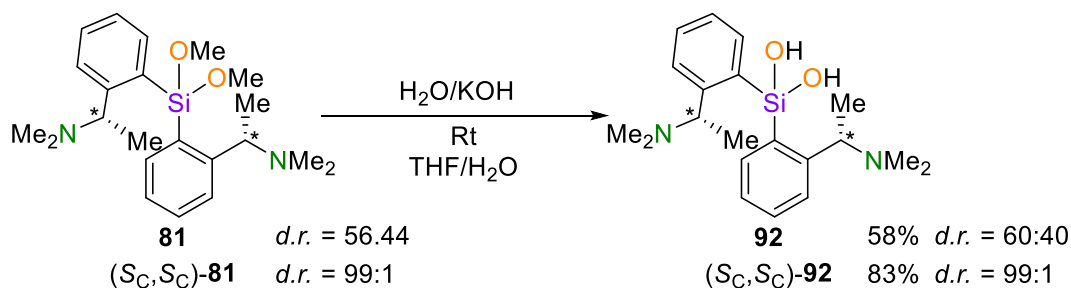


Abbildung 4.14: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von *t*-Butylsilandiol (S_C)-91. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.637(2), Si1–O2 1.631(2), O1–N1 2.531(3), O1–H1 1.12(5), H1–N1 1.41(5), O1–O5 2.780(4), O2–O6 2.735(4), O2–H2 0.81(5), H2–O6 1.93(5), Si1–C1 1.908(3), Si1–C11 1.895(3), O1–Si1–O2 1.511(3), O1–H1–N1 175(5), O2–H2–O6 173(4), C1–Si1–O1 109.07(12), C1–Si1–C11 113.23(13).

Analog zu der vorherigen Struktur bildet sich im Festkörper ein Disilanol-Dimer aus. Im Fall von (S_C)-91 liegt jetzt das komplette Dimer in der asymmetrischen Einheit vor. Durch die unterschiedliche Umgebung der Hydroxygruppen stellen die Siliciumzentren auch hier Stereozentren dar. Die Silanole sind im Dimer (S_C, s_{Si}) und (S_C, r_{Si}) konfiguriert. Da die Konfiguration am Organylrückgrat ausschließlich (S_C)-konfigurativ vorliegt, kann das zweite Silanol nicht durch Symmetrieoperationen erzeugt werden. Daher liegt das komplette Dimer aus den beiden Silanolen in der asymmetrischen Einheit vor. Die wasserstoffbrückenvernetzte Leiterstruktur für diese Verbindung erstreckt sich entlang der *a*-Achse, ähnelt aber ansonsten dem vorherig beschriebenen System in der Festkörperstruktur des racemischen *t*-Butylsilandiols (*rac*)-91.

Die untersuchten Festkörperstrukturen von **91** stellen eine Besonderheit dar, da in der Literatur nur sehr wenige Silanol-Wasser Addukte als Festkörperstrukturen zu finden sind.^[133] Es wurden einige Versuche unternommen, um das Silanol **91** ohne Kristallwasser zu kristallisieren. Hierzu wurden die Kristalle gelöst und diversen Trocknungsmitteln wie MgSO₄ oder Molsieb ausgesetzt und anschließend rekristallisiert. Jedoch konnte mit keinem Verfahren das Wasser abgetrennt werden, was die Vermutung zulässt, dass auch in Lösung die Interaktion zwischen Wasser und Silanol sehr stark ist, oder kein stabiles Kristallgitter ohne die zusätzlichen Wassermoleküle aufgebaut werden kann.

Als weitere Zielverbindung wurde das Diamino-substituierte Silanol **92** dargestellt.



Schema 4.13: Synthese von Silandiol **92** aus Methoxysilan **81** unter Angabe der isolierten Ausbeute.

Hier führte die Synthese unter basischen Bedingungen zur Isolation des Silanols als Diastereomerenmisch **92** und in der stereochemisch definierten Form (*S_C,S_C*)-**92**. Beide Formen konnten kristallisiert und die Verbindungen vollständig charakterisiert werden. Für das (*S_C,S_C*)-**92** Isomer konnte wie erwartet ausschließlich ein Diastereomer in den NMR-Spektren identifiziert werden. Für das Silandiol aus dem Diastereomerenmisch liegt das *Like*-paar [(*S_C,S_C*) bzw. (*R_C,R_C*)] in einem leichten Überschuss vor.

Das Silandiol als Diastereomerenmisch kristallisierte aus Et₂O bei Raumtemperatur in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe *P2₁/c*.

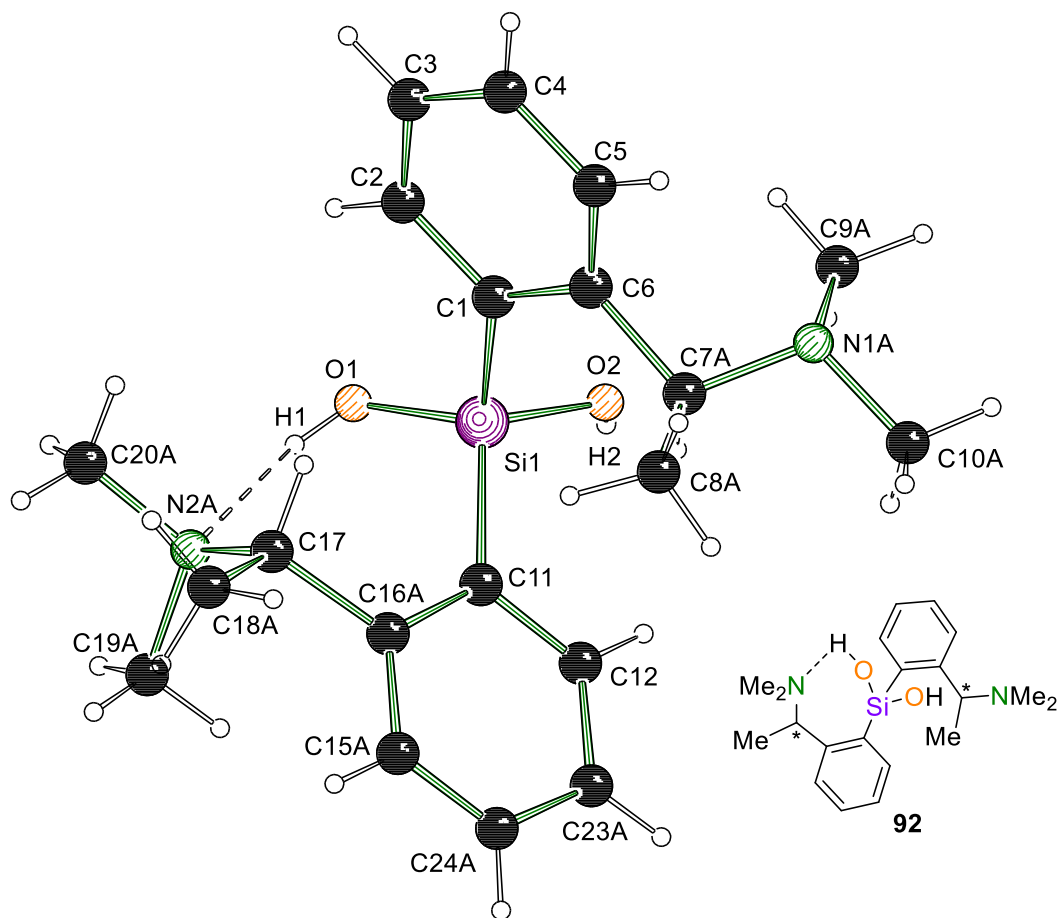


Abbildung 4.15: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silanidol **92** im Kristall. Die Fehlernungen der Substituenten der stereogenen Kohlenstoffzentren und eines Phenylsubstituenten sind übersichtshalber nicht dargestellt.

Es liegt ein Silanolmolekül in der asymmetrischen Einheit vor. Die Güte der Kristalle war jedoch von unzureichender Qualität, wodurch keine Auswertung von Bindungslängen und -winkeln vorgenommen werden kann. Bedingt durch das Vorliegen unterschiedlicher Diastereomere kam es zu Fehlernungen an den stereogenen Kohlenstoffzentren. Hier ist übersichtshalber nur das (R_C, S_C)-Isomer dargestellt. Durch die zusätzliche Aminofunktion ergibt sich ein anderes Strukturmotiv, als zum vorherigen Silandiol. Eine Hydroxygruppe bildet mit einem Aminsubstituenten eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus, die in einer Ringbildung resultiert. Die zweite Hydroxygruppe bildet mit weiteren Silanolmolekülen, die durch Symmetrieoperationen dargestellt werden, intermolekular verknüpfte Wasserstoffbrücken zur weiteren Aminofunktionen aus, die in der Bildung von endlosen Ketten im Kristallgitter resultieren.

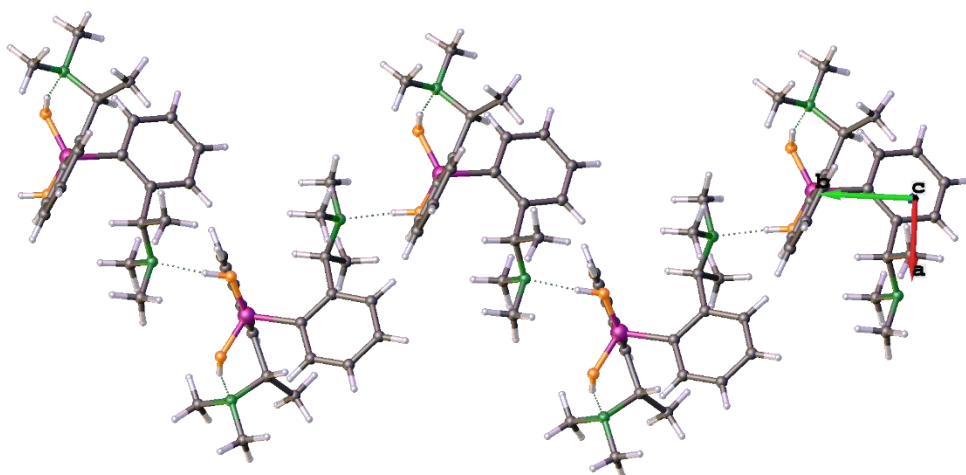


Abbildung 4.16: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Silandiol **92** entlang der *c*-Achse. Die Fehlorderungen sind übersichtshalber nicht dargestellt.

Die Festkörperstruktur der diastereomerenreinen (S_C, S_C)-konfigurierten Spezies zeigt ein ähnliches Strukturmotiv. Hier liegt jedoch nur ein Stereoisomer im Festkörper vor, weshalb keine Fehlorderungen aufgrund unterschiedlicher Stereoisomere möglich sind. Dadurch ist die Güte der isolierten Kristalle signifikant höher als bei der Struktur des Diastereomergemisches. Das stereochemisch reine Silanol (S_C, S_C)-**92** kristallisierte aus Et_2O in der Raumgruppe $P2_1$ in Form von farblosen Blöcken.

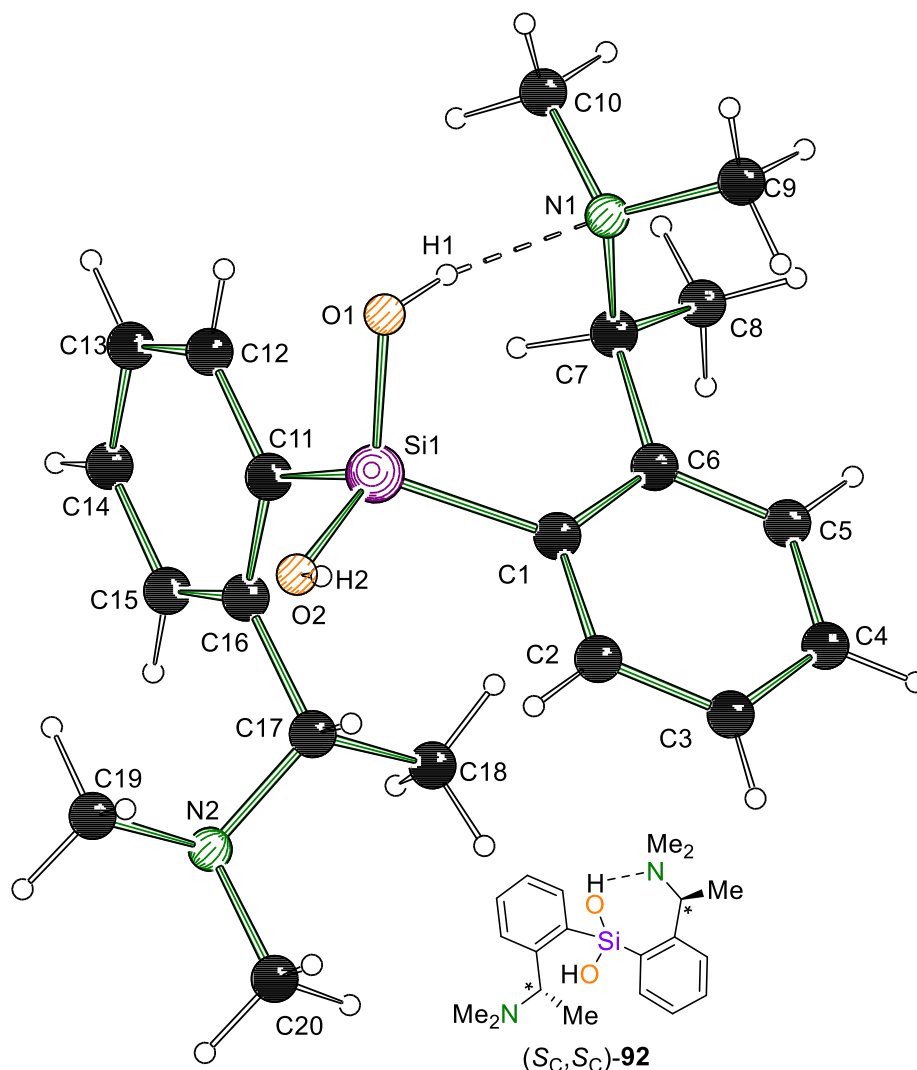
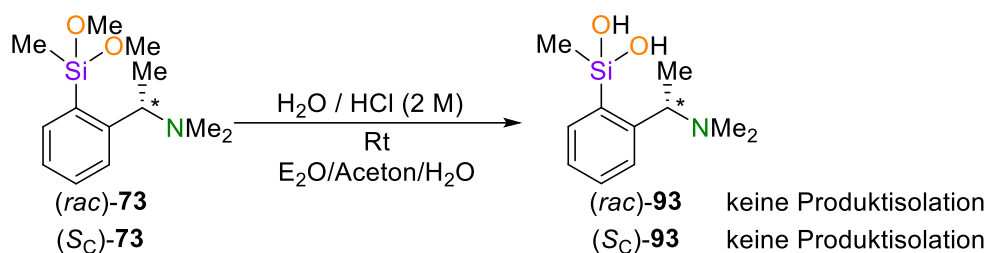


Abbildung 4.17: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silandiol (*S_C*,*S_C*)-**92** im Kristall. Symmetrieoperationen: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6312(10), Si1–O2 1.6194(10), O1–N1 2.7409(17), O1–H1 0.78(3), O2–N2^a 2.6857(15), O2–H2 0.89(3), H1–N1 1.98(3), H2–N2^a 1.80(3), Si1–C1 1.8837(11), Si1–C11 1.8755(12), N1–O1 2.7410 (17), O2–N2^a 2.6857(15), O1–Si1–O2 111.86(5), O1–H1–N1 165(3), O2–H2–N2^a 173(3).

Hier liegt ebenfalls ein Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Diese bilden wie auch bei der Struktur zuvor intramolekulare Wasserstoffbrücken (O1–N1) und intermolekulare Wasserstoffbrücken (O2–N2^a) aus. Der Abstand zwischen O1–N1 beträgt 2.7409 Å und der zwischen O2–N2^a 2.6857 Å. Damit ist die intermolekulare Wasserstoffbrücke kürzer als die intramolekular gebildete Brücke. Unter Annahme einer Proportionalität zwischen Bindungslänge und –stärke indiziert das, dass die intermolekulare Wasserstoffbrücke etwas stärker ist. Ein Erklärungsansatz hierfür könnte die Ringspannung der intramolekularen Verbrückung liefern. Dies würde auch mit dem Vergleich der Winkel übereinstimmen. Die intermolekulare Brücke O2–H2–N2^a zeigt einen Winkel von 173°

während die Wasserstoffbrücke O1–H1–N1 durch die Ringbildung einen verringerten Winkel von 165° aufweist und damit weiter von einem idealen 180° Winkel abweicht.

Ein weiteres Zielmolekül stellt das Methylsilandiol **93** dar. Dieses weist mit einer Methylgruppe den kleinsten vierten organischen Substituenten auf, wodurch die kinetische Stabilität der Spezies vergleichsweise gering sein sollte.



Schema 4.14: Synthese von Methylsilandiol **93**. Die Zielverbindung konnte nicht isoliert werden.

Die Verbindung konnte nicht isoliert werden, da bei der Synthese nur Produktgemische aus verschiedenen Kondensationsprodukten anfielen, die nicht weiter untersucht oder getrennt werden konnten. Das Methylsilandiol **93** ist unter den Versuchsbedingungen wahrscheinlich nicht stabil genug, um eine folgende Zersetzung durch Kondensationsreaktionen zu vermeiden. Nach drei Monaten kristallisierte aus dem Ansatz von (rac)-**93** eines der gebildeten Kondensationsprodukte aus der Rohproduktlösung. Durch die röntgenspektroskopische Untersuchung der Kristalle konnte die Verbindung als ein Siloxan-Achtring aus vier Methoxyeinheiten (D4) identifiziert werden. Die Verbindung kristallisierte aus dem Rohprodukt in Form von farblosen Plättchen in der Raumgruppe C2.

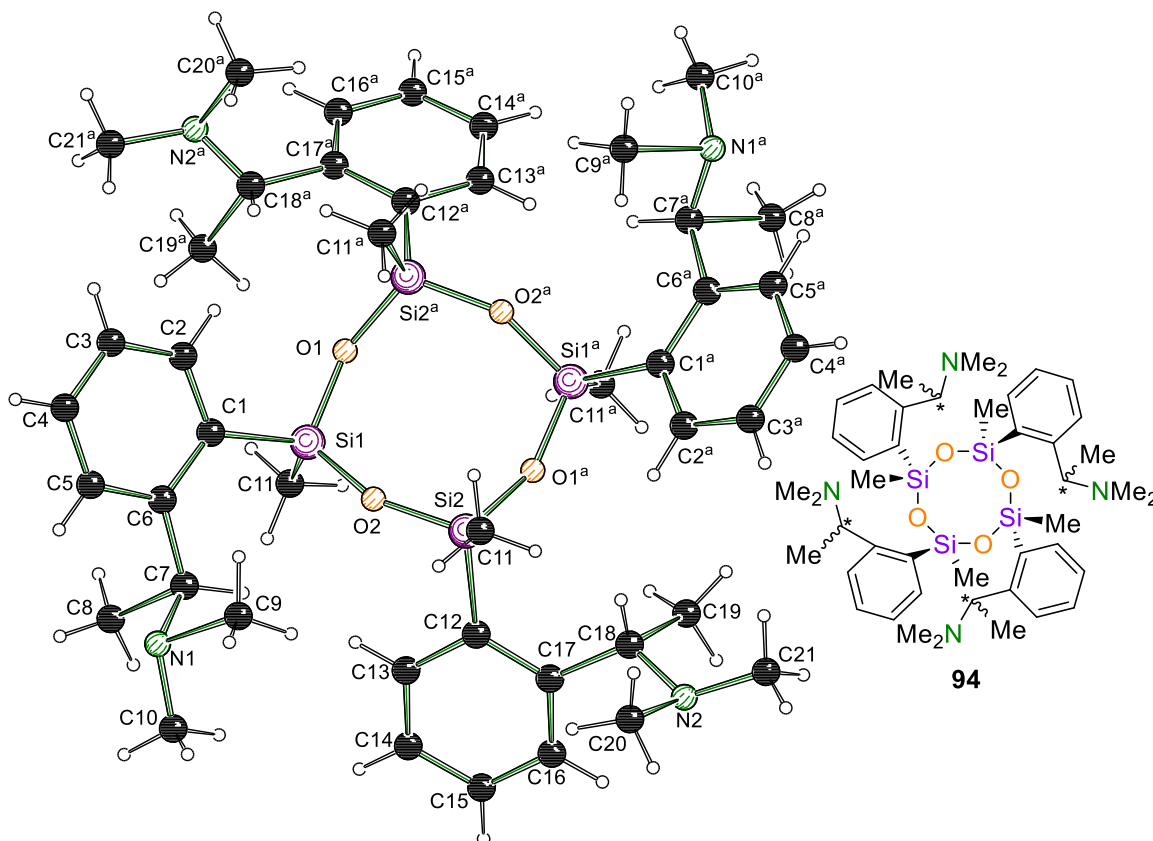
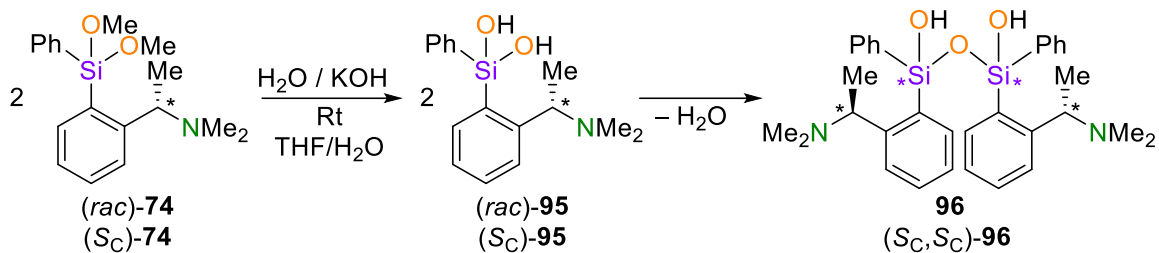


Abbildung 4.18: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Siloxanring **94** im Kristall. Übersichtshalber ist nur ein Diastereomer dargestellt. Symmetrieoperationen: $a = 1-x, y, 1-z$; Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.631(3), Si1–O2^a 1.629(3), Si1–C1 1.881(5), Si1–C11 1.846(5), Si2–O2 1.628(3), Si2–C12 1.846(5), O1–Si1–O2^a 109.79(15), O1–Si1–C1 108.49(18), O2–Si2–C13 1.533(3), O2–Si2–O1^a 109.48(15).

Im Festkörper liegen die Diastereomere zusammen vor und resultiert in Fehlordnungen an den C-stereogenen Zentren. Im Kristall ordnen sich die Substituenten an den Siliciumzentren alternierend im Ring an, wodurch die größeren Phenyl-Substituenten mit dem Aminorückgrat im Festkörper einen maximalen Abstand zueinander einnehmen. Es wurde ein Splitmodell zur Auflösung der Fehlordnung benutzt bei der die C-stereogenen Zentren zu 68% (C7A) bzw. 61% (C19A) (*S_C*)-konfiguriert und nur 32% (C8B) bzw. 39% (C19B) (*R_C*)-konfiguriert vorliegen. Dieses Modell ergab die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, es kann jedoch aufgrund des nicht eindeutigen Flack-Parameters keine Aussage über die absoluten Konfigurationen im Festkörper getroffen werden.

Bei der Hydrolyse der weiteren Dimethoxysilane konnten ebenfalls Kondensationsreaktionen beobachtet werden.



Schema 4.15: Hydrolyse von Dimethoxysilan **74** zum Silandiol **95** und anschließende Kondensation zum Siloxandiol **96**.

Exemplarisch ist dies hier für die Hydrolyse des Phenyldimethoxysilans **74** ausführlicher dargestellt. Hier konnte das gewünschte Silandiol ebenfalls nicht isoliert werden und es kam zu einer Folgekondensation die in einem Produktgemisch aus Silandiol **95** und dem Siloxandiol **96** resultierte. Das bei der einfachen Kondensation von (*rac*)-**74** gebildete Siloxandiol **96** kristallisierte und die Festkörperstruktur wurde charakterisiert. Bei dem Ansatz mit dem Dimethoxysilan (S_C)-**74** konnten jedoch keine Kristalle isoliert werden. Bei diesem Verbindungstyp entstehen bei der Kondensation zwei neue Si-stereogene Zentren. Es konnte jedoch kein Diastereomerenverhältnis aus dem Produktgemisch bestimmt werden, da die Signale in den NMR-Spektren überlagern. Die Verbindung **96** kristallisierte aus Et₂O bei -30 °C in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe C2/c.

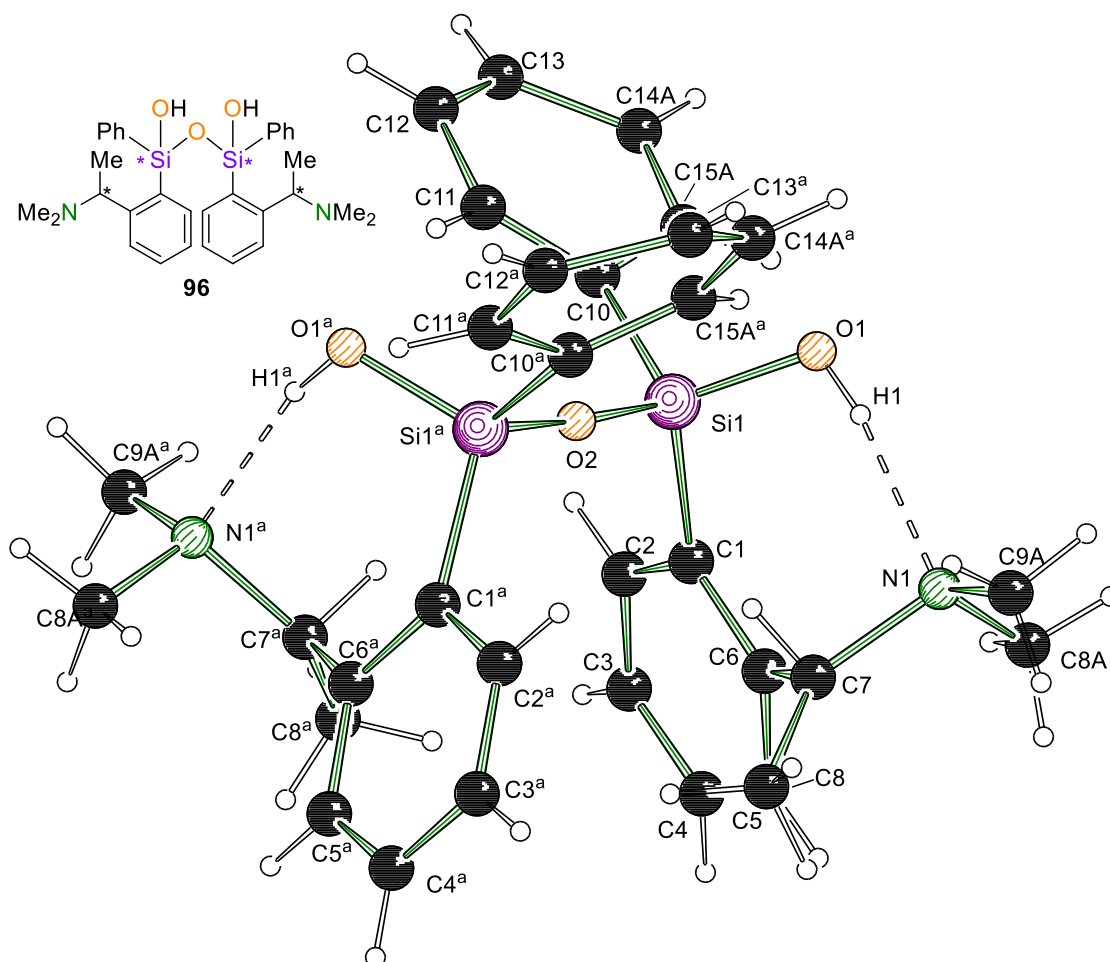


Abbildung 4.19: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von Phenylsiloxandiol **96**. Symmetrie-Code: $a = 1-x, y, 0.5-z$. Fehlordnungen an den C-stereogenen Zentren und von den Phenylringen wurden übersichtshalber nicht dargestellt. Aufgrund der Fehlordnungen und unzureichender Kristallqualität konnten keine Bindungslängen und –winkel ausgewertet werden.

In der asymmetrischen Einheit liegt ein halbes Molekül vor, das durch Symmetrioperationen vervollständigt wird. Durch das Zusammenkristallisieren sämtlicher Diastereomere liegen Fehlordnungen an den stereogenen Kohlenstoffzentren vor und der Phenylsubstituent ist ebenfalls fehlgeordnet. Zudem konnten aufgrund der mangelhaften Kristallqualität die Bindungslängen und –winkel nicht adäquat ausgewertet werden. Das Strukturmotiv zeigt jedoch eindeutig die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen und den Aminosubstituenten.

In Zusammenarbeit mit dem *Center for Mass Spectroscopy* (CMS) wurde das Produktgemisch der Hydrolyse von **74** mithilfe von LC-APCI-MS untersucht um die Produkte in dem Gemisch zu identifizieren.^[134] In der Quelle der MS bildeten sich ionische Aggregate und es konnten di- und trimere Addukte und Kondensationsprodukte

durch eine Hochauflösung der erhaltenen Massen identifiziert werden. Im Folgenden ist ein Ausschnitt des erhaltenen hochaufgelösten Massenbereiches der APCI-MS-Messung dargestellt.

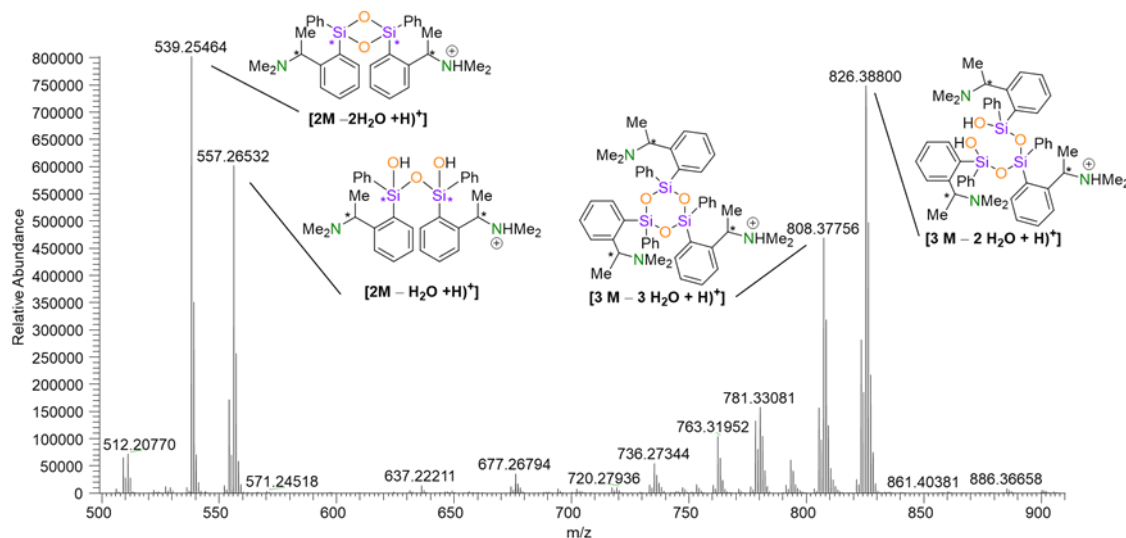


Abbildung 4.20: APCI-Massenspektrum für Kondensationsprodukte von Phenylsilandiol **95**. ($M = 287.1342$ g/mol; Masse des ursprünglichen Silandiols **96**).

Neben der erwarteten Beobachtung des Siloxandiols bei m/z 557.2656 $[(M+H)^+]$ konnten noch weitere Aggregate identifiziert werden. Zum einen kann in der Ionenquelle die Bildung eines Siloxan-Vierringes (D2) bestätigt werden, der durch die Kondensation der verbleibenden Hydroxygruppen gebildet wird. Zusätzlich kann auch die Bildung von trimeren Kondensationsprodukten beobachtet werden. Hierbei kommt es durch weitere Kondensationsreaktionen zur Bildung einer geöffneten Siloxankette mit zwei aktiven Hydroxygruppen. Zusätzlich kann auch die Bildung eines Sechsrings aus drei Silandiol-Einheiten beobachtet werden (D3).

Im Weiteren wurde die Hydrolyse von Dimethoxysilan **74** in Zusammenarbeit mit J. RÖSLER und D. SKOCZOWSKY genauer untersucht.^[134] Hierfür wurde das Phenyl-dimethoxysilan **74** mit einem definierten $H_2O/$ Acetonitril Gradienten über eine LC geleitet, die Verbindungen aufgetrennt und mit einem APCI-Massendetektor charakterisiert. Hierdurch sollte eine Hydrolyse unter den Messbedingungen initiiert werden, um die Bildung und Charakterisierung von Silandiol **95** zu ermöglichen. Im Folgenden ist das Chromatogramm der gemessenen Verbindungen dargestellt.

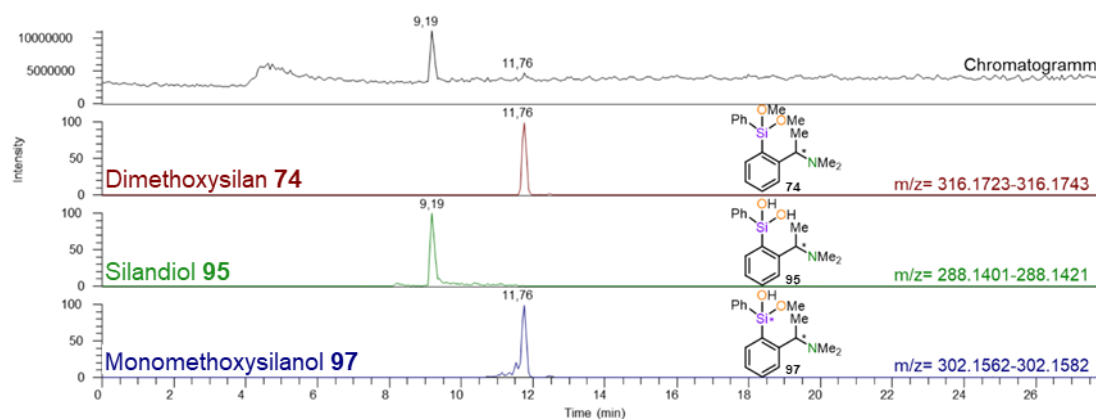
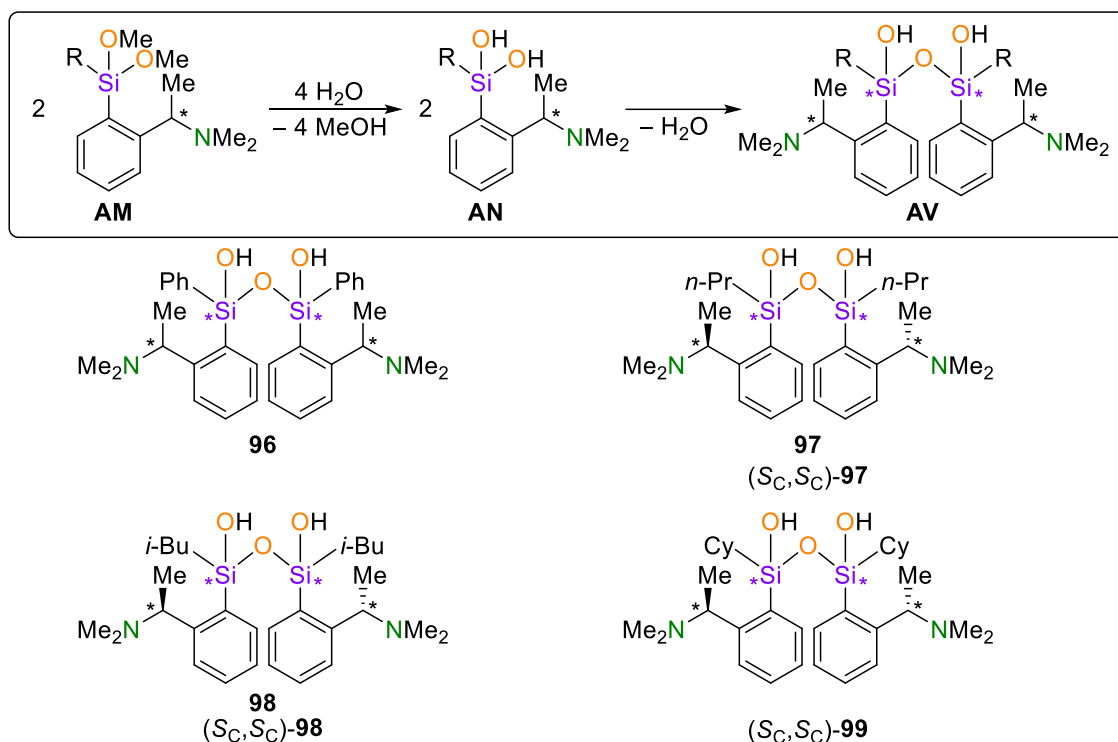


Abbildung 4.21: LC-APCI-Chromatogramm während der Hydrolyse von Dimethoxysilan **74** mit einem H₂O/MeCN-Gradienten. Zusätzlich wurde das Chromatogramm für die spezifische m/z Werte der beobachteten Komponenten angegeben.

Die Auswertung zeigte die fast vollständige Hydrolyse des Methoxysilans und Bildung der Zielverbindung **95** als primäres Reaktionsprodukt bei der Messung. Daneben konnten auch noch Reste der eingesetzten Dimethoxyverbindung **74** identifiziert werden. Zusätzlich konnte auch die Masse des intermediär teilhydrolysierten Monomethoxy-Silanolverbindung **97** beobachtet werden. Aufgrund der analogen Retentionszeit zum Dimethoxysilan lässt sich jedoch nicht eindeutig feststellen, ob diese Spezies bereits vor Eintritt in den Detektor in der Lösung vorlag oder sich erst im Plasma der APCI-Quelle gebildet hat. Die Silandiol-Spezies konnte hier in der Lösung beobachtet, aber außerhalb der Messbedingungen bisher jedoch nicht isoliert werden.

Die Umsetzung von einigen weiteren Dimethoxysilanen zeigte analoge Ergebnisse wie für das Phenyl-System. So konnten auch hier die partiell kondensierten Silandiole kristallisiert und charakterisiert werden.



Schema 4.16: Hydrolyse von Dimethoxysilanen **AM** zu entsprechenden Silandiolen und partielle Kondensation zu Siloxandiolen vom Typ **AV**. Letztere konnten im Rahmen der Arbeit kristallisiert werden.

Die gezeigten Verbindungen konnten im Rahmen der Arbeit kristallisiert, charakterisiert und die Festkörperstrukturen aufgeklärt werden. Das *n*-Propylsiloxandiol **97** kristallisierte aus Et₂O bei Raumtemperatur in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

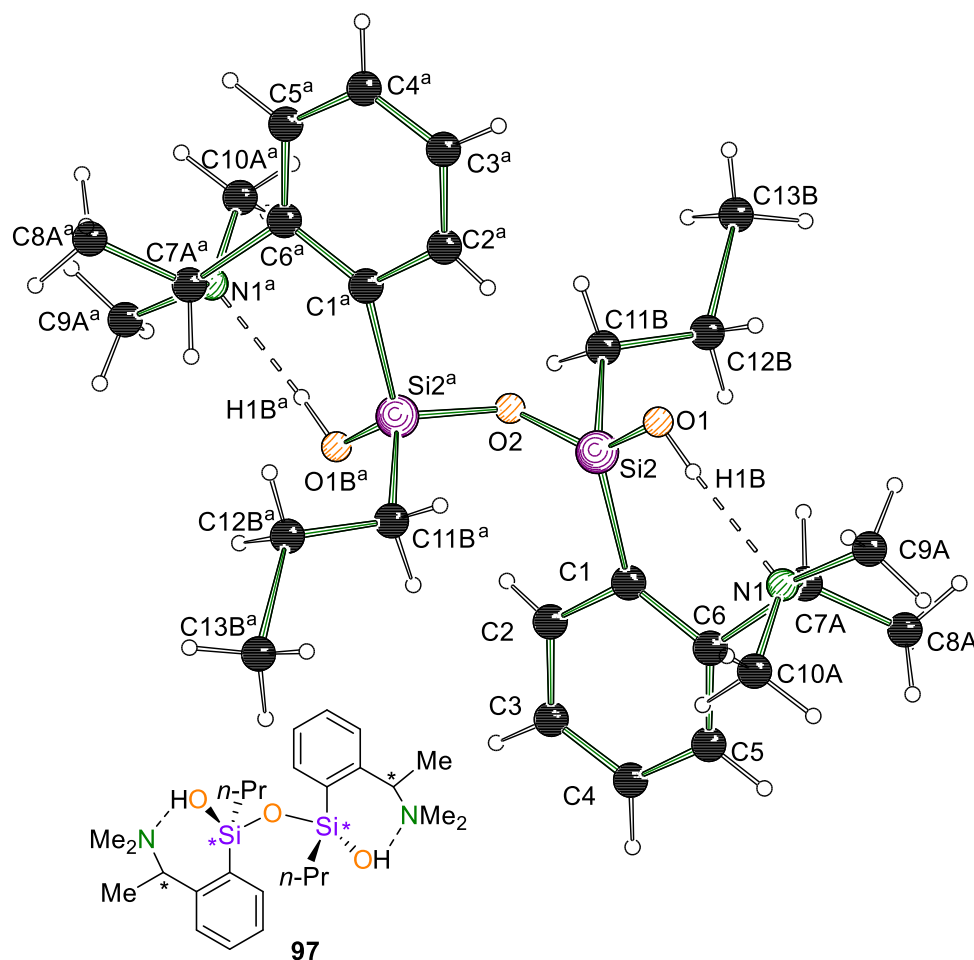


Abbildung 4.22: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von Siloxandiol **97**. Symmetrie-Code: ^a = 1-x, 2-y, -z. Aufgrund der mangelhaften Kristallqualität und diverser Fehlordnungen können keine aussagekräftigen Werte für Bindungslängen und -winkel angegeben werden.

Die Kristalle sind analog zu denen der Phenylspezies von mangelhafter Qualität und zusätzlich konnte kein vollständiger Datensatz aufgezeichnet werden. Das Strukturmotiv ist jedoch erkennbar. Die beiden Silanolgruppen bilden jeweils intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Aminogruppen aus. Für (*S_C*,*S_C*)-**97** ergibt sich eine ähnliche Struktur. Die Verbindung kristallisiert aus Diethylether bei -30 °C in Form von farblosen Kristallen in der Raumgruppe *P1*.

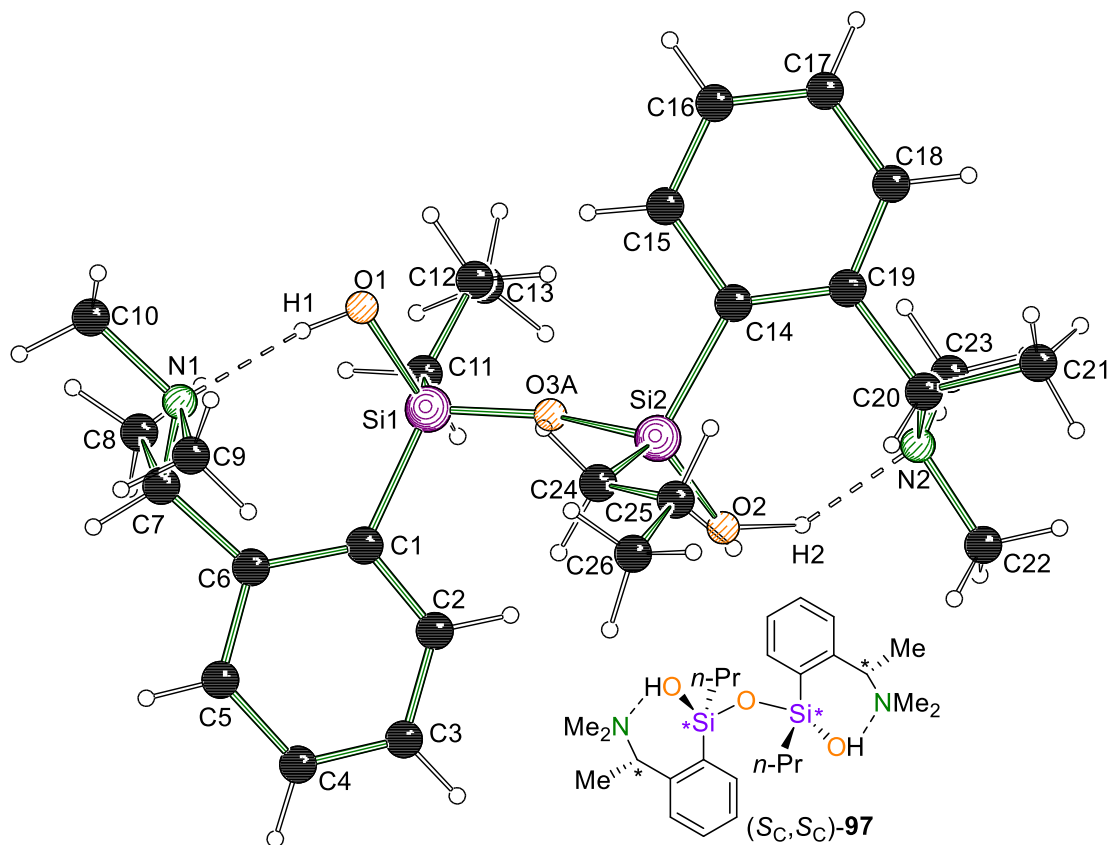
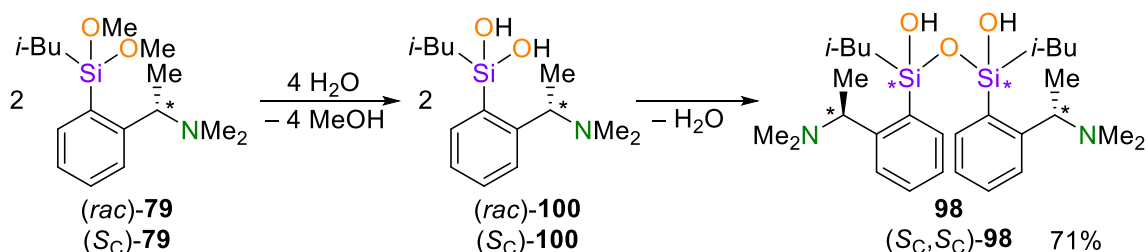


Abbildung 4.23: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von *n*-Propylsiloxandiol (S_C, S_C)-**97**. Die Fehlordnungen sind übersichtshalber nicht dargestellt. Aufgrund der mangelhaften Kristallqualität und den Fehlordnungen können keine aussagekräftigen Werte für Bindungslängen und –winkel angegeben werden.

Die Güte der Kristalle und der unvollständige Datensatz ist jedoch auch hier nicht ausreichend für eine adäquate Diskussion. Die Konfigurationen lassen sich somit nicht eindeutig bestimmen, jedoch sollten die stereogenen Kohlenstoffzentren unverändert die (S_C)-Konfiguration aufweisen. Es zeigt sich auch hier, dass die Hydroxygruppen intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Aminofunktionen der naheliegenden Molekülteile ausbilden.



Schema 4.17: Hydrolyse von *i*-Butyldimethoxysilan **79** zum Silandiol **100** und partielle Kondensation zum Siloxandiol **98**.

Für das *i*-Butylsystem konnte das Siloxandiol [(*S_C*,*S_C*)-**98**] in größeren Mengen in Reinform isoliert werden (Ausbeute 71%). Sowohl für das Diastereomergemisch, als auch für das diastereomerenreine Silanol konnten Kristalle der Siloxandiol Spezies erhalten und die Festkörperstrukturen charakterisiert werden. Das Diastereomergemisch **98** kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

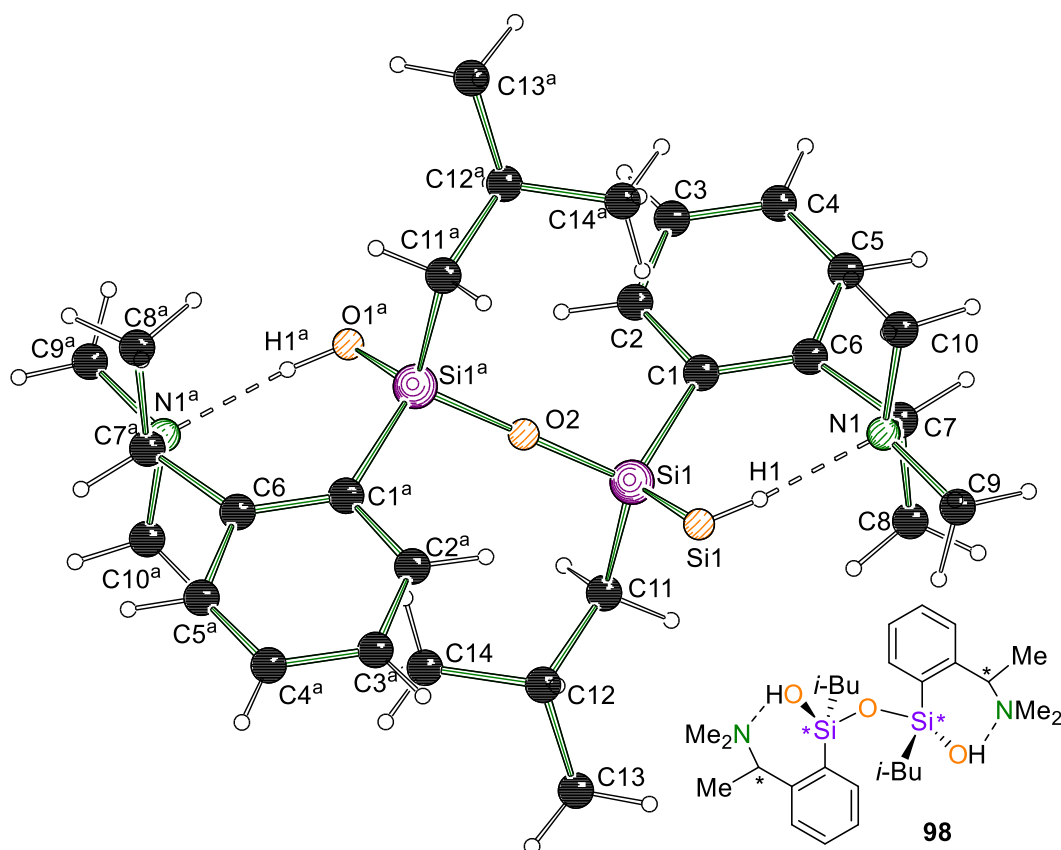


Abbildung 4.24: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *i*-Butylsiloxandiol **98** im Kristall. Symmetrie-Code: ^a = 1-x, 1-y, 1-z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-O1 1.612(3), Si-O2 1.6112(10), Si1-C1 1.885(4), O1-N1 2.629(5), O1-H1 0.84(5), N1-H1 1.79(5), O1-Si1-O2 1.531(3), Si1-O2-Si1^a 180.00(13) N1-H1-O1, C1-Si1-O1 112.07(18).

Die Festkörperstruktur ist an den stereogenen Kohlenstoffzentren fehlgeordnet. Es wurde übersichtshalber nur die Hauptkomponente dargestellt.

Für (*S_C*,*S_C*)-**98** ergibt sich eine vergleichbare Struktur. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe *P1*.

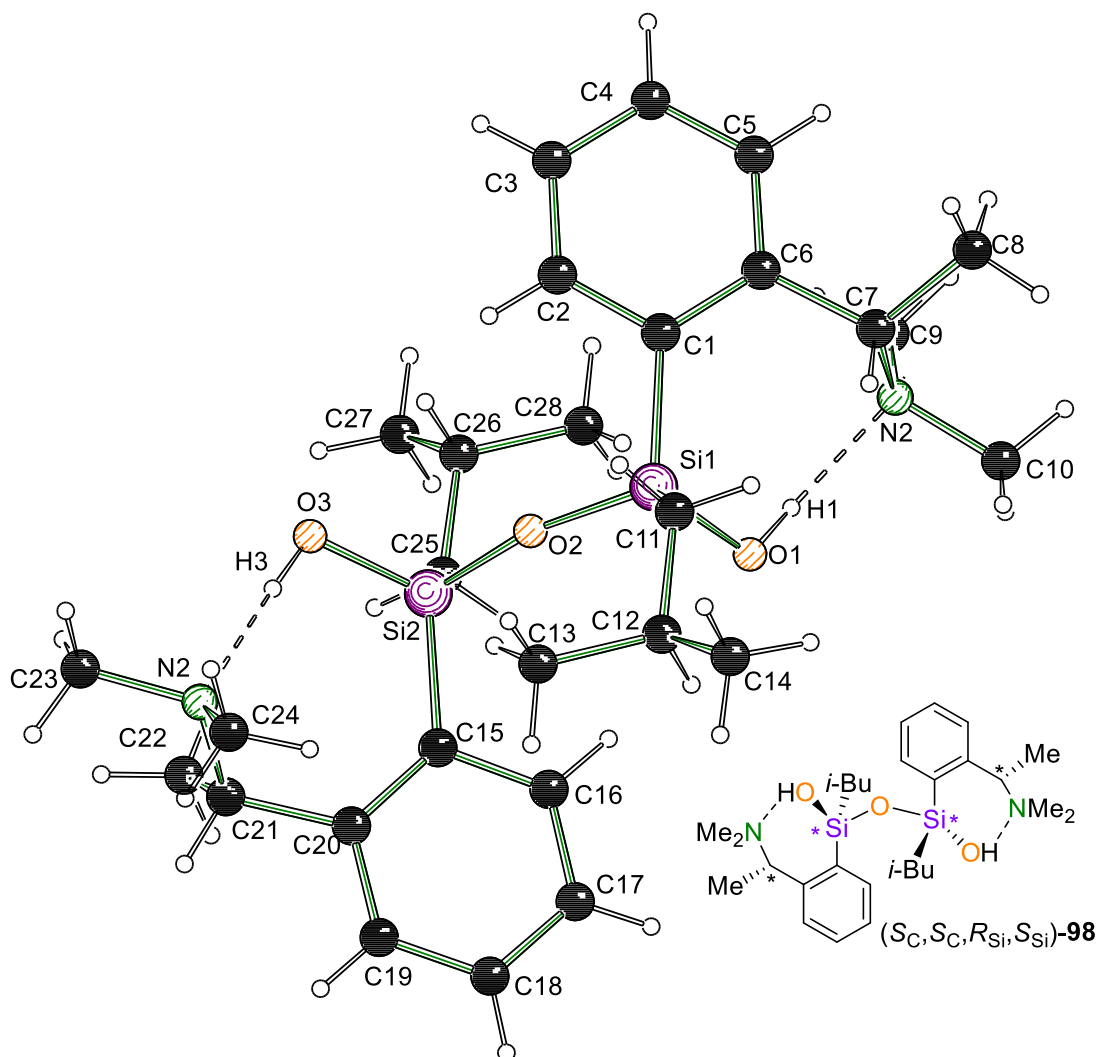


Abbildung 4.25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silandiol (S_C, S_C)-**98** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.631(3), Si1–O2 1.620(3), Si1–C1 1.897(3), Si1–C11 1.865(3), O1–N1 2.676(4), O1–H1 0.87(6), H1–N1 1.84(6), Si2–O2 1.624(3), Si2–O3 1.630(3), O3–N2 2.659(4), O3–H3 0.91(5), H3–N2 1.76(5), Si1–O2–Si2 163.35(16), O1–H1–N1 160(5), O3–H3–N2 0.14(7).

Die Qualität dieser Einkristallröntgenstrukturanalyse ist die hochwertigste von den analysierten Siloxandiolen. Wie schon in der vorherigen *n*-Propylstruktur bilden die Silanole zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Aminogruppen aus. Im Kristall liegt ausschließlich das (S_C, S_C, R_{Si}, S_{Si})-konfigurierte Isomer von **98** vor. Hierdurch nehmen die beiden durch die Brückenbildung gebildeten Ringe einen maximalen Abstand zu einander ein. Die Distanz zwischen N1–O1 beträgt mit 2.676 Å und die für O3–N2 2.659 Å und liegen im Rahmen der Standardabweichung in derselben Größenordnung.

Die letzte untersuchte und charakterisierte Spezies ist das cyclohexylsubstituierte Siloxandiol (S_C, S_C)-**99**. Die Verbindung kristallisiert aus dem Rohprodukt in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P1$.

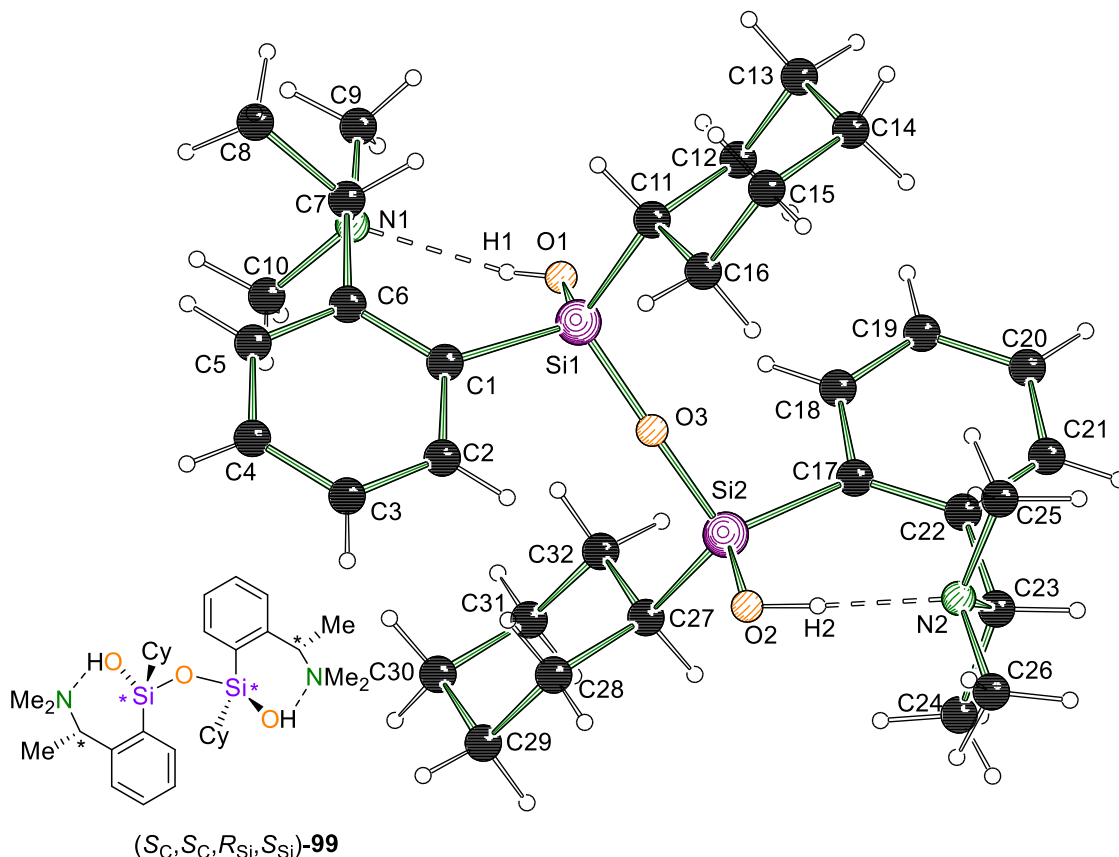
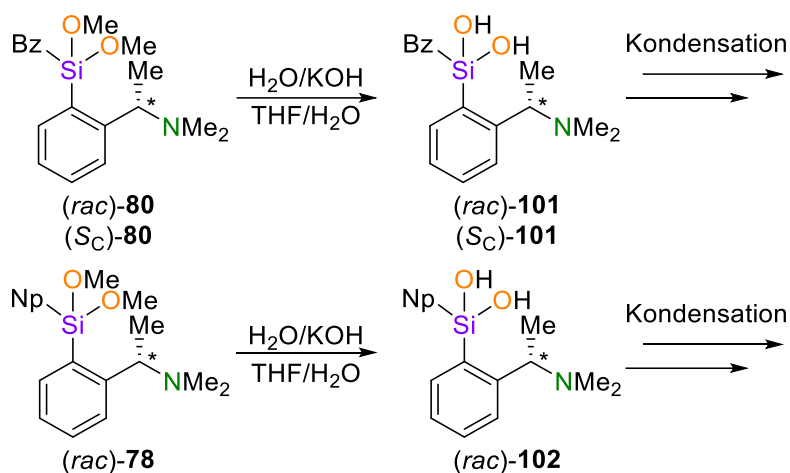


Abbildung 4.26: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von Cyclohexylsiloxandiol (S_C, S_C)-**99**. Si1–O1 1.6284(10), Si1–O3 1.6192(11), Si1–C1 1.8832(13), O1–N1 2.6698(17), O1–H1 0.70(3), H1–N1 2.00(3), Si2–O2 1.6262(10), Si2–O3 1.6236(11), O2–N2 2.6491(16), O2–H2 0.92(3), H2–N2 1.75(3), Si1–O3–Si2 167.09(7), O1–H1–N1 161(4), O2–H2–N2 165(3).

In der asymmetrischen Einheit liegt ein Siloxandiol Molekül vor. Wie auch bei den Festkörperstrukturen der anderen Siloxandiole ist ein Strukturmotiv unter Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken erkennbar. Die stereogenen Kohlenstoffzentren weisen die (S_C, S_C)-Konfiguration auf. Die stereogenen Siliciumzentren liegen, wie auch schon bei der vorherigen *i*-Butylsilandiol-Festkörperstruktur, ausschließlich in (R_{Si}, S_{Si})-Konfiguration vor.

Bei den letzten Silandioisynthesen konnten keine Produkte eindeutig charakterisiert und/oder kristallisiert werden. Hier bildeten sich nur Mischungen aus diversen Kondensationsprodukten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter analysiert wurden.



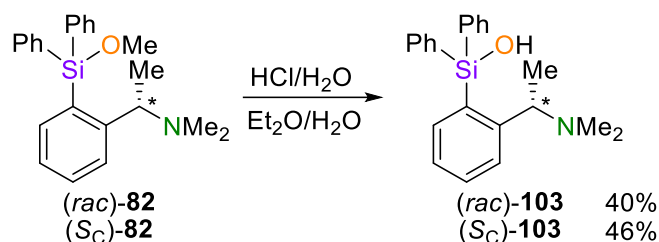
Schema 4.18: Hydrolyse von Benzyl dimethoxysilan **80** und Naphtyl dimethoxysilan **78** zum Silandiol und Kondensation zu diversen Kondensationsprodukten.

Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht identifiziert werden. Möglicherweise lagen in diesem Fall nach der Synthese keine geeigneten Kristallisationsbedingungen vor oder der Anteil der Siloxandiol-Komponente war zu gering, um die Kristallisation der Spezies zu ermöglichen. Da variierende Substituenten die Packungsmoleküle signifikant beeinflussen, können diese das Kristallisationsverhalten negativ beeinflussen.

Insgesamt zeigte sich in der Arbeit eine große Kondensationsanfälligkeit der Silandiole, die eine Isolierung der gewünschten Zielverbindungen stark erschwerte. Somit konnten nur zwei der ursprünglichen angestrebten Silandiole dargestellt und isoliert werden. Es konnten jedoch alternativ diverse Si-stereogene Siloxandiole erhalten und deren Festkörperstrukturen analysiert werden, die durch eine einfache Kondensationsreaktion zweier Silandiole entstehen.

4.1.2.3 Synthese und Festkörperstrukturen von Monosilanolen

Der letzte Teil der Silanolsynthese umfasst die Darstellung von Monosilanolen. Hierbei muss zwischen diastereomeren Silanolen mit stereogenen Siliciumzentren und den einfacheren enantiomeren Systemen mit zwei identischen organischen Substituenten am Siliciumzentrum unterschieden werden. Zunächst wurden einige aus den eigenen Vorarbeiten bekannte Vertreter reproduziert.



Schema 4.19: Acide Hydrolyse von Diphenylmethoxysilan **82** zum enantiomeren Silanol **103**.

Die Festkörperstrukturen für das *Racemat* und die (*S_C*)-konfigurierte Verbindung sind aus den erwähnten Vorarbeiten bekannt. Für (*S_C*)-**103** ist die Festkörperstruktur nochmal dargestellt, da diese als Vergleich für weitere Festkörperstrukturen dient.^[76]

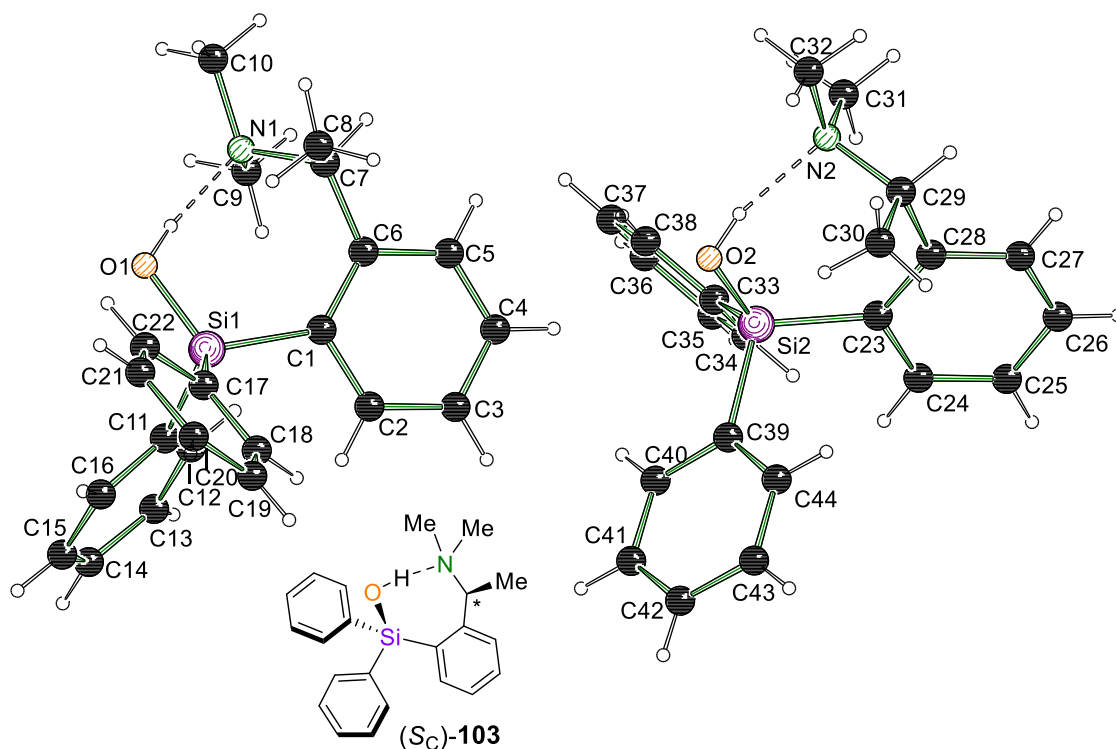


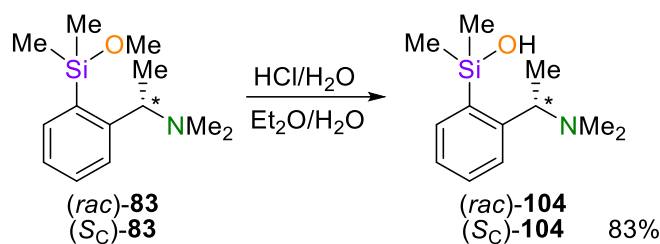
Abbildung 4.27: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silanol (*S_C*)-**103** im Kristall.^[76]

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.627(1), Si2–O2 1.632(1), Si1–C1 1.888(1), Si2–C23 1.890(1), Si1–C17 1.880(1), Si1–C11 1.880(1), Si2–C33 1.881(1), Si2–C39 1.874(1), C7–N1 1.483(2), O1–N1 2.62816(8), O2–N2 2.63717(6), O1–Si1–C1 114.1(1), O1–Si1–C11 109.6(1), C11–Si1–C17 109.2(1), O2–Si2–C23 113.5(1), O(2)–Si(2)–C(33) 107.7(1), O1–H1–N1 171.4754(3), O2–H2A–N2 165.2016(5).

Es liegen zwei Silanolmoleküle in der asymmetrischen Einheit vor. Die Phenylsubstituenten sind bei den beiden Molekülen unterschiedlich gedreht, weshalb sich diese nicht durch Symmetrieeoperationen aufeinander abbilden lassen. Der essentielle Teil dieser Festkörperstruktur liegt in der Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken

zwischen dem Aminosubstituenten und der Hydroxygruppe des Silanols. Hierdurch kommt es, wie es aus den vorherigen Silandiolsystemen bekannt ist, zur Bildung von Ringsystemen.

Im Rahmen der Promotion sollte nun auch das Dimethylsilanol dargestellt und die Festkörperstrukturen analysiert werden.



Schema 4.20: Acide Hydrolyse von Dimethylmethoxysilan **83** zum Silanol **104**.

Die durch die sterisch kleinen Methylgruppen geringere kinetische Stabilität der Verbindung resultiert in einer größeren Problematik die Verbindung zu isolieren. So konnte die *racemische* Verbindung in einem ersten Versuch nicht isoliert werden und es wurde ein Gemisch aus Kondensationsprodukten und Silanol erhalten. Das enantiomerenreine (S_C)-**104** konnte jedoch in größeren Mengen isoliert und kristallisiert werden. Die kristalline Verbindung weist im Vergleich zu den anderen Komponenten einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt auf, da dieses sich bereits bei Temperaturen oberhalb von 0 °C verflüssigt und sich in Teilen zu Kondensationsprodukten zersetzt. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether bei –30 °C in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

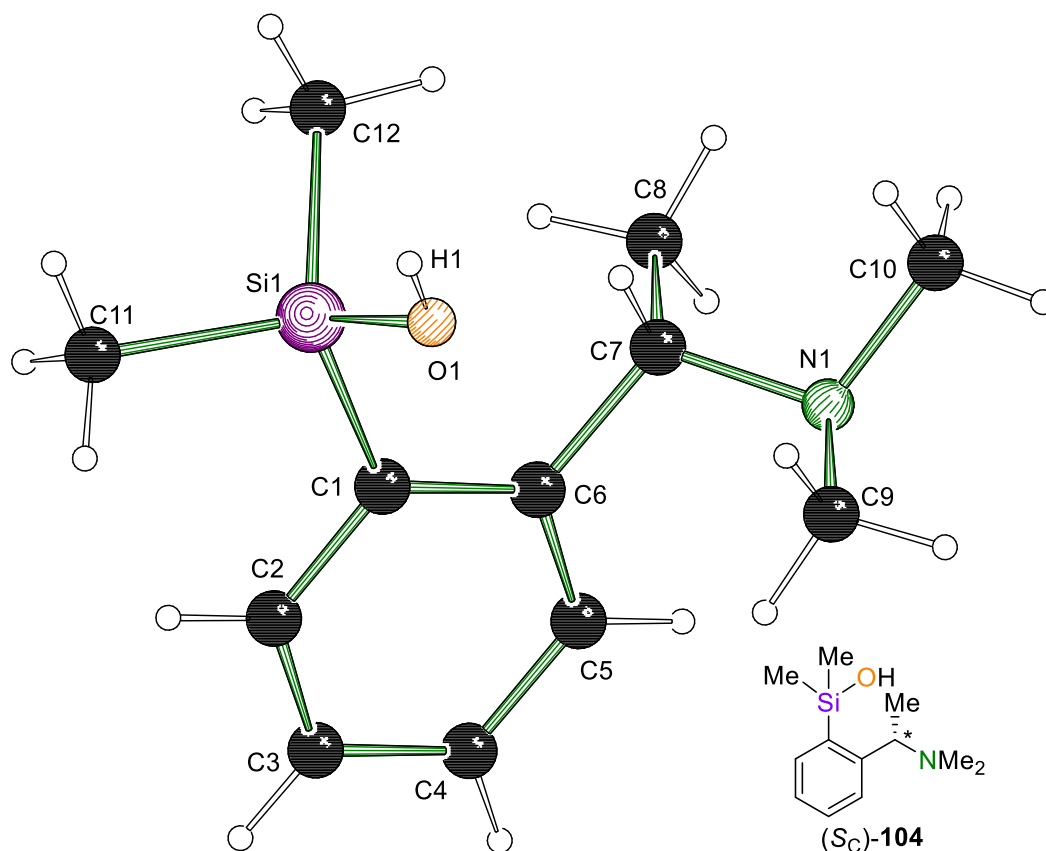


Abbildung 4.28: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von Dimethylsilanol (S_C)-104; Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6354(7), Si1–C1 1.8860(8), Si1–C11 1.865(1), O1–N1^a 2.776(9), O1–H1 0.791(18), H1–N1^a 1.987(18), C1–Si1–O1 106.86(4), O1–H1–N1^b 177.4(18).

Hier liegt ein Silanolmolekül in der asymmetrischen Einheit vor. Im Gegensatz zum Diphenylsilanol (S_C)-103 bildet das Dimethylsilanol (S_C)-104 im Festkörper keine intramolekularen Wasserstoffbrücken, sondern lange intermolekular verknüpfte Ketten entlang der *b*-Achse im Kristall, wie in Abbildung 4.29 dargestellt ist.

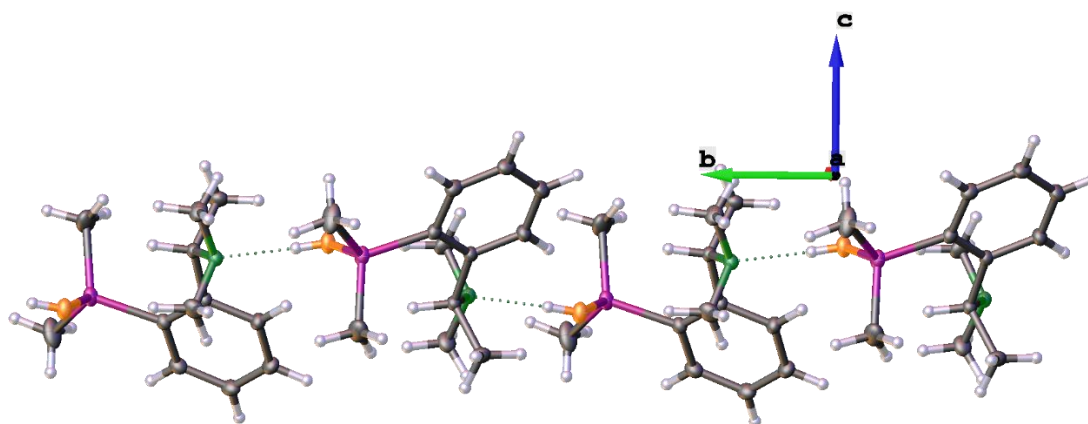
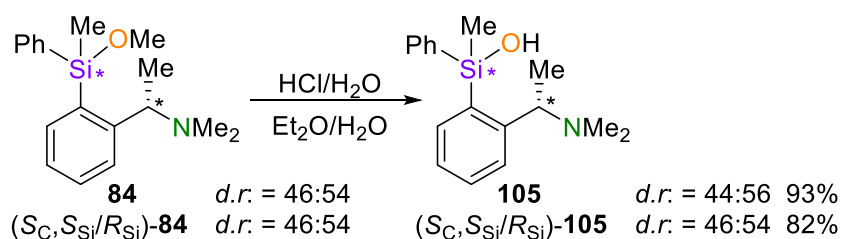


Abbildung 4.29: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Dimethylsilanol (S_C)-**104** entlang der a-Achse.

Hierbei sind die Silanole um 180° gedreht angeordnet, wodurch die Phenylsubstituenten einen größeren Abstand zueinander einnehmen. Die ausgebildete Wasserstoffbrücke ($O1-N1^a$) hat eine Länge von $2.776(9)$ Å. Diese ist im Vergleich zu den intramolekularen Wasserstoffbrücken des Diphenylsilanols (S_C)-**103** etwas länger und damit wahrscheinlich auch schwächer [Diphenylsilanol (S_C)-**103**: $O1-N1$ 2.62816 Å, $O2-N2$ $2.62816(8)$ Å].

Die Bevorzugung eines Strukturmotivs mit intermolekularen Ketten oder unter intramolekularer Ringbildung könnte hier maßgeblich von der Größe der Substituenten beeinflusst werden. So scheinen größere Substituenten die Bildung von intramolekularen Ringschlüssen bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücken zu begünstigen, während Silanole mit sterisch kleineren Substituenten bevorzugt intermolekulare Wasserstoffbrücken formen.

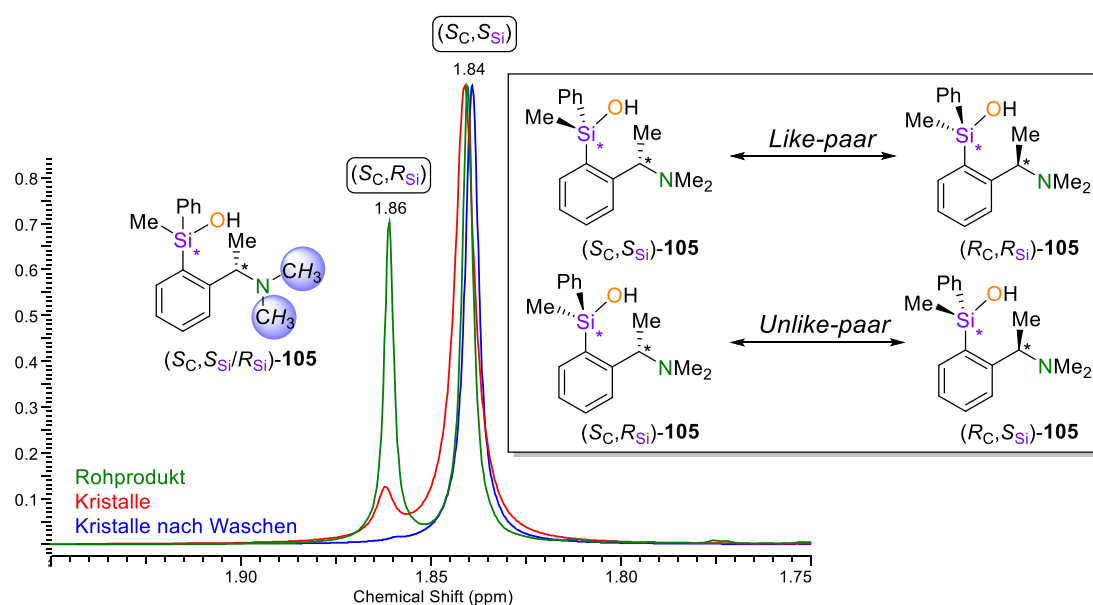
Im Rahmen der eigenen Masterarbeit konnte ein erstes Si-chirales Silanol **105** dargestellt werden, welches im Rahmen dieses Projekts ebenfalls reproduziert wurde.^[76]



Schema 4.21: Synthese von Phenylmethylsilanol **105** als Diastereomergemisch.

Das Silanol konnte hierbei in hohen Ausbeuten isoliert und erstmalig vollständig charakterisiert werden.

Die zuvor bei den Methoxysilanen gebrauchte Bezeichnung von *Like-paar* für die Stereoisomeren mit gleicher Konfiguration am Kohlenstoff- und Siliciumzentrum (S_C, S_{Si}) und (R_C, R_{Si}) sowie *Unlike-paar* für die Diastereomere mit unterschiedlichen Stereodiskriptoren [(S_C, R_{Si}) und (R_C, S_{Si})] werden auch hier verwendet. Die Synthese von Silanol **105** zeigte die Bildung eines Diastereomerenmischs aus *Like*- und *Unlike-paar* (*d.r.* = 46:54). Bei der Kristallisation von **105** zeigten sich jedoch ausschließlich *Like*-Isomere in der Festkörperstruktur. Diese fraktionierte Kristallisation resultiert in einer Anreicherung dieser Diastereomere. Für das (S_C)-Silanol kann so selektiv das (S_C, S_{Si})-**105** Isomer akkumuliert und in stereochemisch reiner Form zugänglich gemacht werden.



Schema 4.22: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ von Silanol **105** zeigt die diastereomeren Signale der Methylgruppen am Amin von Silanol **105**. Grün: Peaks vom Rohprodukt; rot: Peaks nach Kristallisation; blau: Peaks nach Waschen der Kristalle mit Diethylether; rechts: Mögliche Isomere von Silanol **105**.

Für das Silanol wurde zusätzlich die Diastereomerenreinheit der Komponente in Hinblick auf das (S_C)-konfigurierte Stereozentrum am organischen Rückgrat überprüft. Hierzu wurde zum einen ein Gemisch aller vier Silanoldiastereomere und zum anderen das diastereomerenreine (S_C, S_{Si})-Silanol mit dem chiralen Reagenz versetzt und die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgezeichnet.

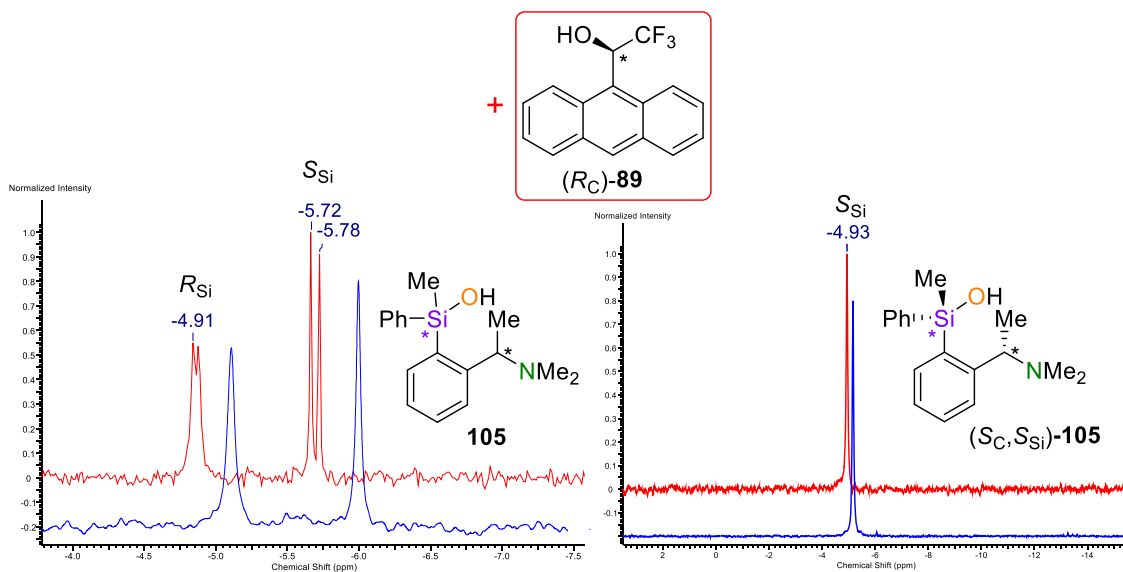


Abbildung 4.30: Ausschnitt der ^{29}Si -NMR-Spektren von Silanol **105** ohne (blau) und mit dem chiralen Alkohol **89** (rot).

Die Versuche konnten die Diastereomerenreinheit des (S_C, S_{Si}) -Silanols **105** bestätigen.

Die mehrfache Reproduktion der Synthese des Silanols und *Scale-Up*-Versuche auf bis zu 5 g Einsatz des Methoxysilans resultierten in der Isolation des (S_C, S_{Si}) -Silanols **105** im Grammmaßstab (30% isolierte Ausbeute in Referenz zur Stoffmenge des Methoxysilans). Die Ausbeute ist für diese Art der Isolation moderat, da bedingt durch die Trennung des diastereomeren Gemisches eine maximale Ausbeute von ~50% möglich ist). Ein zusätzlicher positiver Faktor stellt die schnelle und reproduzierbare Kristallisation der Verbindung in wenigen Stunden nach der Synthese dar. Hierdurch ermöglicht sich ein einfacher und äußerst effizienter Zugang zu einem Si-stereogenen Silanol in hoher konfigurativer Reinheit. Zusätzlich ist die Verbindung in kristalliner Form nahezu unbegrenzt lagerstabil (während der Promotionszeit konnte auch nach Jahren keine Zersetzung oder Epimerisierung der Spezies beobachtet werden). Hierdurch stellt dieses Si-stereogene Silanol eine vielversprechende Verbindung für weitreichende Stabilitätsuntersuchungen dar. Diese Studien stellen das Kernprojekt dieser Arbeit dar und die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden ab Kapitel 4.2. vorgestellt.

Die Festkörperstruktur von Silanol **105** konnte zwar in den eigenen Vorarbeiten bereits charakterisiert werden, jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit für das (S_C, S_{Si}) -**105** Isomer Kristalle von exzellenter Qualität isoliert werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse erbrachte eine sehr genaue Lokalisation der Elektronendichte, wodurch

sämtliche Protonen frei verfeinert werden konnten. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_1$.

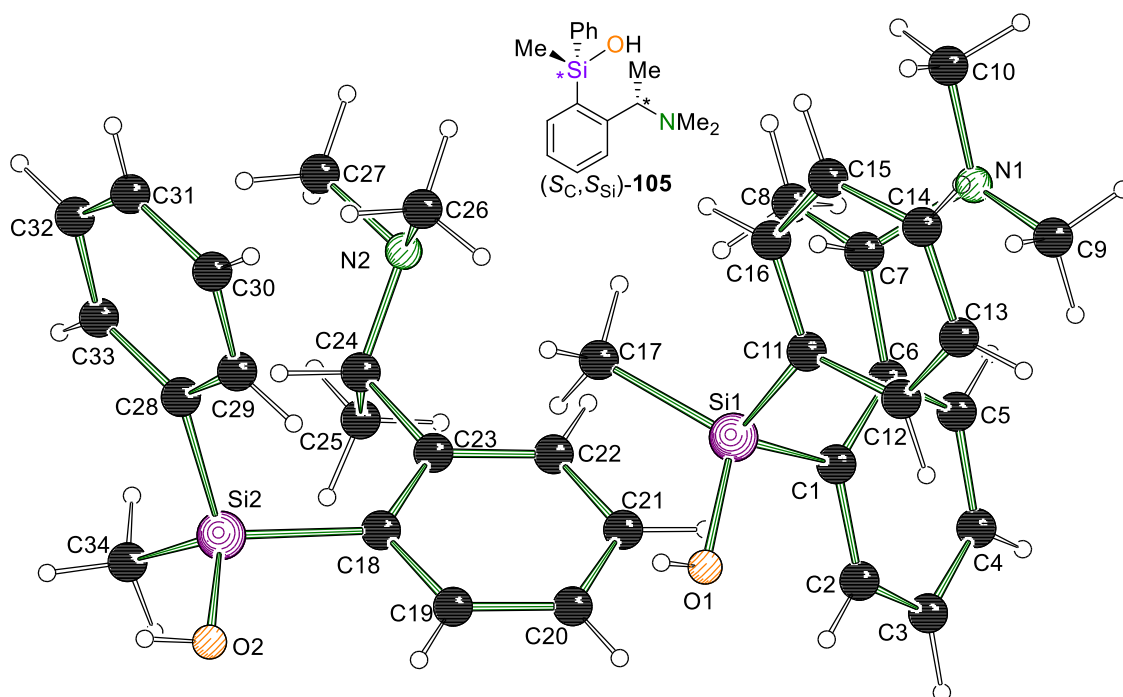


Abbildung 4.31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silanol (S_C, S_{Si})-**105** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel: Si1–O1 1.6324(3), Si1–C1 1.8854(4), O1–N1^a 2.7157(5), O1–H1 0.967(8), H1–N1^a 1.750(8), C1–Si1–O1 103.495(18), C1–Si1–C11 110.646(16), O1–H1–N1^a 176.7(7).

Die Auflösung der Struktur wurde zusätzlich mithilfe der Berechnungen von nicht sphärischen Formfaktoren mithilfe der Nosphera2-Verfeinerung verbessert.^[135] In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Silanolmoleküle die leicht versetzt zueinander angeordnet sind. Diese bilden mit den durch Symmetrieeoperationen erzeugten Silanolen im Kristall intermolekular verbrückte Ketten. Somit liegt hier ein ähnliches Strukturmotiv wie beim zuvor untersuchten Dimethylsilanol **104** vor.

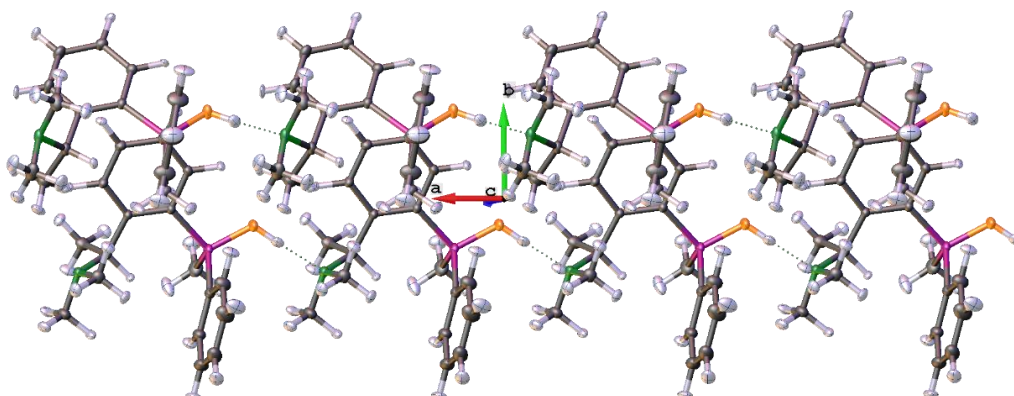
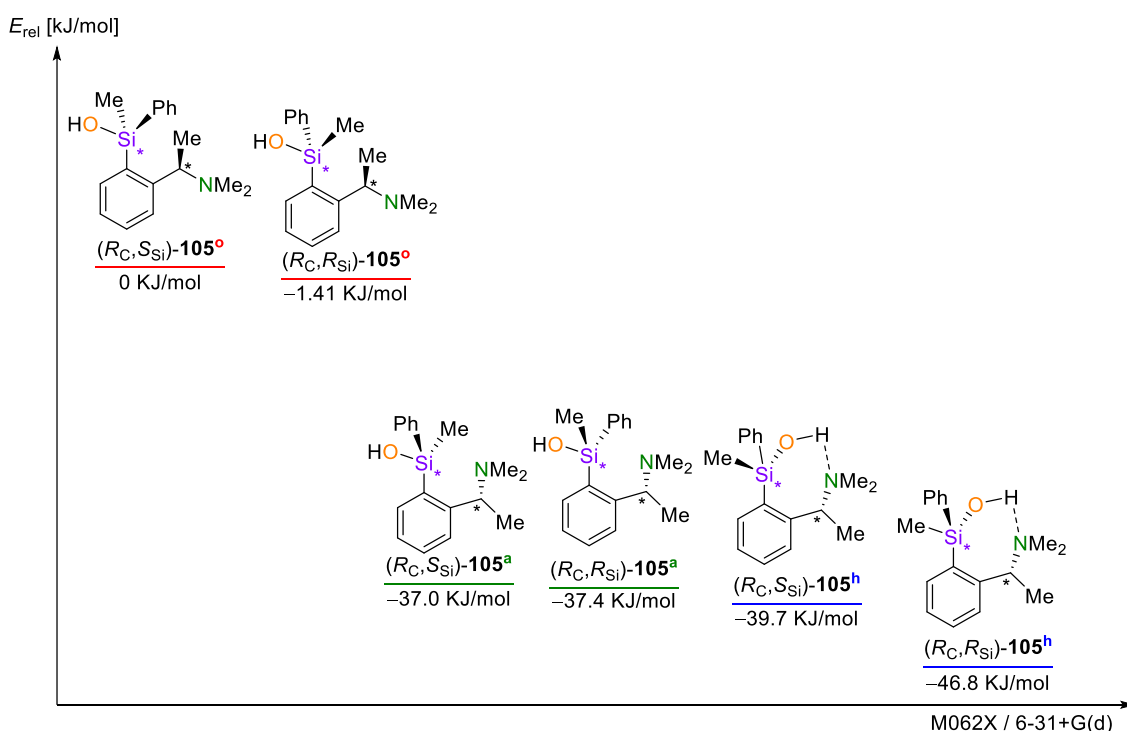


Abbildung 4.32: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Silanol **105** entlang der *c*-Achse des Kristalls. Ellipsoidendarstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität der einzelnen Stereoisomere angestellt, um zu überprüfen worauf die frakt. Kristallisation von Silanol **105** zurückzuführen ist. Hier konnten die quantenchemischen Berechnungen von monomeren Molekülen, mit unterschiedlichen Substituentenmustern und Konfigurationen die experimentellen Befunde jedoch nicht reproduzieren.^[76]



Schema 4.23: Berechnete Energieunterschiede für monomere Diastereomere von Silanol **105** bei Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung (**h**), Ausrichtung von Amin zum Siliciumzentrum (**a**) und ohne gezielte Ausrichtung von Amin und Hydroxygruppe (**o**).^[76]

Da in der Realität keine monomeren Systeme, sondern polymere Ketten im Festkörper vorliegen, erklärt dies die Diskrepanz bei den Modellierungsversuchen. Da multimolekulare Modellierungen einen hohen Rechen- und Zeitaufwand benötigen, wurden diese mit Hinblick auf die limitierten Ressourcen der Arbeit und dem Fokus auf andere Projekte in diesem Projekt nicht weiterverfolgt. Stattdessen wurde ein Erklärungsansatz für die fraktionierte Kristallisation aus den vorliegenden experimentellen Daten aufgestellt.

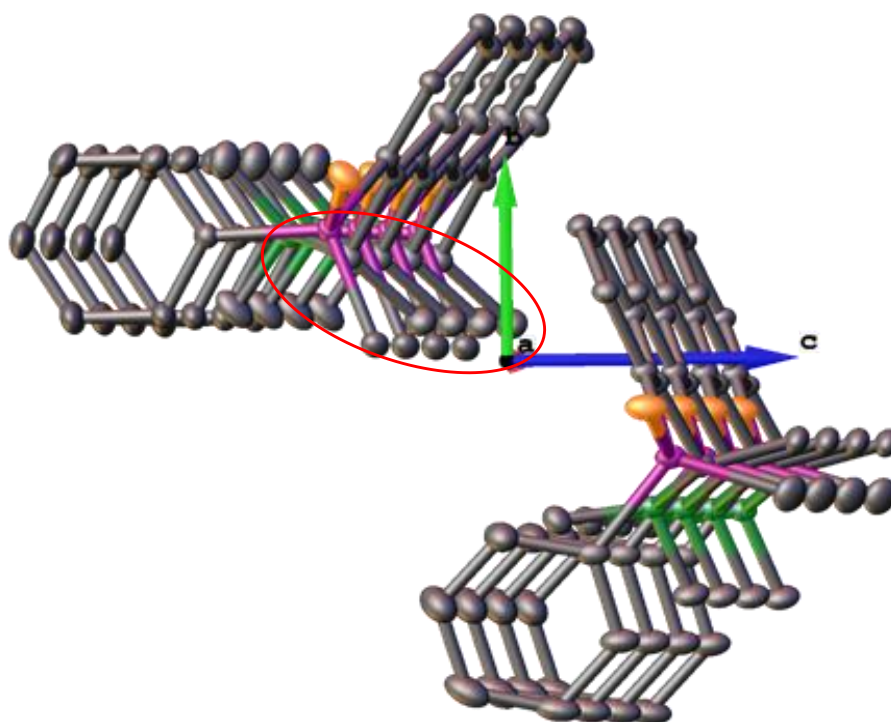
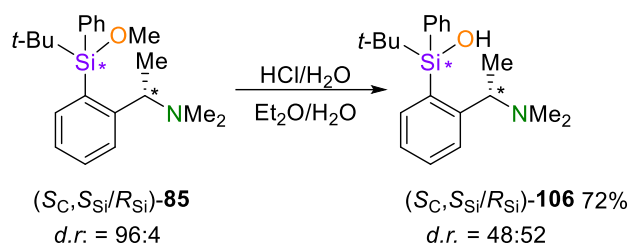


Abbildung 4.33: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Silanol **105** entlang der *a*-Achse. Die Wasserstoffatome wurden übersichtshalber nicht dargestellt. Ellipsoidendarstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Abbildung zeigt sich, die gestapelte Anordnung der Silanolmoleküle entlang der *a*-Achse. Die rote Markierung zeigt die Methylgruppen am stereogenen Siliciumzentrum, sowie die Methylgruppen des Kohlenstoffstereozentrums, die räumlich nah zueinander orientiert sind. Für *Unlike*-Isomere ist diese Orientierung ungünstig, da hier die sterisch großen Phenylsubstituenten die Position der Methylgruppen einnehmen müssten, was in einer sterischen Interferenz der organischen Gruppen resultieren würde. Somit scheint eine parallele Anordnung der Methylsubstituenten von **105** nur für analoge Konfigurationen von Kohlenstoff und Silicium möglich zu sein, wie sie die *Like*-Isomere aufweisen.

Neben dem Silanol **105** konnten im Rahmen der Arbeit auch weitere Si-stereogene Silanole dargestellt und isoliert werden.



Schema 4.24: Synthese von *t*-Butylphenylsilanol **106**.

Die Synthese des *t*-Butylphenylsilanols resultierte ebenfalls in einem Diastereomeren-gemisch für das *Like*- und *Unlike*-Isomer. Hier konnte während der Hydrolyse eine Epimerisierung am Siliciumzentrum beobachtet werden, da das eingesetzte Methoxy-silan **85** in einem hohen Diastereomerenüberschuss zugunsten eines Isomers eingesetzt wurde. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten schirmen das Siliciumzentrum ab. Dies zeigt sich zum einen darin, dass die Methoxyvorstufe für eine vollständige Hydrolyse eine signifikant höhere Reaktionszeit benötigte (>8 h). Zum anderen lässt sich die Komponente mithilfe eines Gaschromatographen mit einer klassischen Normalphasen-Silicasäule trennen und im Massenspektrometer identifizieren. Dies ist für die zuvor untersuchten Systeme nicht möglich gewesen.

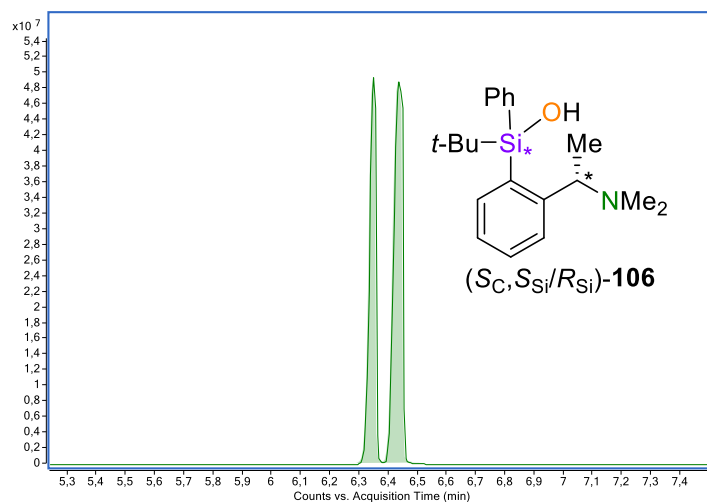


Abbildung 4.34: Chromatogramm von Silanol (S_C)-**106** aus der GC/MS-Messung.

Die Signale im Chromatogramm zeigen die beiden Diastereomere. Anscheinend finden Kondensationsreaktionen des Silanols an die Silicasäule während der GC-Messung in

nur geringen Ausmaß statt, wodurch die Komponente in die Ionenquelle gelangen und analytisch erfasst werden können.

Das Silanol **106** konnte kristallisiert und die Festkörperstruktur aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

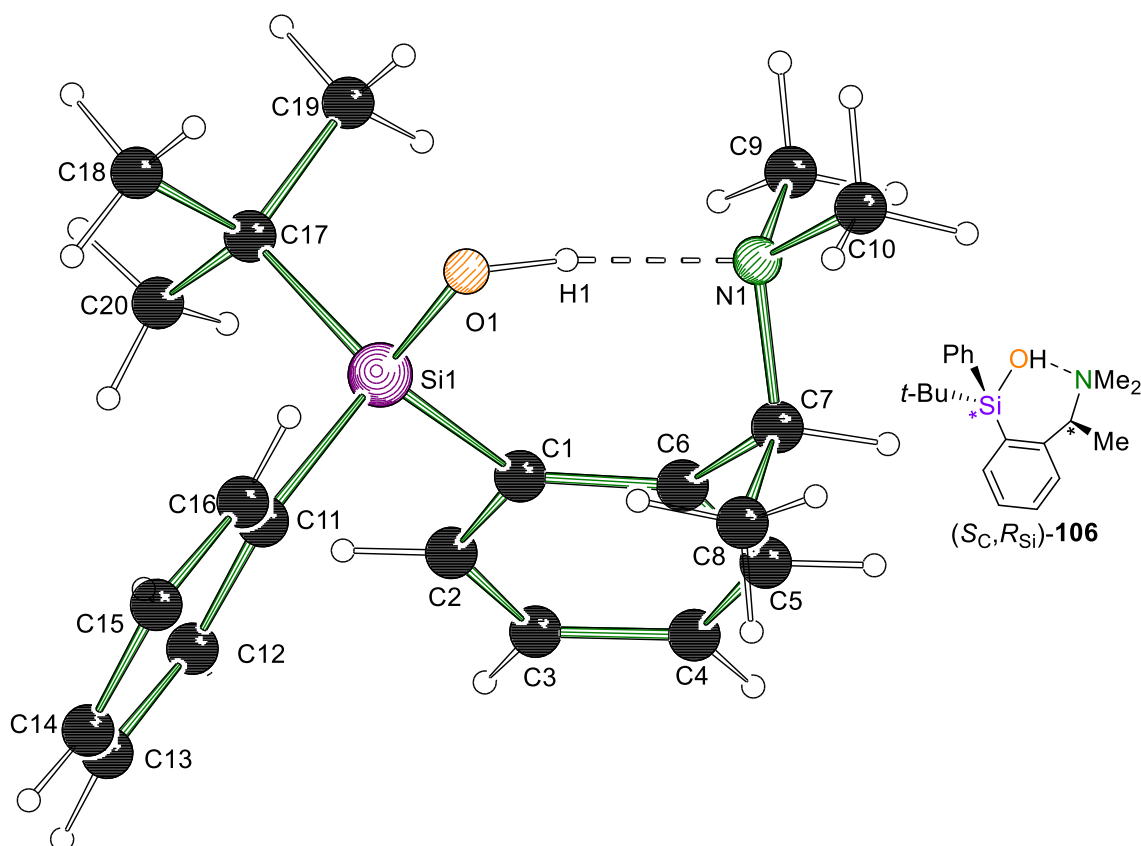


Abbildung 4.35: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silanol **106** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6324(7), Si1–C1 1.8966(9), Si1–C11 1.8833(9), Si1–C17 1.9045(9), O1–N1 2.6438(11), O1–H1 0.92(2), H1–N1 1.73(2), O1–H1–N1 172(2), O1–Si1–C1 1.7529(10).

Der Festkörper setzt sich ausschließlich aus dem (S_C, R_{Si})-Isomer zusammen. Im Gegensatz zum Phenylmethylsilanol **105** liegt hier somit ausschließlich das *Unlike*-Isomer vor. Das Strukturmotiv unterscheidet sich ebenfalls und es kommt beim Silanol **106** zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken unter einem Ringschluss der monomolekularen Systeme. Dies stimmt mit der zuvor aufgestellten Hypothese überein, nach der sterisch anspruchsvollere Substituenten dieser Silanolderivate ein Strukturmotiv unter Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken im Festkörper begünstigen.

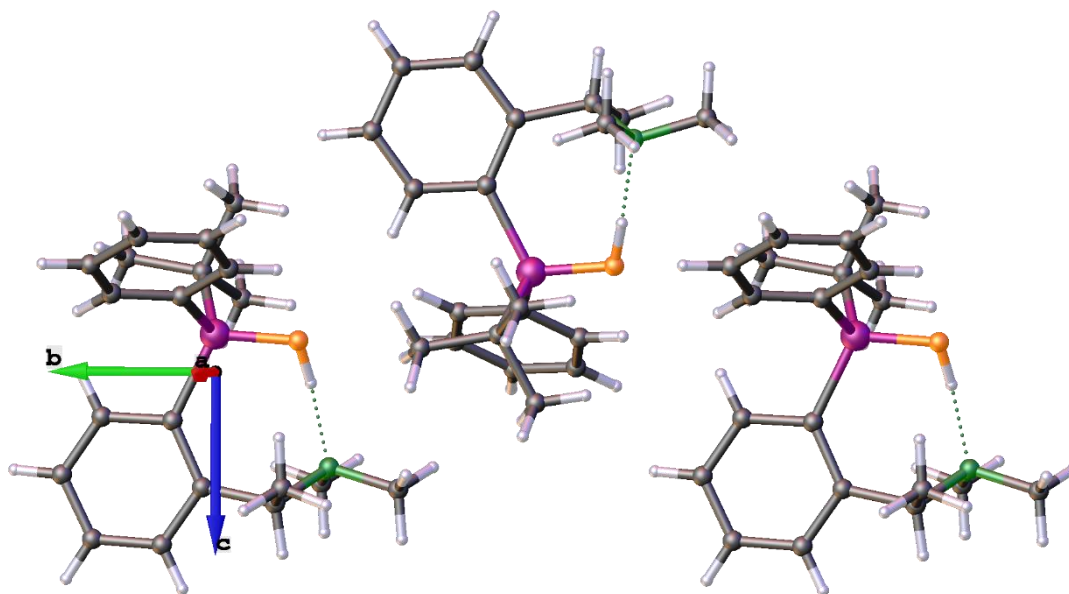


Abbildung 4.36: Ausschnitt der Festkörperstruktur von (S_C, R_{Si}) -**106** entlang der a -Achse des Kristallgitters.

Im Kristallgitter stehen die intramolekularen Wasserstoffbrücken nicht mit anderen Silanolen in Wechselwirkung wie in Abbildung 4.36 zu sehen ist. Diese Festkörperstruktur spiegelt nicht unbedingt die Gesamtheit der Kristallspezies wieder, andere Kristalle eine unzureichende Qualität zur Strukturaufklärung zeigten und nicht aufgelöst werden konnten. In diesen Kristallen könnte das (S_C, S_{Si}) -*Like*-Diastereomer oder beide Diastereomere $[(S_C, S_{Si}) + (S_C, R_{Si})]$ von (S_C) -**106** zusammen vorliegen. Eine Messung von gewaschenen größeren Kristallmengen mithilfe der GC/EI-MS zeigte ebenfalls eine Mischung der Diastereomere. Da jedoch keine Strukturparameter bestimmt wurden, könnten die unterschiedlichen Kristallsorten zusammen vorliegen, wodurch die Natur der anderen Kristallsorte immer noch nicht aufgeklärt werden kann. Bei der Messung des nicht kristallinen Rückstandes konnte jedoch eine hohe Anreicherung zugunsten eines Diastereomers beobachtet werden.

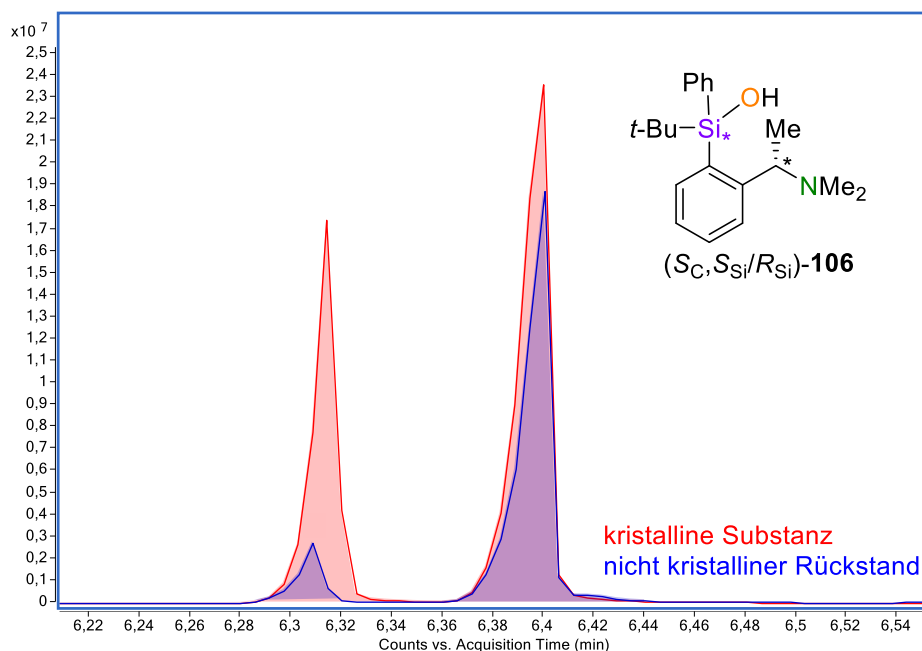
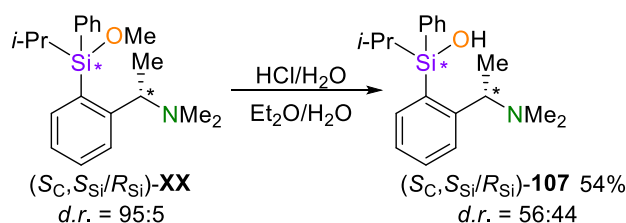


Abbildung 4.37: GC/EI-MS-Chromatogramm von (S_C) -**106**. Messung der von Kristallen und vom öligen Rückstand der Verbindung.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration konnte aufgrund der teilweise sehr kleinen Kristalle bisher noch nicht erfolgen.

Mittels acider Hydrolyse ließ sich auch das *i*-propylsubstituierte Silanol aus dem entsprechenden Methoxysilan darstellen. An dieser Stelle soll nochmal angemerkt werden, dass das *i*-Propylphenylmethoxysilan **86** parallel von A. KRUPP in Folgeuntersuchungen intensiv studiert wurde.^[130] Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die Hydrolyse des Silans durchgeführt, die erfolgreich zur Produktisolierung des Silanols führte.



Schema 4.25: Synthese von *i*-Propylphenylsilanol **107**.

Für das Silanol (S_C) -**107** konnten Kristalle in exzellenter Güte isoliert werden, wodurch eine hochaufgelöste Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Aufgrund der hohen Arbeitsintensität, um eine genaue experimentelle Elektronendichtebestimmung aus den Daten durchzuführen, konnte im Rahmen der Arbeit nur eine standardisierte

Auswertung der Festkörperstruktur vorgenommen werden. Das Silanol kristallisierte bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

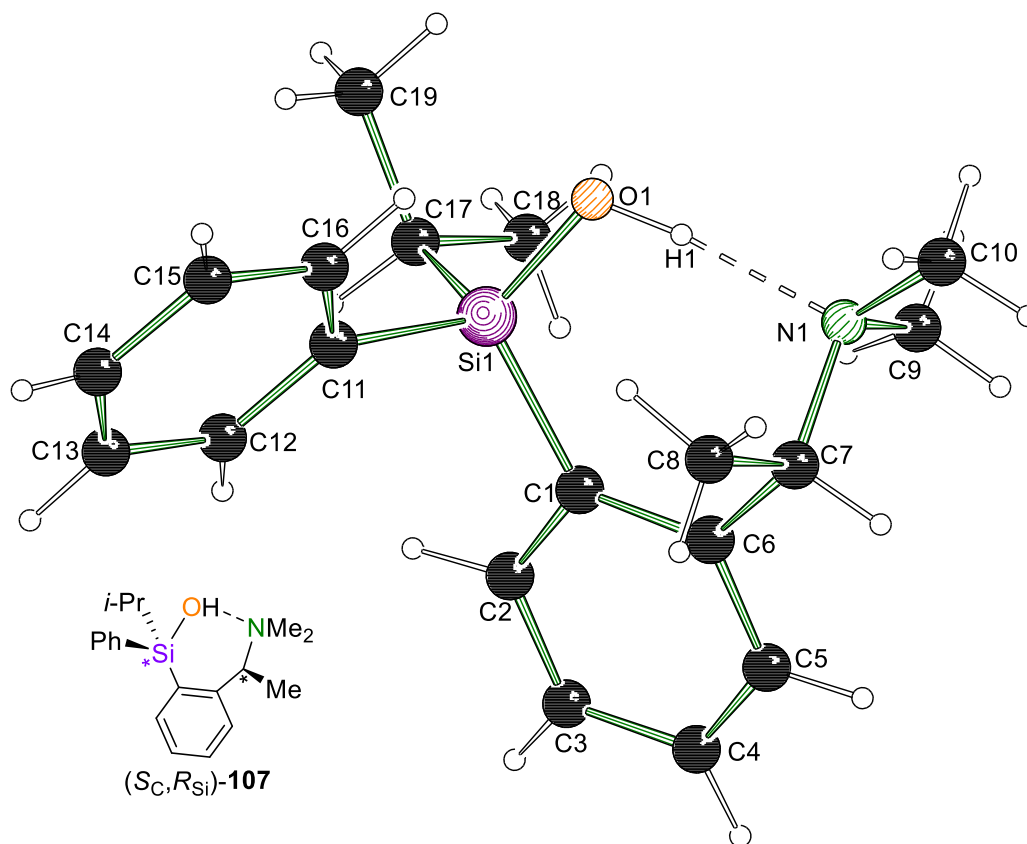


Abbildung 4.38: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Silanol **107** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6311(3), Si1–C1 1.8917(3), Si1–C11 1.8788(3), Si1–C17 1.8867(4), O1–N1 2.6476(4), O1–H1 0.915(15), H1–N1 1.742(15), O1–H1–N1 170.3(13), O1–Si1–C1 112.430(16).

Der Festkörper setzt sich wie beim *t*-Butylphenylsilanol **106** ausschließlich aus dem (S_C, R_{Si})-*Unlike*-Isomer zusammen. Das *i*-Propylphenylsilanol (S_C)-**107** zeigt jedoch eine eindeutige fraktionierte Kristallisation für das (S_C, R_{Si})-Isomer unter Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. Durch das Bestimmen der Gitterkonstanten und Lösen der kristallinen Substanz und Messung der ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren konnte zum einen die Natur der Kristalle für die Gesamtheit der Kristalle bestätigt werden und zum anderen die absolute Konfiguration der Verbindung eindeutig identifiziert werden.

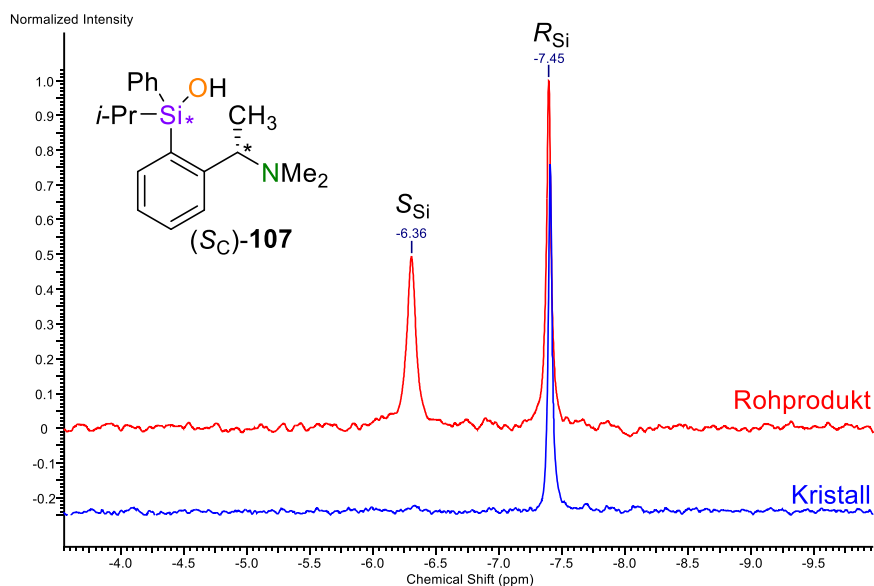
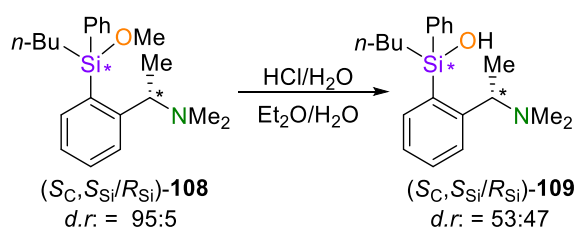


Abbildung 4.39: ^{29}Si -NMR-Spektren vom Rohprodukt und den Kristallen von Silanol (S_C)-**107**.

Die Vermutung liegt daher nahe, dass dieses selektive Kristallisationsverhalten systematisch für weitere Silanolderivate dieses Verbindungstypus ist. Dies könnte insbesondere damit zusammenhängen, dass die beiden Stereozentren der Verbindungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen und den Aminofunktionen sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zueinander befinden. Die Konfiguration und Ausrichtung der Substituenten stellen so einen wichtigen Einflussfaktor für die Packungsmöglichkeiten der Verbindungen im Festkörper dar.

Das synthetisierte *n*-Butylphenylsilanol **109** weist im Gegensatz zu den vorherigen Substraten wieder einen sterisch kleineren vierten Substituenten auf.



Schema 4.26: Synthese von *n*-Butylphenylsilanol **109**.

Auch hier resultierte die Hydrolyse wie zu erwarten in einer Epimerisierung unter Verlust der Stereoinformation am Siliciumzentrum. Somit wurde das Silanol wie in den vorherigen Fällen als Diastereomergemisch erhalten. Die Kristallisation der Verbindung zeigte, wie bei den anderen bisher untersuchten Komponenten, nur das Vorliegen eines Diastereomers im Festkörper. Nach der aufgestellten Arbeitshypothese ist durch den

kleineren organischen Rest für die Festkörperstruktur ein Strukturmotiv unter Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken zu erwarten. Das Silanol (S_C)-**109** kristallisierte bei -30 °C aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

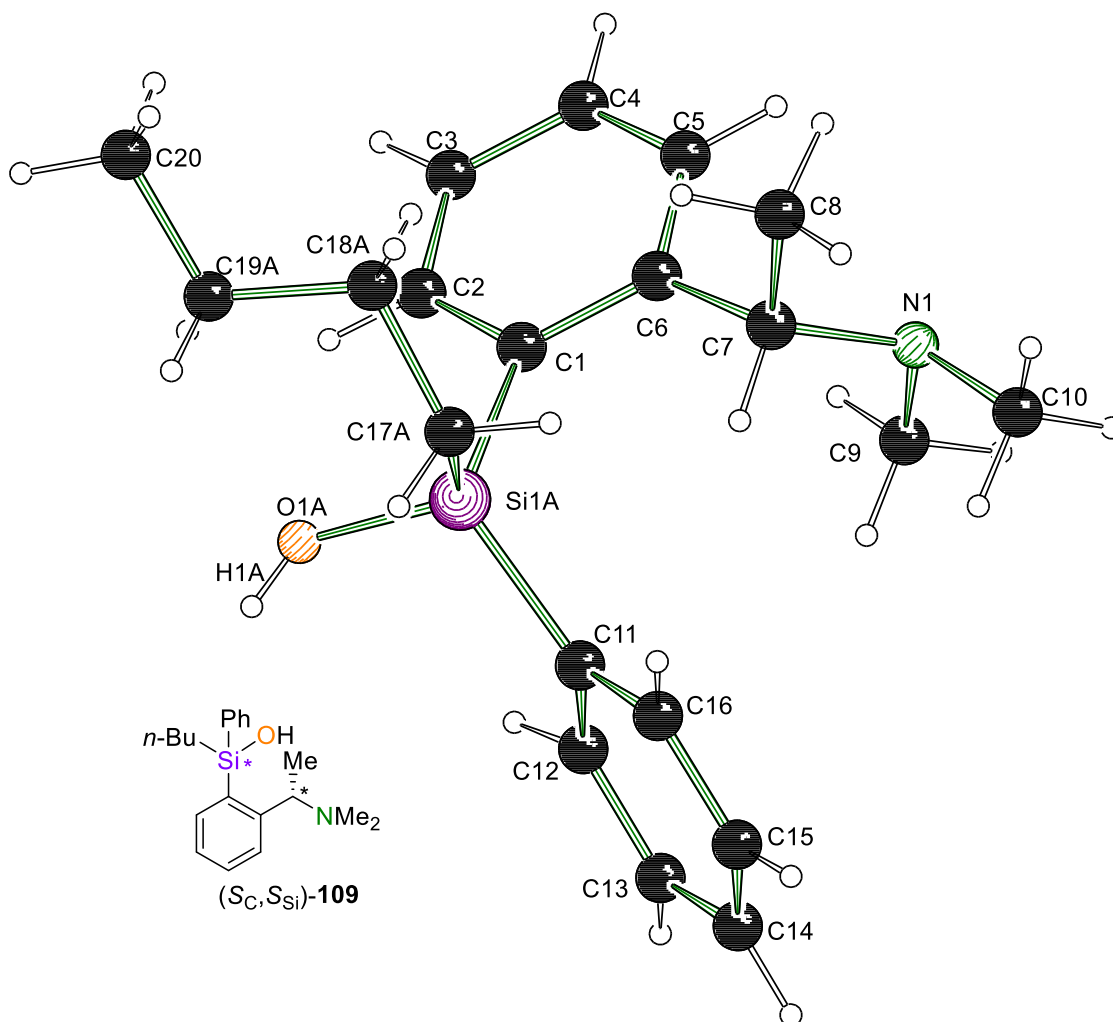


Abbildung 4.40: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *n*-Butylphenylsilanol **109** im Kristall. Die Fehlordnung des *n*-Butylsubstituenten und der Hydroxygruppe wurde übersichtshalber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1A–O1 1.892(5), Si1A–C1 1.892(5), Si1A–C11 1.882(4), Si1A–C17 1.892(8), O1–N1a 2.762(12), H1A–N1^a 1.99(6), O1A–H1–N1^a 171(6), O1A–Si1A–C1 1.780(6).

Die hohe Flexibilität der Alkylkette resultiert in einer Fehlordnung des *n*-Butylsubstituenten. Zusätzlich ist auch die Hydroxygruppe fehlgeordnet. Diese beeinflussen jedoch nicht die Bestimmung der Konfigurationen der Stereozentren. Wie erwartet ähnelt diese Festkörperstruktur, die der Struktur des Phenylmethylsilanols (S_C, S_{Si})-**105**. So kommt es hier zur systematischen Anordnung von *Like*-Isomeren im Kristallgitter, wodurch der Festkörper ausschließlich aus dem (S_C, S_{Si})-Isomer aufgebaut wird. Der

Blick auf einen Ausschnitt der Packung der Moleküle im Kristall verdeutlicht den Aufbau des Festkörpers.

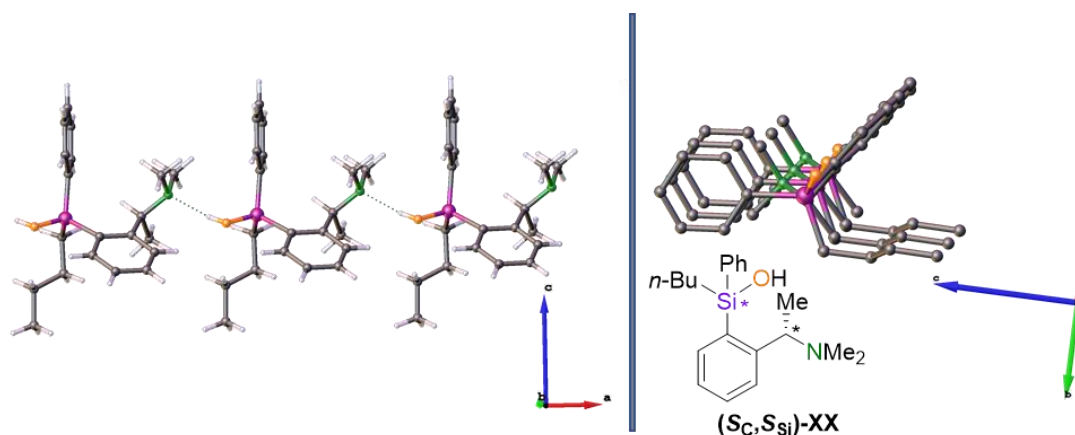
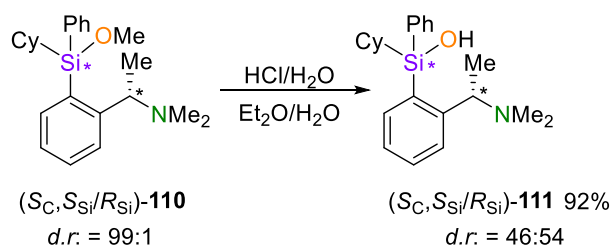


Abbildung 4.41: Kristallpackung von *n*-Butylphenylsilanol **109**. Links: Ausschnitt der Kristallpackung entlang der *b*-Achse; rechts: Ausschnitt der Kristallpackung entlang der *a*-Achse (die H-Atome und die Fehlordenungen sind übersichtshalber nicht dargestellt).

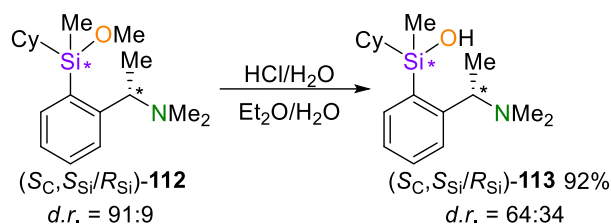
Neben den bisher beschriebenen Molekülen wurden auch noch weitere Si-stereogene Silanole synthetisiert. Hierbei wurden als Ausgangssilane Methoxystufen verwendet die im Rahmen der Arbeit von D. CLEMENS und A. KRUPP asymmetrisch in angereicherter Form dargestellt worden sind.^[130]



Schema 4.27: Synthese von Cyclohexylphenylsilanol **111** und Rohproduktausbeute.

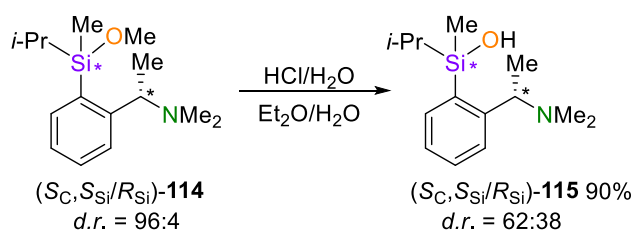
Für die Verbindung **111** zeigte sich eine vollständige Epimerisierung unter den gewählten Hydrolysebedingungen, wodurch das Silanol als Diastereomergemisch erhalten wurde.

Es konnte jedoch auch nach mehreren Monaten keine Kristallisation der Verbindung initiiert werden, wodurch die Analyse der Festkörperstruktur nicht möglich war. Da der Cyclohexylsubstituent viele Freiheitsgrade aufweist, könnte die Ausbildung einer geordneten Kristallpackung für diese Komponente erschwert sein.



Schema 4.28: Synthese von Cyclohexylmethylsilanol **113** und Rohproduktausbeute.

Die Synthese des Cyclohexylmethylsilanols **113** zeigte ein analoges Ergebnis wie zuvor für das Cyclohexylphenylsilanol **113**. Hier kam es jedoch während der Hydrolyse nicht zur vollständigen Epimerisierung, wodurch eines der Diastereomere in einem leichten Überschuss vorliegt. Da die Verbindung ebenfalls nicht kristallisiert werden konnte, wurde auch die absolute Konfiguration der Spezies nicht aufgeklärt. Ebenso verhält es sich für das letzte synthetisierte Si-stereogene Silanol **115**.



Schema 4.29: Synthese von *i*-Propylmethylsilanol **115** und Rohproduktausbeute.

Das Diastereomerenverhältnis ist hier ebenfalls leicht im Überschuss zugunsten eines der beiden Konfigurationsisomere verschoben. Die Kristallisationsbedingungen müssen für die letzten drei Komponenten weiter verbessert werden, um so eine Kristallisation und Analyse der Festkörperstruktur zu ermöglichen. Der Phenylsubstituent am Silicium scheint die Packungsmöglichkeiten der Silanole positiv zu beeinflussen, da kein Silanol ohne Phenylsubstituenten kristallisiert werden konnte.

4.1.3 Kapitelzusammenfassung

Insgesamt konnten im Rahmen der Arbeit diverse **chirale Aminoorganyl-Methoxysilane synthetisiert und charakterisiert** werden. Die meisten Komponenten konnten sowohl als *Racemat* als auch in enantiomerenreiner Form dargestellt werden. Anschließend erfolgte die Hydrolyse zu Silanolen, bei denen **diverse Silandiole, Siloxandiole, sowie Monosilanole** in enantiomerer und in diastereomerer Form **dargestellt** und deren **Festkörperstrukturen** sowie **absolute Konfigurationen** bestimmt werden konnten. Zusätzlich wurden diverse **Si-chirale Silanole** synthetisiert,

bei denen ausschließlich ein Diastereomer in den Festkörperstrukturen vorlag. Für einige Verbindungen konnte so eine **fraktionierte Kristallisation unter Anreicherung eines Diastereomers in hoher stereochemischer Reinheit ermöglicht werden**. Zusätzlich konnten für die meisten Verbindungen Festkörperstrukturen erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Diese zeigten die **Ausbildung von intra- und/oder intermolekularen Wasserstoffbrücken** zwischen Aminosubstituenten und den Hydroxygruppen. Diese **Struktur motive** scheinen dabei **maßgeblich für die fraktionelle Kristallisation** und die Anreicherung des *Like*- oder des *Unlike*-Isomers verantwortlich zu sein. Die Ausbildung von **intermolekularen kettenartigen Strukturen** scheint hier durch einen **sterisch kleinen vierten organischen Substituenten** begünstigt zu werden, während **größere Substituenten** die **Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken** begünstigen.

4.1.4 Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen

Übersicht der kristallographischen Daten der Festkörperstruktur vom lithiierten Amin.

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für das lithiierte Amin (Sc)-72.

Verbindung	(Sc)-72
Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ Li ₂ N ₂ O ₂
Formelmasse [g/mol]	458.56
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 10.6012(12)
	b = 12.8432(15)
	c = 10.7578(12)
α [°]	90
β [°]	92.894(5)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å³]	1462.8(3)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm³]	1.041
Absorptionskoeffizient μ [mm⁻¹]	0.480
F(000)	504.0
Kristallgröße [mm³]	0.17 × 0.152 × 0
Strahlungsquelle	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2θ [°]	8.23 – 139.994
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12
	-14 ≤ k ≤ 15
	-13 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	23271
Unabhängige Reflexe	5467 [R _{int} =0.0339, R _{sigma} =0.0265]
Daten / Restraints / Parameter	5467/4/338
Goodness-of-fit auf F²	1.041
Endgültige R-Werte [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0699
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0706
Restelektronendichte [e Å⁻³]	0.16/-0.11
Flack Parameter	-0.07(7)

Übersicht der kristallographischen Daten der Festkörperstrukturen von Methoxysilanen.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Methoxysilane (Sc)-74, 78 und (Sc)-82.

Verbindung	(Sc)-74	(rac)-78	(Sc)-82
Summenformel	C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₄ Si ₂	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂ Si	C ₂₃ H ₂₇ NOSi
Formelmasse [g/mol]	630.96	365.53	361.54
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1
Zelldimension [Å]	a = 8.9654(4)	a = 15.2921(11)	a = 8.577(3)
	b = 15.4604(7)	b = 15.8933(10)	b = 9.826(3)
	c = 13.3157(7)	c = 17.8890(12)	c = 12.830(8)
α [°]	90	90	80.19(2)
β [°]	104.851(2)	111.412(2)	72.74(2)
γ [°]	90	90	81.80(2)
Zellvolumen [Å ³]	1784.02(15)	4047.7(5)	1012.7(8)
Z	2	8	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.175	1.200	1.186
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.138	0.131	0.127
F(000)	680.0	1568.0	388.0
Kristallgröße [mm ³]	0.87 × 0.414 × 0.234	0.314 × 0.158 × 0.104	0.368 × 0.17 × 0.08
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.7 - 69.998	3.952 - 56.686	4.998 - 61.11
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12
	-24 ≤ k ≤ 24	-21 ≤ k ≤ 20	-14 ≤ k ≤ 14
	-21 ≤ l ≤ 21	-23 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ l ≤ 18
Anzahl gemessener Reflexe	67352	60472	106488
Unabhängige Reflexe	15657 [R _{int} = 0.0433, R _{sigma} = 0.0346]	5042 [R _{int} = 0.0775, R _{sigma} = 0.0435]	12281 [R _{int} = 0.0357, R _{sigma} = 0.0195]
Daten / Restraints / Parameter	15657/1/407	5042/0/343	12281/3/477
Goodness-of-fit auf F ²	1.024	1.023	1.030
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0308, wR ₂ = 0.0878	R ₁ = 0.0564, wR ₂ = 0.1252	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0819
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0325, wR ₂ = 0.0893	R ₁ = 0.0920, wR ₂ = 0.1458	R ₁ = 0.0343, wR ₂ = 0.0846
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.43/-0.25	1.23/-0.43	0.34/-0.20
Flack Parameter	-0.014(18)	-	-0.03(2)

Übersicht der kristallographischen Daten der Festkörperstrukturen von Silanolen.

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Silandiole (*rac*)-**91** und (*Sc*)-**91**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 91	(<i>Sc</i>)- 91
Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ NO ₃ Si	C ₁₄ H ₂₇ NO ₃ Si
Formelmasse [g/mol]	285.45	285.45
Temperatur [K]	99.99	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 9.0928(9)	a = 6.8827(4)
	b = 26.655(3)	b = 26.6773(15)
	c = 6.8833(7)	c = 9.1383(5)
α [°]	90	90
β [°]	105.862(4)	105.485(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1604.8(3)	1616.99(16)
Z	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.182	1.173
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.151	1.319
F(000)	624.0	624.0
Kristallgröße [mm ³]	0.353 × 0.196 × 0.126	0.511 × 0.055 × 0.051
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2θ [°]	5.572 – 55.426	6.626 – 144.958
Indexbereich	–11 ≤ h ≤ 11	–8 ≤ h ≤ 8
	–34 ≤ k ≤ 34	–33 ≤ k ≤ 33
	–8 ≤ l ≤ 8	–11 ≤ l ≤ 11
Anzahl gemessener Reflexe	24372	6416
Unabhängige Reflexe	3718 [R _{int} = 0.0522, R _{sigma} = 0.0381]	6416 [R _{int} = 0.0839, R _{sigma} = 0.0394]
Daten / Restraints / Parameter	3718/0/194	6416/1/387
Goodness-of-fit auf F ²	1.122	1.057
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0706, wR ₂ = 0.1570	R ₁ = 0.0387, wR ₂ = 0.1038
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0721, wR ₂ = 0.1576	R ₁ = 0.0403, wR ₂ = 0.1051
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.33/–0.36	0.31/–0.35
Flack Parameter	–	0.085(11)

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Silandiole **92**, (S_C, S_C)-**92**, sowie für Siloxanring **94**.

Verbindung	92	(S_C, S_C)- 92	94
Summenformel	$C_{20}H_{30}N_2O_2Si$	$C_{20}H_{30}N_2O_2Si$	$C_{44}H_{68}N_4O_4Si_4$
Formelmasse [g/mol]	358.55	358.55	829.38
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1$	$C2$
Zelldimension [Å]	10.0619(5)	8.821(2)	26.9161(10)
	12.1944(6)	12.1968(17)	6.6020(2)
	17.2724(7)	10.1533(14)	13.7616(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.175(2)	104.989(8)	109.381(2)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2054.78(17)	1055.3(3)	2306.86(14)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.159	1.128	1.194
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.129	0.126	1.542
F(000)	776.0	388.0	896.0
Kristallgröße [mm ³]	0.915 × 0.394 × 0.214	0.732 × 0.297 × 0.138	0.164 × 0.038 × 0.033
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	CuK α ($\lambda = 1.54178$)
Messbereich 2θ [°]	5.348 – 56.616	5.33 – 61.032	6.808 – 144.05
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$	$-32 \leq h \leq 32$
	$-16 \leq k \leq 16$	$-17 \leq k \leq 17$	$-8 \leq k \leq 8$
	$-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq l \leq 14$	$-16 \leq l \leq 16$
Anzahl gemessener Reflexe	70388	34867	19698
Unabhängige Reflexe	5111 [$R_{int} = 0.0371$, $R_{sigma} = 0.0173$]	6462 [$R_{int} = 0.0295$, $R_{sigma} = 0.0209$]	4385 [$R_{int} = 0.0595$, $R_{sigma} = 0.0453$]
Daten / Restraints / Parameter	5111/96/365	6462/1/240	4385/1/343
Goodness-of-fit auf F^2	1.132	1.072	1.059
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0573$, $wR_2 = 0.1460$	$R_1 = 0.0266$, $wR_2 = 0.0732$	$R_1 = 0.0503$, $wR_2 = 0.1209$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0617$, $wR_2 = 0.1492$	$R_1 = 0.0270$, $wR_2 = 0.0736$	$R_1 = 0.0552$, $wR_2 = 0.1248$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.67/–0.33	0.31/–0.16	0.23/–0.32
Flack Parameter	–	–0.01(2)	0.04(4)

Übersicht der kristallographischen Daten der Siloxandiole.

Tabelle 4.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Siloxandiole **96**, **97** und (S_C, S_C)-**97**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 96	97	(S_C, S_C)- 97
Summenformel	$C_{32}H_{40}N_2O_3Si_2$	$C_{26}H_{44}N_2O_{2.99}Si_2$	$C_{26}H_{44}N_2O_3Si_2$
Formelmasse [g/mol]	556.84	488.65	486.58
Temperatur [K]	100.00	100.0	100.00
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P1$
Zelldimension [Å]	13.7346(5)	8.814(2)	8.805(2)
	12.9254(4)	8.828(3)	8.841(2)
	17.1758(6)	9.869(4)	9.874(3)
α [°]	90	78.663(9)	78.873(9)
β [°]	95.6210(10)	84.657(10)	84.322(8)
γ [°]	90	70.578(10)	70.361(7)
Zellvolumen [Å ³]	3034.47(18)	709.8(4)	709.9(3)
Z	4	1	1
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.219	1.143	1.138
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.152	0.153	0.152
F(000)	1192.0	266.0	264.0
Kristallgröße [mm ³]	0.267 × 0.234 × 0.147	0.224 × 0.213 × 0.213	0.415 × 0.297 × 0.24
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.088 – 57.998	4.97 – 53.06	4.916 – 52.92
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 11
	-17 ≤ k ≤ 17	-11 ≤ k ≤ 11	-10 ≤ k ≤ 11
	-23 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ l ≤ 10	-0 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	16825	3606	2888
Unabhängige Reflexe	4029 [$R_{int} = 0.0245$, $R_{sigma} = 0.0228$]	2499 [$R_{int} = 0.0677$, $R_{sigma} = 0.1538$]	2888 [$R_{int} = 0.0362$, $R_{sigma} = 0.0611$]
Daten / Restraints / Parameter	4029/6/243	2499/108/239	2888/3/322
Goodness-of-fit auf F^2	1.032	1.019	1.063
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0699$, $wR_2 = 0.1661$	$R_1 = 0.0832$, $wR_2 = 0.1586$	$R_1 = 0.1281$, $wR_2 = 0.3159$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0830$, $wR_2 = 0.1773$	$R_1 = 0.2234$, $wR_2 = 0.2328$	$R_1 = 0.1501$, $wR_2 = 0.3282$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.91/-0.8	0.15/-0.14	0.87/-1.13
Flack Parameter	-	-	-1.8(7)

Tabelle 4.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Siloxandiole **98**, (Sc,Sc)-**98** und (Sc,Sc)-**99**.

Verbindung	98	(Sc,Sc)- 98	(Sc,Sc)- 99
Summenformel	C ₁₄ H ₂₄ NO _{1.5} Si	C ₂₈ H ₄₈ N ₂ O ₃ Si ₂	C ₃₂ H ₅₂ N ₂ O ₃ Si ₂
Formelmasse [g/mol]	258.43	516.86	568.93
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.00
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P1$	$P1$
Zelldimension [Å]	8.8170(11)	8.7710(14)	9.3520(16)
	9.5414(15)	9.1254(15)	9.4490(12)
	10.4254(13)	9.6309(16)	10.147(2)
α [°]	110.924(6)	87.298(6)	83.721(6)
β [°]	102.383(4)	73.973(6)	71.278(6)
γ [°]	106.049(6)	81.291(6)	75.508(7)
Zellvolumen [Å ³]	737.82(18)	732.3(2)	821.8(3)
Z	2	1	1
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.163	1.172	1.150
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.150	0.151	0.141
F(000)	282.0	282.0	310.0
Kristallgröße [mm ³]	0.398 × 0.333 × 0.193	0.41 × 0.272 × 0.246	0.382 × 0.258 × 0.14
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.464 – 56.806	4.4 – 57.99	4.24 – 72.676
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 11	-15 ≤ h ≤ 15
	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12	-15 ≤ k ≤ 15
	-13 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ l ≤ 13	-16 ≤ l ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	5784	32811	71137
Unabhängige Reflexe	3268 [$R_{\text{int}} = 0.0615$, $R_{\text{sigma}} = 0.1039$]	7731 [$R_{\text{int}} = 0.0558$, $R_{\text{sigma}} = 0.0478$]	15878 [$R_{\text{int}} = 0.0312$, $R_{\text{sigma}} = 0.0273$]
Daten / Restraints / Parameter	3268/0/200	7731/3/334	15878/3/366
Goodness-of-fit auf F ²	1.062	1.028	1.044
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0863$, $wR_2 = 0.2105$	$R_1 = 0.0470$, $wR_2 = 0.1201$	$R_1 = 0.0337$, $wR_2 = 0.0843$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1216$, $wR_2 = 0.2396$	$R_1 = 0.0530$, $wR_2 = 0.1241$	$R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0873$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.54/-0.67	0.40/-0.39	0.39/-0.19
Flack Parameter	–	0.05(8)	-0.01(2)

Übersicht der kristallographischen Daten der Monosilanole.

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Silanole (Sc)-103,^[76] (Sc)-104 und (Sc,Si)-105.

Verbindung	(Sc)-103	(Sc)-104	(Sc,Si)-105
Summenformel	C ₂₂ H ₂₅ NOSi	C ₁₂ H ₂₁ NOSi	C ₁₇ H ₂₃ NOSi
Formelmasse [g/mol]	347.52	223.39	285.464
Temperatur [K]	100.00	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å]	9.3275(3)	8.0311(7)	8.0345(11)
	9.4040(3)	12.6035(15)	11.5847(16)
	12.6111(4)	13.2442(16)	17.933(3)
α [°]	77.4290(10)	90	90
β [°]	78.5440(10)	90	92.165(2)
γ [°]	63.0530(10)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	956.07(5)	1340.6(3)	1668.0(4)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.207	1.107	1.137
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.132	0.153	0.137
F(000)	372.0	488.0	616.4
Kristallgröße [mm ³]	0.106 × 0.085 × 0.065	0.654 × 0.424 × 0.355	0.404 × 0.268 × 0.116
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.912 – 65.984	4.462 – 82.45	4.18 – 80.58
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14
	-14 ≤ k ≤ 14	-23 ≤ k ≤ 23	-21 ≤ k ≤ 21
	-19 ≤ l ≤ 19	-24 ≤ l ≤ 24	-32 ≤ l ≤ 32
Anzahl gemessener Reflexe	82976	132511	360380
Unabhängige Reflexe	14392 [R_{int} = 0.0498, R_{sigma} = 0.0389]	8920 [R_{int} = 0.0418, R_{sigma} = 0.0174]	21050 [R_{int} = 0.0515, R_{sigma} = 0.0198]
Daten / Restraints / Parameter	14392/3/459	8920/0/145	21050/1/775
Goodness-of-fit auf F ²	1.046	1.093	1.090
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R_1 = 0.0376, wR_2 = 0.0840	R_1 = 0.0308, wR_2 = 0.0812	R_1 = 0.0207, wR_2 = 0.0289
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0.0450, wR_2 = 0.0889	R_1 = 0.0361, wR_2 = 0.0846	R_1 = 0.0253, wR_2 = 0.0303
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.37/-0.22	0.44/-0.29	0.16/-0.14
Flack Parameter	0.06(2)	-0.008(16)	-0.03(3)

Tabelle 4.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Silanole (S_C, R_{Si})-106, (S_C, R_{Si})-107 und (S_C, S_{Si})-109.

Verbindung	(S_C, R_{Si})-106	(S_C, R_{Si})-107	(S_C, S_{Si})-109
Summenformel	$C_{20}H_{29}NOSi$	$C_{19}H_{27}NOSi$	$C_{20}H_{29}NOSi$
Formelmasse [g/mol]	327.53	313.50	327.53
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.00
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Zelldimension [Å]	10.6959(6)	10.7572(4)	8.129(5)
	12.5763(6)	11.6502(4)	11.841(6)
	13.9071(9)	14.2760(5)	19.515(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1870.71(18)	1789.12(11)	1878.5(17)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.163	1.164	1.158
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.130	0.134	0.130
F(000)	712.0	680.0	712.0
Kristallgröße [mm ³]	0.345 × 0.296 × 0.209	0.362 × 0.846 × 1.102	0.291 × 0.127 × 0.098
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.366 – 72.672	4.512 – 107.950	4.024 – 56.882
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$	$-24 \leq h \leq 16$	$-10 \leq h \leq 10$
	$-20 \leq k \leq 20$	$-25 \leq k \leq 22$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-23 \leq l \leq 23$	$-32 \leq l \leq 32$	$-26 \leq l \leq 26$
Anzahl gemessener Reflexe	124033	952931	91612
Unabhängige Reflexe	9047 [$R_{int} = 0.0371$, $R_{sigma} = 0.0166$]	22069 [$R_{int} = 0.0367$, $R_{sigma} = 0.0071$]	4720 [$R_{int} = 0.0541$, $R_{sigma} = 0.0189$]
Daten / Restraints / Parameter	9047/0/218	22069/0/307	4720/12/268
Goodness-of-fit auf F^2	1.097	1.136	1.111
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0751$	$R_1 = 0.0235$, $wR_2 = 0.0708$	$R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.1039$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0301$, $wR_2 = 0.0770$	$R_1 = 0.0252$, $wR_2 = 0.0721$	$R_1 = 0.0494$, $wR_2 = 0.1065$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.36/–0.21	0.45/–0.33	0.21/–0.23
Flack Parameter	0.004(12)	–0.008(4)	–0.03(3)

4.2 Mechanistische Untersuchungen mit chiralen Silanolen

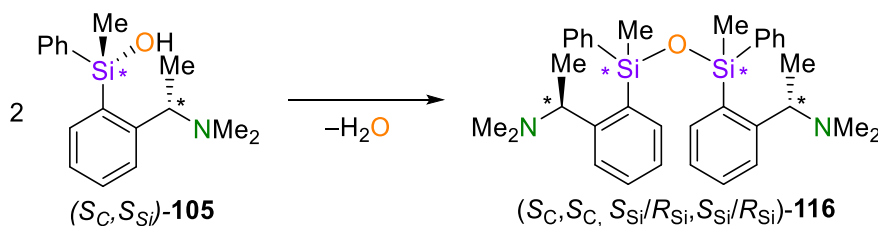
Das zentrale Thema der Arbeit stellte die intensive Untersuchung der Stabilität der Aminoorganylsilanole gegenüber Kondensations- und Austauschprozessen dar. Hierfür sollten mithilfe eines Si-stereogenen Silanols als chirale Sonde neue Einblicke in ablaufende Mechanismen gewonnen werden. Damit ein Si-stereogenes Silanol als chirale Sonde fungieren kann, muss dieses mehrere Voraussetzungen erfüllen:

- a) Die Verbindung muss in ausreichender Quantität in entsprechender stereogener Reinheit verfügbar sein, um intensive und diverse Versuchsreihen zu ermöglichen.
- b) Die Komponente muss lagerstabil oder in kurzer Zeit darstellbar sein, um unerwünschte Veränderungen außerhalb des experimentellen Rahmens auszuschließen.
- c) Das stereogene Zentrum muss zentral an den zu untersuchenden Prozessen beteiligt sein, um aus möglichen Konfigurationsänderungen Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen treffen zu können.
- d) Für eine eindeutige und effiziente Analytik sollte die Komponente eine diastereomere Natur aufweisen, damit Veränderungen der Konfiguration des zentralen stereogenen Zentrums leicht verfolgt werden können.

Im vorherigen Kapitel konnte bereits gezeigt werden, dass das Phenylmethylsilanol (S_C, S_{Si})-**105** auf einem synthetisch einfachen Weg im Grammaßstab herstellbar ist und sich durch eine fraktionierte Kristallisation in großer stereochemischer Reinheit isolieren lässt. Zusätzlich zeigte sich im Rahmen der Arbeit, dass die kristalline Verbindung auch über Monate und Jahre lagerstabil ist und keine Konfigurationsänderungen auftreten. Die diastereomere Natur der Verbindung erlaubt zudem eine vergleichsweise einfache Analytik. Somit erfüllt diese Verbindung die Punkte a), b) und d). Da es sich bei den zu untersuchenden Prozessen um Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum handelt, erfüllt die Komponente auch die Bedingung c).

In ersten Versuchen soll die Stabilität der Komponente in Lösung untersucht werden und durch die Stereochemie zusätzliche mechanistische Erkenntnisse gewonnen werden. Im Fokus liegen die zwei Kernprozesse, die in Lösung ablaufen könnten. So kann es zur

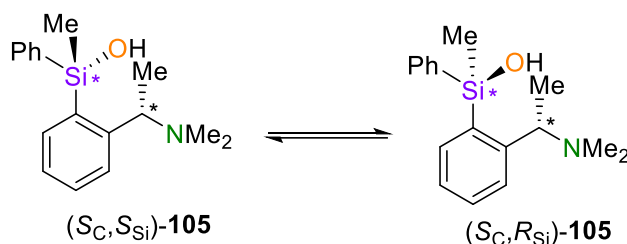
Kondensation der metastabilen Silanole kommen, wie sie zuvor bei der Synthese der Silandiole beobachtet werden konnte.



Schema 4.30: Mögliche Kondensationsreaktion von Silanol **105** zu Siloxan **116**.

Um Kondensationsprozesse eindeutig erkennen zu können, wurde das entsprechende Siloxan zunächst durch starkes Erhitzen von Silanol **105** dargestellt und anschließend charakterisiert (siehe Kapitel 4.2.1.3).

Der zweite zu erwartende Prozess wäre eine Epimerisierung des Silanols **105** vom *Like*-Isomer [(S_C, S_{Si})-**105**] zum *Unlike*-Isomer [(S_C, R_{Si})-**105**].



Schema 4.31: Mögliche Epimerisierung von *Like*-Silanol (S_C, S_{Si})-**105** zum *Unlike*-Diastereomer (S_C, R_{Si})-**105**.

Falls es zur Epimerisierung des Silanols kommt, soll in den Versuchen die Ursachen hierfür ergründet werden.

Die geplanten Stabilitätsuntersuchungen sollen mithilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, da für diese keine Probenentnahme notwendig ist. Dadurch können Veränderungen der Probe durch äußere Faktoren ausgeschlossen und eine beliebige Anzahl an Messungen durchgeführt werden.

4.2.1 NMR-Untersuchungen zur Epimerisierung und Kondensationsprozessen

Zur Untersuchung der Stabilität sollte das Silanol **105** in bestimmten Lösungsmitteln gelöst und in unterschiedlichen Zeitabständen NMR-Spektren aufgezeichnet werden.

Die erste Versuchsreihe wurde in Benzol- d_6 (trocken) über einen Versuchszeitraum von 172 h durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung von 34 mg/mL des Silanols (S_C, S_{Si})-**105** (*d.r.* = 98:2) angesetzt und alle 12 h ein ^1H - und ein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgezeichnet. Die gesammelten Spektren wurden übereinandergelagert und ergeben einen zeitlichen Verlauf der in Abbildung 4.42 dargestellt ist.

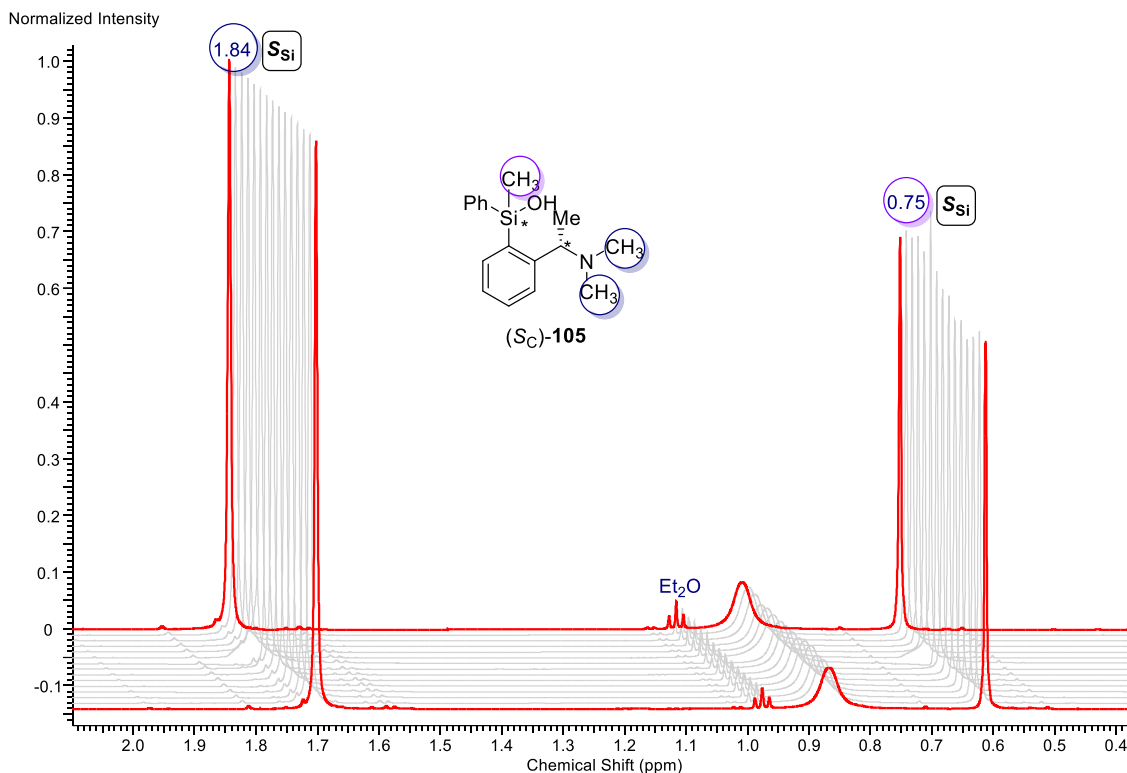


Abbildung 4.42: Ausschnitt des kollektiven ^1H -Spektrums von Silanol **105** in Benzol- d_6 über 172 h (jedes Spektrum entspricht einem 12 h Intervall).

Sämtliche Spektren des Versuches sind identisch, wie anhand des Ausschnittes in Abbildung 4.42 zu sehen ist. Daraus folgt, dass das Silanol **105** in trockenem Benzol inert ist und keine Kondensations-, Zersetzungs- oder Epimerisierungsreaktionen ablaufen. Zur Bestätigung der Stabilität des Silanols wurden nach drei weiteren Wochen NMR-Spektren derselben Probe aufgenommen und auch hier zeigten sich keinerlei Veränderungen in der Lösung. Neben dem diastereomerenangereicherten Silanol wurde der Versuch auch mit einer nicht stereochemisch angereicherten Probe von Silanol **105** durchgeführt. Nach 7 Tagen zeigte sich auch hier eine Inertheit der Komponente.

Für das *i*-Propylphenylsilanol (S_C, R_{Si})-**107** wurde dieser Versuch vereinfacht durchgeführt und auch hier zeigte sich eine Stabilität in Benzol- d_6 über den Versuchszeitraum von 4 d. Da diese Komponente jedoch nur in geringen Mengen zur Verfügung stand,

wurde diese Verbindung nicht weiter untersucht und für alle folgenden Untersuchungen ausschließlich auf das Silanol **105** zurückgegriffen.

Der Versuch wurde für das Silanol **105** mit anderen polareren Lösungsmitteln wiederholt. So wurde eine Silanollösung in trockenem Acetonitril ($\text{MeCN-}d_3$) analog zu den Versuchsbedingungen in Benzol- d_6 angesetzt und in einem Versuchszeitraum von 172 h untersucht.

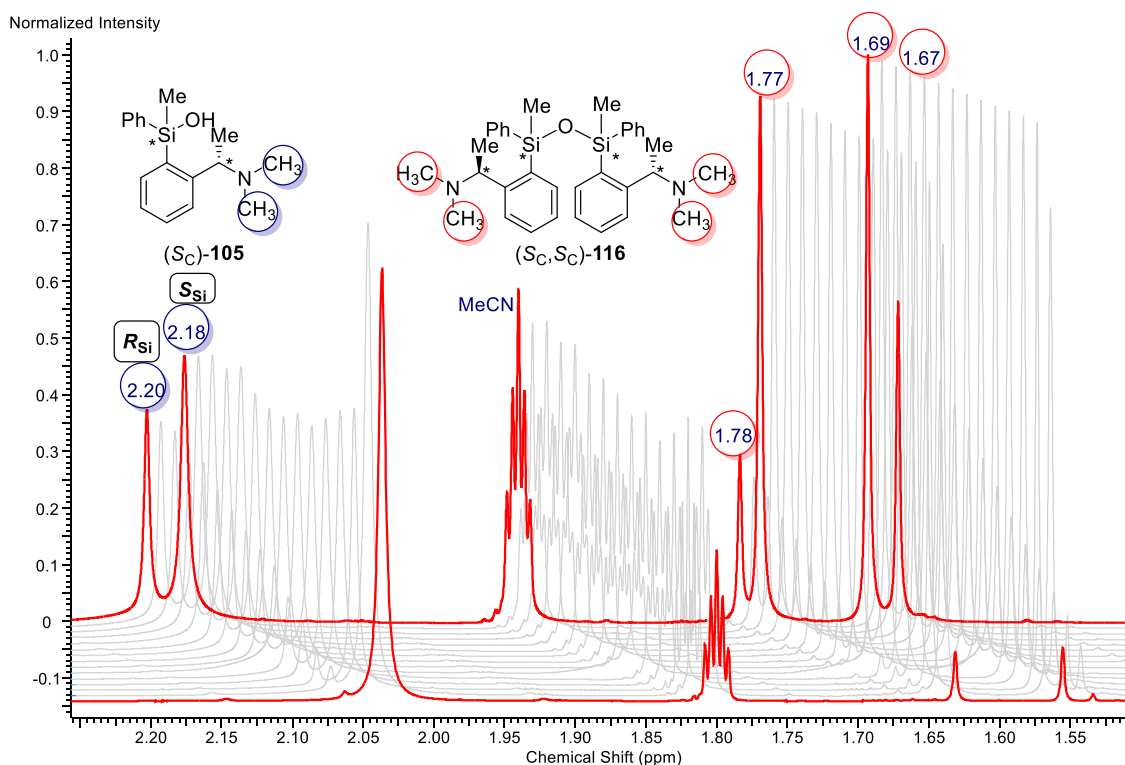


Abbildung 4.43: Ausschnitt des kollektiven ^1H -Spektrumausschnitts von Silanol (S_C)-**105** in $\text{MeCN-}d_3$ über 172 h (jedes Spektrum entspricht einem 12 h Intervall).

Die Spektren zeigen erhebliche Veränderungen über den Versuchszeitraum, die auf ablaufende Kondensationsprozesse und der Epimerisierung des Silanols zurückzuführen sind. In Abbildung 4.43 können bereits ab dem ersten aufgezeichneten Spektrum (etwa 1 h nach Lösen des Silanols) erste Umwandlungsprozesse identifiziert werden. So kann bei 2.20 ppm das Bilden des entsprechenden Signals der Methylgruppen für das *Unlike*-Isomer (R_{Si}) beobachtet werden. Neben dem Epimer-Signal des *Unlike*-Isomers bildet sich ein zusätzlicher Signalsatz im Bereich von 1.67–1.78 ppm, der den gebildeten Siloxandistereomeren von **116** zugeordnet werden kann. Der Vergleich der ersten Spektren zeigt, dass es zu Beginn der Versuchsreihe primär zur Kondensation des Silanols kommt, bis ab dem zweiten Spektrum auch der signifikante Beginn der

Epimerisierung verfolgbar ist. Im Folgenden wurden die Daten ausführlicher ausgewertet und die Ergebnisse graphisch übersichtlicher dargestellt.

Über Integration der ^1H -Signale der am Amin lokalisierten Protonen der Methylgruppen von Silanol und Siloxan lassen sich aus der genauen Einwaage die Konzentrationen der jeweiligen Spezies berechnen. Die exakten Ausgangskonzentrationen und -diastereomerenverhältnisse wurden zusätzlich aus den NMR-Spektren des Versuchs in Benzol- d_6 ermittelt, da hier keine Veränderungen der Probe auftraten. Anschließend konnten die genauen Anteile der gebildeten Komponenten ermittelt werden. Die Daten zu sämtlichen Messpunkten und Berechnungen dieser Untersuchungen und von Folgeversuchen sind im Anhang hinterlegt. Im Folgenden sind die Konzentrationsänderungen von Silanol **105** und Siloxan **116** in $\text{MeCN-}d_3$ gegen die Zeit graphisch aufgetragen:

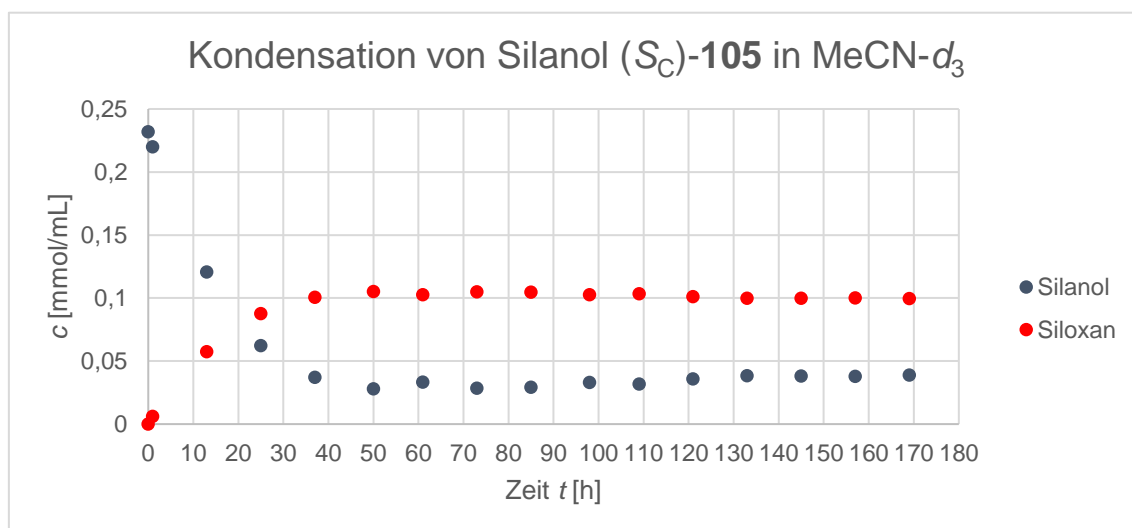


Abbildung 4.44: Konzentrationsänderungen von Silanol (blau) und Siloxan (rot) in $\text{MeCN-}d_3$ über den Versuchszeitraum; Konzentration c [mmol/mL] gegen Zeit t [h].

Aus der Abbildung ist erkennbar, dass sich nach etwa 45 h ein Gleichgewicht zwischen Silanol- und Siloxan einpendelt und die Konzentrationen der Verbindungen annähernd konstant bleiben. Anteilig liegt dann ein Mengenverhältnis von 72:28 zugunsten des Siloxans vor. Aus den experimentellen Daten lässt sich eine Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion ermitteln:

$$K_c = \frac{[\text{Siloxan}] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Silanol}]^2} = 6.60$$

Diese spiegelt die thermodynamische Bevorzugung der Siloxanbildung für die Reaktion wieder. In nicht trockenen Systemen sollte Wasser die Siloxankonzentration beeinflussen und das Gleichgewicht verschieben, wodurch der Anteil des Silanols in der Lösung zunimmt. Dies wurde in späteren Versuchen weiter untersucht. Im Folgenden wurde aus den vorliegenden Messdaten näherungsweise die Reaktionsordnung der Kondensationsreaktion bestimmt. Um die reale und wahrscheinlich nicht ganzzahlige Reaktionsordnung der Reaktion zu bestimmen müsste der Versuch für verschiedene Ausgangskonzentrationen c_0 wiederholt werden. Da hier nur die eine Versuchsreihe vorlag wurde eine erste Standardbestimmung zur Bestimmung einer ganzzahligen Reaktionsordnung durchgeführt. Bei der Reaktion handelt es sich bei einfacher Betrachtung der Reaktionsgleichung um eine Reaktion 2. Ordnung vom Typ,^[136]



Hier muss jedoch klar angemerkt werden, dass eine Reaktionsgleichung keine direkte Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung zulässt. Hier wird jedoch zunächst auf eine Reaktion nach 2. Ordnung getestet. Falls diese Annahme korrekt ist, sollte die Auftragung von $1/c_{\text{Silanol}}$ gegen die Zeit t einen linearen Verlauf ergeben, bei der die Steigung der Geraden der Geschwindigkeitskonstante k entspricht. Die entsprechende Auftragung ist im Folgenden dargestellt.

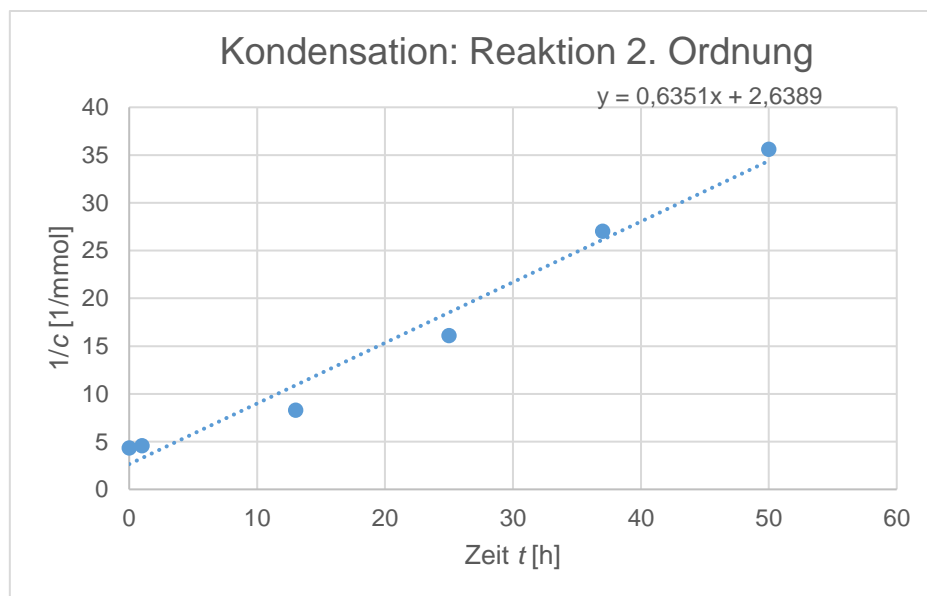


Abbildung 4.45: Kondensation von Silanol **105** als Reaktion 2. Ordnung: Auftragung von $1/c$ gegen die Zeit t . Die Steigung entspricht der Geschwindigkeitskonstante k .

Durch das Legen einer Geraden durch die Messpunkte ergibt sich für eine Reaktion 2. Ordnung folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = 0.6351 \cdot [C_{\text{Silanol}}]^2$$

Es ist jedoch erkennbar, dass die Messpunkte nicht exakt auf der Geraden liegen. Die Abweichung die sich aus der Fehlerberechnung (Methode der kleinsten Quadrate) ergibt beträgt für $k = 0.64 \pm 0.05$ und ist damit vergleichsweise hoch. Zusätzlich ist eine systematische Abweichung der Messpunkte von der Geraden zu erkennen und die Messpunkte folgen einer Krümmung. Hieraus ergibt sich, dass die Annahme 2. Ordnung für die Kondensationsreaktion nicht korrekt ist.

Es wurde daher als nächstes eine Auftragung untere Annahme einer Reaktion 1. Ordnung vorgenommen, die einen besseren Fit der Daten ergibt:

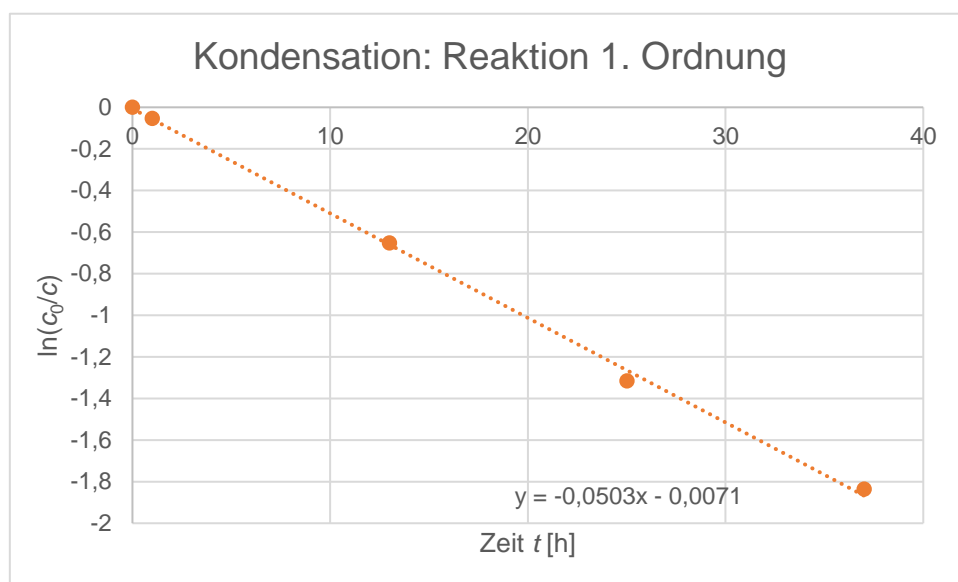


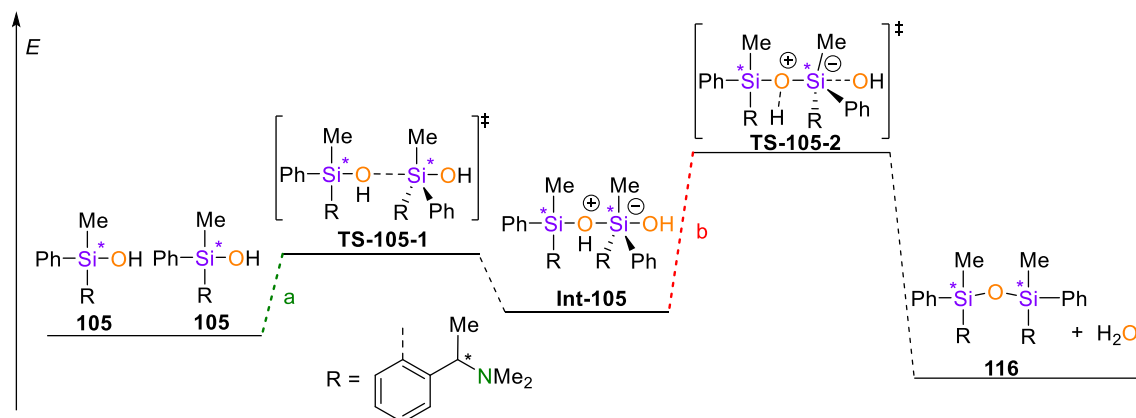
Abbildung 4.46: Kondensation von Silanol **105** unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung: Auftragung von $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit t . Die Steigung der Geraden entspricht $-k$.

Die Steigung der Gerade die durch die Messpunkte gelegt wurde entspricht $-k$. Daraus ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung:

$$v = 0.0503 \cdot [C_{\text{Silanol}}]$$

Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante weist jetzt eine wesentlich geringere Standardabweichung auf (0.0503 ± 0.001). Dies indiziert, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion eher einer Reaktion 1. Ordnung bzw. einer Reaktionsordnung nahe 1 folgt. Da eine S_N1 -Reaktion für Silicium untypisch ist, liegt die Vermutung

nahe, dass die Reaktion einem S_N2 -Mechanismus folgt, bei dem die geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktion nach 1. Ordnung entspricht. Es soll an dieser Stelle jedoch nochmal betont werden, dass diese Beschreibung nur einen Richtwert angibt und die eigentliche Reaktionsordnung wahrscheinlich von komplexerer Natur und nicht ganzzahlig ist. Im Folgenden ist das Energiediagramm anlehnd an einen S_N2 -Mechanismus für die Kondensationsreaktion dargestellt.



Schema 4.32: Theoretisches Energiediagramm für die Kondensationsreaktion von Silanol **105** zum Siloxan **116**.

Die zuvor aufgestellten Theorien zur Reaktionsordnung können hier in Relation mit dem Mechanismus gesetzt werden. In der gezeigten Reaktion müssen zwei Energiebarrieren überwunden werden. Im ersten Schritt der Reaktion, bei dem über die Bildung von Übergangszustand **TS-105-1** die Barriere **a** überwunden werden muss handelt es sich um die einzige bimolekulare Reaktion des dargestellten Mechanismus. Beim zweiten Schritt der Kondensation bildet sich aus dem pentavalenten Intermediat **Int-105** über **TS-105-2** unter Wasserabspaltung das Produkt. Bei dieser monomolekularen Reaktion muss die Energiebarriere **b** überwunden werden. Aus der bestimmten Reaktionsordnung sollte in diesem Fall dieser monomolekulare Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend sein. Der dargestellte Mechanismus zeichnet jedoch nicht zwangsläufig das vollständige Bild auf. So könnte das Intermediat **Int-105** beispielsweise mehrere Berry-Pseudo-Rotationen (BPR) durchlaufen, wodurch der Mechanismus um weitere Teilschritte erweitert wird. Zusätzlich besteht die Möglichkeit eines S_Ni -Mechanismus der unter Verbrückung der Moleküle durch Wasserstoffbrücken abläuft.

Die Auswertung der stereochemischen Daten kann einen tieferen Einblick in den Mechanismus ermöglichen. Bevor diese für die Kondensationsreaktion ausgewertet werden können, muss zunächst die Epimerisierung des Silanols näher betrachtet

werden. Die Konzentrationen der Epimere ergibt sich durch die Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$. Im Folgenden wurde der relative Anteil der beiden Diastereomere graphisch aufgetragen.

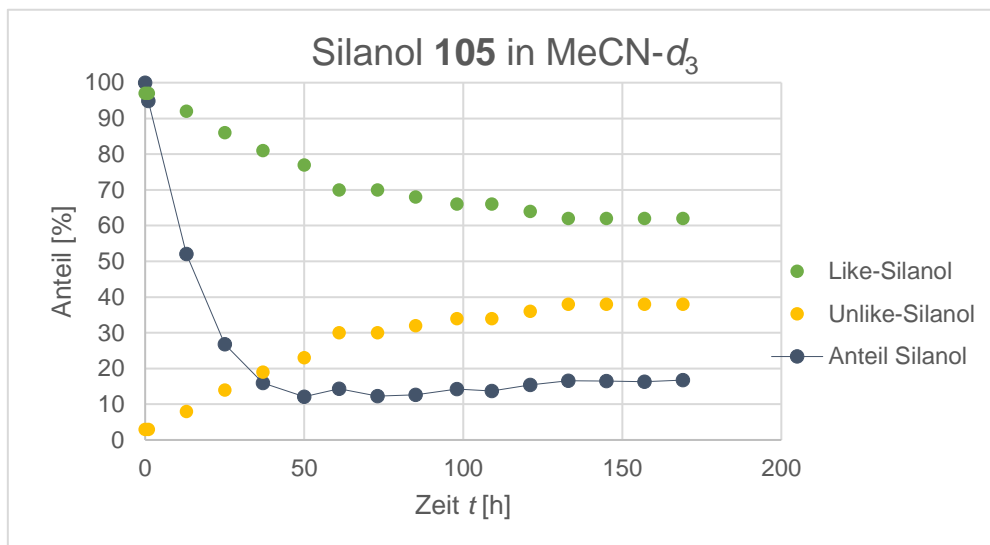


Abbildung 4.47: Auftragung der Anteile des *Like*-Silanols ($S_{C,Si}$)-**105**, des *Unlike*-Silanols ($S_{C,R_{Si}}$)-**105** sowie der Anteil des Silanols in der Lösung über einen Zeitverlauf für den Versuch in $\text{MeCN-}d_3$.

Nach Beginn des Versuches kann eine klare Umwandlung hochangereicherter Silanols ($S_{C,Si}$)-**105** ($d.r. = 97:3$) beobachtet werden. Diese läuft bis zu einem Diastereomerenverhältnis von etwa 70:30 zugunsten des *Like*-Isomers vergleichsweise linear ab (0–50 h). Ab diesem Zeitpunkt verlangsamt sich die Umwandlung merklich. Es ist auch zu erkennen, dass die Kondensation und die damit verbundene generelle Konzentration des Silanols in der Lösung im Vergleich dazu exponentiell abnimmt. Nach dem Ende der Messreihe (172 h) liegt ein Diastereomerenverhältnis des Silanols von 60:40 zu Gunsten des *Like*-Isomers vor. Eine weitere Messung der NMR-Probe zu späteren Zeitpunkten zeigt, dass nach etwa 500 h die Umwandlung abgeschlossen ist und ein Diastereomerenverhältnis von etwa 56:44 vorliegt, was dem Ursprungsverhältnis bei der Synthese und damit vermutlich dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Eine Ursache für die Epimerisierung des Silanols in $\text{MeCN-}d_3$ kann an dieser Stelle der Experimente jedoch noch nicht identifiziert werden.

Für Rückschlüsse auf den Mechanismus des Kondensationsprozesses können die Diastereomerenverhältnisse der gebildeten Siloxanspezies untersucht werden. Das durch die Kondensationsreaktion gebildete Siloxan **116** weist vier Stereozentren auf. Davon sind zwei am Kohlenstoffgrundgerüst und zwei an den Siliciumzentren lokalisiert.

Daraus ergeben sich theoretisch $2^4 = 16$ Stereoisomere für diese Verbindung. Das Molekül besitzt allerdings eine Spiegelebene, wodurch sich einige Meso-Formen sowie Meso-artige Formen ergeben, die identisch zueinander sind. Zusätzlich sind einige der Diastereomere enantiomer zueinander. Die möglichen Stereoisomere für das Siloxan **116** sind in Abbildung 4.48 zusammengefasst.

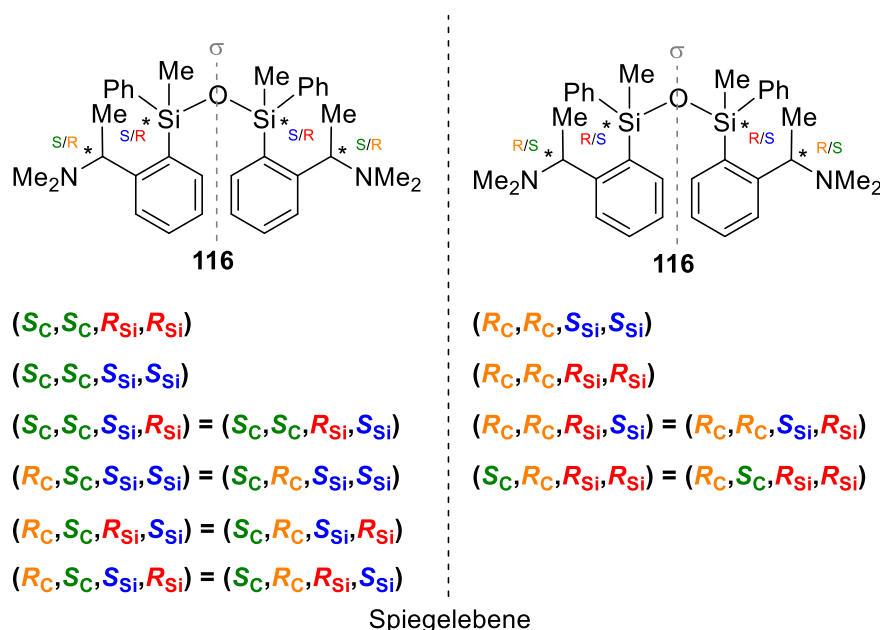


Abbildung 4.48: Mögliche Isomere von **116**. Einige Stereoisomere sind durch die Spiegelebene (σ) im Molekül identisch zueinander. Die Diastereomere der linken Seite sind enantiomer zu denen auf der rechten Seite und lassen sich durch die Spiegelebene neben dem Molekül (und im Zentrum der Abbildung) ineinander überführen.

Insgesamt existieren 10 verschiedene Diastereomere von **116**. Für die Analytik und Auswertung der durchgeführten Versuche sind jedoch nicht alle Diastereomere relevant. Das Silanol **105** wurde ausschließlich in der (S_C)-Konfiguration für die Versuche eingesetzt, wodurch nur drei Diastereomere unter den Versuchsbedingungen gebildet werden können.

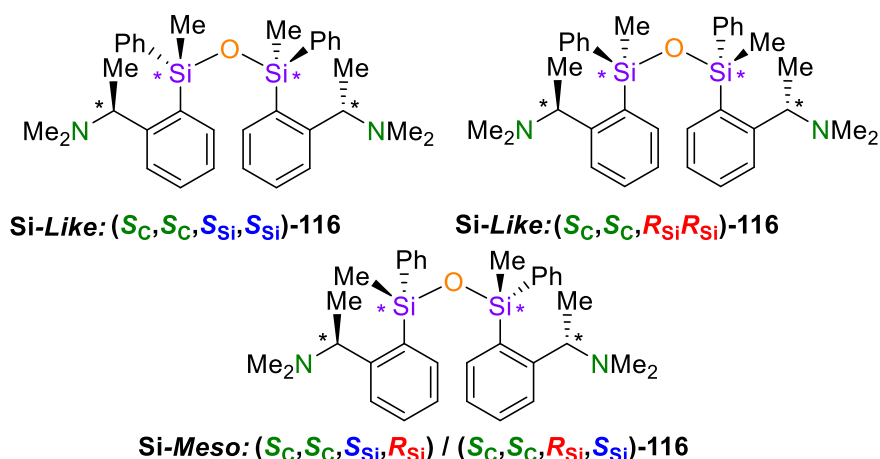


Abbildung 4.49: Die nach der Kondensation von Silanol (S_C)-**105** möglichen Diastereomere von Siloxan **116**.

Hierdurch vereinfacht sich die Auswertung des Versuches. Die beiden Siloxandiastereomere mit identischer Konfiguration an beiden Siliciumzentren werden als *Si-Like*-Diastereomere [(S_{Si}, S_{Si}) und (R_{Si}, R_{Si})] bezeichnet. Das dritte Diastereomer, das für die Siliciumzentren eine *meso*-artige Konfiguration einnimmt, wird im Folgenden als *Si-Meso*-Diastereomer [$(S_{Si}, R_{Si})/(R_{Si}, S_{Si})$] bezeichnet, wobei der Affix *Meso* sich nur auf die Konfigurationen an den Siliciumzentren bezieht und es sich hier um keine klassische *Meso*-Verbindung handelt. In den Versuchen betreffen die Veränderungen der Konfigurationen nur die mechanistisch interessanten Siliciumzentren. Es können zwar nur die drei genannten Diastereomere in den Experimenten vorkommen, jedoch müssen bei der Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten mögliche diastereotope Signale berücksichtigt werden. So sind für die *Si-Meso*-Form (S_C, S_C, S_{Si}, R_{Si})-**116** unterschiedliche Signale für die Methylgruppen der linken und rechten Molekülhälfte zu erwarten, da diese eine unterschiedliche chirale Umgebung aufweisen. Als Resultat können für dieses Isomer doppelte Signalsätze auftreten. Bei einem Vergleich der ^1H -Spektren des $\text{MeCN-}d_3$ lassen sich alle drei Diastereomere wiederfinden.

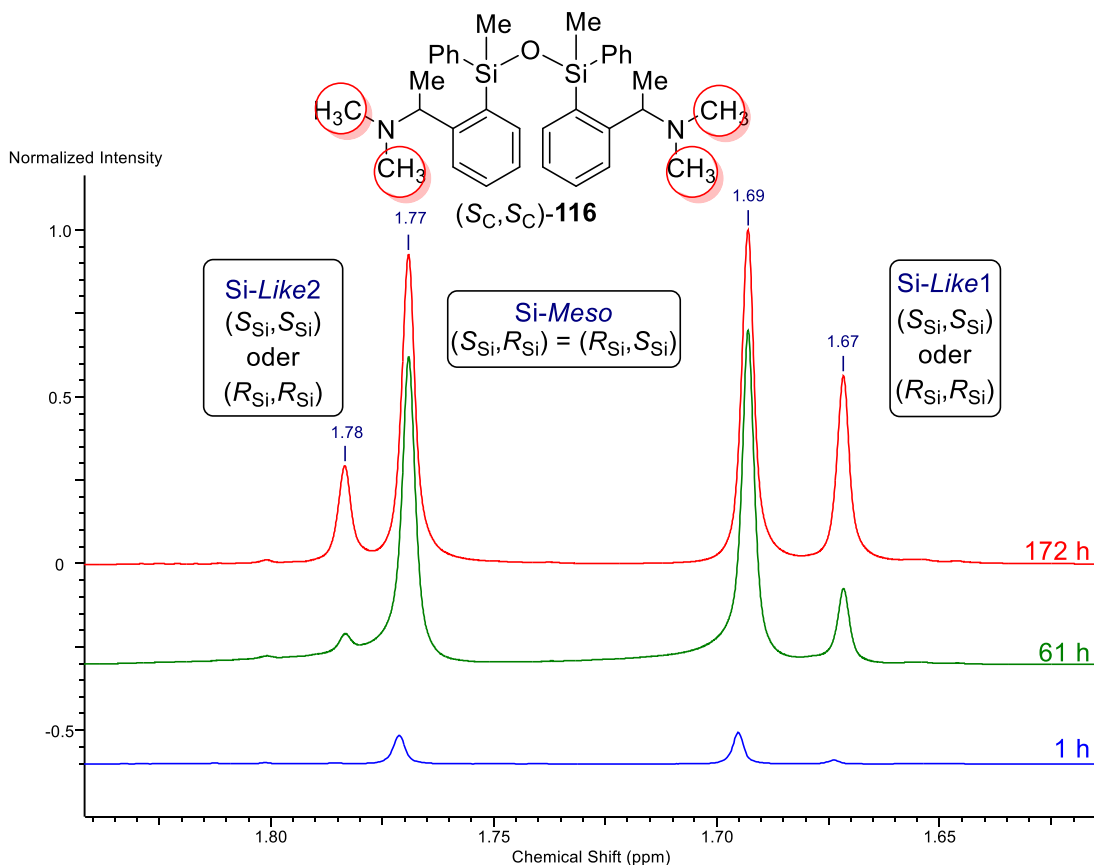


Abbildung 4.50: Ausschnitt aus $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Acetonitril-Versuchsreihe zeigt das Signal der NMe_2 -Gruppen von Siloxan **116** nach 1 h (blau), 61 h (grün) und nach 172 h (rot).

Der Doppelpeak von 1.69 und 1.77 ppm lässt sich somit der *Si-Meso*-Form zuordnen, während die Signale bei 1.67 ppm und 1.78 ppm jeweils den beiden unterschiedlichen *Si-Like*-Diastereomeren mit analogen Konfigurationen der Siliciumzentren zu sortieren sind. Es kann jedoch nicht unterschieden werden, welches *Si-Like*-Isomer den jeweiligen Signalen entspricht. In dieser Arbeit wird das *Si-Like*-Isomer, welches in diesem Versuch den geringsten Anteil in der Lösung ausmacht und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 1.78 ppm ein Signal aufweist, als *Si-Like2* definiert. Dementsprechend wird das Siloxan-diastereomer, welches dem Signal bei 1.67 ppm zuzuordnen ist als *Si-Like1* bezeichnet. Interessanterweise lässt sich aus der Abbildung erkennen, dass zunächst fast ausschließlich die *Si-Meso*-Form des Siloxans vorliegt. Auch am Ende der Versuchsreihe dominiert das *Si-Meso*-Isomer von **116**. Zur Überprüfung wurden auch die aufgezeichneten $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum entsprechend ausgewertet.

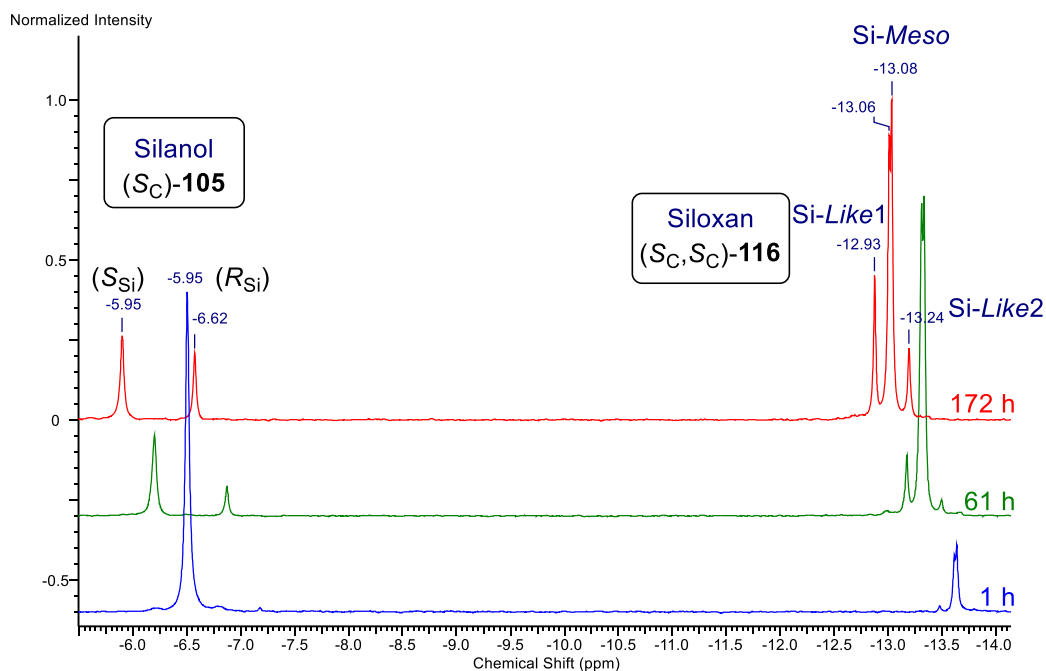


Abbildung 4.51: Ausschnitt der ^{29}Si -NMR-Spektren der Acetonitril-Versuchsreihe zeigt die Epimerisierung von Silanol **105** (-5.95 und -6.62 ppm) und die Bildung der drei verschiedenen Siloxan-Diastereomere nach 1 h (blau), 61 h (grün) und 172 h (rot). (Offset für $x = 0.3$ ppm).

Der Blick in die entsprechenden ^{29}Si -Spektren bestätigt dieses Bild. In Abbildung 4.51 sind im Tieffeld des Spektrums die diastereomeren Signale für das Silanol **105** und die Epimerisierung vom (S_C, S_{Si}) -Isomer (-5.95 ppm) zum (S_C, R_{Si}) -Isomer **105** (-6.62 ppm) zu erkennen. Gleichzeitig sind im Hochfeldbereich der Abbildung die Siloxan-Diastereomer-Signale von **116** zu finden. Es gibt einen Doppelpeak bei -13.08 und -13.06 ppm, der der Si-Meso-Form von **116** zuordenbar ist. Die Signale bei -13.24 und -12.93 ppm entsprechen somit den anderen beiden Si-Like-Diastereomeren. Hier spiegelt sich, wie zu erwarten, das Bild aus dem ^1H -NMR wieder und die Verhältnisse der Signalintegrale entsprechen denen aus den vorherigen NMR-Auswertungen. So ist auch hier der große Überschuss des Si-Meso-Diastereomers erkennbar. Aus den Integralwerten der ^1H -Spektren wurden für die jeweiligen Siloxandiastereomere von **116** prozentuale Anteile berechnet.

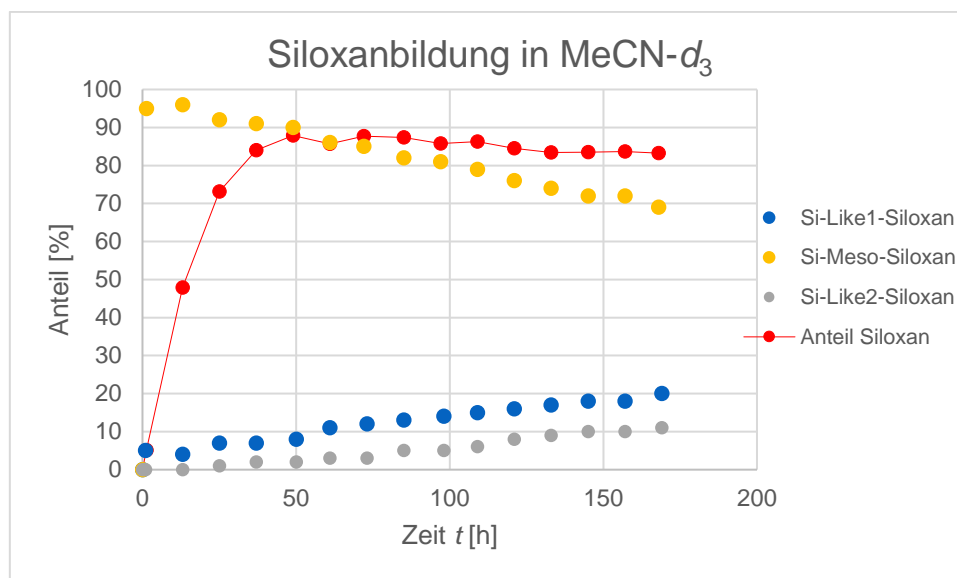
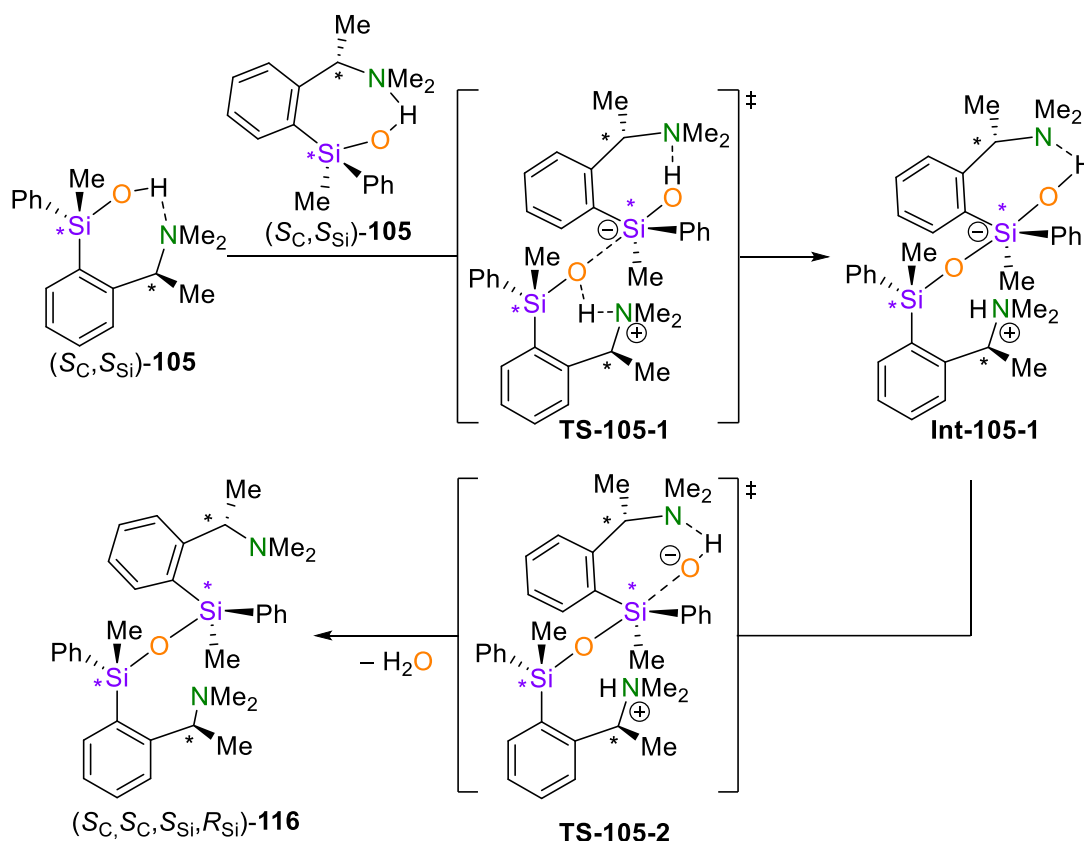


Abbildung 4.52: Prozentuale Anteile der Diastereomere von Siloxan (S_C, S_C)-**116** für den Versuch in MeCN- d_3 .

Wie zuvor beschrieben zeigt sich hier die zunächst quasi vollständig vorliegende Si-Meso-Form von Siloxan **116**. Nach 50 h erreicht die Siloxankonzentration ihr Maximum und die Gleichgewichtslage stellt sich ein. Das Si-Meso-Isomer macht zu diesem Zeitpunkt einen Anteil von 90% in der Lösung aus und erst mit fortschreitender Versuchszeit nimmt die Konzentration der Si-Like-Isomere zu. Eine genaue Zuordnung der Si-Like-Isomere (S_{Si}, S_{Si})-**116** und (R_{Si}, R_{Si})-**116** kann bisher nicht durchgeführt werden. Da für das Siloxan (R_{Si}, R_{Si})-**116** zwei Konfigurationen verändert werden müssten und für das (S_{Si}, S_{Si}) beide erhalten bleiben, liegt die Vermutung nahe, dass das (R_{Si}, R_{Si})-Siloxan den geringsten Anteil ausmacht und somit dem Konzentrationsprofil vom Si-Like2-Siloxan zuzuordnen ist. Der Anteil der Si-Like-Siloxan-Isomere steigt so zusammen mit fortschreitender Epimerisierung des Silanols.

Aus den so ermittelten experimentellen Befunden ergeben sich weitere mechanistische Erkenntnisse. Bei dem Beginn der Kondensation liegt nahezu vollständig das Si-Like-Silanol **105** als Edukt vor. Bei der Kondensation reagieren daher zunächst zwei (S_{Si})-Silanole unter Inversion an einem der Siliciumzentren, während die Konfiguration am zweiten Zentrum erhalten bleibt zum entsprechenden Si-Meso-Siloxan (S_{Si}, R_{Si})-**116**. Zusätzlich ist aus den Festkörperanalysen bekannt, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Amin und Hydroxygruppen stark begünstigt ist. Mit diesen Informationen lässt sich der zuvor aufgestellte Reaktionsmechanismus erweitern.



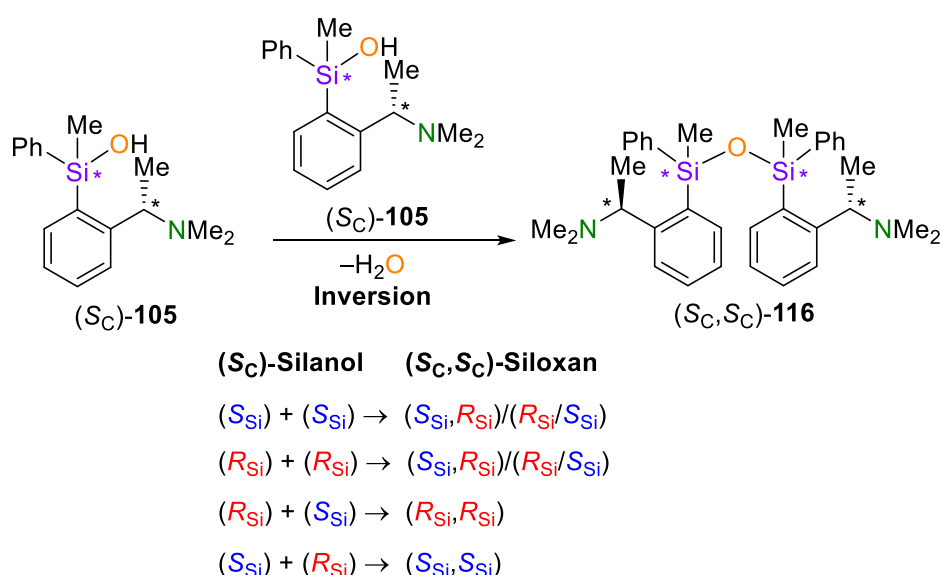
Schema 4.33: Modifizierter theoretischer S_N2-Mechanismus zur Kondensation von Silanol (S_C,S_{Si})-105 zum Si-Meso-Siloxan (S_C,S_C,S_{Si},R_{Si})-116 unter Inversion an einem Siliciumzentrum.

Im Schema 4.33 ist ein hypothetischer Mechanismus unter Inversion dargestellt. Dieser entspricht einer S_N2-artigen Substitution, bei der der Angriff des Nucleophils sowie die Stabilität des Intermediats mithilfe von Wasserstoffbrücken begünstigt werden. Durch eine Wasserstoffbrücke sollte so das Proton und die positive Ladung im Intermediat **Int-105-1** besser stabilisiert werden können, als bei einer Lokalisation am Sauerstoff. Analog zu den vorherigen Schlussfolgerungen sollte die Bildung des pentavalenten Intermediats daher auch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion sein. Zusätzlich kann auch der Einfluss des Lösungsmittels für den Mechanismus mitberücksichtigt werden. So kann im polareren Acetonitril die Bildung und Komplexierung des bei der Reaktion freigesetzten Wassers besser stabilisiert werden, als in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol.

Im Experiment zeigte sich außerdem, dass die Konzentration des Siloxans einen Mengenanteil von 72% nicht überschreitet und es konnte Gleichgewichtskonstante für die Kondensation bestimmt werden. Daraus ergibt sich, dass der Prozess unter den Reaktionsbedingungen umkehrbar ist. Der Stereoverlauf dieser Rückreaktion kann aus

den bisherigen Versuchsdaten jedoch nicht erschlossen werden. Naheliegender wäre auf den ersten Blick ein weniger sterisch gerichteter Mechanismus, da Wasser im Vergleich zum Silanol **105** ein kleineres Nucleophil ist, wodurch sterische Effekte bei einem nucleophilen Angriff weniger zum Tragen kommen. Die Spaltung des Siloxans würde zu der Bildung des *Like*- und *Unlike*-Silanols führen, was eine mögliche Erklärung für die beobachtete Epimerisierung des Silanols ist. Alternativ könnten die Wassermoleküle auch selbst mit Silanolmolekülen wechselwirken und so eine Veränderung der Konfiguration am Siliciumzentrum bewirken.

Die aus den Experimenten ersichtliche Epimerisierung des Silanols erklärt, wieso bei der Kondensationsreaktion unter Inversion auch die beiden *Si-Like*-Isomere von Siloxan **116** gebildet werden können. Unter Annahme einer vollständigen Inversion während der Reaktion würden sich so folgende Möglichkeiten ergeben:



Schema 4.34: Mögliche Diastereomerenbildung bei der Kondensation unter Inversion am zweiten stereogenen Siliciumzentrum.

Die Kondensation zweier-Silanole mit identischen Konfigurationen resultiert in der Bildung des *Si-Meso*-Siloxans **116**. Bei der Reaktion zweier Silanole mit ungleichen Konfigurationen bilden sich abhängig von den Konfigurationen der Siliciumzentren die beiden *Si-Like*-Isomere von Siloxan **116**. Nach der Erklärung der Inversion müssten die Anteile der *Si-Like*-Diastereomere statistisch identisch sein, da bei der Reaktion nur entscheidend ist, welches Isomer des Silanols als Nucleophil fungiert. Aus den Daten ergibt sich, dass eines der *Si-Like*-Isomere (*Si-Like*1) vom Siloxan größeren Mengen gebildet als das andere *Si-Like*2-Isomer. Daraus lässt sich schließen, dass eine Reaktion

geringfügig kinetisch oder thermodynamisch bevorzugt ist, was auf die unterschiedliche Anordnung der sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückführbar sein könnte. Eine genaue Aussage dazu lässt sich zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht treffen.

4.2.1.1 Lösungsmittel-Variationen

Neben den ausführlichen Messreihen in Benzol- d_6 und MeCN- d_3 wurde die Stabilität von Silanol **105** auch in anderen Lösungsmitteln untersucht. Hier wurden zur Verringerung des Messaufwandes exemplarisch 2–3 Messpunkte aufgezeichnet um einen Vergleichstrend zu bestimmen. Es wurden analog ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgezeichnet und daraus die Verhältnisse der vorliegenden Komponenten ermittelt. Bei der Verwendung von nicht deuterierten Lösungsmitteln wurden die Verhältnisse aus den ^{29}Si -Spektren ermittelt. Für einen akzeptablen Messaufwand wurden die ^{29}Si -Spektren als $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -INEPT gemessen. Durch die analoge chemische Umgebung der Siliciumzentren sollte sich die Anregung der Siliciumkerne jedoch in einem äquivalenten Bereich bewegen. Für die Versuche in MeCN- d_3 konnte dies zuvor bereits bestätigt werden. Nichtsdestotrotz ist die Basislinie und die Trennung der Signale in den ^{29}Si -NMR aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des NMR-aktiven Silicium-Isotopes von geringerer Qualität als die Daten aus den ^1H -NMR-Spektren und weisen daher einen größeren Fehler auf, was bei Betrachtung der Auswertung mitberücksichtigt werden muss.

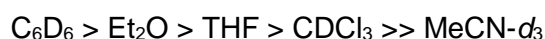
Tabelle 4.10: Ergebnisse der Messung der Epimerisierung und Kondensation von **105** in unterschiedlichen Lösungsmitteln mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

Lösungsmittel	Zeit [h]	<i>d.r.</i> Silanol	Anteil Siloxan [%]
Et ₂ O (trocken)	0	98:2	-
	80	98:2	-
Et ₂ O	0	98:2	-
	134	98:2	-
THF (trocken)	0	98:2	-
	53	-	-
	79	98:2	-
	159	98:2	<1
CDCl ₃	15	99:1	-
	201	97:3	18

Die Messungen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln ähneln stark denen aus dem Benzol-Experiment. So ist das Silanol **105** in Et₂O und THF stabil gegenüber Kondensations- und Epimerisierungsprozessen. In THF konnte nach etwa 160 h ein langsamer

Beginn der Kondensation beobachtet werden (Siloxananteil <1%). Die Ergebnisse in Chloroform- d_3 zeigen hier eine Instabilität gegenüber der Kondensation und der Epimerisierung. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist jedoch immer noch wesentlich langsamer als in MeCN- d_3 . Hier ist die Epimerisierung erst nach 200 h zu erkennen. Im Gegensatz dazu kondensiert das Silanol in Chloroform- d_3 schneller und das Siloxan macht zu diesem Zeitpunkt ungefähren Anteil von 20% in der Lösung aus.

Aus den Daten ergibt sich eine Stabilitätsreihe abhängig von der Wahl des Lösungsmittels für das Silanol **105**:



Da CDCl_3 zuvor nicht für die Versuchsreihe getrocknet wurde, können die Ergebnisse in CDCl_3 (trocken) für dieses etwas abweichen. Insgesamt lässt sich erkennen, dass die Stabilität des Silanols von unpolaren zu polareren Medien abnimmt. Zum Vergleich sind hierzu die Dielektrizitätskonstanten sowie die nach der Reichardt-Skala bestimmten Polaritäten der verwendeten Lösungsmittel dargestellt:^[137–140]

Tabelle 4.11: Übersicht der Dielektrizitätskonstanten (bei 20 °C) und Lösungsmittelpolaritäten $E_T(30)$ der untersuchten Lösungsmittel. Die Angabe der Polarität bezieht sich auf die Reichardt-Skala.^[137–140]

Lösungsmittel	Permittivität ϵ (20 °C) [F/m]	Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ [kcal/mol]
C_6H_6	2.28	34.3
Et_2O	4.34	34.5
THF	7.58	37.4
CHCl_3	4.81	39.1
MeCN	37.5	45.6

Die gesteigerte Affinität zu Substitutionsreaktionen mit Zunahme der Polarität des Lösungsmittels deckt sich mit Untersuchungen zur Hydrolyse von Alkoxysilanen in der Literatur.^[36]

Da die Ergebnisse mit MeCN- d_3 und Benzol- d_6 unterschiedliche Ergebnisse lieferten wurden diese für die nächsten Versuche anteilig gemischt und zwei weitere Versuche durchgeführt.

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Messung der Epimerisierung und Kondensation von **105** in Benzol- d_6 /MeCN- d_3 aus der Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Lösungsmittel	Zeit t [h]	<i>d.r.</i> Silanol	Anteil Siloxan [%]
$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{CN}$ (10:1)	1	98:2	-
	65	98:2	-
	97	98:2	-
	167	98:2	-
$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1)	8	97:3	8
	32	97:3	23
	46	97:3	30
	70	95:5	42
	97	93:7	47
	112	92:8	52

Wie aus den Ergebnissen aus Tabelle 4.12 ersichtlich ist, hat ein geringer Anteil von MeCN- d_3 keinen signifikanten Effekt auf die Silanol-Stabilität in dem untersuchten Zeitraum und die Ergebnisse sind analog wie für den Versuch in reinem Benzol- d_6 . Bei einem 1:1 Gemisch der Lösungsmittel ist eine Kondensation des Silanols zu beobachten, die jedoch langsamer verläuft als in reinem MeCN- d_3 . Auch eine Epimerisierung des Silanols ist bemerkbar, jedoch kommt es über 112 h nur zu einem Verlust von 5% des *Like*-Isomers, während bereits die Hälfte des Silanols zum Siloxan kondensiert ist. Da ein geringer Anteil an MeCN- d_3 keinen messbaren Einfluss auf die Silanolstabilität hat, kann hieraus geschlossen werden, dass das MeCN- d_3 nicht direkt in den Kondensationsmechanismus involviert ist. Stattdessen kann dieses Lösungsmittel entweder in höheren Konzentrationen die Natur der gebildeten Wasserstoffbrücken in der Lösung verändern oder es begünstigt durch die erhöhte Polarität in der Lösung andere Übergangszustände, die während der Kondensation bzw. Epimerisierung auftreten. Im Folgenden wurden die Daten zur Kondensation für den Versuch in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{MeCN-}d_3$ (1:1) graphisch genauer dargestellt.

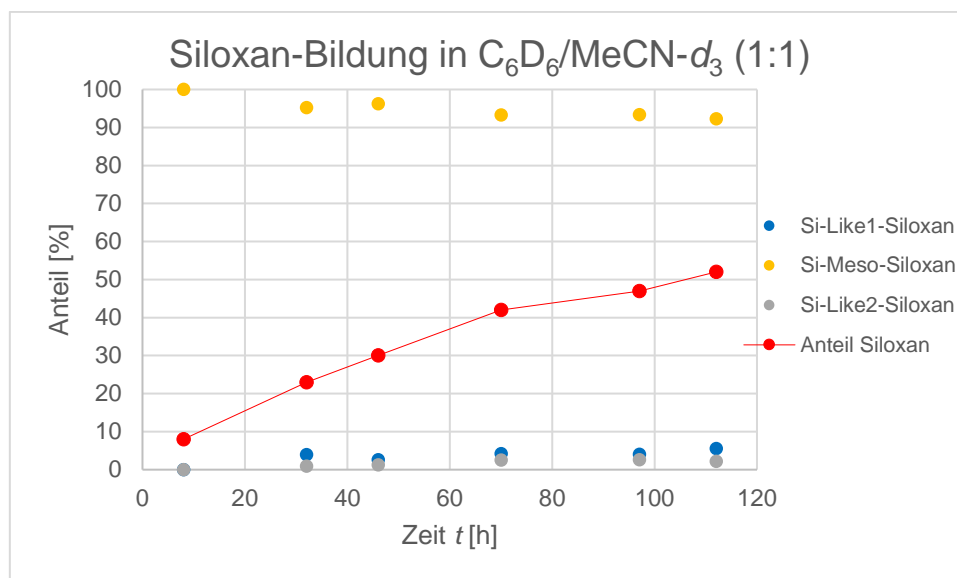


Abbildung 4.53: Versuch der Silanolkondensation in $C_6D_6/MeCN-d_3$ (1:1). Anteil des gebildeten Siloxans **116** im Verhältnis zum Silanol (rot), sowie der Anteil der gebildeten Siloxan-diastereomere (ermittelt aus den Integralen der 1H -NMR-Spektren).

Aus der Abbildung zeigt sich, dass die Anteile der gebildeten Siloxan-Diastereomere nahezu konstant sind und bei der Kondensation fast ausschließlich die *Si-Meso*-Form gebildet wurde. Dies stimmt mit der Vermutung überein, dass die *Si-Like*-Isomere erst mit zunehmender Epimerisierung des Silanols gebildet werden. Da diese hier sehr langsam abläuft überwiegt im Versuchszeitraum die Konzentration vom (S_C, S_{Si})-Silanol **105** (nach 112 h: *d.r.* = 89:11).

Insgesamt sollte durch das richtige Mischungsverhältnis zwischen Acetonitril und Benzol die Stabilität des Silanols in Lösung gezielt einstellbar sein. Zusätzlich könnten die Bedingungen noch weiter optimiert werden, sodass die Kondensation des Silanols zu ermöglicht wird während simultan die Epimerisierungsprozesse unterdrückt werden. So könnte eine stereochemisch saubere Kondensation zur Synthese von *Si-Meso*-Siloxan (S_C, S_C, S_{Si}, R_{Si})-**116** realisiert werden.

4.2.1.2 Veränderung der Wasserkonzentration

Neben der Variation der Lösungsmittel sollte auch der Einfluss von Wasser auf die Silanolstabilität untersucht werden. So zeigten die vorherigen Versuche bereits, dass das bei der Kondensation gebildete Wasser essentiell für mögliche Epimerisierungsvorgänge ist. Da Wasser ein Teil des Siloxan/Silanol Gleichgewichtes ist, sollten Änderungen der Wasserkonzentration auch die finale Siloxankonzentration in der Lösung beeinflussen.

Für den Versuch wurde das (S_C, S_{Si})-Silanol in einer MeCN- d_3 /D₂O-Mischung (5:1) gelöst und in unterschiedlichen Zeitabständen NMR-Spektren aufgezeichnet. Durch ein Problem beim Messen der NMR-Spektren konnte ein Messpunkt nach 50 h nicht aufgezeichnet werden. Der zugrunde liegende Trend der Prozesse ist aber trotzdem erkennbar.

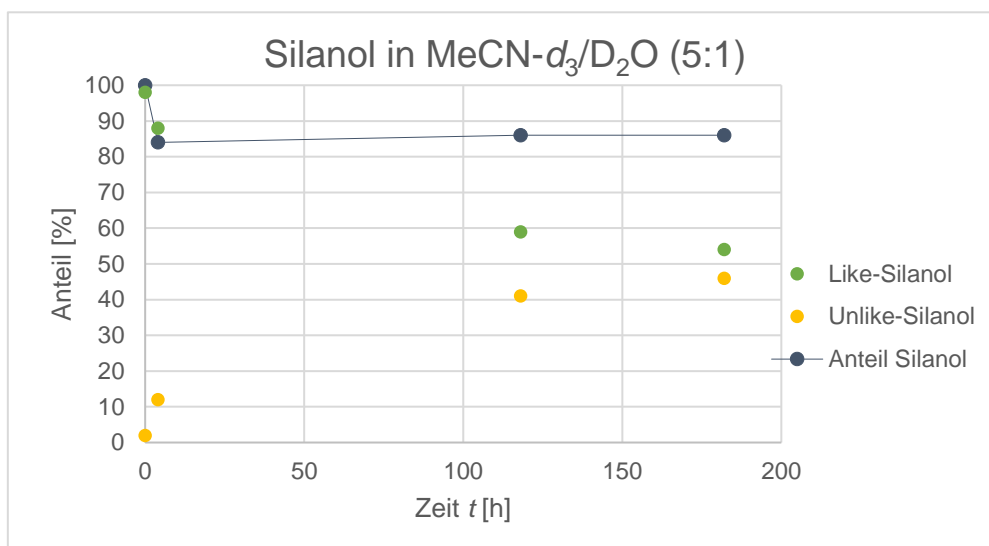


Abbildung 4.54: Anteile der *Like*- und *Unlike*-Silanol-Diastereomere, sowie der Gesamtanteil von Silanol in der Lösung gegen die Zeit für den Versuch in MeCN- d_3 /D₂O (5:1); Die Daten wurden durch Integration der ¹H-NMR-Spektren ermittelt.

Die Epimerisierung des Silanols verläuft hier schneller als in reinem MeCN- d_3 . So liegt hier nach 118 h bereits ein Diastereomerenverhältnis von 59:41 zugunsten des (S_C, S_{Si})-Isomers vor (zum Vergleich: in MeCN- d_3 : nach 172 h, *d.r.* = 60:40). Besonders auffällig ist jedoch der konstant hohe Anteil an Silanol, der im Versuchszeitraum 80% nicht unterschreitet.

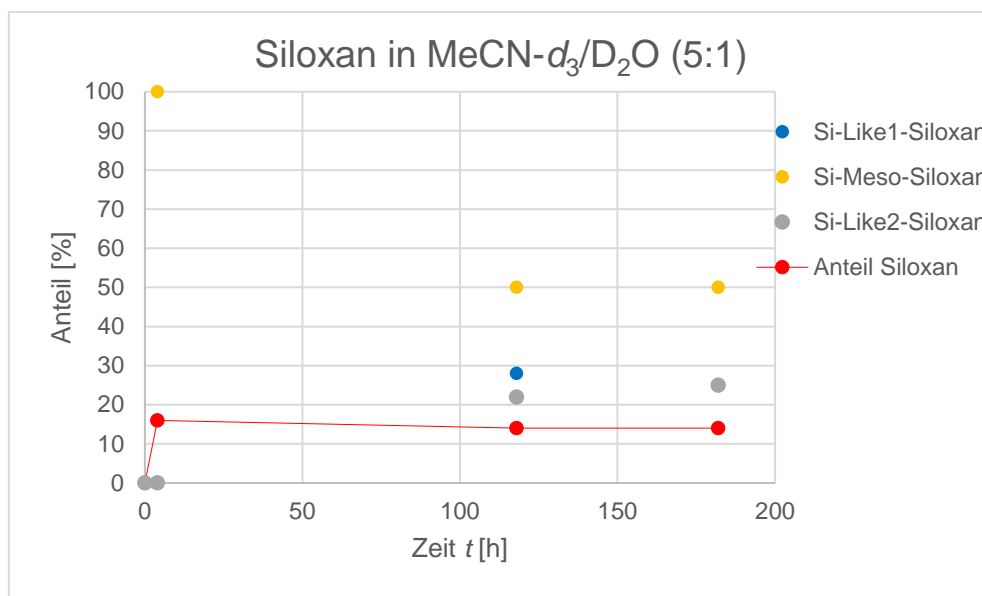


Abbildung 4.55: Anteilige Siloxankonzentration in der Lösung, sowie die Anteile der jeweiligen Siloxan-Diastereomere gegen die Zeit t für den Versuch in $\text{MeCN-}d_3/\text{D}_2\text{O}$ (5:1). Die Daten wurden aus den Integralen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt.

Der große Wasseranteil verschiebt so das Gleichgewicht stark zugunsten des Silanols. Trotz des fehlenden Messpunkts ist auch zu erkennen, dass die Zusammensetzung der Siloxan-Diastereomere sich schneller verändert als beim vorherigen Versuch. Dies ist eine logische Konsequenz aus der schnelleren Epimerisierung des Silanols. Am Ende des Versuches liegt das *Si-Meso-Siloxan* zu 50% und die beiden *Si-Like*-Isomere zu jeweils 25% vor. Dies entspricht exakt den statistischen Erwartungen bei dieser Reaktion, die in Schema 4.34 dargestellt wurde. Dies spricht dafür, dass die im $\text{MeCN-}d_3$ Versuch beobachteten Unterschiede der beiden *Si-Like*-Isomer-Konzentrationen auf kinetische, und nicht auf thermodynamische Effekte beruhen.

Die Ergebnisse dieses Versuchs bestätigen die These, dass die Wasserkonzentration entscheidend für die Epimerisierung und Kondensation von Silanol **105** in $\text{MeCN-}d_3$ ist.

Um die Ergebnisse weiter zu untermauern sollte ein „gegenteiliges“ Experiment durchgeführt werden, bei dem in trockenem $\text{MeCN-}d_3$, dass bei der Kondensation gebildete Wasser durch passende Reagenzien gebunden werden soll. Ein erster Versuch unter Zugabe von MgSO_4 als Trocknungsmittel führte nicht zum Erfolg und es konnten keine verwertbaren Spektren erhalten werden. Alternativ wurde der Versuch wiederholt und stattdessen Molsieb (4 \AA) zur wasserfreien Lösung hinzugegeben, um Wasser aus der Lösung zu binden und dem Silanol-Siloxan-Gleichgewicht zu entziehen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche wurden zeitgleich zwei Silanol-

Lösungen in MeCN angesetzt und nur bei einer Molsieb zugesetzt. Nach 76 h wurden von beiden Lösungen die NMR-Spektren gemessen und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Messung der Epimerisierung und Kondensation von **105** in MeCN aus den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR-Spektren, ohne und mit Zugabe von 4 Å Molsieb.

Lösungsmittel	Zeit t [h]	<i>d.r.</i> Silanol	Anteil Siloxan	Isomerenverhältnis Siloxan (Si-Like1 : Si-Meso : Si-Like2)
MeCN	0 h	97:3	-	-
	76 h	86:14	~50%	11:86:3
MeCN+Molsieb (4 Å)	0 h	97:3	-	-
	76 h	97:3	~50%	12:87:1

Hierbei zeigt sich, dass im Fall der Zugabe von Molsieb die Epimerisierung für den Versuchszeitraum vollständig unterdrückt werden konnte und das Ausgangsverhältnis des eingesetzten Silanols von (*d.r.* = 97:3) erhalten bleibt, während bei dem Kontrollversuch ohne Molsieb die Epimerisierung beobachtet wird. Hierbei deckt sich das Diastereomerenverhältnis der Epimerisierung für den analogen Zeitraum im ersten Versuch in MeCN- d_3 . Interessanterweise ist der Siloxananteil bei beiden Versuchen jedoch recht hoch und liegt bei ungefähr 50%. Die Anteile der Siloxan-Diastereomere sind auch analog und decken sich mit dem aus dem ersten Versuch in MeCN- d_3 . Dies ist für den Molsiebversuch unerwartet, da aufgrund der konstant hohen stereochemischen Reinheit des Silanols hier ein höherer Anteil des Si-*meso*-Siloxans **116** zu erwarten war. Es konnte aus den Daten keine Ursache hierfür gefunden werden. Der Versuch sollte daher in MeCN- d_3 wiederholt werden, um eine genauere Analyse der Daten mithilfe der ^1H -NMR-Spektren zu ermöglichen und die Beobachtung zu bestätigen.

Auch für andere Lösungsmittel wurde der Einfluss von Wasser auf die Silanol-Stabilität untersucht.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Messung der Epimerisierung und Kondensation von **105** in C₆D₆/D₂O, Et₂O/D₂O, CDCl₃/D₂O und THF/D₂O mithilfe von ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie.

Lösungsmittel	Zeit <i>t</i> [h]	<i>d.r.</i> Silanol	Anteil Siloxan [%]
C ₆ D ₆ /D ₂ O (10:1)	0	98:2	-
	65	98:2	-
	97	98:2	-
	167	98:2	-
Et ₂ O/D ₂ O (6:1)	0	>99:1	-
	4	>99:1	-
	49	>99:1	-
	213	>99:1	-
CDCl ₃ /D ₂ O (8:1)	0	>99:1	-
	4	99:1	-
	50	99:2	3%
	214	95:5	5%
THF/D ₂ O (7:2)	0	>99:1	-
	7	97:3	-
	24	95:5	5%
	38	93:7	7%
	62	89:11	10%
	86	85:15	13.5%
	106	84:16	13.5%

Die Zugabe von D₂O in Benzol verändert die Stabilität des Silanols nicht. Hier muss die sehr schlechte Löslichkeit von Wasser in dem unpolaren Lösungsmittel berücksichtigt werden, da sich bei dem Versuch ein 2-Phasengemisch bildet. Der reale Wasseranteil, der im Benzol vorliegt, sollte daher gering sein [Löslichkeit: 0.061 g Wasser in 100 g Benzol (23 °C)].^[141] In Et₂O ergibt sich ein analoges Bild und das Silanol verhält sich auch in Gegenwart von Feuchtigkeit inert. In CDCl₃ hemmt die Wasserzugabe zwar die Bildung der Siloxanbildung, jedoch verläuft die Epimerisierung in einer analogen Geschwindigkeit wie im vorherigen Versuch.

Für den Versuch im polareren THF ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Als Anmerkung zu den Daten muss jedoch hinzugefügt werden, dass die Diastereomerensignale im ¹H-NMR zusammenlaufen und daher die vorgelegten Daten ausschließlich aus den ²⁹Si-NMR-Spektren extrahiert wurden. Im Vergleich zu den wasserfreien Versuchen ist in diesem Fall eine langsame Epimerisierung des Silanols zu beobachten. Dies ist im Folgenden graphisch dargestellt.

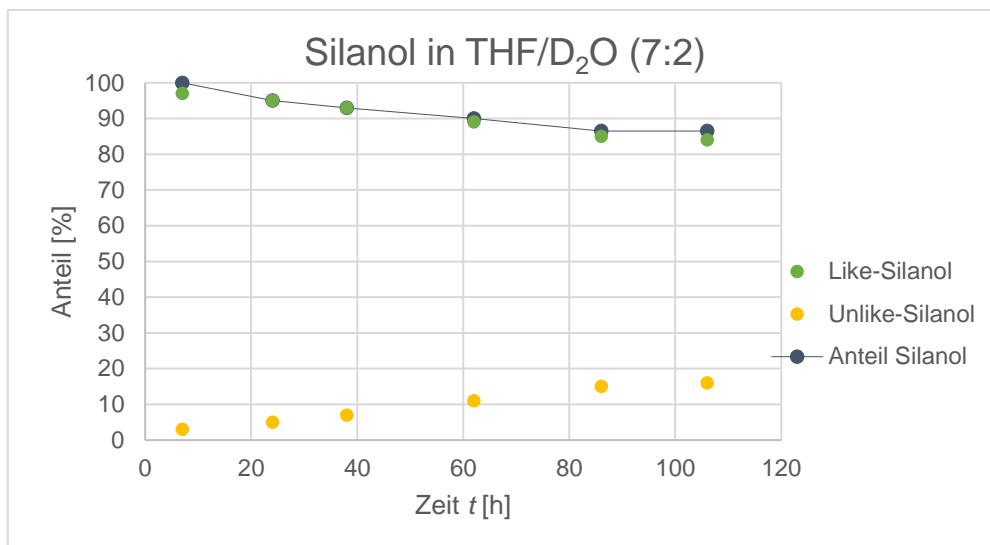
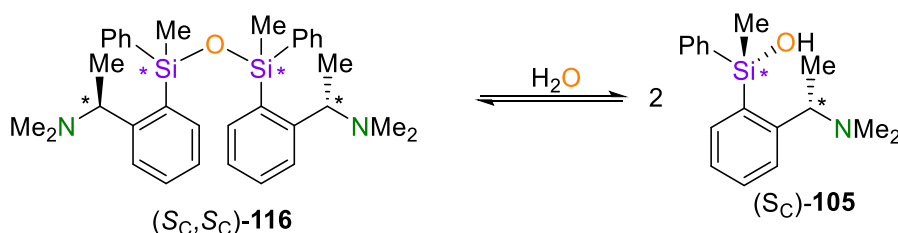


Abbildung 4.56: Auswertung der ²⁹Si-NMR-Spektren zur Epimerisierung von Silanol **105** und Anteil vom Silanol für den Versuch in THF/D₂O (7:2).

In dem Lösungsmittelgemisch stellt sich nach 106 h ein Diastereomerenverhältnis 16:84 zugunsten des (*S_C*,*S_{Si}*)-Silanols ein. Zusätzlich lässt sich der Beginn der Kondensation des Silanols im Versuchszeitraum beobachten. Diese läuft vergleichsweise langsam ab und am Ende des Versuchszeitraums von 106 h macht das Siloxan einen Anteil von 13.5% in der Lösung aus. Von den gebildeten Siloxan-Diastereomeren kann die selektive Bildung der Si-*Meso*-Form für das Siloxan beobachtet werden, wodurch dieses in dem Versuch in stereochemisch reiner Form vorliegt.

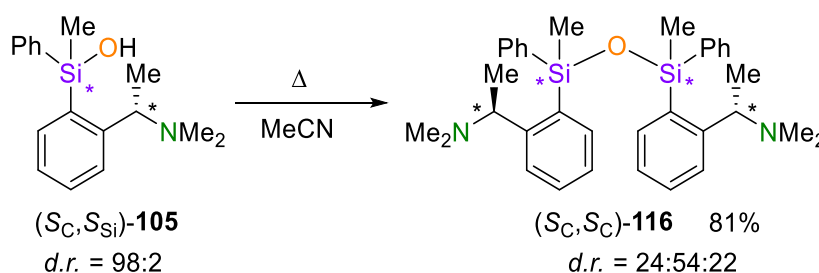
4.2.1.3 Hydrolyse von Siloxan **116** zu Silanol **105**:

Da die vorherigen Versuche ein Gleichgewicht zwischen Silanol und Siloxan-konzentration aufzeigen, sollte unter analogen Versuchsbedingungen die Spaltung der Siloxanbindung möglich sein. Durch die basische Aminofunktion kann diese ansonsten gehemmte Spaltungsreaktion katalysiert werden können.



Schema 4.35: Spaltung von Siloxan **116** in Gegenwart von Wasser zum Silanol **105**.

Für diese Versuche wurde zunächst das Siloxan (S_C, S_C)-**116** durch Erhitzen aus dem Silanol (S_C, S_{Si})-**105** in MeCN dargestellt.



Schema 4.36: Synthese von Siloxan (S_C, S_C)-**116** aus Phenylmethylsilanol (S_C, S_{Si})-**105**.

Nach der Synthese liegen die Diastereomere des Siloxans in einer annähernd statistischen Mischung vor (24:54:22). Im Folgenden wurde das Siloxan für zwei Versuche je in MeCN- d_3 und in C_6D_6 gelöst und D_2O zugegeben. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 4.15: Ergebnisse der Messung der Hydrolyse von **116** in Benzol- d_6 / D_2O und mit MeCN- d_3 aus der 1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

Lösungsmittel	Zeit t [h]	<i>d.r.</i> Silanol	Anteil Siloxan [%]	Isomerenverhältnis Siloxan (<i>Si-Like1</i> : <i>Si-Meso</i> : <i>Si-Like2</i>)
Benzol- d_6 / D_2O	0 h	-	>99%	24:54:22
	24 h	-	>99%	24:54:22
MeCN- d_3 / D_2O	0 h	-	>99%	24:54:22
	20 h	63:37	52%	21:46:33
	44 h	63:37	28%	18:37:45

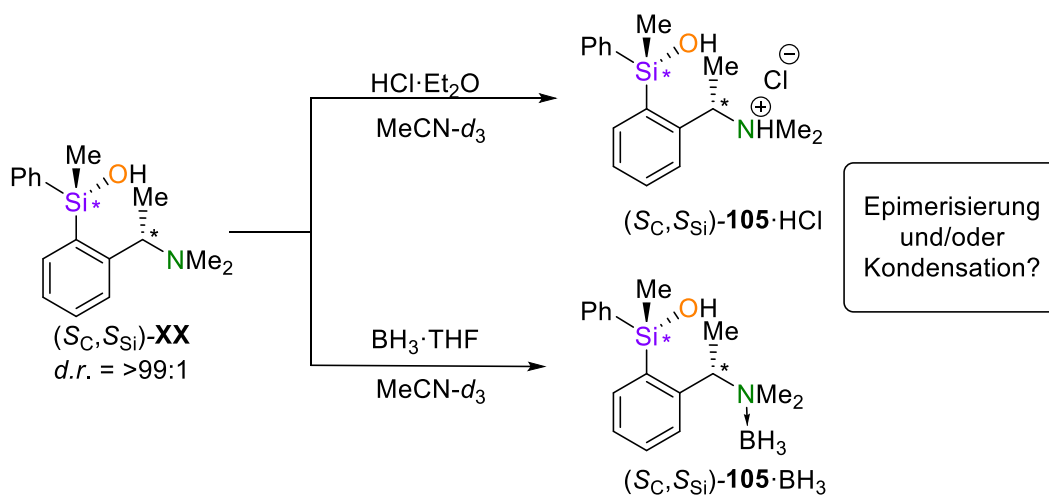
Bei dem Versuch in Benzol- d_6 konnte wie erwartet keinerlei Veränderungen der Komponenten beobachtet werden und die Siloxankonzentration bleibt konstant. In MeCN- d_3 / D_2O hydrolysiert das Siloxan **116**. Der hohe Wasseranteil in der Lösung verschiebt somit das Gleichgewicht zugunsten des Silanols, wodurch nach 44 h das Silanol die Hauptkomponente in der Lösung mit einem Anteil von 72% darstellt. Hierdurch bestätigt sich die Annahme der möglichen Hydrolyse und das Silanol lässt sich so aus dem Siloxan zurückgewinnen. Das Silanol wird als Mischung des *Like*- und *Unlike*-Isomers gebildet, allerdings liegt das (S_C, S_{Si})-Silanol in einem Überschuss vor (*d.r.* = 63:37).

Die Auswertung der Siloxandiastereomere zeigt, dass im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen am Ende der Versuchsreihe nicht wie gewohnt das *Si-Meso*-Isomer im Überschuss vorliegt. Stattdessen nimmt das *Si-Like2*-Isomer den größten Anteil in der Lösung ein. Dieses stellte bei den vorherigen Kondensationsversuchen mit dem Silanol

immer den geringsten Teil der Diastereomere dar. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass das Si-Meso-Siloxan nicht nur bei der Bildung des Siloxans bevorzugt gebildet, sondern auch bevorzugt gespalten wird. Dies würde die asymmetrische Bildung der Silanol-Diastereomere in diesem Versuch erklären. Da aufgrund der Gleichgewichtsreaktion parallel Kondensationsreaktionen der neu gebildeten Silanolspezies ablaufen, müsste diese Theorie noch validiert werden. Diese nehmen ebenfalls Einfluss auf die Verhältnisse der Diastereomere von Silanol und Siloxan. Hier müssten in Zukunft weitere Versuche durchgeführt werden, um den mechanistischen Ablauf der Spaltungsreaktion näher zu ergründen.

4.2.1.4 pH-Wertabhängige Untersuchungen

Im letzten Teil der NMR-Versuche soll in ersten Versuchen der Einfluss diverser Zusätze auf die Stabilität des Silanols untersucht werden. Die gewählten Zusätze sollten idealerweise die donierende Fähigkeit der Aminofunktion im Molekül deaktivieren, indem sie zu einer Adduktbildung mit dem Substituenten führen. Die geplanten Versuche sind im Folgenden dargestellt.



Schema 4.37: Geplante Versuche zur Epimerisierung und Kondensation von Silanol **105** bei Zugabe von Zusätzen, mit Einfluss auf die Aminofunktion und den pH-Wert.

Die Adduktbildung sollte automatisch zu einer Erniedrigung des pH-Wertes führen, der für die Versuche jedoch nicht ermittelt wurde. Sämtliche Versuche wurden in $\text{MeCN-}d_3$ durchgeführt.

Die Bildung der Aggregate sollte über den Shift der Signale im NMR verfolgt werden können. Bei der Auswertung der Versuche zeigte sich, dass die durch die Reagenzien

eingeschleppten Lösungsmittel zu keiner auswertbaren Integration der ^1H -NMR-Spektren führte, weshalb sich die Auswertung der Versuche auf die Auswertung der Daten der ^{29}Si -NMR-Spektren beziehen. Die Auswertung für den Versuch unter Zugabe von ätherischer HCl ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

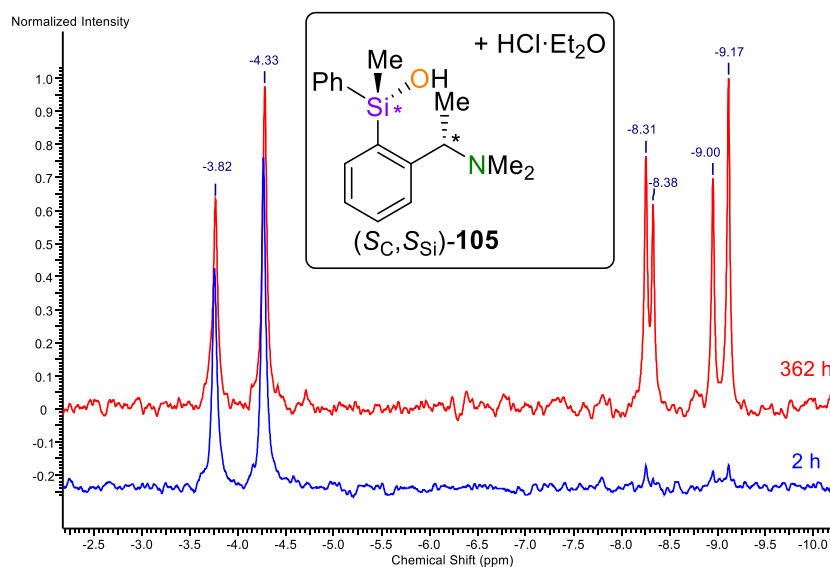


Abbildung 4.57: Ausschnitte der ^{29}Si -NMR-Spektren vom Versuch (S_C, S_{Si}) -**105** mit $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in MeCN-d_3 nach 2 h (blau) und nach 263 h (rot).

Die Signale auf der linken Seite des Spektrums können den beiden Diastereomeren des protonierten Silanols (S_C) -**105** zugeordnet werden. Im Gegensatz zu den Signalen des reinen Silanols (-5.95 ppm und -6.62 ppm in MeCN-d_3) sind diese tieffeldverschoben. Aus den Spektren ist eindeutig eine nahezu vollständige Epimerisierung des Silanols kurz nach Versuchsbeginn zu beobachten. Gleichzeitig verläuft die Kondensation vergleichsweise langsam. So liegt das Siloxan zu Beginn in nicht signifikanten Mengen und im Bereich der Basislinie des Spektrums vor. Nach über 350 h ist die Bildung von Siloxan-Spezies jedoch eindeutig erkennbar. Auch hier sind die Signale tieffeldverschoben, was auf eine Protonierung der Aminosubstituenten von Siloxan **116** schließen lässt. Zusätzlich sind jedoch die Signalmuster im Vergleich zu den vorherigen Spektren verschoben. Die Zuordnung der *Si-Like*- und *Si-Meso*-Isomere kann dadurch hier nicht mehr eindeutig getroffen werden, da zusätzliche Signale auch auf Protonierungsgrad der Aminogruppen zurückzuführen wären. Zusätzlich erscheint ein Singulett-Signal bei -0.2 ppm, was in beiden Spektren eine etwa identische Intensität aufweist. Hierbei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um TMS, was zum Teil als interner Standard in den deuterierten Lösungsmitteln enthalten ist.

Insgesamt zeigt der Zusatz von HCl zum Silanol in MeCN- d_3 eine drastische Erhöhung der Epimerisierungsgeschwindigkeit des Silanols.

Für den Versuch unter Zugabe von $BH_3 \cdot THF$ konnte die Bildung der unbekanntes Siliciumkomponente bei 0.20 ppm ebenfalls beobachtet werden. Hier weist das Signal die höchste Intensität auf, weshalb TMS in signifikanten Mengen vorliegen muss. Im Folgenden ist ein Ausschnitt der ^{29}Si -Spektren für den Versuch dargestellt. Das Signal bei 0.20 ppm ist für einen besseren Überblick nicht in der Abbildung dargestellt.

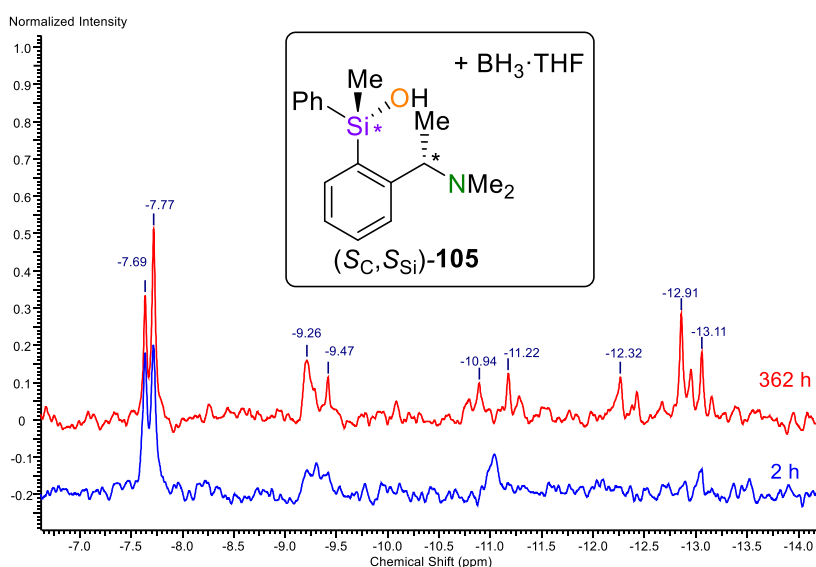


Abbildung 4.58: Ausschnitte der ^{29}Si -NMR-Spektren vom Versuch (S_C, S_{Si})-**105** mit $BH_3 \cdot THF$ in MeCN- d_3 .

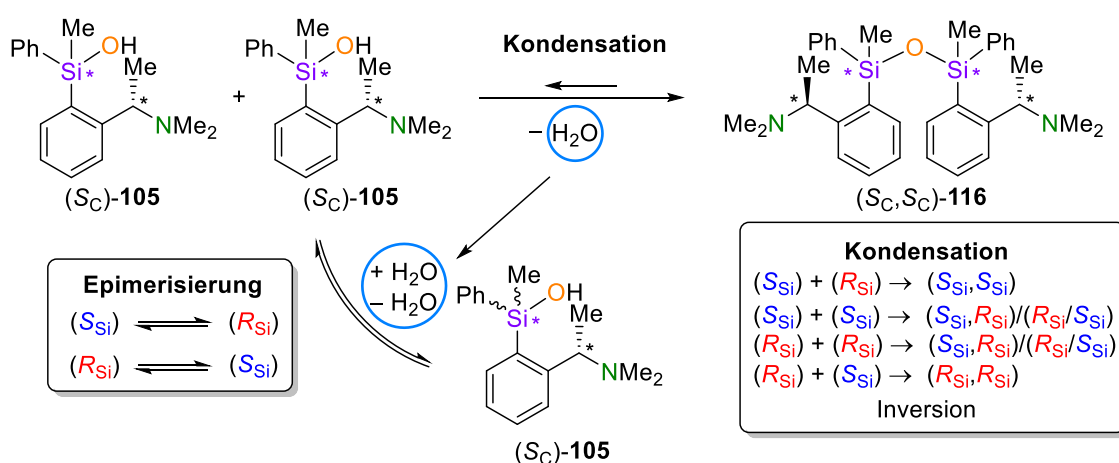
Die Signale bei -7.69 ppm und -7.77 ppm lassen sich dem Silanol bzw. der boriierten Silanolspezies zuordnen. Sie sind im Gegensatz zum vorherigen Versuch jedoch hochfeldverschoben. Auch hier ist eindeutig eine vollständige Epimerisierung innerhalb von 2 h für das Silanol erkennbar. Die Zuordnung der anderen Signale im ^{29}Si -Spektrum erwies sich als unerwartet komplex. Neben der Bildung der unbekanntes Siliciumspezies bei 0.20 ppm treten im Hochfeldbereich über einen größeren Spektralbereich mehrere Signale unbekannter Komponenten auf. Die Signale bei -12.91 und -13.11 ppm können dem Siloxan zugeordnet werden, jedoch ließ sich für die anderen Signale keine Zuordnung finden. Die geringe Intensität der Signale erschwerte sämtliche Identifikationsversuche. Möglicherweise gehören diese Signale ebenfalls zu Siloxanspezies in unterschiedlichen Adduktformen, die teilweise boriiert und frei vorliegen. Zusätzlich könnten auch andere Nebenreaktionen auftreten, die zu anderen Produkten in der Lösung führen. Da das Silanol-Boran-Addukt **105**· BH_3 nicht in Reinform isoliert werden

konnte, können bei dem Versuch weitere Faktoren und Produkte die Reaktionsverläufe der Kondensation und Epimerisierung beeinflussen.

4.2.1.5 Zusammenfassung der NMR-Experimente

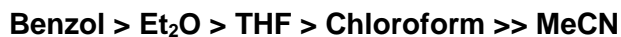
Insgesamt zeigten die unterschiedlichen NMR-Experimente eine **Lösungsmittel-abhängige Stabilität** des Silanols **105**. So konnte in **Benzol** die **Inertheit** des Silanols gegenüber Epimerisierungs- und Kondensationsverhalten festgestellt werden. In **MeCN** hingegen erfolgte eine **schnelle Epimerisierung und Kondensation** der Verbindung, bei der sich eine **Gleichgewichtslage zugunsten des Siloxans** einstellte. Aus der bevorzugten Bildung des Si-Meso-Isomers des Siloxans **116** konnte auf eine **Kondensation unter Inversion der Konfiguration** an einem Siliciumzentrum zurückgeschlossen werden. Erste Versuche deuten auf eine Reaktion mit einer annähernden Reaktionsordnung von 1 für die Kondensationsreaktion hin, jedoch müssen hierzu genauere Experimente durchgeführt werden, um eine exakte Bestimmung zu ermöglichen.

Die **Epimerisierung** läuft **unter Anwesenheit von Wasser** ab und die Wasserkonzentration ist entscheidend für die Geschwindigkeit des Prozesses. Da dieses bei der Siloxankondensation gebildet wird, nimmt Einfluss auf die Siloxan-Silanol Gleichgewichtslage und die Geschwindigkeit der Kondensation bzw. Hydrolyse, wie in mehreren Versuchen gezeigt werden konnte.



Schema 4.38: Postulierte Epimerisierung und Kondensation von Silanol **105** in MeCN-*d*₃ und deren Einfluss auf die Konfiguration der Siliciumzentren.

Diverse Versuche in unterschiedlichen Lösungsmitteln ergeben einen Zusammenhang zwischen Lösungsmittelpolarität und Stabilität gegenüber Kondensationsprozessen und es konnte **Stabilitätsreihe** aufgestellt werden:



Dabei scheint die Stabilität des Silanols zum Teil mit der Polarität zu korrelieren. Eine hohe Polarität erhöht zum einen die Wasserlöslichkeit, sowie die Stabilisierung von pentavalenten Übergangszuständen und Intermediate die bei den Reaktionen an Siliciumzentren durchlaufen werden.

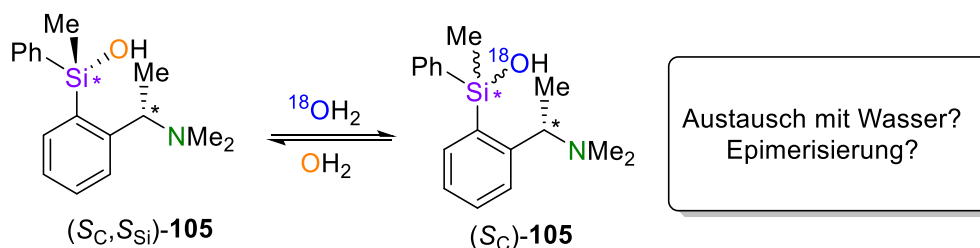
Ein erster Versuch indizierte, dass die Spaltung des Siloxans und Rückbildung des Silanols ebenfalls für die Si-*Meso*-Form begünstigt ist. **Die Deaktivierung der Aminofunktion** durch Zugabe von ätherischer HCl oder einem BH_3 -THF resultierte in einer **signifikanten Erhöhung der Epimerisierungsgeschwindigkeit** des Silanols.

4.2.2 MS-Untersuchungen

Die Versuche mithilfe der NMR-Spektroskopie haben bereits einen tiefen Einblick über den Epimerisierungs- und Kondensationsprozess des Silanols **105** geliefert. Es gibt jedoch weitere offene Fragen, insbesondere im Zusammenhang mit der Epimerisierung des Silanols. Aus den bisherigen Ergebnissen ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Epimerisierung des Silanols und dem Wasser in der Reaktionslösung. Daher liegt der Fokus im nächsten Teil der Arbeit auf eine Untersuchung möglicher Austauschprozesse zwischen Silanol **105** und Wasser. Da bei einem Austausch von Hydroxygruppen Edukt und Produkt identisch sind, wird eine geeignete Analytik bzw. Methodik benötigt, um den Austausch sichtbar zu machen. Die chirale Sonde, sollte daher im Folgenden durch eine zweite Sonde in Form einer Isotopenmarkierung erweitert werden. Die Verwendung von markiertem Wasser bietet so einen eindeutigen Nachweis, ob ein Austausch mit dem Silanol stattfindet. Der Zugang zu NMR aktivem ^{17}O -markiertem Wasser ist jedoch mit einem hohen finanziellen Aufwand verbunden und zusätzlich weist dieser Kern eine vergleichsweise schlechte NMR-Aktivität auf, weshalb weitere NMR-Versuche als ungeeignet eingestuft wurden.

Daher sollte für die folgenden Versuche auf die Massenspektrometrie (MS) zurückgegriffen werden. Experimentell sollten die möglichen Austauschprozesse von Silanol

105 mit ^{18}O -markiertem Wasser verfolgt werden. Die Anreicherung und der Anreicherungsgrad des schwereren Sauerstoffisotops im Silanol lässt so eindeutige Rückschlüsse auf diese Prozesse zu. Die Konfigurationsänderungen, die mit der chiralen Sonde erfasst werden, ermöglichen zeitgleich mechanistische Rückschlüsse auf die Prozesse.



Schema 4.39: Einsatz von ^{18}O -markiertem Wasser zur Verfolgung von möglichen Austausch- und Epimerisierungsprozessen von Silanol $(S_C)\text{-105}$ mit Wasser.

Anhand der bisherigen NMR-Untersuchungen ist ein Austausch von Silanol **105** mit Wasser und somit eine Anreicherung von ^{18}O in MeCN zu erwarten, der zur Epimerisierung des Silanols führt.

4.2.2.1 Methodenfindung und -optimierung

Vor dem Beginn der eigentlichen Messreihen musste zunächst eine geeignete MS-Methode entwickelt werden. Um die angestrebte Qualität der Messungen zu erhalten, wurde eine Kooperation mit dem CMS (*Center for Mass Spectroscopy*) an der TU Dortmund unter Leitung von DR. S. ZÜHLKE eingegangen. Hier wurde in Zusammenarbeit mit J. RÖSLER im Rahmen seiner Masterarbeit die benötigten Methoden entwickelt und die Versuchsreihen durchgeführt.^[134]

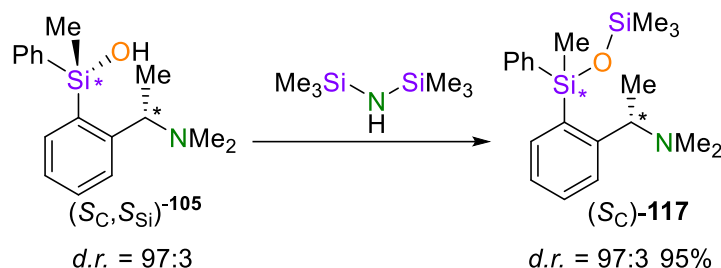
Für die Trennung und Erfassung der entscheidenden Komponenten wurde eine geeignete chromatographische Trennmethode, sowie MS-Methode benötigt. Folgende Anforderungen sollte diese Methode erfüllen:

- a) Trennung und Detektion von Silanol und Siloxan
- b) Trennung und Detektion der einzelnen Diastereomere von Silanol und Siloxan
- c) Detektion intensiver sauerstoffhaltiger Molekülfragmente zur Bestimmung des ^{18}O -Anteils
- d) Keine Veränderung der Probe unter den Messbedingungen

Die Entwicklung der gewünschten chromatographischen Trenn-Methode stellte sich als äußerst problematisch heraus. Im Folgenden beschränkt sich die Darstellung der Methodenentwicklung auf eine kurze Zusammenfassung und für einen ausführlichen Einblick in die Methodenentwicklung sei an dieser Stelle auf die Arbeit von J. RÖSLER hingewiesen.^[134]

Wie zuvor bereits festgestellt wurde, kondensiert das Silanol **105** mit klassischen Silicaphasen, weshalb eine klassische Messung mithilfe von GC/MS als nicht zielführend bewertet wurde. Zusätzlich weist das Siloxan eine vergleichsweise hohe Molmasse für eine gaschromatographische Trennung auf, weshalb der Fokus auf die Entwicklung einer flüssigchromatographischen Methode gelegt wurde. Hier stellte sich die Auftrennung von Silanol und Siloxanspezies aufgrund ihrer nahezu identischen chemischen Struktur als problematisch heraus. Durch eine längere Optimierung der Lösungsmittelgradienten und Flussraten konnte die Trennung von Silanol und Siloxan mithilfe der LC ermöglicht werden, jedoch ließen sich die jeweiligen Diastereomere nicht in dem gewünschten Grad aufzutrennen. Ein weiteres Problem bei dieser Methode stellte die Wahl des Lösungsmittelgradienten dar. Die verwendeten polaren Lösungsmittel MeCN, H₂O und MeOH führten zur Veränderungen der Probenzusammensetzung während des Messvorgangs. Aus diesen Gründen stellte sich die Methode als ungeeignet zur Beantwortung der initialen Fragestellungen heraus, und eine weitere Optimierung der Methode wurde verworfen.

Beim weiteren Vorgehen rückte die Entwicklung einer gaschromatographischen Methode wieder in den Vordergrund. Durch das initial erwähnte Kondensationsproblem mit dem Säulenmaterial ist eine geeignete Derivatisierung notwendig, die die Erfassung des Silanols ermöglicht. Diese Derivatisierung muss zum einen nahezu quantitativ verlaufen und zum anderen eine stereochemisch saubere Transformation darstellen. Insbesondere letzteres ist essentiell, um Konfigurationsänderungen des Silanols auf das Siliciumzentrum zurückführen zu können, und keine fehlerhaften Aussagen bei der Auswertung der Daten zu treffen. Nach Tests mit diversen Silylierungsreagenzien zur Darstellung eines Siloxanderivats wurde Hexamethyldisilazan als Derivatisierungsreagenz gewählt.



Schema 4.40: Silylierung von Silanol **105** mit Hexamethyldisilazan unter Erhalt der Stereoinformation.

Die Derivatisierungsmethode wurde optimiert, um hohe Ausbeuten zu realisieren, und es konnte im Rahmen der Arbeit eine saubere Transformation der Reaktion mithilfe der Auswertung der NMR-Daten nachgewiesen werden. Die absolute Konfiguration des Derivats **117** konnte jedoch nicht aufgeklärt werden, da keine Festkörperstruktur der Verbindung erhalten wurde.

Die Derivatisierung der Komponente erlaubt die Erfassung des Silanols mittels der gaschromatographischen Trennung. Nach einer Optimierung des Temperaturprogrammes konnte für die Diastereomere des Silanols eine Basislinientrennung realisiert werden.

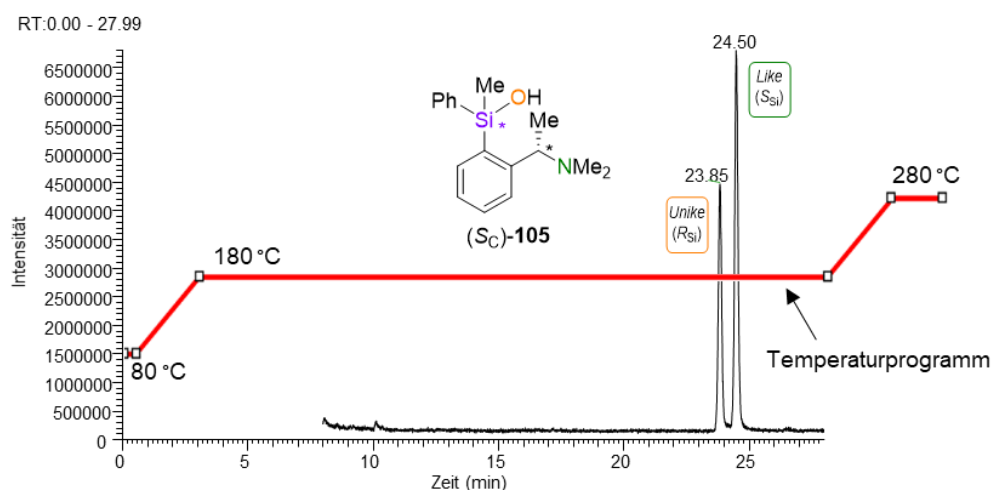
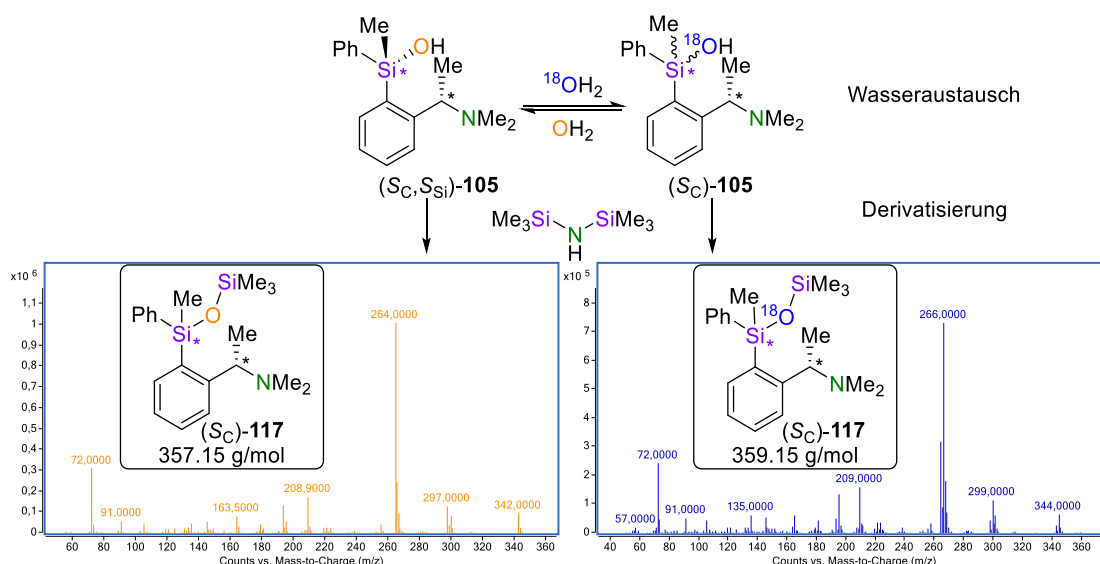


Abbildung 4.59: Temperaturgradient des Gaschromatographen und TIC-Chromatogramm (m/z 200–600) vom *Like*- und *Unlike*-Diastereomer von Silanol **105** bzw. dem entsprechenden gemessenen Siloxanderivat **117**; $C_{\text{Silanol}} = 1 \text{ ng}/\mu\text{L}$.^[134]

Die gleichzeitige Erfassung des Kondensationsprodukts von Silanol **105** gelang mit der entwickelten GC-Methode jedoch nicht. Da der Fokus der Untersuchungen auf der

Epimerisierung des Silanols lag, wurde auf eine weitere Optimierung der Trennmethode zur Erfassung des Kondensationsproduktes verzichtet.

Zur Überprüfung, ob ein Austausch der Sauerstoffatome der Silanolpezies in Lösung stattfindet, wurde das Silanol **105** in MeCN gelöst und ein Überschuss ^{18}O -markiertes Wasser zugegeben.



Schema 4.41: Wasseraustausch des Silanol **105** unter ^{18}O -Markierung und Derivatisierung mit Hexamethyldisilazan zum Siloxan **117**. Ausschnitte der erhaltenden Massenspektren von Siloxan **119** vor (gelb) und nach (blau) Anreicherung von ^{18}O .

Der Vergleich der erhaltenden Massenspektren zeigt eine starke Anreicherung des markierten Sauerstoffatoms im Molekül. Insbesondere das intensive Molekülfragment für 264 m/z zeigt die starke Anreicherung, da nach der ^{18}O -Anreicherung das Fragment mit einem m/z Wert von 266 das intensivste Signale ausmacht. Dasselbe Phänomen ist auch bei anderen ionisierten Fragmenten festzustellen. Dies bestätigt eine Austauschreaktion des ^{18}O -markierten Wassers mit dem Silanol **105**.

Vor der Durchführung weiterer ausführlicherer MS-Versuche zu diesem Austauschprozess wurde zunächst eine Kalibrierung durchgeführt um den Korrekturfaktor zu bestimmen, und um Unterschiede der Diastereomere im Detektorverhalten zu berücksichtigen. Zusätzlich wurden zuvor die Schwankungen der Intensitäten der detektierten Ionenströme der GC/EI-MS bestimmt. Die Bestimmungen sind für die relevanten Spezies als Boxplot dargestellt.

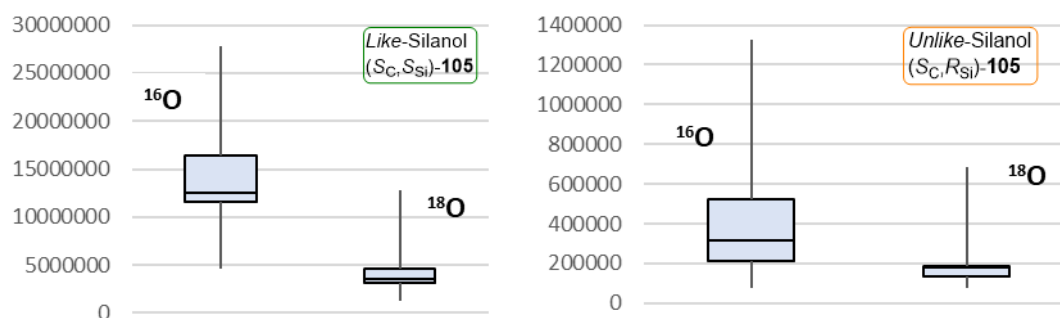


Abbildung 4.60: Boxplots zu Signal-Intensitätsschwankungen für die relevanten Spezies von Silanol **105** bei Messung mit der GC/EI-MS.^[134]

Die Standardabweichung der Intensitäten bewegt sich hier im Bereich von 9–16%, weshalb in den Versuchsreihen zur Bestimmung zuverlässigerer Daten sämtliche Proben dreifach bestimmt wurden.^[134]

Für die Versuche wurde eine Silanolkonzentration von $c_{\text{Silanol}} = 10 \text{ mg Silanol/mL}$ und Wasserkonzentration von $c_{\text{Wasser}} = 30 \mu\text{L } ^{18}\text{OH}_2/\text{mL}$ (97% $^{18}\text{OH}_2$) gewählt. Aus den vorherigen Versuchen zeigte sich bereits, dass eine hohe Wasserkonzentration die Siloxanbildung stark vermindert und die Epimerisierung in MeCN beschleunigt. Daher wurde ein großer Überschuss an Wasser eingesetzt und in vergleichsweise hohen Verdünnung gearbeitet, um Kondensationsreaktionen zum Siloxan **116** zu unterdrücken. Dies wurde für einige Proben mithilfe der LC-APCI-Messung überprüft um Fehler der Auswertung durch die Kondensationsprozesse zu vermeiden. Hierbei zeigte sich, dass der Siloxananteil 1% nicht überschritt (Bestimmung aus dem Flächenverhältnis von Silanol und Siloxan).

4.2.2.2 MS-Versuche zu Austauschprozessen von Silanol **105** in Acetonitril und THF

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Epimerisierung und der Austausch mit Wasser von Silanol **105** in MeCN untersucht. Die Versuche wurden bei 4 °C durchgeführt. Aus den Integralen der Peakflächen der Chromatogramme ließ sich der Anteil des *Like*- und *Unlike*-Silanols berechnen. Zusätzlich konnte der ^{18}O -Anteil der *Like*- und *Unlike*-Silanol Diastereomere aus dem intensivsten Ion-Signal der MS-Spektren bestimmt werden. Die finale Auswertung für den Versuch in MeCN (4 °C) ist im Folgenden dargestellt.

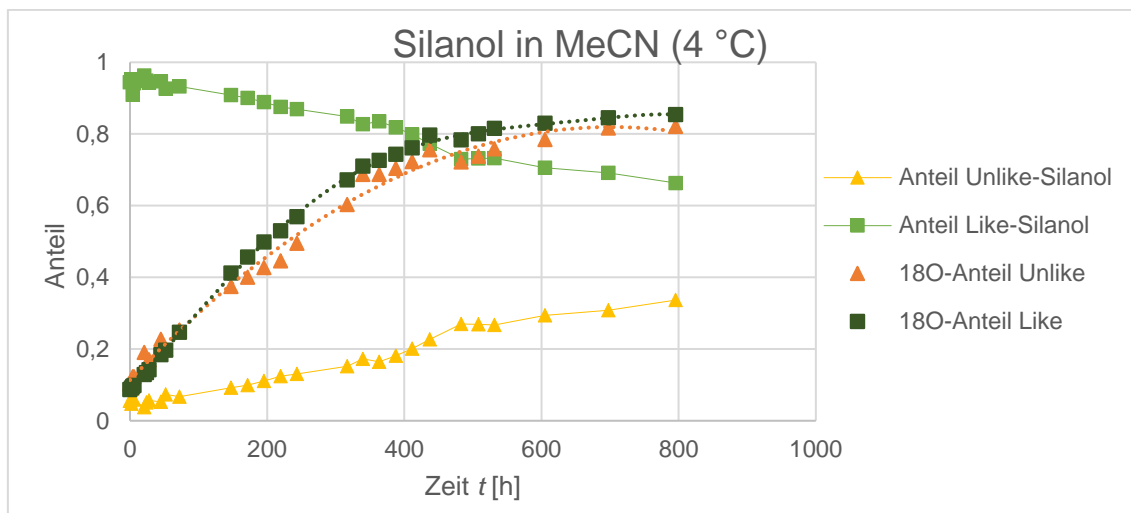


Abbildung 4.61: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in MeCN (4 °C). Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Die Epimerisierung des Silanols ist klar erkennbar und verläuft bei den tiefen Temperaturen erwartungsgemäß vergleichsweise langsam. Gleichzeitig kommt es zum kompletten Austausch der Hydroxygruppen durch den stetigen Anstieg des ^{18}O -Gehalts in beiden Diastereomeren. Auffällig ist hier, dass der Einbau des ^{18}O -Isotops wesentlich schneller verläuft als der Veränderung der Konfiguration am Silicium. So ist anteilig 50% des Sauerstoffs des *Like*-Silanols nach 200 h ausgetauscht, während es immer noch in einem großen Überschuss (*d.r.* = 90:10) vorliegt. Dies spricht dafür, dass die meisten Austauschreaktionen unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum verlaufen, und nur ein vergleichsweise geringer Teil der Austauschprozesse zum Verlust der Stereoinformation führt. Der Blick auf die Auswertung zeigt auch, dass der ^{18}O -Anteil im *Like*-Isomer leicht höher ist als im neu gebildeten *Unlike*-Diastereomer. Bei einem ^{18}O -Anteil von knapp über 80% wird ein Plateau erreicht und der Anteil bleibt konstant. Erklärbar ist dies durch den Anteil an ^{16}O - der durch Restfeuchtigkeit in den Lösungsmitteln, Silanolen und der Umgebung, in der Lösung vorhanden ist.

Für eine zweite Versuchsreihe wurde THF als Lösungsmittel gewählt. Die Wahl fiel auf dieses Lösungsmittel, da das Silanol **105** in NMR-Versuchen in diesem fast vollständig inert war, es gleichzeitig aber eine adäquate Löslichkeit von Wasser aufweist, die für den Versuch notwendig ist. Die Ergebnisse für den Versuch in THF sind in Abbildung 4.62 dargestellt.

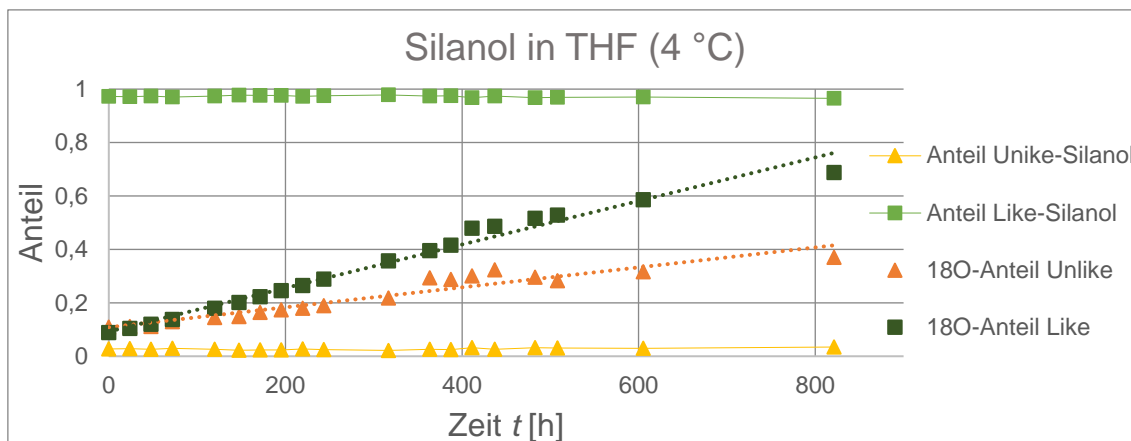
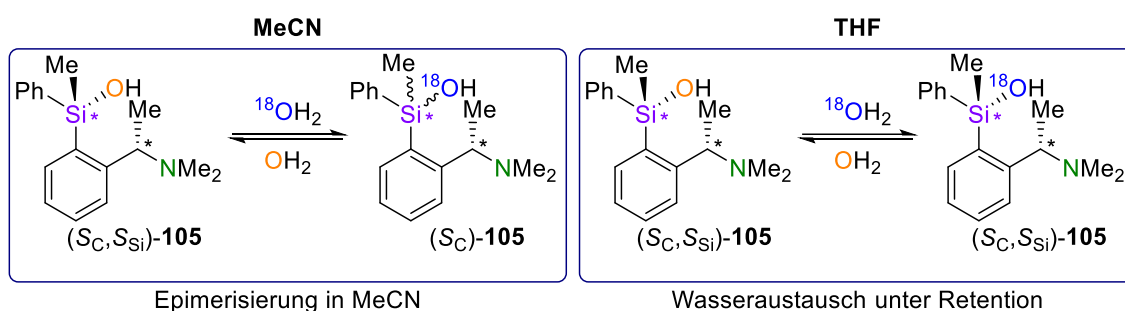


Abbildung 4.62: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in THF (4 °C). Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Die Auswertung des Versuches zeigt ein interessantes Ergebnis. Bei Betrachtung der Diastereomerenanteile des *Like*- und *Unlike*-Silanols zeigen sich keinerlei Veränderungen der Konfiguration über den Versuchszeitraum (>800 h) und das Ausgangsverhältnis (*d.r.* = 97:3) bleibt erhalten. Gleichzeitig steigt jedoch der ^{18}O -Anteil in den Silanol-Diastereomeren und es kommt zum stetigen Austausch mit Wasser. So ist am Ende des Versuchs ein Großteil der Sauerstoffatome ausgetauscht. Daraus ergibt sich, dass die Austauschreaktion des Silanols **105** mit Wasser unter vollständiger Retention der Konfiguration verläuft.



Schema 4.42: Austauschreaktion von Silanol **105** mit Wasser in MeCN und THF.

Durch die kombinierte Verwendung des Si-chiralen Silanols als stereochemische Sonde und Isotopenmarkierung konnte so ein tieferer mechanistischer Einblick in die ansonsten nicht sichtbaren Austauschprozesse des Silanols gewonnen werden. Die Ergebnisse sind unerwartet, da ähnliche Prozesse nicht unter sauberer Stereochemie verlaufen, weshalb die Untersuchungen weiter vertieft wurden.

Neben den Versuchsreihen bei 4 °C wurden die Experimente analog auch bei Raumtemperatur (Rt) durchgeführt. Für die Versuchsreihe in Acetonitril ergaben sich folgende Daten.

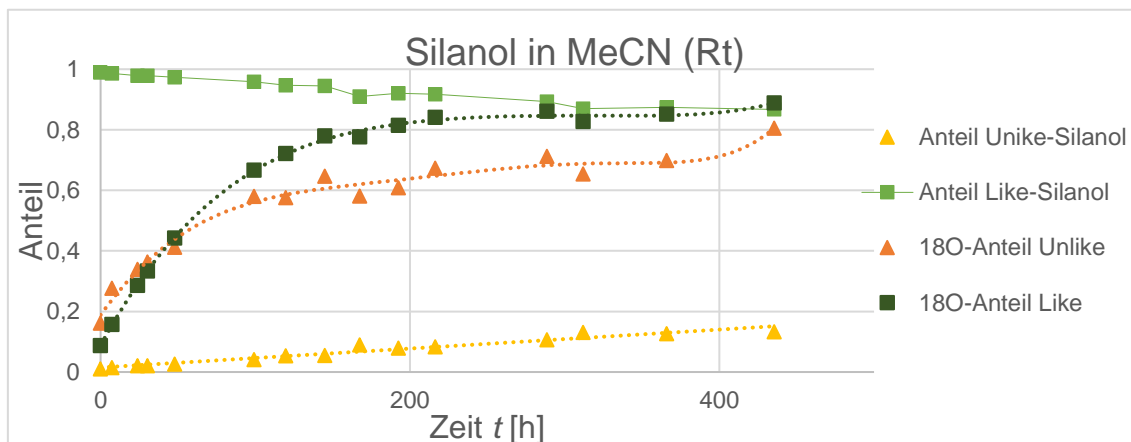


Abbildung 4.63: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in MeCN (Rt). Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Hier ergibt sich ein ähnliches Bild wie auch schon bei der Versuchsreihe in 4 °C, nur laufen die Prozesse durch die erhöhte Temperatur schneller ab. Der Einbau des markierten Sauerstoffs erfolgt daher wesentlich schneller und erreicht bereits nach der Hälfte der Zeit das Plateauniveau (80% nach 200 h). Die Epimerisierung verläuft hingegen ungewöhnlich langsam, entspricht jedoch auch dem bisherigen Trend. Analog zu den vorherigen Beobachtungen erfolgt die ^{18}O -Anreicherung des *Like*-Isomers schneller als beim *Unlike*-Isomer. Rein statistisch sollte die Anreicherung für beide Isomere in ähnlichem Ausmaß stattfinden, aber dieses Phänomen indiziert, dass die Austauschreaktion mit Wasser für das *Like*-Isomer kinetisch bevorzugt stattfindet.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für den Versuch in THF bei Raumtemperatur.

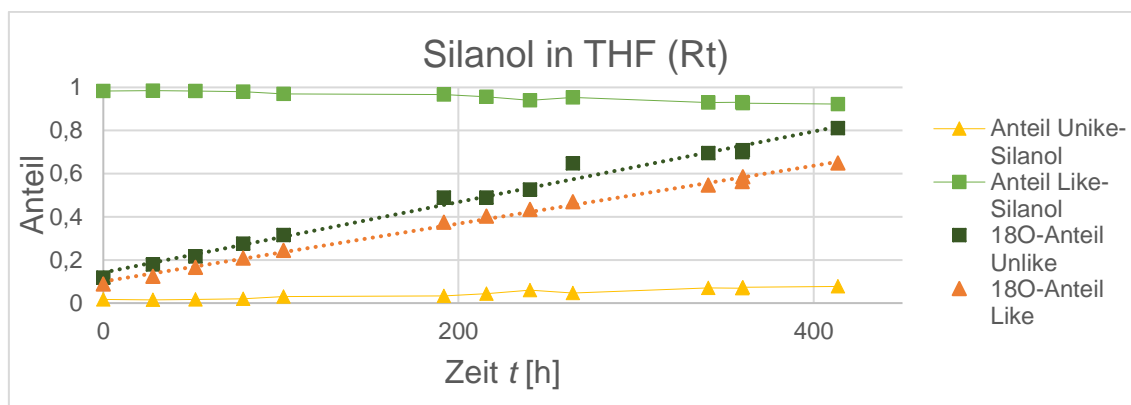


Abbildung 4.64: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in THF (Rt). Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Die Sauerstoff-Anreicherung verläuft hier etwa doppelt so schnell wie bei 4 °C. In diesem Fall ist auch eine langsame Epimerisierung des Silanols in der Lösung zu beobachten. Dabei wird über den Versuchszeitraum von über 400 h jedoch nur etwas weniger als 1% des *Like*-Isomers umgewandelt. Die Anreicherung ist zu diesem Punkt aber bereits vollständig abgeschlossen, wobei diese für das *Like*-Isomer des Silanols etwas schneller erfolgt.

Um den Einfluss der Konzentrationen des Silanols und des Wassers auf die Reaktionen zu bestimmen, wurden für die nächsten Messreihen die Konzentrationen variiert. Dafür wurde die Messung zunächst in Acetonitril (4 °C) wiederholt und die Konzentration des Silanols und des Wassers verdoppelt.

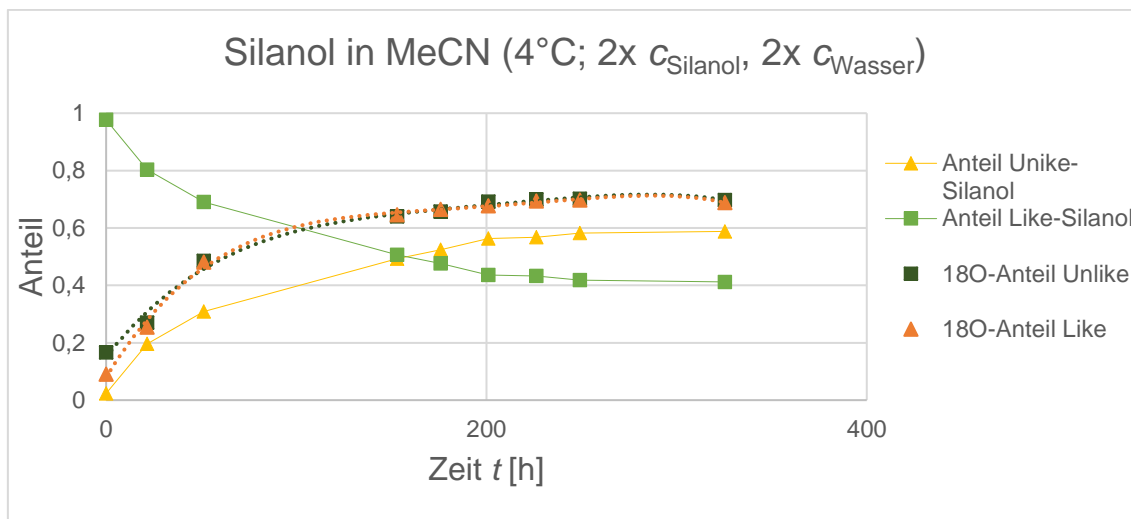


Abbildung 4.65: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in MeCN (4 °C) bei doppelter Silanol- und Wasserkonzentration. Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Im Gegensatz zum vorherigen Experiment von MeCN ist jetzt eine sehr schnelle Epimerisierung des Silanols in MeCN erkennbar. Unerwarteterweise liegt nach 154 h ein Diastereomerenverhältnis von 50:50 und danach liegt erstmalig das *Unlike*-Diastereomer in einem Überschuss vor (*d.r.* = 41:59 zugunsten von S_C, R_{Si} -**105**). Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte im Rahmen der Arbeit nicht gefunden werden und müsste in weiteren Versuchen geklärt werden. Neben der stark erhöhten Epimerisierungsgeschwindigkeit verläuft die Anreicherung des Isotops für beide Diastereomere in diesem Versuch erstmalig in analoger Geschwindigkeit.

Zur Identifizierung der für die erhöhte Epimerisierungsgeschwindigkeit verantwortlichen Reaktionsspezies sollte eine weitere Versuchsreihe durchgeführt werden, bei der nur anteilig die Konzentration einer Komponente erhöht wird. Aus den Daten der bisherigen Versuche sollte die Wasserkonzentration essentiell für die Reaktionsgeschwindigkeit der Austauschprozesse sein. Es wurde daher ein Versuch wiederholt, aber ausschließlich die Silanolkonzentration verdoppelt. Falls die oben genannte Annahme zutrifft, sollte dies zu keiner Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

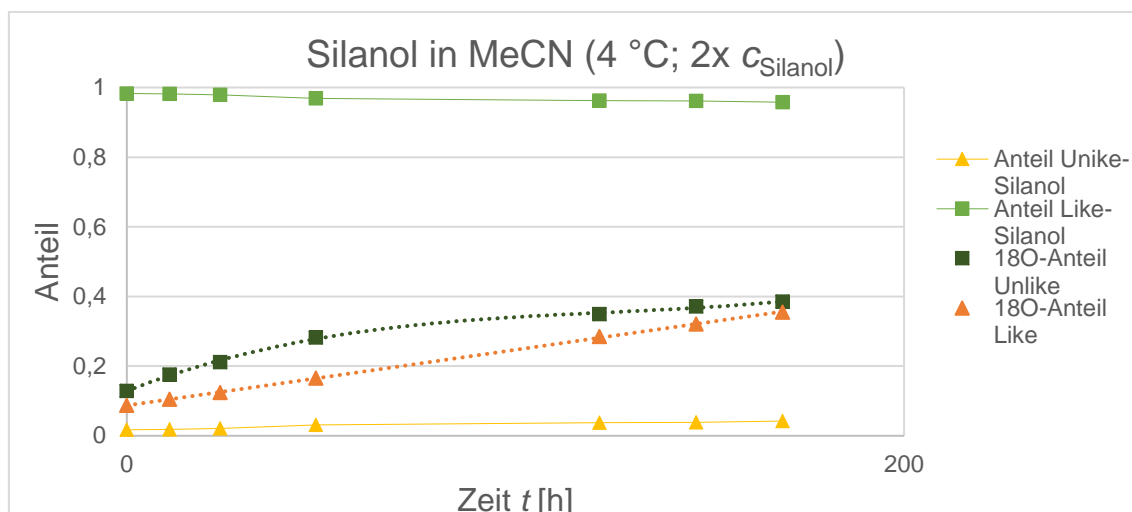


Abbildung 4.66: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in MeCN (4 °C) bei doppelter Silanolkonzentration. Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Das Ergebnis deckt sich mit der Versuchsreihe mit unveränderten Konzentrationen der Komponenten. Somit hat die Erhöhung der Silanolkonzentration keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit für die Austauschreaktion mit Wasser oder die Epimerisierungsrate und so bestätigt sich die Annahme der Korrelation der Epimerisierungsrate mit der Wasserkonzentration.

Die in Versuchen identifizierte Austauschreaktion der Hydroxygruppen von Silanol **105** und Wasser unter Retention der Konfiguration entsprach nicht den Erwartungen. So schien ein statistischer Austausch ohne sauberen Stereoverlauf aus den bisherigen Kenntnissen wahrscheinlicher. Mit den Ergebnissen der Versuche wurde daher im Folgenden ein erster möglicher mechanistischer Ansatz ausgearbeitet, der den Stereoverlauf unter Retention beschreibt. Aus den Ergebnissen in Kapitel 4.1.2 konnte die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Amin und Hydroxygruppe für sämtliche Aminoorganylsilanole beobachtet werden. Dies indiziert eine ähnliche Aggregatbildung in Lösung, die essentiell für Substitutionsreaktionen sind, insbesondere wenn das Nucleophil ebenfalls in diese nicht kovalenten Wechselwirkungen mit integriert werden kann. Davon ausgehend wurde folgender mechanistischer Zyklus erstellt.

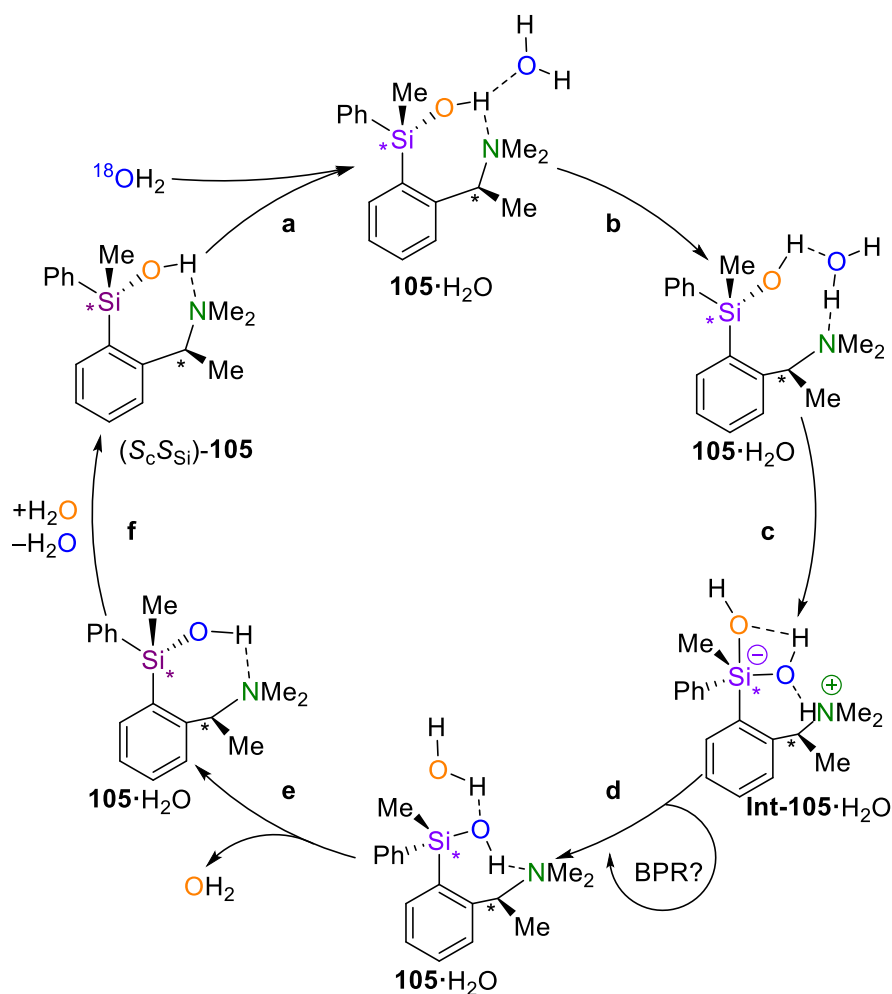


Abbildung 4.67: Möglicher Mechanismus für die Austauschreaktion von Aminoorganosilanol **105** mit Wasser unter Retention der Konfiguration.

Während aus den Untersuchungen in Kapitel 4.1.2 die Bildung von intermolekular verknüpften Ketten von Aminoorganosilanol **105** beobachtet werden konnten, sollte in verdünnter Lösung die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken vorherrschend sein. Im ersten Reaktionsschritt (**a**) wird das Wassernucleophil mithilfe einer Wasserstoffbrücke gebunden. Im zweiten Schritt erfolgt die Aufweitung des Ringsystems (**b**) und das Nucleophil wird vollständig in die Wasserstoffbrücke zwischen Silanol und Amin integriert. Hierdurch wird das Wassernucleophil für einen definierten nucleophilen Angriff in Position gebracht und greift das Siliciumzentrum in einem S_{NI} -Mechanismus an (**c**) und es kommt zur Bildung des pentavalenten Intermediats **Int-105**· H_2O . Durch die Wasserstoffbrücke kann das Proton des Nucleophils das Amin protonieren, wodurch die positive Ladung vom Sauerstoff zugunsten der Bildung eines Ammoniumions stabilisiert wird. Anschließend begünstigt eine Wasserstoffbrücke zwischen einem Protons des Nucleophils und dem Sauerstoffatom des Nucleofugs einen Protonenshift, der zur

Bildung des Wassernucleofugs führt (**d**). Gleichzeitig löst sich das Nucleofug vom Silicium und es kommt zur Produktbildung unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum. Übersichtshalber wurde für den Schritt **c** und **d** auf die Darstellung der beiden Übergangszustände zur Bildung und Rückbildung des pentavalenten Intermediats verzichtet. Berry-Pseudo-Rotationen könnten die Ablösung des Nucleofugs vereinfachen. Diese können jedoch nur definiert ablaufen, da die Substituenten durch die Wasserstoffbrücken in Ringsystemen in ihrer Rotation limitiert sind und die Konfiguration am Siliciumzentrum nicht beeinflusst wird. Im Schritt **e** wird das Wassernucleofug durch Spaltung der Wasserstoffbrücke abgetrennt, wodurch der Austausch abgeschlossen wird. Der Prozess kann sich beliebig oft wiederholen, wodurch ein stetiger Austausch der Hydroxygruppen in Lösung stattfindet (**f**).

Für den Stereoverlauf im Zyklus ist der Aminosubstituent essentiell. Analog wie beim CIP-Effekt der *ortho*-Lithiierung dirigiert dieser das Nucleophil in eine bestimmte räumliche Position für die Reaktion. Gleichzeitig ergibt sich hieraus ein plausibler Erklärungsansatz für Epimerisierungsreaktionen des Silanols **105** in Acetonitril. Das Stickstoffatom in seiner Molekülstruktur ermöglicht diesem ebenfalls die Ausbildung diverser wasserstoffverbrückter Aggregate mit Wasser.^[142] Hierdurch kann sich eine Konkurrenzsituation zwischen Aminosubstituent und Lösungsmittel ergeben, die in der Ausbildung unterschiedlicher Aggregate resultiert. Hierdurch könnte es zum Teil zur „Störung“ des oben aufgestellten Mechanismus kommen, die in langsamen Epimerisierung von Silanol **105** resultiert.

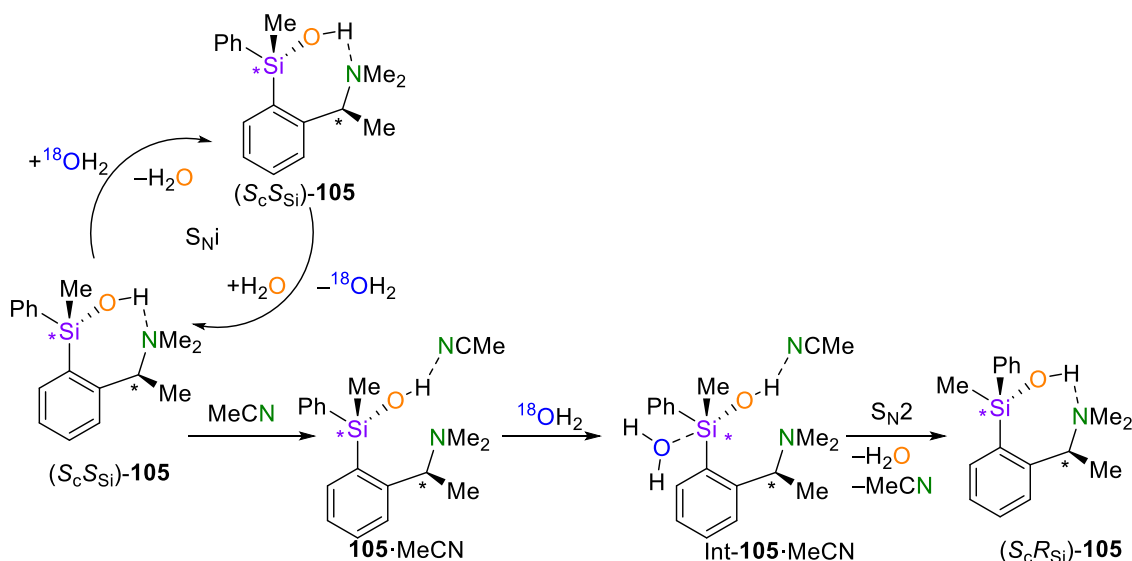


Abbildung 4.68: Wasseraustausch unter Retention und „gestörter Mechanismus“ des Wasseraustausches von Silanol **105** durch alternative Wasserstoffbrückenbildung durch Acetonitril.

Eine solche Störung durch Lösungsmittelmoleküle könnte in Wasserstoffbrückenaggregaten resultieren, in denen entweder kein definierter Stereoverlauf begünstigt ist oder unter sauberer Inversion der Konfiguration verläuft. In beiden Fällen würde dieser Konkurrenzmechanismus zusammen mit dem ungestörten Wasseraustausch unter Retention in der Epimerisierung des Silanols resultieren. Abhängig vom Verhältnis der beiden ablaufenden Prozesse ist eine langsamere oder schnellere Epimerisierung die Folge.

4.2.2.3 Erweiterte MS-Versuche zu Austauschprozessen von Silanol **105** mit diversen Zusätzen

In ersten NMR-Untersuchungen wurde der Aminosubstituent durch die Zugabe von Salzsäure und Boran bereits „deaktiviert“, was in beiden Fällen in der Erhöhung der Epimerisierungsgeschwindigkeit resultierte. Dies deckt sich ebenfalls mit dem vermuteten Einfluss des Aminoliganden auf den Stereoverlauf des Wasseraustausches. Um dies konkreter zu untersuchen wurden weitere MS-Versuche durchgeführt.

Hierzu wurde das Silanol **105** mit äquivalenten Mengen $BH_3 \cdot THF$ als Additiv versetzt um, analog wie in dem NMR-Experiment, die Bildung des Boranaddukt $\mathbf{105} \cdot BH_3$ zu forcieren.

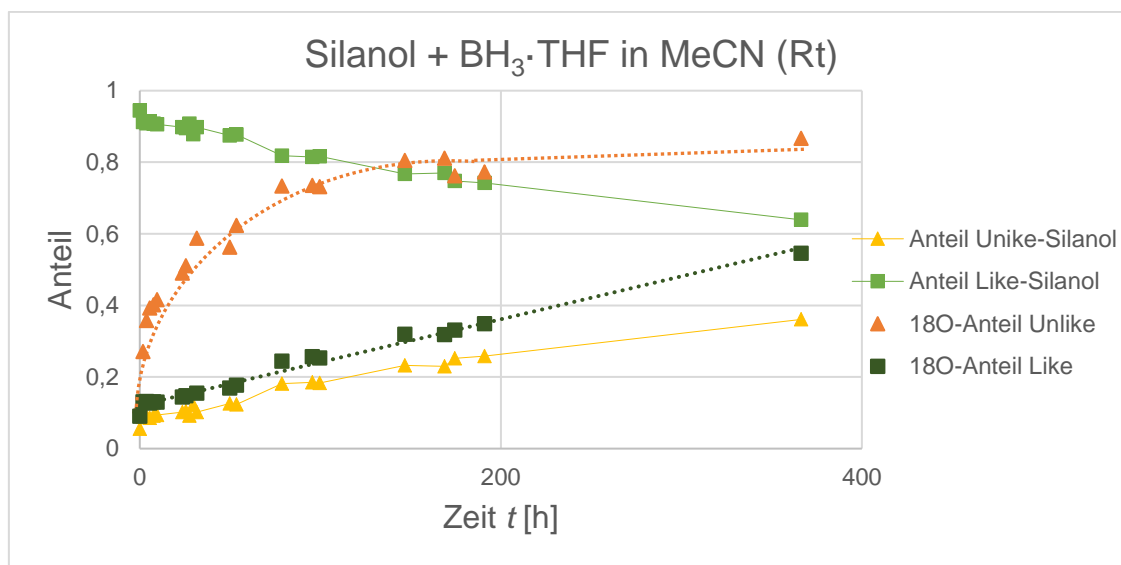


Abbildung 4.69: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** + $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in MeCN (Rt). Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren.

Die Austauschprozesse verlaufen für das BH_3 -Addukt anders als bei allen bisherigen MS-Versuchsreihen. Die aus den NMR-Versuchen erwartete schnellere Epimerisierung des Silanol **105** kann auch bei dem MS-Versuch bestätigt werden. Die Bildung von Nebenprodukten konnte in den Chromatogrammen und Massenspektren zwar nicht nachgewiesen werden, jedoch kann unter den Versuchsbedingungen auch keine eindeutige Bildung des BH_3 -Adduktes **105**· BH_3 bewiesen werden. So könnten andere Einflüsse, die auf mögliche Nebenprodukte oder das THF des Reagenzes zurückzuführen sind, für die Versuchsreihe nicht ausgeschlossen werden. Bei dem Versuch ist die Anreicherung mit ^{18}O erstmalig für das *Unlike*-Isomer signifikant schneller als für das *Like*-Isomer und verläuft nicht linear, sondern exponentiell. Da nach kurzer Zeit nahezu ausschließlich markierte *Unlike*-Silanolmoleküle in der Lösung vorliegen, ergibt sich die Vermutung, dass die Austauschreaktionen primär unter Inversion der Konfiguration verlaufen. Somit scheint sich der stereochemische Verlauf für diese Reaktion durch die Zugabe von $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ zum Teil umzukehren. Es wurde zusätzlich eine Messreihe mit dem Boran-Additiv in THF durchgeführt.

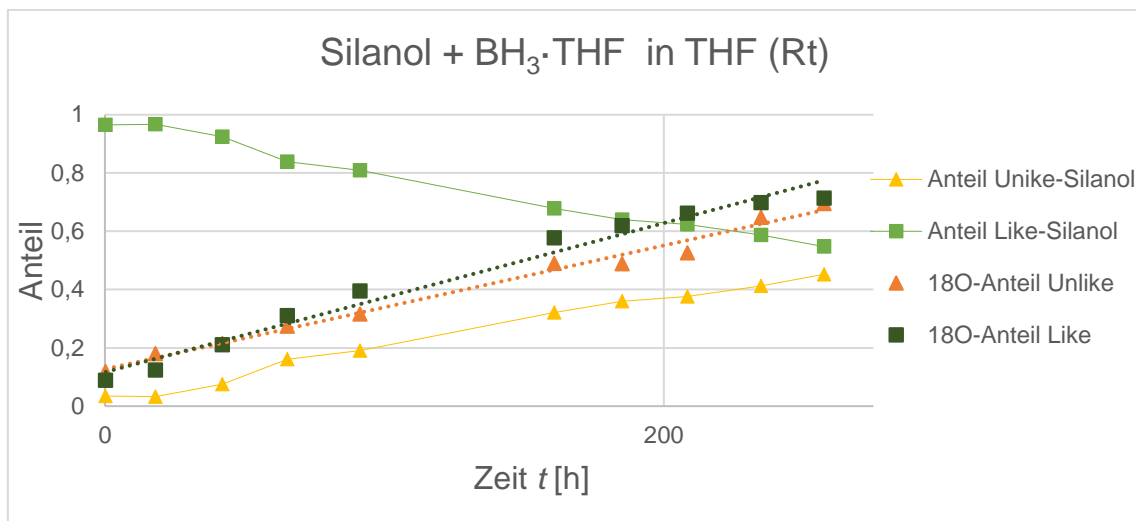


Abbildung 4.70: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** + $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in THF (Rt). Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren. Die Messpunkte für diese Reihe wurden nur einfach bestimmt.

Hier verläuft die Umwandlung der Diastereomere noch schneller als beim vorherigen Versuch und ist zum Ende des Versuchszeitraums nahezu abgeschlossen. Dies steht im Gegensatz zu dem Versuch von Silanol **105** in THF der eine nahezu vollständige Retention unter Konfigurationserhalt für das Silanol aufzeigte. Die Markierung mit dem Sauerstoffatom erfolgt linear und nahezu analog für beide Epimere. Dies entspricht nicht den Beobachtungen für den Versuch in MeCN und lässt auf einen größeren Anteil an Austauschreaktionen unter Retention schließen. Hier sind weitere Versuche notwendig, um einen eindeutigen Trend festzustellen. Insgesamt bekräftigt das Ergebnis jedoch die Theorie, dass der Aminosubstituent des Silanols für den sauberen Stereoverlauf der Austauschprozesse verantwortlich ist, da die mögliche Deaktivierung durch das Boran die Epimerisierung signifikant beschleunigt hat.

Neben der direkten Deaktivierung durch eine Säure-Base-Reaktion mit der Aminofunktion wurden alternativ auch erste Versuche durchgeführt in denen eine stärkere Aminbase in den Versuchen zugesetzt wurde, um so eine Konkurrenzsituation bei der Wasserstoffbrückenbildung analog wie bei der Zugabe von Acetonitril zu bieten. Hier fiel die Wahl auf Diazabicycloundecen (DBU).

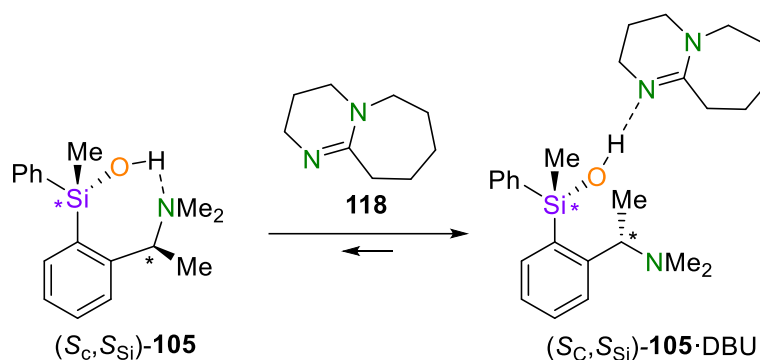


Abbildung 4.71: Konkurrenzreaktion bei der Bildung von Wasserstoffbrücken von DBU (**118**) mit dem Aminosubstituenten von Silanol **105**.

DBU ist eine vergleichsweise starke Aminbase, wodurch das Gleichgewicht der Konkurrenzreaktion im Gegensatz zum Acetonitrilmolekül hier auf der rechten Seite des Gleichgewichts liegen sollte. Das Silanol wurde mit stöchiometrischen Mengen DBU vermischt und in THF bei Rt mit isotopenmarkiertem Wasser versetzt.

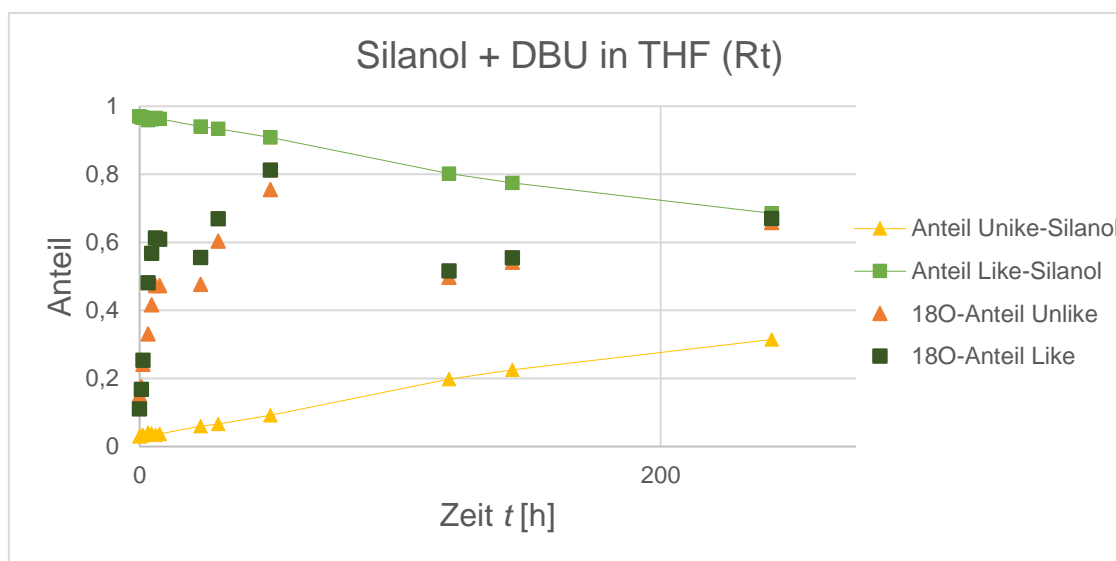


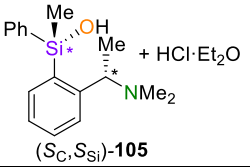
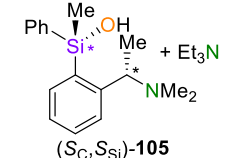
Abbildung 4.72: MS-Versuch zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in THF (Rt) unter Zugabe von äquivalenten Mengen DBU. Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren. Die Messpunkte für diese Reihe wurden nur einfach bestimmt.

Für den Versuch mit DBU zeigt sich ebenfalls eine schnellere Epimerisierung durch das Additiv, diese verläuft jedoch langsamer als bei dem entsprechenden Versuch unter Zugabe des Boran-THF-Komplexes. Bei der Anreicherung des Sauerstoffisotops in den Diastereomeren kann hier eine Unstimmigkeit festgestellt werden. So scheint der Einbau quasi instantan für beide Epimere zu erfolgen, jedoch kommt es zwischendurch zu einem

Abfall des ^{18}O -Anteils. Dies spricht dafür, dass die Proben möglicherweise in Kontakt mit nicht markiertem Wasser gekommen sind und dadurch der Markierungsprozess teilweise umgekehrt wird. Die Messpunkte wurden für diese Versuchsreihe nur einfach und nicht dreifach bestimmt, weshalb ein größerer Fehler bei der Bestimmung des ^{18}O -Anteils vorliegt.

Zuletzt wurden auch HCl und Et_3N als Zusätze in analogen Versuchen untersucht, jedoch wurde auf die Ausführung zeitaufwändiger Messreihen verzichtet und nur einzelne Datenpunkte aufgezeichnet.

Tabelle 4.16: Auswertung der MS-Versuche zum Wasseraustausch und Epimerisierung von Silanol **105** in MeCN (Rt) unter Zugabe von äquivalenten Mengen HCl·Et₂O und bei Zugabe von Et₃N. Angabe der Diastereomerenanteile, sowie der jeweilige Anteil des isotopenmarkierten Sauerstoffs (^{18}O) in den beiden Diastereomeren. Die Messpunkte wurden nur einfach und nicht dreifach bestimmt.

Versuch	Zeit t [h]	Epimeranteil		^{18}O -Anteil [%]	
		<i>Like</i>	<i>Unlike</i>	<i>Like</i>	<i>Unlike</i>
 (<i>S_C</i> , <i>S_{Si}</i>)- 105 + HCl·Et ₂ O	24	51	49	80	80
	1.2	98	2	78	79
 (<i>S_C</i> , <i>S_{Si}</i>)- 105 + Et ₃ N	170	36	64	89	89

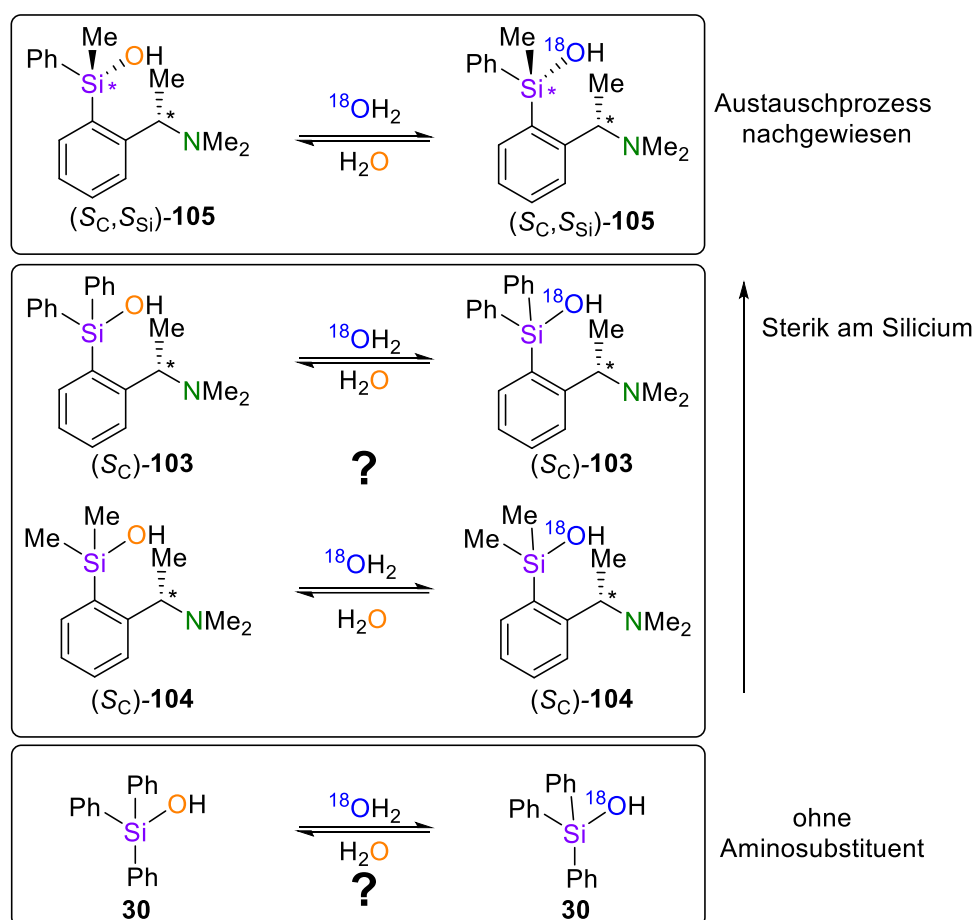
Für den Versuch mit HCl wurde nur ein Messpunkt ausgezeichnet, da bereits nach der ersten Messung eine vollständige Epimerisierung sowie Anreicherung des Sauerstoffisotops vorlag. Damit bestätigt sich hier auch das Ergebnis des NMR-Versuches, bei dem ebenfalls in sehr kurzer Zeit die vollständige Epimerisierung des Silanols beobachtet wurde. Somit scheint der Effekt der Säure die Austauschreaktion drastisch zu erhöhen.

Beim Versuch mit Triethylamin als Zusatz zeigten sich analoge Ergebnisse wie bei der DBU-Messreihe. Der Austausch mit Wasser verläuft hier ebenfalls in einer sehr kurzen Zeit und ist zu Beginn der Messung bereits nahezu vollständig. Dabei ist das initiale Diastereomerenverhältnis des Versuches noch intakt. Nach der zweiten Messung ist die Epimerisierung weiter fortgeschritten und verläuft schneller als ohne die Zugabe eines Zusatzes.

Insgesamt zeigte sich ein starker Einfluss der Zusätze auf die Geschwindigkeit und den Stereoverlauf der Austauschreaktionen. Der große Einfluss auf den Stereoverlauf bestätigt die zentrale Bedeutung des Aminosubstituenten für den Stereoverlauf unter Retention der Konfiguration.

4.2.2.4 MS-Versuche zu Austauschprozessen von anderen Silanolen mit Wasser

Nach den ausführlichen Untersuchungen zu den Austauschreaktionen und Epimerisierungsverhalten von Aminoorganylsilanol **105** wurden die letzten MS-Untersuchungen auf nicht Si-chirale Silanole erweitert. Hier liegen keine chiralen Sonden vor, dementsprechend können keine Epimerisierungsprozesse untersucht werden. Der Fokus lag in den Versuchen in dem Vergleich von sterisch unterschiedlichen Silanolen und es sollte damit der Einfluss auf die Geschwindigkeit der Austauschprozesse und der Anreicherung an ^{18}O untersucht werden.

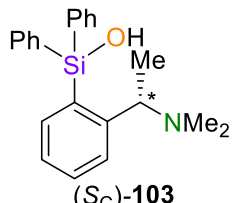
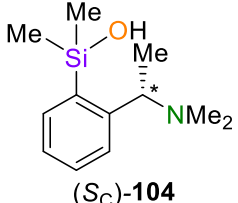
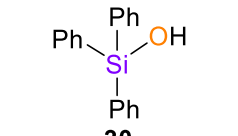


Schema 4.43: Untersuchung von Austauschprozessen diverser Silanole mit Isotopenmarkiertem Wasser.

Hierfür wurde in analogen Versuchsdurchführungen die Anreicherung von ^{18}O in den unterschiedlichen Silanole untersucht. Die Messdaten wurden nur einfach bestimmt und die Erfassung auf eins bis zwei Datenpunkte beschränkt. Für das Triphenylsilanol erfolgte die Derivatisierung nur zu geringem Anteil, dafür konnte das Silanol **30** jedoch direkt mittels GC/MS erfasst werden, wodurch hier der ^{18}O -Anteil aus dem Silanol-Signal ermittelt wurde.

Die Ergebnisse sind zusammengefasst in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 4.17: Zusammenfassung der MS Versuche zum Nachweis von Austauschreaktionen diverser Silanole mit ^{18}O -markiertem Wasser in MeCN und THF (Rt). Für **30** wurden die Daten ohne vorherige Derivatisierung erhoben und das Silanol direkt detektiert.

Silanol	Lösungsmittel	Zeit t [h]	^{18}O -Anteil [%]
 (S _C)- 103	MeCN	8	31
		48	52
 (S _C)- 104	MeCN	0.17	66
	THF	24	10
		48	12
 30	MeCN	22	25
		358	41

Die Daten zeigen, dass es bei sämtlichen Silanolen zu einem Austausch mit dem Wasser der Lösung kam. Der Einfluss der Sterik ist hier signifikant für die Austauschgeschwindigkeit. So erfolgt der Austausch für Dimethylsilanol **104** am schnellsten, während der für das Diphenylsilanol sehr langsam abläuft. Das zuvor untersuchte Phenylmethylsilanol bewegt sich zwischen diesen beiden Fällen. Somit ergibt sich folgender Trend für die Reaktionsgeschwindigkeit des Austauschprozesses von Silanol mit Wasser:

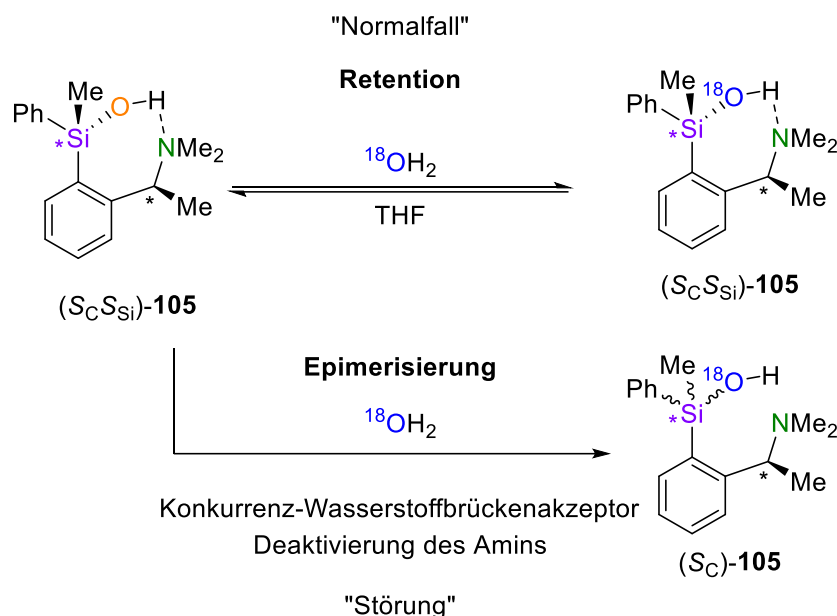


(Für R = chirales Aminoorganylrückgrat).

Für das Triphenylsilanol ohne Aminosubstituent verläuft die Anreicherung mit ^{18}O sehr langsam, findet jedoch auch ohne Aminofunktion im Molekül statt.

4.2.2.5 Zusammenfassung der MS Versuche

Bei den Versuchen zur Untersuchung der Epimerisierung von Silanol **105** konnte durch die Verwendung von ^{18}O -markiertem Wasser Austauschreaktionen der Hydroxygruppen mit Wasser bestätigt werden. Durch die **kombinierte Verwendung der stereochemischen – sowie der Isotopensonde** konnten aus dem Grad der ^{18}O -Anreicherung des Isotops und Veränderungen der Konfiguration am Siliciumzentrum des Silanols neue mechanistische Einsichten gewonnen werden. So verläuft der **Austausch der Hydroxygruppen** in **THF** unter **Retention** der Konfiguration, während **in MeCN die Epimerisierung** des Silanols während der Austauschreaktion erfolgt. Es konnte ein Mechanismus für den Austausch unter Retention aufgestellt werden, bei dem der Aminosubstituent die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bewirkt und eine dirigierende Funktion aufweist, die den Stereoverlauf der Reaktion steuert. **Konkurrenzakzeptoren für Wasserstoffbrücken** wie Acetonitril, DBU oder Et_3N sowie Deaktivierung des Aminosubstituenten stören oder unterdrücken diesen Mechanismus und resultieren so in der **Epimerisierung** des Silanols.



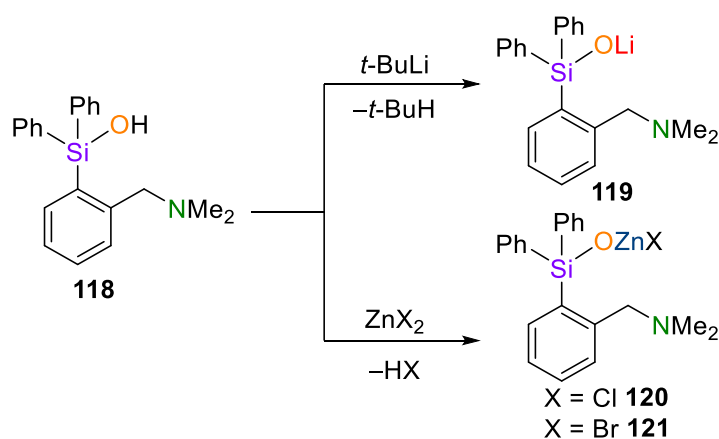
Mit der Zugabe des **Boran-Additiv** konnte **in MeCN** der Prozess mechanistisch umgekehrt werden und erste Versuche indizieren eine **Austauschreaktion mit Wasser** die **primär unter Inversion der Konfiguration** am Siliciumzentrum verläuft.

4.3 Synthese und Festkörperuntersuchungen von Siloxiden

Dieses Projekt beschäftigte sich mit der Darstellung von Siloxiden aus den zuvor isolierten Silanolen und der Charakterisierung der ausgebildeten Struktur motive, deren großes Applikationspotential im Kapitel 2.2.4 erläutert wurde. Da es sich hier um ein Nebenprojekt der Arbeit handelt sollten die Synthesen auf die Darstellung von Zink- sowie Alkali- und Erdalkalisiloxide beschränkt werden.

4.3.1 Synthese von Alkalimetall- und Erdalkalimetallsiloxiden

Basierend auf dem Aminoorganylsilanol **118** sind bereits erste achirale Siloxide aus eigenen Vorarbeiten bekannt.^[76]



Schema 4.44: Synthese von Zink- und Lithiumsiloxiden aus Silanol **118**.^[76]

Bei der Analyse der Festkörperstrukturen zeigte das Lithiumsiloxid **119** eine Besonderheit in seiner Aggregation, weshalb die asymmetrische Einheit dieser Festkörperstruktur im Folgenden dargestellt ist.

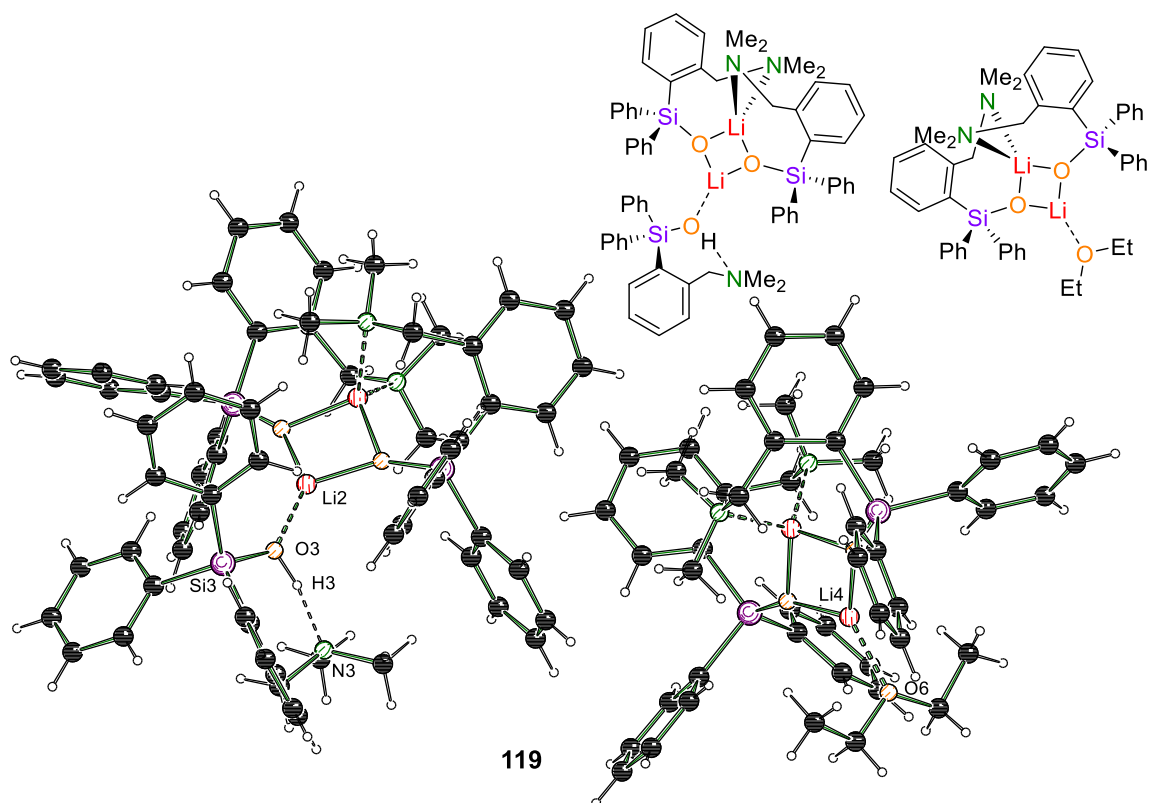


Abbildung 4.73: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Lithiumsiloxid **119** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Li2–O3 1.869(2), Li4–O6 1.962(2), O3–N3 2.588(1), O3–H3 0.97(2), H3–N3 1.63(2), O3–H3–N3 169(2).^[76]

Das Siloxid lagert sich zu dimeren Einheiten zusammen, wobei es zur Ausbildung eines heterogenen Aggregationsmuster kommt. Die vorliegenden Aggregate sind nahezu identisch und unterscheiden sich durch den zusätzlichen Liganden, der das zweite Lithiumkation koordiniert. Hier liegt zum einen eine klassischen Koordination durch ein Diethylethermolekül vor, während beim zweiten Aggregat ein Silanol als Donor die freie Koordinationsstelle des Lithiumkations ausfüllt. Der Li–O-Abstand vom Silanol [Li(2)–O(3) 1.869(2) Å] ist kürzer als der Li–O-Abstand zum Ethermolekül [Li(4)–O(6) 1.962(2) Å], was auf eine stärkere Wechselwirkung durch das Silanol hinweist. Dies widerspricht dem im Theorieteil dargelegten Trend der Donoreigenschaften der Si–O-Bindung. Als Erklärung für dieses Phänomen kann hier der teilweise deprotonierte Charakter des Sauerstoffatoms der Hydroxygruppe herangezogen werden, da das Proton durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke näher am Amin lokalisiert ist und so eine negative Ladung am Sauerstoffatom des Silanols forciert wird.^[76]

Im Rahmen der Arbeit konnte für das Lithiumsiloxid **119** die Festkörperstruktur mit einem homogenen Koordinationsmuster erhalten werden. Zur Unterscheidung wird dieses

Siloxid als **119**·Et₂O bezeichnet und kristallisierte aus Diethylether bei –30 °C in der Raumgruppe *P*2₁/*n*.

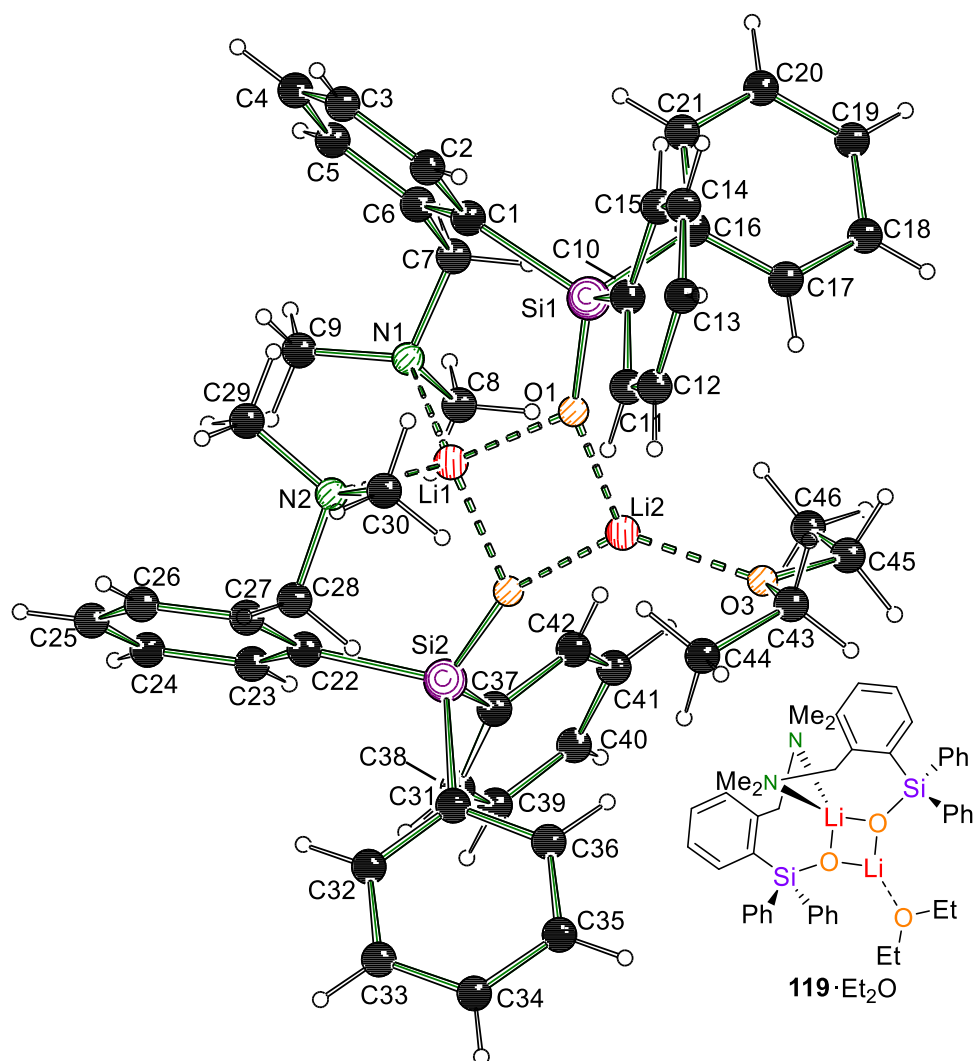
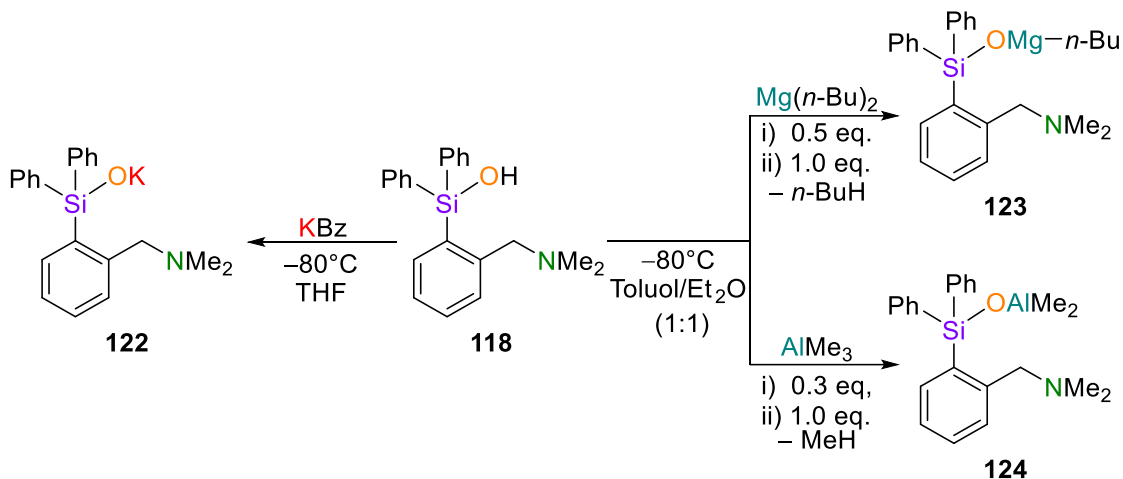


Abbildung 4.74: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Lithiumsiloxid **119**·Et₂O im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Li1–O1 1.9181(13), Li1–N1 2.1369(13), Si1–O1 1.5855(4), Si1–C1 1.9037(6), O1–Li2 1.8181(12), Li2–O3 1.9644(12), Li1–Li2 2.4471(16), Li1–O1–Li2 81.79(5), Li1–O2–Li2 82.05(5), N1–Li1–N2 113.73(6).

Hier liegt ausschließlich das Diethylether-kordinierte Aggregat vor. Für die Darstellung der Kristalle wurden in diesem Fall exakte Stöchiometrien der Reagenzien verwendet, wodurch keine freien Silanolmoleküle vorliegen und mit den Ethermolekülen um die Koordinationsstellen an den Lithiumkationen konkurrieren. Die Bindungslängen und –winkel stimmen mit dem Aggregat aus der vorherigen Struktur überein.

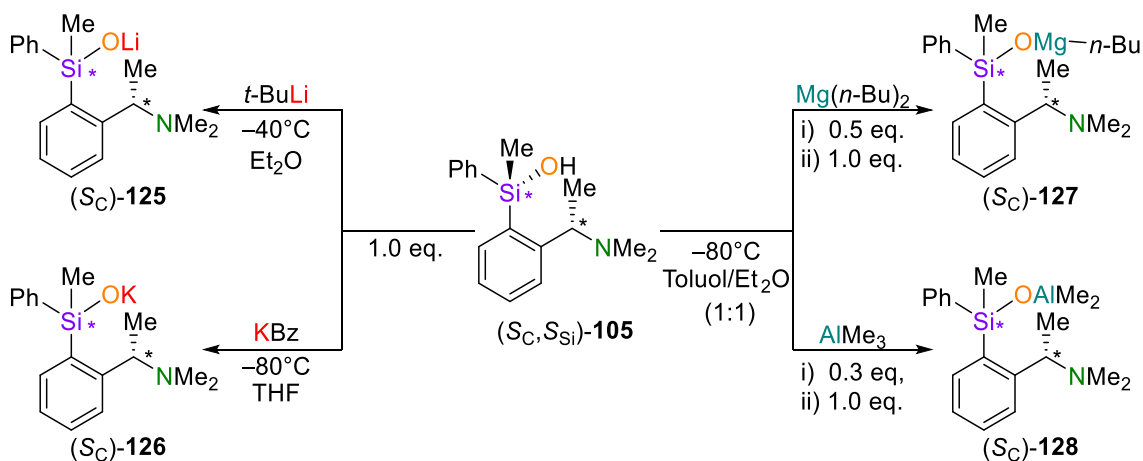
Neben dem Lithiumsiloxid sollten auch weitere Alkalimetall- und Erdalkalimetallsiloxide aus dem achiralen Silanol aufgebaut werden, indem diese mit entsprechenden Metallorganylanen deprotoniert werden.



Schema 4.45: Syntheseveruche von Kalium-, Magnesium- und Aluminiumsiloxid mit Metallorganylanen.

Die Synthesen führten zur Bildung von Feststoffen, die auf eine Bildung der Siloxidspezies schließen lassen. Es konnten jedoch keine Kristalle isoliert werden, wodurch die Strukturen im Festkörper nicht bestätigt werden konnten. Zusätzlich ließen sich die gebildeten Feststoffe nicht in herkömmlichen Lösungsmitteln lösen, wodurch eine Analytik mittels NMR- und MS-Techniken nicht weiterverfolgt wurde. Dadurch konnte die Bildung dieser Siloxidspezies im Rahmen der Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Anlehnd an den Versuchen mit dem achiralen Silanol sollte auch das Si-stereogene Silanol **105** zu den entsprechenden chiralen Siloxiden umgesetzt werden.



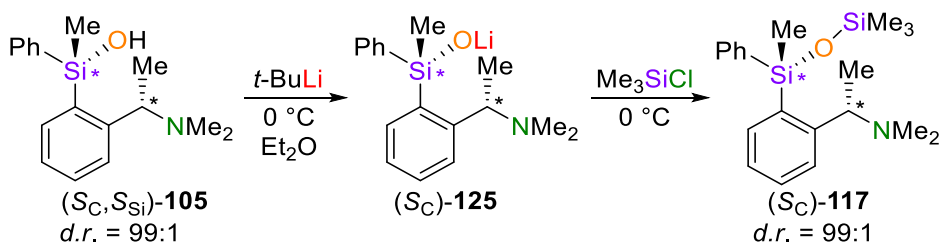
Schema 4.46: Synthese von Alkali- und Erdalkalimetallsiloxide aus dem Si-chiralen Silanol **105**.

Hier führten die Syntheseversuche jedoch zu einem analogen Bild, wie bei den vorherigen Versuchen und es folgte keine Charakterisierung und Isolation der Produkte. Für die Synthese des Lithiumsiloxids wurden verschiedene Reaktions- und Kristallisationsbedingungen gewählt und sind exemplarisch in Tabelle 4.18 dargestellt.

Tabelle 4.18: Versuchsbedingungen für die Synthese und Kristallisation von Lithiumsiloxid **125**.

Versuch	Lösungsmittel	Temperatur	Äquivalente (<i>t</i> -BuLi)
1	Toluol/Et ₂ O (1:1)	0 °C → -30 °C	1.0
2	Toluol/Et ₂ O (1:1)	0 °C → -80 °C	1.0
3	Toluol/Et ₂ O (1:2)	0 °C → -80 °C	1.0
4	Et ₂ O	0 °C → -80 °C	1.0
5	Toluol	0 °C → -80 °C	1.0

Da die Isolation und Kristallisation des Lithiumsiloxids **125** nicht zielführend war wurden erste Versuche zur konfigurativen Stabilität der metallierten Spezies durchgeführt. Dazu wurde das Silanol wie zuvor mit *t*-Butyllithium umgesetzt und nach 30 min zum Siloxan-Derivat **117** derivatisiert.

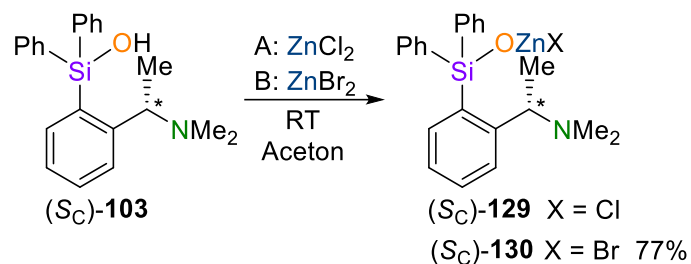


Schema 4.47: Synthese von Siloxan **117** über das Lithiumsiloxid **125**.

Nach der Synthese konnte die Verbindung **125** unter Erhalt des Diastereomerenverhältnisses erhalten werden. Dies indiziert, dass die Metallierung die Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum nicht beeinflusst. Es konnte auch kein Siloxan **116** als Nebenprodukt identifiziert werden, wodurch unter diesen Bedingungen keine Kondensationsprozesse ablaufen. Um die Ergebnisse zu verifizieren und die Stabilität der Siloxidspezies mit dem Silanol zu vergleichen, muss das Lithiumsiloxid jedoch isoliert und charakterisiert werden. Hier wäre ebenfalls von Interesse, ob sich das Siloxid als stabile Lagerspezies für das Silanol anbietet, indem dieses in MeCN gelöst und das Epimerisierungs- und Kondensationsverhalten gemessen wird.

4.3.2 Synthese von Zinksiloxiden

Analog zu dem Lithiumsiloxid konnten bereits diverse Zinksiloxide aus dem achiralen Silanol **118** in eigenen Vorarbeiten dargestellt und deren Festkörperstrukturen untersucht werden. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde an den Ergebnissen angeknüpft und es sollten chirale Vertreter dieser Verbindungen synthetisiert werden. Für den ersten Versuch wurde das enantiomere Diphenylsilanol (S_C)-**103** umgesetzt.



Schema 4.48: Synthese von Zinksiloxiden ausgehend von Silanol (S_C)-**103**.

Hierbei resultierte Versuch A mit Zinkchlorid in keiner Kristallbildung, jedoch konnte beim Versuch B die gewünschte Zielverbindung kristallisiert und isoliert werden. Die Komponente **130** kristallisierte aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $C222_1$.

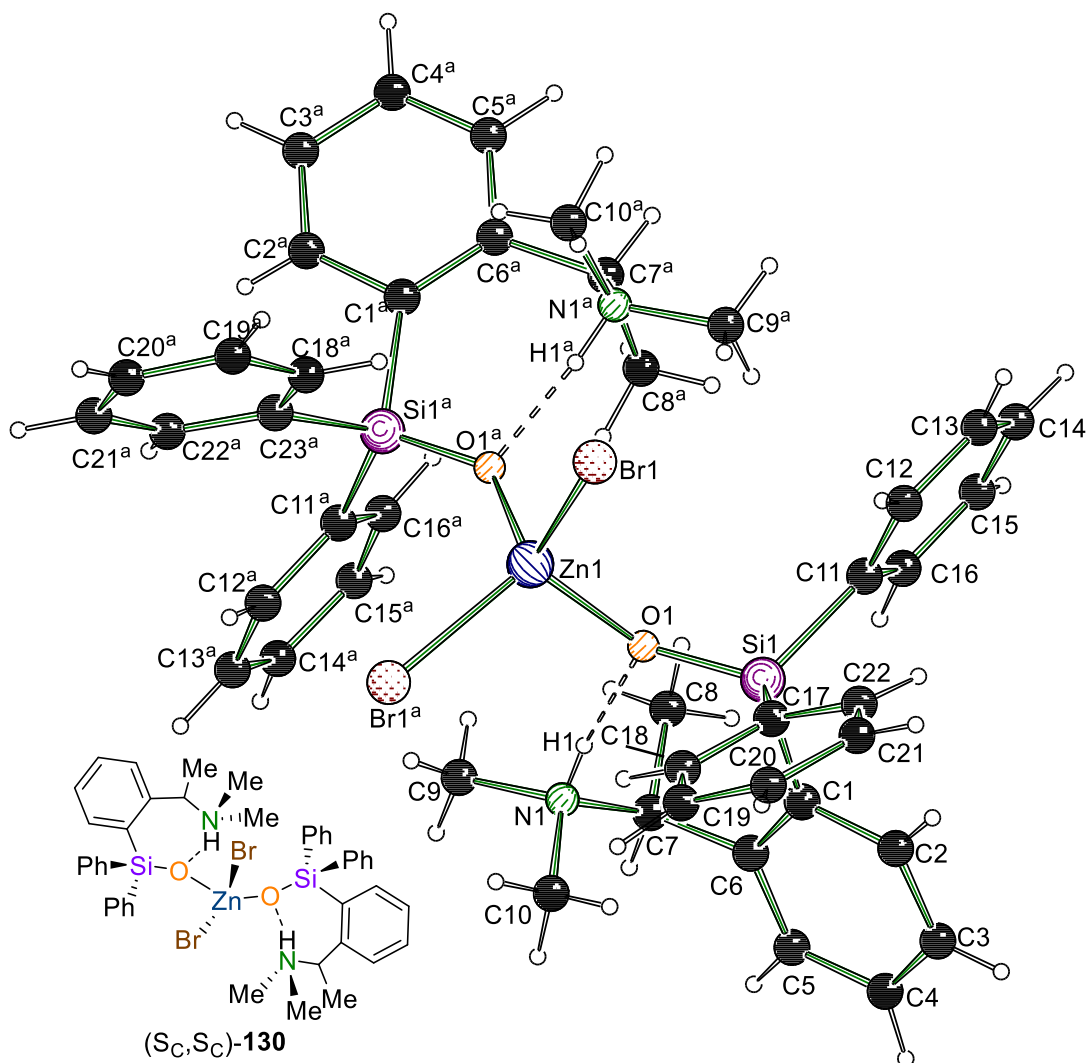
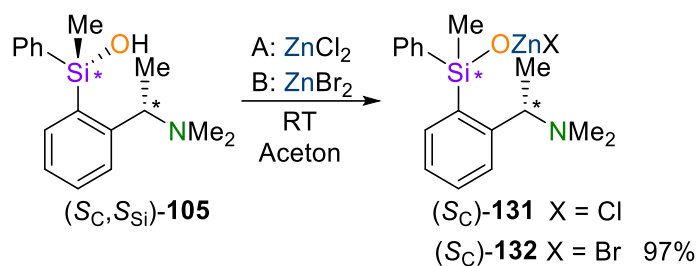


Abbildung 4.75: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Zinksiloxid (S_C,S_C)-130 im Kristall. Symmetrieoperationen: ^a = x, 1-y, 1-z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Zn1–O1 1.9501(5), Si1–O1 1.6144(6), Zn1–Br1 2.39953(8), O1–N1 2.5898(7), O1–H1 1.714(17), N1–H1 0.881(17), Si1–C1 1.9013(7), Si1–O1–Zn1 137.57(3), C1–Si1–O1 110.14(3), O1–Zn1–Br1 111.180(15), Br1–Zn1–Br1^a, 114.118(6), O1–Zn1–O1^a 102.38(3), O1–H1–N1 172.3(17).

Das Siloxid weist ein anderes Strukturmotiv als die achiralen Vertretern auf.^[76] Hier koordinieren zwei Silanonlatliganden ein zentrales Zinkkation. Die Protonen der Hydroxygruppen sind in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Aminostituenten integriert. Diese sind jedoch primär an den Stickstoffatomen lokalisiert, weshalb hier eine zwitterionische Ammoniumverbindung vorliegt. Wie schon bei analogen Beobachtungen zu den anderen Zinksiloxiden erweist sich das Zinksiloxid als sehr schwer löslich in herkömmlichen Lösungsmitteln.

Nach der Synthese mit dem ersten chiralen Silanol wurde auch das intensiv untersuchte Si-stereogene Silanol **105** für die Darstellung von Zinksiloxiden eingesetzt.



Schema 4.49: Synthese von Zinksiloxiden ausgehend vom Si-stereogenem Silanol **105**.

Auch hier konnte keine Produkte für das Experiment mit Zinkchlorid kristallisiert und isoliert werden, während die Versuche mit Zinkbromid in fast quantitativer Ausbeute der kristallinen Komponente resultierten. Das Siloxid **132** kristallisierte aus Aceton bei Raumtemperatur in Form von farblosen Nadeln in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

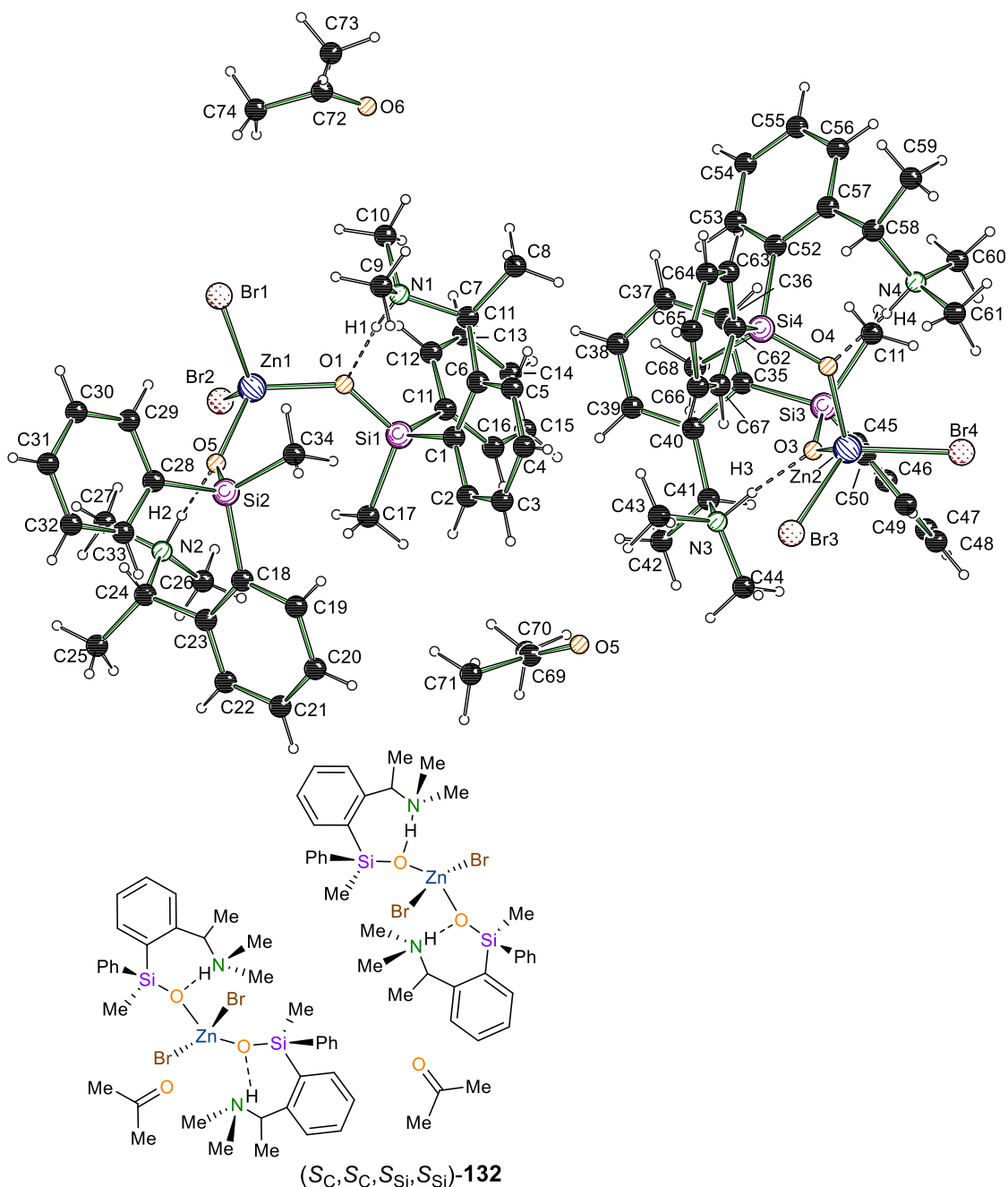
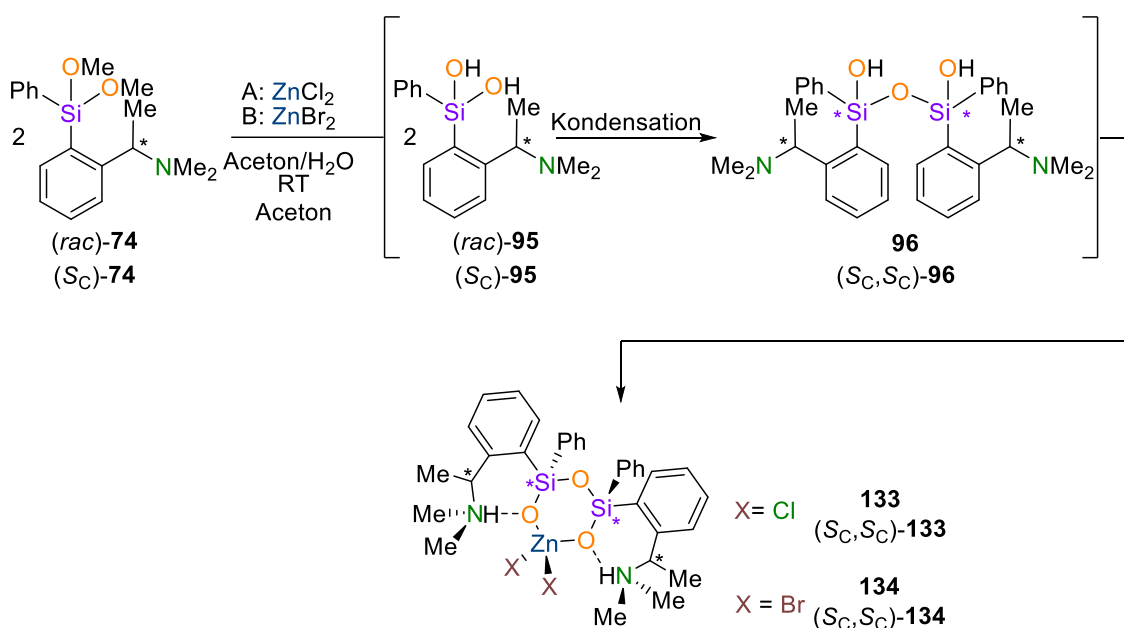


Abbildung 4.76: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Zinksiloxid **132** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6112(14), Si2–O2 1.6194(13), Zn1–Br1 2.4043(4), Zn1–O1 1.9439(14), O1–N1 2.627(2), O1–H1 1.70(3), N1–H1 0.93(3), O1–Zn1–O2 113.11(6), Br1–Zn1–Br2 169(3), N1–H1–O1 120.479(13).

In der asymmetrischen Einheit zeigt sich die Bildung der bekannten Dimeren-Siloxidstruktur, deren Struktur dem Strukturmotiv von Zinksiloxid (S_C, S_C)-**132** ähnelt. Zusätzlich sind hier zwei Acetonmoleküle in das Kristallgitter eingebaut. Die Konfiguration an den Siliciumzentren bleiben bei der Synthese erhalten und es kommt zur Kristallisation des (S_C, S_C, S_{Si}, S_{Si})-konfigurierten Produkts. Aufgrund der

Lösungsmittelmoleküle in der Festkörperstruktur scheiterten die Versuche ein Pulverdiffraktogramm der Kristalle aufzuzeichnen, um die Homogenität der isolierten Kristalle zu bestätigen. Stattdessen wurden von zehn willkürlich ausgewählten Kristallen die Gitterkonstanten bestimmt, die für alle Kristalle übereinstimmten. Somit zeigt sich hier die Möglichkeit einer stereochemisch sauberen Transformation und die Darstellung stereochemisch reiner Si-chiraler Siloxide. Dies stellte einen wichtigen ersten Schritt zur breiten Synthese solcher Siloxide dar und zeigt exemplarisch einen Zugang für viele weitere Vertreter dieser Stoffklasse.

Neben den Versuchen zur Siloxidsynthese aus Silanolen wurden auch Experimente durchgeführt bei denen das Methoxysilan **74** *in situ* hydrolysiert und anschließend metalliert werden sollte, um so die Bildung von Zinksiloxiden in Gegenwart von Wasser zu untersuchen. Hierzu wurde das Dimethoxyphenylsilan **74** mit Zinksalzen in wässrigen Acetonlösungen umgesetzt.



Schema 4.50: Synthese von Zinksiloxiden ausgehend Dimethoxysilan **74**.

Auf diese Weise wurden die Zinksiloxide **133**, **134** und (*S_{C,S_C}*-**134**) erhalten. Die Produkte ergeben sich aus der Metallierung von Siloxandiol **96**, dass sich nach der Hydrolyse und partiellen Kondensation von Methoxysilan **74** bildet. Theoretisch ist auch eine Zinksiloxidbildung nach Bildung des Silandiols denkbar, da eine anschließenden Kondensation der beiden freien Hydroxygruppen in einer analogen Produktbildung resultieren würde. Die Festkörperstrukturen der Siloxide sind im Folgenden dargestellt.

Das Zinksiloxid **134** kristallisiert aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

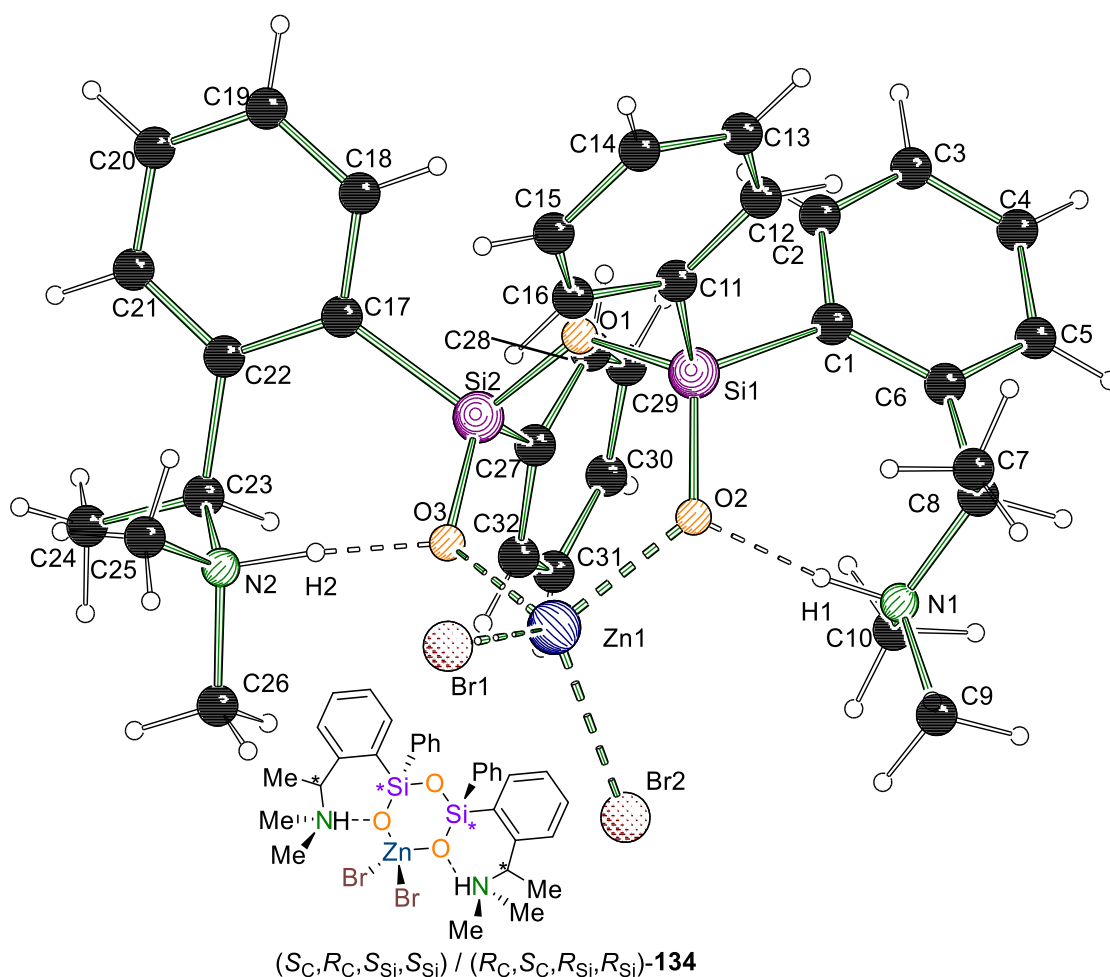


Abbildung 4.77: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **134** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Zn1–O2 1.9665(19), Zn1–Br1 2.3773(5), Si1–O1 1.642(2), Si2–O3 1.604(2), O3–N2 2.539(4), O3–H2 1.48(5), H2–N2 1.09(5), N1–O2 2.600(3), H1–N1 0.97(5), O2–H1 1.64(5), Br1–Zn1–Br2 113.118(17), Si1–O1–Si2 132.60(14), O2–Zn1–O3 101.48(8), O3–H2–N2 161(5), N1–H1–O2 173(5).

Das Zinksiloxid besteht aus dem zentralen Zinkbromid, bei dem das Zinkkation zusätzlich von zwei Siloxyliganden chelatartig koordiniert wird. Dadurch bildet sich ein Sechsring als zentrales Strukturmotiv aus. Die ehemaligen Protonen der Silanole des Siloxandiols sind, wie bei den anderen Siloxidstrukturen an den Aminogruppen lokalisiert, wodurch eine zwitterionische Ammoniumstruktur vorliegt. Diese erklärt zum einen die Stabilität gegenüber Feuchtigkeit, sowie zum anderen die Unlöslichkeit der Komponenten in organischen Lösungsmitteln, wie sie bisher bei allen untersuchten Vertretern dieses Verbindungstyps festgestellt wurde. Die Ausbildung intramolekularen

Wasserstoffbrücken resultiert in der Bildung zusätzlicher Ringsysteme. Das Molekül besteht somit insgesamt aus fünf über jeweils den Seiten verknüpfte Sechsringer (ohne Mitzählen des Protons der Wasserstoffbrücke). Die Phenylsubstituenten an den Siliciumzentren nehmen eine *trans*-Stellung zueinander ein, wodurch diese einen maximalen Abstand zueinander gewinnen. Im Festkörper finden sich nur die zueinander enantiomeren Diastereomere (S_C, R_C, S_{Si}, S_{Si})-**134** bzw. (R_C, S_C, R_{Si}, R_{Si})-**134** mit *Like*-Konfiguration an den Siliciumzentren. Die Konfiguration wurde nur für zwei Kristalle bestätigt, weshalb eine abschließende Bestätigung der Konfiguration für die Gesamtheit der Kristalle noch aussteht.

Für die Struktur ausgehend vom enantiomerenreinen Dimethoxysilan ergibt sich eine ähnliche Festkörperstruktur. Die Verbindung kristallisierte in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

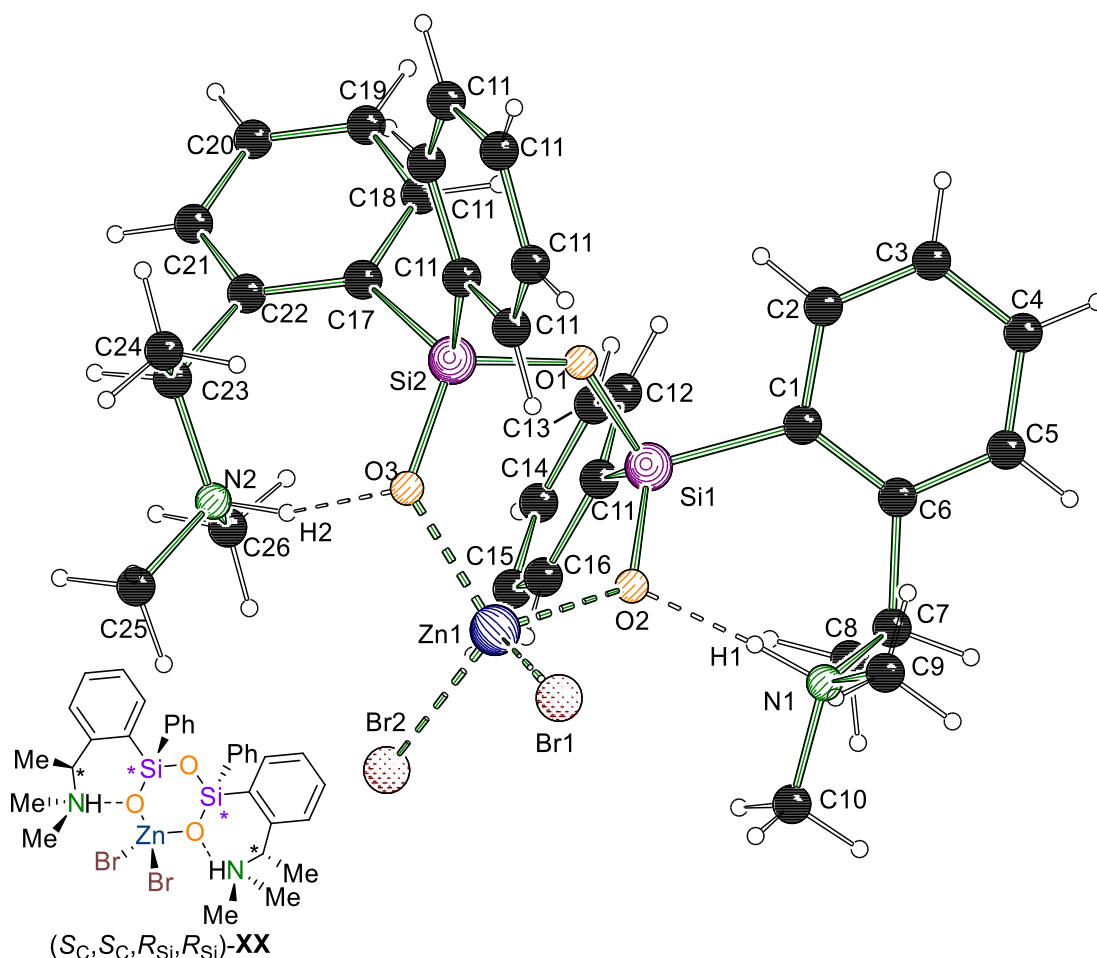


Abbildung 4.78: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Zinksiloxid (S_C, S_C, R_{Si}, R_{Si})-**134** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Zn1–O2 1.9618(13), Zn1–Br1 2.4029(3), Si1–O1 1.6472(15), Si1–O2 1.6062(15), O2–N1 2.619(2), O2–H1 1.66(4), N1–H1

0.99(4), O3–N2 2.545(2), O3–H2 1.62(4), N2–H2 0.94(4), Br1–Zn1–Br2 113.074(10), Si1–O1–Si2 129.69(9), O2–Zn1–O3 100.69(6), O2–H1–N1 162(3), O3–H2–N2 168(3).

Hier ergibt sich die bekannte Struktur aus den fünf verbrückten Sechsringen. Das Siloxid liegt ausschließlich in der (S_C, S_C, R_{Si}, R_{Si}) Konfiguration vor. Die *Si-Like*-Konfiguration für die Siliciumzentren lässt sich somit auch hier wiederfinden.

Das letzte Zinksiloxid dieser Reihe ergab sich aus der Synthese mit dem *racemischen* Phenylmethoxysilan (*rac*)-**133** mit Zinkchlorid und stellt somit das einzige Zinksiloxid dieser Arbeit da, bei dem die Synthese mit Zinkchlorid zur Kristallisation der Zielverbindung führte. Die Verbindung kristallisierte aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

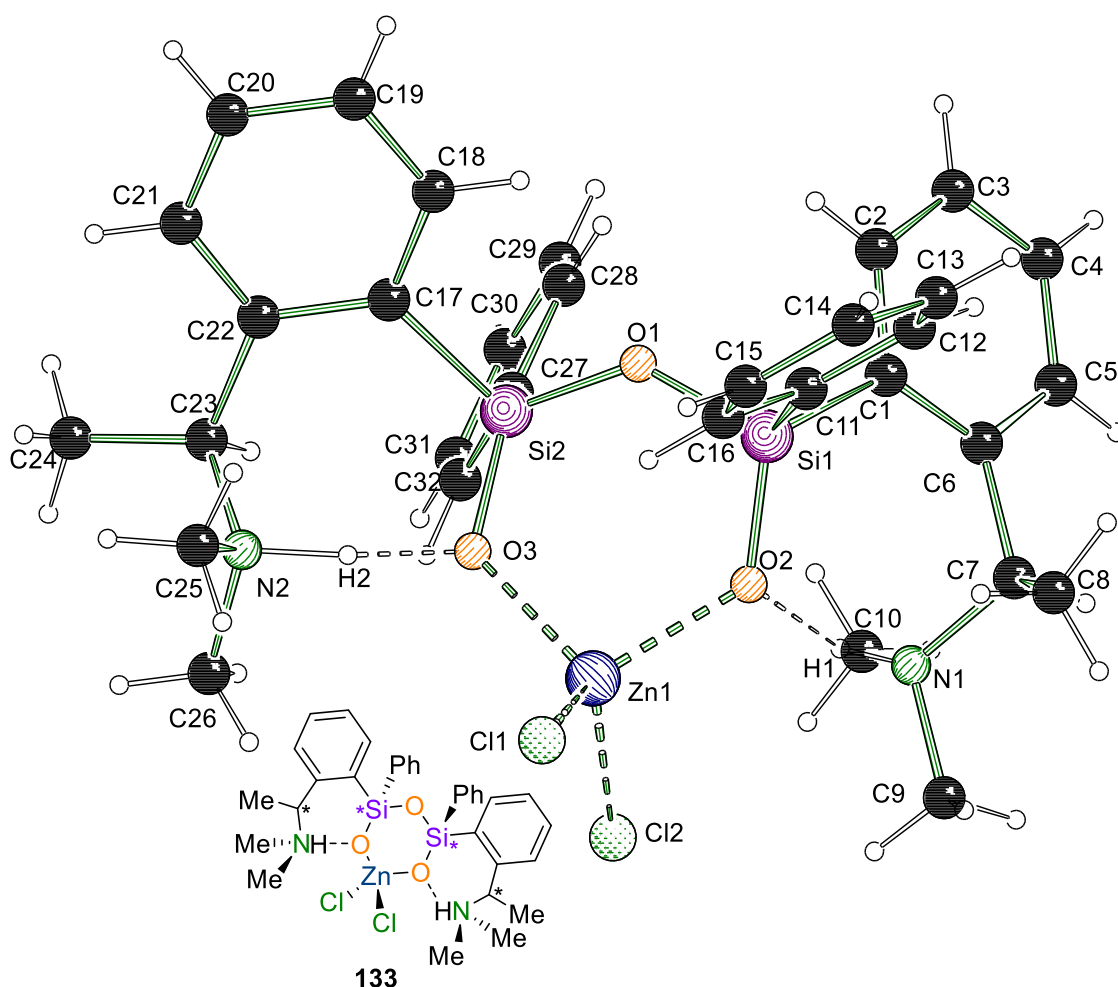


Abbildung 4.79: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Zinksiloxid **133** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Zn1–O2 1.970(2), Zn1–Cl1 2.2567(9), Si1–O1 1.640(2), Si1–O2 1.599(2), O2–N1 2.585(4), O2–H1 1.73(5), H1–N1 0.90(5), O3–N2 2.537(4),

O3–H2 1.43(6), N2–H2 1.15(6), Cl1–Zn1–Cl2, Si1–O1–Si2 132.88(14), O2–Zn1–O3 101.05(8), O2–H1–N1 157(4), N2–H2–O3 159(5).

Die Festkörperstruktur reiht sich in die der vorherigen Siloxidstrukturen ein und ähnelt der Struktur von Siloxid **134**, nur dass die Anionen unterschiedlicher Natur sind. In dem Festkörper liegen daher wieder nur die zueinander enantiomeren (S_C, R_C, S_{Si}, S_{Si}) und (R_C, S_C, R_{Si}, R_{Si}) Diastereomere von **133** vor.

4.3.3 Kapitelzusammenfassung und Ausblick

Insgesamt konnten im Rahmen der Arbeit diverse Siloxide dargestellt und deren Festkörperstrukturen analysiert werden. Bei den Versuchen zur Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallsiloxiden konnte nur ein Lithiumsiloxid isoliert werden, jedoch lassen erste Versuche auf eine **stereochemisch saubere Transformation von Silanol zu Lithiumsiloxiden** schließen. Bei der Darstellung von Zinksiloxiden konnten eine **Vielzahl von Strukturen synthetisiert und deren Festkörperstrukturen analysiert** werden. Hier zeigte sich die Bildung von zwitterionischen, schwerlöslichen Verbindungen, die über definierte Konfigurationen der Siliciumzentren verfügen. **Zudem gelang die Synthese eines Si-chiralen Zinksiloxids unter Retention der Konfiguration in nahezu quantitativen Ausbeuten.** Im Folgenden könnten die katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungen, mit Fokus auf mögliche asymmetrische Induktionen durch die chiralen Komponenten, untersucht werden.

4.3.4 Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen

Daten zu den Lithiumsiloxiden sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 4.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Lithiumsiloxide **119**^[76] und **119**·Et₂O.

Verbindung	119	119 ·Et ₂ O
Summenformel	C ₁₀₉ H ₁₂₁ Li ₄ N ₅ O ₆ Si ₅	C ₄₆ H ₅₄ Li ₂ N ₂ O ₃ Si ₂
Formelmass [g/mol]	1765.31	752.97
Temperatur [K]	100.01	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
Zelldimension [Å]	70.431(3)	16.3243(11)
	13.8397(4)	13.5790(12)
	21.3176(5)	20.3431(19)
α [°]	90	90
β [°]	96.450(2)	109.305(4)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	20647.6(11)	4255.9(6)
Z	8	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.136	1.175
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.063	0.124
F(000)	7520.0	1608.0
Kristallgröße [mm ³]	0.058 x 0.106 x 0.233	0.874 x 0.517 x 0.296
Strahlungsquelle	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.05 – 155.996	3.998 – 72.728
Indexbereich	-88 ≤ h ≤ 89	-27 ≤ h ≤ 27
	-17 ≤ k ≤ 17	-22 ≤ k ≤ 22
	-23 ≤ l ≤ 27	-33 ≤ l ≤ 33
Anzahl gemessener Reflexe	188484	573894
Unabhängige Reflexe	22081 [R _{int} = 0.0367, R _{sigma} = 0.0184]	20659 [R _{int} = 0.0430, R _{sigma} = 0.0114]
Daten / Restraints / Parameter	22081/0/1178	20659/0/502
Goodness-of-fit auf F ²	1.029	1.043
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0879	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.1008
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0905	R ₁ = 0.0390, wR ₂ = 0.1047
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.37/-0.39	0.58/-0.28
Flack Parameter	–	–

Tabelle 4.20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Zinksiloxide (Sc, Sc, R_{Si}, R_{Si})-130^[76] und (Sc, Sc, S_{Si}, S_{Si})-132.

Verbindung	130	132
Summenformel	$C_{44}H_{50}Br_2N_2O_2Si_2Zn$	$C_{37}H_{52}Br_2N_2O_3Si_2Zn$
Formelmass [g/mol]	920.23	854.17
Temperatur [K]	100.0	100.00
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$C222_1$	$P2_12_12_1$
Zelldimension [Å]	9.3077(3)	10.9703(5)
	17.5204(4)	21.0575(10)
	26.0111(7)	34.8678(14)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4241.8(2)	8054.7(6)
Z	4	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.441	1.409
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.558	2.689
F(000)	1888.0	3520.0
Kristallgröße [mm ³]	0.138 × 0.194 × 0.261	0.166 × 0.158 × 0.14
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.65 – 90.66	3.868 – 56.626
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14$
	$-35 \leq k \leq 35$	$-28 \leq k \leq 28$
	$-52 \leq l \leq 52$	$-46 \leq l \leq 46$
Anzahl gemessener Reflexe	433447	322173
Unabhängige Reflexe	17787 [$R_{int} = 0.0386,$ $R_{sigma} = 0.0141$]	20020 [$R_{int} = 0.0448,$ $R_{sigma} = 0.0229$]
Daten / Restraints / Parameter	17787/0/340	20020/0/883
Goodness-of-fit auf F^2	1.047	1.044
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0184,$ $wR_2 = 0.0444$	$R_1 = 0.0166,$ $wR_2 = 0.0395$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0216,$ $wR_2 = 0.0454$	$R_1 = 0.0186,$ $wR_2 = 0.0400$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.40/–0.22	0.23/–0.31
Flack Parameter	–0.0019(8)	0.0108(11)

Tabelle 4.21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Zinksiloxide **134**, (S_C, S_C)-**134** und **133**.

Verbindung	134	(S_C, S_C)- 134	133
Summenformel	$C_{32}H_{40}Br_2N_2O_3Si_2Zn$	$C_{32}H_{40}Br_2N_2O_3Si_2Zn$	$C_{32}H_{40}Cl_2N_2O_3Si_2Zn$
Formelmasse [g/mol]	782.03	782.03	693.11
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$
Zelldimension [Å]	10.3200(3)	10.7176(4)	10.2902(5)
	10.4218(3)	17.3001(5)	10.3185(6)
	16.8710(4)	18.8212(6)	16.7778(10)
α [°]	83.2870(10)	90	77.413(3)
β [°]	77.1020(10)	90	82.755(3)
γ [°]	74.0760(10)	90	73.445(3)
Zellvolumen [Å ³]	1697.87(8)	3489.7(2)	1662.66(16)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.530	1.488	1.384
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.182	3.096	3.473
F(000)	796.0	1592.0	724.0
Kristallgröße [mm ³]	0.191 × 0.089 × 0.086	0.732 × 0.438 × 0.293	0.163 × 0.104 × 0.045
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	CuK α ($\lambda = 1.54178$)
Messbereich 2θ [°]	4.42 – 64.074	4.374 – 70	5.41 – 157.542
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$	$-16 \leq h \leq 17$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-27 \leq k \leq 27$	$-11 \leq k \leq 13$
	$-25 \leq l \leq 25$	$-30 \leq l \leq 30$	$-20 \leq l \leq 21$
Anzahl gemessener Reflexe	87075	86507	31010
Unabhängige Reflexe	11835 [$R_{int} = 0.0461$, $R_{sigma} = 0.0289$]	15363 [$R_{int} = 0.0456$, $R_{sigma} = 0.0337$]	6933 [$R_{int} = 0.0528$, $R_{sigma} = 0.0439$]
Daten / Restraints / Parameter	11835/0/393	15363/0/393	6933/0/393
Goodness-of-fit auf F ²	1.056	1.032	1.048
Endgültige R-Werte [$\geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0497$, $wR_2 = 0.1138$	$R_1 = 0.0269$, $wR_2 = 0.0576$	$R_1 = 0.0557$, $wR_2 = 0.1542$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0654$, $wR_2 = 0.1213$	$R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0600$	$R_1 = 0.0604$, $wR_2 = 0.1584$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.15/–1.02	0.90/–0.94	0.97/–0.55
Flack Parameter	–	–0.010(2)	–

4.4 Analyse der elektronischen Situation der Si–O-Bindung

Das folgende Projekt befasst sich mit der Fragestellung der elektronischen Eigenschaften der Si–O-Bindung. Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, wirft die Natur der Si–O-Bindung trotz intensiver Forschung noch immer ungelöste Fragen auf, die im Rahmen eines zukünftigen Forschungsprojektes näher ergründet werden sollen. Zur Begrenzung dieses Projektes soll der Fokus insbesondere auf die Natur der Si–O-Bindung von Silanolen gelegt werden. Um diese neuen Einblicke zu gewinnen sollen hierzu Festkörperstrukturen von Modellverbindungen von besonders hoher Qualität mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ausgewertet werden. Als Basis dieses Projektes sollten erste Modellverbindungen dargestellt und die benötigten hochwertigen Strukturdatensätze aufgezeichnet werden. Diese Vorarbeiten werden hier im Folgenden dargestellt.

Als zentrale Modellverbindung dient das aus den Vorarbeiten bekannte achirale Silanol **118**.^[76] Dies weist ein besseres Kristallisationsverhalten als die chiralen Vertreter auf und minimiert die Chance auf mögliche Fehlordnungen durch die Co-Kristallisation unterschiedlicher Isomere. Die Verbindung wurde nach der bekannten Syntheseroute reproduziert^[76] und die Kristallisationsbedingungen optimiert, wodurch die Darstellung und Isolation besonders großer Einkristalle der Verbindung ermöglicht wurde. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_1/c$.

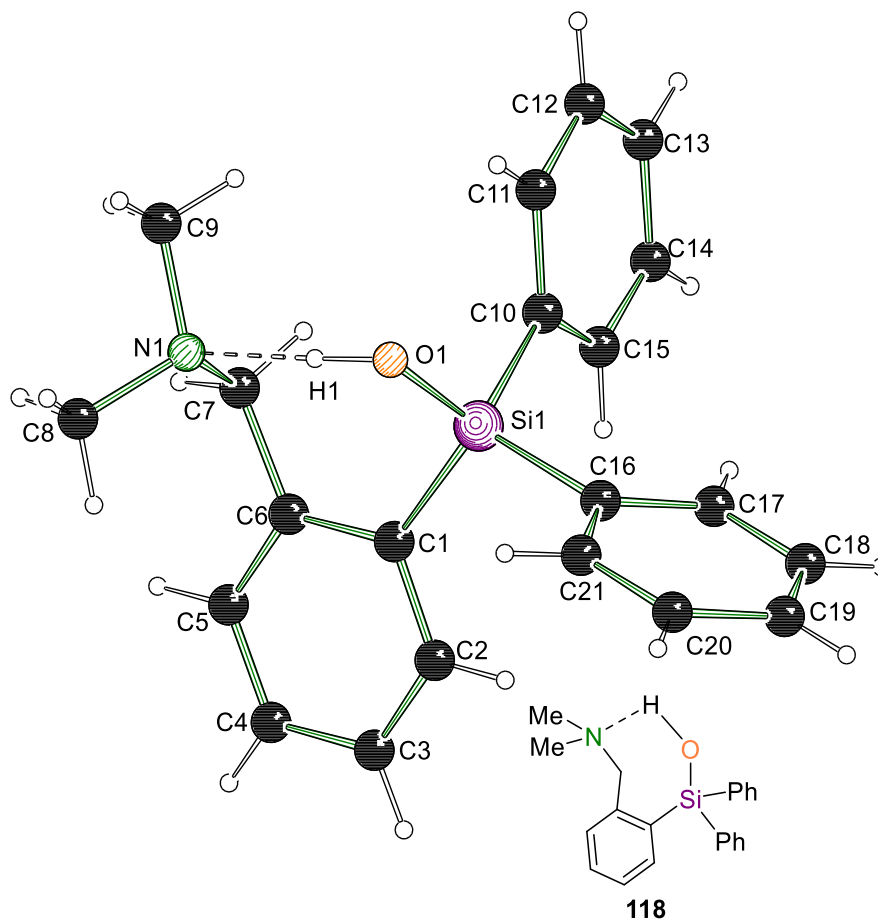
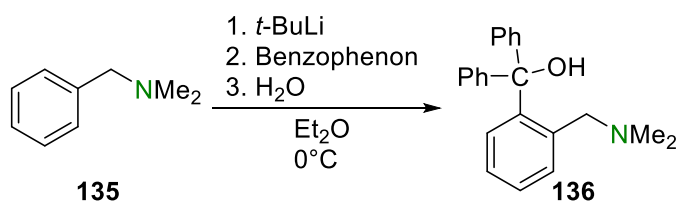


Abbildung 4.80: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Aminoorganylsilanol **118** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6353(3), Si–C1 1.8791(3), Si1–C10 1.8782(3), N1–O1 2.7304(3), O1–H1 0.886(10), H1–N1 1.884(10), C1–Si1–O1 109.28(1), O1–H1–N1 159.1(9).

Die Festkörperstruktur zeigt die bekannte intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen Amin und Silanol mit einer Länge von 2.7304(3) Å.

Neben dem zentralen Modellmolekül wurden weitere Vergleichsmoleküle benötigt. Zentral war hier die Darstellung des entsprechenden Carbinol um die Unterschiede der elektronischen Struktur zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindung direkt vergleichen können.



Schema 4.51: Synthese von Carbinol **136**.

Die Verbindung ließ sich direkt aus dem Amin synthetisieren. Es wurde keine Ausbeute bestimmt und die Kristallisationsbedingungen variiert bis Einkristalle der gewünschten Güte isoliert werden konnten. Das Carbinol **136** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

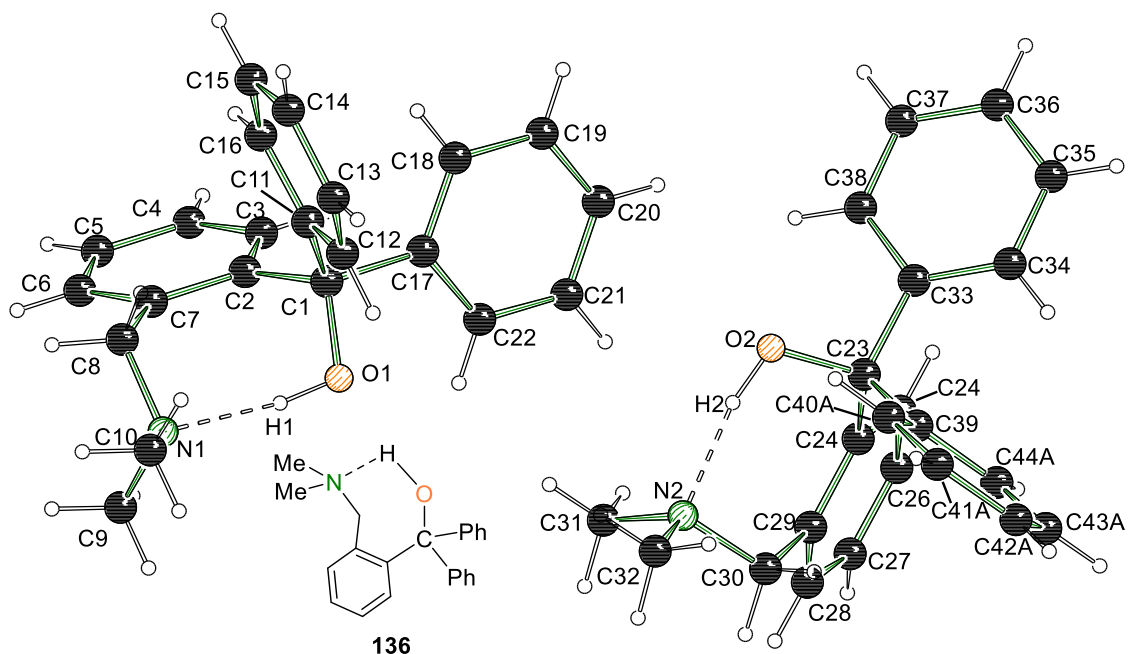
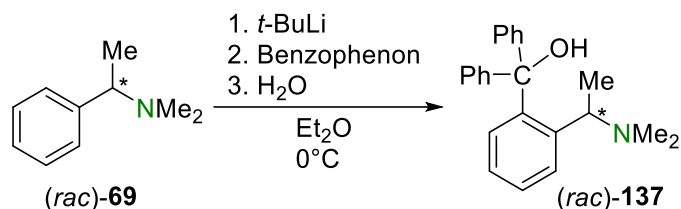


Abbildung 4.81: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Carbinol **136** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–O1 1.4232(3), C1–C2 1.5463(4), O1–N1 2.6793(4), O1–H1 0.939(11), H1–N1 1.753(11), C2–C1–O1 109.710(19), C1–O1–H1 109.6(7), O1–H1–N1 168.5(10).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Alkohole zum Silanol **118** eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxyfunktion und dem Amin ausbilden. Die beiden Moleküle im Festkörper unterscheiden sich in der Anordnung der Substituenten. Ein Vergleich der Länge der Wasserstoffbrücke ergibt, dass in der Festkörperstruktur des Carbinols der O1–N1-Abstand 2.6793(4) Å beträgt und somit kürzer ist als in der Festkörperstruktur des Silanols **118**. Dies indiziert eine stärkere Wasserstoffbrücke durch das Carbinol, obwohl die Stärke der Wasserstoffbrücken eines analogen Silanols höher sein sollte. Da hier ein Ringsystem vorliegt könnten die längeren Si–C-Bindungen in einer größeren räumlichen Entfernung der Aminogruppe resultieren. Hierdurch könnte die Wasserstoffbrücke durch eine Begrenzung durch das Molekülrückgrat schwächer ausfallen.

Unglücklicherweise wies die Verbindung eine systematische Fehlordnung an den Phenylringen auf, die auch durch unterschiedliche Kristallisationsverfahren nicht vermieden werden konnte und die Qualität der Einkristallröntgenstrukturanalyse beeinträchtigen. Es wurde daher zusätzlich das entsprechende Carbinol aus dem racemischen Amin (*rac*)-**69** dargestellt und kristallisiert.



Schema 4.52: Synthese von Carbinol (*rac*)-**137**.

Der Alkohol (*rac*)-**137** kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $C2/c$.

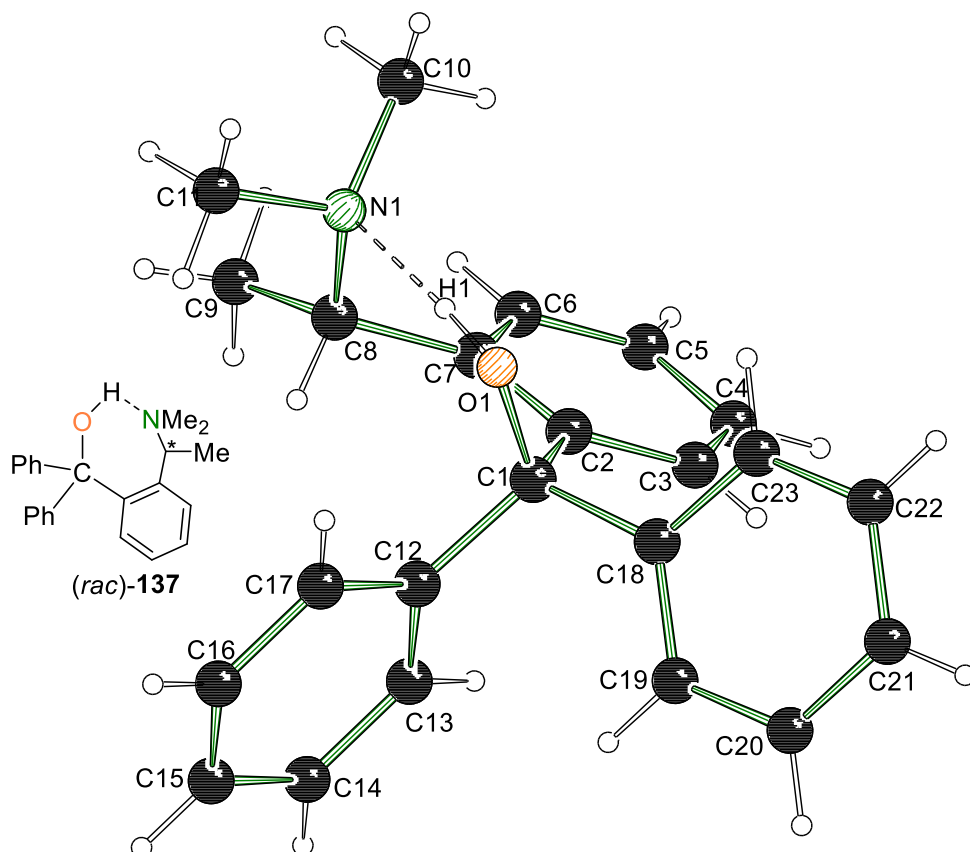
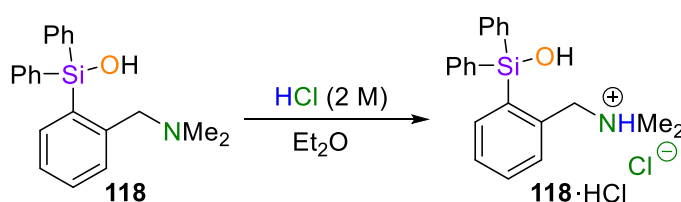


Abbildung 4.82: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Carbinol (*rac*)-**137** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–O1 1.4232(3), C1–C2 1.5502(4), C1–C12 1.5383(4), C1–C18 1.5378(4), O1–N1 2.6405(4), O1–H1 0.922(11), N1–H1 1.722(11), C2–C1–C12 111.53(2), C1–O1–H1 109.5(7), O1–H1–N1 173.4(10).

In der Verbindung liegt nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Das Strukturmotiv des Carbinols ähnelt dem des vorherigen achiralen Vertreters. Diesmal liegen jedoch keine Fehlorderungen vor, wodurch eine hochwertige Strukturanalyse angefertigt werden konnte. Die Länge der Wasserstoffbrücke bewegt sich in einem analogen Bereich, wie beim achiralen Carbinol [O1–N1 2.6405(4) Å].

Als weitere Modellsubstanz sollte ein entsprechendes Hydrochlorid des Silanols **118** dargestellt und kristallisiert werden. Für den ersten Ansatz wurde das Silanol mit 2 M Salzsäure umgesetzt.



Schema 4.53: Synthese des Hydrochlorids von Silanol **118** mit Salzsäure.

Hier konnte zwar das Hydrochlorid synthetisiert werden, jedoch kam es zur Einlagerung von Kristallwasser und diversen Ionen in die Festkörperstruktur. Zusätzlich wies die Qualität der Kristalle nicht den benötigten Standard für eine weitreichende Elektronendichte-Analyse auf. Die Festkörperstruktur ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

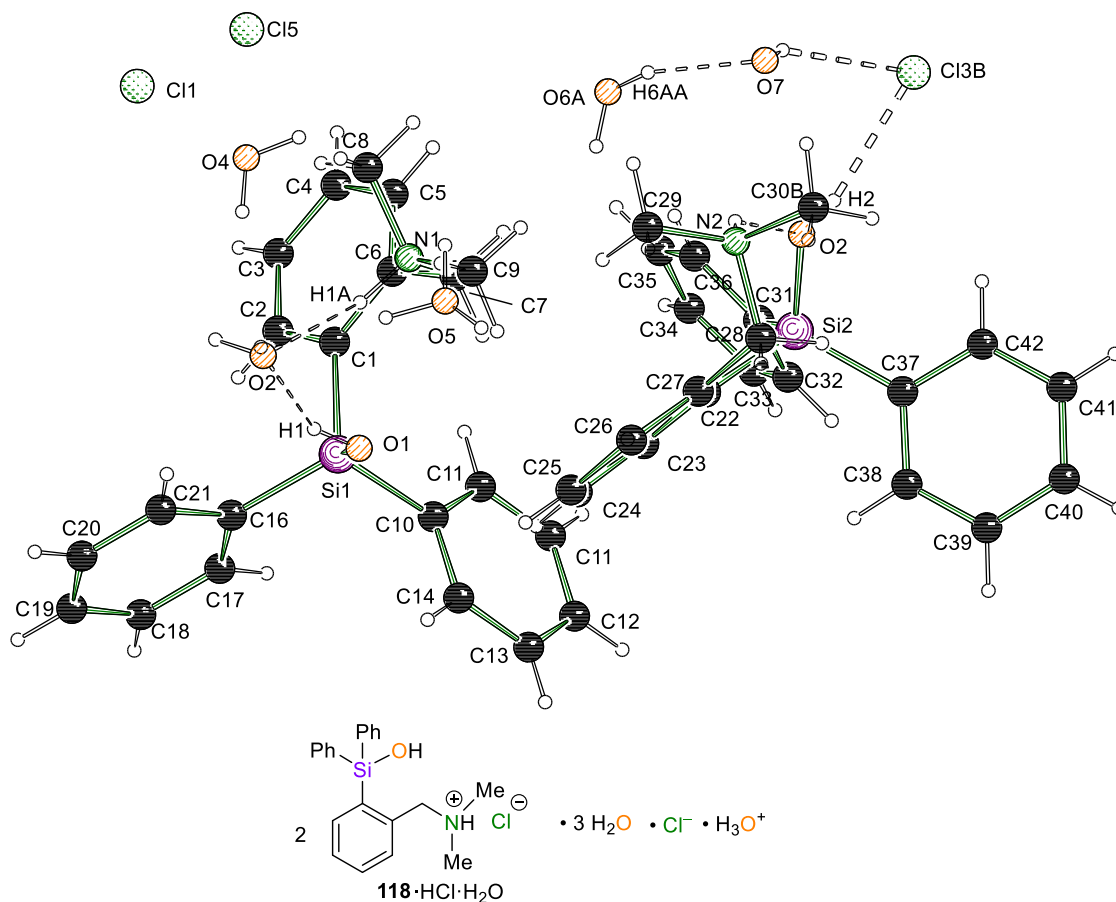


Abbildung 4.83: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall von Silanol-Hydrochlorid **118**·HCl·2H₂O. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.63667(5), Si1–C1 1.87956(8), O1–O3 2.65725(9), N1–O3 2.9852(12), Si2–O2 1.6392(6), O2–N2 2.75016(9), C1–Si1–O1 110.523(3).

In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Silanolmoleküle vor, die an den Aminogruppen protoniert sind. Zusätzlich befinden sich neben den beiden Chloridanionen ein zusätzliches Chloridanion und ein Oxoniumion im Kristallgitter. Darüber hinaus sind drei Wassermoleküle in der Festkörperstruktur eingelagert. Diese Moleküle bilden mit den Silanolen und Aminogruppen diverse Wasserstoffbrücken im Kristall aus. Aufgrund von Fehlordnungen ist die Auflösung der beteiligten Atome jedoch zu schlecht für eine genauere Analyse.

Da die bisherige Synthesestrategie nicht zielführend war, wurde diese mit ätherischer HCl unter Wasserausschluss wiederholt. Hier gelangen die Darstellung und Kristallisation des gewünschten Hydrochlorids in der benötigten Qualität. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_1/c$.

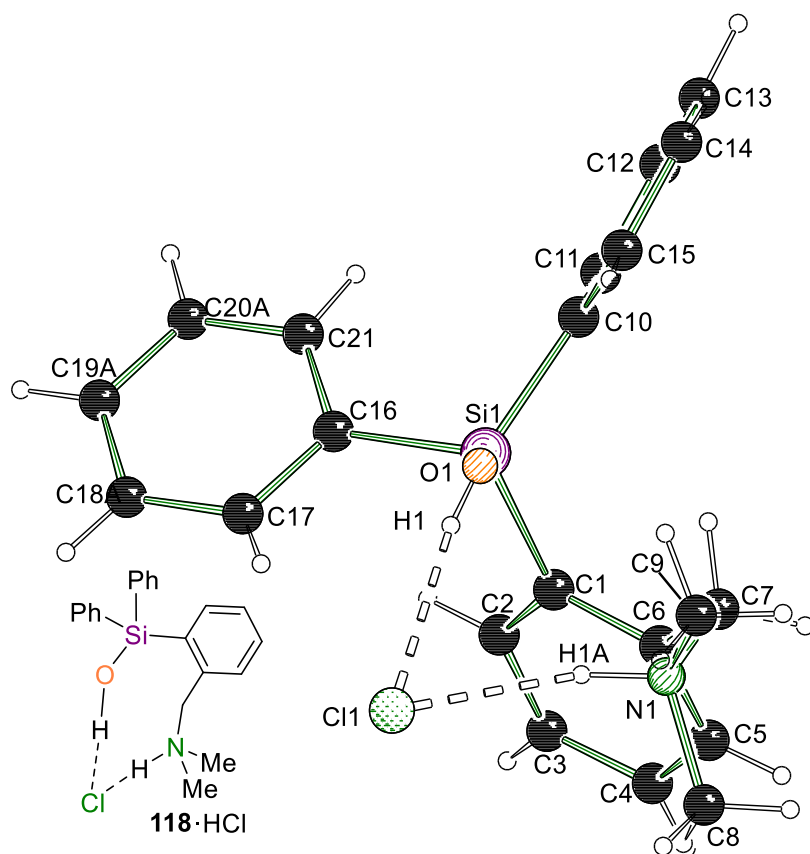


Abbildung 4.84: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Hydrochlorid **118**·HCl im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–O1 1.6396(3), Si1–C1 1.8874(3), O1–Cl1 2.9917(3), O1–H1 0.784(12), H1–Cl1 2.220(12), N1–Cl1 3.1197(4), N1–H1A 0.929(10), H1A–Cl1 2.221(10), C1–Si1–O1 112.071(16), O1–H1–Cl1 168.1(11), N1–H1A–Cl1 162.6(9).

Durch die Protonierung der Aminogruppe kann diese keine Wasserstoffbrücke zur Hydroxygruppe ausbilden. Allerdings bilden sich im System zwei Wasserstoffbrücken zum Chlorid-Anion aus, das dadurch die beiden Protonen unter Bildung einer größeren Ringstruktur verbrückt. Die Wasserstoffbrücken dieser Verbindung sind signifikant länger als bei den vorherigen Systemen. Der Abstand zwischen O1–Cl1 ist mit 2.9917(3) Å kürzer als die Wasserstoffbrücke zum Amin [N1–Cl1 3.1197(4) Å]. Der Si–O-Abstand ist im Vergleich zum einfachen Silanol **118** etwas verlängert [**118** Si1–O1: 1.6353(3) Å, **118**·HCl: Si1–O1: 1.6396(3) Å].

Ein weiterer interessanter Vertreter für den Vergleich würde das Lithiumsiloxid **119** darstellen, das im Rahmen der Arbeit synthetisiert und kristallisiert wurde. Jedoch weisen die bisher dargestellten Kristalle nicht die nötige Qualität für eine weitergehende experimentelle Elektronendichtebestimmung auf.

Ein weiteres Zielmolekül zur Untersuchung der Si–O-Bindung würde ein Silanol darstellen, bei dem die Hydroxygruppe keine Wasserstoffbrücke ausbildet. Dafür müsste dieses sterisch jedoch sehr weit abgeschirmt werden, um Interaktionen im Festkörper zu unterdrücken. In dieser Arbeit wurde so eine Verbindung jedoch noch nicht dargestellt.

Insgesamt konnten erfolgreich erste Modellverbindungen synthetisiert und qualitativ hochwertigen Kristalldatensätze zur Untersuchung der Si–O-Bindung von Silanolen aufgenommen werden.

4.4.1 Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen

Tabelle 4.22: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Silanol **118**, Carbinol **136** und Carbinol (*rac*)-**137**.

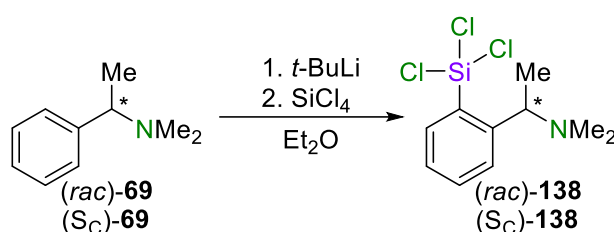
Verbindung	118	136	(<i>rac</i>)- 137
Summenformel	C ₂₁ H ₂₃ NOSi	C ₂₂ H ₂₃ NO	C ₂₃ H ₂₅ NO
Formelmasse [g/mol]	333.49	317.41	331.44
Temperatur [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimension [Å]	12.0213(4)	8.6077(5)	29.5490(15)
	14.5668(5)	11.7037(7)	8.7683(4)
	10.7633(4)	17.7948(11)	16.1281(9)
α [°]	90	87.694(2)	90
β [°]	107.584(2)	77.853(2)	117.993(2)
γ [°]	90	88.115(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	1796.72(11)	1750.58(18)	3689.8(3)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.233	1.204	1.193
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.138	0.073	0.072
F(000)	712.0	680.0	1424.0
Kristallgröße [mm ³]	0.569 × 0.406 × 0.216	0.682 × 0.367 × 0.236	0.863 × 0.465 × 0.372
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.594 – 125.436	4.132 – 110	4.9 – 104.452
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30	-19 ≤ h ≤ 19	-62 ≤ h ≤ 65
	-36 ≤ k ≤ 36	-26 ≤ k ≤ 26	-18 ≤ k ≤ 19
	-26 ≤ l ≤ 26	-41 ≤ l ≤ 41	-35 ≤ l ≤ 35
Anzahl gemessener Reflexe	754683	1155024	594449
Unabhängige Reflexe	29373 [<i>R</i> _{int} = 0.0380, <i>R</i> _{sigma} = 0.0116]	44835 [<i>R</i> _{int} = 0.0413, <i>R</i> _{sigma} = 0.0115]	21208 [<i>R</i> _{int} = 0.0374, <i>R</i> _{sigma} = 0.0092]
Daten / Restraints / Parameter	29373/0/223	44835/0/490	21208/0/233
Goodness-of-fit auf F ²	1.026	1.034	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0326, <i>wR</i> ₂ = 0.1061	<i>R</i> ₁ = 0.0397, <i>wR</i> ₂ = 0.1268	<i>R</i> ₁ = 0.0384, <i>wR</i> ₂ = 0.1273
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0447, <i>wR</i> ₂ = 0.1155	<i>R</i> ₁ = 0.0506, <i>wR</i> ₂ = 0.1373	<i>R</i> ₁ = 0.0455, <i>wR</i> ₂ = 0.1338
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.69/–0.41	0.71/–0.46	0.63/–0.21
Flack Parameter	–	–	–

Tabelle 4.23: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Silanol-Hydrochloride $118 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $118 \cdot \text{HCl}$.

Verbindung	$118 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$118 \cdot \text{HCl}$
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{57.5}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_{6.5}\text{Si}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClNOSi}$
Formelmasse [g/mol]	856.93	369.95
Temperatur [K]	100.0	100.05
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Zelldimension [Å]	9.3733(4)	13.3395(8)
	13.7063(5)	14.3280(8)
	18.7450(7)	11.1103(6)
α [°]	108.903(2)	90
β [°]	96.555(2)	111.047(2)
γ [°]	96.342(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	2235.43(15)	1981.8(2)
Z	2	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.273	1.240
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.306	0.262
F(000)	909.0	784.0
Kristallgröße [mm ³]	0.276 × 0.143 × 0.109	0.404 × 0.256 × 0.156
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.428 – 72.824	4.998 – 99.998
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$	$-28 \leq h \leq 28$
	$-22 \leq k \leq 22$	$-30 \leq k \leq 30$
	$-31 \leq l \leq 31$	$-23 \leq l \leq 23$
Anzahl gemessener Reflexe	168316	1226719
Unabhängige Reflexe	21741 [$R_{\text{int}} = 0.0446$, $R_{\text{sigma}} = 0.0312$]	20754 [$R_{\text{int}} = 0.0381$, $R_{\text{sigma}} = 0.0069$]
Daten / Restraints / Parameter	21741/33/591	20754/6/263
Goodness-of-fit auf F^2	1.022	1.069
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0642$, $wR_2 = 0.1752$	$R_1 = 0.0323$, $wR_2 = 0.0972$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0909$, $wR_2 = 0.1988$	$R_1 = 0.0392$, $wR_2 = 0.1048$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.62/–1.70	0.71/–0.28
Flack Parameter	–	–

4.5 Synthese und Untersuchung pentavalenter Chlorsilanen

Bei der Bearbeitung des Syntheseprojekts zur Darstellung der Silanole ergab sich zufällig dieses Nebenprojekt. Die ursprüngliche Idee stellte die Darstellung der Chlorsilane dar, die durch stöchiometrische Mengen Wasser möglicherweise die Darstellung Isolation diverser multifunktionaler Silanole ermöglicht, die in den vorherigen Versuchen nicht isoliert werden konnten. Analog wie bei den Synthesen der Methoxysilane in Kapitel 4.1.1 wurde zunächst das trifunktionalisierte Chlorsilan synthetisiert.



Schema 4.54: Synthese von Trichlorsilan **138**.

Bei der Synthese stellte sich der Aminhenkel im Rückgrat des Moleküls als problematisch heraus. So konnte der instantane Beginn der Zersetzung des Moleküls beim Öffnen der Reaktionsgefäße im Argongegenstrom beobachtet werden. Dies erschwerte eine Isolation und Charakterisierung. Wahrscheinlich destabilisiert der Aminosubstituent die Hydrolyse-anfälligen Chlorsilane, da das bei der Hydrolyse freigesetzte HCl mit dem Amin ein Hydrochlorid bildet und so diese Produktbildung stark begünstigt.

Aus dem Rohprodukt kristallisierten nach einigen Tagen das Produkt und die unempfindlicheren Kristalle konnten mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Das Chlorsilan (rac)-**138** kristallisierte aus dem Rohprodukt in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe *P*bca.

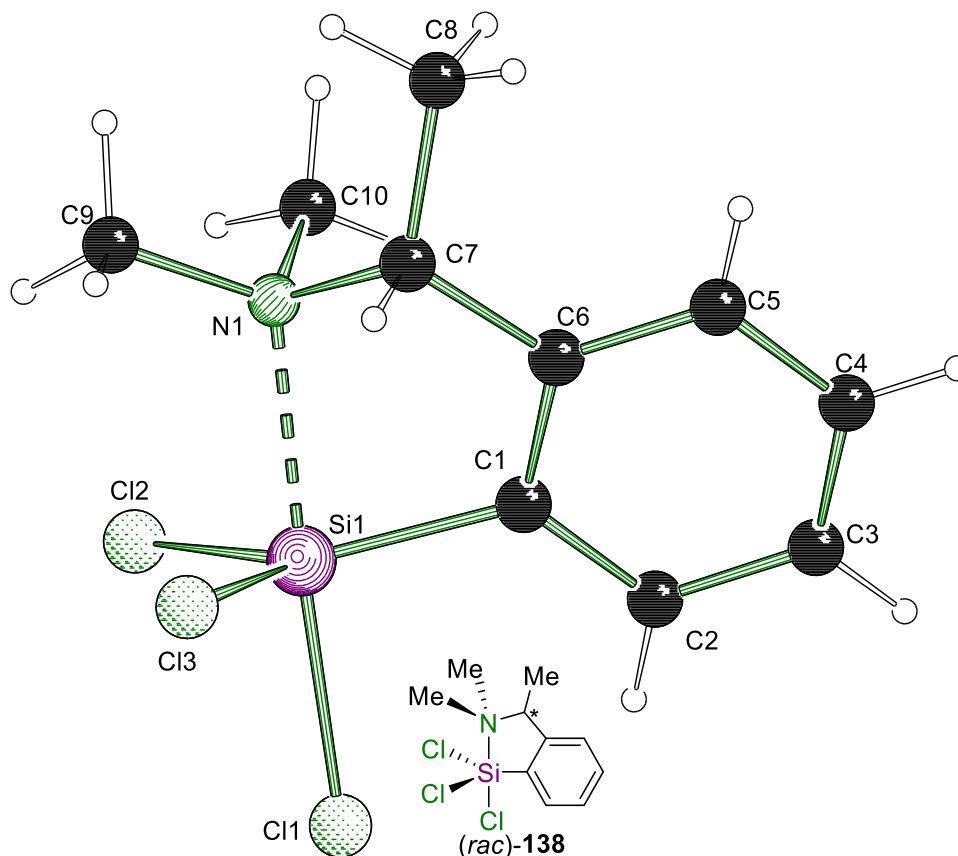


Abbildung 4.85: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Chlorsilan **138** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–C1 1.8620(18), Si1–Cl1 2.1848(6), Si1–Cl2 2.0721(7), Si1–Cl3 2.0709(6), Si1–N1 2.1217(16), C1–Si1–Cl1 95.96(6), Cl1–Si1–N1 176.65(5).

Im Festkörper offenbarte sich eine Besonderheit der Verbindungen. So richtet sich der Aminosubstituent in axialer Position zum Siliciumzentrum aus und wechselwirkt mit diesem, was in der Bildung einer pentavalente Siliciumspezies resultiert. Durch die zusätzliche Wechselwirkung bildet die Struktur einen Fünfring aus. Der Si–N-Abstand beträgt 2.1217(16) Å. Die Länge einer einfachen Si–N-Bindung bewegt sich im Bereich von 1.7 Å^[143] Weshalb sich hier um eine schwache Wechselwirkung dativer Natur handelt. In der Literatur sind ebenfalls pentavalente Siliciumverbindungen bekannt, in denen eine Si–N-Interaktion zu beobachten ist. So beschreiben Grabowsky *et al.* pentavalente Naphtylsilane bei denen der Si–N-Abstand im Bereich von 2.6–2.7 Å liegt.^[144] Da der Si–N-Abstand des Chlorsilans signifikant kürzer ist, als die der Literaturbeispiele, kann auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Siliciumzentrum und Aminosubstituenten beim Chlorsilan geschlossen werden.

Die Qualität der Kristalle ist trotz der zuvor beschriebenen Instabilität der Komponente von hoher Güte. Dadurch bietet sich die Möglichkeit in Zukunft die elektronische Situation der dativen Bindung mittels experimenteller Elektronendichtebestimmung zu untersuchen. Dies wäre angesichts der besonderen pentavalenten Spezies von einem gesteigerten Interesse. Die gebildeten Kristalle stellten sich als schwer löslich heraus und ließen sich in den vorhandenen organischen Lösungsmitteln nicht lösen bzw. hydrolysierten während der Lösungsversuche.

Neben dem Racemat konnte auch die enantiomerenreine Verbindung kristallisiert und im Festkörper charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

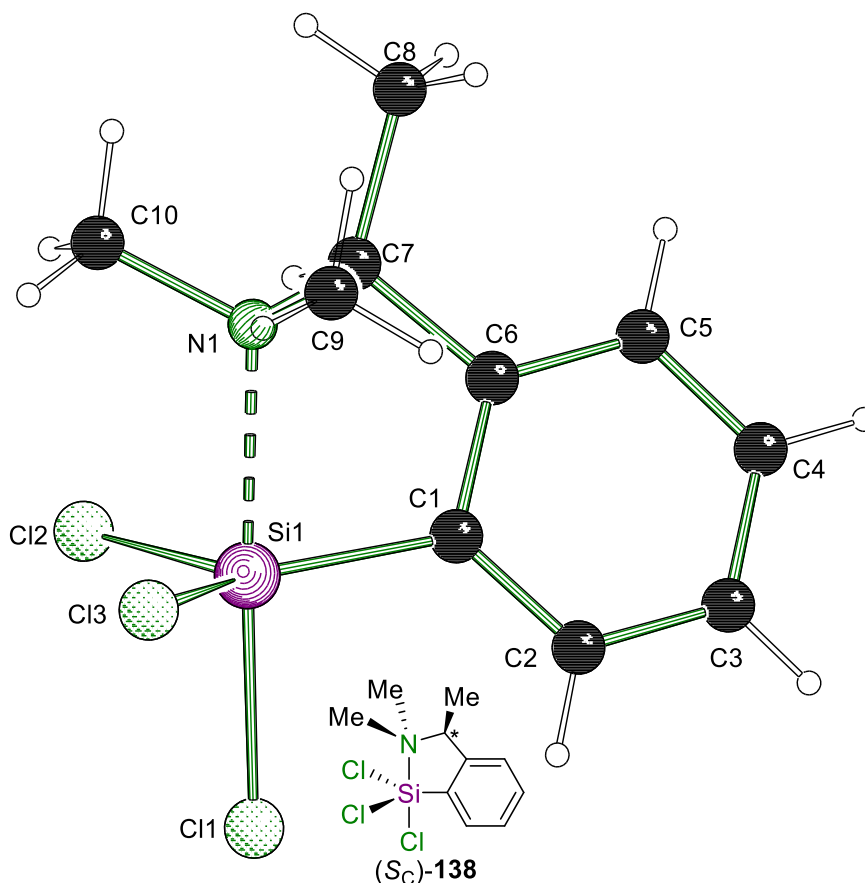
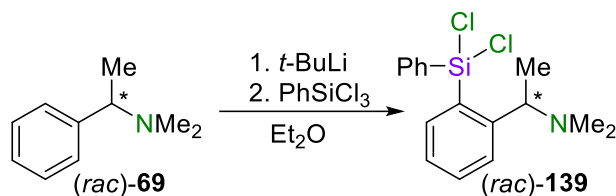


Abbildung 4.86: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Chlorsilan (S_C)-138 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–C1 1.857(6), Si1–Cl1 2.167(3), Si1–Cl2 2.072(3), Si1–Cl3 2.071(3), Si1–N1 2.156(5), C1–Si1–Cl1 96.13(18), Cl1–Si1–N1 177.16(15).

Die Struktur ist nahezu identisch zu der des Racemats, jedoch ist die Qualität der Festkörperstruktur schlechter als die der racemischen Verbindung.

Neben dem Trichlorsilan wurde auch das Phenyldichlorsilan synthetisiert.



Schema 4.55: Synthese von Phenyldichlorsilan **139**.

Hier zeigten sich dieselben Schwierigkeiten bei der Isolation des Produktes, wie bereits beim Trichlorsilan. Es konnte jedoch auch hier das Racemat kristallisiert und eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die Verbindung kristallisierte aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

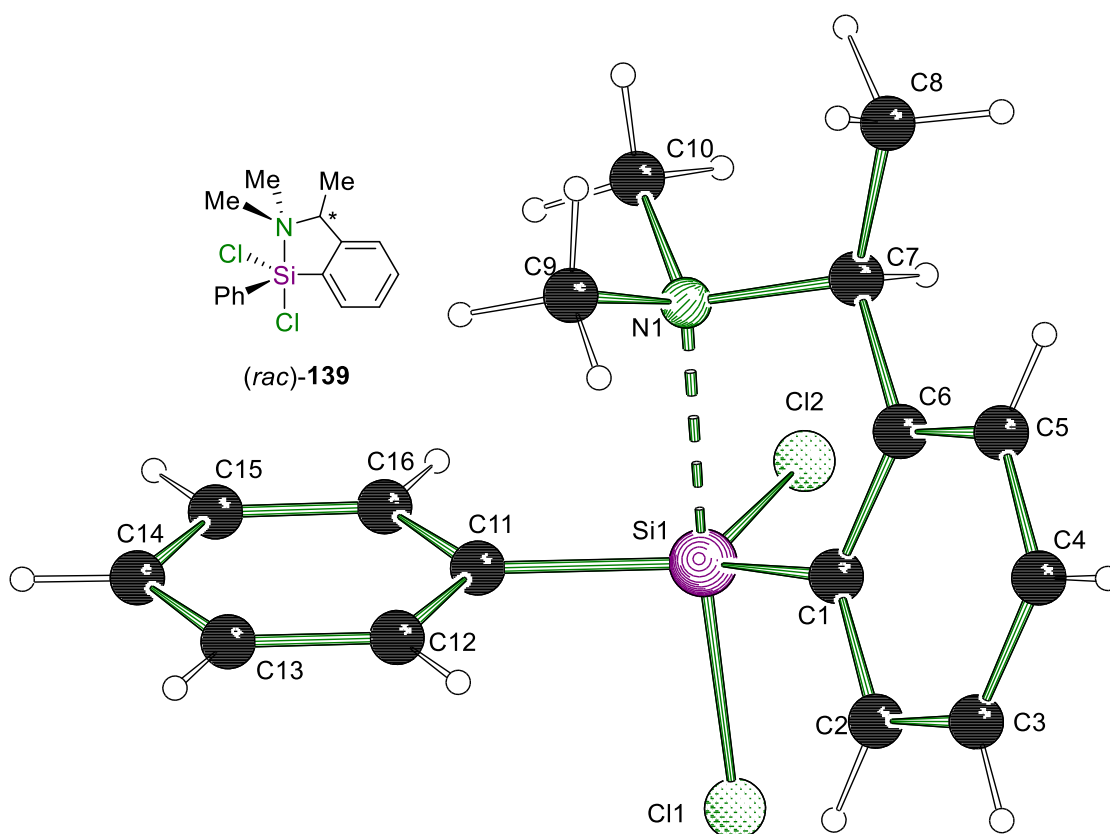


Abbildung 4.87: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Chlorsilan (*rac*)-**139** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–C1 1.8675(10), Si1–Cl1 2.1771(4), Si1–Cl2 2.0864(4), Si1–C11 1.8606(11), Si1–N1 2.3038(10), C1–Si1–C11 125.21(5), C1–Si1–Cl1 97.93(3), Cl1–Si1–N1 176.42(3).

Die Struktur ähnelt denen der Trichlorsilane überein. Der Phenylsubstituent ordnet sich wie zu erwarten als elektropositiverer Substituent in der äquatorialen Ebene an. Der Si–N-Abstand beträgt 2.3064(2) Å und ist damit etwas länger als bei den Trichlorsilanen. Je

weniger elektronegative Substituenten am Silicium positioniert sind, desto schwieriger wird es für das Molekül die zusätzliche Elektronendichte eines fünften Donors zu stabilisieren. Hier zeigte sich diese Stabilisierung der dativen Si–N-Bindung mit zunehmender Anzahl an elektronegativen Substituenten am Siliciumzentrum.

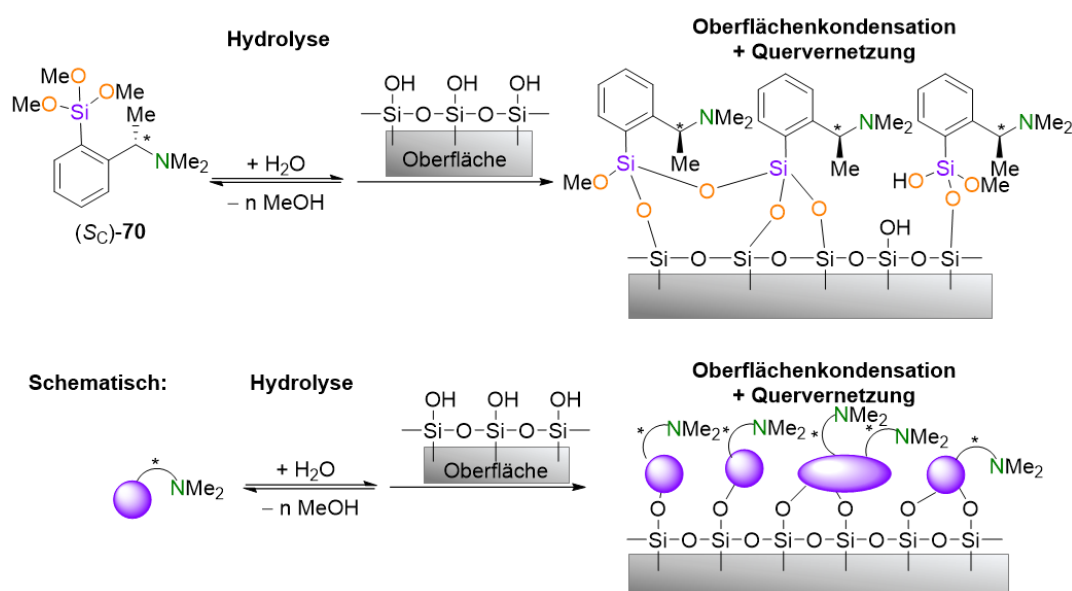
4.5.1 Ergänzende Daten zu den Festkörperstrukturen

Tabelle 4.24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die pentavalenten Chlorsilane (*rac*)-138, (*Sc*)-138 und (*rac*)-139.

Verbindung	(<i>rac</i>)-138	(<i>Sc</i>)-138	(<i>rac</i>)-139
Summenformel	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₃ NSi	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₃ NSi	C ₁₆ H ₁₉ Cl ₂ NSi
Formelmasse [g/mol]	282.66	282.66	324.31
Temperatur [K]	100.0	99.99	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P1</i>
Zelldimension [Å]	13.4307(13)	9.312(10)	9.0467(5)
	12.1365(16)	10.421(10)	9.5520(3)
	15.494(2)	13.000(18)	9.6748(6)
α [°]	90	90	90.895(2)
β [°]	90	90	108.573(2)
γ [°]	90	90	97.805(2)
Zellvolumen [Å ³]	2525.6(5)	1262(3)	783.61(7)
Z	8	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.487	1.488	1.374
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.213	0.789	0.480
F(000)	1168.0	584.0	340.0
Kristallgröße [mm ³]	0.154 × 0.086 × 0.082	0.096 × 0.061 × 0.044	0.585 × 0.455 × 0.242
Strahlungsquelle	CuK α ($\lambda = 1.54178$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	11.366 – 152.992	5.01 – 55.236	4.312 – 61.042
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12
	-14 ≤ k ≤ 15	-13 ≤ k ≤ 12	-13 ≤ k ≤ 13
	-19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	31244	27343	21679
Unabhängige Reflexe	2646 [$R_{\text{int}} = 0.0374$, $R_{\text{sigma}} = 0.0186$]	2920 [$R_{\text{int}} = 0.0996$, $R_{\text{sigma}} = 0.0501$]	4780 [$R_{\text{int}} = 0.0280$, $R_{\text{sigma}} = 0.0224$]
Daten / Restraints / Parameter	2646/0/139	2920/0/140	4780/0/184
Goodness-of-fit auf F ²	1.044	1.135	1.055
Endgültige R-Werte [$\geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0303$, $wR_2 = 0.0817$	$R_1 = 0.0456$, $wR_2 = 0.0813$	$R_1 = 0.0273$, $wR_2 = 0.0668$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0836$	$R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.0908$	$R_1 = 0.0321$, $wR_2 = 0.0700$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.46/–0.30	0.36/–0.39	0.42/–0.23
Flack Parameter	–	0.13(6)	–

4.6 Modifikation von Oberflächen mit chiralen Silanen

Im letzten Teilprojekt sollte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe MATHUR von der Universität zu Köln die synthetisierten Silane verwendet werden, um mit diesen Oberflächen von ausgewählten Substraten zu beschichten. In Zusammenarbeit mit Frau A. K. SCHMIDT-VERMA sollten so definierte funktionale chirale Oberflächen dargestellt und ihre Eigenschaften analysiert werden, um ein mögliches Anwendungspotential zu erschließen. Als Präkursor und Adsorbat dient das Trimethoxysilan **70**, welches im ersten Teil der Arbeit synthetisiert wurde. Mit diesem sollen Silicium- und Glassubstrate, in Form von dünnen quadratischen Scheiben („Wafern“) beschichtet werden.



Schema 4.56: Geplante Beschichtung einer aktivierten Siliciumoberfläche mit chiralen Methoxysilan **70**. Oben: Beschichtung eines Siliciumsubstrates mit aktivierter Oberfläche mithilfe des hydrolysierten Trimethoxysilans **70**. Unten: Vereinfachte Darstellung des oben gezeigten Schemas.

Das oben gezeigte Schema zeigt das geplante Beschichtungsverfahren. So soll das Trimethoxysilan in Gegenwart von Wasser hydrolysiert werden, bevor es an die aktivierte Oberfläche eines Substrates kondensiert. Die restlichen Si-O-Funktionen ermöglichen zusätzliche Quervernetzungen des Adsorbaten an die Oberfläche oder an andere Silanmoleküle.

In einer solchen chiralen Schicht sollte in der Theorie das C-stereogene Aminoorganylrückgrat der Silane nach oben ausgerichtet sein. Mit dieser Funktionalität

könnten dann im weiteren Schritt mögliche Metallkoordinationsmöglichkeiten, Katalysatoreigenschaften sowie Haftung und Wechselwirkungen mit diversen anderen Komponenten untersucht werden.

Damit eine erfolgreiche Beschichtung des Substrates sichergestellt werden kann, muss das Methoxysilan zumindest teilweise oder vollständig in Gegenwart von Wasser hydrolysiert werden, um eine hohe Affinität für Kondensationsreaktionen mit dem Substrat zu schaffen. Da das Trimethoxysilan **70** drei Methoxygruppen aufweist, sollte dies in der Lage sein mehrfach an die Substratoberfläche zu binden und Quervernetzungen zu anderen Adsorbat-Molekülen auf der Oberfläche einzugehen, und so eine stabile Schichtbildung ermöglichen.

Eine generelle Schwierigkeit bei Beschichtungsverfahren stellt die Darstellung einer gleichmäßigen und reproduzierbaren Beschichtung des Substrats dar. So sind generell drei Hauptformen für Beschichtungen mit dünnen Adsorbatfilmen bekannt.^[145]

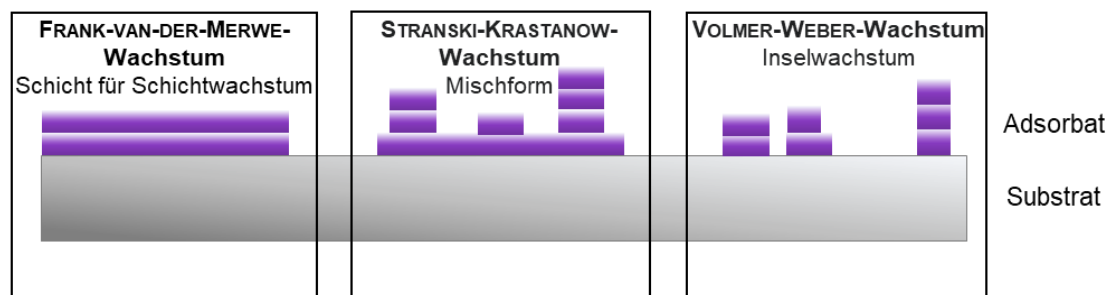


Abbildung 4.88: Unterschiedliche Arten des Schichtwachstums für dünne Schichten.

Bei gleichmäßigem Wachstum des Adsorbaten scheidet sich der Adsorbat regelmäßig, Schicht für Schicht auf dem Substrat ab und führt so zu einer homogenen Schicht mit einer vergleichsweise geringen Oberfläche (FRANK DER MERWE-Wachstum).^[146] Im anderen Extremfall scheidet sich der Adsorbat primär auf anderen Adsorbaten ab, wodurch es zu einem Inselwachstum kommt und Schichten mit besonders hoher Oberfläche entstehen (VOLMER-WEBER-Wachstum).^[147] Bei der Mischform kommt es zunächst zur Bildung einer ersten definierten Schicht auf dem Substrat. Nachdem das Substrat mit einer ersten Schicht bedeckt ist, folgt anschließend ein Inselwachstum (STRANSKI-KRASTANOW-Wachstum).^[148] Nach welchem Typus sich eine Schicht aufbaut hängt von mehreren Faktoren ab, dazu zählen die Oberflächenenergien, Diffusion und Adsorptionsmöglichkeiten von Adsorbat und Substrat.^[145] Abhängig von dem vorliegenden Beschichtungstyp können die Eigenschaften der Oberflächen stark variieren. Insbesondere für die chiralen Eigenschaften ist die Anordnung der Moleküle

auf der Oberfläche essentiell und muss bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Im Rahmen des Kooperationsprojektes stellen sich daher mehrere Herausforderungen:

- a) Die Wahl von geeigneten Beschichtungsverfahren, die zum einen eine erfolgreiche Beschichtung ermöglichen und zum anderen reproduzierbare Ergebnisse liefern.
- b) Die Optimierung der Beschichtungsmethode, um Schichten mit einer definierten Ordnung der Moleküle an der Oberfläche zu erzeugen, welche abhängig von den Konfigurationen der C-stereogenen Kohlenstoffzentren in einer gezielten Anordnung der Aminoorganylmolekülteile resultiert.
- c) Die Verfügbarkeit und Entwicklung von Analytikmethoden, um die Natur der synthetisierten Beschichtungen aufzuklären sowie in Experimente die chiralen Eigenschaften der beschichteten Substrate zu untersuchen.

4.6.1 Beschichtungsversuche

Die erste Aufgabe stellt somit die Wahl nach einem geeigneten Beschichtungsverfahren dar, um die Moleküle gleichmäßig auf einem Substrat aufzubringen. Dieses muss den Ablauf der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Trimethoxysilans ermöglichen und somit passend zur Reaktivität dieses Adsorbaten gewählt werden.

Im Rahmen der Arbeit fiel die Wahl auf Flüssigphasenmethoden, die für die Beschichtungsverfahren genutzt werden sollten. Diese weisen im Gegensatz zu Gasphasen-Methoden eine höhere Verweilzeit und Konzentration des Silans auf der Substratoberfläche auf. Dies sollte zum einen erstmal eine generelle Schichtbildung mit dem Trimethoxysilan garantieren, sowie zusätzlich dickere Schichten als andere Verfahrenstechniken ermöglichen. Eine dickere Schicht vereinfacht insbesondere zu Beginn die Anwendung diverser analytische Methoden. Zusätzlich könnte eine höhere Verweil- und Reaktionszeit des Trimethoxysilans bei dem Versuch auch die Ausbildung einer höheren Ordnung der Moleküle an der Oberfläche begünstigen. Damit eine hohe Affinität und Reaktivität zwischen Adsorbat und Substrat gewährleistet werden kann, wird die Substratoberfläche vor den Versuchen gereinigt und mit geeigneten Chemikalien vorbehandelt, um aktive Silanolgruppen an der Oberfläche zu schaffen.

In den ersten Versuchsreihen sollten die Versuche im *dip-coating*-Verfahren durchgeführt werden, das den folgenden Aufbau aufweist:

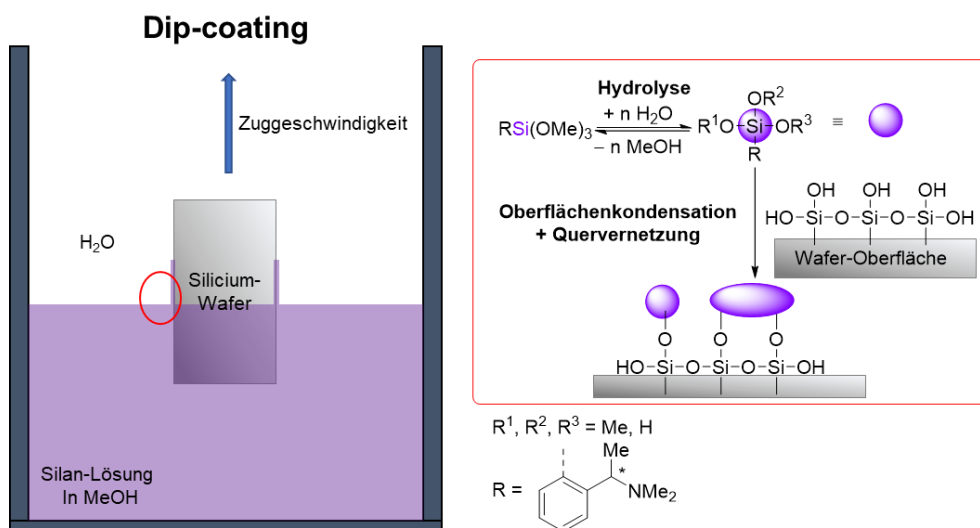


Abbildung 4.89: Aufbau und Ablauf des *dip-coating*-Verfahrens für die Beschichtung eines Silicium-Wafers mit dem Trimethoxysilan **70**. Die eigentliche Reaktion findet am Meniskus der Silanlösung und dem Substrat statt.

Hierbei wird das Substrat in eine Lösung des Silans in Methanol mit einer bestimmten Konzentration „gedippt“. Durch die Wahl einer genauen Verweilzeit und einer bestimmten Zuggeschwindigkeit wird die Reaktionszeit des Adsorbaten mit dem Substrat festgelegt. Die eigentliche Hydrolyse des Methoxysilans und Kondensation an die Oberfläche des Wafers findet am Meniskus zwischen der Lösung, Luft und dem Substrat statt. Die Luftfeuchtigkeit nimmt hier daher ebenfalls Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit des Silans. Zusätzlich lässt sich das Substrat sowie die Silanlösung auf eine bestimmte Temperatur erwärmen. In der Regel wird bei dieser Methode nur das Substrat erwärmt, da so insbesondere Reaktionen an der Substratoberfläche gefördert werden und das Lösungsmittel schneller verdampft. Aufgrund der pandemischen Lage in denen das Projekt durchgeführt wurde, konnte die benötigte Versuchsanordnung von den Werkstätten nicht wie geplant fertig gestellt und daher keine *dip-coating*-Versuche durchgeführt werden.

Alternativ wurden erste Versuche im *spin-coating*-Verfahren durchgeführt. Hierbei wird zunächst die Silanlösung im Zentrum des Substrats aufgetragen und dieses anschließend durch ein Vakuum fest auf einem Halter fixiert und in Rotation versetzt. Durch die wirkenden Fliehkräfte wird der Adsorbat gleichmäßig auf der Oberfläche

verteilt und überschüssige Lösung vom Substrat entfernt. Dieses Verfahren ermöglicht die Darstellung von besonders dünnen und gleichmäßigen Beschichtungen.

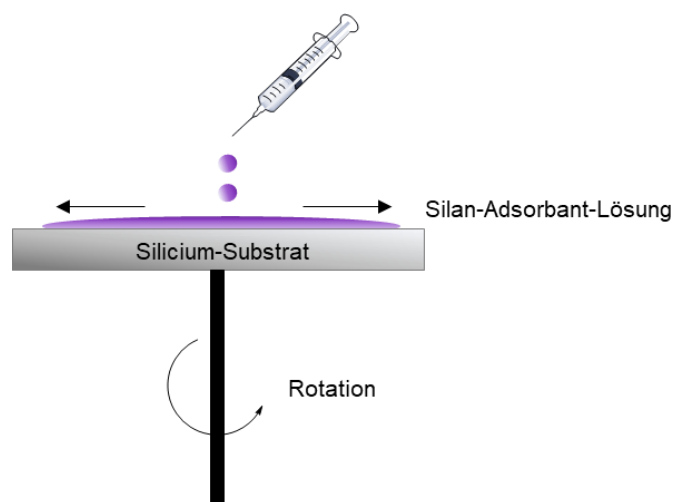
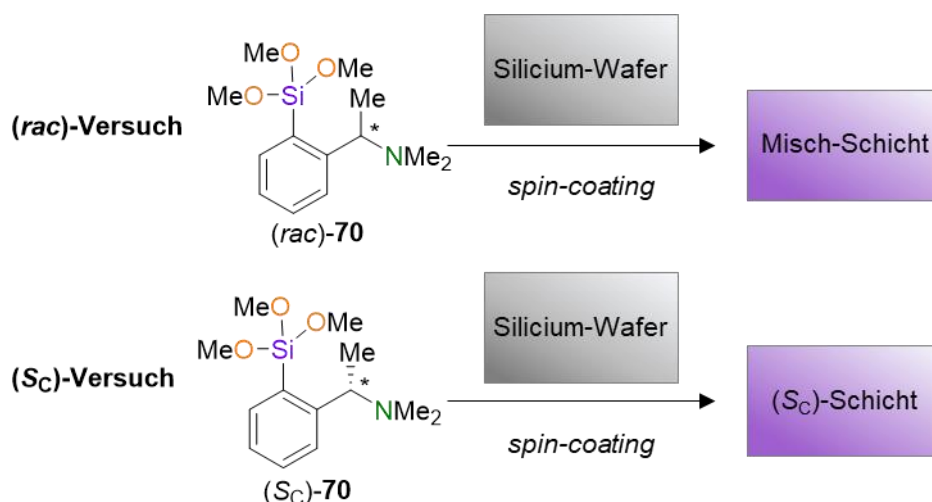


Abbildung 4.90: Schematischer Aufbau der *spin-coating*-Versuche zur Beschichtung von Silicium-Wafern mit der Methoxysilanlösung.

Analog wie beim *dip-coating* wird durch Erhitzen des Wafers die Kondensationsreaktionen am Substrat mit dem Adsorbaten begünstigt. Wichtige Parameter für das *spin-coating* sind die Rotationsgeschwindigkeit, Temperatur des Substrats und die Silankonzentration. Im ersten Versuch wurden als Substrate 4 cm² große Silicium-Wafer verwendet und das Trimethoxysilan **70** wurde in Reinform als Adsorbat eingesetzt. So sollte unabhängig von der Qualität der Beschichtung zunächst eine maximale Reaktivität des Adsorbaten und die damit einhergehende erfolgreiche Schichtbildung gewährleistet werden.

Die Versuche wurden in der Universität zu Köln von Frau A. K. SCHMIDT-VERMA durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene *spin-coating*-Versuche durchgeführt. Ein Silicium-Substrat wurde mit dem racemischen Trimethoxysilan (*rac*)-**70** beschichtet, während im zweiten Versuch ein Silicium-Wafer mit dem (*S_C*)-konfigurierten Trimethoxysilan (*S_C*)-**70** beschichtet wurde.



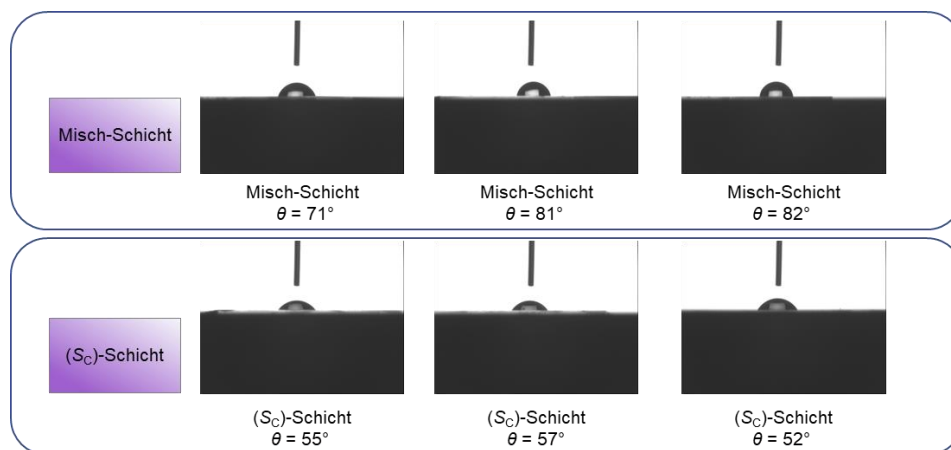
Schema 4.57: Beschichtungsversuche mit *spin-coating*. Ein Versuch erfolgt unter Verwendung des racemischen Adsorbaten (*rac*)-**70** und resultiert in einer „Misch-Schicht“. Die Verwendung des (*S_C*)-konfigurierten Silans (*S_C*)-**70** bei der Beschichtung resultiert in einer „(*S_C*)-Schicht“.

Die nach den Versuchen erhaltenen beschichteten Wafer zeigten bereits optisch eine erfolgreiche Beschichtung, wodurch die generelle Beschichtungsmethode als geeignet verifiziert werden konnte. Die beiden Beschichtungen wurden dargestellt, um diese zunächst untereinander vergleichen zu können. Das beschichtete Substrat mit dem (*rac*)-Silan **70** wird im Folgenden als Misch-Schicht bzw. Misch-Substrat bezeichnet, in denen die C-stereogenen Zentren beiden Konfigurationen aufweisen. Das beschichtete Substrat aus dem Versuch mit dem (*S_C*)-konfigurierten Silan wird hier als (*S_C*)-Schicht bzw. (*S_C*)-Substrat bezeichnet.

4.6.2 Analytik der Beschichtungen

Aufgrund der knapp bemessenen Ressourcen im zeitlichen Rahmen der Arbeit konnten nur erste analytische Untersuchungen der Beschichtungen durchgeführt werden. Daher wurden zunächst Standarduntersuchungen der beschichteten Substrate vorgenommen. So wurden Kontaktwinkelmessungen der Misch-Schicht und der (*S_C*)-Schicht mit Wasser durchgeführt um die Hydrophilie der Schichten zu ermitteln. Generell gelten Oberflächen mit Kontaktwinkeln von $\theta \sim 0^\circ$ als hydrophil während Komponenten mit einem Kontaktwinkel θ von 90° als hydrophob klassifiziert werden. Bei einem Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ handelt es sich um superhydrophobe Verbindungen.^[149]

Für die Misch-Schicht aus dem (*rac*)-Versuch und der (*S_C*)-Schicht aus dem (*S_C*)-Versuch wurden jeweils drei Kontaktwinkel-Messungen durchgeführt.



Schema 4.58: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der beschichteten Substrate. Die Messungen wurden an unterschiedlichen Stellen der beschichteten Substrate wiederholt.

Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Ergebnisse der Messungen der Misch-Schicht signifikant von denen der (S_C)-Schicht. Für erstere ergeben sich Kontaktwinkel mit Wassertropfen von $\theta_{\text{Misch}} = 71\text{-}82^\circ$, während bei der (S_C)-Schicht die Ergebnisse von $\theta_S = 52\text{-}57^\circ$ um etwa 20° niedriger ausfallen. Daraus ergibt sich, dass die Misch-Schicht hydrophobere Eigenschaften aufweist als die (S_C)-Schicht. Damit die (S_C)-Schicht eine höhere Hydrophilie aufzeigen kann, müssen mehr polare Molekülgruppen zur Oberfläche hin ausgerichtet sein. Dies könnte durch die Anordnung der Aminogruppen zur Oberseite des Substrates hin erklärbar sein, wie sie für die Beschichtung geplant war. Im Gegensatz dazu müssen bei der Misch-Schicht aus dem Versuch mit dem racemischen Silan unpolare Molekülteile an der Oberfläche dominieren. Hier liegt die Vermutung nahe, dass sich die aromatischen Benzolgruppen primär zur Oberseite ausgerichtet haben und die polareren Molekülteile bzw. die Aminogruppen möglicherweise weniger geordnet an der Oberfläche ausgerichtet sind.

Eine alternative Erklärung kann jedoch auch ein unterschiedliches Schichtwachstum sein. Bei der (S_C)-Schicht würde ein gleichmäßiges Schicht-für-Schicht-Wachstum (FRANK DER MERWE-Wachstum) in einer vergleichsweise ebenen Oberfläche resultieren, die mehr Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Wassertropfen zulässt. Bei der Misch-Schicht könnte es vermehrt zu einem Inselwachstum (VOLMER-WEBER-Wachstum) gekommen sein, die in einer eher rauen Oberfläche resultiert und somit weniger Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit zulässt, was ebenfalls in einer unpolaren Oberfläche resultieren würde. Es fehlen jedoch noch Folgeuntersuchungen sowie die Reproduktion der Beschichtungen, um diese Effekte ausreichend zu bestätigen. Um zu überprüfen welcher der beiden

Erklärungen zutreffender ist, müssten die Kontaktwinkelmessungen beispielsweise mit einer unpolaren Flüssigkeit wiederholt werden.

Neben den Kontaktwinkelmessungen wurden auch erste RAMAN-Spektren der beschichteten Silicium-Wafer aufgenommen. Um diese besser verwerten zu können, wurde zunächst einige theoretische RAMAN-Spektren modelliert. Zunächst wurde das Spektrum des Trimethoxysilans (S_C)-**70** mit dem Programm *Gaussian16* berechnet.

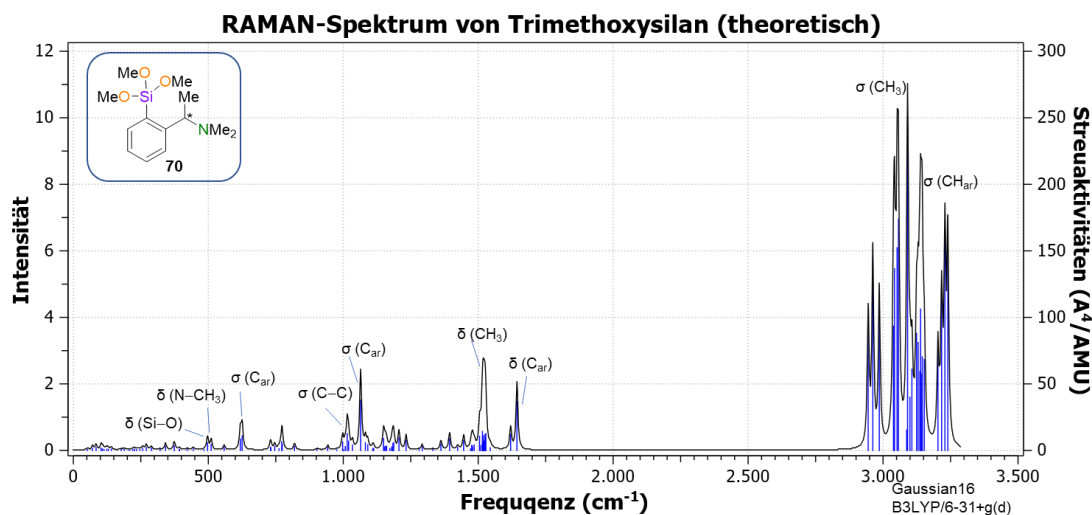


Abbildung 4.91: Theoretisches RAMAN-Spektrum von Methoxysilan (S_C)-**70** [berechnet mit Gaussian16, B3LYP/6-31+g(d)].

Das (S_C)-Trimethoxysilan **70** wurde zunächst geometrieoptimiert und mithilfe der Frequenzrechnung das RAMAN-Spektrum in der Gasphase kalkuliert. Zusätzlich wurde ein Vergleichsspektrum für das vollständig hydrolysierte Silantriol (S_C)-**90** berechnet.

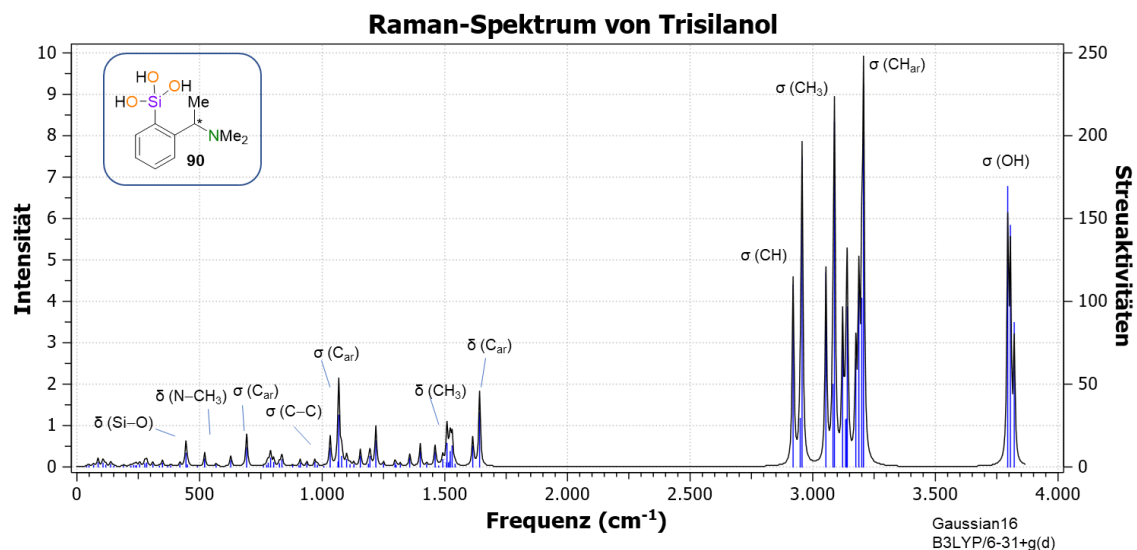


Abbildung 4.92: Theoretisches RAMAN-Spektrum von Silantriol (Sc)-**90** [berechnet mit Gaussian16, B3LYP/6-31+g(d)].

Dieses ähnelt wie erwartet dem RAMAN-Spektrum des Trimethoxysilans. Hier können die Signale der OH-Schwingungen im Bereich von 3800 cm^{-1} beobachtet werden. Als letztes Vergleichsspektrum wurde ein einfach kondensiertes Modell-Siloxandiol geometrioptimiert und ebenfalls ein RAMAN-Spektrum für das Molekül kalkuliert.

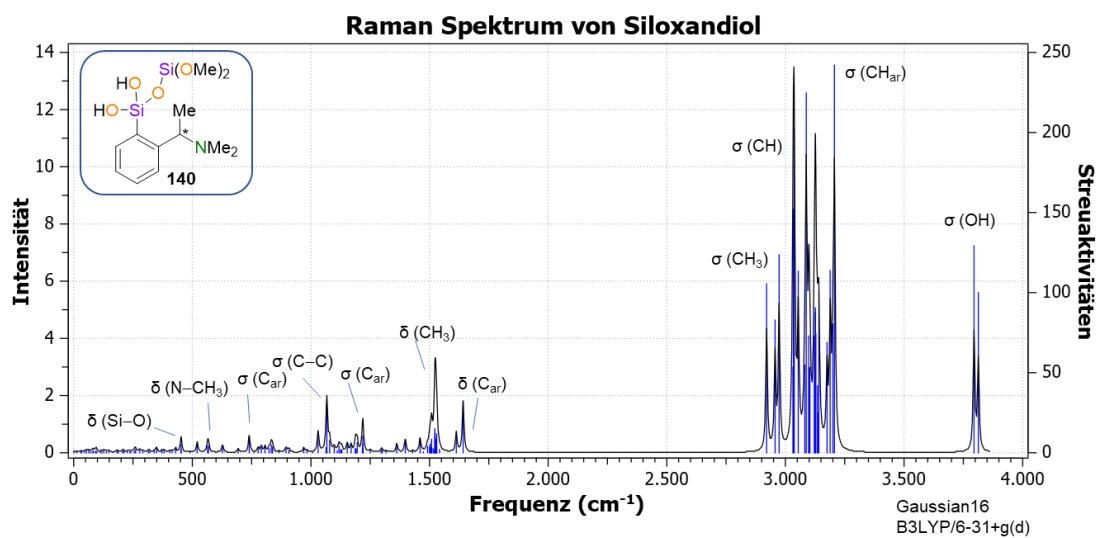


Abbildung 4.93: Theoretisches RAMAN-Spektrum von Siloxansilandiol (Sc)-**140** [berechnet mit Gaussian16, B3LYP/6-31+g(d)].

Bei diesem tritt eine etwas höhere Intensität für die Signale der CH_3 -Schwingungen auf, gibt jedoch auch die erwartete Ähnlichkeit zu den anderen theoretischen Spektren wieder.

Nach den theoretischen Überlegungen konnten anschließend die RAMAN-Spektren der Misch-Schicht und der (S_C)-Schicht aufgezeichnet werden. Hierbei war der Messbereich im Experiment jedoch auf Frequenzen bis zu 3000 cm^{-1} begrenzt, wodurch insbesondere die theoretisch intensiven Signalbereiche nicht erfasst werden können. Zusätzlich ist zu beachten, dass theoretische molekulare Gasphasenspektren nicht dem Spektrum eines Festkörpers aus zahlreichen Silaneinheiten entsprechen, jedoch können möglicherweise analoge Muster und ähnliche Signalbereiche zugeordnet werden.

Für die Misch-Beschichtung aus dem Versuch mit racemischen Trimethoxysilan **70** ergab sich folgendes experimentelles Spektrum.

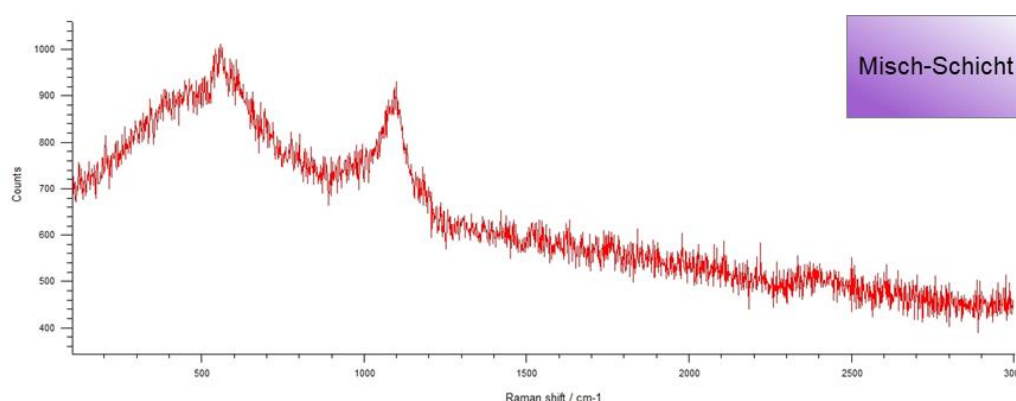


Abbildung 4.94: RAMAN-Spektrum von beschichtetem Silicium-Wafer mit (*rac*)-Silan **70**.

Im Spektrum sind keine scharfen Banden zu erkennen. Nur im Frequenzbereich von $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ und $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ kommt es zu zwei breiten und intensiveren Signalen. Im theoretischen Spektrum des Methoxysilans findet sich bei 497 cm^{-1} eine Deformationsschwingung der Si–O-Gruppen am Molekül. Der Frequenz von 510 cm^{-1} ist eine Deformationsschwingung der N–CH₃-Einheiten in den Kalkulationen zugeordnet. Diese könnten den breiten Signalen im Bereich von $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ des experimentellen Spektrums entsprechen. Beim Vergleich des zweiten breiten Signals im Bereich von $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ kann ebenfalls eine entsprechende Schwingung im theoretischen Spektrum des molekularen Trimethoxysilans gefunden werden. So kann eine intensivere Schwingung bei einer Frequenz von 1064 cm^{-1} aus dem modellierten Spektrum der Deformationsschwingung des Aromaten-Gerüsts des Benzolringes zugeordnet werden. Somit könnte das breite Signal aus dem Experiment der Misch-Beschichtung ebenfalls auf Schwingungen des Benzolringes der einzelnen Silan-substituenten zurückzuführen sein. Andere intensivere Schwingungen, wie sie für die einzelnen Silanmoleküle berechnet wurden, finden sich jedoch nicht im experimentellen Spektrum des Festkörpers wieder.

Zuletzt wurde auch das RAMAN-Spektrum der (S_C)-Schicht aus dem Versuch mit dem ausschließlich (S_C)-konfigurierten Methoxysilan aufgezeichnet.

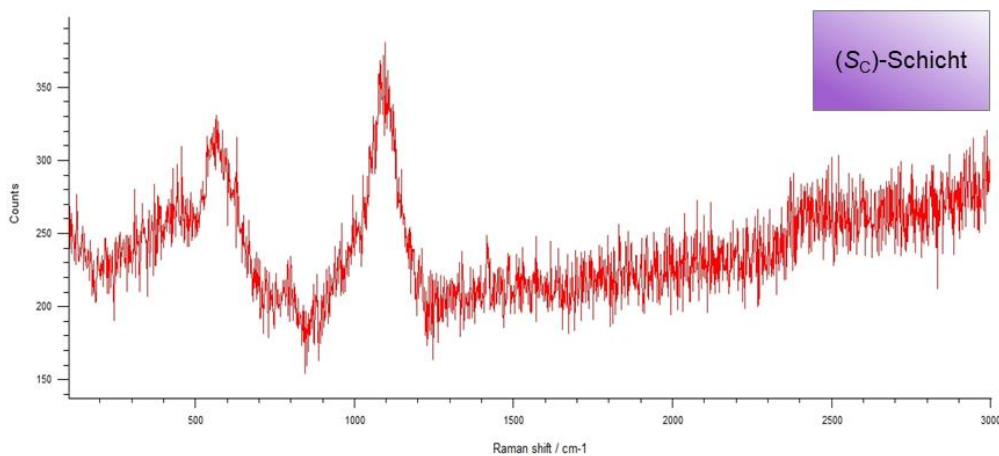


Abbildung 4.95: RAMAN-Spektrum von beschichtetem Silicium-Wafer mit (S_C)-Silan **70**.

Dieses ähnelt dem Spektrum der Misch-Beschichtung. Hier sind jedoch die beiden breiteren Signale im Frequenzbereich von 500–600 cm⁻¹ und 1000–1100 cm⁻¹ wesentlich schärfer als beim vorherigen Spektrum der Misch-Schicht. Die Signale sind bei (S_C)-Schicht jedoch weniger intensiv. Die schärferen Banden können denselben Gruppen wie schon beim vorherigen Spektrum zugeordnet werden. Die zuvor prognostizierte höhere Ordnung der Silanmoleküle an der Oberfläche der (S_C)-Schicht im Vergleich zur Misch-Schicht könnte hier ebenfalls Grund für die schärferen und eindeutigeren Signale im aufgezeichneten RAMAN-Spektrum sein. Für die (S_C)-Schicht wurde zur Kontrolle eine zweites RAMAN-Spektrum aufgezeichnet.

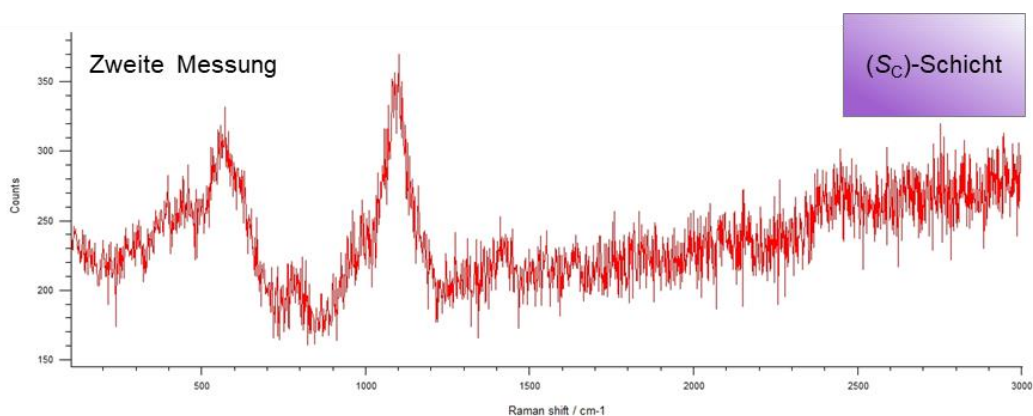


Abbildung 4.96: Zweite RAMAN-Messung der (S_C)-Schicht aus dem Versuch mit (S_C)-Silan **70**.

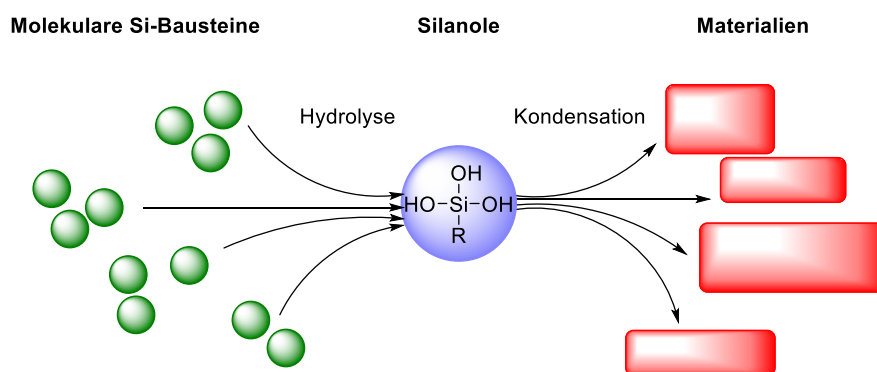
Das Spektrum ist nahezu äquivalent zum vorherigen und spricht dafür, dass die Beschichtung auf dem Substrat regelmäßig erfolgt ist.

Die durchgeführten Versuche stellen bisher nur einen ersten Blick auf die möglichen Charakteristiken der Schichten und ihre Unterschiede dar. In Zukunft müssen die Versuche reproduziert und die Beschichtungsverfahren weiter optimiert werden, um die Ergebnisse zu validieren. Des Weiteren sollten die Schichten mit weiteren Analyseverfahren untersucht werden.

Zur Überprüfung, ob die Misch-Schicht oder die (S_C)-Schicht unterschiedliche chirale Eigenschaften aufweisen, könnten hier die Wechselwirkungen mit anderen chiralen Molekülen in Experimenten untersucht werden. So könnte beispielsweise die unterschiedliche Adsorption von kleinen chiralen Alkoholen an die Oberfläche des Misch- und des (S_C)-Substrats untersucht werden. Die ersten Experimente zeigen jedoch bereits vielversprechende Ergebnisse und sollten in Zukunft fortgeführt werden.

5 Zusammenfassung

In Anlehnung der Fähigkeiten der Natur zur Darstellung hochkomplexer SiO₂-basierter Materialien konnte in dieser Arbeit ein tieferes Verständnis für molekulare Prozesse gewonnen werden, die für den Aufbau silanolbasierter Strukturen von wichtiger Relevanz sind. Hierzu wurde der Fokus der Betrachtung auf die Stoffklasse der Silanole gelegt, die als zentrales Bindeglied fundamental an der Umwandlung von molekularen Silicium-Bausteinen zu siloxanbasierten Materialien beteiligt sind.



Schema 5.1: Silanole als Bindeglied zwischen molekularen Silanen und siloxanbasierter Materialien.

Zur Eingrenzung des komplexen Themengebietes wurden Silanole synthetisiert und untersucht, die anlehnend an den bisherigen Kenntnisstand Eigenschaften aufweisen, die zur Steuerung der Kondensationsprozesse beitragen könnten. Dadurch ergibt sich zusätzlich das Potential für diverse industrielle Anwendungen. Folgende Anforderungen wurden hier berücksichtigt:

- Da Chiralität ein strukturbestimmendes Merkmal ist, wurden die Komponenten mit einem stabilen chiralen Rückgrat ausgestattet.
- Durch Darstellung diverser Si-stereogener Verbindungen und Isolation stereochemisch reiner Substanzen wurde die Grundlage für die Studien von molekularen Prozessen mit diesen stereochemischen Sonden geschaffen.
- Basierend auf die in Kieselalgen gefunden Aminbasen wurden die Zielmoleküle mit einer Aminofunktion ausgestattet, um den Einfluss dieser Funktionalität auf molekulare Reaktionsprozesse und Strukturen untersuchen zu können.

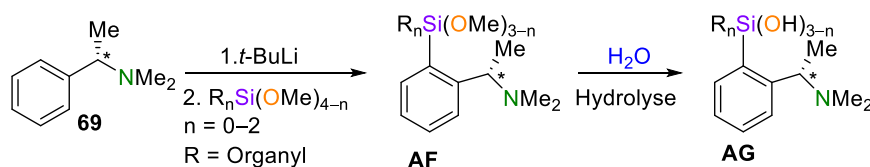
Mit diesen Voraussetzungen wurde zunächst eine Variation diverser chiraler und aminofunktionalisierter Silanole synthetisiert und deren Festkörperstrukturen analysiert. Mithilfe von Si-stereogenen Silanolen wurden in intensiven Versuchsreihen insbesondere Kondensations- und Epimerisierungsverhalten der Silanole in Lösungen studiert, um neue Erkenntnisse zu diesen molekularen Prozessen zu gewinnen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zudem einige weitere Projekte realisiert werden:

- Transformationen von Silanolen zu Siloxiden, einer Stoffklasse die ein hohes Anwendungspotential auszeichnet und hier um zusätzliche wertvolle chirale Vertreter erweitert werden konnte.
- Zur Aufklärung der komplexen elektronischen Situation der Si–O-Bindung in Silanolen wurden erste hochwertige Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt, die eine exakte Elektronendichtebestimmungen ermöglichen.
- Mithilfe der Arbeitsgruppe MATHUR der Universität zu Köln wurden erste Versuche zur Oberflächenmodifikation mit den synthetisierten chiralen aminofunktionalisierten Si–O-Bausteine realisiert.

5.1 Synthese und Festkörperstrukturanalysen chiraler Aminoorganylmethoxysilane und -silanole

Die Synthesearbeit stellte die fundamentale Grundlage dieser Arbeit dar. Bei der Darstellung von diversen chiralen Methoxysilanen und Silanolen wurde das chirale Benzylamin **69** als Molekürückgrat verwendet, welches ein C-stereogenes Zentrum und einen Aminofunktion aufweist.

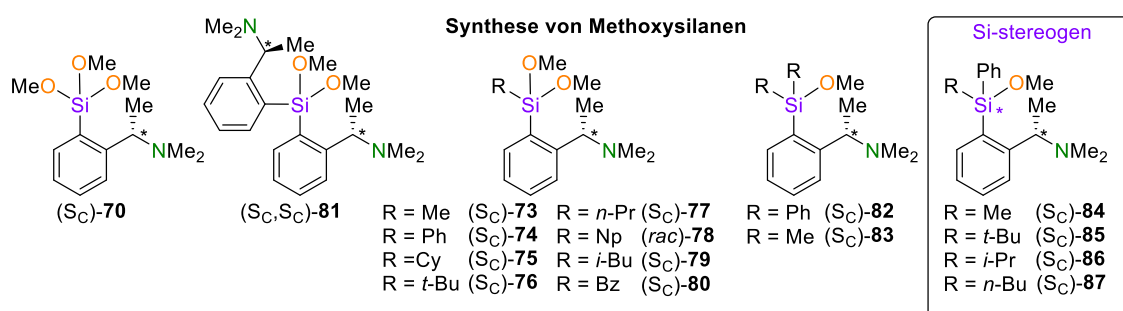


Schema 5.2: Verwendete Syntheseroute zur Darstellung der Methoxysilane und Silanole.

Die Synthese der Silanole erfolgte durch Hydrolyse der entsprechenden Methoxykomponenten. Durch Einsatz des enantiomerenreinen Amins (*S_C*)-**69** (*e.r.* >99:1) konnten die Verbindungen in (*S_C*)-konfigurierter Form dargestellt werden. Ein Großteil

der vorgestellten Silane konnte zudem auf Basis des racemischen (*rac*)-Amins **69** synthetisiert und rein isoliert werden.

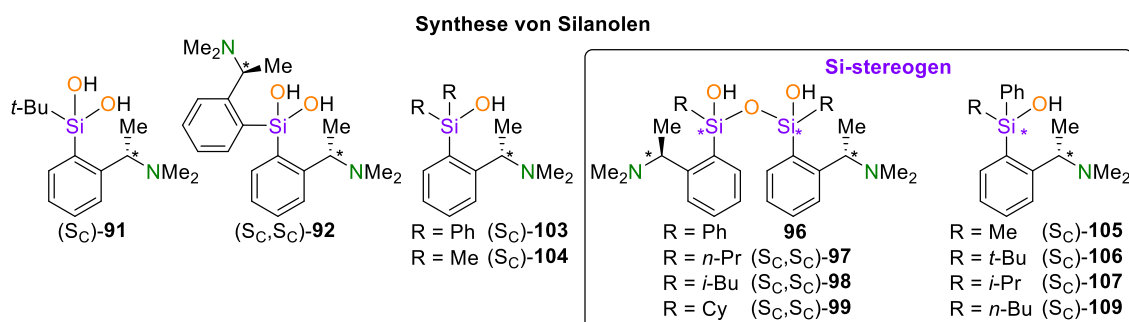
Abhängig von den funktionellen Si–O-Einheiten im Molekül, ließ sich im Rahmen dieses Projektes eine Bandbreite an chiralen Methoxysilan-Derivaten darstellen und charakterisieren.



Schema 5.3: Synthetisierte und charakterisierte chirale Methoxysilane.

Bei der Synthese der Si-stereogenen Methoxysilane **85**, **86** und **87** zeigte sich während der Synthese eine **asymmetrische Induktion** beim Aufbau der stereogenen Siliciumzentren. Hierdurch konnten die Verbindungen in angereicherter Form isoliert werden (*d.r.* > 94:6). Dieses Phänomen wurde von A. KRUPP aus der eigenen Arbeitsgruppe in einem anderen Projekt genauer untersucht.

Die Methoxysilane wurden mit unterschiedlichen Hydrolysebedingungen zu Silanolen umgesetzt. Die Tendenz von Silanolen in Kondensationsreaktionen zu Siloxanen zu reagieren, stellte hier eine synthetische Herausforderung dar. Ein zentrales Ziel bestand daher in der Kristallisation der Komponenten, wodurch diese aufgereinigt und die Festkörperstrukturmotive der Verbindungen untersucht werden konnten.



Schema 5.4: Synthese und Festkörperuntersuchungen von chiralen Silanolen.

Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten so 16 Silanol-Festkörperstrukturen aufgeklärt und die charakteristischen Struktur motive identifiziert werden. Dabei zeigten sämtliche untersuchte Komponenten die Ausbildungen von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen und den Aminoliganden. Hierbei konnten die Verbindungen in zwei Hauptgruppen unterteilt werden. Bei dem ersten Teil der Komponenten wurde die Ausbildung von **intramolekularen Wasserstoffbrücken** innerhalb eines Silanolmoleküls beobachtet. Die zweite Gruppe der Silanole zeigte eine Ausbildung von **intermolekularen Wasserstoffbrücken**, die in der Verbrückung der einzelnen Silanolmoleküle zu langen Ketten resultierte.

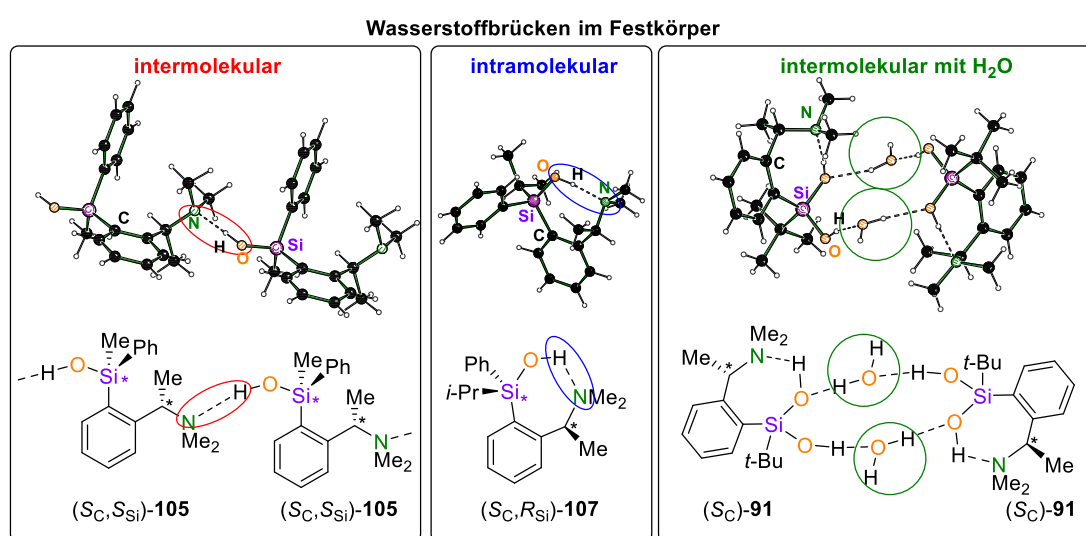


Abbildung 5.1: Gefundene Wasserstoffbrückenmotive in den Festkörperstrukturen der Silanole.

Insbesondere die Sterik der Substituenten an den Siliciumzentren scheint hier das ausgebildete Strukturmotiv zu beeinflussen. So führen größere Substituenten an den Siliciumzentren zur bevorzugten Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken, während kleinere Substituenten an den Siliciumzentren die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken ermöglichen. Die beiden isolierten Silandiole **91** und **92** stellten hier Sonderformen dar, da sie beide beobachtete Formen der Wasserstoffbrückenbindung im Festkörper zeigten. Beim *t*-Butylsilandiol **91** erfolgte die Verbrückung der intermolekularen Wasserstoffbrücken mittels zusätzlichem Kristallwasser im Festkörper. Letztere stellt eine Besonderheit dar, da bisher nur sehr wenige Festkörperstrukturen von Silanolen mit Wasser bekannt sind. Insgesamt zeigt der Amin substituent einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung der untersuchten Festkörperstrukturen.

Für viele der Si-stereogenen Verbindungen konnten **diastereomerenreine Festkörperstrukturen** analysiert werden. Zusätzlich zeigten die beiden Si-stereogenen Silanole

105 und **107** ein ausschließlich **fraktioniertes Kristallisationsverhalten**, wodurch sich diese in hoher stereochemischer Reinheit (*d.r.* >99:1) anreichern ließen.

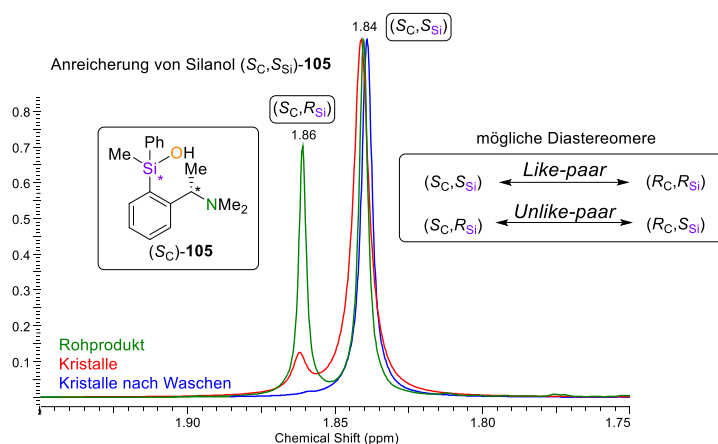
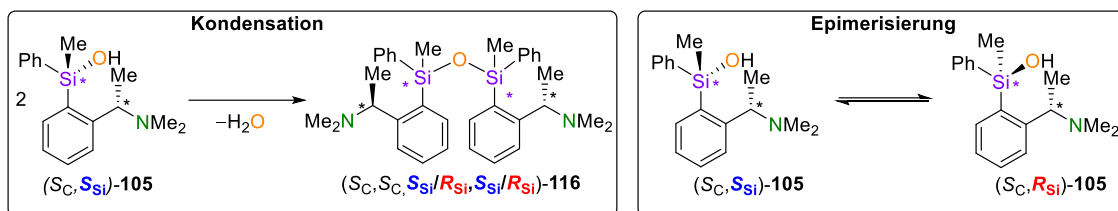


Abbildung 5.2: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Verdeutlichung der Anreicherung von Silanol (S_C, S_{Si})-**105** durch fraktionierte Kristallisation.

Dadurch konnte für das Silanol Phenylmethylsilanol das *Like*-Diastereomer (S_C, S_{Si})-**105** angereichert werden, während für *i*-Propylphenylsilanol das *Unlike*-Diastereomer (S_C, R_{Si})-**107** akkumuliert wurde (*d.r.* $\geq 99:1$). Dies wurde für die Komponente **105** weiter untersucht und optimiert, wodurch dieses auf einem synthetisch einfachen Weg im Grammaßstab dargestellt werden konnte. Zudem ist die Verbindung in kristalliner Form unproblematisch für lange Zeiträume lagerbar.

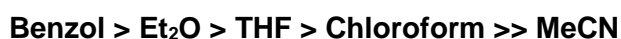
5.2 Mechanistische Untersuchungen mit chiralen Sonden

Der effiziente Zugang zu diesem Si-stereogenen Silanol **105** ermöglichte intensive mechanistische Untersuchungen zur Stabilität des Silanols in Lösung gegenüber Kondensationsreaktionen und Epimerisierungsprozessen. Hierzu wurden eine Vielzahl NMR-spektroskopischer und MS-spektrometrischer Versuche durchgeführt, bei denen das Si-stereogene Silanol (S_C, S_{Si})-**105** als mechanistische Sonde eingesetzt wurde. Änderungen der Konfigurationen der chiralen Sonde ließen so Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionsmechanismen zu.



Schema 5.5: Untersuchung des Si-stereogenen Silanols (S_C, S_{Si})-**105** gegenüber Kondensations- und Epimerisierungsreaktionen.

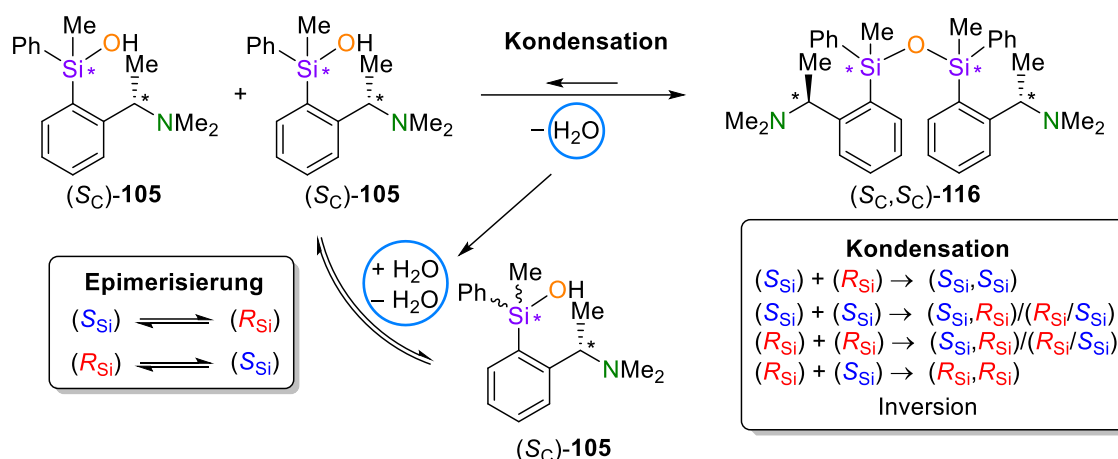
Die vorgestellten Untersuchungen zeigten eine **lösungsmittelabhängige Stabilität des Silanols 105**. So zeigte das Silanol **105** über einen Zeitraum von Monaten eine vollständige Inertheit in Benzol- d_6 . In MeCN- d_3 hingegen konnte ein nahezu instantaner Beginn von Kondensations- und Epimerisierungsreaktionen beobachtet werden. Aus weiterführenden Experimenten mit anderen Lösungsmitteln konnte folgende **Stabilitätsreihe für das Silanol** erstellt werden:



Die Stabilität von Silanol **105** scheint hier maßgeblich mit der Polarität des Lösungsmittels zu korrelieren und verringert sich mit Zunahme der Polarität.

Aus den NMR-Untersuchungen ergab sich, dass Silanol und Siloxan über eine Gleichgewichtsreaktion in Verbindung stehen. Dadurch konnte die Gleichgewichtslage sowie die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Wasseranteil in der Lösung in den Versuchen gezielt eingestellt werden. Zusätzlich ermöglichte diese Gegebenheit die Spaltung der thermodynamisch stabilen Si–O–Si-Bindung unter milden Reaktionsbedingungen, wie in einem Experiment gezeigt werden konnte. Im Rahmen der Arbeit wurde zudem eine erste vereinfachte Ermittlung der Reaktionsordnung vorgestellt. Aus dieser ergab sich, dass für die Kondensationsreaktion mit großer Wahrscheinlichkeit ein monomolekularer Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Eine intensive **Auswertung der Diastereomerenverhältnisse, des bei der Kondensation gebildeten Siloxans** (S_C, S_C)-**116**, ergab zusätzlich, dass bei den initialen Kondensationsreaktionen zunächst größtenteils das „Mesoartige“ Diastereomer mit komplementären Konfigurationen an den Siliciumzentren [$(S_C, S_C, R_{Si}, S_{Si})$ bzw. $(S_C, S_C, S_{Si}, R_{Si})$] gebildet wird. Dies bedeutet, dass die **Kondensationsreaktion** zweier (S_C, S_{Si})-Silanole zum Siloxan **116** primär unter **Inversion der Konfiguration** an einem der beiden Siliciumzentren des Siloxans verläuft, während die Konfiguration des zweiten Siliciumzentrums unverändert bleibt.

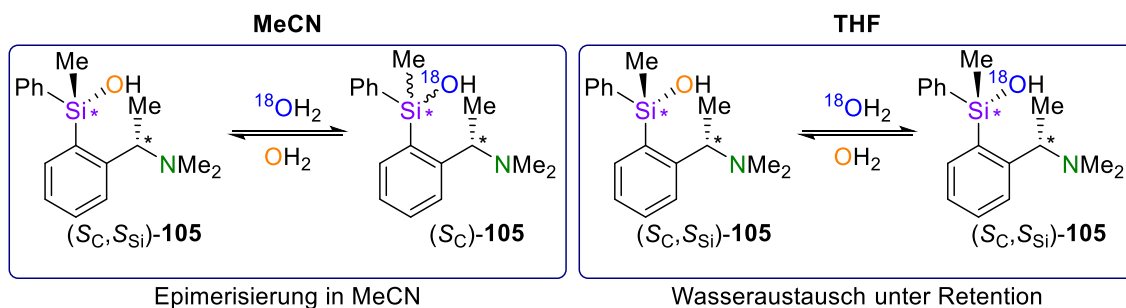


Schema 5.6: Kondensation von Silanol (S_C)-105 unter Inversion der Konfiguration an einem Si-stereogenen Siliciumzentrum. Die Epimerisierung des Silanols wird durch das bei der Kondensation gebildete Wasser initiiert.

Aus den vorgestellten NMR-Experimenten ergab sich, dass die Wasserkonzentration in Lösung entscheidend für die Epimerisierung des Silanols ist und damit beide Prozesse miteinander verknüpft. Das bei der Kondensationsreaktion freigesetzte Wasser konnte so auch in trockenen Reaktionsmedien die Epimerisierung des Silanols initiieren. Durch die Variation des Wassergehalts der Lösungen konnte in weiteren NMR-Experimenten dieser **Zusammenhang zwischen Epimerisierung und Wasserkonzentration** verstärkt untersucht und bestätigt werden. Ein höherer Wasseranteil in der Lösung führte hier zu einer erheblichen Steigerung der Epimerisierungsraten. In dieser Arbeit wurden auch erste NMR-Versuche vorgestellt, bei denen durch Zugabe diverser Additive die Stabilität des Silanols beeinflusst werden konnte. Hier zeigte die Zugabe von HCl·Et₂O und BH₃·THF, die ein Säure-Base-Addukt mit dem Silanol bilden können, eine signifikante Erhöhung der Epimerisierungsgeschwindigkeiten des Silanols **105**.

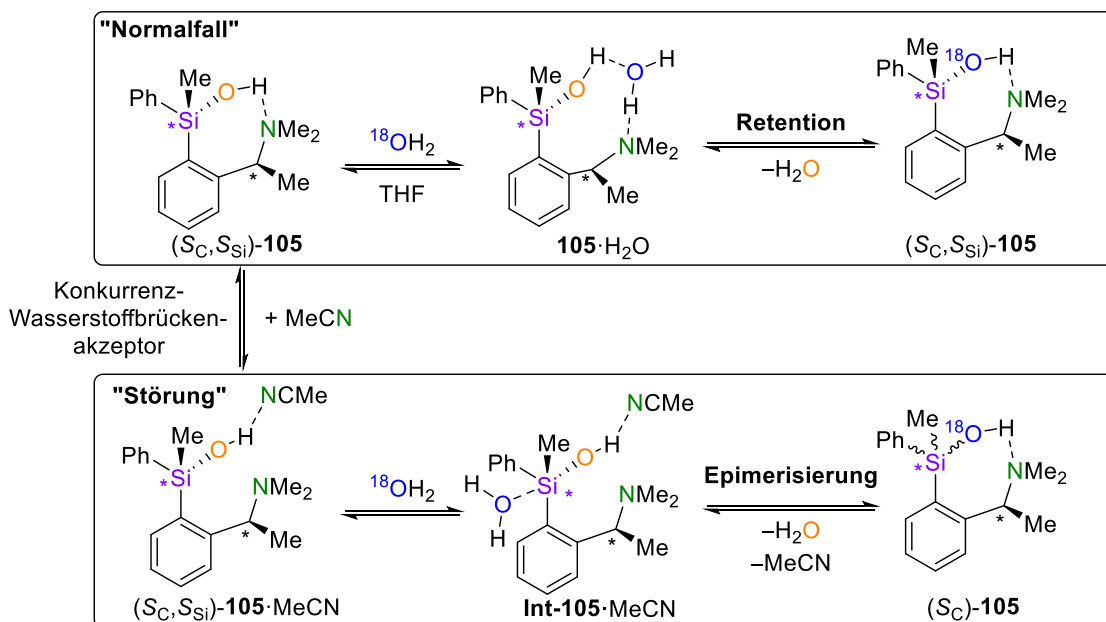
Aufgrund der Befunde in den NMR-Experimenten wurde in Kooperation mit dem CMS (*Center for Mass Spectroscopy*) unter Leitung von *Dr. S. Zühlke*, zusammen mit Herrn *J. Rösler* im Rahmen seiner Masterarbeit eine geeignete MS-Methodik entwickelt, um die Epimerisierung und Austauschreaktionen des Silanols **105** mit Wasser verfolgen zu können.^[134] So konnten in der Kooperationsarbeit **Isotopenmarkierungsversuche mit ¹⁸O-markiertem Wasser** durchgeführt werden, mit denen die ansonsten nicht sichtbaren Austauschprozesse des Silanols mit Wasser genau verfolgt werden konnten. In **Kombination mit der stereochemischen Sonde** ließ sich so eine Analysemethode schaffen, die tiefe Einblicke in die ablaufenden Prozesse und Reaktionsmechanismen zuließ. Die Nützlichkeit dieser Methodik ließ sich in den vorgestellten Ergebnissen

eindrucksvoll demonstrieren. So zeigten sich **in THF** unerwartete **Austauschprozesse** der Sauerstoffatome des Silanols mit denen des ^{18}O -markierten Wassers, die **unter Retention** und somit Erhalt der Stereoinformation am Siliciumzentrum verlaufen. **In MeCN** hingegen konnte unter analogen Versuchsbedingungen die **Epimerisierung des Silanols** mit Fortschreiten der Austauschreaktion mit Wasser beobachtet werden.



Schema 5.7: Aus den MS-Experimenten beobachtete Austauschreaktionen zwischen Silanol **105** und ^{18}O -angereichertem Wasser. Die Reaktion verläuft in MeCN unter Epimerisierung und in THF unter Retention der Konfiguration am Si-stereogenen Siliciumzentrum.

Die Auswertung der ^{18}O -Anreicherung in den beiden Diastereomeren des Silanols zeigte jedoch auch hier, dass ein Großteil der Austauschreaktionen der Hydroxygruppen in MeCN unter Retention der Konfiguration verläuft. Im Rahmen der Arbeit wurde hierzu ein **theoretischer S_Ni -artiger Reaktionszyklus** für die Austauschreaktion unter Retention der Konfiguration aufgestellt, bei der dem **Aminoliganden** eine **Schlüsselrolle in dem Stereoverlauf der Austauschreaktion** zugeschrieben wird. So ermöglicht das Amin im Molekül die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wie sie aus den Festkörperuntersuchungen bekannt sind. Hierdurch kann der Aminosubstituent eine entscheidende dirigierende Funktion einnehmen und das als Nucleophil fungierende Wassermolekül durch eine Wasserstoffbrücke an eine bestimmte Position für einen nucleophilen Angriff an das Siliciumzentrum leiten. Daraus ergibt sich ein stereochemisch definierter Substitutionsmechanismus, der unter der experimentell beobachteten Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum verläuft.



Schema 5.8: Schematische Darstellung für die Austauschreaktion des Silanols **105** mit Wasser. Oben: Theoretischer „Normalfall“ für die Reaktion, bei dem der Aminoligand unter Ausbildung eines Ringsystems das Wasser-Nucleophil in eine definierte Position für einen nucleophilen Angriff positioniert und eine Substitution in Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum resultiert. Unten: Der „Störfall“ des aufgestellten Mechanismus durch einen alternativen Wasserstoffbrückenakzeptor, der zur Epimerisierung des Silanols **105** bei der Austauschreaktion führt.

Durch **Konkurrenz-Wasserstoffbrückenakzeptoren** wie die MeCN-Moleküle könnte dieser **Mechanismus gestört werden**, was zu einem alternativen Reaktionsmechanismus führen würde, der in der Epimerisierung des Silanols resultiert. Nach Aufstellung eines ersten Erklärungs- und mechanistischen Ansatzes, wurde dieser im Rahmen des Forschungsprojektes in ersten Experimenten weiter untersucht. So wurde der Einfluss der Aminogruppe in Experimenten durch die Zugabe von Additiven untersucht, die die eigentliche Wasserstoffbrückenakzeptor-Funktion des Aminoliganden durch die Bildung von Addukten unterbinden oder als alternative Wasserstoffbrückenakzeptoren fungieren können. Die vorgestellten Versuchsreihen zeigten hier einen starken Einfluss der untersuchten Zusätze auf die Epimerisierungsraten und die Geschwindigkeiten der Epimerisierungsreaktionen. Insbesondere die Versuchsreihe **in THF** unter Zugabe von **BH₃·THF** zeigte vielversprechende Ergebnisse, da die Auswertung der ¹⁸O-Anreicherung der jeweiligen Epimere auf eine Austauschreaktion **primär unter Inversion der Konfiguration** schließen lassen.

Zuletzt wurden erste Versuche mit alternativen Silanolen zu Austauschprozessen mit ^{18}O -Wasser durchgeführt. Bei den vorgestellten Ergebnissen zeigte sich, dass bei **sterisch abgeschirmteneren Silanolen** der **Austauschprozess langsamer verläuft**, als es bei Silanolen mit kleineren Substituenten am Siliciumzentrum der Fall war. Die Untersuchung eines ersten **Silanols ohne Aminsubstituenten** führte ebenfalls zur langsamen **Anreicherung des markierten Sauerstoffisotops** aus der Versuchslösung.

5.3 Darstellung und Festkörperanalyse von Siloxiden

In der Arbeit wurden Transformationsreaktionen der Silanole zu entsprechenden Siloxiden vorgestellt. Hier konnten die Festkörperstrukturen von **Lithium- und Zinksiloxiden** aufgeklärt und analysiert werden. Dabei wurden drei unterschiedliche Struktur motive identifiziert, bei denen es zur Bildung von Aggregaten aus zwei Siloxy-liganden kam, die jeweils ein oder zwei Metallzentren koordinieren.

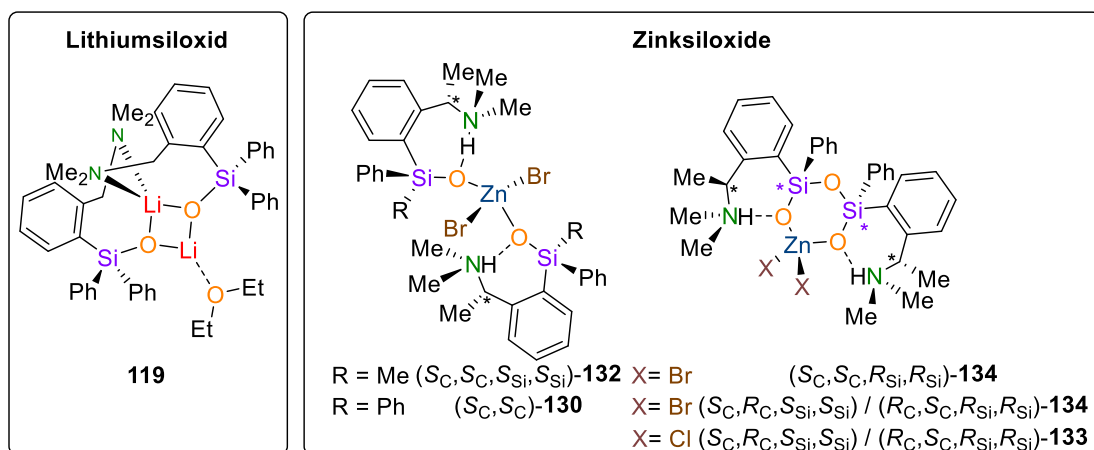
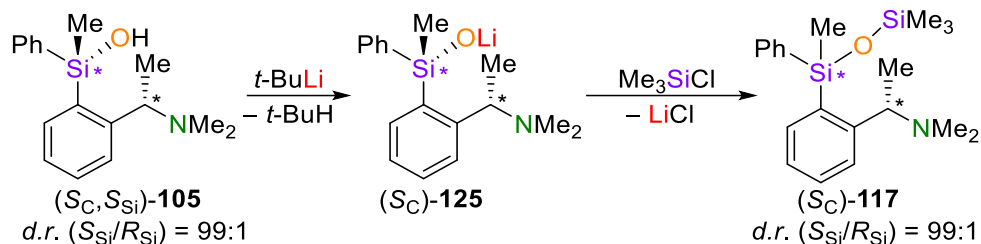


Abbildung 5.3: Verschiedene Festkörperstruktur motive von Siloxiden, die im Rahmen der Arbeit untersucht wurden.

Neben der achiralen Lithiumverbindung **119** wurden sämtliche Zinksiloxide als chirale Komponenten dargestellt. In den Festkörperstrukturen lagen nur ein oder zwei der möglichen Diastereomere vor, wodurch sich hier die **Möglichkeit zur Anreicherung** dieser Verbindungen ergibt. Das Zinksiloxid $(S_C, S_C, S_{Si}, S_{Si})\text{-132}$ konnte durch die **Metallierung** des zuvor intensiv untersuchten Silanols $(S_C, S_{Si})\text{-105}$ unter **Retention der Konfiguration** in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Dieses wurde auch in einem ersten Experiment zu einem Lithiumsiloxid umgesetzt, welches zwar nicht direkt charakterisiert wurde, jedoch durch eine Folgereaktion ebenfalls eine stereochemische saubere Transformationsmöglichkeit aufzeigt.



Schema 5.9: Transformation des Si-stereogenen Silanols **105** über ein Lithiumsiloxid **125** zu einem Siloxan **117** ohne Verlust der Stereoinformation.

Hieraus ergibt sich der Zugang zu **Si-stereogenen Siloxiden** in hohen **stereochemischen Reinheiten**.

5.4 Si–O-Bindungsanalyse

Als Grundlage für die Analyse der elektronischen Situation der Si–O-Bindung in Silanolen im Vergleich zu Carbinolen und in diversen Wasserstoffverbrückten Aggregaten, sollten erste qualitativ hochwertigen Einkristallröntgenstrukturanalysen diverser Modellverbindungen aufgezeichnet werden. Diese ermöglichen genaue Elektronendichtebestimmungen der untersuchten Festkörperstrukturen. Obwohl das Projekt im Rahmen der Arbeit gerade erst begonnen wurde, konnten bereits erste Komponenten dargestellt, kristallisiert und entsprechende qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen werden.

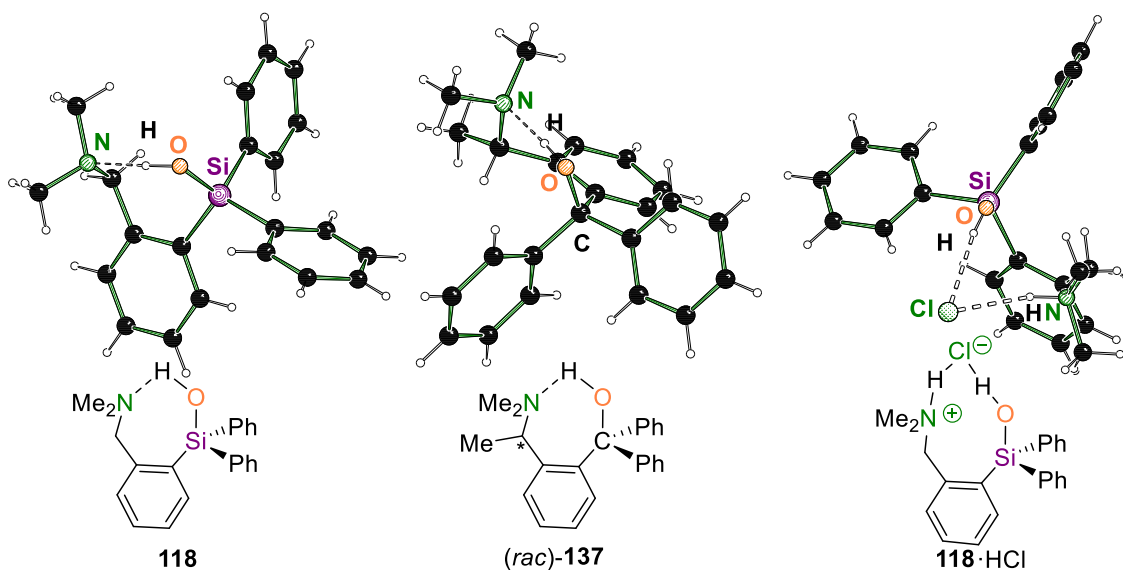


Abbildung 5.4: Übersicht der Komponenten, für die qualitativ hochwertige Datensätze zur Elektronendichteanalyse aufgezeichnet werden konnten.

5.5 Pentavalente Chlorsilane

Während der Synthesearbeit konnten zusätzlich Festkörperstrukturen von diversen Chlorsilanen analysiert werden, die eine fünfte dative Bindung zwischen dem Aminoliganden und dem Siliciumzentrum der Silane aufwiesen.

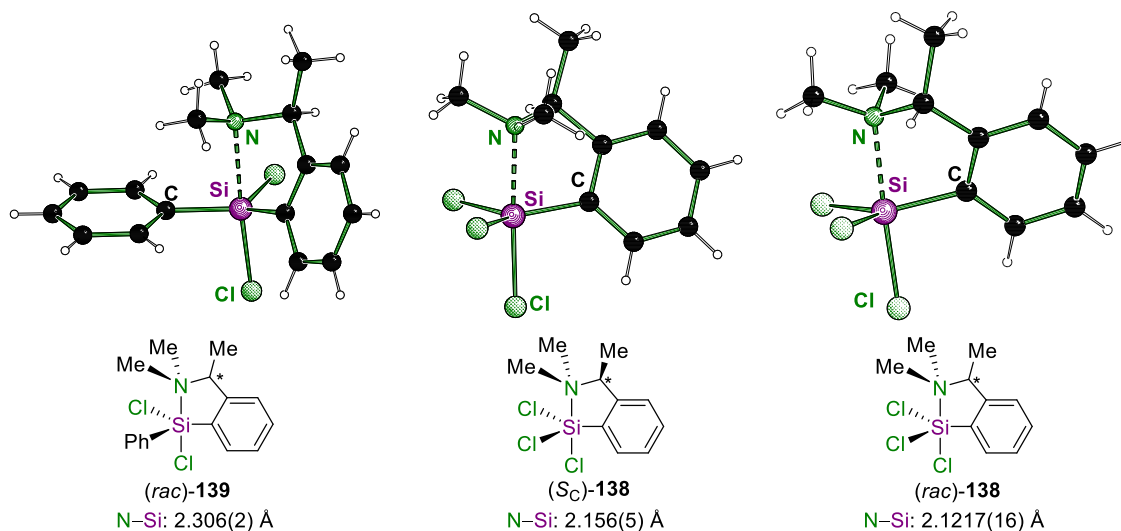
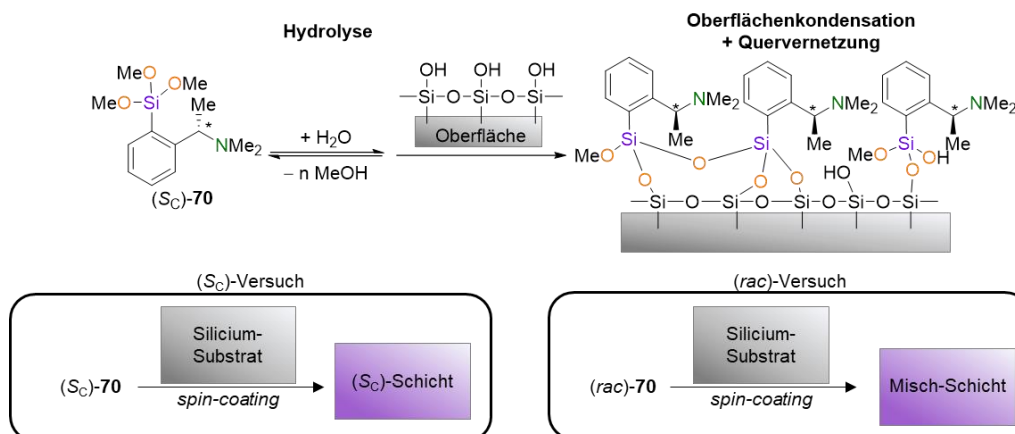


Abbildung 5.5: Molekülstrukturen der analysierten Chlorsilanen im Festkörper mit dativer Si-N-Bindung.

Hier zeigten die Komponenten mit elektronegativeren Substituenten die kürzesten Si-N-Abstände. Die Si-N-Abstände der untersuchten Verbindungen sind zusätzlich generell kürzer, als bei bekannten Vergleichsverbindungen. Die hohe Qualität der erhaltenen Einkristallröntgenstrukturanalysen liefert die Möglichkeit, diese unüblichen Bindungsmodi durch exakte experimentelle Elektronendichtebestimmungen intensiver zu studieren.

5.6 Oberflächenmodifikation

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe MATHUR der Universität zu Köln wurden mit Frau A. K. SCHMIDT-VERMA erste Beschichtungsversuche mit einem der synthetisierten chiralen Trimethoxysilane durchgeführt, um funktionale und chirale Oberflächen zu schaffen und deren Eigenschaften zu charakterisieren.



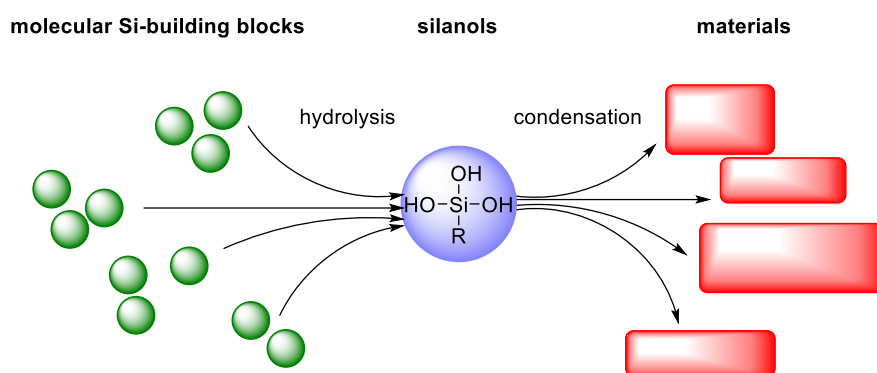
Schema 5.10: Durchgeführte *spin-coating*-Versuche mit Methoxysilan **70** zur Beschichtung von Silicium-Substraten.

Hierzu wurden in *spin-coating*-Versuchen die Oberflächen von Silicium-Substraten mit dem racemischen und dem (S_C)-konfigurierten Silan beschichtet. Nachdem die erfolgreiche Beschichtung der Silicium-Substrate mit dem Methoxysilan bestätigt werden konnte, zeigten die so erhaltende *Misch*-Schicht und die (S_C)-Schicht in Kontaktwinkeluntersuchungen mit Wasser unterschiedliche hydrophobe Eigenschaften. Für die *Misch*-Beschichtung aus dem racemischen Silan konnte ein etwa 20° höhere Kontaktwinkel als für die entsprechende (S_C)-Schicht ermittelt werden. Auch bei RAMAN-Messungen zeigten sich Unterschiede in beiden Schichten. Die Ergebnisse müssen in weiteren Versuchen noch validiert werden. Jedoch zeigten die ersten Experimente bereits vielversprechende Resultate für den Einfluss der Konfigurationen des Silans auf den Oberflächen-Aufbau und deren Eigenschaften.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit eine Bandbreite an chiralen aminofunktionalisierten Methoxysilanen und Silanolen dargestellt werden. Die Verwendung eines Si-stereogenen Silanol in hoher stereochemischer Reinheit ermöglichte zudem intensive Untersuchungen der fundamentalen Kondensations- und Epimerisierungsreaktionen der Silanole auf molekularem Level. Insbesondere die Kombination von Isotopenmarkierungsversuchen zusammen mit einer stereochemischen Sonde eröffnete tiefgehende analytische Möglichkeiten, die zur Aufklärung der ansonsten nicht sichtbaren Austauschprozesse zwischen Silanolen und Wasser beitragen konnten. Zudem konnte ein signifikanter Einfluss des Aminosubstituenten auf die Steuerung und die ablaufenden Prozesse aufgezeigt werden. Dieses molekulare Verständnis legt einen Grundstein auf dem Weg zur Darstellung komplexerer und hochfunktionalisierter silanolbasierter Materialien.

6 Summary

Following nature's capabilities to produce highly complex SiO₂-based materials, this work has provided a deeper understanding of molecular processes which are important for the assembly of silanol-based structures. Therefore, the focus of consideration was on silanols, which function as a central link in the transformation of molecular silicon building blocks into siloxane-based materials.



Scheme 6.1: Silanols as a link between molecular silanes and siloxane-based materials.

For containment this complex subject area, specific silanols were synthesized and investigated based on the current state of knowledge, which have properties that could contribute to controlling the condensation processes. This results in additional potential for various industrial applications. The following requirements were defined and implemented:

- Since chirality is a structure-defining feature, the components were designed with a stable chiral backbone.
- The preparation of various Si-stereogenic compounds and the isolation of stereochemically pure substances have provided the prerequisites for the investigation of molecular processes with these stereochemical probes.
- Starting from the amine bases found in diatoms, the target molecules featured an amino function to enable studies on the influence of this functionality on molecular reaction processes and structures.

With these conditions, variation chiral and amino-functionalized silanols were synthesized and their solid-state structures investigated. Using a Si-stereogenic silanol,

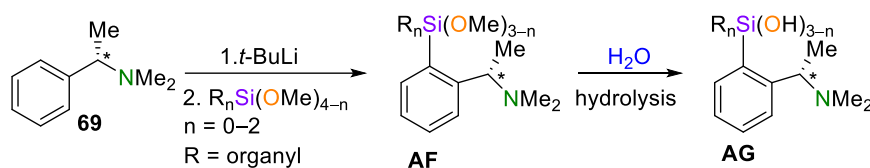
condensation and epimerization behavior of the silanol in solutions were studied to obtain new insights into these molecular processes.

Several other projects were also implemented as a part of this work:

- The transformation of silanols to siloxides, as this substance class is characterized by a high application potential and could be extended by additional valuable chiral representatives.
- In order to elucidate the complex electronic situation of the Si–O bond in silanols, the first high-quality single-crystal X-ray structure analyses were obtained, which allow precise electron density determinations.
- In cooperation with the MATHUR group of the University of Cologne, first experiments on surface modification with the synthesized chiral amino-function-alized Si–O building blocks were realized.

6.1 Syntheses and solid-state structural analyses of chiral aminoorganylmethoxysilanes and silanols

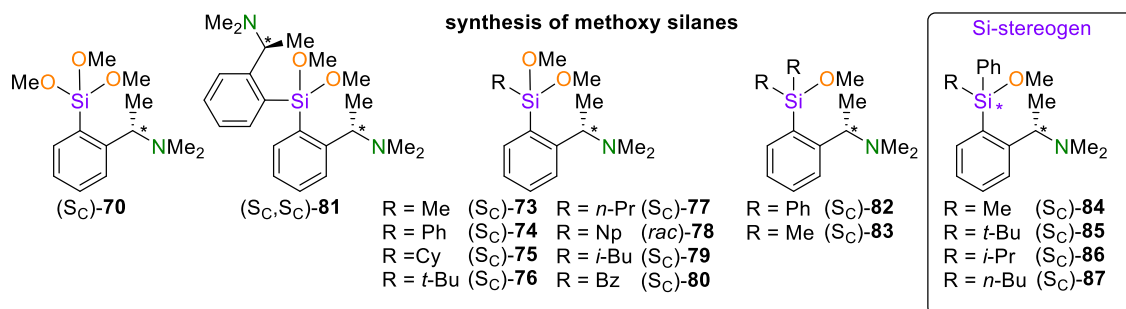
The synthesis work represented the fundamental basis of this thesis. In the preparation of various chiral methoxysilanes and silanols, the chiral benzylamine **69**, which has a C-stereogenic center and an amino function, was used as the molecular backbone.



Scheme 6.2: Synthesis route used to prepare methoxysilanes and silanols.

The silanols were synthesized by hydrolysis of the corresponding methoxy components. By using the enantiomerically pure amine (*S_C*)-**69** (*e.r.* >99:1), the compounds could be isolated in (*S_C*)-configured form. A majority of the silanes presented in this thesis could also be obtained based on the racemic amine (*rac*)-**69** and isolated in pure form.

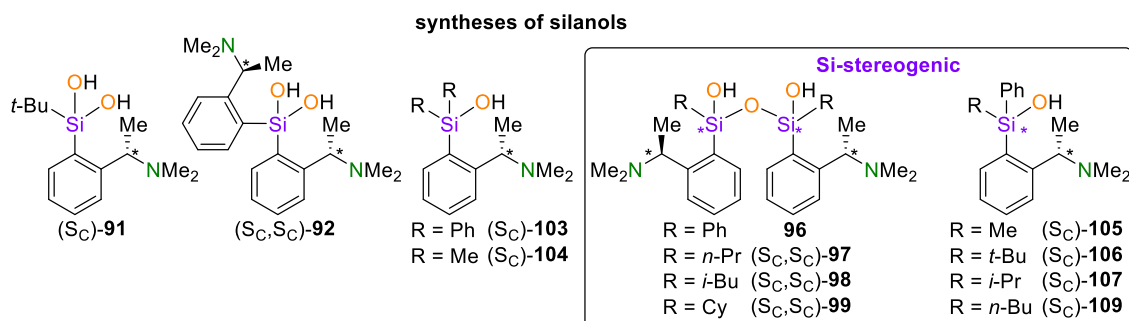
Depending on the functional Si–O units in the molecule, a wide range of chiral methoxysilane derivatives could be prepared and characterized within the framework of this project.



Scheme 6.3: Synthesized and characterized chiral methoxysilanes.

During the synthesis of the Si-stereogenic methoxysilanes **85**, **86** and **87**, an **asymmetric induction** was observed in the assembly of the stereogenic silicon centers. This allowed the compounds to be isolated in an enriched form (*d.r.* > 94:6). This phenomenon was investigated in more detail by A. KRUPP from our group in another project.

The methoxysilanes were converted to silanols using different hydrolysis conditions. The general metastability of silanols and their tendency to condensate provided a synthetic challenge here. Therefore, a main goal was to crystallize the components, allowing them to be purified without decomposition and to investigate the solid-state structural motifs of the compounds.



Scheme 6.4: Synthesis and solid-state studies of chiral silanols.

By using of single-crystal X-ray structural analysis, 16 silanol solid-state structures could be elucidated and the characteristic structural motifs identified. All the components investigated showed the formation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups and the amino ligands. The compounds could be divided into two main groups. In the first group of components, the formation of **intramolecular hydrogen bonds** within one silanol molecule was observed. The second group of silanols showed the formation of **intermolecular hydrogen bonds**, which resulted in the bridging of the silanol molecules to form long chains in the respective solid-state structures.

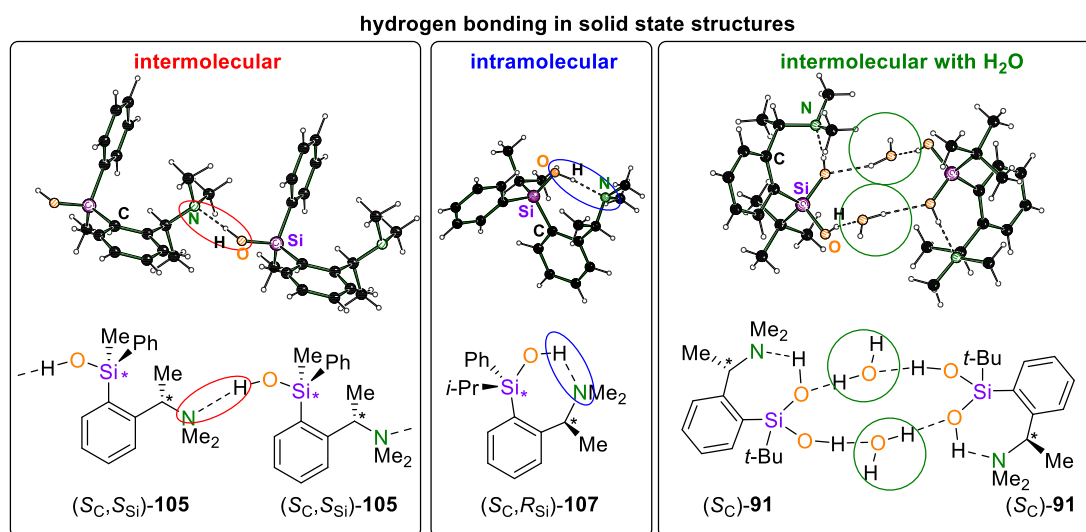


Figure 6.1 Found hydrogen bonding motifs in the solid-state structures of silanols.

In particular, the steric of the substituents at the silicon centers seems to influence the formed structural motif. Thus, larger substituents at the silicon centers lead to the preferential formation of intramolecular hydrogen bonds, while smaller substituents at the silicon centers allow the formation of intermolecular hydrogen bonds. The isolated silanediols **91** and **92** however, showed another behavior as their structures revealed both forms of hydrogen bonding in the solid state. In the case of *t*-butylsilanediol **91**, the intermolecular hydrogen bonds were bridged by additional water molecules in the solid state. Intriguingly, only very few solid-state structures of silanols with water of crystallization have been reported so far. Altogether, the amino substituent shows a significant influence in the formation of all solid-state structures investigated.

For many of the Si-stereogenic compounds, **diastereomerically pure solid-state structures** could be analyzed. In addition, the two Si-stereogenic silanols **105** and **107** exhibited exclusively **fractional crystallization** behavior, allowing them to be enriched in high stereochemical purity (*d.r.* >99:1) from a mixture of diastereomers.

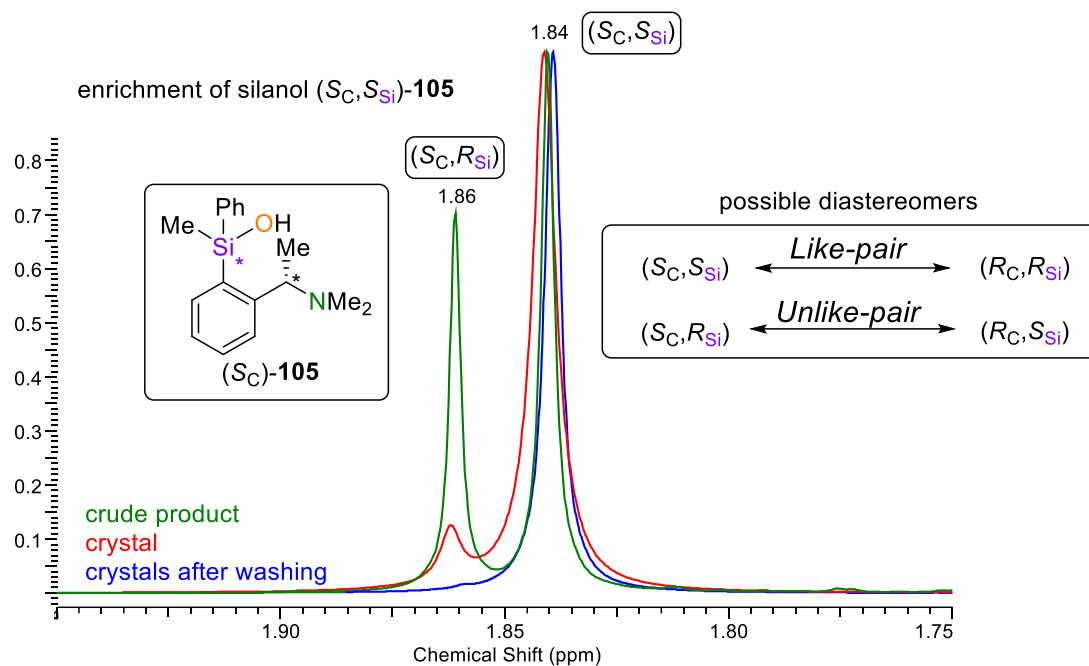
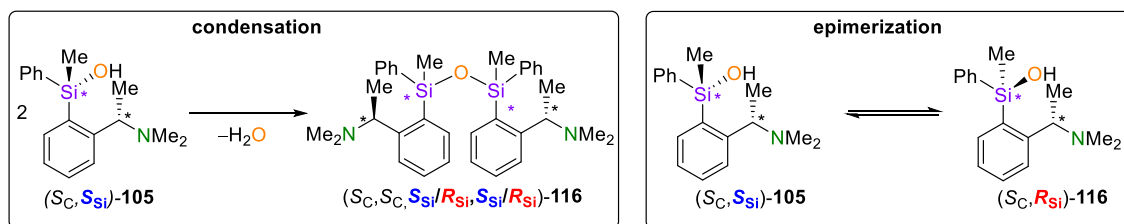


Figure 6.2: Section of $^1\text{H-NMR}$ spectra illustrating the enrichment of silanol (S_C, S_{Si})-**105** by fractional crystallization.

Thus, for the Phenylmethylsilanol, the *Like*-diastereomer (S_C, S_{Si})-**105** could be enriched, while for *i*-propylphenylsilanol, the *Unlike*-diastereomer (S_C, R_{Si})-**105** was accumulated (*d.r.* $\geq 99:1$). This was further investigated and optimized for component **105**, allowing this to be synthesized by a facile synthetic route at the gram scale. In addition, the compound can be stored in crystalline form for long periods without decomposition.

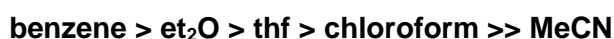
6.2 Mechanistic studies with chiral probes

The efficient access to this Si-stereogenic silanol **105** allowed intensive mechanistic studies on the stability of the silanol in solution towards condensation reactions and epimerization processes. For this purpose, a large number of NMR and MS experiments were performed using the Si-stereogenic silanol (S_C, S_{Si})-**105** as a mechanistic probe. Changes in the configurations of the chiral probe allowed conclusions to be drawn about the reaction mechanisms taking place.



Scheme 6.5: Investigation of Si-stereogenic silanol (S_C, S_{Si})-105 towards condensation and epimerization reactions.

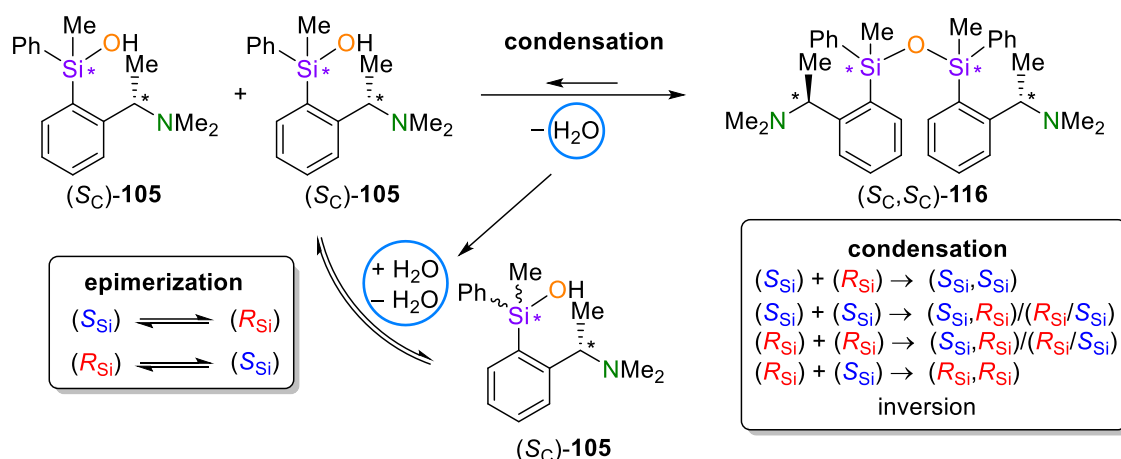
The presented studies revealed a **solvent-dependent stability of silanol 105**. Thus, the silanol showed complete inertness in benzene-*d*₆ over a period of months. On the other hand, in MeCN-*d*₃, an almost instantaneous onset of condensation and epimerization reactions was observed. From further experiments with other solvents, the following **stability series** could be established:



The stability of silanol **105** decreased in the studies upon an increase in the polarity of the solvent.

The NMR studies showed that silanol and siloxane are linked by an equilibrium reaction. The equilibrium position and reaction rate could be specifically adjusted by the amount of water in solution in the experiments. In addition, this situation enabled the cleavage of the thermodynamically stable Si–O–Si bond under mild reaction conditions, as was shown in an experiment. Moreover, a first simplified determination of the reaction order was performed. This indicated that a monomolecular reaction step is very likely the reaction rate-determining factor of the condensation reaction.

Additionally, an intensive **evaluation of the diastereomer ratios of the siloxane (S_C, S_C)-116** formed during condensation revealed that the "meso-like" diastereomer with complementary configurations at the silicon centers [(S_C, S_C, R_{Si}, S_{Si}) / (S_C, S_C, S_{Si}, R_{Si})] is initially formed at first condensation reactions. This means that the **condensation reaction** of two (S_C, S_{Si})-silanols to form siloxane **116** proceeds primarily with **inversion** of the configuration at one of the two silicon centers of the siloxane, while the configuration of the second silicon center remains unchanged.

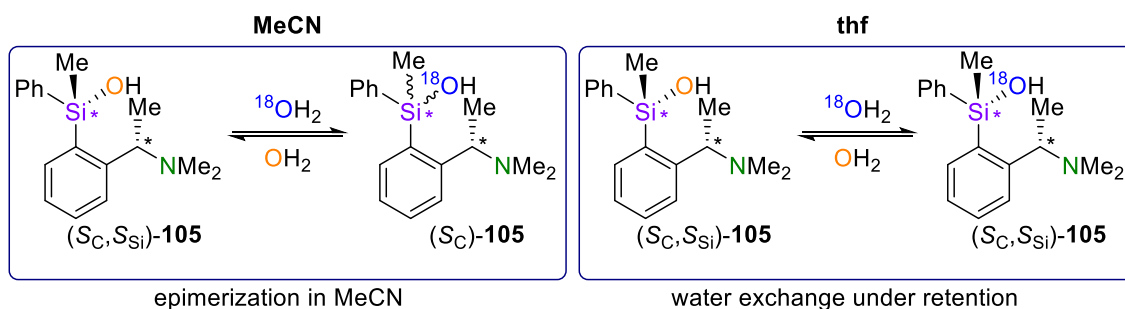


Scheme 6.6: Condensation of silanol (S_C)-**105** with inversion of the configuration at one Si-stereogenic silicon center. The epimerization of the silanol is initiated by the water formed during the condensation.

From the NMR experiments displayed, the cruciality of the water concentration in solution became evident for the epimerization of the silanol and it links both investigated processes. The water released during the condensation reaction could therefore initiate the epimerization of silanol **105** even in dry reaction media. By varying the water content of the solutions, this **relationship between epimerization and water concentration** could be investigated and confirmed in further NMR experiments. Thus, a higher water content in the solution led to a significant increase in epimerization rates. This work also presented first NMR experiments in which the stability of the silanol could be influenced by the addition of various additives. Here, the addition of HCl- Et_2O and $\text{BH}_3\text{-thf}$, which can form acid-base adducts with the silanol, showed a significant increase in the epimerization rates of silanol **105**.

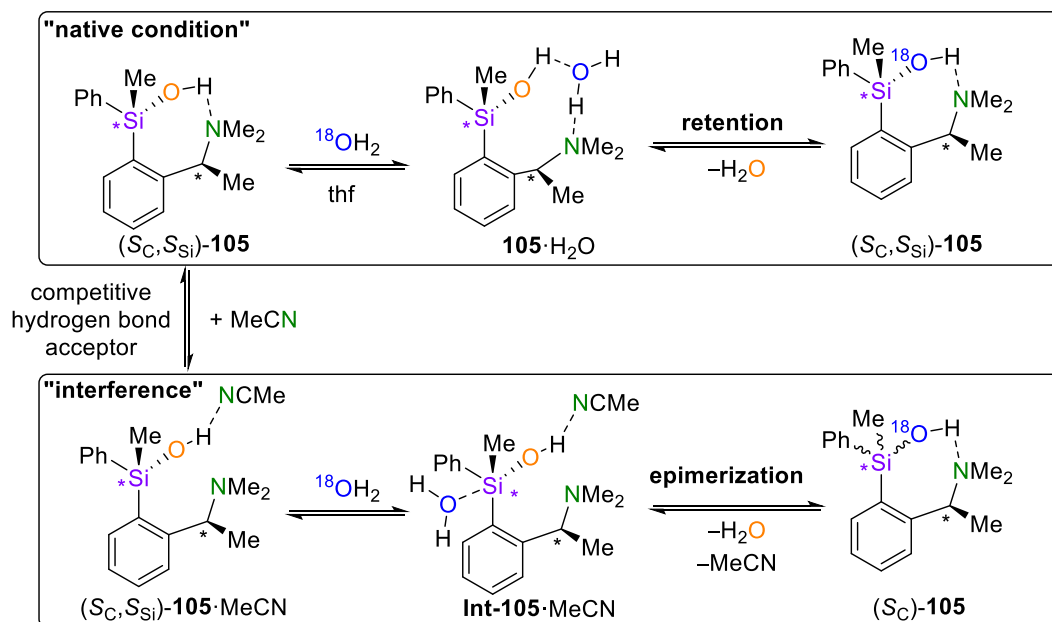
Based on the findings in the NMR experiments, a suitable MS methodology was developed in cooperation with the CMS (*Center for Mass Spectroscopy*) under the direction of DR. S. ZÜHLKE together with Mr. J. RÖSLER as part of his master's thesis in order to follow the epimerization and exchange reactions of silanol **105** with water.^[134] Therefore, **isotope labeling experiments** with ^{18}O -labeled water could be carried out in the cooperation work, which allowed the otherwise invisible exchange processes of silanol with water to be followed precisely. **In combination with the stereochemical probe**, an analytical method could be created that allowed deep insights into the processes and reaction mechanisms taking place. The usefulness of this methodology was demonstrated impressively in the results presented. **In thf**, for example, unexpected **exchange processes** of the oxygen atoms of the silanol with those of the ^{18}O -labeled

water were observed, which proceeded **with retention** and conservation of the stereo information at the silicon center. On the other hand, in **MeCN**, the **epimerization** of **silanol 105** was observed under analogous experimental conditions as the exchange reaction with water progressed.



Scheme 6.7: The observed exchange reactions between silanol **105** and ¹⁸O-enriched water from the MS experiments. The reaction proceeds in MeCN with epimerization and in THF with retention of the configuration at the Si-stereogenic silicon center.

However, the evaluation of the ¹⁸O enrichment in the two silanol diastereomers of also showed that a large part of the exchange reactions of the hydroxyl groups in MeCN proceeds under retention of the configuration. In this work, a **theoretical S_Ni reaction cycle** for the exchange reaction with retention of the configuration was established, in which the **amino ligand is attributed a central role in the stereoprocess** of the exchange reaction. Thus, the amine in the molecule enables the formation of hydrogen bonds, as known from solid-state studies. In this way, the amino substituent can provide a decisive directing function and bring the water molecule, which acts as a nucleophile, into a specific position for a nucleophilic attack on the silicon center by means of a hydrogen bond. This results in a stereochemically defined substitution mechanism that proceeds under the experimentally observed retention of the configuration at the silicon center.



Scheme 6.8: Schematic representation for the exchange reaction of silanol **105** with water. Top: Theoretical "native condition" for the reaction in which the amino ligand, forming a ring system, positioning the water nucleophile in a defined position for nucleophilic attack and substitution results in retention of the configuration at the silicon center. Bottom: The "interference" of the proposed mechanism by an alternative hydrogen-bond acceptor leading to epimerization of silanol **105** in the exchange reaction.

Competing hydrogen bond acceptors such as the MeCN molecules could **interfere** with this mechanism, leading to an alternative reaction mechanism resulting in the epimerization of the silanol. After establishing an initial explanatory and mechanistic approach, this was further examined in first experiments during this research project. Thus, the influence of the amino group was investigated by adding additives that can prevent the actual hydrogen bond acceptor function of the amino ligand by forming adducts or act as alternative hydrogen bond acceptors. The series of experiments displayed here showed a strong influence of the investigated additives on the epimerization rates and the speeds of the epimerization reactions. In particular, the series of experiments **in thf** with the addition of **BH₃·thf** displayed promising results, since the evaluation of the ¹⁸O enrichment of the respective epimers suggests an **exchange reaction primarily under inversion** of the configuration.

Lastly, first experiments with alternative silanols on exchange processes with ¹⁸O-water were performed. The results presented made evident that the **exchange process is slower for sterically shielded silanols** than for silanols with smaller substituents at the silicon center. The analysis of a **first silanol without amino substituents** also resulted

in the slow **accumulation of the labeled oxygen isotope** from the experimental solution.

6.3 Preparation and solid-state analysis of siloxides

In this work, transformation reactions of silanols to corresponding siloxides were described. Here, the solid-state structures of **lithium and zinc siloxides** were elucidated and analyzed. Three different structural motifs were identified, in which aggregates were formed from two siloxy ligands that together coordinate one or two metal centers.

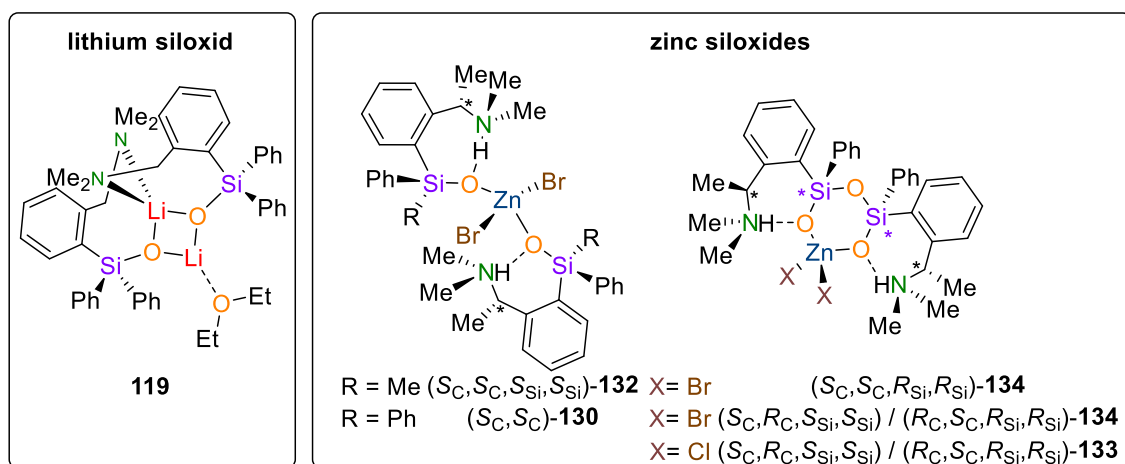
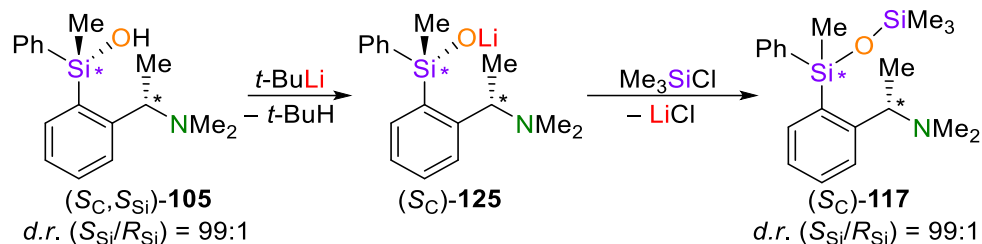


Figure 6.3: Different solid-state structural motifs of siloxides investigated in the work.

In contrast to the achiral lithium compound **119**, all zinc siloxides were synthesized as chiral components. In the solid-state structures, only one or two of the possible diastereomers were present, thus providing the **opportunity for the enrichment of these compounds**. The zinc siloxide (S_C, S_C, S_{Si}, S_{Si})-**132** could be isolated in almost quantitative yields by the **metallation** of the previously intensively studied silanol (S_C, S_{Si})-**105 with retention of the configuration**. This was also observed in a first experiment to a lithium siloxide, which was not directly characterized, but also revealed a stereochemical clean transformation possibility by a subsequent reaction.



Scheme 6.9: Transformation of Si-stereogenic silanol **105** via a lithium siloxide **125** to siloxane **117** without loss of stereo information.

This gives access to Si-stereogenic siloxides in high stereo-chemical purities.

6.4 Si–O bond analysis

As a basis for the analysis of the electronic situation of the Si–O bond in silanols in comparison to carbinols and in various hydrogen-bonded aggregates, first high-quality single-crystal X-ray structure analyses of various model compounds could be obtained. These allow accurate electron density determinations of the solid-state structures analyzed. Although the project has recently started, first components have already been prepared, crystallized, and high-quality data sets have been acquired.

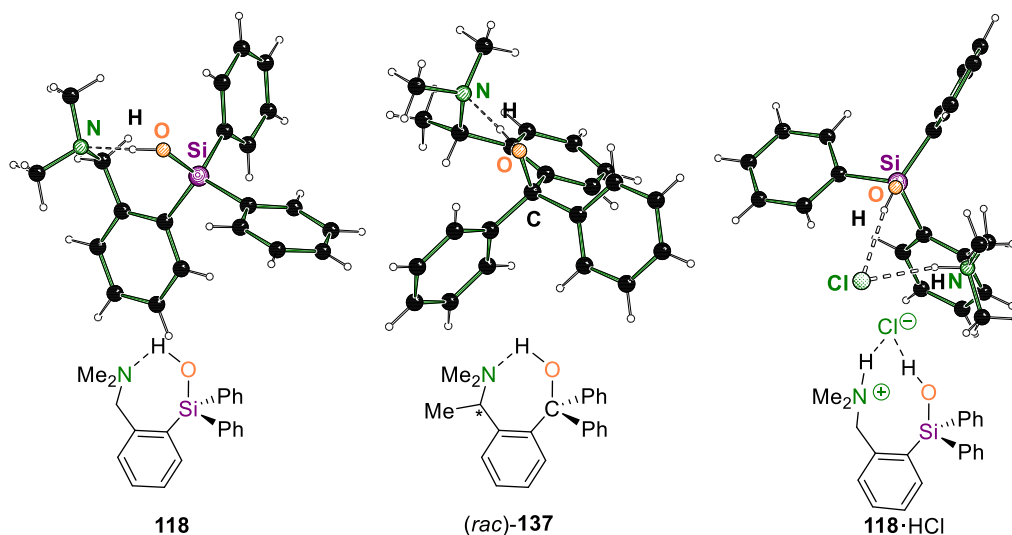


Figure 6.4.: Overview of solid-state structures from which high-quality data sets could be acquired for electron density analysis.

6.5 Pentavalente chlorosilanes

During the synthesis work, solid-state structures of various chlorosilanes were additionally studied, which feature a fifth dative bond between the amino ligand and the silicon center of the silanes.

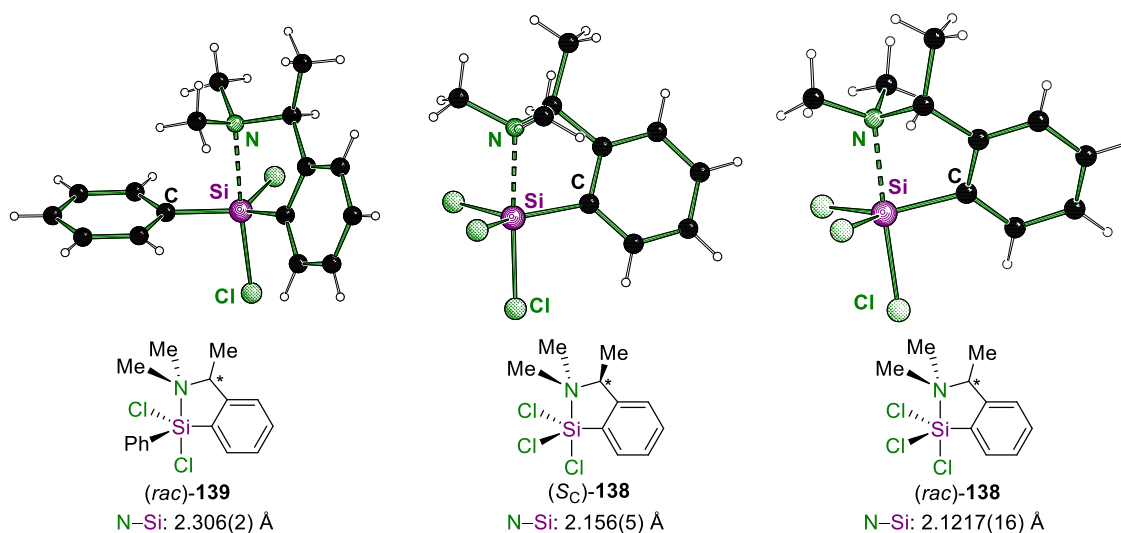
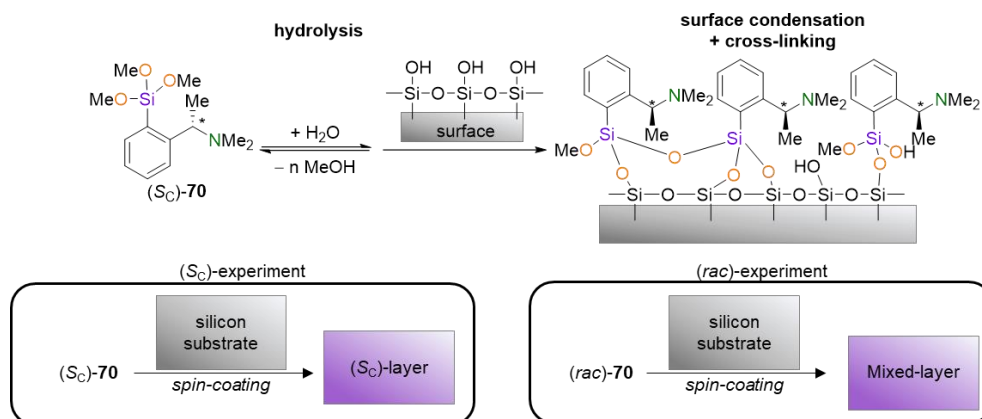


Figure 6.5: Molecular structures of the analyzed chlorosilanes in the solid state with a dative Si–N bond.

Here, the components with more electronegative substituents exhibited the shortest Si–N distances. Additionally, the Si–N distances of the investigated compounds are generally shorter than those of known comparable compounds. The high quality of the obtained single crystal X-ray structure analyses provides the opportunity to investigate these unusual bonding modes more intensively by accurate experimental electron density determinations.

6.6 Surface modification

In collaboration with the MATHUR group of the University of Cologne, first coating experiments were carried out with Mrs. A. K. SCHMIDT-VERMA using a synthesized chiral trimethoxysilane to generate modified chiral surfaces and to characterize their properties.



Scheme 6.10: Performed spin-coating experiments with methoxysilane **70** for the coating of silicon substrates.

For this purpose, the surfaces of silicon substrates were coated with the racemic and the (S_c)-configured silane in spin-coating experiments. After the successful coating of the silicon substrates with the methoxy silane, the resulting *Mixed-layer* and the (S_c)-layer showed different hydrophobic properties in contact angle tests with water. The contact angle of the *Mixed-layer* of racemic silane was about 20° higher than from the corresponding (S_c)-layer. RAMAN measurements also revealed differences in the two coatings. The findings still have to be validated in further experiments. However, the first attempts already demonstrated promising results for the influence of the configurations of the silane on the surface structure and their properties.

Overall, a range of chiral amino-functionalized methoxysilanes and silanols could be synthesized in this work. The usage of a Si-stereogenic silanol in high stereochemical purity also allowed intensive investigations of the fundamental condensation and epimerization reactions of silanols at the molecular level. In particular, the combination of isotope labeling experiments together with a stereochemical probe opened up in-depth analytical possibilities that could contribute to the elucidation of the otherwise invisible exchange processes between silanols and water. In addition, a significant influence of the amino substituent on the control and the processes taking place could be detected. This molecular understanding established a foundation on the way to the preparation of more complex and highly functionalized silanol-based materials.

7 Experimentaltteil

7.1 Arbeits- und Messtechnik

7.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

7.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien (Lithiumorganyle) 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 ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre. Aceton wurde in handelsüblicher Form (99.5% Reinheit) der Firma *Köster & Bömcke Service GmbH* ohne weitere Trocknungs- und Reinigungsschritte in den Versuchen verwendet.

7.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Toluol und THF wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Acetonitril wurde in trockener Form erworben und über Molsieb gelagert.

7.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma Aldrich GmbH*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor, das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Benzol- d_6 und $CDCl_3$ waren Produkte der Firma *Eurisotop*. Das verwendete Acetonitril- d_3 war ein Produkt der Firma *Deutero* und das verwendete THF- d_8 war ein Produkt der Firma *Sigma Aldrich*. Das für die MS-Versuche verwendete ^{18}O -markierte Wasser (97% ^{18}O) wurde von der Firma *J&K Scientific* erworben. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

7.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Verwendet wurde der Kugelrohrverdampfer B-585 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi* AG. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

7.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

7.1.2.1 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD NanoBay (400 MHz), Avance NEO (500 MHz), Avance III HD (500 MHz) und Avance III HD (600 MHz) der Firma *Bruker* und Spektrometer DD2 (500 MHz) der Firma *Agilent*. Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₅H, $\delta = 7.16$ ppm), MeCN-*d*₃ (NCCD₂H, $\delta = 1.94$ ppm), CDCl₃ (CHCl₃; $\delta = 7.27$ ppm), THF-*d*⁶ (C₅D₇HO, $\delta = 3.58$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden durch Auswertung von HSQC-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD (151 MHz, 126 MHz und 101 MHz) der Firma *Bruker*. Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ ($\delta = 128.4$ ppm); MeCN-*d*₃ (118.7 ppm). Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H) aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden durch Auswertung von HSQC-Messungen unterstützt. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD (119 MHz, 79 MHz) der Firma *Bruker*. Locksubstanzen: Benzol-*d*⁶ MeCN-*d*³, CDCl₃, THF-*d*₃; externer Standard: Tetramethylsilan [Si(CH₃)₄, $\delta = 0.0$ ppm]; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H) als INEPT-Spektren aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

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, sep = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett, q = Quartett.

Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffatom in *para*-Position, C_{ar} = aromatisches Kohlenstoffatom.

Bei Phenylringen mit mehr als einem Substituenten erfolgte die Zuordnung der *ortho*-, *meta*- und *para*-Position bezogen auf den Substituenten mit der höchsten Priorität nach dem CIP-System am Ring.

Die Signale der Diastereomerenpaare wurden entsprechend ihrer Intensität als Haupt- und Minderdiastereomerenpaar mit D_{maj} und D_{min} gekennzeichnet. Für das Siloxan **116** wurden die drei Diastereomere als $D_{\text{Si-Like1}}$, $D_{\text{Si-Like2}}$ und $D_{\text{Si-Meso}}$ gekennzeichnet.

7.1.2.2 Massenspektrometrie

GC/EI-MS-Kopplung

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: 80 °C (1 min) – 300 °C (5 min); Aufheizrate 40 °C/min; sowie [50 °C (0.5 min) – 300 °C (25 min); Aufheizrate 35 °C/min]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si).

Gaschromatograph: Nominal-aufgelöstes ISQ Massenspektrometer, gekoppelt mit einem Thermo Trace-GC-Ultra-Ofen und einem *direct-probe-controller* der Firma *Thermo Fischer Scientific*. Als Kapillarsäule wurde eine OPTIMA (5 MS – 0.25 μm ; 30 m, 0.25 mm + 10 m VS) der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

LC-MS

Flüssigchromatograph: LTQ-Orbitrap (*Linear Trap Quadrupole Mass Spectrometer*) der Firma *Thermo Fischer Scientific* gekoppelt an eine HPLC der Firma *Shimadzu* bestehend aus einem CBM-20A Kommunikationsmodul, einem SPD-M30A UV-Detektor, einem CTO-20AC Säulenofen, einem SIL-30AC Autosampler, einem LC-20ADXR Pumpensystem und einer DGU-20A5R Entgaser-Einheit.

Flüssigchromatograph: HPLC der Firma *Thermo Fischer Scientific* bestehend aus einem ACCELA PDA Detektor (*PhotoDiode Array*), einem ACCELA Autosampler und einem ACCELA Pump Pumpensystem

MALDI-MS

Q-Exactive Massenspektrometer der Firma *Thermo Fischer Scientific* gekoppelt mit einer APSMALDI5AF Ionenquelle der Firma *TransMIT GmbH*. Die Matrixapplikation erfolgte ggf. mit dem SMALDIPrep pneumatischen Matrixapplikationssystem der Firma *TransMIT GmbH*.

7.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die folgenden Programme benutzt:

APEX3 Suite^[150] (v2019.11-0) und integrierte Programme *SAINT*^[151] (v8.40A; Integration) und *SADABS*^[152] (Bruker, 2018/7; Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen *SHELXS*^[153] oder *SHELXT*,^[154] die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*.^[153] Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX²* v.1.3.^[155] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Tabellen der Atomkoordinaten finden sich im Anhang: 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 $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_2 , CH und $\text{C}_{\text{aromat.}}$ und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_3 . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form:

$$-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}].$$

Die übrigen Wasserstoffatome der gemessenen Verbindungen wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Wasserstoffatome die in Wasserstoffbrücken integriert sind wurden, wenn nicht anders angegeben, in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturen:

Die Einkristalle der lithiierten Spezies **72** wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Für diese Verbindung, sowie allen anderen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komponenten erfolgte das Selektieren und Montieren bei -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*^[156] unter einem *SMZI270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf einem *MicroMount*, *MicroLoop* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen* montiert und anschließend zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und gemessen.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack-Parameter*).

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn PROF. DR. C. STROHMANN, Frau DR. L. KNAUER, Herrn DR. F. OTTE, HERRN L. BRIEGER, Frau A. KRUPP, Frau R. SCHEEL sowie Herrn J. KIRCHHOFF durchgeführt.

7.1.2.4 Sonstige verwendete Geräte und Analytiktechniken

Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an der Universität zu Köln mit einem *Drop shape analyser* DSA100 der Firma *Krüss* durchgeführt.

RAMAN-Messungen

Die Messungen der RAMAN-Spektren erfolgte an der Universität zu Köln mithilfe eines FT-IR-Spektrometer FRA 106/S Geräts der Firma *Bruker* zusammen mit dem Raman Modul der Firma *Thermo Fischer Scientific*. Bei den Messungen wurde ein Spektralbereich von $0\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ abgedeckt.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Büchi M-560 der Firma *Büchi* bestimmt.

Drehwerte

Die Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter der Firma *PerkinElmer* bestimmt.

Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse wurde der Elementaranalysator vario MICRO cube der Firma *Elementar* und die Mikrowaage Cubis MSE3.6P der Firma *Sartorius* verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente (C, H, O) in Prozent angegeben.

7.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen






Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Programm *GaussView*^[157] V. 6.0.16 (Firma *Semichem. Inc.*, 2016) erstellt und teilweise angepasst.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian*^[158] unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d) angefertigt. Genutzt wurde die Version G16, Revision C.01, mit dem DFT-Funktional B3LYP.

Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in kJ/mol angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel* V. 4.3.^[159]

Farblegende für Molekeldarstellungen

	Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)		
	Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)		Stickstoff (0/0.4/0)
	Sauerstoff (1/0.3/0)		Silicium (0.6/0/0.6)

RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

7.2 Quantenchemische Rechnungen

7.2.1 Geometrieoptimierte Strukturen zur Berechnung der theoretischen RAMAN-Spektren

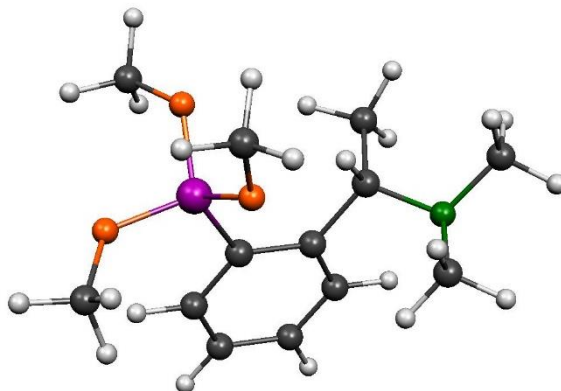


Abbildung 7.1: Geometrieoptimierte Struktur von Trimethoxysilan (S_C)-70 [B3LYP/6-31+G(d)]

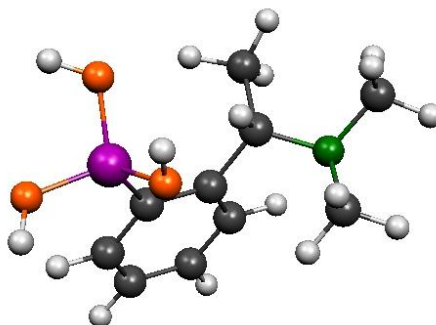


Abbildung 7.2: Geometrieoptimierte Struktur von Silantriol (S_C)-90 [B3LYP/6-31+G(d)]

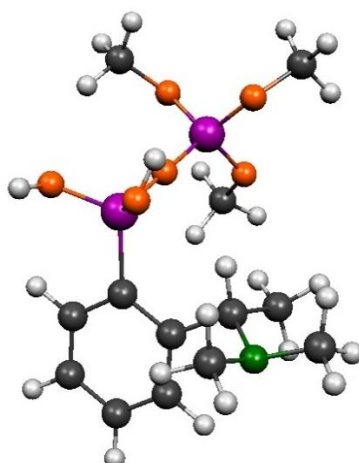


Abbildung 7.3: Geometrieoptimierte Struktur von Siloxandiol (Sc)-140 [B3LYP/6-31+G(d)]

Tab. 1: Absolute Energien der optimierten Strukturen zu Trimethoxysilan (Sc)-70 Silantriol (Sc)-90 und Siloxandiol (Sc)-140.

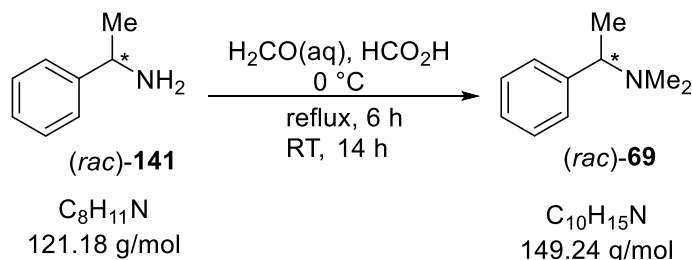
Optimierte Struktur	Methode/Basis	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
(Sc)-70	B3LYP/6-31+G(d)	-1079.28089228	-1078.930769
(Sc)-90	B3LYP/6-31+G(d)	-961.376911359	-961.113526
(Sc)-140	B3LYP/6-31+G(d)	-1595.86130683	-1595.476750

7.3 Synthesen

Die Angaben der Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht explizit anders angegeben, auf isolierte Ausbeuten der Zielkomponenten. Die Diastereomerenverhältnisse wurden aus den NMR-Spektren bestimmt. Die Diastereomerenverhältnisse wurden mithilfe der Signale der Methylgruppen der Aminogruppe $[N(CH_3)_2]$ aus den 1H -NMR-Spektren bestimmt. Falls eine Bestimmung mittels 1H -NMR-Spektren nicht möglich war, wurden die Verhältnisse näherungsweise über die Signalintegrale der ^{29}Si -NMR-Spektren bestimmt. Die Angabe der Konfigurationen der stereogenen Kohlenstoffzentren der Komponenten erfolgt als *rac* mit *e.r.* ~ 50:50 und (*S_C*) mit *e.r.* = >99:1, abhängig vom käuflich erworbenen Ausgangsamin. Die konfigurative Reinheit der enantiomerenreinen Verbindungen wurde exemplarisch durch die Bildung diastereomerer Addukte mithilfe eines chiralen Reagenzes in den 1H -NMR-Spektren für mehrere Komponenten überprüft (Vergleich Kapitel 4.1.1.5).

7.3.1 Synthese von Aminen

7.3.1.1 Synthese von (*rac*)-Amin 69

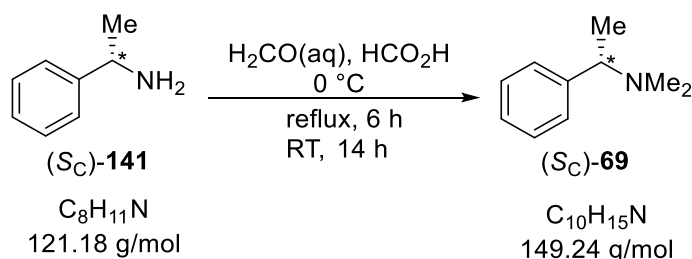


Synthesevorschrift:

Es wurde (*rac*)-Benzylamin **141** (31.9 mL, 0.24 mol, 1 eq.) unter Eiskühlung portionsweise in 95%iger Ameisensäure (90 mL, 1.88 mol, 7.5 eq.) suspendiert und im Folgenden portionsweise mit 37%iger Formaldehydlösung (90 mL, 1.11 mol, 4.5 eq.) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 8 h unter Rückfluss und danach für 14 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 2 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Destillation (Kopftemperatur: 45 °C, Druck: 0.7 mbar) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (27.2 g, 0.18 mol, 74%).

Ausbeute:	27.2 g, 0.18 mol (73.6%)
Siedepunkt:	45 °C (0.7 mbar)
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.23 [d, 3H, ³ J _{HH} = 6.66 Hz; PhCHCH ₃], 2.08 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.07 (q, 1H, ³ J _{HH} = 6.66 Hz; PhCH), 7.08-7.12 (m, 1H; H _{para}), 7.18-7.21 (m, 2H; H _{ortho}), 7.31-7.33 (m, 2H; H _{meta}).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 21.1 (1C; CHCH ₃), 43.7 [2C; CHN(CH ₃) ₂], 66.6 (1C; PhCHN), 127.4 (1C; C _{para}), 128.1 (2C; C _{meta}), 128.9 (2C; C _{ortho}), 145.9 (1C; N C _{ipso}).
GC/EI-MS:	t _R = 6.04 min [80 °C (1 min) – 7°C/min – 170 °C (2.5 min) – 50 °C/min – 250 °C (1 min)]; m/z (%): 149 (24.5) [M ⁺], 134 (100) [(M – Me) ⁺], 105 (47) [(M – NMe ₂) ⁺], 91 (23), 77 (36) [(Ph) ⁺], 72 (79) [(M-Ph) ⁺].

7.3.1.2 Synthese von (S_C)-Amin 69



Synthesevorschrift:

Es wurde (S_C)-Benzylamin **141** (4.20 mL, 34.7 mmol, 1.0 eq.) unter Eiskühlung portionsweise in 95%iger Ameisensäure (15.0 mL, 356 mmol, 10.3 eq.) suspendiert und im Folgenden portionsweise mit 37%iger Formaldehydlösung (10 mL, 112 mmol, 3.2 eq.) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 6 h unter Rückfluss und danach für 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 2 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 45 °C, Druck: 0.7 mbar) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (3.93 g, 26.3 mmol, 75.9%).

Ausbeute: 3.93 g, 26.3 mmol (75.9%)

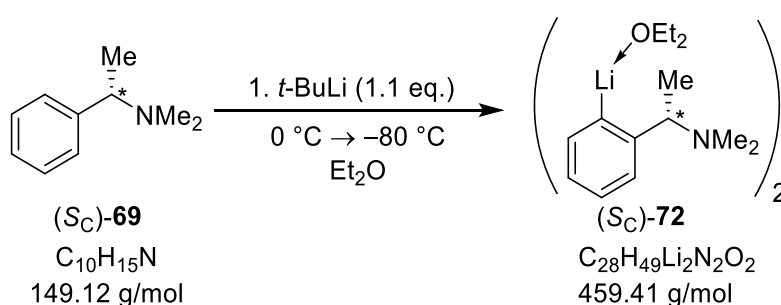
Siedepunkt: 45 °C (0.7 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.66 Hz; PhCHCH₃], 2.08 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.07 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.66 Hz; PhCH), 7.08-7.12 (m, 1H; H_{para}), 7.18-7.21 (m, 2H; H_{ortho}), 7.31-7.33 (m, 2H; H_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 21.1 (1C; CHCH₃), 43.7 [2C; CHN(CH₃)₂], 66.6 (1C; PhCHN), 127.4 (1C; C_{para}), 128.1 (2C; C_{meta}), 128.9 (2C; C_{ortho}), 145.9 (1C; NC_{ipso}).

GC/EI-MS: t_R = 6.04 min [80 °C (1 min) – 7°C/min – 170 °C (2.5 min) – 50 °C/min – 250 °C (1 min)]; m/z (%): 149 (24.5) [M⁺], 134 (100) [(M – Me)⁺], 105 (47) [(M – NMe₂)⁺], 91 (23), 77 (36) [(Ph)⁺], 72 (79) [(M-Ph)⁺].

7.3.1.3 Kristallisation des lithiierten (S_C)-Amin 72



Synthesevorschrift:

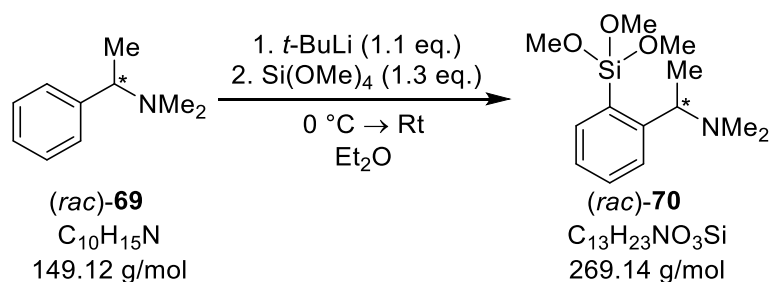
Benzylamin (S_C)-**69** (0.1 g, 0.67 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (0.39 mL, 0.74 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Anschließend wurde die Lösung bei –80 °C gelagert. Nach 24 h

kristallisierte das Produkt aus Et₂O in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe P2₁.

Festkörperstruktur: Siehe Kapitel 4.1.1 und Tabelle 4.2.

7.3.2 Synthese von Trimethoxysilanen

7.3.2.1 (*rac*)-Trimethoxysilan 70



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.0 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.74 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 75 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Tetramethoxysilan (2.83 mL, 18.8 mmol, 1.4 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 18 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (90 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.39 g, 5.16 mmol, 38.5% Ausbeute).

Ausbeute: 1.39 g, 5.16 mmol (38.5%)

Siedepunkt: 90 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.37 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCHCH₃], 2.21 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.50 [s, 9H; Si(OMe)₃], 3.68 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCH), 7.13-7.18 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.29-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.79-7.83 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.96-8.00 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}).

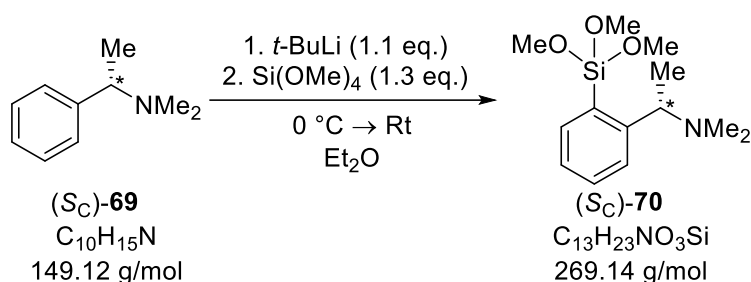
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.0$ (1C; CHCH_3), 43.4 [2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 50.1 [3C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 65.1 (1C; NCH), 125.9 (1C; $\text{SiCCCH}_{\text{meta}}$), 128.7 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 136.5 (1C; SiC_{ipso}), 136.6 (1C; $\text{SiCC}_{\text{meta}}$), 154.1 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -55.0$ [1Si; $\text{Si}(\text{OMe})_3$].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.18$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
 m/z (%): 269 (10) [M^+], 254 (100) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 238 (8) [($\text{M} - \text{OMe}$) $^+$],
 222 (36) [($\text{M} - \text{NMe}_2$) $^+$], 131 (24) [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$], 121 (17) [($\text{Si}(\text{OMe})_3$) $^+$], 91 (31), 72 (100) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 57.96% H: 8.61% N: 5.20%
 gemessen: C: 58.0% H: 8.7% N: 5.1%

7.3.2.2 (S_{C})-Trimethoxysilan 70



Synthesevorschrift:

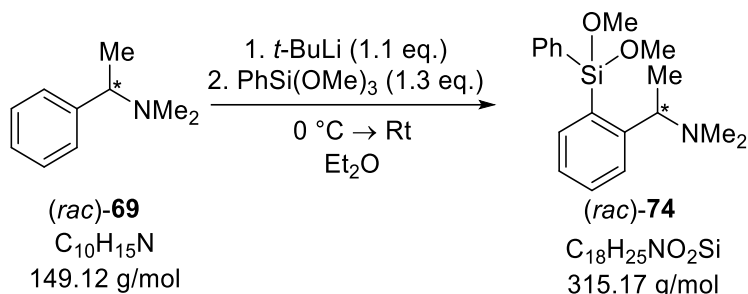
Benzylamin (S_{C})-**69** (0.50 g, 3.35 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und $t\text{-BuLi}$ (1.94 mL, 3.69 mmol, 1.9 M in $n\text{-Pentan}$, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 75 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Tetramethoxysilan (0.66 mL, 4.36 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 18 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (90 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (0.28 g, 1.02 mmol, 31% Ausbeute).

Ausbeute: 0.28 g, 1.02 mmol (30.5%)

Siedepunkt:	90 °C (0.25 mbar)
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.37 [d, 3H, ³ J _{HH} = 6.48 Hz; NCHCH ₃], 2.21 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.50 [s, 9H; Si(OMe) ₃], 3.68 (q, 1H, ³ J _{HH} = 6.48 Hz; NCH), 7.13-7.18 (m, 1H; SiCCHCH _{meta}), 7.29-7.33 (m, 1H; CH _{para}), 7.79-7.83 (m, 1H; CH _{ortho}), 7.96-8.00 (m, 1H; SiCCHCH _{meta}).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 21.0 (1C; CHCH ₃), 43.4 [2C; CHN(CH ₃) ₂], 50.1 [3C; Si(OCH ₃) ₃], 65.1 (1C; NCH), 125.9 (1C; SiCCHC _{meta}), 128.7 (1C; C _{ortho}), 131.0 (1C; C _{para}), 136.5 (1C; SiC _{ipso}), 136.6 (1C; SiCC _{meta}), 154.1 (1C; NCHC _{ortho}).
{¹H}²⁹Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -55.0 [1Si; Si(OMe) ₃].
GC/EI-MS:	t _R = 9.18 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 269 (10) [M ⁺], 254 (100) [(M – Me) ⁺], 238 (8) [(M – OMe) ⁺], 222 (36) [(M – NMe ₂) ⁺], 131 (24) [(Ph-CH ₂ -NMe ₂) ⁺], 121 (17) [(Si(OMe) ₃) ⁺], 91 (31), 72 (100) [(Me-CH ₂ -NMe ₂) ⁺].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 57.96% H: 8.61% N: 5.20%
	gemessen: C: 58.4% H: 8.5% N: 5.3%

7.3.3 Synthese von Dimethoxysilanen

7.3.3.1 (*Rac*)-Phenyldimethoxysilan 74



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-XX (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Phenyltrimethoxysilan (3.25 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 21 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (150 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.78 g, 8.83 mmol, 66% Ausbeute).

Ausbeute: 2.78 g, 8.83 mmol (65.9%)

Siedepunkt: 150 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.51 Hz; NCHCH₃], 1.81 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.45, 3.46 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.70 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.51 Hz; NCH), 7.16-7.18 (m, 3H; CH_{ortho}, CH_{para}), 7.24-7.27 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.30-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.56 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.70 Hz; CH_{ortho}), 7.70-7.72 (m, 2H; CH_{ortho}), 8.35-8.37 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 17.9.2 (s, 1C; NCHCH₃), 42.5 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.7 [2C; PhSi(OCH₃)₂], 63.9 (1C; NCH), 126.7 (1C; C_{meta}), 126.7 (1C; C_{ortho}), 128.7 (2C; C_{ortho}), 130.0 (1C; C_{para}), 131.4

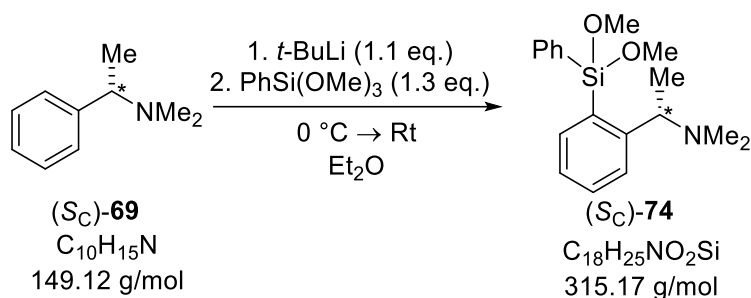
(1C; C_{para}), 131.8 (1C; SiC_{ipso}), 134.6 (2C; C_{meta}), 135.8 (1C; SiC_{ipso}), 138.2 (1C; SiCCC_{meta}), 154.0 (1C; NCHC_{ortho}).

¹H/²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -32.9 [1Si; PhSi(OMe)₂].

GC/EI-MS: t_R = 11.46 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
m/z (%): 315 (1) [M⁺], 300 (11) [(M – Me)⁺], 284 (2) [(M – OMe)⁺],
238 (2) [(M – Ph)⁺], 222 (46) [(M – Ph – Me)⁺], 167 (9) {[PhSi(OMe)₂]⁺},
148 (1) [(PhCHMeNMe₂)⁺], 132 (11) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 72 (100) [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 68.53% H: 7.99% N: 4.44%
gemessen: C: 68.4% H: 8.0% N: 4.5%

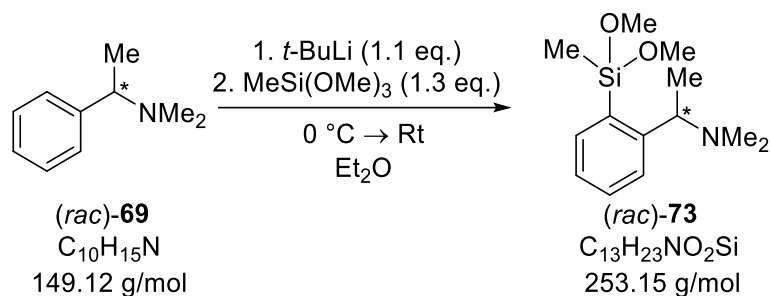
7.3.3.2 (S_C)-Phenyldimethoxysilan 74



Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Phenyltrimethoxysilan (3.25 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 21 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (150 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.89 g, 9.16 mmol, 68% Ausbeute). Nach Lagerung bei -30 °C kristallisierte die Verbindung in Form von farblosen Blöcken.

- Ausbeute:** 2.89 g, 9.16 mmol (68.4%)
- Siedepunkt:** 150 °C (0.25 mbar)
- $^1\text{H-NMR}$** (600.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.10$ (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.51$ Hz; NCHCH_3), 1.81 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.45, 3.46 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.70 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.51$ Hz; NCH), 7.16-7.18 (m, 3H; CH_{ortho} , CH_{para}), 7.24-7.27 (m, 1H; $\text{SiCCHCH}_{\text{meta}}$), 7.30-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz; CH_{ortho}), 7.70-7.72 (m, 2H; CH_{ortho}), 8.35-8.37 (m, 1H; $\text{SiCCCH}_{\text{meta}}$).
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.9.2$ (s, 1C; NCHCH_3), 42.5 [s, 2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 50.7 [2C; $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_2$], 63.9 (s, 1C; NCH), 126.7 (s, 1C; C_{meta}), 126.7 (s, 1C; C_{ortho}), 128.7 (s, 2C; C_{ortho}), 130.0 (s, 1C; C_{para}), 131.4 (s, 1C; C_{para}), 131.8 (s, 1C; SiC_{ipso}), 134.6 (s, 2C; C_{meta}), 135.8 (s, 1C; SiC_{ipso}), 138.2 (1C; $\text{SiCCC}_{\text{meta}}$), 154.0 (s, 1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -32.9$ [1Si; $\text{PhSi}(\text{OMe})_2$].
- GC/EI-MS:** $t_{\text{R}} = 11.46$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
m/z (%): 315 (1) [M^+], 300 (11) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 284 (2) [($\text{M} - \text{OMe}$) $^+$], 238 (2) [($\text{M} - \text{Ph}$) $^+$], 222 (46) [($\text{M} - \text{Ph} - \text{Me}$) $^+$], 167 (9) [$\text{PhSi}(\text{OMe})_2$] $^+$, 148 (1) [(PhCHMeNMe_2) $^+$], 132 (11) [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$], 72 (100) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$].
- Spez. Drehwert:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.57^\circ$ mL g $^{-1}$ dm $^{-1}$ (C_6H_6 , 140.2 mg/10 mL).
- Festkörperstruktur:** Siehe Kapitel 4.1.1.2 und Tabelle 4.3.
- Elementaranalyse:** theoretisch: C: 68.53% H: 7.99% N: 4.44%
gemessen: C: 68.5% H: 8.0% N: 4.2%

7.3.3.3 (*Rac*)-Methyldimethoxysilan 73**Synthesevorschrift:**

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 3.69 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Methyltrimethoxysilan (2.50 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 23 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (100 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.46 g, 5.75 mmol, 43% Ausbeute).

Ausbeute: 1.46 g, 5.75 mmol (42.9%)

Siedepunkt: 100 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.39 (s, 3H; SiCH₃), 1.26 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; NCHCH₃], 2.10 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.42, 3.43 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.79 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; NCH), 7.18-7.21 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.27-7.31 (m, 1H; CH_{para}), 7.62-7.64 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.98-8.00 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

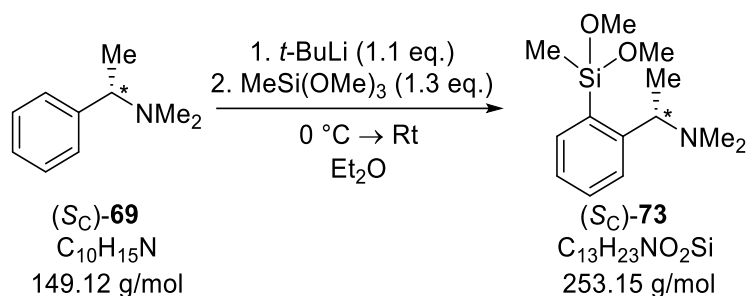
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (1C; SiCH₃), 18.8 (1C; CHCH₃), 43.0 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.3 [2C; Si(OCH₃)₂], 64.3 (1C; NCH), 126.7 (1C; SiCCHC_{meta}), 131.0 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 133.5 (1C; SiC_{ipso}), 136.7 (1C; SiCCCH_{meta}), 153.6 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.5 [1Si; MeSi(OMe)₂].

GC/EI-MS: $t_R = 9.00$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
 m/z (%): 253 (4) [M^+], 238 (100) [($M - Me$) $^+$], 222 (4) [($M - OMe$) $^+$],
 206 (17) [($M - OMe - Me$) $^+$], 147 (15) [($Ph-CH_2-NMe_2$) $^+$], 105 (17)
 {[($MeSi(OMe)_2$) $^+$], 72 (89) [($Me-CH_2-NMe_2$) $^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 61.62% H: 9.15% N: 5.53%
 gemessen: C: 61.6% H: 9.2% N: 5.5%

7.3.3.4 (S_C)-Methyldimethoxysilan 73



Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und $t-BuLi$ (7.76 mL, 3.69 mmol, 1.9 M in n -Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Methyltrimethoxysilan (2.50 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 23 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (100 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.05 g, 8.09 mmol, 60% Ausbeute).

Ausbeute: 2.05 g, 8.09 mmol (60.4%)

Siedepunkt: 100 °C (0.25 mbar)

1H -NMR (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.39$ (s, 3H; $SiCH_3$), 1.26 [d, 3H, $^3J_{HH} = 6.60$ Hz; $NCHCH_3$], 2.10 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 3.42, 3.43 [s, 6H; $Si(OCH_3)_2$], 3.79 (q, 1H, $^3J_{HH} = 6.60$ Hz; NCH), 7.18-7.21 (m, 1H;

SiCCHC_Hmeta), 7.27-7.31 (m, 1H; CH_{para}), 7.62-7.64 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.98-8.00 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (1C; SiCH₃), 18.8 (1C; CHCH₃), 43.0 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.3 [2C; Si(OCH₃)₂], 64.3 (1C; NCH), 126.7 (1C; SiCCHC_Hmeta), 131.0 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 133.5 (1C; SiC_{ipso}), 136.7 (1C; SiCCCH_{meta}), 153.6 (1C; NCHC_{ortho}).

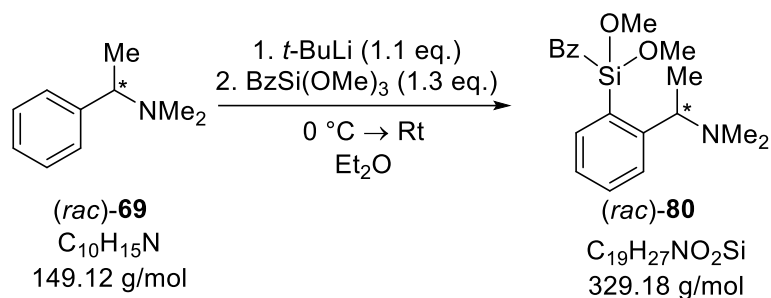
{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.5 [1Si; MeSi(OMe)₂].

GC/EI-MS: t_R = 9.00 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 253 (4) [M⁺], 238 (100) [(M – Me)⁺], 222 (4) [(M – OMe)⁺], 206 (17) [(M – OMe – Me)⁺], 147 (15) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 105 (17) [(MeSi(OMe)₂)⁺], 72 (89) [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Spez. Drehwert: [α]_D²⁰ = -61.0° mL g⁻¹ dm⁻¹ (C₆H₆, 129.7 mg/10 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 61.62% H: 9.15% N: 5.53%
gemessen: C: 61.6% H: 9.5% N: 5.5%

7.3.3.5 (*Rac*)-Benzyltrimethoxysilan **80**



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Benzyltrimethoxysilan (3.70 g, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (160 °C,

0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (3.19 g, 9.30 mmol, 69% Ausbeute).

Ausbeute: 3.19 g, 9.30 mmol (69.4%)

Siedepunkt: 160 °C (0.25 mbar)

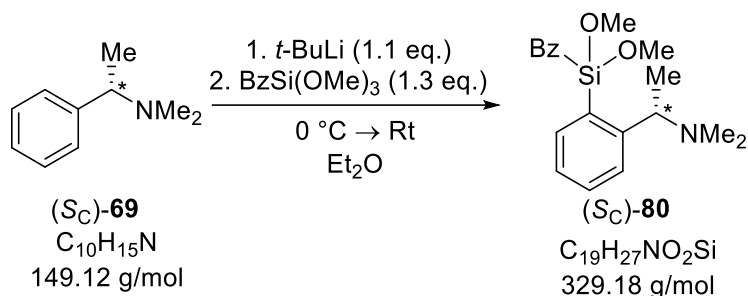
$^1\text{H-NMR}$ (600.3 MHz, C_6D_6): δ = 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz; NCHCH_3), 2.14 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.52 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 14.40$ Hz; SiCH_2), 3.34, 3.35 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.92 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.51$ Hz; NCHCH_3), 6.99-7.02 (m, 1H; CH_{para}), 7.10-7.15 (m, 3H; CH_{meta} , $\text{SiCCHCH}_{\text{meta}}$), 7.21-7.23 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.25-7.27 (m, 1H; CH_{para}), 7.60-7.61 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.82-7.84 (m, 1H; $\text{SiCCCH}_{\text{meta}}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): δ = 17.4 (1C; CHCH_3), 25.1 (1C; SiCH_2), 42.8 [2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 50.8, 50.8 [2C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 63.8 (1C; NCH), 125.8 (1C; C_{para}), 126.6 (1C; $\text{SiCCHC}_{\text{meta}}$), 126.9 (1C; C_{ortho}), 128.8 (2C; C_{meta}), 129.9 (2C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 132.5 (1C; SiC_{ipso}), 137.2 (1C; $\text{SiCCC}_{\text{meta}}$), 139.0 (1C; SiC_{ipso}), 153.5 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.3 MHz, C_6D_6): δ = -22.4 [1Si; $\text{BzSi}(\text{OMe})_2$].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.33$ min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 329 (14) [M^+], 314 (100) [$(\text{M} - \text{Me})^+$], 298 (3) [$(\text{M} - \text{OMe})^+$], 282 (23) [$(\text{M} - \text{OMe} - \text{Me})^+$], 238 (16) [$(\text{M} - \text{Bz})^+$], 181 (10) [$(\text{BzSi}(\text{OMe})_2)^+$], 163 (17), 147 (2) [$(\text{M} - \text{BzSi}(\text{OMe})_2)^+$], 131 (13) [$(\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2)^+$], 105 (8), 91 (16), 72 (44) [$(\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2)^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 69.26% H: 8.26% N: 4.25%
gemessen: C: 69.0% H: 8.4% N: 4.1%

7.3.3.6 (S_C)-Benzyldimethoxysilan 80**Synthesevorschrift:**

Benzyllamin (S_C)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Benzyltrimethoxysilan (3.70 g, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (160 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (3.05 g, 8.88 mmol, 66% Ausbeute).

Ausbeute: 3.05 g, 8.88 mmol (66.2%)

Siedepunkt: 160 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.24 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; NCHCH₃], 2.14 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.52 (AB-System, 2H, ²J_{HH} = 6.40 Hz; SiCH₂), 3.34, 3.35 [6H; Si(OCH₃)₂], 3.92 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.51 Hz; NCHCH₃), 6.99-7.02 (m, 1H; CH_{para}), 7.10-7.15 (m, 3H; CH_{meta}, SiCCHCH_{meta}), 7.21-7.23 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.25-7.27 (m, 1H; CH_{para}), 7.60-7.61 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.82-7.84 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 17.4 (1C; CHCH₃), 25.1 (1C; SiCH₂), 42.8 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.8, 50.8 [2C; Si(OCH₃)₂], 63.8 (1C; NCH), 125.8 (1C; C_{para}), 126.6 (1C; SiCCHC_{meta}), 126.9 (1C; C_{ortho}), 128.8 (2C; C_{meta}), 129.9 (2C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 132.5 (1C; SiC_{ipso}), 137.2 (1C; SiCCC_{meta}), 139.0 (1C; SiC_{ipso}), 153.5 (1C; NCHC_{ortho}).

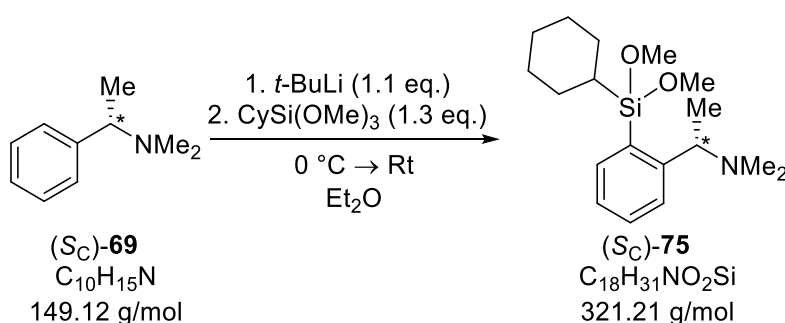
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.4$ [1Si; $\text{BzSi}(\text{OMe})_2$].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.33$ min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 329 (14) [M^+], 314 (100) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 298 (3) [($\text{M} - \text{OMe}$) $^+$],
 282 (23) [($\text{M} - \text{OMe} - \text{Me}$) $^+$], 238 (16) [($\text{M} - \text{Bz}$) $^+$], 181 (10)
 {[$\text{BzSi}(\text{OMe})_2$] $^+$ }, 163 (17), 147 (2) {[($\text{M} - \text{BzSi}(\text{OMe})_2$) $^+$], 131 (13)
 [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$], 105 (8), 91 (16), 72 (44) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$].

Spez. Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -46.4^\circ$ mL g $^{-1}$ dm $^{-1}$ (C_6H_6 , 105.2 mg/10 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 69.26% H: 8.26% N: 4.25%
 gemessen: C: 69.3% H: 8.4% N: 4.2%

7.3.3.7 (S_C)-Cyclohexyldimethoxysilan 75

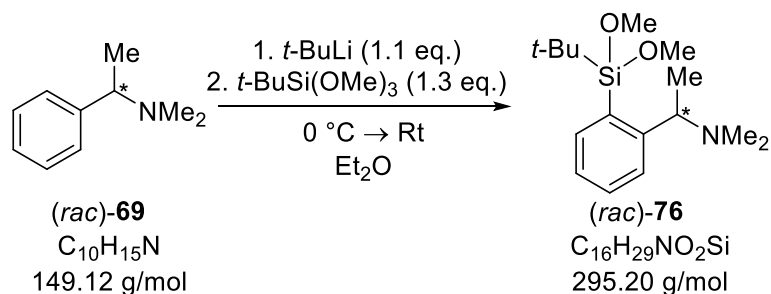


Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (1.00 g, 6.71 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (3.88 mL, 7.38 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Cyclohexantrimethoxysilan (1.77 g, 8.72 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (140 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.17 g, 3.63 mmol, 54% Ausbeute).

Ausbeute: 1.17 g, 3.63 mmol (54.2%)

Siedepunkt:	140 °C (0.25 mbar)
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.13-1.16 (m, 1H; SiCH), 1.20-1.28 (m, 3H; CH ₂), 1.32 [d, 3H, ³ J _{HH} = 6.48 Hz; NCHCH ₃], 1.39-1.51 (m, 2H; CH ₂), 1.67-1.76 (m, 2H; CH ₂), 1.81-1.86 (m, 2H; CH ₂), 1.94-1.99 (m, 1H; CH ₂), 2.18 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.49 [s, 6H; Si(OCH ₃) ₂], 3.86 (q, 1H, ³ J _{HH} = 6.48 Hz; NCHCH ₃), 7.16-7.21 (m, 1H; SiCCHCH _{meta}), 7.27-7.34 (m, 1H; CH _{para}), 7.74-7.79 (m, 1H; CH _{ortho}), 7.86-7.90 (m, 1H; SiCCCH _{meta}).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 20.2 (1C; CHCH ₃), 27.6 (1C; SiCH), 27.7 (1C; CH ₂), 28.0 (1C; CH ₂), 28.1 (1C; CH ₂), 28.8 (1C; CH ₂), 28.8 (1C; CH ₂), 43.5 [2C; CHN(CH ₃) ₂], 51.0 [1C; Si(OCH ₃) ₂], 51.2 [1C; Si(OCH ₃) ₂], 64.5 (1C; NCH), 126.5 (1C; SiCCHC _{meta}), 127.1 (1C, CH _{ortho}), 130.9 (1C; C _{para}), 132.2 (1C, SiC _{ipso}), 137.0 (1C; SiCC _{meta}), 154.1 (1C; NCHC _{ortho}).
{¹H}²⁹Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -19.0 [1Si; CySi(OMe) ₂].
GC/EI-MS:	t _R = 6.02 min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 321 (10) [M ⁺], 306 (100) [(M – Me) ⁺], 290 (2) [(M – OMe) ⁺], 274 (33) [(M – OMe – Me) ⁺], 239 (4), 238 (2) [(M – Cy) ⁺], 224 (17) [(M – Cy – Me) ⁺], 208 (5), 163 (22), 147 (5) [(M – CySi(OMe) ₂) ⁺], 131 (16) [(Ph-CH ₂ -NMe ₂) ⁺], 105 (8), 91 (9), 72 (52) [(Me-CH ₂ -NMe ₂) ⁺].
Spez. Drehwert:	[α] _D ²⁰ = -61.0° mL g ⁻¹ dm ⁻¹ (C ₆ H ₆ , 108.8 mg/10 mL).
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 67.24% H: 9.72% N: 4.36%
	gemessen: C: 67.3% H: 10.0% N: 4.4%

7.3.3.8 (*Rac*)-*t*-Butyldimethoxysilan 76**Synthesevorschrift:**

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde *tert*-Butyltrimethoxysilan (3.44 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (105 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (3.26 g, 11.1 mmol, 82% Ausbeute).

Ausbeute: 3.26 g, 11.1 mmol (82.4%)

Siedepunkt: 105 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.13 [s, 9H; SiC(CH₃)₃], 1.39 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCHCH₃], 2.26 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.44, 3.45 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.93 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCH), 7.12-7.14 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.29-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.67-7.70 (m, 1H; SiCCCH_{meta}), 7.94-7.95 (m, 1H; CH_{ortho}).

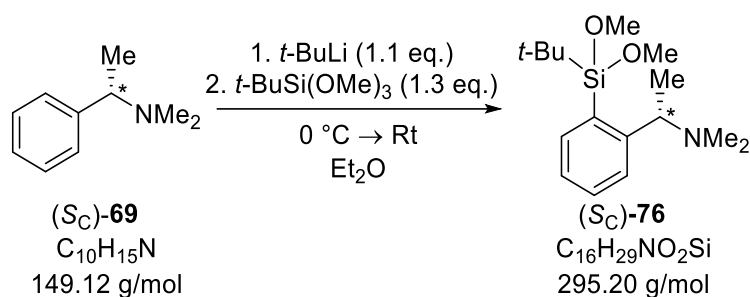
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 20.2 [1C; SiC(CH₃)₃], 23.4 (1C; CHCH₃), 27.5 [3C; SiC(CH₃)₃], 44.3 [2C; CHN(CH₃)₂], 51.3, 51.3 [2C; *t*-BuSi(OCH₃)₂], 65.0 (1C; NCH), 126.2 (1C; SiCCHC_{meta}), 127.8 (1C; C_{ortho}), 130.9 (1C; SiC_{ipso}), 131.0 (1C; C_{para}), 136.8 (1C; SiCCCH_{meta}), 155.1 (s, 1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -15.9 [1Si; *t*-BuSi(OMe)₂].

GC/EI-MS: $t_R = 9.93$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
 m/z (%): 295 (5) [M⁺], 280 (100) [(M – Me)⁺], 264 (1) [(M – OMe)⁺],
 248 (20), 238 (6) [(M – *t*-Bu)⁺], 224 (10), 163 (24), 147 (7)
 {[*t*-BuSi(OMe)₂]⁺}, 131 (17) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 105 (15), 91 (7), 72
 (85) [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 65.03% H: 9.89 N: 4.74
 gemessen: C: 65.4 H: 10.1 N: 4.8

7.3.3.9 (S_C)-*t*-Butyldimethoxysilan 76



Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (1.15 g, 7.77 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (4.26 mL, 9.61 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde *t*-Butyltrimethoxysilan (1.8 g, 10.1 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 21 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (105 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.50 g, 5.09 mmol, 66% Ausbeute).

Ausbeute: 1.50 g, 5.09 mmol, 65.5%

Siedepunkt: 105 °C (0.25 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ [s, 9H; $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.39 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.42$ Hz; NCHCH_3), 2.26 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.44, 3.45 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.93 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.42$ Hz; NCH), 7.12-7.14 (m, 1H; $\text{SiCCHCH}_{\text{meta}}$), 7.29-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.67-7.70 (m, 1H; $\text{SiCCCH}_{\text{meta}}$), 7.94-7.95 (m, 1H; CH_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.2$ [1C; $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 23.4 (1C; CHCH_3), 27.5 [3C; $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 44.3 [2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 51.3, 51.3 [2C, $t\text{-BuSi}(\text{OCH}_3)_2$], 65.0 (1C; NCH), 126.2 (1C; $\text{SiCCHC}_{\text{meta}}$), 127.8 (1C; C_{ortho}), 130.9 (1C; SiC_{ipso}), 131.0 (1C; C_{para}), 136.8 (1C; $\text{SiCC}_{\text{meta}}$), 155.1 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.9$ [1Si; $t\text{-BuSi}(\text{OMe})_2$].

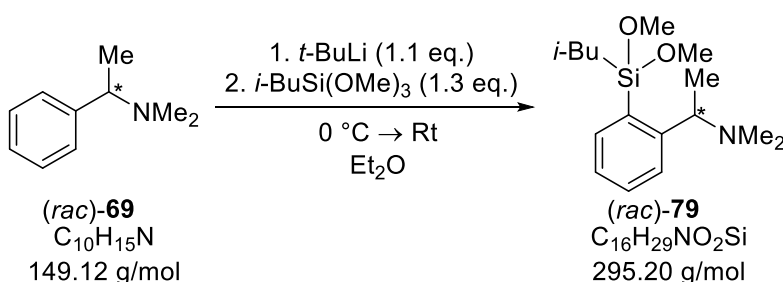
GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.93$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 295 (5) [M^+], 280 (100) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 264 (1) [($\text{M} - \text{OMe}$) $^+$], 248 (20), 238 (6) [($\text{M} - t\text{-Bu}$) $^+$], 224 (10), 163 (24), 147 (7) [($t\text{-BuSi}(\text{OMe})_2$) $^+$], 131 (17) [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$], 105 (15), 91 (7), 72 (85) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$].

Spez. Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -73.2^\circ$ $\text{mL g}^{-1} \text{dm}^{-1}$ (C_6H_6 , 193.7 mg/10 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 65.03% H: 9.89 N: 4.74

gemessen: C: 65.4% H: 10.0 N: 4.7

7.3.3.10 (*Rac*)-*i*-Butyldimethoxysilan 79



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde *i*-Butyltrimethoxysilan (3.34 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (142 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.49 g, 8.42 mmol, 63% Ausbeute).

Ausbeute: 2.49 g, 8.42 mmol (63%)

Siedepunkt: 142 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.95-0.98 (m, 2H; SiCH₂), 1.02 [dd, 6H, ³J_{HH} = 6.60 Hz, ³J_{HH} = 17.40 Hz; CH₂CH(CH₃)₂], 1.29 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; NCHCH₃), 1.90 (sep, 1H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; SiCH₂CH), 2.16 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.44, 3.45 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.81 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCH), 7.16-7.20 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.28-7.32 (m, 1H; CH_{para}), 7.68-7.72 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.96-8.00 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

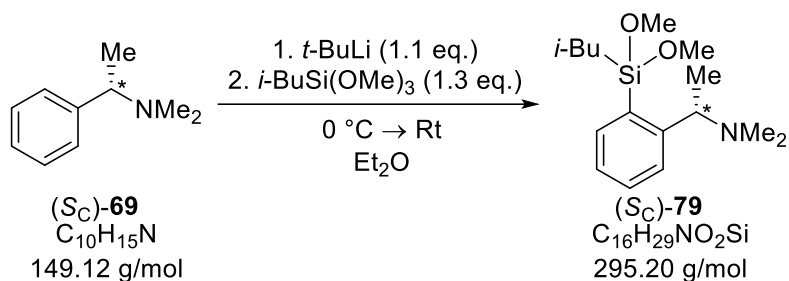
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 19.3 (1C; NCHCH₃), 24.7 [1C; CH₂CH(CH₃)₂], 25.1 (1C; SiCH₂), 26.6, 26.7 [2C; SiCH₂CH(CH₃)₂], 43.2 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.3, 50.4 [2C; Si(OCH₃)₂], 64.4 (1C; NCH), 126.6 (1C; SiCCHC_{meta}), 126.9 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 133.1 (1C; SiC_{ipso}), 136.9 (1C; SiCCCH_{meta}), 153.8 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.5 [1Si; *i*-BuSi(OMe)₂].

GC/EI-MS: t_R = 10.01 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 295 (8) [M⁺], 280 (100) [(M – Me)⁺], 264 (4) [(M – OMe)⁺], 248 (30) [(M – OMe – Me)⁺], 238 (8) [(M – *i*-Bu)⁺], 224 (10) [(M – *i*-Bu – Me)⁺], 163 (23), 148 (6) {[M – *i*-BuSi(OMe)₂]⁺}, 147 (6) {[*i*-BuSi(OMe)₂]⁺}, 131 (18) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 105 (11), 91 (14), 72 (96) [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 65.03%	H: 9.89%	N: 4.74%
	gemessen:	C: 65.0%	H: 10.1%	N: 4.6%

7.3.3.11 (*S_C*)-*i*-Butyldimethoxysilan 79



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*S_C*)-**69** (2.00 g, 13.40 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde *i*-Butyltrimethoxysilan (3.34 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (142 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.31 g, 7.82 mmol, 58% Ausbeute).

Ausbeute: 2.31 g, 7.82 mmol (58%)

Siedepunkt: 142 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.95-0.98 (m, 2H; SiCH₂), 1.02 [dd, 3H, ³J_{HH} = 6.60 Hz, ³J_{HH} = 17.40 Hz; CH₂CH(CH₃)₂], 1.29 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; NCHCH₃), 1.90 (sep, 1H, ³J_{HH} = 6.60 Hz; SiCH₂CH), 2.16 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.44, 3.45 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.81 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCH), 7.16-7.20 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.28-7.32 (m, 1H; CH_{para}), 7.68-7.72 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.96-8.00 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.3$ (1C; NCHCH_3), 24.7 [1C; $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.1 (1C; SiCH_2), 26.6, 26.7 [2C; $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 43.2 [2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 50.3, 50.4 [2C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 64.4 (1C; NCH), 126.6 (1C; $\text{SiCCHC}_{\text{meta}}$), 126.9 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 133.1 (1C; SiC_{ipso}), 136.9 (1C; $\text{SiCCC}_{\text{meta}}$), 153.8 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.5$ [1Si; $i\text{-BuSi}(\text{OMe})_2$].

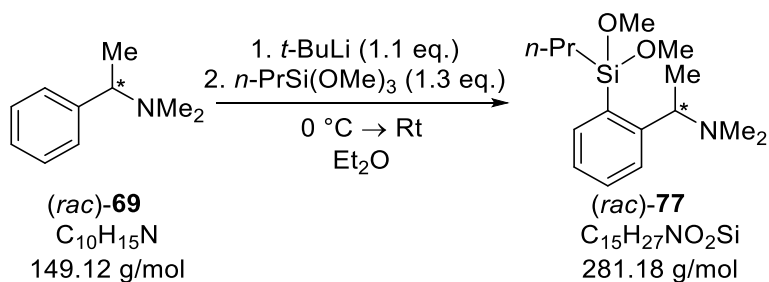
GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 10.01$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
 m/z (%): 295 (8) [M^+], 280 (100) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 264 (4) [($\text{M} - \text{OMe}$) $^+$],
 248 (30) [($\text{M} - \text{OMe} - \text{Me}$) $^+$], 238 (8) [($\text{M} - i\text{-Bu}$) $^+$], 224 (10) [($\text{M} - i\text{-Bu} - \text{Me}$) $^+$],
 163 (23), 148 (6) [($\text{M} - i\text{-BuSi}(\text{OMe})_2$) $^+$], 147 (6) [($i\text{-BuSi}(\text{OMe})_2$) $^+$],
 131 (18) [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$], 105 (11), 91 (14), 72 (96) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$].

Spez. Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -59.7^\circ$ $\text{mL g}^{-1} \text{dm}^{-1}$ (C_6H_6 , 138.3 mg/10 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 65.03% H: 9.89% N: 4.74%

gemessen: C: 65.0% H: 10.2% N: 4.7%

7.3.3.12 (*Rac*)-*n*-Propyldimethoxysilan 77



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde *n*-Propyltrimethoxysilan (3.07 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (123 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.18 g, 7.74 mmol, 58% Ausbeute).

Ausbeute: 2.18 g, 7.74 mmol (58%)

Siedepunkt: 123 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.93-0.95 (m, 2H; SiCH₂), 0.98 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.21 Hz; CH₂CH₂CH₃), 1.29 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCHCH₃), 1.47-1.54 (m, 2H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.14 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.44, 3.45 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.81 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCH), 7.16-7.20 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.28-7.32 (m, 1H; CH_{para}), 7.68-7.70 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.94-7.98 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

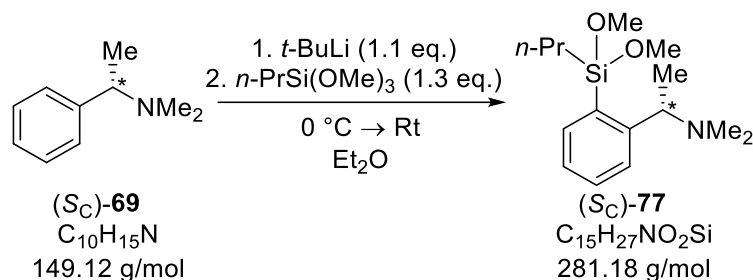
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 17.3 (s, 1C; SiCH₂), 17.4 [s, 1C; SiCH₂CH₂], 18.6 (s, 1C; SiCH₂CH₂CH₃), 19.3 (s, 1C; CHCH₃), 43.2 [s, 2C; CHN(CH₃)₂], 50.5, 50.5 [2C; Si(OCH₃)₂], 64.4 (s, 1C; NCH), 126.6 (s, 1C; SiCCHC_{meta}), 126.9 (s, 1C; C_{ortho}), 131.0 (s, 1C; C_{para}), 132.8 (s, 1C; SiC_{ipso}), 137.0 (1C; SiCC_{meta}), 153.8 (s, 1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.6 (1Si; *n*-PrSi(OMe)₂).

GC/EI-MS: t_R = 9.80 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 281 (11) [M⁺], 266 (100) [(M – Me)⁺], 250 (7) [(M – OMe)⁺], 234 (44), 238 (6) [(M – OMe – Me)⁺], 222 (2) [(M – *n*-Pr – Me)⁺], 163 (29), 146 (4) {[M – *n*-PrSi(OMe)₂]⁺}, 133 {[*n*-PrSi(OMe)₂]⁺}, 131 (22) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 105 (12), 91 (16), 72 (89) [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 64.01% H: 9.67% N: 4.98%

gemessen: C: 64.0% H: 9.9% N: 4.6%

7.3.3.13 (S_C)-*n*-Propyldimethoxysilan 77**Synthesevorschrift:**

Benzylamin (S_C)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde *n*-Propyltrimethoxysilan (3.07 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (123 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.27 g, 8.06 mmol, 60% Ausbeute).

Ausbeute: 2.27 g, 8.06 mmol (60%)

Siedepunkt: 123 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.93-0.95 (m, 2H; SiCH₂), 0.98 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.21 Hz; CH₂CH₂CH₃), 1.29 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCHCH₃), 1.47-1.54 (m, 2H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.14 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.44 3.45 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.81 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.48 Hz; NCH), 7.16-7.20 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.28-7.32 (m, 1H; CH_{para}), 7.68-7.70 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.94-7.98 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 17.3 (1C; SiCH₂), 17.4 [1C; SiCH₂CH₂], 18.6 (1C; SiCH₂CH₂CH₃), 19.3 (1C; CHCH₃), 43.2 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.5, 50.5 [2C; Si(OCH₃)₂], 64.4 (1C; NCH), 126.6 (1C; SiCCHC_{meta}), 126.9 (1C; C_{ortho}), 131.0 (1C; C_{para}), 132.8 (1C; SiC_{ipso}), 137.0 (1C; SiCCCH_{meta}), 153.8 (1C; NCHC_{ortho}).

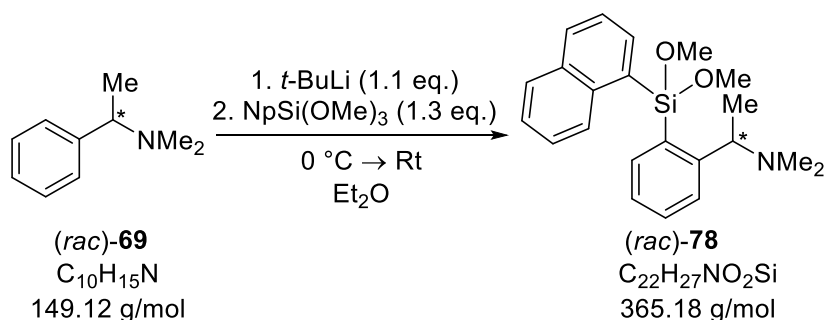
{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.6 (1Si; *n*-PrSi(OMe)₂).

GC/EI-MS: $t_R = 9.80$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
 m/z (%): 281 (11) [M⁺], 266 (100) [(M – Me)⁺], 250 (7) [(M – OMe)⁺],
 234 (44), 238 (6) [(M – OMe – Me)⁺], 222 (2) [(M – *n*-Pr – Me)⁺],
 163 (29), 146 (4) {[M – *n*-PrSi(OMe)₂]⁺}, 133 {[*n*-PrSi(OMe)₂]⁺},
 131 (22) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 105 (12), 91 (16), 72 (89)
 [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Spez. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -58.1^\circ$ mL g⁻¹ dm⁻¹ (C₆H₆, 164.6 mg/10 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 64.01% H: 9.67% N: 4.98%
 gemessen: C: 63.8% H: 9.9% N: 4.8%

7.3.3.14 (*Rac*)-1-Naphtyldimethoxysilan 78



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (1.00 g, 6.71 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (3.88 mL, 7.38 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Naphtyltrimethoxysilan (2.16 g, 8.72 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (170 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.26 g, 6.19 mmol, 92% Ausbeute).

Ausbeute: 2.26 g, 6.19 mmol (92.3%)

Siedepunkt: 170 °C (0.25 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 0.98 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz; NCHCH_3), 1.72 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.44, 3.45 [s; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.65 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz; NCHCH_3), 7.16-7.19 (m, 2H; CH_{ar}), 7.27-7.31 (m, 2H; CH_{ar}), 7.35-7.39 (m, 1H; CH_{ar}), 7.59-7.63 (m, 2H; CH_{ar}), 7.70-7.73 (m, 1H; CH_{ortho}), 8.28-8.30 (m, 1H; $\text{SiCCCH}_{\text{meta}}$), 8.51-8.53 (m, 2H; CH_{meta}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 19.5 (1C; CHCH_3), 43.0 [2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 50.6, 50.6 [2C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 64.5 (1C; NCH), 125.6 (1C; C_{ar}), 126.1 (1C; C_{ar}), 126.8 (1C; C_{ar}), 126.9 (1C; C_{ar}), 127.0 (1C; C_{ar}), 129.0 (1C; C_{ar}), 129.4 (1C; C_{ar}), 131.1 (1C; C_{ar}), 131.5 (1C; C_{ar}), 132.7 (1C; SiC_{ipso}), 133.8 (1C; SiC_{ipso}), 134.1 (1C; C_{quar}), 135.9 (1C; C_{ar}), 137.8 (1C; C_{quar}), 137.9 (1C; C_{ar}), 154.2 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

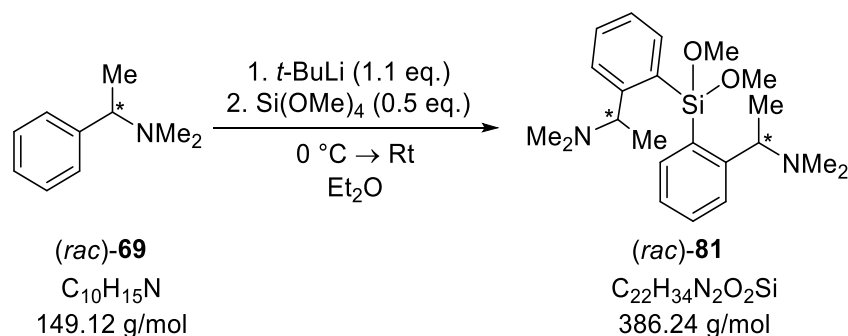
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ = -31.8 [1Si; $\text{NpSi}(\text{OMe})_2$].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.42$ min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 365 (14) [M^+], 350 (2) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 334 (2) [($\text{M} - \text{OMe}$) $^+$],
 318 (2) [($\text{M} - \text{OMe} - \text{Me}$) $^+$], 275 (27), 238 (2) [($\text{M} - \text{Np}$) $^+$], 222 (100) [($\text{M} - \text{Np} - \text{Me}$) $^+$],
 217 (3) {[$\text{NpSi}(\text{OMe})_2$] $^+$ }, 147 (2) {[($\text{M} - \text{NpSi}(\text{OMe})_2$)] $^+$ }, 131 (6) [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$], 105 (3), 91 (3), 72 (19) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$) $^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 72.29% H: 7.45% N: 3.83%

gemessen: C: 72.2% H: 7.5% N: 3.6%

7.3.3.15 (*Rac*)-Diaminoorganyldimethoxysilan **81**



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 2.0 eq.) wurde in Et₂O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Tetramethoxysilan (1.01 mL, 6.70 mmol, 1.0 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 21 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (190 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.20 g, 3.12 mmol, 23% Ausbeute).

Ausbeute: 1.20 g, 3.12 mmol (23.3%), *d.r.* = 56:44

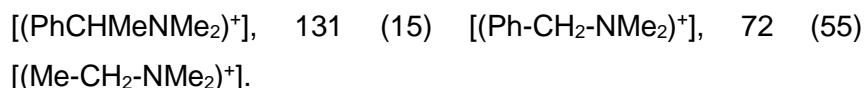
Siedepunkt: 190 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} 1.07, D_{maj} 1.09 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCHCH₃), D_{min} 2.00, D_{maj} 2.01 [s, 12H; N(CH₃)₂], D_{min} 3.44, 3.45, D_{maj} 3.45, 3.46 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.73 (q, 2H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCH), 7.18-7.22 (m, 2H; SiCCHC_{meta}), 7.27-7.32 (m, 2H; CH_{para}), 7.71-7.76 (m, 2H; CH_{ortho}), 8.20-8.25 (m, 2H; SiCCCH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} 20.7, D_{maj} 21.0 (2C; NCHCH₃), D_{min} 43.8, D_{maj} 43.9 [4C; CHN(CH₃)₂], D_{min} 50.4, 50.4, D_{maj} 50.5, 50.5 [2C; PhSi(OCH₃)₂], D_{min} 64.7, D_{maj} 64.9 (2C; NCH), D_{min} 126.4, D_{maj} 126.5 (2C; SiCCHC_{meta}), D_{min} 127.0, D_{maj} 127.1 (2C; C_{ortho}), D_{min} 131.2, D_{maj} 131.3 (2C; C_{para}), D_{maj} 133.0, D_{min} 133.1 (2C; SiC_{ipso}), D_{maj} 137.4, D_{min} 137.5 (2C; SiCCCH_{meta}), D_{min} 153.8, D_{maj} 153.9 (2C; NCHC_{ortho}).

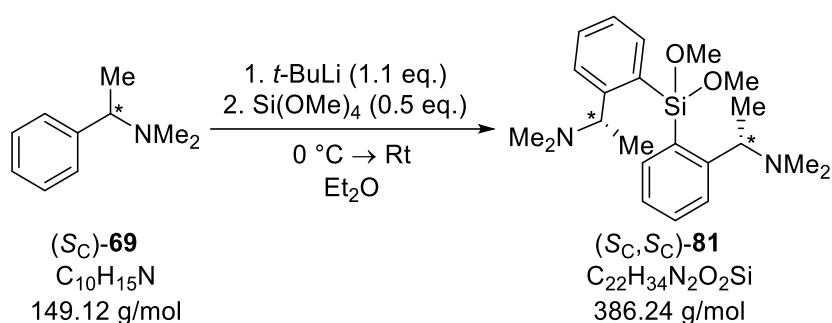
{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} -30.8, D_{maj} -30.5 [1Si; PhSi(OMe)₂].

GC/EI-MS: t_R = 6.99 min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 355 [(M – OMe)⁺], 341 (28) [(M – OMe – Me)⁺], 326 (19) [(M – OMe – Me – Me)⁺], 298 (13) [(M – CHMeNMe₂ – Me)⁺], 266 (22), 238 (31) [(M – PhCHMeNMe₂)⁺], 222 (100) [(M – PhCHMeNMe₂ – Me)⁺], 207 (35) [(M – PhCHMeNMe₂ – OMe)⁺], 178 (35) [(M – PhCHMeNMe₂ – OMe – OMe)⁺], 146 (25)



Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 68.35%	H: 8.86%	N: 7.25%
	gemessen:	C: 68.3%	H: 9.0%	N: 7.2%

7.3.3.16 (S_C, S_C)-Diaminoorganyldimethoxysilan 81



Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 2.0 eq.) wurde in Et₂O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Tetramethoxysilan (1.01 mL, 6.70 mmol, 1.0 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 21 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (190 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (0.78 g, 2.03 mmol, 15% Ausbeute).

Ausbeute: 0.78 g, 2.03 mmol (15.1%), *d.r.* = 99:1

Siedepunkt: 190 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 1.09 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCHCH₃), D_{maj} 2.01 [s, 12H; N(CH₃)₂], D_{maj} 3.45, 3.46 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], 3.73 (q, 2H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCH), 7.18-7.22 (m, 2H; SiCCHCH_{meta}), 7.27-7.32 (m, 2H; CH_{para}), 7.71-7.76 (m, 2H; CH_{ortho}), 8.20-8.25 (m, 2H; SiCCCH_{meta}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ 21.0 (2C; NCHCH_3), D_{maj} 43.9 [4C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 50.5, 50.5 [2C; $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_2$], D_{maj} 64.9 (2C; NCH), D_{maj} 126.5 (2C; $\text{SiCCHC}_{\text{meta}}$), D_{maj} 127.1 (2C; C_{ortho}), D_{maj} 131.3 (2C; C_{para}), D_{maj} 133.0, (2C; SiC_{ipso}), D_{maj} 137.4 (2C; $\text{SiCCC}_{\text{meta}}$), D_{maj} 153.9 (2C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ -30.5 [1Si; $\text{PhSi}(\text{OMe})_2$].

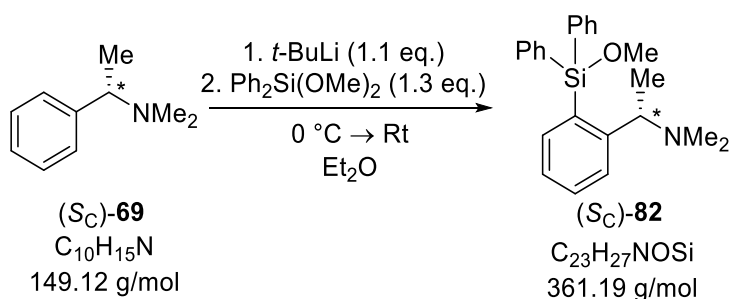
GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.99$ min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 355 [(M – OMe)⁺], 341 (28) [(M – OMe – Me)⁺], 326 (19) [(M – OMe – Me – Me)⁺], 298 (13) [(M – CHMeNMe_2 – Me)⁺], 266 (22), 238 (31) [(M – PhCHMeNMe_2)⁺], 222 (100) [(M – PhCHMeNMe_2 – Me)⁺], 207 (35) [(M – PhCHMeNMe_2 – OMe)⁺], 178 (35) [(M – PhCHMeNMe_2 – OMe – OMe)⁺], 146 (25) [(PhCHMeNMe_2)⁺], 131 (15) [($\text{Ph-CH}_2\text{-NMe}_2$)⁺], 72 (55) [($\text{Me-CH}_2\text{-NMe}_2$)⁺].

Spez. Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -57.1^\circ \text{ mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (C_6H_6 , 48.3 mg/5.5 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 68.35% H: 8.86% N: 7.25%
 gemessen: C: 68.2% H: 9.2% N: 7.3%

7.3.4 Synthese von Monomethoxysilanen

7.3.4.1 (*S_C*)-Diphenylmethoxysilan 82



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*S_C*)-**69** (2.0 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (8.67 mL, 14.7 mmol, 1.7 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur

Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 90 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Diphenyldimethoxysilan (4.26 g, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 22 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (190 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.59 g, 7.17 mmol, 54% Ausbeute).

Ausbeute: 2.59 g, 7.17 mmol (53.5%)

Siedepunkt: 190 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 1.07 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.48 Hz; CHCH₃), 1.79 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.40 (s, 3H; OCH₃), 3.77 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.48 Hz; NCHCH₃), 7.07-7.17 (m, 7H; CH_{ortho}, CH_{ar}), 7.25-7.29 (m, 1H; CH_{ar}), 7.66-7.69 (m, 5H; CH_{meta}, CH_{ar}), 7.90 (dd, 1H, ³J_{H,H} = 7.46 Hz, ¹J_{H,H} = 1.10 Hz; CH_{para}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 19.2 (1C; CHCH₃), 42.9 [2C; N(CH₃)₂], 52.0 (1C; OCH₃), 64.1 (1C; NCH), 126.5 (1C; C_{ar}), 127.2 (1C; C_{ar}), 128.4 (5C; C_{ortho}), 130.2 (1C; C_{ar}), 131.1 (1C; C_{ar}), 133.31 (2C; SiC_{ipso}), 135.8 (2C; C_{meta}), 136.4 (2C; C_{meta}), 136.6 (1C; SiC_{ipso}), 138.0 (1C; C_{ar}), 154.5 (1C; NCHC_{ortho}).

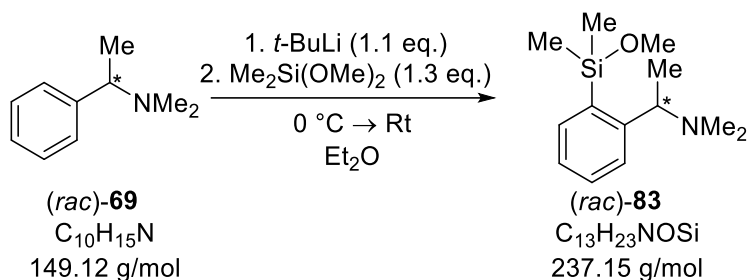
{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -12.8 (1Si).

GC/EI-MS: t_R = 7.34 min [80 °C (1 min) – 10 °C/min – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 361 (1) [(M)⁺], 346 (10) [(M – CH₃)⁺], 330 (1) [(M – OCH₃)⁺], 314 (4) [(M – OCH₃ – CH₃)⁺], 284 (6) [(M – Ph)⁺], 268 (100) [(M – Ph – CH₃ – H)⁺].

Festkörperstruktur: Siehe Kapitel 4.1.1.3 und Tabelle 4.3.

Spez. Drehwert: [α]_D²⁰ = -3.61° mL g⁻¹ dm⁻¹ (C₆H₆, 173.3 mg/9.9 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 76.4% H: 7.5% N: 3.9%
gemessen: C: 76.5% H: 7.6% N: 3.8%

7.3.4.2 (*Rac*)-Dimethylmethoxysilan 83**Synthesevorschrift:**

Benzylamin (*rac*)-69 (2.0 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 75 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Dimethyldimethoxysilan (3.08 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 18 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (99 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (2.24 g, 9.38 mmol, 70% Ausbeute).

Ausbeute: 2.24 g, 9.38 mmol (70.0%)

Siedepunkt: 99 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.39, 0.40 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.26 (d, 3H; ³J_{HH} = 6.46 Hz; NCHCH₃), 2.11 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.32 (s, 3H; Me₂SiOCH₃), 3.61 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCH), 7.16-7.18 (m, 1H; SiCCHCH_{meta}), 7.29-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.69-7.71 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.75-7.78 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

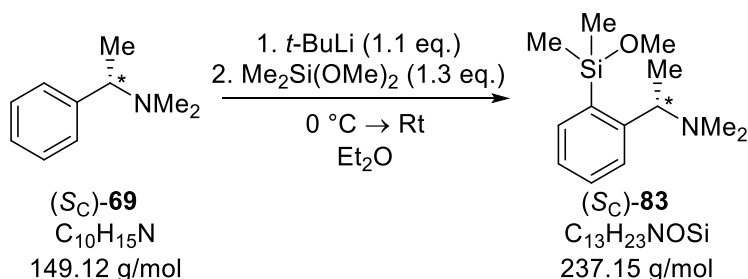
{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = -0.1 [1C; Si(CH₃)₂], 0.5 [1C; Si(CH₃)₂], 21.1 (1C; CHCH₃), 43.7 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.5 (1C; SiOCH₃), 65.0 (1C; NCH), 126.7 (1C; SiCCHC_{meta}), 127.0 (1C; SiCCC_{meta}), 130.8 (1C; C_{para}), 135.6 (1C; C_{ortho}), 136.2 (1C; SiC_{ipso}), 153.5 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = 6.9 (1Si; Me₂SiOMe).

GC/EI-MS: $t_R = 8.64$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)];
 m/z (%): 237 (5) [M^+], 222 (100) [($M - Me$) $^+$], 206 (2) [($M - OMe$) $^+$],
 190 (16) [($M - OMe - Me$) $^+$], 147 (24) [(Ph-CH₂-CH₃-NMe₂) $^+$], 131
 (7) [(Ph-CH₂-NMe₂) $^+$], 89 (13) [(Me₂SiOMe) $^+$], 72 (98)
 [(Me-CH₂-NMe₂) $^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 65.77% H: 9.77% N: 5.90%
 gemessen: C: 65.8% H: 9.9% N: 6.1%

7.3.4.3 (S_C)-Dimethylmethoxysilan 83



Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (2.0 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 75 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Dimethyldimethoxysilan (3.01 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 18 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (99 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.88 g, 7.94 mmol, 59% Ausbeute).

Ausbeute: 1.88 g, 7.94 mmol (59.3%)

Siedepunkt: 99 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.39, 0.40$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.26 (d, 3H; ³J_{HH} = 6.46 Hz; NCHCH₃), 2.11 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.32 [s, 3H; Me₂SiOCH₃], 3.61 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.42 Hz; NCH), 7.16-7.18 (m, 1H;

SiCCHC_{meta}), 7.29-7.33 (m, 1H; CH_{para}), 7.69-7.71 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.75-7.78 (m, 1H; SiCCCH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = -0.1 [1C; Si(CH₃)₂], 0.5 [1C; Si(CH₃)₂], 21.1 (1C; CHCH₃), 43.7 [2C; CHN(CH₃)₂], 50.5 (1C; SiOCH₃), 65.0 (1C; NCH), 126.7 (1C; SiCCHC_{meta}), 127.0 (1C; SiCCC_{meta}), 130.8 (1C; C_{para}), 135.6 (1C; C_{ortho}), 136.2 (1C; SiC_{ipso}), 153.5 (1C; NCHC_{ortho}).

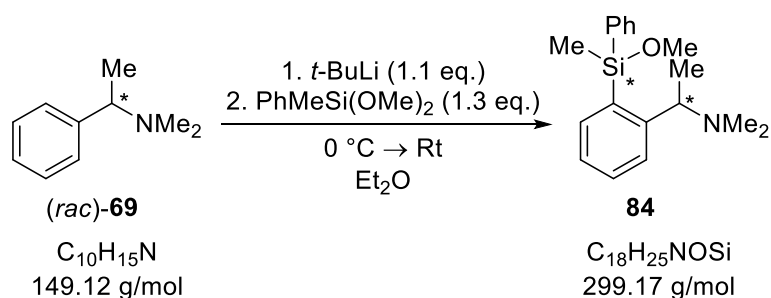
{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = 6.9 (1Si; Me₂SiOMe).

GC/EI-MS: t_R = 8.64 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C/min – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 237 (5) [M⁺], 222 (100) [(M – Me)⁺], 206 (2) [(M – OMe)⁺], 190 (16) [(M – OMe – Me)⁺], 147 (24) [(Ph-CH₂-CH₃-NMe₂)⁺], 131 (7) [(Ph-CH₂-NMe₂)⁺], 89 (13) [(Me₂SiOMe)⁺], 72 (98) [(Me-CH₂-NMe₂)⁺].

Spez. Drehwert: [α]_D²⁰ = -52.5° mL g⁻¹ dm⁻¹ (C₆H₆, 9.3 mg/1.5 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 65.77% H: 9.77% N: 5.90%
gemessen: C: 65.8% H: 9.9% N: 6.0%

7.3.4.4 Phenylmethoxymethylsilan **84**



Synthesevorschrift:

Benzylamin min (*rac*)-**69** (1.00 g, 6.71 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (3.89 mL, 7.38 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Phenylmethyldimethoxysilan (1.58 g, 8.72 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt

für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (140 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.09 g, 3.63 mmol, 54% Ausbeute).

Ausbeute: 1.09 g, 3.63 mmol (54.1%), *d.r.* = 46:54

Siedepunkt: 140 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 0.63, D_{min} 0.66 (s, 3H; SiCH₃), D_{min} 1.04, D_{maj} 1.08 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.48 Hz; NCHCH₃), D_{maj} 1.76, D_{min} 1.81 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{min} 3.34, D_{maj} 3.36 (s, 3H; SiOCH₃), D_{min} 3.52, D_{maj} 3.57 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.48 Hz; NCH), 7.16-7.18 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.21-7.33 (m, 3H; CH_{ar}), 7.54-7.59 (m, 2H; CH_{meta}), 7.63 (d, 1H, ⁿJ_{H,H} = 7.70 Hz; C_{meta}), 8.04-8.11 (m, 1H; CH_{para}).

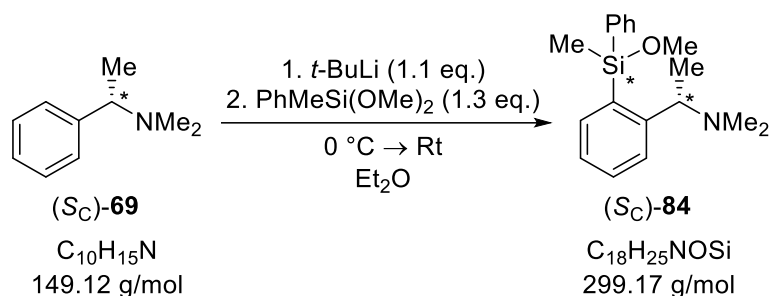
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} -3.0, D_{min} -1.9 (1C; SiCH₃), D_{min} 17.4, D_{maj} 18.9 (1C; NCHCH₃), D_{min} 42.5, D_{maj} 42.8 [2C; N(CH₃)₂], D_{maj} 50.8, D_{min} 50.9 (1C; OCH₃), D_{min} 63.7, D_{maj} 64.2 (1C; NCH), 126.7 (2C; C_{ar}), 128.3 (2C; C_{ortho}), 129.8 (1C; C_{ar}), 130.9 (1C; C_{ar}), 134.6 (2C; C_{meta}), 136.9 (1C; C_{ar}), 138.0 (1C; SiC_{ipso}), 138.6 (1C; SiC_{ipso}), 153.3 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} -6.3, D_{maj} -5.4 (1Si).

GC/EI-MS: t_R = 5.99 min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 299 (1) [(M⁺)], 284 (17) [(M – CH₃)⁺], 268 (3) [(M – OCH₃)⁺], 252 (9) [(M – OCH₃ – CH₃)⁺], 223 (7) [(M – Ph)⁺], 206 (100) [(M – Ph – CH₃ – H)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 72.19% H: 8.41% N: 4.68%

gemessen: C: 72.0% H: 8.4% N: 4.4%

7.3.4.5 (S_C)-Phenylmethoxymethylsilan **84**

Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.76 mL, 14.7 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Phenylmethyldimethoxysilan (3.17 g, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (140 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (3.34 g, 11.2 mmol, 83% Ausbeute).

Ausbeute: 3.34 g, 11.2 mmol (83.3%), *d.r.* = 44:56

Siedepunkt: 140 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 0.63, D_{min} 0.66 (s, 3H; SiCH₃), D_{min} 1.04, D_{maj} 1.08 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.48 Hz; NCHCH₃), D_{maj} 1.76, D_{min} 1.81 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{min} 3.34, D_{maj} 3.36 (s, 3H; SiOCH₃), D_{min} 3.52, D_{maj} 3.57 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.48 Hz; NCH), 7.16-7.18 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.21-7.33 (m, 3H; CH_{ar}), 7.54-7.59 (m, 2H; CH_{meta}), 7.63 (d, 1H, ⁿJ_{H,H} = 7.70 Hz; C_{meta}), 8.04-8.11 (m, 1H; CH_{para}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} -3.0, D_{min} -1.9 (1C; SiCH₃), D_{min} 17.4, D_{maj} 18.9 (1C; NCHCH₃), D_{min} 42.5, D_{maj} 42.8 [2C; N(CH₃)₂], D_{maj} 50.8, D_{min} 50.9 (1C; OCH₃), D_{min} 63.7, D_{maj} 64.2 (1C; NCH), 126.7 (2C; C_{ar}), 128.3 (2C; C_{ortho}), 129.8 (1C; C_{ar}), 130.9 (1C; C_{ar}), 134.6 (2C; C_{meta}), 136.9 (1C; C_{ar}), 138.0 (1C; SiC_{ipso}), 138.6 (1C; SiC_{ipso}), 153.3 (1C; NCHC_{ortho}).

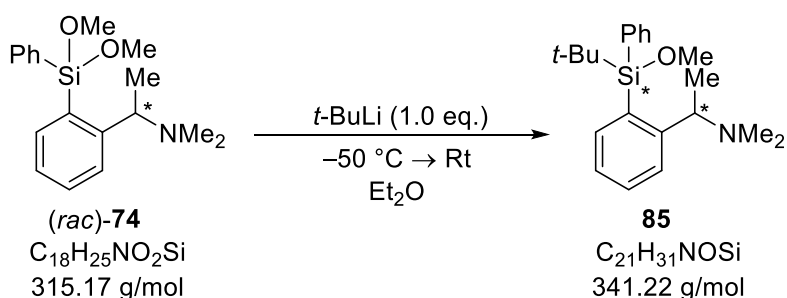
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{min}} -6.3$, $D_{\text{maj}} -5.4$ (1Si).

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 5.99$ min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 299 (1) [(M^+)], 284 (17) [($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$], 268 (3) [($\text{M} - \text{OCH}_3$) $^+$], 252 (9) [($\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{CH}_3$) $^+$], 223 (7) [($\text{M} - \text{Ph}$) $^+$], 206 (100) [($\text{M} - \text{Ph} - \text{CH}_3 - \text{H}$) $^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 72.19% H: 8.41% N: 4.68%

gemessen: C: 72.0% H: 8.4% N: 4.4%

7.3.4.6 (*Rac*)-*t*-Butylphenylmethoxysilan 85



Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (*rac*)-**74** (0.50 g, 1.59 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -50 °C gekühlt und *t*-BuLi (0.83 mL, 1.59 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft. Anschließend die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (160 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (0.28 g, 0.83 mmol, 52% Ausbeute).

Ausbeute: 0.28 g, 0.83 mmol (52.3%), *d.r.* = 97:3

Siedepunkt: 160 °C (0.25 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}} 1.15$ (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.30$ Hz; NCHCH_3)
 $D_{\text{maj}} 1.24$, $D_{\text{min}} 1.25$ [s, 9H; $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], $D_{\text{maj}} 2.13$, $D_{\text{min}} 2.17$ [s, 6H;

$N(CH_3)_2$, D_{maj} 3.39, D_{min} 3.42 (s, 3H; $SiOCH_3$), D_{maj} 3.76 (q, 1H, $^3J_{H,H} = 6.30$ Hz; NCH), 7.06-7.11 (m, 1H; CH_{ar}), 7.13-7.18 (m, 3H; CH_{ar}), 7.28-7.33 (m, 1H; CH_{ar}), 7.66-7.74 (m, 3H; CH_{ar} , CH_{meta}), 8.01-8.04 (m, 1H; CH_{ar}).

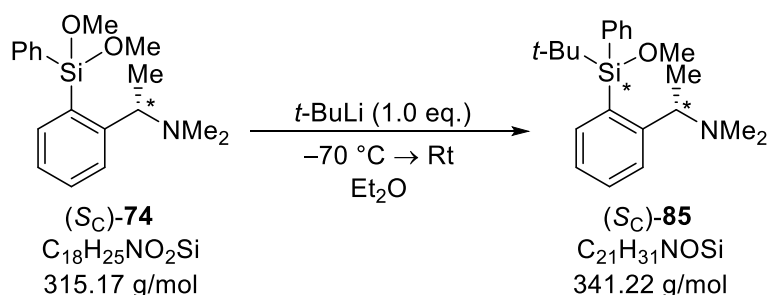
$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{maj}$ 21.0 [1C; $SiC(CH_3)_3$], D_{maj} 24.0 (1C; $NCHCH_3$), D_{maj} 28.5 [3C; $SiC(CH_3)_3$], D_{maj} 44.5 [2C; $N(CH_3)_2$], D_{maj} 52.7 (1C; OCH_3), D_{maj} 64.7 (1C; NCH), 125.8 (1C; C_{ar}), 127.8 (1C; C_{ar}), 128.3 (2C, C_{ar}), 130.0 (1C; C_{ar}), 131.0 (1C, C_{ar}), 132.5 (1C; SiC_{ipso}), 136.2 (2C; C_{meta}), 136.5 (1C; SiC_{ipso}), 137.1 (1C; C_{ar}), 155.7 (1C; $NCHC_{ortho}$).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{maj}$ -2.5, D_{min} -3.4 (1Si).

GC/EI-MS: $t_R = 6.33$ min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 341 (1) [(M^+)], 326 (12) [($M - CH_3$)⁺], 310 (1) [($M - OCH_3$)⁺], 284 (14) [($M - t-Bu$)⁺], 270 (2) [($M - CH_3 - t-Bu$)⁺], 248 (100) [($M - Ph - CH_3 - H$)⁺], 192 [($t-BuPhSiOMe - H$)⁺], 148 [($M - t-BuPhSiOMe$)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 73.84% H: 9.15% N: 4.10%
gemessen: C: 73.8% H: 9.3% N: 4.1%

7.3.4.7 (S_C)-*t*-Butylphenylmethoxysilan 85



Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (S_C)-**74** (2.00 g, 6.35 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -70 °C gekühlt und *t*-BuLi (3.34 mL, 6.35 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan,

1.0 eq.) zur Lösung getropft. Anschließend die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 24 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (160 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (1.56 g, 4.58 mmol, 72% Ausbeute).

Ausbeute: 1.56 g, 4.58 mmol (72.2%), *d.r.* = 96:4

Siedepunkt: 160 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 1.15 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.30 Hz; NCHCH₃)
 D_{maj} 1.24, D_{min} 1.25 [s, 9H; SiC(CH₃)₃], D_{maj} 2.13, D_{min} 2.17 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{maj} 3.39, D_{min} 3.42 (s, 3H; SiOCH₃), D_{maj} 3.76 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.30 Hz; NCH), 7.06-7.11 (m, 1H; CH_{ar}), 7.13-7.18 (m, 3H; CH_{ar}), 7.28-7.33 (m, 1H; CH_{ar}), 7.66-7.74 (m, 3H; CH_{ar}, CH_{meta}), 8.01-8.04 (m, 1H; CH_{ar}).

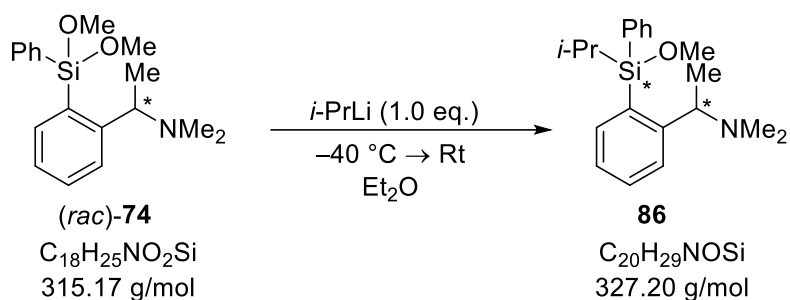
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 21.0 [1C; SiC(CH₃)₃], D_{maj} 24.0 (1C; NCHCH₃), D_{maj} 28.5 [3C; SiC(CH₃)₃], D_{maj} 44.5 [2C; N(CH₃)₂], D_{maj} 52.7 (1C; OCH₃), D_{maj} 64.7 (1C; NCH), 125.8 (1C; C_{ar}), 127.8 (1C; C_{ar}), 128.3 (2C, C_{ar}), 130.0 (1C; C_{ar}), 131.0 (1C, C_{ar}), 132.5 (1C; SiC_{ipso}), 136.2 (2C; C_{meta}), 136.5 (1C; SiC_{ipso}), 137.1 (1C; C_{ar}), 155.7 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} -2.5, D_{min} -3.4 (1Si).

GC/EI-MS: *t*_R = 6.33 min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 341 (1) [(M⁺)], 326 (12) [(M – CH₃)⁺], 310 (1) [(M – OCH₃)⁺], 284 (14) [(M – *t*-Bu)⁺], 270 (2) [(M – CH₃ – *t*-Bu)⁺], 248 (100) [(M – Ph – CH₃ – H)⁺], 192 [(*t*-BuPhSiOMe – H)⁺], 148 [(M – *t*-BuPhSiOMe)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 73.84% H: 9.15% N: 4.10%

gemessen: C: 73.8% H: 9.3% N: 4.1%

7.3.4.8 (*Rac*)-*i*-Propylphenylmethoxysilan **86****Synthesevorschrift:**

Phenyldimethoxysilan (*rac*)-**74** (0.50 g, 1.59 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf –40 °C gekühlt und *i*-PrLi (2.27 mL, 1.59 mmol, 0.7 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 20 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (160 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (0.29 g, 0.89 mmol, 56% Ausbeute).

Ausbeute: 0.29 g, 0.89 mmol (55.8%), *d.r.* = 96:4

Siedepunkt: 160 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 1.10 [d, 3H, ³J_{H,H} = 6.36 Hz; SiCH(CH₃)₂], D_{maj} 1.14 [d, ³J_{H,H} = 7.34 Hz, 3H; CH(CH₃)₂], D_{maj} 1.23 (d, 3H, ³J_{H,H} = 7.46 Hz; NCHCH₃), 1.60 [sep, 1H; ³J_{H,H} = 7.34 Hz; SiCH(CH₃)₂], D_{maj} 1.97 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{maj} 3.41 (s, 3H; SiOCH₃), D_{maj} 3.53 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.36 Hz; NCH), 7.16-7.21 (m, 4H; CH_{ar}), 7.30-7.34 (m, 1H; CH_{ar}), 7.61-7.64 (m, 2H; CH_{ar}), 7.84-7.88 (m, 2H; C_{meta}).

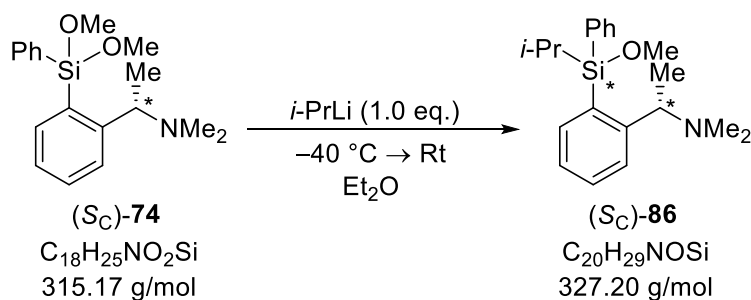
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 13.7 [1C; SiCH(CH₃)₂], D_{maj} 18.2 [1C; SiCH(CH₃)₂], D_{maj} 18.5 [1C; SiCH(CH₃)₂], D_{maj} 22.2 (1C; NCHCH₃), D_{maj} 43.9 [2C; N(CH₃)₂], D_{maj} 52.0 (1C; OCH₃), D_{maj} 64.9 (1C; NCH), 126.5 (1C; C_{ar}), 127.6 (1C; C_{ortho}), 128.3 (1C; C_{ar}), 128.3 (1C; C_{ar}), 130.0 (1C; C_{ar}), 131.1 (1C; C_{ar}), 133.1 (1C; C_{ipso}), 135.7 (2C; C_{ar}), 136.3 (1C; SiC_{ipso}), 136.7 (1C; SiC_{ar}), 154.5 (1C; NCHC_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{min}} -4.2$, $D_{\text{maj}} -3.2$ (1Si).

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.19$ min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 327 (4) [(M⁺)], 312 (13) [(M – CH₃)⁺], 296 (1) [(M – OCH₃)⁺], 284 (10) [(M – *i*-Pr)⁺], 269 (3) [(M – CH₃ – *i*-Pr)⁺], 250 (2) [(M – Ph)⁺], 234 (100) [(M – OCH₃ – CH₃ – *i*-Pr)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 73.34% H: 8.92% N: 4.28%
gemessen: C: 73.2% H: 8.9% N: 4.3%

7.3.4.9 (*S_C*)-*i*-Propylphenylmethoxysilan **86**



Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (*S_C*)-**74** (1.00 g, 3.17 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -40 °C gekühlt und *i*-PrLi (4.53 mL, 3.17 mmol, 0.7 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 20 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (160 °C , 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (0.84 g, 2.56 mmol, 81% Ausbeute).

Ausbeute: 0.84 g, 2.56 mmol (80.8%), *d.r.* = 95:5

Siedepunkt: 160 °C (0.25 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ 1.10 [d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.36$ Hz; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 1.14 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 1.23 (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.46$ Hz; NCHCH_3), 1.60 [sep, 1H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 1.97 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 3.41 (s, 3H; SiOCH_3),

D_{maj} 3.53 (q, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.36$ Hz; NCH), 7.16-7.21 (m, 4H; CH_{ar}), 7.30-7.34 (m, 1H; CH_{ar}), 7.61-7.64 (m, 2H; CH_{ar}), 7.84-7.88 (m, 2H; C_{meta}).

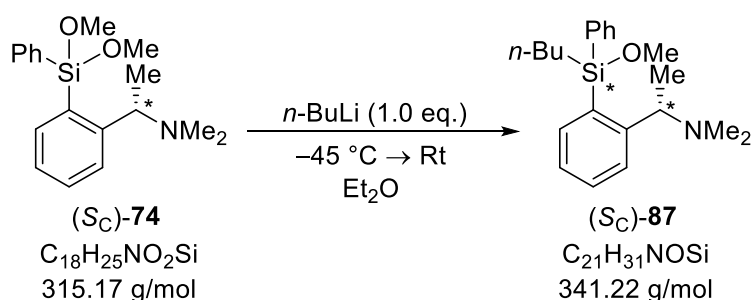
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ 13.7 [1C; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 18.2 [1C; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 18.5 [1C; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], D_{maj} 22.2 (1C; NCH CH_3), D_{maj} 43.9 [2C; N(CH_3) $_2$], D_{maj} 52.0 (1C; OCH $_3$), D_{maj} 64.9 (1C; NCH), 126.5 (1C; C_{ar}), 127.6 (1C; C_{ortho}), 128.3 (1C; C_{ar}), 128.3 (1C, C_{ar}), 130.0 (1C; C_{ar}), 131.1 (1C; C_{ar}), 133.1 (1C; C_{ipso}), 135.7 (2C; C_{ar}), 136.3 (1C; SiC_{ipso}), 136.7 (1C; SiC_{ar}), 154.5 (1C; NCH C_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{min}} -4.2$, $D_{\text{maj}} -3.2$ (1Si).

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.19$ min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 327 (4) [(M^+)], 312 (13) [($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$], 296 (1) [($\text{M} - \text{OCH}_3$) $^+$], 284 (10) [($\text{M} - i\text{-Pr}$) $^+$], 269 (3) [($\text{M} - \text{CH}_3 - i\text{-Pr}$) $^+$], 250 (2) [($\text{M} - \text{Ph}$) $^+$], 234 (100) [($\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{CH}_3 - i\text{-Pr}$) $^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 73.34% H: 8.92% N: 4.28%
gemessen: C: 73.2% H: 8.9% N: 4.3%

7.3.4.10 (S_{C})-*n*-Butylphenylmethoxysilan 87



Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (S_{C})-**74** (0.46 g, 1.45 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -45 °C gekühlt und *n*-BuLi (0.58 mL, 1.45 mmol, 2.5 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt

aufgetaut und insgesamt für 20 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (165 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl und leichten Verunreinigungen isoliert werden (0.38 g, 1.05 mmol, 72% Ausbeute).

Ausbeute: 0.38 g, 1.05 mmol (72.3%), *d.r.* = 94:6

Siedepunkt: 165 °C (0.25 mbar)

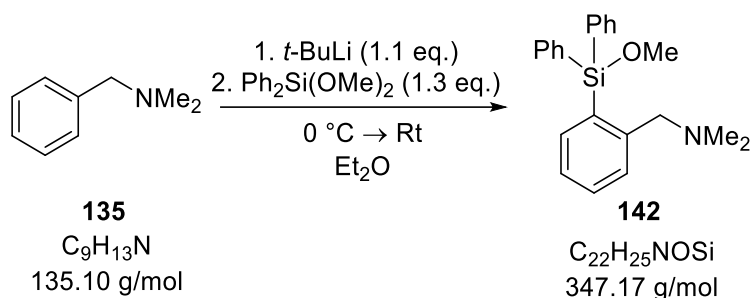
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 0.86 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.18 Hz; SiCH₂CH₂CH₂CH₃), D_{maj} 1.10 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.45 Hz; NCHCH₃), 1.22-1.30 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.34-1.42 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.45-1.56 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂CH₃), D_{maj} 1.90, D_{min} 1.93 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{min} 3.36, D_{maj} 3.37 (s, 3H; SiOCH₃), D_{maj} 3.55 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.45 Hz; NCH), 7.17-7.19 (m, 2H; CH_{ar}), 7.20-7.26 (m, 2H; CH_{ar}), 7.29-7.35 (m, 1H; CH_{ar}), 7.58-7.62 (m, 2H; CH_{ar}), 7.73-7.77 (m, 1H; CH_{ar}), 8.00-8.04 (m, 1H; CH_{ar}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 13.8 (1C; SiCH₂), 14.3 (1C; SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 20.9 (1C; NCHCH₃), 26.1 (1C; SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 27.3 (1C; SiCH₂CH₂CH₂CH₃), D_{maj} 43.5, D_{min} 44.0 [2C; N(CH₃)₂], 51.0 (1C; OCH₃), 64.7 (1C; NCH), 126.6 (2C; C_{ar}), 127.2 (1C; C_{ar}), 130.0 (1C; C_{ar}), 131.1 (1C, C_{ar}), 133.8 (1C; SiC_{ipso}), 134.6 (1C, C_{ar}), 135.1 (2C; C_{ar}), 136.9 (1C, C_{ar}), 137.8 (1C; SiC_{ipso}), 153.9 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} -5.8, D_{maj} -4.4 (1Si).

GC/EI-MS: t_R = 6.4 min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 326 (11) [(M – CH₃)⁺], 310 (1) [(M – OCH₃)⁺], 248 (100) [(M – Ph – CH₃)⁺], 225 (13), 195 (18), 72 (24).

7.3.4.11 Diphenylmethoxysilan 142

**Synthesevorschrift:**

N,N-Dimethylbenzylamin (**135**) (2.0 g, 14.8 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (8.56 mL, 16.3 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 80 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Diphenyldimethoxysilan (4.35 g, 19.2 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 22 h gerührt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (190 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (4.53 g, 13.1 mmol, 89% Ausbeute).

Ausbeute: 4.53 g, 13.1 mmol (88.5%)

Siedepunkt: 190 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 1.62 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.35 (s, 2H; NCH₂), 3.38 (s, 3H; OCH₃), 7.12 (s, 1H; CH_{ar}), 7.14-7.17 (m, 6H; CH_{ortho}, CH_{para}), 7.22 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7.43 Hz; CH_{ar}), 7.36 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.52 Hz; CH_{ortho}), 7.71-7.72 (m, 4H; CH_{meta}), 8.05 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.34 Hz; CH_{meta}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 45.1 [2C; N(CH₃)₂], 51.7 (1C; OCH₃), 64.8 (1C; NCH₂), 127.1 (1C; C_{ar}), 128.4 (3C; C_{ortho}, C_{ar}), 128.7 (1C; C_{ar}), 129.3 (1C, C_{ar}), 129.9 (2C; C_{para}), 130.7 (1C; C_{ar}), 134.1 (2C; SiC_{ipso}), 135.8 (4C; C_{meta}), 136.5 (1C; C_{ar}), 138.5 (1C; SiC_{ipso}), 147.8 (1C; NCH₂C_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -14.9 (1Si).

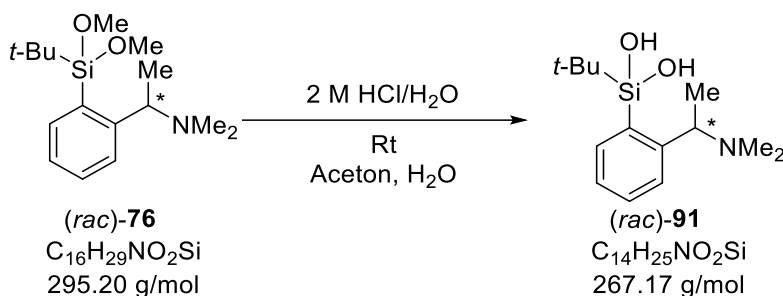
GC/EI-MS: $t_R = 7.34$ min [80 °C (1 min) – 10 °C/min - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 347 (1) [(M)⁺], 332 (2) [(M – CH₃)⁺], 316 (3) [(M – OCH₃)⁺], 300 (15) [(M – OCH₃ – CH₃)⁺], 270 (21) [(M – Ph)⁺], 254 (100) [(M – Ph – CH₃ – H)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 76.03% H: 7.25% N: 4.03%
gemessen: C: 75.9% H: 7.6% N: 4.1%

7.3.5 Synthese von Silandiolen

Bei der Auswertung der ¹H- und ¹³C-Spektren der Silanole konnte häufig Verbreiterungen von CH- und CH₃-Signalen am Aminoorganylsubstituenten beobachtet werden, die Austauschprozesse durch mögliche Wasserstoffbrücken indiziert.

7.3.5.1 Synthese von (*rac*)-*t*-Butylsilandiol **91**



Synthesevorschrift:

t-Butyldimethoxysilan (*rac*)-**76** (1.00 g, 3.39 mmol, 1.0 eq.) wurde in Aceton (20 mL) gelöst. Nach Zugabe von 2 M HCl (25 mL) wurde die Lösung für 24 h intensiv durchmischt. Anschließend wurde das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die wässrige Lösung wurde mit KOH auf pH 13 eingestellt und mit Et₂O extrahiert (3 x 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Das Produkt co-kristallisierte mit H₂O aus Et₂O in Form von farblosen Nadeln und Blöcken (0.58 g, 2.17 mmol, 71.2% Ausbeute).

Ausbeute: 0.58 g, 2.17 mmol (71.2%)

Schmelzpunkt: 57.9 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.11-11.2 (br, 3H; NCHCH₃), 1.28 [s, 9H; SiC(CH₃)₃], 1.83 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.52-3.99 (br, 1H; NCH), 6.97-6.99 (m, 1H; H_{ortho}), 7.13-7.15 (m, 3H; SiCCHCH_{meta}, CH_{para}), 8.11-8.12 (m, 1H; SiCCC_{meta}). (Die OH-Signale konnten nicht beobachtet werden)

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 20.1 (1C; CHCH₃), 27.5 [3C; SiC(CH₃)₃], 30.4 [1C; SiC(CH₃)₃], 39.4-40.6 [br, 2C; CHN(CH₃)₂], 62.3-65.8 (br, 1C; NCH), 127.0 (1C; SiCCHC_{meta}), 128.7 (1C; C_{ortho}), 129.8 (1C; C_{para}), 137.8 (1C; SiC_{ipso}), 138.8 (1C; SiCCC_{meta}), 148.2 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -18.2 [1Si; *t*-BuSi(OH)₂].

LC-MS: t_R = 9.63 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

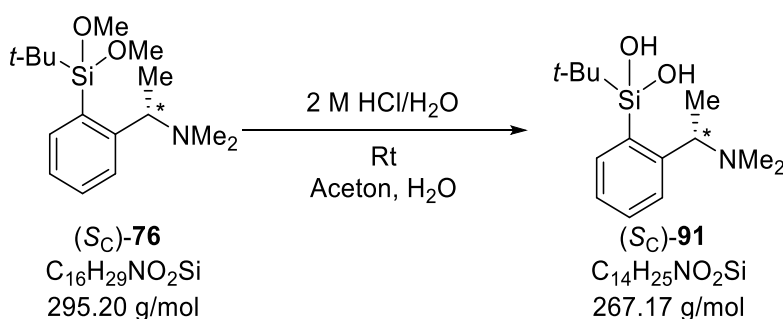
268.17280 m/z {C₁₄H₂₆O₂NSi [(M + H)⁺], (Δ = 0.23941 ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.4.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 58.91% H: 9.53% N: 4.91%

gemessen: C: 58.9% H: 9.8% N: 4.9%

7.3.5.2 Synthese von (S_C,S_C)-*t*-Butylsilandiol 91



Synthesevorschrift:

t-Butyldimethoxysilan (S_C)-**76** (0.80 g, 2.71 mmol, 1.0 eq.) wurde in 25 ml Aceton und 25 ml 2 M HCl gelöst. Die Lösung wurde für 24 h intensiv durchmischt. Anschließend wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Die wässrige Lösung wurde mit KOH auf pH 13 eingestellt und mit Et₂O extrahiert (3 x 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der gelbliche Rückstand wurde in Et₂O aufgenommen und über Nacht stehen gelassen. Das Produkt co-kristallisierte mit H₂O aus Et₂O in Form von farblosen Nadeln und Blöcken (0.61 g, 2.14 mmol, 79.0% Ausbeute).

Ausbeute: 0.61 g, 2.14 mmol (79.0%)

Schmelzpunkt: 57.9 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.11-11.2 [br, 3H; NCHCH₃], 1.28 [s, 9H; SiC(CH₃)₃], 1.83 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.52-3.99 (br, 1H; NCH), 6.97-6.99 (m, 1H; H_{ortho}), 7.13-7.15 (m, 3H; SiCCHCH_{meta}, CH_{para}), 8.11-8.12 (m, 1H; SiCCCH_{meta}). (Die OH-Signale konnten nicht beobachtet werden)

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 20.1 (1C; CHCH₃), 27.5 [3C; SiC(CH₃)₃], 30.4 [1C; SiC(CH₃)₃], 39.4-40.6 [br, 2C; CHN(CH₃)₂], 62.3-65.8 (br, 1C; NCH), 127.0 (1C; SiCCHC_{meta}), 128.7 (1C; C_{ortho}), 129.8 (1C; C_{para}), 137.8 (1C; SiC_{ipso}), 138.8 (1C; SiCCC_{meta}), 148.2 (1C; NCHC_{ortho}).

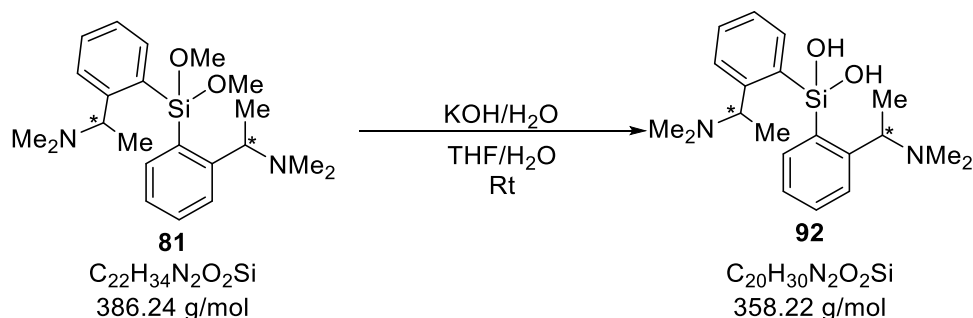
{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -18.2 (1Si; *t*-BuS(OH)₂).

LC/HR-MS: t_R = 9.63 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

268.17280 m/z {C₁₄H₂₆O₂NSi [(M + H)⁺], (Δ = 0.23941 ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.4.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 58.91% H: 9.53% N: 4.91%
gemessen: C: 58.9% H: 9.8% N: 4.9%

7.3.5.3 Synthese von (*rac*)-Diaminoorganylsilandiol **92****Synthesevorschrift:**

Diaminoorganyl dimethoxysilan **81** (0.40 g, 1.12 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (5 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.2 g, 3.57 mmol, 3.2 eq.) in H₂O (5 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 20 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Aus der Lösung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Blöcken und konnte nach Waschen mit Et₂O isoliert werden (0.22 g, 0.60 mmol, 58% Ausbeute).

Ausbeute: 0.22 g, 0.60 mmol (58.2%), *d.r.* = 60:40

Schmelzpunkt: 161.9 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ 1.21, D_{min} 1.26 [d, 6H, ³J_{HH} = 6.85 Hz; 2 NCHCH₃], D_{min} 1.91, D_{maj} 1.94 [s, 12H; 2 N(CH₃)₂], 3.80-4.10 (br, 2H; 2 NCHCH₃), 7.06-7.15 (m, 4H; CH_{ar}), 7.17-7.22 (m, 2H; CH_{ar}), 7.79-8.02 (m, 2H; CH_{ar}), 9.50-10.15 [br, 2H; Si(OH)₂].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 13.5$ -14.9 (br, 2C; 2 CHCH₃), D_{min} 41.1, D_{maj} 41.5 [4C; 2 N(CH₃)₂], 64.8- 66.6 (br, 2C; 2 NCH), 127.2 (4C; C_{ar}), 129.7 (2C; C_{ar}), 138.2 (2C; C_{ar}), 139.1-139.6 (br, 2C; 2 SiC_{ipso}), 149.4 (2C; 2 NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ -26.0, D_{min} -25.8 [1Si; Si(OH)₂].

LC/HR-MS: $t_R = 4.33$ min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

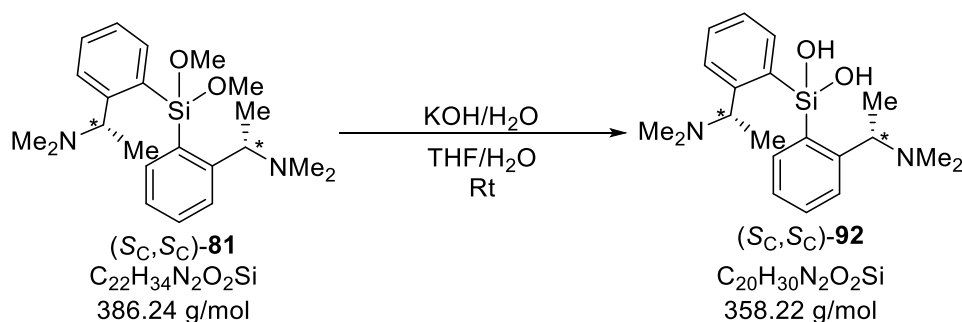
359.21561 m/z {C₂₀H₃₁O₂N₂Si [(M + H)⁺], ($\Delta = 1.88037$ ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.5.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 67.00% H: 8.43% N: 7.81%

gemessen: C: 67.1% H: 8.6% N: 7.9%

7.3.5.4 Synthese von (S_C,S_C)-Diaminoorganylsilandiol **92**



Synthesevorschrift:

Diaminoorganylsilandimethoxysilan (S_C,S_C)-**81** (0.26 g, 0.67 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (5 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.2 g, 3.57 mmol, 3.2 eq.) in H₂O (5 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 20 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Aus der Lösung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Blöcken und konnte nach Waschen mit Et₂O isoliert werden (0.198 g, 0.55 mmol, 83% Ausbeute).

Ausbeute: 0.20 g, 0.55 mmol (82.7%), *d.r.* = 99:1

Schmelzpunkt: 138.3 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ 1.21 [d, 6H, ³J_{HH} = 6.85 Hz; 2 NCHCH₃], D_{maj} 1.94 [s, 12H; 2 N(CH₃)₂], 3.80-4.10 (br, 2H; 2

NCHCH₃), 7.06-7.15 (m, 4H; CH_{ar}), 7.17-7.22 (m, 2H; CH_{ar}), 7.79-8.02 (m, 2H; CH_{ar}), 9.50-10.15 [br, 2H; Si(OH)₂].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 13.5-14.9 (br, 2C; 2 CHCH₃), D_{maj} 41.5 [4C; 2 N(CH₃)₂], 64.8- 66.6 (br, 2C; 2 NCH), 127.2 (4C; C_{ar}), 129.7 (2C; C_{ar}), 138.2 (2C; C_{ar}), 139.1-139.6 (br, 2C; 2 SiC_{ipso}), 149.4 (2C; 2 NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -26.0 [1Si; Si(OH)₂, D_{maj}].

LC/HR-MS: t_R = 4.33 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

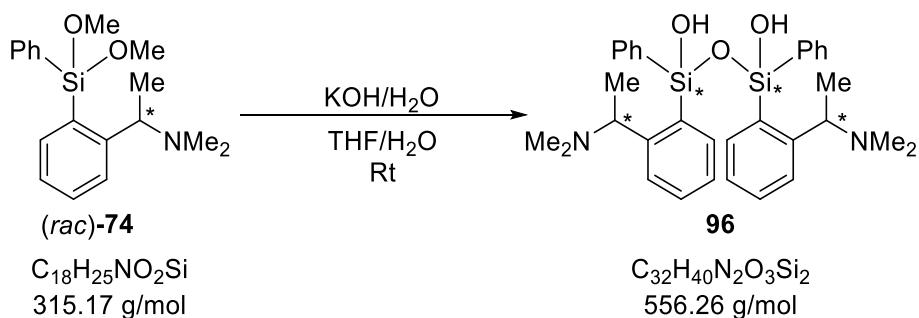
359.21561 m/z {C₂₀H₃₁O₂N₂Si [(M + H)⁺], (Δ = 1.88037 ppm)}

Spez. Drehwert: [α]_D²⁰ = -12.0° mL g⁻¹ dm⁻¹ (C₆H₆, 31.3 mg/5 mL).

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.5.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 67.00% H: 8.43% N: 7.81%
gemessen: C: 67.2% H: 8.6% N: 8.0%

7.3.5.5 Synthese von Phenylsiloxandiol 96



Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (*rac*)-**74** (0.18 g, 0.58 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (4 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.12 g, 2.14 mmol, 3.7 eq.) in H₂O (4 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 23 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach

Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte aus der Lösung das Produkt in Form von farblosen Blöcken. Die Verbindung konnte nicht in Reinform isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.98\text{-}1.09$ (m, 6H; 2 NCHCH_3), 1.78-1.93 [m, 12H; 2 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.28-3.62 (m, 2H; 2 NCHCH_3), 6.87-8.26 (18H; CH_{ar}), 9.90-10.70 (br, 2H; 2 PhSiOH). Überlagerung der Diastereomerensignale und Verunreinigungen bei geringer NMR-Konzentration verhindern eine eindeutige Signalzuordnung.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.9$ (2C; 2 NCHCH_3), 40.9-41.8 [4C; 2 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.5-42.2 [br, 4C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.5 (1C; NCHCH_3), 66.9 (1C; NCHCH_3) 127.2-139.1 (22C; C_{ar}), 148.4-149.4 (m, 2C; 2 $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$). Überlagerung der Diastereomerensignale und Verunreinigungen bei geringer NMR-Konzentration verhindern eine eindeutige Signalzuordnung.

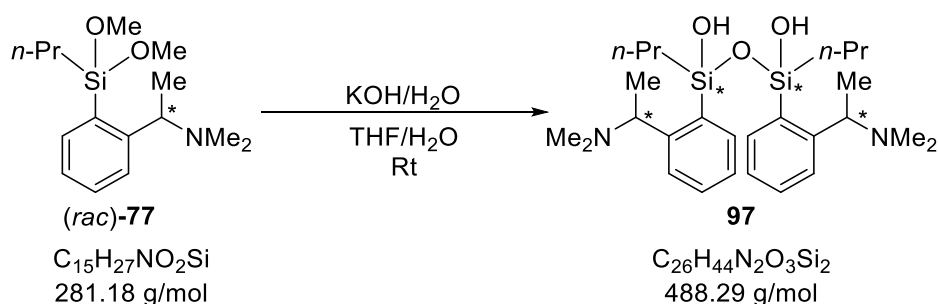
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -37.5$ (1Si; PhSiOH), -36.2 (1Si; PhSiOH).

LC/HR-MS: $t_{\text{R}} = 10.36$ min [0.3 mL/min $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

557.26512 m/z $\{\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{N}_2\text{Si}_2$ [(M + H) $^+$], ($\Delta = 0.17824$ ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.6.

7.3.5.6 Synthese von (*rac*)-*n*-Propylsiloxandiol 97



Synthesevorschrift:

n-Propyldimethoxysilan (*rac*)-**77** (0.18 g, 0.64 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (4 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.2 g, 3.57 mmol, 5.6 eq.) in H₂O (4 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 23 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Aus der Lösung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Blöcken, es konnte jedoch nicht in Reinform isoliert werden.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.69-1.63 (m, 16H; SiCH₂CH₂CH₃, NCHCH₃), 1.84-2.15 (m, 4H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.18-2.32 [m, 12H; N(CH₃)₂], 3.85-4.00 (m, 2H; NCHCH₃), 6.85-8.30 (m, 8H; CH_{ar}, 9.10-10.65 [br, 2H; *n*-PrSi(OH)]. Überlagerungen der Diastereomerensignale und Verunreinigungen verhindern eine eindeutigere Signalzuordnung.

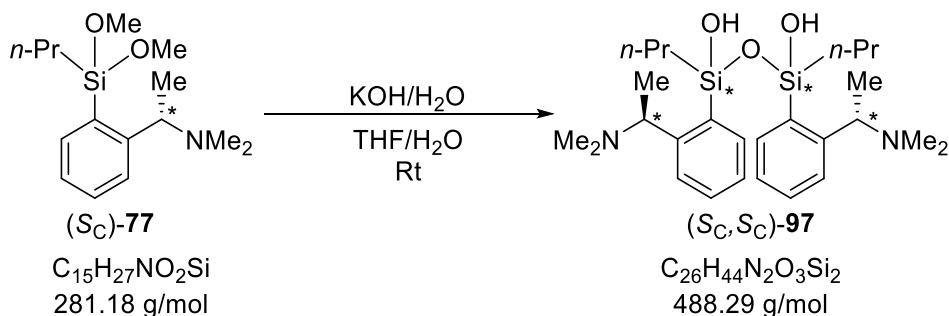
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 17.7-17.9 (2C; SiCH₂CH₂CH₃, NCHCH₃), 18.6-18.9 (4C; SiCH₂CH₂CH₃, NCHCH₃), 20.1-20.8 (2C; SiCH₂CH₂) 41.5-42.2 [br, 4C; N(CH₃)₂], 64.5 (2C; NCHCH₃), 127.1-137.5 (10C; C_{ar}), 148.7-149.0 (m, 2C; 2 NCHC_{ortho}). Überlagerungen der Diastereomerensignale und Verunreinigungen verhindern eine eindeutigere Signalzuordnung.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -26.4 (2Si; *n*-PrSiOH), -24.2 (2Si; *n*-PrSiOH), -21.8 (2Si; *n*-PrSiOH).

LC/HR-MS: t_R = 10.10 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

489.29627 m/z {C₂₆H₄₅O₃N₂Si₂ [(M + H)⁺], (Δ = 0.935 ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.6.

7.3.5.7 Synthese von (S_C,S_C)-*n*-Propylsiloxandiol **97****Synthesevorschrift:**

Phenyldimethoxysilan (S_C)-**77** (0.18 g, 0.64 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (4 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.2 g, 3.57 mmol, 5.6 eq.) in H₂O (4 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 23 h intensiv durchgemischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde eingeeengt und das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die Verbindung konnte jedoch noch aufgereinigt werden.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.69-1.63 (m, 16H; SiCH₂CH₂CH₃, NCHCH₃), 1.84-2.15 (m, 4H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.18-2.32 [m, 12H; N(CH₃)₂], 3.85-4.00 (m, 2H; NCHCH₃), 6.85-8.30 (m, 8H; CH_{ar}), 9.10-10.65 [br, 2H; *n*-PrSi(OH)]. Überlagerungen der Diastereomerensignale und Verunreinigungen verhindern eine eindeutigere Signalzuordnung.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 17.7-17.9 (2C; SiCH₂CH₂CH₃, NCHCH₃), 18.6-18.9 (4C; SiCH₂CH₂CH₃, NCHCH₃), 20.1-20.8 (2C; SiCH₂CH₂) 41.5-42.2 [br, 4C; N(CH₃)₂], 66.9 (1C; NCHCH₃) 127.1-137.5 (10C; C_{ar}), 148.7-149.0 (m, 2C; 2 NCHC_{ortho}). Überlagerungen der Diastereomerensignale und Verunreinigungen verhindern eine eindeutigere Signalzuordnung.

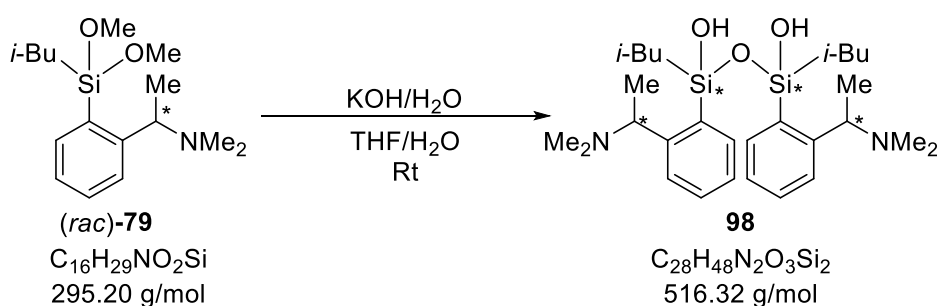
{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -26.4 (1Si; *n*-PrSiOH), -24.2 (1Si; *n*-PrSiOH), -21.8 (1Si; *n*-PrSiOH).

LC/HR-MS: $t_R = 10.10$ min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

489.29627 m/z {C₂₆H₄₅O₃N₂Si₂ [(M + H)⁺], ($\Delta = 0.935$ ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 4.6.

7.3.5.8 Synthese von (*rac*)-*i*-Butylsiloxandiol **98**



Synthesevorschrift:

i-Butyldimethoxysilan (*rac*)-**79** (0.18 g, 0.61 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (4 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.2 g, 3.57 mmol, 5.9 eq.) in H₂O (4 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 23 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde eingeeengt und das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die Verbindung konnte jedoch noch aufgereinigt werden.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.93$ -1.43 [m, 22 H; 2 SiCH₂CH(CH₃)₂, 2 NCHCH₃], 1.85-1.96 [m, 12H; 2 N(CH₃)₂], 2.14-2.21 [m, 1H; SiCH₂CH(CH₃)₂], 2.22-2.36 [m, 1H; SiCH₂CH(CH₃)₂], 3.39-3.72 (br, 2H; 2 NCHCH₃), 6.95-8.20 (m, 8H; CH_{ar}), 9.20-10.70 [br, 2H; *i*-BuSi(OH)]. Überlagerungen der Diastereomere signale und Verunreinigungen verhindern eine eindeutigere Signalzuordnung.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 25.0$ [1C; SiCH₂CH(CH₃)₂] 25.2 [1C; SiCH₂CH(CH₃)₂], 24.8-27.3 [m, 6C; SiCH₂CH(CH₃)₂], 28.2-29.0 (2C; SiCH₂), 42.01-42.2 [m, 4C; 2 N(CH₃)₂], 126.7-137.6 (10C;

C_{ar}), 148.2-148.9 (m, 2C; 2 $NCHC_{ortho}$). Überlagerungen der Diastereomerensignale und Verunreinigungen verhindern eine eindeutigere Signalzuordnung.

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -30.0(-26.2)$ (m, 2Si; 2 i -BuSiOH).

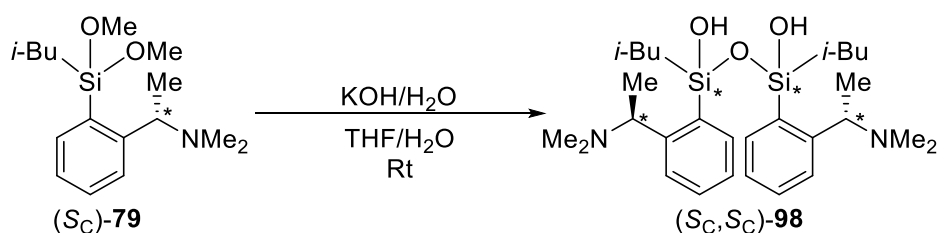
LC/HR-MS: $t_R = 11.20$ min [0.3 mL/min $H_2O/MeCN$ (+ 0.1% $MeCOOH$): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

517.32833 m/z $\{C_{28}H_{49}O_3N_2Si_2 [(M + H)^+], (\Delta = 1.36929 \text{ ppm})\}$

Kristallstruktur: **Siehe Kapitel 4.1.2.2 und**

Tabelle 4.7.

7.3.5.9 Synthese von (S_C, S_C)- i -Butylsiloxandiol **98**



Synthesevorschrift:

(S_C)- i -Butyldimethoxysilan (S_C)-**79** (0.89 g, 3.01 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (6 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.4 g, 7.14 mmol, 2.2 eq.) in H_2O (6 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 23 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Aus der Lösung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Blöcken. (0.55 g, 1.061 mmol, 71% Ausbeute).

Ausbeute: 0.55 g, 1.06 mmol (71%), *d.r.* = 39:28:19 (bestimmt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum)

1H -NMR (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09$ -1.13 [d, 6H, $^3J_{H,H} = 6.60$ Hz; $SiCH_2CH(CH_3)_2$, 1.14-1.22 [m, 10H; $SiCH_2CH(CH_3)_2$], 1.22-1.32

(m, 6H; NCHCH₃), 1.86-1.93 [m, 12H; 2 N(CH₃)₂], 2.16 [t, 2H, ³J_{H,H} = 6.66 Hz; SiCH₂CH(CH₃)₂], 2.30 [t, 2H, ³J_{H,H} = 6.72 Hz; SiCH₂CH(CH₃)₂], 3.39-3.72 (m, 2H; 2 NCHCH₃), 6.94-7.00 (m, 2H; CH_{ar}), 7.09-7.14 (m, 3H; CH_{ar}), 7.17-7.21 (m, 1H; CH_{ar}), 8.01-8.15 (m, 2H; CH_{ar}), 9.30-10.44 [br, 2H; *i*-BuSi(OH)].

{¹H}¹³C-NMR

(100.6 MHz, C₆D₆): δ = 25.0 [1C; SiCH₂CH(CH₃)₂] 25.2 [1C; SiCH₂CH(CH₃)₂], 26.8-27.2 [m, 6C; SiCH₂CH(CH₃)₂, NCHCH₃], 28.6 [2C, SiCH₂], 41.7 [2C; N(CH₃)₂], 42.0 [1C; N(CH₃)₂], 42.9 [1C; N(CH₃)₂], 65.8-67.2 (m, 2C; NCHCH₃), 127.0-137.6 (10C; C_{ar}), 148.2-148.2 (m, 2C; 2 NCHC_{ortho}). Viele Diastereomerensignale überlagern, wodurch keine genauere Zuordnung im Aromatenbereich möglich ist.

{¹H}²⁹Si-NMR

(79.5 MHz, C₆D₆): δ = D₁ -26.8, D₂ -26.7, D₃ -26.5 (2Si; *i*-BuSiOH).

LC/HR-MS:

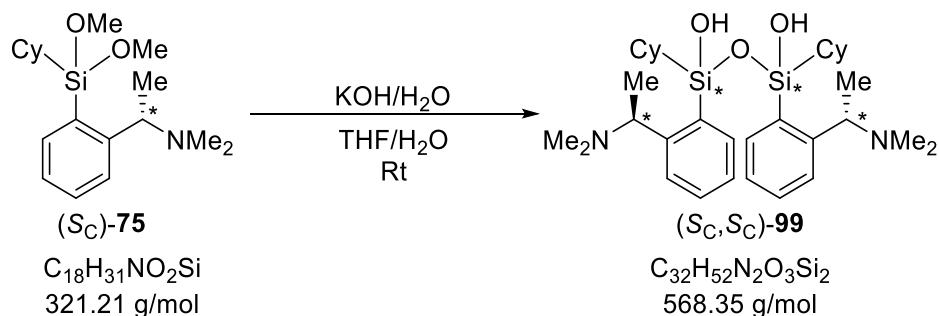
t_R = 11.20 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

517.32833 m/z {C₂₈H₄₉O₃N₂Si₂ [(M + H)⁺], (Δ = 1.36929 ppm)}

Kristallstruktur: **Siehe Kapitel 4.1.2.2 und**

Tabelle 4.7.

Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 65.07%	H: 9.36%	N: 5.42%
	gemessen:	C: 64.9%	H: 9.4%	N: 5.3%

7.3.5.10 Synthese von (S_C,S_C)-Cyclohexylsiloxandiol **99****Synthesevorschrift:**

(S_C)-Cyclohexyldimethoxysilan (S_C)-**75** (0.69 g, 2.15 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (5 mL) gelöst. Es wurde KOH (0.3 g, 5.35 mmol, 2.5 eq.) in H₂O (5 mL) gelöst und zur Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 21 h intensiv durchmischt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Lagerung bei Rt kristallisierte das Produkt aus der Lösung in Form von farblosen Blöcken (Rohprodukt: 0.54 g, 1.76 mmol, 81.9%).

Ausbeute: Rohprodukt: 0.54 g, 1.76 mmol, (81.9%), *d.r.* = 32:35:33 (bestimmt aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.98-1.09 (m, 6H; 2 NCHCH₃), 1.10-1.78 [m, 22H; 2 SiCH(CH₂)₅], 1.86-1.96 (m, 12H; 2 N(CH₃)₂), 3.25.-3.50 (br, 1H; NCHCH₃), 3.54-3.75 (br, 1H; NCHCH₃), 6.94-7.03 (m, 2H; CH_{ar}), 7.08-7.16 (m, 3H; CH_{ar}), 7.17-7.22 (m, 1H; CH_{ar}), 8.00-8.21 (m, 2H; CH_{ar}), 9.10-10.90 (br, 2H; PhSiOH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 27.8-29.0 [m, 12C; 2 SiCH(CH₂)₅], 40.9-41.4 [br, 4C; 2 N(CH₃)₂], 42.8-43.4 (br, 2C; 2 NCHCH₃), 64.4-66.2 (2C; 2 NCHCH₃), 126.8 (1C; C_{ar}), 127.1 (1C; C_{ar}), 127.2 (1C; C_{ar}), 128.3 (1C; C_{ar}), 129.3 (1C; C_{ar}), 129.6 (1C; C_{ar}), 129.7 (1C; C_{ar}), 129.8 (1C; C_{ar}), 137.9 (2C; C_{ar}), 138.4 (2C; 2 SiC_{ipso}), 149.6 (2C; 2 NCHC_{ortho}). Die Überlagerung der Diastereomerensignale verhindert eine eindeutigere Signalzuordnung mit den vorliegenden Spektren. Aus dem HSQC-Spektrum ist für NCHCH₃ ein Peak bei 64.4-66.2 ppm zu erwarten, im ¹³C-NMR jedoch nicht

sichtbar. Möglicherweise ist dies stark verbreitert durch Austauschprozesse.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = \text{D}_1, -29.0, \text{D}_2 -28.7, \text{D}_3 -28.1$ (2Si; $\text{C}_y\text{Si}/\text{OH}$).

LC/HR-MS: $t_{\text{R}} = 11.86$ min [0.3 mL/min $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

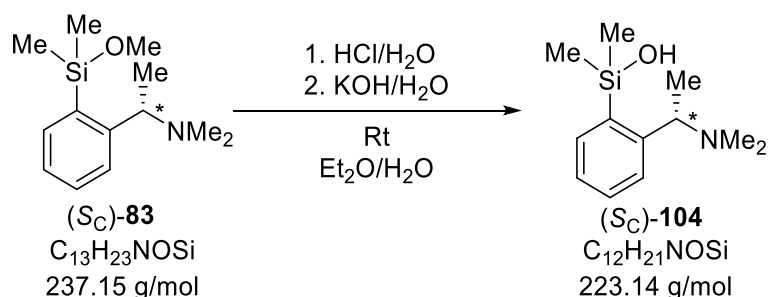
569.35983 m/z $\{\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{O}_3\text{N}_2\text{Si}_2$ [(M + H)⁺], ($\Delta = 1.59570$ ppm)}

Kristallstruktur: **Siehe Kapitel 4.1.2.2 und**

Tabelle 4.7.

7.3.6 Synthese von Monosilanolen

7.3.6.1 Synthese von (S_C)-Dimethylsilanol 104



Dimethylmethoxysilan (S_C)-**83** (0.71 g, 3.01 mmol, 1.0 eq.) wurde in 10 ml Et_2O und 10 ml 2 M HCl gelöst. Die Lösung wurde für 1.5 h intensiv durchmischt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Lösung wurde mit KOH auf pH 13 eingestellt und mit Et_2O extrahiert (3 x 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet, die Lösung filtriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der gelbliche Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und über Nacht stehen gelassen. Das Produkt kristallisierte bei -30 °C aus Et_2O in Form farblosen Blöcken (0.56 g, 2.50 mmol, 82.9% Ausbeute).

Ausbeute: 0.56 g, 2.50 mmol (82.9%)

Schmelzpunkt: ~ 0 °C (Schmilzt nach Entfernen aus dem Kühlschrank)

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.51, 0.52$ [s, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 4.83$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.25 (d, 3H; $^3J_{\text{HH}} = 6.79$ Hz; NCHCH_3), 1.86 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.25-3.33 (br, 1H; NCH), 7.00-7.03 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.11-7.15 (m, 2H; CH_{para} , $\text{SiCCHCH}_{\text{meta}}$), 7.53-7.57 (m, 1H; $\text{SiCCCH}_{\text{meta}}$), 8.75-9.05 (br, 1H; SiOH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.9, 3.2$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 17.0-18.0 (br, 1C; CHCH_3), 42.3-43.3 [br, 2C; $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$], 67.2-68.5 (br, 1C; NCH), 127.3 (1C; C_{para}), 129.0 (1C; C_{ortho}), 129.5 (1C; $\text{SiCCHC}_{\text{meta}}$), 136.2 (1C; $\text{SiCC}_{\text{meta}}$), 140.7 (1C; SiC_{ipso}), 149.6 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.5$ (1Si; Me_2SiOH).

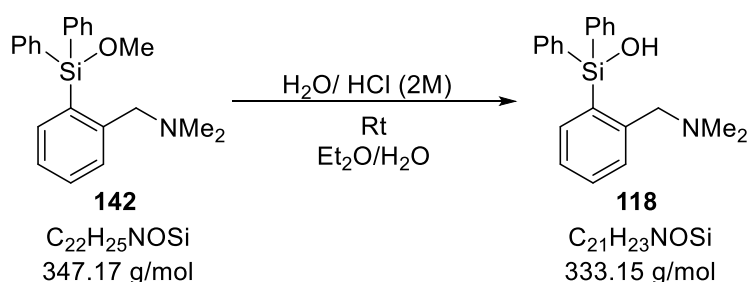
LC/HR-MS: $t_{\text{R}} = 9.00$ min [0.3 mL/min $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

224.14676 m/z $\{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ONSi} [(M + \text{H})^+], (\Delta = 1.06909 \text{ ppm})\}$

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.3 und Tabelle 4.8.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 64.52% H: 9.48% N: 6.27%
gemessen: C: 64.2% H: 9.5% N: 6.4%

7.3.6.2 Synthese von Diphenylsilanol 118



Synthesevorschrift:

Diphenylmethoxysilan **142** (3.10 g, 8.92 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (40 mL) gelöst. Es wurde 40 mL HCl (2 M) zugegeben und die Emulsion insgesamt für 1 h intensiv gerührt. Die Emulsion wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Anschließend

wurden die Phasen getrennt und mit Et₂O extrahiert (3 x 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und bei Rt gelagert. Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Blöcken (2.67 g, 8.02 mmol, 90% Ausbeute).

Ausbeute: 3.10 g, 8.92 mmol (89.9%)

Schmelzpunkt: 137.5 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 1.78 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.13 (s, 2H; NCH₂), 6.90 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.34 Hz; CH_{ortho}), 7.02 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 7.34 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.10 Hz; CH_{meta}), 7.10-7.14 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 7.46 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.59 Hz; CH_{meta}), 7.19-7.22 (m, 6H; CH_{ortho}, CH_{para}), 7.58-7.60 (dd, 1H, ³J_{H,H} = 7.21 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.34 Hz; CH_{para}), 7.68-7.90 (m, 4H; CH_{meta}), 9.15 (br, 1H; SiOH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 44.2 [2C; N(CH₃)₂], 3.13 (1C; NCH₂), 127.7 (1C; C_{meta}), 128.5 (4C; C_{ortho}), 130.1 (1C; C_{ortho}), 130.3 (2C; C_{para}), 131.7 (1C; C_{meta}), 135.8 (2C; SiC_{ipso}), 135.9 (4C; C_{meta}), 137.9 (1C; C_{para}), 139.6 (1C; SiC_{ipso}), 144.1 (1C; NCH₂C_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -12.7 (1Si).

LC/HR-MS: t_R = 12.16 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

334.16199 m/z {C₂₁H₂₄ONSi [(M + H)⁺], (Δ = -0.54124 ppm)}

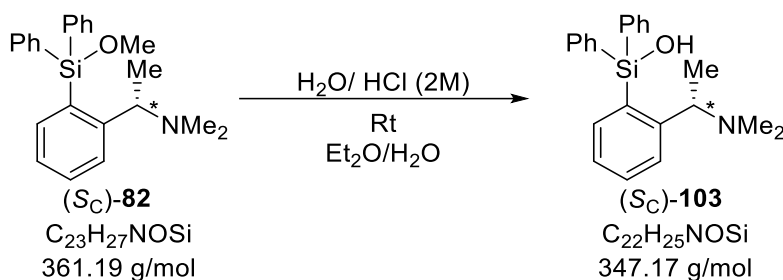
Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.4 und Tabelle 4.22.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 75.63% H: 6.95% N: 4.20%

gemessen: C: 75.6% H: 7.1% N: 4.2%

7.3.6.3 Synthese von (S_C)-Diphenylsilanol 103

Herstellung/Reaktionsgleichung:

**Synthesevorschrift:**

(S_C)-Diphenylmethoxysilan **82** (2.59 g, 7.17 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (70 mL) gelöst. Es wurde 80 mL HCl (2 M) zugegeben und die Emulsion insgesamt für 2 h intensiv gerührt. Die Emulsion wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und mit Et₂O extrahiert (3 x 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und bei –30 °C gelagert. Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Blöcken (1.71 g, 4.92 mmol, 67% Ausbeute).

Ausbeute: 1.71 g, 4.92 mmol (68.7%)

Schmelzpunkt: 95.8 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 1.03 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.85 Hz; CHCH₃), 1.86 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.42-3.55 (br, 1H; NCHCH₃), 6.96-7.02 (m, 2H; CH_{para}), 7.09-7.14 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.19-7.25 (m, 6H; CH_{ortho}, CH_{meta}), 7.65 (dd, 1H, ³J_{H,H} = 7.34 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.34 Hz; CH_{para}), 7.84-7.93 (m, 4H; CH_{meta}), 9.90-10.10 (br, 1H; SiOH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 21.1 (1C; CHCH₃), 41.6 [2C; N(CH₃)₂], 66.6 (1C; NCH), 127.2 (2C; C_{para}), 128.4 (4C; C_{ar}), 129.0 (1C; C_{ar}), 130.0 (1C; C_{ar}), 131.1 (1C; C_{ar}), 135.8 (2C; C_{meta}), 136.1 (2C; C_{meta}), 138.5 (1C; SiC_{ipso}), 138.8 (1C; C_{para}), 139.7 (2C; SiC_{ipso}), 149.3 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = –13.3 (1Si).

LC/HR-MS t_R = 12.37 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

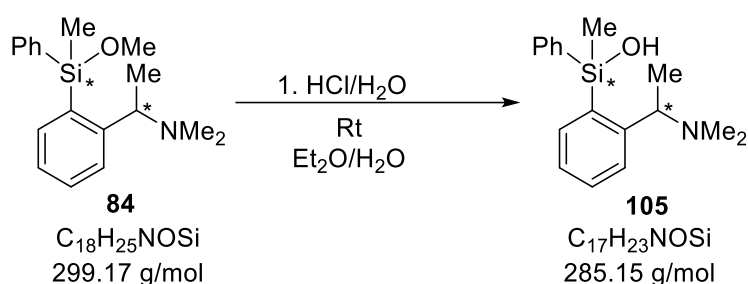
348.17789 m/z {C₂₂H₂₆ONSi [(M + H)⁺], ($\Delta = -0.19483$ ppm)}

Spez. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -7.56^\circ \text{ mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (C₆H₆, 65.1 mg/6.2 mL).

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.3 Tabelle 4.8.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 76.03% H: 7.25% N: 4.03%
 gemessen: C: 76.0% H: 7.4% N: 4.1%

7.3.6.4 Synthese von Phenylmethylsilanol 105



Synthesevorschrift:

Phenylmethylmethoxysilan **84** (0.06 g, 0.20 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (5 mL) gelöst. 2 M HCl wurde zur Lösung zugegeben (2 mL, 1 mmol, 5.0 eq.) Die Emulsion wurde für 2 h intensiv gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (2 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (0.05 g, 0.19 mmol, 93% Ausbeute).

Ausbeute: 0.05 g, 0.19 mmol (92.7%). *d.r.* = 44:56

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ 0.75, D_{min} 0.76 (s, 3H; SiCH₃), 0.98-1.03 (br, 3H; NCHCH₃), D_{maj} 1.84, D_{min} 1.87 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.48-3.73 (br, 1H; NCH), 7.02 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.34 Hz; CH_{ortho}), 7.09-7.13 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.18-7.27 (m, 3H; CH_{ar}), 7.67-7.72 (m, 1H; CH_{para}), 7.78-7.83 (m, 2H; CH_{meta}), 8.65-9.35 (br, 1H; SiOH).

(600.3 MHz, MeCN-*d*₃): $\delta = D_{\text{min}}$ 0.56, D_{maj} 0.57 (s, 3H; SiCH₃), 1.32 (d, 3H ³J_{H,H} = 6.79 Hz; NCHCH₃), D_{maj} 2.18, D_{min} 2.20 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.60-3.71 (br, 1H; NCH), 7.24-7.29 (m, 1H; CH_{ar}), 7.32-

7.39 (m, 5H; CH_{ar}), 7.56-7.60 (m, 3H; CH_{ar}), 7.67-7.72 (m, 1H; CH_{ar}), 8.98-9.69 (br, 1H; SiOH).

(400.3 MHz, THF- d_8): δ = D_{maj} 0.54 (s, 3H; SiCH₃), 1.32 (d, 3H $^3J_{H,H}$ = 6.66 Hz; NCHCH₃), D_{maj} 2.06, D_{min} 2.20 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.55-3.62 (br, 1H; NCH), 7.18 (dt, 1H, $^3J_{H,H}$ = 7.27 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.28 Hz; CH_{ar}), 7.22-7.39 (m, 5H; CH_{ar}), 7.56-7.54 (m, 2H; CH_{ar}), 7.49-7.60 (m, 1H; CH_{ar}), 8.98-9.69 (br, 1H; SiOH).

 $\{^1H\}^{13}C$ -NMR

(100.6 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 1.1, D_{min} 2.4 (1C; SiCH₃), 15.9 (1C; NCHCH₃), 41.0 [2C; N(CH₃)₂], D_{maj} 66.3, D_{min} 66.6 (1C; NCH), 127.3 (1C; C_{ar}), 128.3 (1C; C_{ar}), 128.5 (1C; C_{ar}), 129.8 (2C; C_{ortho}), 134.6 (2C; C_{meta}), 136.9 (1C; C_{ar}), 137.5 (1C; SiC_{ipso}), 139.7 (1C; SiC_{ipso}), 141.7 (1C; C_{para}), 149.3 (1C; NCHC_{ortho}).

 $\{^1H\}^{29}Si$ -NMR

(79.5 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} -6.1, D_{maj} -5.2 (1Si).

(79.5 MHz, MeCN- d_3): δ = D_{min} -6.6, D_{maj} -6.0 (1Si).

(79.5 MHz, THF- d_8): δ = D_{min} -7.0, D_{maj} -6.4 (1Si).

LC/HR-MS:

t_R = 10.63 [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

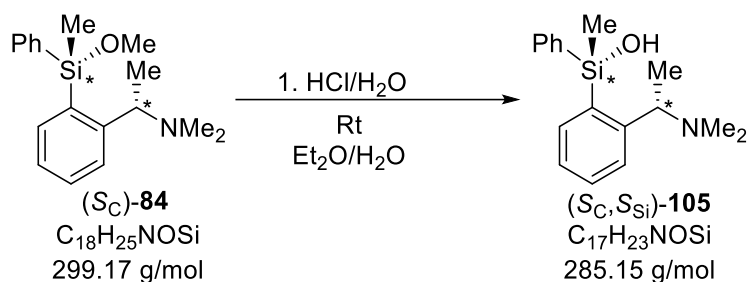
286.16227 m/z {C₁₇H₂₄ONSi [(M + H)⁺], (Δ = 0.372 ppm)}

Festkörperstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.3 Tabelle 4.8.

Spez. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +1.045^\circ \text{ mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (C₆H₆, 6.86 mg/1 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 71.53% H: 8.12% N: 4.91%

gemessen: C: 71.4% H: 8.2% N: 4.8%

7.3.6.5 Synthese von (*S_C*)-Phenylmethylsilanol 105**Synthesevorschrift:**

(*S_C*)-Phenylmethylmethoxysilan (*S_C*)-**84** (3.06 g, 10.3 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. 2 M HCl wurde zur Lösung zugegeben (80 mL, 160 mmol, 15.6 eq.) Die Emulsion wurde für 2 h intensiv gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Volumen der Lösung auf 30 mL eingeeengt. Nach Lagerung bei –30 °C für 12 h konnte das Produkt in Form von farblosen Kristallen (Plättchen) erhalten werden (1.07 g, 3.74 mmol, 37% Ausbeute).

Ausbeute: 1.07 g, 3.74 mmol (36.6%), *d.r.* = 99:1 (*D*_{maj} = *S_C, S_{Si}*, Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte über den Flack-Parameter)

Schmelzpunkt: 113.2 °C (1 °C/min)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = *D*_{maj} 0.75, *D*_{min} 0.76 (s, 3H; SiCH₃), 0.98-1.03 (br, 3H; NCHCH₃), *D*_{maj} 1.84, *D*_{min} 1.87 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.48-3.73 (br, 1H; NCH), 7.02 (d, 1H, ³*J*_{H,H} = 7.34 Hz; CH_{ortho}), 7.09-7.13 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.18-7.27 (m, 3H; CH_{ar}), 7.67-7.72 (m, 1H; CH_{para}), 7.78-7.83 (m, 2H; CH_{meta}), 8.65-9.35 (br, 1H; SiOH).

(600.3 MHz, MeCN-*d*₃): δ = *D*_{min} 0.56, *D*_{maj} 0.57 (s, 3H; SiCH₃), 1.32 (d, 3H ³*J*_{H,H} = 6.79 Hz; NCHCH₃), *D*_{maj} 2.18, *D*_{min} 2.20 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.60-3.71 (br, 1H; NCH), 7.24-7.29 (m, 1H; CH_{ar}), 7.32-7.39 (m, 5H; CH_{ar}), 7.56-7.60 (m, 3H; CH_{ar}), 7.67-7.72 (m, 1H; CH_{ar}), 8.98-9.69 (br, 1H; SiOH).

(400.3 MHz, THF-*d*₈): δ = *D*_{maj} 0.54 (s, 3H; SiCH₃), 1.32 (d, 3H ³*J*_{H,H} = 6.66 Hz; NCHCH₃), *D*_{maj} 2.06, *D*_{min} 2.20 [s, 6H; N(CH₃)₂],

3.55-3.62 (br, 1H; NCH), 7.18 (dt, 1H, $^3J_{H,H} = 7.27$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.28$ Hz; CH_{ar}), 7.22-7.39 (m, 5H; CH_{ar}), 7.56-7.54 (m, 2H; CH_{ar}), 7.49-7.60 (m, 1H; CH_{ar}), 8.98-9.69 (br, 1H; SiOH).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{maj}$ 1.1, D_{min} 2.4 (1C; SiCH₃), 15.9 (1C; NCHCH₃), 41.0 [2C; N(CH₃)₂], D_{maj} 66.3, D_{min} 66.6 (1C; NCH), 127.3 (1C; C_{ar}), 128.3 (1C; C_{ar}), 128.5 (1C; C_{ar}), 129.8 (2C; C_{ortho}), 134.6 (2C; C_{meta}), 136.9 (1C; C_{ar}), 137.5 (1C; SiC_{ipso}), 139.7 (1C; SiC_{ipso}), 141.7 (1C; C_{para}), 149.3 (1C; NCHC_{ortho}).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{min}$ -6.1, D_{maj} -5.2 (1Si).

(79.5 MHz, MeCN- d_3): $\delta = D_{min}$ -6.6, D_{maj} -6.0 (1Si).

(79.5 MHz, THF- d_8): $\delta = D_{min}$ -7.0, D_{maj} -6.4 (1Si).

LC/HR-MS: $t_R = 10.63$ [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

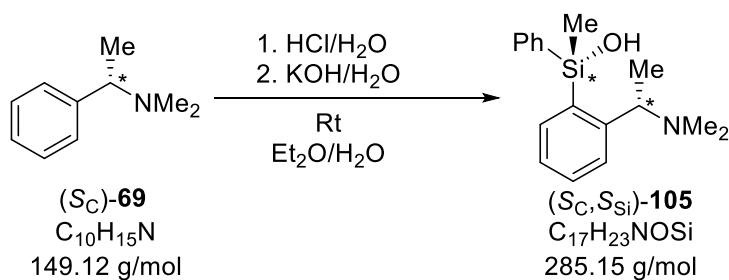
286.16227 m/z {C₁₇H₂₄ONSi [(M + H)⁺], ($\Delta = 0.372$ ppm)}

Festkörperstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.3 Tabelle 4.8.

Spez. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +1.045^\circ$ mL g⁻¹ dm⁻¹ (C₆H₆, 6.86 mg/1 mL).

Elementaranalyse: theoretisch: C: 71.53% H: 8.12% N: 4.91%
gemessen: C: 71.4% H: 8.2% N: 4.8%

Direktsynthese von Silanol (S_C)-**105** aus (S_C)-Amin **69**:

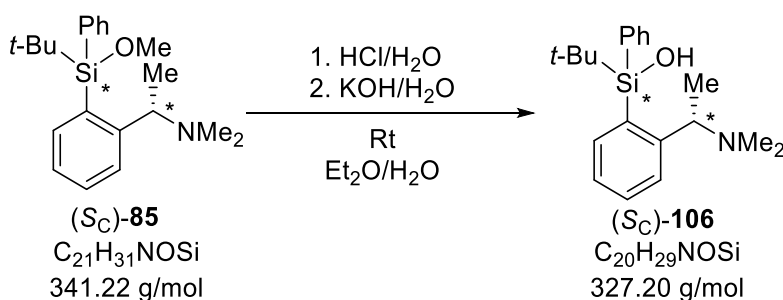


Synthesevorschrift:

Benzylamin (S_C)-**69** (1.50 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und $t\text{-BuLi}$ (5.82 mL, 11.1 mmol, 1.9 M in $n\text{-Pentan}$, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelblich trübe Lösung wurde für 2 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Phenylmethyldimethoxysilan (2.37 mL, 2.38 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O beendet und mit 2 M HCl auf pH 2 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 0.2 M HCl extrahiert (3 x 10 mL). Die vereinten wässrigen Phasen wurden mit KOH auf pH 13 eingestellt und mit Et_2O (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Et_2O bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Produkt in Form von farblosen Kristallen (Plättchen) erhalten werden (2.36 g, 8.27 mmol, 82% Ausbeute).

Ausbeute: 2.36 g, 8.27 mmol (82.0%)

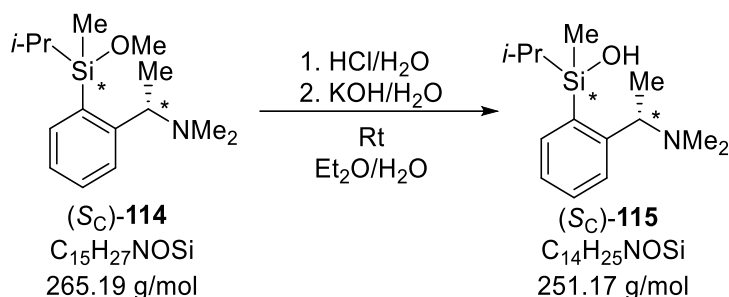
7.3.6.6 Synthese von (S_C)- t -Butylphenylsilanol **106**



Synthesevorschrift:

(S_C)- t -Butylphenylmethoxysilan (S_C)-**85** (0.71 g, 1.90 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (30 mL) gelöst. Es wurden 30 mL 2 M HCl zugegeben und die Emulsion intensiv gerührt. Nach 20 h wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und mit Et_2O (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden (0.48 g, 1.47 mmol, 72% Ausbeute). Die Verbindung kristallisierte nach einigen Tagen in Form von feinen Nadeln.

Ausbeute:	0.482 g, 1.47 mmol (71.6%) <i>d.r.</i> = 48:52 [Bestimmung über SiC(CH ₃) ₃ -Signal im NMR]			
¹H-NMR	(400.2 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.09 (d, ³ J _{H,H} = 6.85 Hz, 3H; NCHCH ₃), D _{maj} 1.32, D _{min} 1.36 [s, 9H; SiC(CH ₃) ₃], D _{min} 1.79, D _{maj} 1.87 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.05-3.17 (br, 1H; NCH), 7.15-7.17 (m, 2H; CH _{ar}), 7.17-7.28 (m, 4H; CH _{ar}), 7.84-7.89 (m, 1H; CH _{ar}), 7.97-8.03 (m, 1H; CH _{ar}), 8.04-8.11 (m, 1H; CH _{ar}), 8.60-11.50 (br, 1H; SiOH).			
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 18.6-18.9 (br, 1C; NCHCH ₃), 21.7 [1C; SiC(CH ₃) ₃], D _{min} 27.8, D _{maj} 28.2 [3C; SiC(CH ₃) ₃], 43.0 [2C; N(CH ₃) ₂], 70.1 (1C; NCH), 126.7 (1C; C _{ar}), 126.8 (1C; C _{ar}), 129.5 (1C; C _{ar}), 129.8 (1C; C _{ar}), 130.4 (1C; C _{ar}), 135.4 (1C; C _{ar}), 135.5 (1C; C _{ar}), 136.9 (1C; SiC _{ipso}), 137.3 (1C; C _{ar}), 139.3 (1C; C _{ar}), 139.6 (1C; SiC _{ipso}), 150.7 (1C; NCHC _{ortho}).			
{¹H}²⁹Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -9.1 (1Si, D _{maj}), -(8.5-7.6) (br, 1Si, D _{min}). Ein Signal ist stark verbreitert. Möglicherweise durch Austauschprozesse durch eine Wasserstoffbrücke.			
GC/EI-MS:	t _R = 6.45 min [80 °C (1 min) – 10 °C/min-1 – 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 327 (0) [(M ⁺)], 312 (8) [(M – CH ₃) ⁺], 270 (100) [(M – <i>t</i> -Bu) ⁺], 240 (6) [(M – <i>t</i> -Bu – 2 Me) ⁺], 234 (74), 227 (24), 225 (41), 211 (18), 207 (26), 147 (31) [(M – <i>t</i> -BuPhSiOH – H) ⁺], 131 (16), 72 (48) [(CHCH ₃ NMe ₂) ⁺].			
LC/HR-MS:	t _R = 6.45 min [0.3 mL/min H ₂ O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δ <i>t</i> = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δ <i>t</i> = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δ <i>t</i> = 4 min, 2 min)]; 328.20932 m/z {C ₂₀ H ₃₀ ONSi [(M + H) ⁺], (Δ = 0.61911 ppm)}			
Kristallstruktur:	Siehe Kapitel 4.1.2.3 und Tabelle 4.9.			
Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 73.34%	H: 8.92%	N: 4.28%
	gemessen:	C: 73.3%	H: 9.1%	N: 4.1%

7.3.6.7 Synthese von (S_C)-*i*-Propylmethyilsilanol 115**Synthesevorschrift:**

(S_C)-*i*-Propylmethoxysilan (S_C)-114 (0.255 g, 0.96 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (15 mL) gelöst. Es wurden 35 mL 2 M HCl zugegeben und die Emulsion intensiv gerührt. Nach 19 h wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden (Rohprodukt: 0.22 g, 0.87 mmol, 90% Ausbeute).

Ausbeute: 0.22 g, 0.87 mmol (90.3%) *d.r.* = 62:38 (Rohprodukt)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} 0.49, D_{maj} 0.5 (s, 3H; SiCH₃), 0.93-1.00 (m, 1H; SiCH), 1.17-1.35 [m, 9H; SiCH(CH₃)₂, NCHCH₃], D_{min} 1.85, D_{maj} 1.87 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.07-3.12 (br, 1H; NCH), 6.95-7.02 (m, 1H; CH_{ar}), 7.10-7.15 (m, 2H; CH_{ar}), 7.50-7.57 (m, 1H; CH_{ar}), 8.50-9.50 (br, 1H; SiOH).

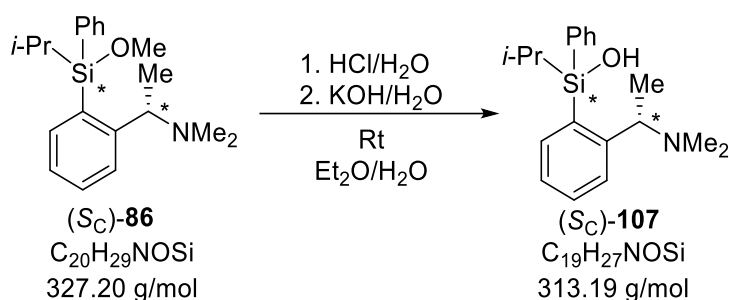
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -0.5 (1C; SiCH₃), 16.9, 17.0, 18.0-18.3 [4C; SiCH(CH₃)₂, NCHCH₃], 43.0-43.2 [br, 2C; N(CH₃)₂], 65.0 (1C; NCH), 127.0 (1C; C_{ar}), 127.2 (1C; C_{ar}), 129.4 (1C; C_{ar}), 136.3 (1C; C_{ar}), 138.8 (1C; SiC_{ipso}), 150.3 (1C; NCHC_{ortho}). Einige Signale im ¹³C-Spektrum ließen sich nicht eindeutig zuordnen.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 4.2, D_{min} 4.7 (1Si).

LC/HR-MS: $t_R = 15.00$ min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

252.17775 m/z {C₁₄H₂₆ONSi [(M + H)⁺], ($\Delta = 0.268$ ppm)}

7.3.6.8 Synthese von (S_C)-*i*-Propylphenylsilanol 107



Synthesevorschrift:

(S_C)-*i*-Propylphenylmethoxysilan (S_C)-**86** (0.23 g, 0.69 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (5 mL) gelöst. Es wurden 5 mL 2 M HCl zugegeben und die Emulsion intensiv gerührt. Nach 5 h wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden (0.12 g, 0.37 mmol, 54% Ausbeute). Die Verbindung kristallisierte bei –30 °C aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken.

Ausbeute: 0.14 g, 0.38 mmol (53.9%) *d.r.* = 56:44 (D_{maj} = S_C, R_{Si}, Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte über den Flack-Parameter)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.14$ (d, 3H, ³J_{HH} = 6.83 Hz; NCHCH₃), 1.24 [d, 3H, ³J_{HH} = 7.34 Hz; SiCH(CH₃)₂], 1.33 [d, 3H, ³J_{HH} = 7.34 Hz; SiCH(CH₃)₂], 1.50 [sep, 3H, ³J_{HH} = 7.34 Hz; SiCH(CH₃)₂], D_{min} 1.82, D_{maj} 1.87 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.91-2.96 (br, 1H; NCH), 6.93-6.96 (m, 1H; CH_{ar}), 6.98-7.03 (m, 1H; CH_{ar}), 7.10-7.15 (m, 1H; CH_{ar}), 7.17-7.27 (m, 3H; CH_{ar}), 7.80-7.86 (m, 2H; CH_{ar}), 7.90-7.96 (m, 1H; CH_{ar}) 9.95-10.15 (br, 1H; SiOH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 15.9 (1C; NCHCH₃), 17.7 [1C; SiCH(CH₃)₂], 18.1 [1C; SiCH(CH₃)₂], 19.8 [1C; SiCH(CH₃)₂], 43.3-43.6 [br, 2C; N(CH₃)₂], 70.5-70.9 (br, 1C; NCHCH₃), 127.2 (1C; C_{ar}), 127.9 (1C; C_{ar}), 128.7 (1C; C_{ar}), 128.8 (1C; C_{ar}), 129.5 (1C; C_{ar}), 129.8 (1C; C_{ar}), 130.3 (1C; C_{ar}), 135.0 (1C; C_{ar}), 136.8 (1C; SiC_{ipso}), 137.1 (1C; C_{ar}), 140.1 (1C; SiC_{ipso}), 150.9 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} -7.46, D_{min} -6.4 (1Si).

LC/HR-MS: t_R = 11.94 min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

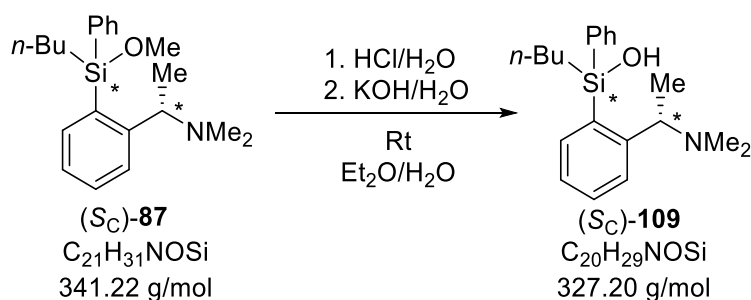
314.19376 m/z {C₁₉H₂₈ONSi [(M + H)+], (Δ = 0.91843 ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.3 und

Tabelle 4.9.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 72.79% H: 8.68% N: 4.47%
gemessen: C: 72.6% H: 8.7% N: 4.5%

7.3.6.9 Synthese von (S_C)-(N,M)-*n*-Butylphenylsilanol 109



Synthesevorschrift:

(S_C)-*n*-Butylphenylmethoxysilan (S_C)-**87** [~0.10 g, 0.42 mmol, 1.0 eq. (die Verbindung wurde verunreinigt eingesetzt)] wurde in Et₂O (15 mL) gelöst. Es wurden 15 mL 2 M HCl zugegeben und die Emulsion intensiv gerührt. Nach 24 h wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und mit Et₂O (2 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt konnte als farbloses Öl

erhalten werden (Rohprodukt: 0.08 g, 0.25 mmol *d.r.* = 53:47). Die Verbindung kristallisierte bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken.

$^1\text{H-NMR}$ (600.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.84\text{-}0.91$ (m, 3H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.16 (d, 3H $^3J_{\text{HH}} = 6.83$ Hz; NCHCH_3), 1.21-1.31 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.41-1.48 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.64-1.75 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], $D_{\text{min}} 1.84$, $D_{\text{maj}} 1.89$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.99-3.10 (br, 1H; NCH), 6.96-6.97 (m, 1H; CH_{ar}), 7.01-7.04 (m, 1H; CH_{ar}), 7.11-7.14 (m, 1H; CH_{ar}), 7.19-7.27 (m, 3H; CH_{ar}), 7.75-7.92 (m, 3H; CH_{ar}), 9.20-10.00 (br, 1H; SiOH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}} 14.4$, $D_{\text{min}} 14.4$ (1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.9 (1C; SiCH_2), 18.34 (1C; NCHCH_3), $D_{\text{min}} 26.3$, $D_{\text{maj}} 26.3$ (1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $D_{\text{min}} 27.3$, $D_{\text{maj}} 27.3$ (1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $D_{\text{min}} 41.9$, $D_{\text{maj}} 43.2$ [1C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 70.1-70.5 (br, 1C; NCHCH_3), 126.6-141.0 (12C; C_{ar}). Überlagerungen der Diastereomerensignale verhindern eine eindeutige Signalzuordnung mit den vorliegenden Spektren.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}} -6.9$, $D_{\text{min}} -6.3$ (1Si).

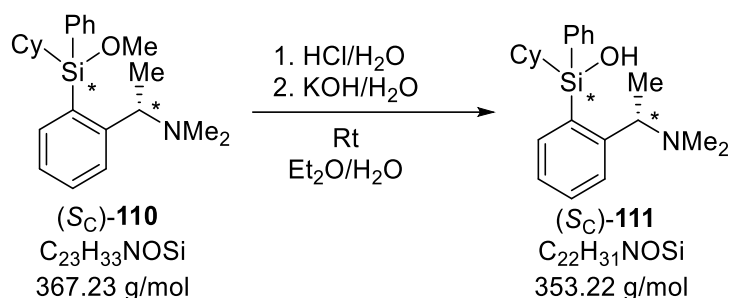
LC/HR-MS: $t_{\text{R}} = 6.43$ min [0.3 mL/min $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

328.20883 m/z $\{\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ONSi} [(M + H)^+]$, ($\Delta = 0.876$ ppm)}

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.1.2.3 und

Tabelle 4.9.

7.3.6.10 Synthese von (S_C)-Cyclohexylphenylsilanol 111



Synthesevorschrift:

(S_C)-Cyclohexylphenylmethoxysilan (S_C)-**110** (0.15 g, 0.42 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (60 mL) gelöst. Es wurden 20 mL 2 M HCl zugegeben und die Emulsion intensiv gerührt. Nach 17 h wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und mit Et₂O (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden (0.14 g, 0.38 mmol, 92% Rohproduktausbeute).

Ausbeute: 0.14 g, 0.38 mmol (91.7%), *d.r.* = 53:47 (²⁹Si-NMR)

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.82-1.10 (m, 1H (s, 1H; SiCH), 1.07-1.18 (m, 3H; NCHCH₃), 1.21-1.80 [m, 8H; SiCH(CH₂)₅], D_{min} 1.83, D_{maj} 1.89 [s, 6H; N(CH₃)₂], 1.91-2.19 [m, 2H; SiCH(CH₂)₅], 2.91-2.99 (br, 1H; NCH), 6.93-7.14 (m, 3H; CH_{ar}), 7.17-7.28 (m, 3H; CH_{ar}), 7.82-7.88 (m, 2H; CH_{ar}), 7.92-7.95 (m, 1H; CH_{ar}), 9.76-10.84 (br, 1H; SiOH).

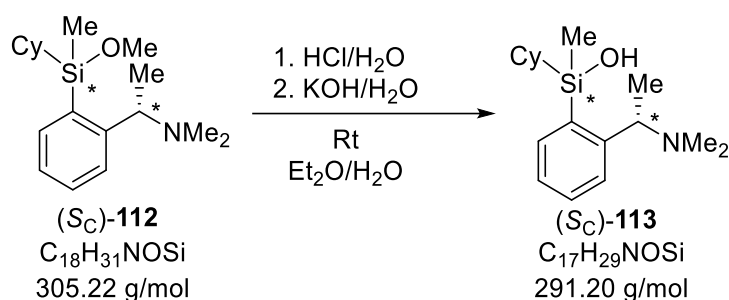
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 19.9 (1C; NCHCH₃), 26.6 (1C; SiCH), 27.4-28.9 [m, 5C; SiCH(CH₂)₅], 70.9 (1C; NCH), 127.0 (1C; C_{ar}), 127.2 (1C; C_{ar}), 129.5 (1C; C_{ar}), 129.6 (1C; C_{ar}), 129.7 (1C; C_{ar}), 130.3 (1C; C_{ar}), 135.0 (1C; C_{ar}), 135.1 (1C; C_{ar}), 137.1 (1C; C_{ar}), 140.0 (1C; SiC_{ipso}), 140.1 (1C; SiC_{ipso}), 151.0 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -9.4 (1Si, D_{maj}), -8.5 (1Si, D_{min}).

LC/HR-MS: $t_R = 17.41$ min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

354.22491 m/z {C₂₂H₃₁ONSi [(M + H)⁺], ($\Delta = 0.402$ ppm)}

7.3.6.11 Synthese von (S_C)-Cyclohexylmethylsilanol 113



Synthesevorschrift:

(S_C)-Cyclohexylmethylmethoxysilan (S_C)-**112** (0.14 g, 0.47 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (60 mL) gelöst. Es wurden 20 mL 2 M HCl zugegeben und die Emulsion intensiv gerührt. Nach 17 h wurde auf 0 °C gekühlt und mit KOH auf pH 13 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und mit Et₂O (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt konnte als farbloses Öl erhalten werden (0.13 g, 0.43 mmol, 92% Rohproduktausbeute).

Ausbeute: 0.13 g, 0.43 mmol (92.4%), *d.r.* = 64:34

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ 0.5, D_{min} 0.5 (s, 3H; SiCH₃), 1.02-1.13 (m, 1H; SiCH), 1.18-1.60 [m, 8H; SiCH(CH₂)₅, NCHCH₃], 1.73-1.80 [m, 2H; SiCH(CH₂)₅], D_{min} 1.86, D_{maj} 1.88 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.00-2.10 [m, 2H; SiCH(CH₂)₅], 3.04-3.10 (br, 1H; NCH), 6.95-7.03 (m, 1H; CH_{ar}), 7.10-7.15 (m, 2H; CH_{ar}), 8.40-9.60 (9.13 (br, 1H; SiOH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ -0.6, D_{min} 0.0 (1C; SiCH₃), 27.8-29.1 (7C; SiCH(CH₂)₅, NCHCH₃), 41.5-42.2 [br, 2C; N(CH₃)₂], 68.6-70.6 (br, 1C; NCH), 127.0 (1C; C_{ar}), 127.2 (1C; C_{ar}), 129.4 (1C; C_{ar}), 136.3 (1C; C_{ar}), 136.8 (1C; SiC_{ipso}), 150.5 (1C; NCHC_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ 2.1, D_{min} 3.0 (1Si).

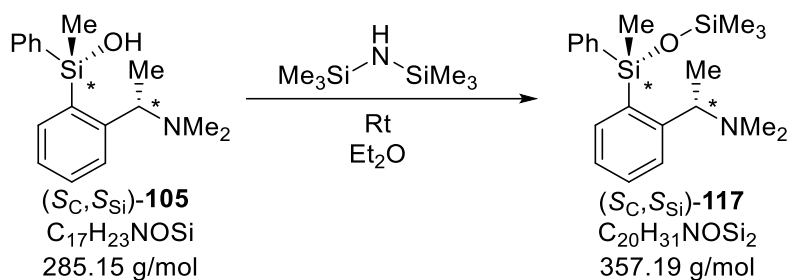
GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 5.94$ min [80 °C (1 min) – 10 °C/min - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 291 (1) [(M)⁺], 276 (24) [(M – CH₃)⁺], 208 (47) [(M – Cy)⁺], 165 (18) 163 (13), 149 (29) [(M – CyMeSiOH)⁺], 145 (35), 134 (12), 91 (8), 72 (100) [(CHCH₃NMe₂)⁺].

LC/HR-MS: $t_{\text{R}} = 16.31$ min [0.3 mL/min H₂O/MeCN (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

292.20867 m/z {C₁₇H₃₀ONSi [(M + H)⁺], ($\Delta = 1.532$ ppm)}

7.3.7 Synthese von Siloxanen

7.3.7.1 Synthese von (S_C,S_{Si})-Phenylmethylsiloxan-Derivat 117



Synthesevorschrift:

Phenylmethylsilanol (S_C,S_{Si})-**105** (40.0 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (3.0 mL) gelöst. Danach wurde Hexamethyldisilazan (0.03 mL, 0.15 mmol, 1.1 eq.) zur Reaktionslösung hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 20 h gerührt. Das Siloxan (S_C,S_{Si})-**117** wurde diastereoselektiv erhalten (0.40 g, 0.11 mmol, 80%).

Ausbeute: 0.40 g, 0.11 mmol (79.9%) *d.r.* = 99:1

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.13$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.69 [s, 3H; SiCH₃], 1.14 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H; NCHCH₃], 1.86 [s, 6H; N(CH₃)₃], 3.50 [q, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H; NCHCH₃], 7.15–7.17 [m, 2H; CH_{ar}], 7.22 [m, 1H; CH_{ar}], 7.32 [m, 1H; CH_{ar}], 7.54–7.57 [m, 2H; CH_{ar}], 7.74 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz 1H; SiCCH_{ar}], 7.95 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$, 2H; CH_{ar}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0$ (1C; SiCH_3), 2.5 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.0 (1C; NCHCH_3), 43.4 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.8 (1C; NCH), 126.7 (1C; C_{ar}), 127.0 (1C; C_{ar}), 128.3 (1C; C_{ar}), 128.5 (1C; C_{ar}) 129.8 (1C; C_{ar}), 130.9 (1C; C_{ar}), 134.3 (2C; C_{ar}), 136.0 (1C; SiC_{ipso}), 136.2 (1C; C_{ar}), 140.6 (1C; SiC_{ipso}), 153.3 (1C; $\text{NCHC}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{min}} - 14.8$, $D_{\text{maj}} - 13.6$ (1Si; PhMeSiO), $D_{\text{min}} - 8.4$, $D_{\text{maj}} - 8.9$ (1Si, SiMe_3).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 6.00$ min [80 °C (1 min) – 20 °C/min – 290 °C (2 min)]; m/z : 342 (10) [(M – Me) $^+$], 297 (14) [(M – $\text{H}_3\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$) $^+$], 264 (100) [(M – Ph – Me) $^+$], 209 (21) [(PhMeSiOSi(CH $_3$) $_3$) $^+$], 72 (41) [(Si(CH $_3$) $_3$) $^+$], 59 (1) [(CH $_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) $^+$].

m/z : 344 (10) [(^{18}M – Me) $^+$], 299 (14) [(^{18}M – $\text{H}_3\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$) $^+$], 266 (100) [(^{18}M – Ph – Me) $^+$], 211 (4) [(PhMeSi ^{18}O Si(CH $_3$) $_3$) $^+$], 72 (40) [(Si(CH $_3$) $_3$) $^+$], 59 (1) [(CH $_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) $^+$].

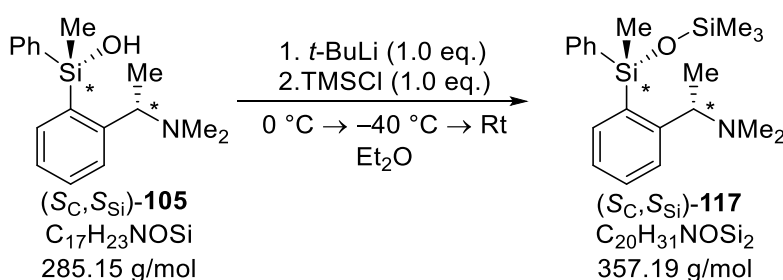
LC/HR-MS: $t_{\text{R}} = 6.23$ min [0.3 mL/min $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (+ 0.1% MeCOOH): 95:5 (2 min) – 80:20 ($\Delta t = 3$ min, 3 min) – 0:100 ($\Delta t = 12$ min, 8 min) – 95:5 ($\Delta t = 4$ min, 2 min)];

358.20225 m/z { $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ONSi}_2$ [(M + H) $^+$], ($\Delta = 1.552$ ppm)}

360.20618 m/z { $\text{C}_{20}\text{H}_{32}^{18}\text{ONSi}_2$ [(M + H) $^+$], ($\Delta = 0.666$ ppm)}

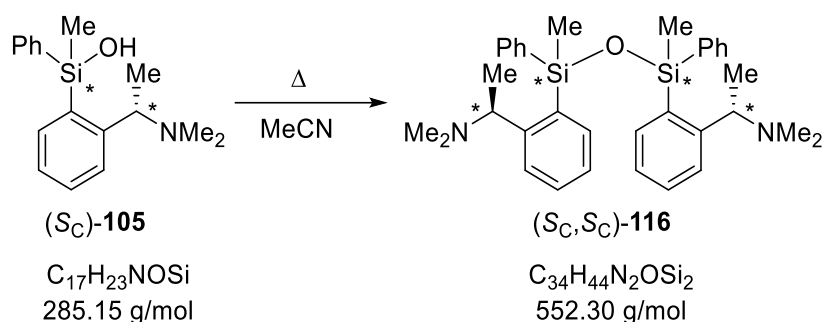
Spez. Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.338^\circ \text{ mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (C_6H_6 , 5.6 mg/1 mL).

Alternative Synthese:



Synthesevorschrift:

Phenylmethylsilanol (S_C, S_{Si})-**105** (55.3 mg, 0.166 mmol, 1.0 eq., *d.r.* = 99:1) wurde in Et₂O (1.2 mL) gelöst. Danach wurde *t*-BuLi (0.09 mL, 0.168 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) bei 0 °C zur Reaktionslösung hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 30 min gerührt. Bei -40 °C wurde Trimethylsilylchlorid (0.02 mL, 0.168 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und für einen Tag weitergerührt. Nach Zugabe von Wasser (2 mL) wurde die organische Phase extrahiert (3 x 30 mL) und die Lösung über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Siloxan (S_C, S_{Si})-**117** wurde diastereoselektiv mit Verunreinigungen erhalten (*d.r.* = 99:1).

7.3.7.2 Synthese von Phenylmethylsiloxan-Kondensationsprodukt 116

Synthesevorschrift:

Phenylmethylsilanol (S_C)-**105** (0.21 g, 0.73 mmol, 2.0 eq.) wurde in MeCN (3 mL) gelöst. Die Lösung wurde für 20 min ins Ultraschallbad bei 50 °C gestellt. Nach 15 d wurde das restliche Silanol durch Kugelrohrdestillation (140 °C, 0.25 mbar) entfernt. Das Produkt konnte in Form eines hochviskosen Öls erhalten werden (0.16 g, 0.30 mmol, 81% Ausbeute).

Ausbeute: 0.16 g, 0.30 mmol (81.0 %), *d.r.* = 22:54:24

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = $D_{Si-Meso}$ 0.67, 0.71, $D_{Si-Like1}$ 0.68, $D_{Si-Like2}$ 0.72 (s, 6H; SiCH₃), 0.95-0.99 (m, 6H; NCHCH₃), $D_{Si-Like1}$ 1.72, $D_{Si-Meso}$ 1.75, 1.80, $D_{Si-Like2}$ 1.81 [s, 12H; N(CH₃)₂], 3.42-3.50 (m, 2H; 2 NCH), 7.09-7.16 (m, 5H; CH_{ar}), 7.19-7.27 (m, 4H; CH_{ar}), 7.28-

7.33 (m, 2H; CH_{ar}), 7.50-7.57 (m, 4H; CH_{ar}), 7.59-7.62 (m, 1H; CH_{ar}), 8.16-8.24 (m, 2H; CH_{ar}).

1H -NMR (600.2 MHz, MeCN- d_3): δ = $D_{Si-Like1}$ 0.57, $D_{Si-Meso}$ 0.58, 0.59, $D_{Si-Like2}$ 0.61 (s, 6H; $SiCH_3$), $D_{Si-Like}$ 0.88, $D_{Si-Meso}$ 1.04, 1.05, $D_{Si-Like}$ 1.27 (d, $^3J_{HH}$ = 6.79, 6H; $NCHCH_3$), $D_{Si-Like1}$ 1.67, $D_{Si-Meso}$ 1.69, 1.77, $D_{Si-Like2}$ 1.78 [s, 12H; $N(CH_3)_2$], 3.30-3.44 (m, 2H; 2 NCH), 7.18-7.7.80 (m, 18H; CH_{ar}).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = $D_{Si-Like}$ 0.8, $D_{Si-Meso}$ 0.9, 1.63, $D_{Si-Like}$ 1.70 (2C; $SiCH_3$), 18.8-18.9 (m, 2C; $NCHCH_3$), $D_{Si-Meso}$ 42.9, $D_{Si-Like}$ 43.0, $D_{Si-Like}$ 43.1 [6C; $N(CH_3)_2$], 64.1-64.5 (2C; NCH), 126.7-127.0, 127.5, 129.6-129.8, 130.8-130.9, 134.4-134.6 (m, 12C; CH_{ar}), 134.9, 135.7, 136.0, 136.1 (4C; SiC_{ipso}), 140.2, 140.3, 140.5, 140.6 (2C; $NCHC_{ortho}$).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (119.3 MHz, C_6D_6): δ = $D_{Si-Like1}$ -13.6, $D_{Si-Meso}$ -13.5, -13.3, $D_{Si-Like2}$ -13.1 (2Si).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (119.3 MHz, MeCN- d_3): δ = $D_{Si-Like2}$ -13.2, $D_{Si-Meso}$ -13.1, -13.1, $D_{Si-Like2}$ -12.9 (2Si).

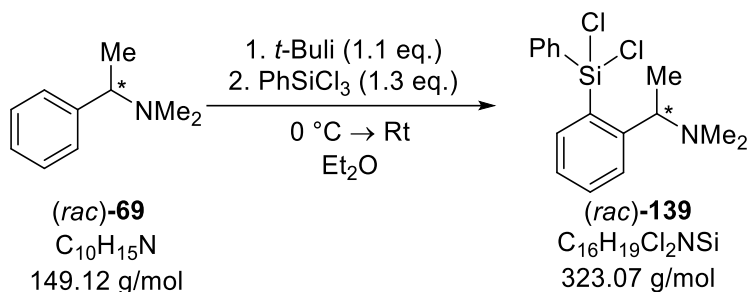
GC/EI-MS: t_R = 26.38 min [80 °C (1 min) – 30 °C/min-1 – 300 °C (23 min)];
 m/z (%): 212 (43) [$(Ph_2SiMeO)^+$], 207 (20) [$(PhCHMeNMe_2SiMeO)^+$], 197 (100) [$(Ph_2MeSi)^+$], 198 (16), 153 (19), 141 (11).

LC/HR-MS: t_R = 11.09 min [0.3 mL/min $H_2O/MeCN$ (+ 0.1% $MeCOOH$): 95:5 (2 min) – 80:20 (Δt = 3 min, 3 min) – 0:100 (Δt = 12 min, 8 min) – 95:5 (Δt = 4 min, 2 min)];

553.30594 m/z $\{C_{34}H_{45}ON_2Si_2 [(M + H)^+], (\Delta = -1.00676 \text{ ppm})\}$

7.3.8 Synthese von Chlorsilanen

7.3.8.1 Synthese von (rac)-Phenyldichlorsilan 139



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (8.67 mL, 14.7 mmol, 1.7 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Phenyltrichlorsilan (2.15 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 20 h gerührt. Die Feststoffe wurden inert abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als gelbliches, sehr empfindliches Öl erhalten (0.95 g, 2.95 mmol, 22% Rohproduktausbeute). Die Verbindung kristallisierte aus dem Rohprodukt in Form von farblosen Blöcken.

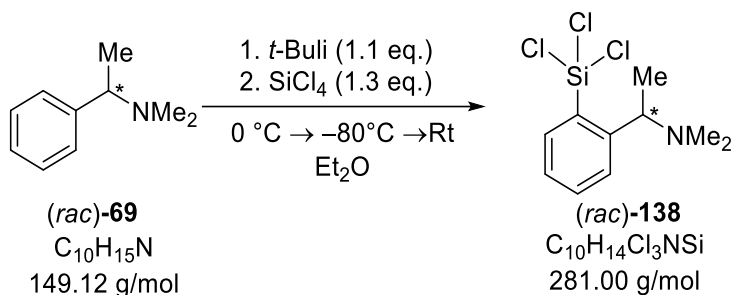
Ausbeute: 0.95 g, 2.95 mmol (22.0%)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.72 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.66 Hz; NCHCH₃], 1.33 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.82 [q, 1H, ³J_{HH} = 6.66 Hz; NCH], 6.85-6.88 (m, 1H; CH_{ortho}), 7.01-7.10 (m, 3H; CH_{para}, SiCCCH_{meta}, SiCCHCH_{meta}), 7.20-7.26 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.55-7.59 (m, 2H; CH_{meta}), 8.86-8.89 (m, 1H; CH_{para}).

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 9.5 (1C; NCHCH₃), 40.2 [2C; CHN(CH₃)₂], 60.2 (1C; NCH), 125.1 (1C; C_{ortho}), 127.9 (2C; C_{ortho}), 128.3 (1C; C_{para}), 129.7 (2C; C_{meta}), 131.0 (2C; C_{meta}), 131.6 (1C; SiC_{ipso}), 138.1 (1C; SiC_{ipso}), 140.8 (1C; C_{para}), 149.9 (1C; NCHC_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -33.7 (1Si; PhSiCl₂).

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.5 und Tabelle 4.24.

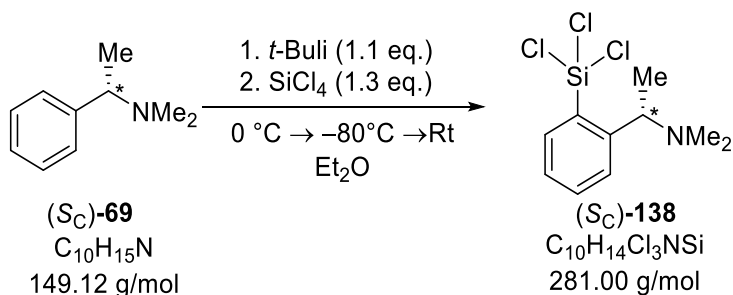
7.3.8.2 Synthese und Kristallisation von (*rac*)-Trichlorsilan 138**Synthesevorschrift:**

Benzylamin (*rac*)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (8.67 mL, 14.7 mmol, 1.7 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Die Lösung wurde auf –80 °C gekühlt und anschließend Tetrachlorsilan (2.00 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben. Diese wurde unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 21 h gerührt. Die Feststoffe wurden inert abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Kugelrohrdestillation (180 °C, 0.25 mbar) sublimierte das Produkt in Form von farblosen Kristallen (0.58 g, 2.08 mmol, 15.5%).

Ausbeute: 0.58 g, 2.08 mmol (15.5%)

Siedepunkt: 180 °C (0.25 mbar)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.5 und Tabelle 4.24.

7.3.8.3 Synthese und Kristallisation von (*S_C*)-Trichlorsilan 138**Synthesevorschrift:**

Benzylamin (Sc)-**69** (2.00 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (8.67 mL, 14.7 mmol, 1.7 M in *n*-Pentan, 1.1 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt und Tetrachlorsilan (2.00 mL, 17.4 mmol, 1.3 eq.) zur Lösung gegeben. Diese wurde unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 20 h gerührt. Die Feststoffe wurden inert abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach Kugelrohrdestillation (180 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als gelbliches Öl erhalten werden (1.45 g, 4.49 mmol, 33.5% Ausbeute).

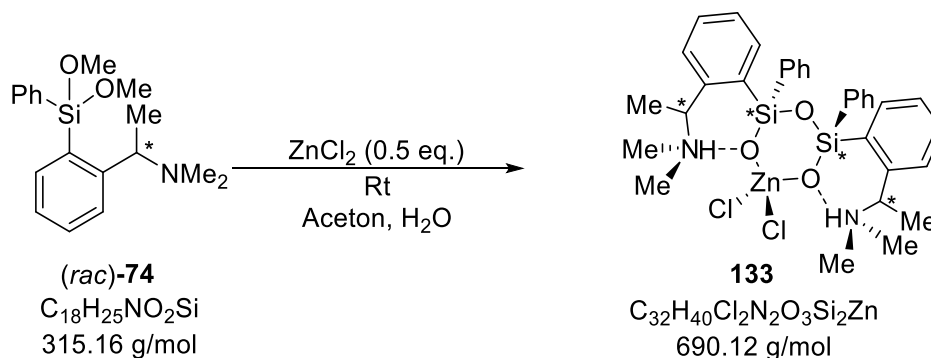
Ausbeute: 1.45 g, 4.49 mmol (33.5%)

Siedepunkt: 180 °C (0.25 mbar)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.5 und Tabelle 4.24.

7.3.9 Synthese von Siloxiden

7.3.9.1 Synthese und Kristallisation von Zinksiloxid **133**



Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (*rac*)-**74** (0.08 g, 0.25 mmol, 1.0 eq.) wurde in 2 ml Aceton gelöst. ZnCl₂ (0.03 g, 0.13 mmol, 0.5 eq.) wurde hinzugeben und solange gerührt bis alle Bestandteile gelöst wurden. Nach mehreren Tagen kristallisierte das Produkt aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (0.08 g, 0.18 mmol, 99% Ausbeute).

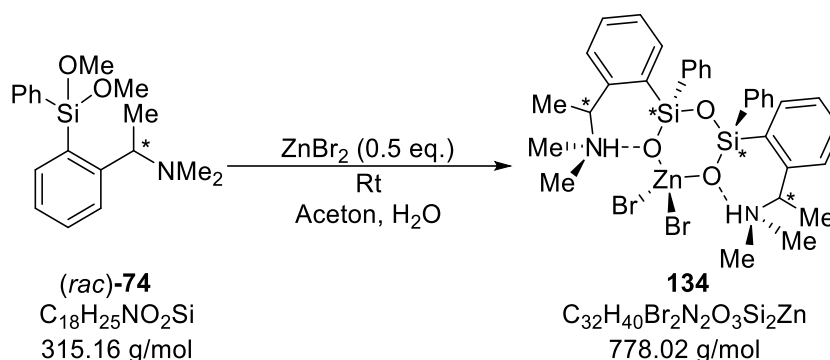
Ausbeute: 0.08 g, 0.13 mmol (91%)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.3.2 und Tabelle 4.21.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 55.45% H: 5.82% N: 4.04%

gemessen: C: 55.0% H: 5.9% N: 3.9%

7.3.9.2 Synthese und Kristallisation von Zinksiloxid **134**



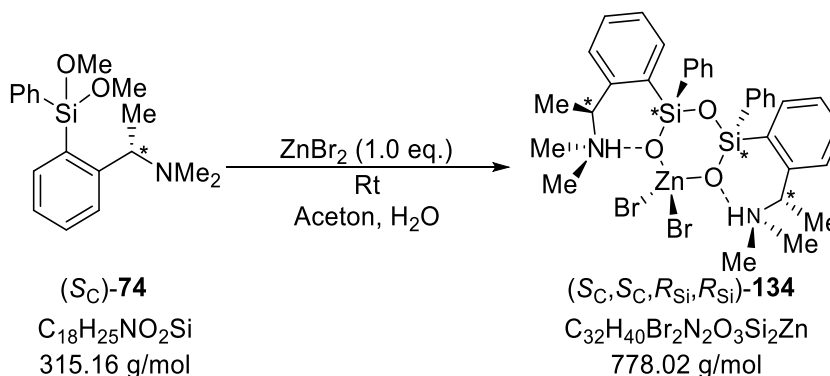
Synthesevorschrift:

(*rac*)-Phenyldimethoxysilan (*rac*)-**74** (0.11 g, 0.36 mmol, 1.0 eq.) wurde in 2 ml Aceton gelöst. ZnBr₂ (0.04 g, 0.18 mmol, 0.5 eq.) wurde hinzugeben und solange gerührt bis alle Bestandteile gelöst wurden. Nach mehreren Tagen kristallisierte das Produkt aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (0.12 g, 0.16 mmol, 88% Ausbeute).

Ausbeute: 0.12 g, 0.16 mmol (88.3%)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.3.2 und Tabelle 4.21.

7.3.9.3 Synthese und Kristallisation von Zinksiloxid (**S_C,S_C,R_{Si},R_{Si}**)-**134**



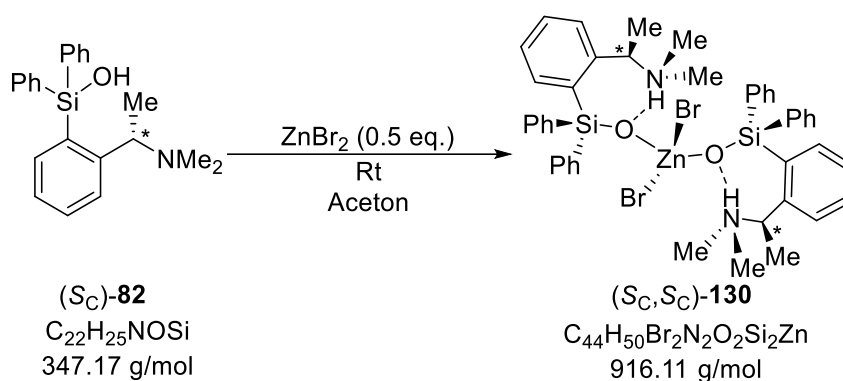
Synthesevorschrift:

Phenyldimethoxysilan (S_C)-**74** (0.15 g, 0.49 mmol, 1.0 eq.) wurde in 2.5 ml Aceton gelöst. $ZnBr_2$ (0.11 g, 0.49 mmol, 1 eq.) wurde hinzugeben und solange gerührt bis alle Bestandteile gelöst sind. Nach mehreren Tagen kristallisierte das Produkt aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (0.16 g, 0.21 mmol, 85% Ausbeute).

Ausbeute: 0.16 g, 0.21 mmol (85.3%)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.3.2 und Tabelle 4.21.

7.3.9.4 Synthese und Kristallisation von Zinksiloxid (S_C, S_C)-130



Synthesevorschrift:

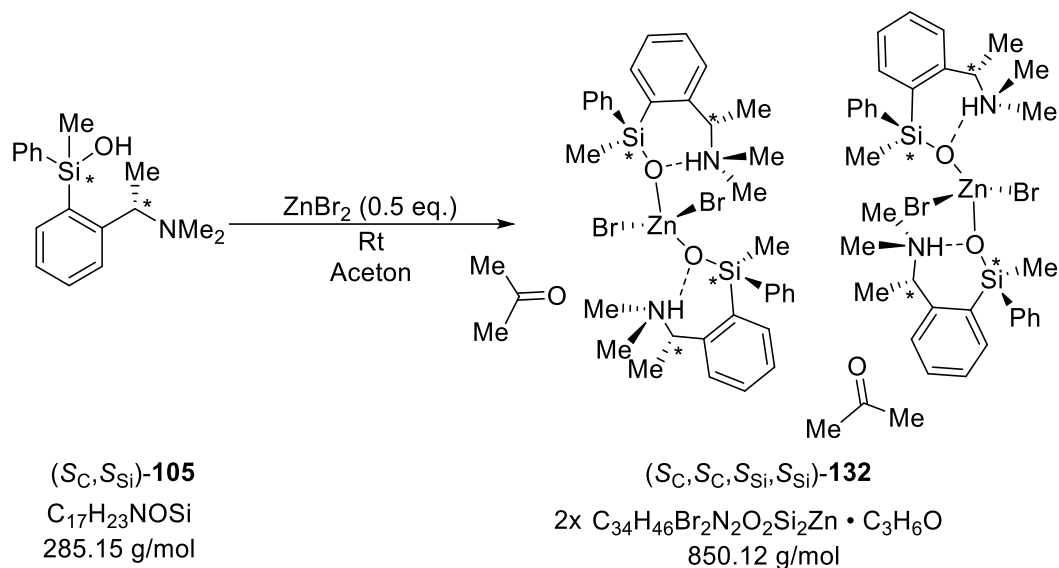
Diphenylsilanol (S_C)-**82** (0.06 g, 0.18 mmol, 1.0 eq.) wurde in 1 ml Aceton gelöst. $ZnBr_2$ (0.02 g, 0.09 mmol, 0.5 eq.) wurde in 1 mL Aceton gelöst und zur Silanollösung hinzugeben. Nach wenigen Tagen kristallisierte das Produkt aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $C222_1$ aus (0.07 g, 0.07 mmol, 77% Ausbeute).

Ausbeute: 0.07 g, 0.07 mmol (77.0%)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.3.2 und Tabelle 4.20.

Elementaranalyse:

theoretisch:	C: 57.43%	H: 5.48%	N: 3.04%
gemessen:	C: 57.1%	H: 5.5%	N: 3.1%

7.3.9.5 Synthese und Kristallisation von Zinksiloxid (S_C, S_C, S_{Si}, S_{Si})-132**Synthesevorschrift:**

Phenylmethylsilanol (S_C, S_{Si})-105 (0.04 g, 0.15 mmol, 1.0 eq.) wurde in 1 ml Aceton gelöst. $ZnBr_2$ (0.02 g, 0.08 mmol, 0.5 eq.) wurde in 1 mL Aceton gelöst und zur Silanollösung hinzugeben. Nach wenigen Tagen kristallisierte das Produkt aus Aceton in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus (0.06 g, 0.07 mmol, 97% Ausbeute).

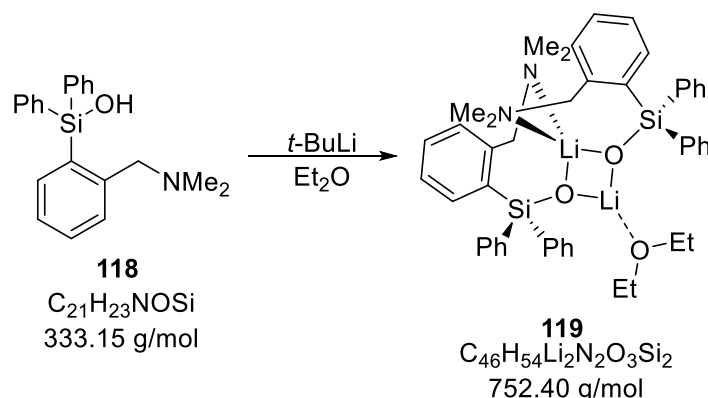
Ausbeute: 0.06 g, 0.07 mmol (96.7%)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.3.2 und Tabelle 4.20.

Elementaranalyse: theoretisch: C: 52.03% H: 6.14% N: 3.28%

gemessen: C: 52.3% H: 6.2% N: 3.4%

7.3.9.6 Synthese und Kristallisation von Lithiumsiloxid **118**



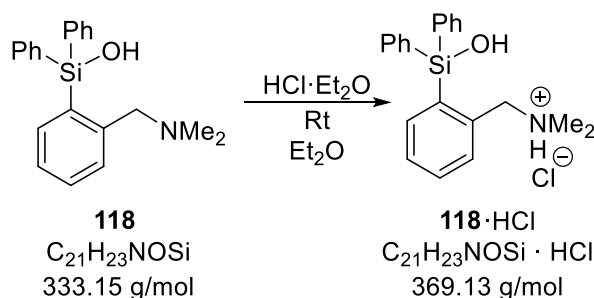
Synthesevorschrift:

Diphenylsilanol **118** (0.11 g, 0.31 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (6 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde $t-BuLi$ (0.16 mL, 0.31 mmol, 1.9 M in n -Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft. Nach Lagerung bei –30 °C kristallisierte die Verbindung **119** in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.3.1 und Tabelle 4.19.

7.3.10 Synthese und Kristallisation von Hydrochloriden

7.3.10.1 Synthese und Kristallisation von Diphenylsilanolhydrochlorid **118·HCl**



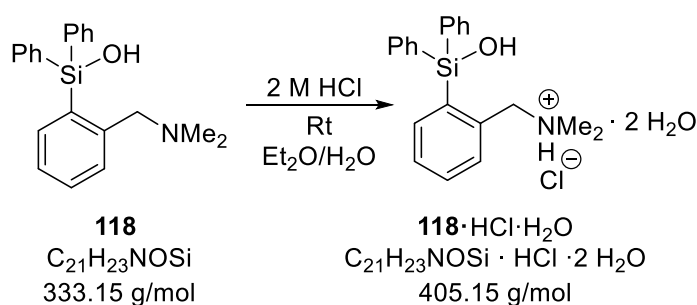
Synthesevorschrift:

Diphenylsilanol **118** (0.08 g, 0.23 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (2 mL) gelöst. Anschließend wurde ätherische HCl (0.12 mL, 0.23 mmol, 2 M in Et_2O , 1.0 eq.) zur

Lösung hinzugegeben. Die Verbindung kristallisierte bei der Zugabe in Form von farblosen Blöcken aus der Lösung aus.

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.4 und Tabelle 4.23.

7.3.10.2 Synthese und Kristallisation von Diphenylsilanolhydrochlorid-Wasseraddukt $118 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$



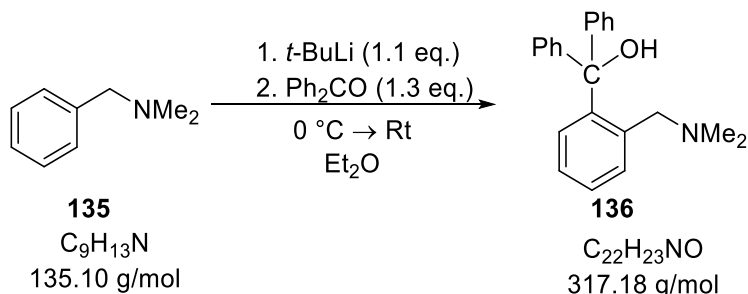
Synthesevorschrift:

Diphenylsilanol **118** (0.08 g, 0.24 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (3 mL) gelöst. Anschließend wurde HCl (0.12 mL, 0.24 mmol, 2 M in H_2O , 1.0 eq.) zur Lösung hinzugegeben. Die Verbindung kristallisierte nach Lagerung für 24 h aus der Lösung in Form von farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_1/c$ aus.

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.4 und Tabelle 4.23.

7.3.11 Weitere Verbindungen

7.3.11.1 Synthese und Kristallisation von Diphenylcarbinol **136**



Synthesevorschrift:

Benzylamin **135** (2.00 g, 13.3 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et₂O (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (7.71 mL, 14.64 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Benzophenon (3.15 g, 17.3 mmol, 1.0 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 18 h gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser (10 mL) versetzt und mit Et₂O extrahiert (3 x 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Produkt kristallisierte aus dem Rohprodukt in Form von farblosen Blöcken (2.78 g, 8.83 mmol, 66% Ausbeute).

Ausbeute: 2.78 g, 8.83 mmol (65.9%)

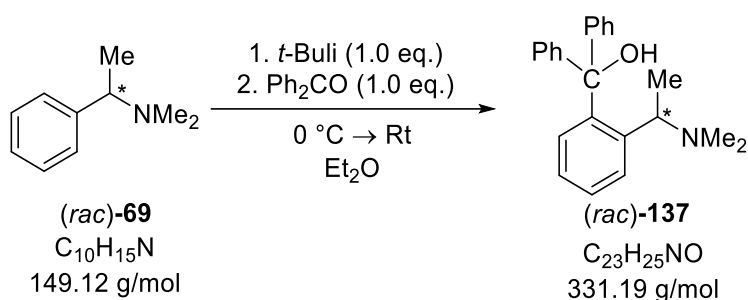
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.72, 2.08 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.84, 3.25 (AB-System, 2H, ²J_{HH} = 166.7 Hz; NCH₂), 6.89-7.20 (m, 11H; CH_{ar}), 7.32-7.35 (m, 1H; CH), 7.70-7.75 (m, 2H; CH_{ar}), 9.60-9.89 (br, 1H; COH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 43.9 [1C; N(CH₃)₂], 45.8 [1C; N(CH₃)₂], 64.2, 64.9 (1C; NCH₂), 82.6 (1C; COH), 127.3 (2C; C_{ar}), 127.6 (1C; C_{ar}), 128.2 (1C; C_{ar}), 128.5 (1C; C_{ar}), 128.9 (3C; C_{ar}), 129.5 (2C; C_{ar}), 131.3 (1C; C_{ar}), 133.6 (1C; C_{ar}), 137.2 (2C; C_{ar}), 140.4 (1C; C_{ipso}), 149.2 (2C; C_{ipso}), 150.1 (1C; NCHC_{ortho}).

GC/EI-MS: $t_R = 7.31$ min [80 °C (1.0 min) – 40 °C/min – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 317 (30) [M^+], 299 (50) [($M - OH - H$) $^+$], 272 (59), 254 (30), 240 (58) [($M - Ph$) $^+$], 224 (29), 195 (100) [($M - Ph - NMe_2 - H$) $^+$], 178 (83), 152 (26), 134 (11) [($M - Ph_2COH$) $^+$], 91 (22), 77 (35) [Ph^+], 58 (56).

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.4 und Tabelle 4.22.

7.3.11.2 Synthese und Kristallisation von (*rac*)-Diphenylcarbinol 137



Synthesevorschrift:

Benzylamin (*rac*)-**69** (0.20 g, 1.34 mmol, 1.0 eq.) wurde in Et_2O (15 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi (0.71 mL, 1.34 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan, 1.0 eq.) zur Lösung getropft. Die gelbliche Lösung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Benzophenon (0.24 g, 1.34 mmol, 1.0 eq.) zur Lösung gegeben und die Lösung unter Rühren langsam auf Rt aufgetaut und insgesamt für 20 h gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser (10 mL) versetzt und mit Et_2O extrahiert (3 x 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Nach Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (200 °C, 0.25 mbar) konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden und kristallisierte nach Lagerung für ein paar Tage in Form von farblosen Blöcken aus (0.18 g, .054 mmol, 41% Ausbeute).

Ausbeute: 0.18 g, 0.54 mmol (40.5%)

Siedepunkt: 200 °C (0.25 mbar)

Kristallstruktur: Siehe Kapitel 4.4 und Tabelle 4.22.

7.4 Durchführung der NMR-Versuche:

Die NMR-Daten der Versuche befinden sich im Anhang.

Standardisierte Versuchsvorschrift für die NMR-Versuche:

Das Silanol (S_C, S_{Si})-**105** [22 ± 2 mg, *d.r.* = 93:2 - >99:1, die exakten Angaben sind dem Ergebnisteil zu entnehmen)] wurde in einem NMR-Röhrchen abgewogen, das entsprechende Lösungsmittel (0.7 ± 0.1 mL) hinzugegeben und mithilfe eines Ultraschallbades das vollständige Lösen des Feststoffes gewährleistet (max. 3min). Der Zeitpunkt des Lösens entspricht dem Startpunkt $t = 0$ h für die Versuche. Die Proben wurden verschlossen bei R_t gelagert und in entsprechenden Zeiträumen 1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgezeichnet. Aus dem Zeitstempel der NMR-Messungen wurden die Zeiträume zwischen den Messungen ermittelt. Die angegebenen Anteile für die Silanol- und Siloxananteile sowie deren jeweiligen Diastereomerenverhältnisse entsprechen den Verhältnissen, der jeweiligen Signalintegrale aus den NMR-Spektren.

Ergänzende Angaben zu den NMR-Versuchen

Für die Versuche bei denen ein zweites Lösungsmittel hinzugegeben wurde, erfolgte zunächst das Lösen in Silanols im Lösungsmittel mit dem größten Volumenanteil. Nach dem Vollständigen Lösens des Silanols wurde das zweite Lösungsmittel hinzugegeben und durch intensives Schütteln eine Durchmischung gewährleistet. Das Gesamtvolumen beider Lösungsmittel entspricht 0.7 ± 0.1 mL und der Zeitpunkt der Zugabe der zweiten Komponente definiert den Startpunkt $t = 0$ h. Versuche in nicht deuterierten Lösungsmitteln (Et_2O , THF, MeCN) wurden nach der Standardprozedur durchgeführt und eine Glaskapillare mit Benzol- d^6 als Locksubstanz (interner Standard) in das NMR-Röhrchen eingeführt. Die Versuche zur Spaltung von Siloxan **116** wurden analog zur Standardvorschrift durchgeführt, nur das statt Silanol **105** das Siloxan **116** verwendet wurde (äquivalente Massenzugabe).

Durchführung der Versuche mit Molsieb

Es wurde unter Wasserausschluss Molsieb (4 Å) vorgelegt und 2 mL MeCN zugegeben. Anschließend wurde das Silanol (S_C, S_{Si})-**105** (35 mg) hinzugegeben und im Ultraschallbad das Lösen des Feststoffes gewährleistet und das Reaktionsgefäß anschließend bei Rt gelagert. Der Kontrollversuch wurde unter analogen Bedingungen ohne die Zugabe von Molsieb durchgeführt.

Versuche mit Additiven

Die Versuche wurden nach der Standardvorschrift vorbereitet und anschließend das entsprechende Additiv [HCl·Et₂O (0.7 M, 0.11 mL, 0.08 mmol, 1.0 eq.) bzw. BH₃·THF (1 M, 0.08 mL, 0.08 mmol, 1.0 eq.)] zugegeben. Die Summe des Volumens von Lösungsmittel und Additivlösung entspricht 0.7±0.1 mL und der Zeitpunkt der Zugabe des Additivs entspricht $t = 0$ h. Die Lösung wurde anschließend intensiv geschüttelt und in entsprechenden Zeitabständen NMR-Spektren aufgezeichnet.

7.5 Methodenübersicht zu den MS-Versuchen mit Silanol 105

Durchführung:

Es wurde jeweils eine Lösung des Silanols **105** ($c_{\text{Silanol}} = 10$ mg/mL, *d.r.* = 97:3) in MeCN (HPLC-Grade) bzw. THF (HPLC-Grade) angesetzt. Bei der Zugabe von Versuchsansätzen mit weiteren Lösungen wurden diese ebenfalls in äquivalenter Gesamtkonzentration angesetzt (Unter diesen Bedingungen betrug der Anteil an kondensiertem Siloxan bei Kontrollmessungen nach 1-3 d etwa~1% bei einem Flächenvergleich durch Direktinjektion in der APCI). Ggf. erfolgte dann die Zugabe eines Zusatzes. Anschließend wurde der jeweiligen Lösung ¹⁸O-Wasser (97% ¹⁸O-Anteil, $c_{\text{Wasser}} = 30$ µL/mL) zugegeben. Die Wasserzugabe entspricht dem Versuchsbeginn ($t = 0$ h). Die Versuchslösung wurde bei der jeweiligen Versuchstemperatur (4 °C oder 20 °C) gelagert und in definierten Zeitabständen Proben aus der Lösung entnommen.

Probenvorbereitung:

Bei der Probenentnahme wurden je 2 µL der Versuchslösung entnommen und mit einem Überschuss Hexamethyldisilazan (20 µL) gemischt. Die Probe wurde für 15 min bei 50 °C im Ultraschallbad erhitzt. Zum Trocknen der Probe wurde anschließend MgSO₄

(2 g) zugegeben und nach dreifachem Vortexen die Lösung zentrifugiert und für die Messung entnommen.

GC/MS Parameter:

PTV bei (40 °C; *splitless-mode*) wurde die Probe in die GC/MS injiziert.

[80 °C (0.5 min) – 40 °C/min – 180 °C (25 min) – 40 °C/min – 280 °C (2 min)]

Der Gasfluss betrug konstant 0.7 mL/min. Nach der chromatographischen Trennung erfolgte der Transport über die 280 °C warme *Transferline* in die 300 °C heiße Quelle. Die Detektion erfolgte im m/z-Bereich von 200–600 im Positiv-Modus bei 8–28 min.^[134]

Auswertung der Daten:

Wenn nicht anders angegeben wurden sämtliche Proben dreifach bestimmt und die Signalintensitäten und Integralwerte aus den entsprechenden Mittelwerten bestimmt.

Bei einigen Spektren wurde eine unbekannte Komponente beobachtet (313 m/z). Die Messung des verwendeten Silylierungsreagenzes zeigten jedoch, dass dies eine Verunreinigung des Reagenzes ist und kein Nebenverbindung der Versuchsreihen darstellt.

Kalibrierung:

Für die Kalibrierung wurden unterschiedlich konzentrierte Lösungen des Silanols **105** (*d.r.* = 57:43) angesetzt und das Responsesignal dazu gemessen. Hieraus ergibt sich der Korrekturfaktor zur Bestimmung der tatsächlichen Konzentrationen und Diastereomerenanteile des Silanols **105**.

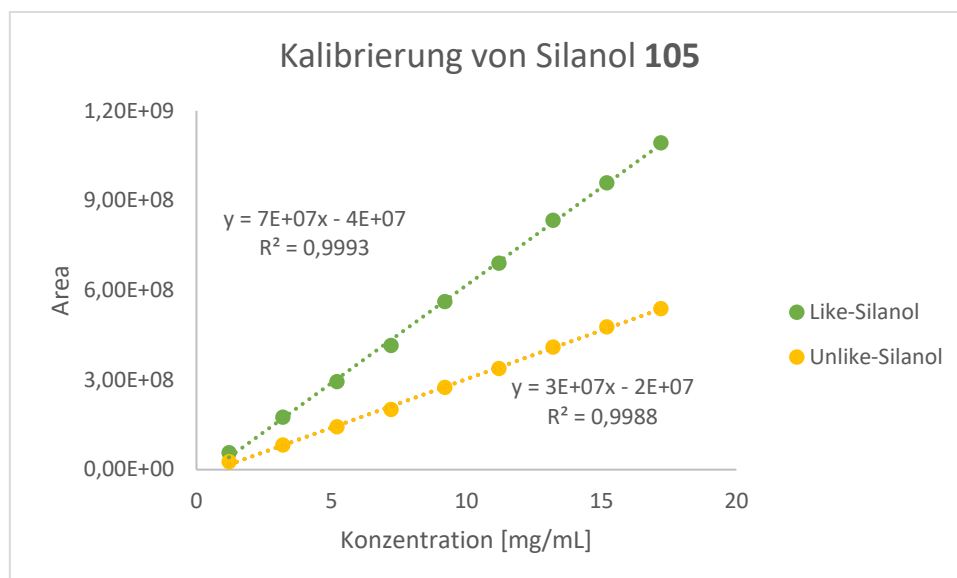


Abbildung 7.4: Kalibriergeraden der beiden Diastereomere von Silanol (S_C)-**105**.^[134]

7.6 Experimentelle Daten zu den Oberflächenbeschichtungsversuchen

Die Experimente wurden von Frau A.K SCHMIDT-VERMA aus der Arbeitsgruppe MATHUR in der Universität zu Köln durchgeführt.

7.6.1 *Spin-coating*-Versuche mit Trimethoxysilan **70**

Für die *spin-coating*-Versuche wurde ein experimentelles Gerät der Universität zu Köln verwendet. Für die Versuche wurden zunächst quadratische 4 cm² große Silicium-Wafer und mit dem Reinigungsmittel Hellmanex™, Wasser, Aceton und Isopropanol vorbehandelt. Für die *spin-coating*-Versuche wurden die Wafer mit 100 µL Trimethoxysilan **70** benetzt. Das Substrat wurde auf 100 °C erhitzt und mit einer Geschwindigkeit von 1000 rpm/min für 8 s in Rotation versetzt um überschüssiges Silan zu entfernen und eine gleichmäßige Schichtbildung zu gewährleisten.

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. Mora, D. P. Tittensor, S. Adl, A. G. B. Simpson, B. Worm, *PLoS Biol.* **2011**, *9*, e1001127.
- [2] W. Nachtigall, K. Blüchel, *Das grosse Buch der Bionik*, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart, **2000**.
- [3] C. Gröger, K. Lutz, E. Brunner, *Cell Biochem. Biophys.* **2008**, *50*, 23–39.
- [4] E. Häckel, *Kunstformen der Natur*, Bibliographisches Institut Leipzig und Wien, **1904**.
- [5] M. Sumper, E. Brunner, *Chembiochem* **2008**, *9*, 1187–1194.
- [6] a) F. S Kipping, *Proceedings Chem. Soc.* **1904**, *20*, 15–16; b) N. R. Thomas, *Silicon* **2010**, *2*, 187–193; c) R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [7] Grand view research, "Silane Market Size 2017-2027", <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/silane-market/methodology>. 18.11.2020.
- [8] a) "Aminosilane", <https://www.silane.de/de>. 08.12.2020; b) E. A. Smith, W. Chen, *Langmuir* **2008**, *24*, 12405–12409; c) M. Zhu, M. Z. Lerum, W. Chen, *Langmuir* **2012**, *28*, 416–423.
- [9] D. B. Robinson, J. L. Rognlien, C. A. Bauer, B. A. Simmons, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2113.
- [10] a) A. Landenburg, *Ber.* **1871**, *4*, 901; b) A. Landenburg, *J. Chem. Soc.* **1872**, *25*, 133.
- [11] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 269–288.
- [12] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815–5824.
- [13] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231–1241.
- [14] a) J. A. Soderquist, J. Vaquer, M. J. Diaz, A. M. Rane, F. G. Bordwell, S. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2561–2564; b) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [15] V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847–5910.
- [16] R. West, R. H. Baney., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6145–6148.

- [17] a) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 288–289; b) R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 839–851.
- [18] a) E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3875–3891; b) E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. S. S. R. Murty, T. M. Gorrie, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2365–2377.
- [19] O. Nillius, H. Kriegsmann, *Spectrochim. Acta A* **1970**, *26*, 121–130.
- [20] L.J. Bogunović, M. D. Dragojević, S. V. Ribnikar, U. B. Mioč, *J. Mol. Struct.* **1988**, *175*, 271–275.
- [21] R. J. Gillespie, S. A. Johnson, *Inorg.* **1997**, *36*, 3031–3039.
- [22] S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg.* **2009**, *48*, 4384–4393.
- [23] M. Fugel, M. F. Hesse, R. Pal, J. Beckmann, D. Jayatilaka, M. J. Turner, A. Karton, P. Bultinck, G. S. Chandler, S. Grabowsky, *Chemistry* **2018**, *24*, 15275–15286.
- [24] a) S. S. Al-Juaid, A. K. A. Al-Nasr, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1482–1484; b) S. S. Al-Juaid, A. K.A. Al-Nasr, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, C9-C13.
- [25] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [26] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91.
- [27] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [28] A. J. Dingley, F. Cordier, S. Grzesiek, *Concepts Magn. Reson.* **2001**, *13*, 103–127.
- [29] A. Bagno, E. Menna, G. Scorrano, S. Zerbinati, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, S59-S66.
- [30] H. P. Latscha, H. A. Klein in *Chemie - Basiswissen, Bd. 2* (Hrsg.: H. P. Latscha, H. A. Klein), Springer-Verlag, Berlin, **1990**, 154–166.
- [31] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207.
- [32] S. C. A. H. Pierrefixe, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chemistry* **2008**, *14*, 819–828.
- [33] J. L. Brefort, R. J. P. Corriu, C. Guerin, Henner, *Organometallics* **1990**, *9*, 2080–2085.
- [34] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Tech.* **1992**, *6*, 127–149.

- [35] X. Cheng, D. Chen, Y. Liu, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2392–2404.
- [36] A. A. Issa, A. S. Luyt, *Polymers* **2019**, *11*.
- [37] W. Malisch, M. Hofmann, M. Nieger, W. W. Schöllner, A. Sundermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *12*, 3242–3252.
- [38] W. Adam, R. Mello, R. Curci, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 890–891.
- [39] M. Igarashi, K. Sato, F. Yagihashi, T. Matsumoto, T. Nozawa, S. Shimada, EP 3 613 749 A1, **2018**.
- [40] Ceresana, "Marktstudie Silikone: Industrienalyse, Trends | Ceresana", www.ceresana.com.de. 21.04.2021.
- [41] Z. Han, A. Fina, G. Camino in *Polymer Green Flame Retardants: A Comprehensive Guide to Additives and Their Applications* (Hrsg.: C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris), Elsevier, **2014**, 389–418.
- [42] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–2173.
- [43] Z. Zhang, G. Liang, T. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2608–2614.
- [44] M. Veith, A. Rammo, J. Huppert, J. David, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 117–124.
- [45] a) M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar, P. Hunziker, *Progress in Polymer Science* **2018**, *83*, 97–134; b) A. Victor, J. Ribeiro, F. F. Araújo, *JMEB* **2019**, *4*, 1–9; c) I. Blanco, *Polymers* **2018**, *10*; d) Q. Zaman, K. M. Zia, M. Zuber, Y. N. Mabkhot, F. Almalki, T. B. Hadda, *Int J Plast Technol* **2019**, *23*, 261–282.
- [46] K. Fuchise, T. Kobayashi, K. Sato, M. Igarashi, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 7625–7636.
- [47] "Silane, Siloxane & Silicate", <https://www.wacker.com/cms/de-de/products/product-groups/silanes-siloxanes-silicates/silanes-siloxanes-silicates.html>. 24.03.2021.
- [48] S. Gunawan, S. Ismadji, Y.-H. Ju, *Chin. J. Chem. Eng.* **2008**, *39*, 625–633.
- [49] Wiley Analytical Science, "Simultane Entfernung von Mikroplastik und Pharmazeutika aus Abwasser", <https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitfach.16831/full/>. 24.03.2021.
- [50] S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 835–846.
- [51] A. Mori, Y. Danda, T. Fujii, K. Hirabayashi, K. Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10774–10775.
- [52] K. Hirabayashi, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7893–7896.

- [53] N. T. Tran, T. Min, A. K. Franz, *Chemistry* **2011**, *17*, 9897–9900.
- [54] N. T. Tran, S. O. Wilson, A. K. Franz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 186–189.
- [55] a) Reinhold Tacke, Steffen Dörrich in *Topics in Medicinal Chemistry*, 29–59; b) G. K. Min, D. Hernández, T. Skrydstrup, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 457–470; c) E. R. Barth, D. Längle, F. Wesseler, C. Golz, A. Krupp, D. Schade, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 176–181.
- [56] M. w. Mutahi, T. Nittoli, L. Guo, S. M. Sieburth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7363–7375.
- [57] a) M. G. Organ, C. Buon, C. P. Decicco, A. P. Combs, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2683–2685; b) J. Kim, S. M. Sieburth, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3008–3014.
- [58] C.-A. Chen, S. M. Sieburth, A. Glekas, G. W. Hewitt, G. L. Trainor, S. Erickson-Viitanen, S. S. Garber, B. Cordova, S. Jeffry, R. M. Klabe, *Chem. Biol.* **2001**, *8*, 1161–1166.
- [59] D. Wrobela, R. Tacke, U. Wannagat, U. Rarder, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1694–1704.
- [60] R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477.
- [61] A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Microporous and Mesoporous Mat.* **2011**, *142*, 423–438.
- [62] "Zeolith A",
https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Zeolith_A&oldid=205406232.
29.03.2021.
- [63] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127.
- [64] B. Fell, G. Heilen, U. Hoffmann, J. Krüger, R. Puhe in *Beiträge zur chemischen Verwertung technischer Buten-Gemische* (Hrsg.: B. Fell), VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden, **1977**, 111–112.
- [65] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 697–708.
- [66] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205–2236.
- [67] M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 235–269.
- [68] a) S. N. Borisov, *Usp. Khim.* **1959**, *28*, 63; b) A. L. Suvorov, S.S. Spasskii, *Usp. Khim.* **1959**, *28*, 1267; c) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 206.
- [69] C. Krempner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *11*, 1689–1698.

- [70] C. Golz, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [71] M. Liu, N. T. Tran, A. K. Franz, J. K. Lee, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7186–7194.
- [72] C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *Chem. Commun.* **1980**, 1251–1252.
- [73] H.-J. Gosink, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, C. Freire-Erdbrügger, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 279–283.
- [74] H.-J. Gosink, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, E. Irmer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1994**, *13*, 3420–3426.
- [75] F. Schax, C. Limberg, C. Mügge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *29*, 4661–4668.
- [76] F. Langenohl, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [77] a) A. W. Apblett, A. R. Barron, *Organometallics* **1990**, *9*, 2137–2141; b) C. C. Landry, J. A. Davis, A. W. Apblett, A. R. Barron, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 597.
- [78] C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8218–8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8074–8077.
- [79] C. Däschlein, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2009**.
- [80] C. Golz, P. Steffen, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8411–8414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8295–8298.
- [81] a) F. J. Feher, R. L. Blanski, *Organometallics* **1993**, *12*, 958–963; b) K. B. Renkema, R. J. Matthews, T. L. Bush, S. K. Hendges, R. N. Redding, F. W. Vance, M. E. Silver, S. A. Snow, J. C. Huffman, *Inorg.* **1996**, *244*, 185–190.
- [82] F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3618–3619.
- [83] F. S Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 209–240.
- [84] a) F. S Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1908**, *93*, 457–473; b) F. Challenger, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, *97*, 755–773.
- [85] L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013.
- [86] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271–3276.
- [87] R. J. P. Corriu & J. J. E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4469–4472.
- [88] a) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4740–4741; b) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7255–7261.
- [89] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 331–334.

- [90] H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271-3276.
- [91] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3276–3279.
- [92] L. H. Sommer, G. A. Parker, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3280-3283.
- [93] L. H. Sommer, G. A. Parker, N.C Lloyd, C. L. Frye, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 857–861.
- [94] L. H. Sommer, W. D. Korte, P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 862.
- [95] L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 868–874.
- [96] K. Igawa and K. Tomooka in *Organosilicon chemistry* (Hrsg.: H. Tamejiro, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.
- [97] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
- [98] P. C. Lauterbur, F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6722–6726.
- [99] L. J. P. van der Boon, L. van Gelderen, T. R. de Groot, M. Lutz, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Inorg.* **2018**, *57*, 12697–12708.
- [100] S. Koller, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [101] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 691–721.
- [102] E. P. A. Couzijn, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3522–3524; *Angew. Chem. Int.* **2004**, *43*, 3440-3442.
- [103] E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127–18140.
- [104] F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6973–6977.
- [105] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [106] H. Engelhardt (Hrsg.) *Practice of high performance liquid chromatography. Applications, equipment and quantitative analysis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [107] A. Mori, F. Toriyama, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 549–550.
- [108] a) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4740–4741; b) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7255–7261.

- [109] K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132–16133.
- [110] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 738–742; *Angew. Chem. Int.* **2013**, *53*, 720–724.
- [111] E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6882–6885.
- [112] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 231–320.
- [113] R. J. P. Corriu, C. Guerin in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1982**, 265–312.
- [114] L. H. Sommer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 616.
- [115] E. R. Barth, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [116] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [117] a) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2097–2103; b) M. Cavicchioli, V. Montanari, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6329–6330; c) L. H. Sommer, L. A. Ulland, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3469–3471; d) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9062–9066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900–8904.
- [118] a) M. Lee, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12011–12012; b) K. Mori, M. Tano, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1536–1538.
- [119] a) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39; b) R. Tacke, D. Reichel, P. G. Jones, X. Hou, M. Waelbroeck, J. Gross, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 305–323.
- [120] K. Igawa, D. Yoshihiro, Y. Abe, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5908–5912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5814–5818.
- [121] a) P. Huber, S. Bratovanov, S. Bienz, C. Sylatk, M. Pietzsch, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, *7*, 69–78; b) S. Bratovanov, S. Bienz, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 1587–1603; c) M. Trzoss, J. Shao, S. Bienz, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5885–5894.
- [122] D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191.
- [123] H. Fang, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 11491–11495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11394–11398.

- [124] a) A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2293–2296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *14*, 2235–2238; b) T. Fallon, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12666–12670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12488–12491.
- [125] a) Y. Kawakami, K. Takeyama, K. Komuro, O. Ooi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 551–553; b) Y. Kakihana, K. Uenishi, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6321–6326; c) R. Shintani, R. Takano, K. Nozaki, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1205–1211.
- [126] Y. Kawakami, Y. Li, *J. Polym. Res.* **2000**, *7*, 63–72.
- [127] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206–2225.
- [128] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chemistry* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [129] R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxcé, J. Colin Young, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 1–26.
- [130] A. K. D. Clemens, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [131] B. P.S. Chauhan, A. Sarkar, M. Chauhan in *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, **2013**, 375–400.
- [132] L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 770–771.
- [133] a) P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 2842–2844; b) M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi in *Silicon Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Springer Vienna, Vienna, **1999**, 33–44; c) J. Beckmann, S. L. Jänicke, *Chem. Ber.* **2006**, *17*, 3351–3358; d) S. Spirk, F. Belaj, J. Baumgartner, R. Pietschnig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1048–1053.
- [134] J. Rösler, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [135] 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.* **2020**, *12*, 1675–1692.
- [136] C. H. Hamann, D. Hoogestraat, R. Koch, *Grundlagen der Kinetik*, 1. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [137] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [138] C. Reichardt, G. Schäfer, *Liebigs Ann.* **1995**, *8*, 1579–1582.

- [139] R. Eberhardt, S. Löbbecke, B. Neidhart, C. Reichardt, *Liebigs Ann.* **1997**, *6*, 1195–1199.
- [140] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339.
- [141] E. Groschuff, *Elektrochem.* **1911**, *17*, 348–354.
- [142] R. D. Mountain, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16460–16464.
- [143] L. T. Zibula, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [144] M. Fugel, M. V. Ponomarenko, M. F. Hesse, L. A. Malaspina, F. Kleemiss, K. Sugimoto, A. Genoni, G. Röschenthaler, S. Grabowsky, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16330–16339.
- [145] Zhang, Lagally, *Science* **1997**, *276*, 377–383.
- [146] a) F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1949**, *198*, 205–216;
b) F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1949**, *198*, 216–225;
c) F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1949**, *200*, 125–134.
- [147] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **1926**, *119U*, 277–301.
- [148] I. N. Stranski, L. Krastanow, *Monatsh. Chem.* **1937**, *71*, 351–364.
- [149] *Phil. Trans. R. Soc.* **1805**, *95*, 65–87.
- [150] Bruker, *APEX3*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [151] Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [152] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [153] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [154] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [155] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [156] a) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2002**; b) T. Kottke, D. Stalke, *J Appl Crystallogr* **1993**, *26*, 615–619.
- [157] R. Dennington, T. A. Keith, Millam J. M., *Gaussview*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [158] 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, Montgomery, J. A., 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, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[159] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Schweiz, **2000**.

9 Anhang

Der Anhang befindet sich auf dem beigefügten elektronischen Speichermedium.