

**MIKROWELLENSTRAHLUNG ALS SCHLÜSSEL ZU
VIELFÄLTIGEN SILICIUMVERBINDUNGEN**

—

**UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE UND
REAKTIVITÄT VON ORGANOSILANEN SOWIE
HYPERVALENTEN SILICATEN**

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. Andreas Voß

geb. am 05.07.1990 in Arnsberg

Dortmund 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 12. April 2022.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann

2. Gutachter: Prof. Dr. Guido Clever

Prüfer des Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann

2. Prüfer: Prof. Dr. Guido Clever

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

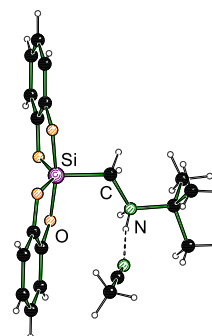
Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 03.06.2022

KURZZUSAMMENFASSUNG

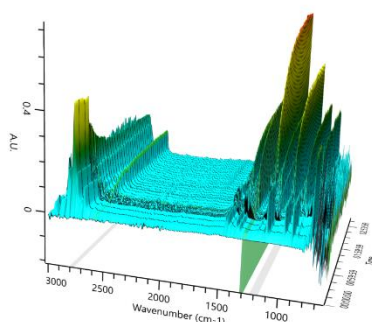
Die industrielle Synthese von Siliciumverbindungen beginnt ausgehend von einer carbothermalen Reduktion bei bis zu 2100 °C und führt erst über weitere, ebenfalls energieintensive Reaktionen zu Tetraalkoxy- oder Organosilanen, die in unserem alltäglichen Leben ein breites Anwendungsspektrum finden und daher in der Industrie sowie in der Forschung ein großes Interesse genießen. Mit dem allgemeinen Streben chemische Prozesse im Sinne der Prinzipien der *Green Chemistry* nachhaltig zu gestalten, lässt sich die Siliciumchemie auf Grund dieser Synthesestrategien jedoch nur schwer vereinbaren. Daher wird schon seit fast einem Jahrhundert nach neuen Synthesewegen für Siliciumverbindungen gesucht. Bereits 1931 konnten A. ROSENHEIM *et al.* feststellen, dass sich frisch gefällte Kieselsäure mit Brenzkatechinen und einer Brønsted-Base zu hexavalenten Silicaten umsetzen lässt. In den nachfolgenden Jahrzehnten wurden weitere Synthesewege entwickelt und alternative Silicium-Quellen untersucht, die jedoch alle nicht zu einer industriellen Anwendung führen konnten.^[1,2]

Aufbauend auf unseren Erfahrungen im Bereich der Mikrowellenreaktionen konnten Synthesen neuer funktionalisierter (Aminomethyl)organosilane entwickelt sowie ein Zugang zu Siliciumverbindungen ausgehend von natürlichen Silicium-Ressourcen geschaffen werden. Die neuen Silane wurden über eine bisher kaum durchführbare Reaktion mit unreaktiven, leicht siedenden, primären Aminen dargestellt und weisen somit ein sekundäres Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Henkel auf. Der Zugang zu diesen Verbindungen konnte erst durch das Heizen unter Mikrowelleneinstrahlung ermöglicht werden.

Es konnte eine Synthese für (Aminomethyl)triethoxysilane entwickelt und diese Silane zum Aufbau pentavalenter, zwitterionischer Silicate über eine Reaktion mit 1,2-Dihydroxybenzol-Derivaten eingesetzt werden. Die erhaltenen Verbindungen zeigen verzerrte Strukturen zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide. Der Grad der Abweichung von der idealen Geometrie ist hierbei abhängig von intra- sowie intermolekularen Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen sowie der verwendeten Dihydroxy-Verbindung.



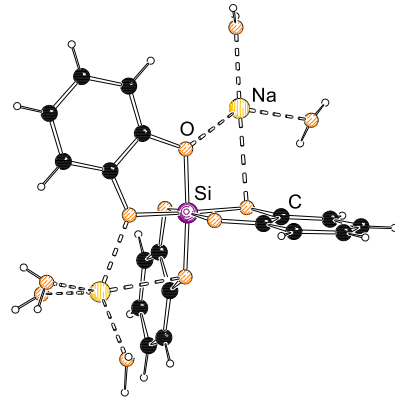
Weiterhin konnten verschiedene Amino(aminomethyl)organosilane dargestellt werden, die zwei sekundäre Stickstoffzentren aufweisen und demnach potenziell zweifach deprotoniert werden können. Über die theoretischen sowie experimentellen Studien konnte festgestellt werden, dass lediglich die Amino-Gruppe deprotoniert wird, welche direkt am Siliciumzentrum gebunden ist und somit über den α -Effekt des Siliciums stabilisiert werden kann. Eine zweifache Deprotonierung kann auf Grund einer kinetischen Hemmung nicht erfolgen.



Ebenfalls konnten diverse (Aminomethyl)vinyl- sowie (Aminomethyl)methylsilane hergestellt und hinsichtlich einer Carbolithierung der Vinylgruppe bzw. einer konkurrierenden CH- sowie NH-Deprotonierung im (Aminomethyl)methylsilan über einkristallröntgenstrukturanalytische sowie *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien untersucht werden. Es zeigten sich interessante Lösungsmittelabhängigkeiten, über die eine regioselektive Steuerung der Deprotonierung erfolgen kann. In polaren, donierenden Lösungsmitteln kann bei tiefer Temperatur

eine NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms durchgeführt werden, während in einem unpolaren, nicht-kordinierenden Lösungsmittel eine CH-Deprotonierung bzw. α -Deprotonierung der Methylgruppe bei Raumtemperatur beobachtet werden kann.

Im Rahmen der Studien zur Depolymerisation von Siliciumdioxid konnten einige der literaturbekannten Synthesen optimiert und scheinbar unreaktive Ausgangsmaterialien in den Fokus für eine Anwendung in der Siliciumchemie gebracht werden. Ausgehend von Silica Gel sowie herkömmlichem Seesand konnten wir diverse hexavalente Silicate sogar in wässrigem Medium isolieren und einkristallröntgenstruktur-analytisch untersuchen. Die zur Depolymerisation des Siliciumdioxids eingesetzten Brønsted-Basen Ammoniak sowie Natriumhydroxid zeigen in den Strukturen diverse Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und überschüssigen



Aminen, während mit Triethylamin eine sehr definierte Struktur ohne Wasser oder Amin-Molekülen erhalten werden konnte. Die Reaktionszeiten dieser Synthesen konnten unter Mikrowellen-einstrahlung drastisch verkürzt werden und betragen, abhängig von der eingesetzten Dihydroxy-Verbindung und der verwendeten Brønsted-Base, teilweise nur wenige Minuten. Auf Grund der Entwicklung dieser deutlich schnelleren Synthesen werden nun auch weitere Siliciumdioxid-Ressourcen als Ausgangsmaterialien interessant. Während in den literaturbekannten Studien oftmals sehr reaktive Verbindungen, wie beispielsweise frisch gefällte Kieselsäure, Tetraalkoxysilane oder Tetrachlorsilane, eingesetzt und trotzdem Reaktionszeiten von einigen Stunden benötigt wurden, konnte im Rahmen unserer Studien sogar herkömmlicher Seesand innerhalb von 24 Stunden zu 35% umgesetzt werden. Bisherige Studien mit vergleichbar unreaktiven Ausgangsmaterialien erforderten hingegen Reaktionszeiten von mehreren Wochen bis zu zwei Monaten und konnten nur einen Umsatz von etwa 10-30% erzielen. Somit wurde mit dem Einsatz von Synthesemikrowellen der Zugang zu einem neuen Forschungsfeld und die Verwendung neuer Ausgangsmaterialien im Sinne der *Green Chemistry* geschaffen.^[1-4]

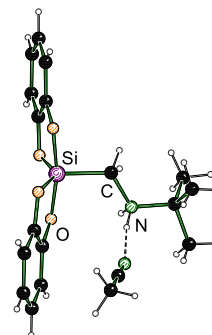
Ebenfalls konnte festgestellt werden, dass die Depolymerisation von Siliciumdioxid über zwei Mechanismen erfolgen kann, die abhängig von der Acidität der eingesetzten 1,2-Dihydroxy-Verbindung sind und einen Einfluss auf die einzusetzende Menge der Brønsted-Base haben. Im Falle einer höheren Acidität des Diols, wie beispielsweise bei Brenzkatechinen, kann ein Überschuss der Base eingesetzt werden. Sollte das Diol eine geringere Acidität aufweisen, wie beispielsweise nicht-aromatische Dirole, dürfen hingegen nur katalytische Mengen der Base zugegeben werden. Die Erkenntnisse können bei zukünftigen Syntheseplanungen helfen, die optimale Menge der Brønsted-Base festzulegen und somit weitere Erkenntnisse zur Lösung der *Grande Challenge* zu gewinnen.

ABSTRACT

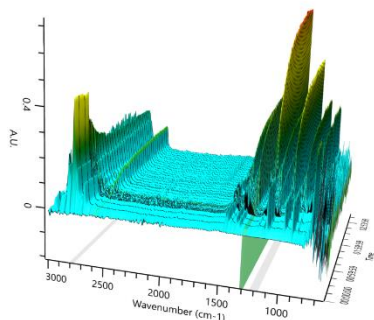
The synthesis of silicon compounds is based on the carbothermal reduction of silicon dioxide by temperatures up to 2100 °C. The subsequent steps in the synthesis of silicon tetrachloride and tetraalkoxysilanes are also associated with high energetic and polluting processes. Although they are used in a broad field of industrial chemistry and therefore are of great interest in research, no large-scale synthesis in accordance with the principles of the green chemistry exists to date. Hence, new synthetic routes to silicon compounds have been sought for almost a whole century. In 1931, A. ROSENHEIM *et al.* synthesized hexavalent silicates by the reaction of freshly precipitated silicic acid with 1,2-dihydroxybenzene and a Brønsted base for the first time. Since these efforts, further syntheses were developed and alternative silicon sources were investigated, but none of these could lead to an industrial application.^[1,2]

Based on our experience in the field of microwave reactions, we developed the synthesis of new functionalized (aminomethyl)silanes and a new access to silicon compounds based on natural silicon resources. The new silanes were prepared by reactions with unreactive and low-boiling primary amines, which are almost impossible to carry out under conventional heating. Hence, the synthesis under microwave irradiation enables the use of primary amines and opens an access to silanes with a secondary nitrogen center in the aminomethyl-sidearm.

We could develop a new synthesis for (aminomethyl)triethoxysilanes, which includes a secondary nitrogen center in the aminomethyl-sidearm and could be used for the preparation of pentavalent, zwitterionic silicates by a reaction with 1,2-dihydroxybenzene-derivates. The isolated silicates are based on a trigonal bipyramidal or square pyramidal geometry. The deviation from the ideal geometry depends on inter- and intramolecular interactions with solvent molecules or neighboring asymmetric units and the used 1,2-dihydroxybenzene-derivate.

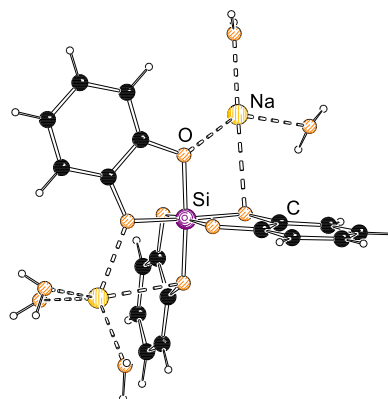


Furthermore, we were able to synthesize various amino(aminomethyl)organosilanes, which contain two secondary nitrogen centers and can potentially be deprotonated twice. Theoretical and experimental studies have shown that only the amino group directly bound to the silicon center is deprotonated and can be stabilized by the silicon α -effect. The deprotonation of both nitrogen centers can not occur due to kinetic inhibition.



Various (aminomethyl)vinyl- and (aminomethyl)methylsilanes were also prepared and investigated with respect to carbolithiation of the vinyl group and competing CH- and NH-deprotonation in the (aminomethyl)methylsilane via single-crystal x-ray structural analysis and *in-situ*-FTIR spectroscopic studies. We could observe interesting solvent dependencies, which enable a regioselective control of the deprotonation. In polar, donating solvents the NH-deprotonation of the aminomethyl-sidearm can be carried out at low temperature, while in nonpolar, noncoordinating solvents the CH-deprotonation or α -deprotonation of the methyl group can be observed at room temperature.

Investigations into a new access to silicon compounds through the deprotonation of silicon dioxide led to an optimization of reaction conditions of already known syntheses and in addition to a drastically reduction of the reaction time by the usage of microwave irradiation. Starting from silica gel as well as conventional sea sand, we were able to isolate various hexavalent silicates even in aqueous medium and investigate them by single crystal x-ray structure analysis. Using the Brønsted bases ammonia and sodium hydroxide for the depolymerization of the silica led to various interactions with the solvent and excess amines in the molecule structures, while



using triethylamine a very defined structure without water or amines could be obtained. We could drastically reduce the reaction times of these syntheses under microwave irradiation up to a few minutes, depending on the used dihydroxy compound and Brønsted base. Based on the development of these significantly faster syntheses, other silica resources are now getting interesting as starting materials for the synthesis of silicon compounds. Although, the syntheses under usage of freshly precipitated silica, tetraalkoxysilanes or silicon tetrachloride, which are more reactive and therefore used in various previous studies known from the literature, require reaction times up to several hours. In our studies, we were able to convert 35% of conventional sea sand within 24 hours. Previous studies with comparably unreactive starting materials required reaction times of several weeks up to two months and could only achieve a conversion of about 10-30%. Thus, the heating under microwave irradiation has provided access to a new field of research and the usage of new starting materials in the sense of green chemistry.^[1-4]

Moreover, it was also found that the depolymerization of silica can occur via two mechanisms, which depend on the acidity of the used 1,2-dihydroxy compound and have an influence on the amount of Brønsted base to be used. In the case of a higher acidity of the diol, as for example in the case of 1,2-dihydroxybenzen-derivates, an excess of the base may be used. If the diol has a lower acidity, such as non-aromatic diols, only catalytic amounts of the base may be added. This helps to determine the optimal amount of Brønsted base in future design of syntheses and thus provide further insights into solving the grande challenge.

*„Versuche nicht ein Mann des Erfolgs zu werden,
sondern versuche lieber ein Mann von Wert zu werden.“*

ALBERT EINSTEIN, 1954/1955

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von PROF. DR. CARSTEN STROHMANN in der Zeit von Oktober 2018 bis April 2022 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

In meinem Studium und meiner Dissertation durfte ich die Unterstützung und Begleitung vieler Personen genießen, denen ich an dieser Stelle meinen ganz herzlichen Dank aussprechen möchte. Ohne diese Unterstützung wäre meine Dissertation sicherlich unmöglich gewesen und hätte mir auf jeden Fall weniger Freude bereitet.

Zu Beginn möchte ich meinem Doktorvater PROF. DR. CARSTEN STROHMANN danken, der mir ermöglicht hat, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen und mich bereits seit meiner Bachelorarbeit bei meinem Studium unterstützt hat. Zunächst einmal möchte ich dir für die Freiheit und das entgegengebrachte Vertrauen bei der Ausübung meiner Arbeit bedanken. Es hat mich sehr gefreut, dass ich an einem so spannenden und innovativen Forschungsthema arbeiten durfte und wir das Themenfeld der Mikrowellensynthesen im Arbeitskreis etablieren sowie ausbauen konnten. Weiterhin möchte ich dir dafür danken, dass ich die Möglichkeit erhalten habe meine Forschungsergebnisse auf internationalen Tagungen vorstellen sowie neue Städte und Länder kennen lernen zu dürfen. Es hat mich immer sehr gefreut, dass du auch ein besonderes Augenmerk auf ein gutes Arbeitsklima gelegt hast und immer ein offenes Ohr für uns hattest. Selbstverständlich möchte ich dir auch für die Durchführung diverser Einkristallröntgenstrukturanalysen und die ganze Mühe, die auch du in meine Promotion gelegt hast, danken.

Bei Herrn PROF. DR. GUIDO CLEVER möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die Möglichkeit zur Durchführung von Mikrowellensynthesen bedanken. Mit der Entwicklung der ersten Mikrowellenreaktionen im Rahmen meiner Masterarbeit haben wir den Grundstein für meine Dissertation und ein sehr spannendes Forschungsthema legen können, wofür ich mich auch bei Ihnen bedanken möchte.

Ein herzlicher Dank geht an REBECCA SCHEEL für die Korrektur meiner Arbeit und viel Geduld bei meinen Nachfragen zu kristallographischen Fragen. Ebenfalls möchte ich JOHANNES KLEINHEIDER und ANNA KRUPP für die Korrektur einiger Kapitel meiner Dissertation danken.

Für die Durchführung unzähliger Einkristallröntgenstrukturanalysen und die Aufarbeitung der Rohdaten möchte ich mich herzlich bei ANNA KRUPP, REBECCA SCHEEL, JAN-LUKAS KIRCHHOFF, DR. LUKAS BRIEGER, DR. LENA KNAUER und DR. FELIX OTTE bedanken. Ohne eure Unterstützung wäre meine Dissertation vermutlich nur ein halb so dickes Buch geworden.

Meinen Studenten, Azubis und Praktikanten CHRISTOPH SCHWAB, TIMO SCHÖNIG und PATRICK WEINBRENNER möchte ich ganz herzlich für den Beitrag an meiner Forschung und die Zusammenarbeit danken. Auch wenn es manchmal sicherlich recht anstrengend und auch mal spät wurde, hat es mir sehr viel Spaß bereitet mit euch zusammen zu arbeiten.

Ich durfte mich während meines gesamten Studiums und vor allem während meiner Dissertation auf die Unterstützung aller Abteilungen und der zentralen Einrichtungen der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der TU Dortmund verlassen. Daher möchte ich einen herzlichen Dank an alle Mitarbeiter unserer Fakultät aussprechen.

Insbesondere möchte ich mich bei den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, dem Zentrum für Massenspektrometrie sowie HERRN MARKUS HÜFFNER für die Messung zahlreicher Proben und vor allem die Unterstützung bei schwierigen Fragestellungen bedanken. Weiterhin geht ein besonderer Dank an unsere Werkstatt für den Glasapparatebau, die alle unsere Sonderwünsche erfüllt und viele spezielle Apparaturen für uns angefertigt sowie repariert haben. Ebenfalls möchte ich mich bei den Teams der elektronischen sowie mechanischen Werkstatt vor allem für die gute Zusammenarbeit in allen IT-Angelegenheiten und für die Reparatur diverser Geräte bedanken.

Den Mitarbeitern der Anorganischen Chemie, insbesondere in den Sekretariaten und der Chemikalienausgabe, möchte ich ganz herzlich dafür danken, dass ihr den Laden am Laufen haltet. Vielen Dank, dass ihr immer ein offenes Ohr für uns habt, uns bei dem ganzen Papierkram unterstützt und dafür sorgt, dass wir uns auf unsere Promotion konzentrieren können.

Ein besonders großes Dankeschön geht an den gesamten Arbeitskreis Strohmännchen. Es hat mir sehr viel Freude bereitet mit euch zusammen zu arbeiten, zu forschen und auch meine Freizeit mit euch zu verbringen. Die Fahrten nach Würzburg und auch die Feierabendbiere mit anschließendem Besuch des Bierkönigs werden nie in Vergessenheit geraten. Es war schön sich immer auf euch und eure Unterstützung verlassen zu können. Daher möchte ich mich bei euch für die schöne Zeit während meiner Promotion, aber auch meinem Studium, bedanken!

Besonders danken möchte ich auch meinen Büronachbarn*innen DR. YASIN KUZU, RANA SEYMEN und JONATHAN WATTENBERG. Vielen Dank für die kreativen Schaffenspausen, die spannenden Diskussionen und vor allem die immerwährende Unterstützung. Ihr hattet sicherlich einen großen Einfluss auf mich, aber koffeinfreier Kaffee und Tee haben weiterhin in meiner Schreibtischschublade nichts zu suchen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinen Labornachbarn DR. LUKAS BRIEGER, INES KAISER, LENA KNAUER, ANNA KRUPP, TIMO SCHÖNIG, JONATHAN WATTENBERG und JESSICA WEGGE. Ich glaube selten eine so „vielfältige“ Playlist gesehen zu haben und werde wohl niemals den Ton des Bluetooth-Empfängers vergessen, wenn jemand von euch mit seinem Handy zu weit weggerannt ist. Trotzdem hat es mich immer sehr gefreut mit euch zusammen im Labor zu arbeiten und werde dies auch sicherlich vermissen!

Ebenfalls möchte ich mich bei den Kollegen der Mittagsrunde bedanken. Allen voran ein herzliches Dankeschön an RANA SEYMEN, die zwar unseren Arbeitskreis in Mensa-Menschen und Nicht-Mensa-Menschen gespalten, aber immer für ein moralisches Thema des Tages gesorgt hat. Die Diskussionen waren einfach herrlich und haben denke ich mal viel zu einem guten Arbeitsklima beigetragen.

Ein herzlicher Dank geht auch an die Malle Crew mit MORITZ ACHTERNBOSCH, DR. LUKAS BRIEGER und DR. LUKAS ZIBULA. Die Ausflüge mit euch zum Oktoberfest und nach Malle waren einfach grandios. Diese Tradition müssen wir definitiv wieder ins Leben rufen.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei DR. ULRIKE OPPER bedanken, die mich nicht nur in den Arbeitskreis geholt und im Rahmen meiner Bachelorarbeit betreut hat, sondern vielmehr auch für ein wunderschönes Arbeitsklima und einen guten Zusammenhalt gesorgt hat.

Allen aktuellen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern, die ich bisher noch nicht namentlich erwähnt habe, möchte ich selbstverständlich auch danken. Leider würde es den Rahmen sprengen alle einzeln aufzuführen. Dennoch möchte ich auch euch ein großes Dankeschön ausrichten!

Meinen Kommilitonen aus dem gesamten Studium möchte ich an dieser Stelle auch meinen ganz herzlichen Dank ausrichten. Dieser Dank gilt besonders NÉSTOR GONZÁLEZ TOCINO, DR. FELIX LANGENOHL, MAGILINY MANISEGARAN und KRISTINA MRUG. Ihr habt mich in einem großen Abschnitt meines Lebens begleitet und diesen zu einer ganz besonderen Zeit gemacht. Unsere Lernrunden haben sicherlich stark dazu beigetragen, dass ich jetzt an diesem Punkt meines studentischen Werdegangs – dem Ende meiner Promotion – angekommen bin. Ich würde mir wünschen, dass sich unsere Wege nicht allzu sehr trennen und wir den Kontakt auch über teilweise große Entfernungen aufrechterhalten können.

Auch außerhalb der Uni gibt es einige Personen, die mich in meinem Studium und in meinem Leben unterstützt haben. Ein großer Dank geht an meine Freunde aus Arnsberg – ALEXANDER RATH, HENDRIK DREES und HENNING STOCKMANN. Vielen Dank für die zahlreichen Stunden, in denen ich die teilweise frustrierende Forschung auch mal vergessen konnte – egal ob online während dem Lockdown, mit dem Bollerwagen in Dortmund on Tour, bei „Konzerten“ oder einfach beim Bierspieleabend.

Ebenfalls möchte ich mich herzlich bei FLORIAN BACH bedanken. Auch wenn wir uns nicht so häufig sehen und ich mich manchmal relativ selten melde, fühlt es sich bei jedem Treffen so an, als ob wir uns erst Gestern gesehen hätten. Vielen Dank für dein offenes Ohr, deine Geduld und die gemeinsamen Ausflüge, Urlaube und Wochenende.

Ein ganz besonderer Dank geht an NIKO RATHS für einfach alles. Herzlichen Dank für deine Unterstützung und deine Freundschaft in allen Lebenslagen, für's Rücken frei halten in stressigen Zeiten und natürlich auch für's leckere Kochen. Es tut gut, einen so guten Freund wie dich zu haben. An dieser Stelle möchte ich auch SUSANNE und MIRKO RATHS einen

herzlichen Dank aussprechen. Ihr seid in den letzten Jahren für mich wie eine zweite Familie geworden.

Für die immerwährende Unterstützung, dein Verständnis und deine Geduld auch in stressigen Phasen der Promotion geht ein ganz besonderer Dank an JESSICA WEGGE. In der Uni als auch privat darf ich mich immer auf dich verlassen und bin froh, dass du an meiner Seite bist.

Meiner Familie, besonders meinen Eltern MARITA und NORBERT VOß sowie meiner Großmutter RITA MENNE, möchte ich ganz herzlich für die gesamte Unterstützung, die sie mir in jeder Lebenslage haben zukommen lassen, danken.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

4CzIPN	1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene
Abb.	Abbildung
B3LYP	Becke, <i>three-parameter</i> , Lee-Yang-Parr
B3LYP+D3	Becke, <i>three-parameter</i> , Lee-Yang-Parr mit Dispersionskorrektur nach Grimme
bs	breites Singulett
Bu ₂ O	Di(<i>n</i> -butyl)ether
Bz	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
E ⁺	Elektrophil
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
DME	Dimethylether
<i>et al.</i>	und andere
eq.	Äquivalente
g	Gramm
ggf.	gegebenenfalls
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HSAB	<i>Hard and soft acids and bases</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
C _{ipso}	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Lsg	Lösung
M	mol/L
m	Multiplett
M062X	Meta GGA Hybrid HF-DFT Funktional
C _{meta}	Kohlenstoff in <i>meta</i> -Position
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol

m/z	Masse pro Ladung
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
Nu	Nukleophil
<i>C</i> _{ortho}	Kohlenstoff in <i>ortho</i> -Position
<i>C</i> _{para}	Kohlenstoff in <i>para</i> -Position
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	<i>parts per million</i>
PSE	Periodensystem der Elemente
q	Quartett
R	organischer Rest
RHA	<i>rise husk ash</i>
<i>R,R</i> -TMCDA	(<i>R,R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,2-diaminocyclohexan
Rt	Raumtemperatur
s	Singulett
Sek.	Sekunden
SMP	(<i>S</i>)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
<i>S</i> _N 2	bimolekulare nucleophile Substitution
t	Triplett
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TETA	Triethylentetramin
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TMSCI	Trimethylsilylchlorid
TS	Übergangszustand
Ts	Tosyl-Gruppe
u. a.	unter anderem
v. a.	vor allem
WSBB	Wasserstoffbrückenbindung
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

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 Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Die Bezeichnung von

energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Rechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. Übergangszustände wurden mit TS bezeichnet. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*) wurden den Verbindungen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Mikrowellentechnik in der organischen Synthese.....	3
2.2	Anwendungen, Synthesen und Reaktivitäten verschiedener (Aminomethyl)silane 11	
2.3	<i>The Grand Challenge</i> – von SiO ₂ zu Tetraalkoxysilanen sowie pentavalenten und hexavalenten Silicaten	25
2.4	Synthese, Reaktivität und Anwendung hypervalenter Silicate	38
3	Zielsetzung.....	44
3.1	Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen.....	44
3.2	Synthese und Deprotonierung neuer Amino(aminomethyl)-organosilane.....	45
3.3	Studien zur Mikrowellensynthese, Carbolithierung und Deprotonierung von (Aminomethyl)organosilanen.....	47
3.4	Synthese hypervalenter Silicate und Depolymerisation von Siliciumdioxid.....	48
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen in Labormikrowellen	50
4.2	Entwicklung und Deprotonierung neuer Amino-(aminomethyl)organosilane.....	58
4.3	Studien zur Mikrowellensynthese, Carbolithierung und Deprotonierung von (Aminomethyl)organosilanen.....	79
4.4	Hypervalente Silicate	142
5	Zusammenfassung.....	198
5.1	Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen.....	198
5.2	Synthese und Deprotonierung von Amino(aminomethyl)-silanen	201

5.3	Studien zur Mikrowellensynthese, Carbolithierung und Deprotonierung von (Aminomethyl)organosilanen	204
5.4	Synthese hypervalente Silicate und Depolymerisation von Siliciumdioxid	213
6	Experimentalteil	220
6.1	Arbeits- und Messtechnik	220
6.2	Synthesen	225
7	Literaturverzeichnis.....	295
8	Anhang	302

1 Einleitung

Die Synthese Silicium-haltiger Molekülstrukturen und Verbindungen erfolgt in der Natur oftmals über enzymatische Prozesse. Beispielsweise nehmen Diatomeen, auch Kieselalgen genannt, im Meerwasser gelöste Monokieselsäure-Moleküle auf und nutzen diese zur gezielten Polykondensation. Diatomeen sind einzellige Meeres-Organismen, die maßgeblich aus Siliciumdioxid bestehen und sehr definierte, charakteristische Strukturen aufweisen (s. Abb. 1.1). Die Bildung dieser Strukturen wird durch Polyamine katalysiert und ist auch trotz der sehr geringen Menge gelöster Kieselsäure im Meerwasser möglich.^[5]

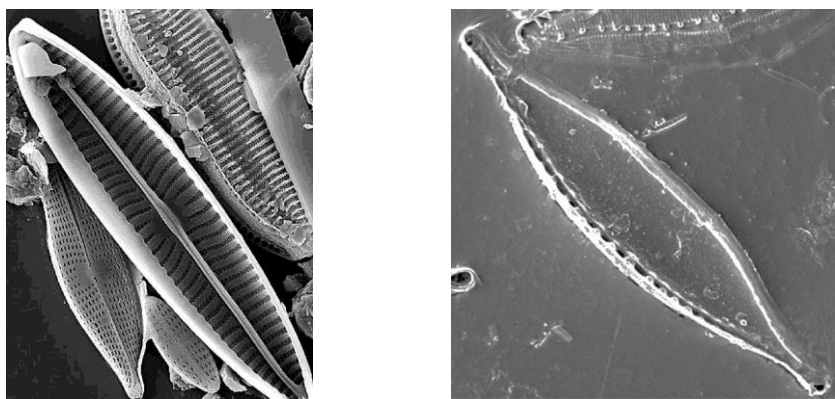


Abb. 1.1: Aufnahmen zweier Diatomeen mittels Elektronenmikroskopie.^[5,6]

Diese natürlichen Prozesse können auch im Rahmen der Biokatalyse zur Synthese von Molekülen genutzt werden. Ein großer Vorteil hierbei ist die Reaktionsführung unter milden Konditionen und in wässrigem Medium, sodass die Herstellung energieeffizient und ohne Verwendung brennbarer, umweltschädlicher oder toxischer Lösungsmittel durchgeführt werden kann.^[5]

Jedoch konnte sich bisher keine biokatalytische Synthese von Siliciumverbindungen im industriellen Maßstab durchsetzen. Die großtechnische Herstellung beginnt oftmals mit der carbothermalen Reduktion von Siliciumdioxid in einem Lichtbogenofen. Auch nachfolgende Prozesse verlaufen bei hohen Temperaturen und meist unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie beispielsweise Kohlenstoffmono- oder Kohlenstoffdioxid sowie Chlorwasserstoff. Weiterhin werden halogenhaltige Reagenzien verwendet, welche aus toxikologischer sowie umwelttechnischer Sicht sehr bedenklich sind. Dies umfasst die gesamte Chemie der Organosilane sowie der Alkoxysilane und Silicone, welche industriell hoch relevant sind und ein breites Anwendungsspektrum aufweisen. Hinsichtlich der Entwicklung von nachhaltigen Herstellungsprozessen bedarf es daher dringend neuer Synthesestrategien zur Darstellung Silicium-basierter Verbindungen.^[5,7]

Als Orientierung zur nachhaltigen Syntheseplanung dienen die Prinzipien der *Green Chemistry*, welche bereits in den 1990er Jahren von P. ANASTAS sowie N. EGHBALI definiert wurden. Sie beschreiben die Ziele einer risikoarmen und umweltschonenden Anpassung chemischer Prozesse (s. Abb. 1.2).^[5,7]



Abb. 1.2: Die zwölf Prinzipien der *Green Chemistry* stellen einen Leitfaden zur Entwicklung risikoarmer, nachhaltiger und umweltschonender Synthesen dar.^[5,7]

Insbesondere hinsichtlich der energetischen Effizienz sowie der Vermeidung von Abfall und dem Einsatz unbedenklicher Chemikalien weist die Siliciumchemie große Defizite auf. Ein Lösungsansatz zur Optimierung von Synthesen hinsichtlich der *Green Chemistry* Prinzipien besteht in der Mikrowellen-gestützten Reaktionsführung, welche auch im Fokus dieser Arbeit steht. Das dielektrische Heizen bringt sogenannte Mikrowelleneffekt mit sich, die es ermöglichen Synthesen deutlich effizienter durchzuführen.^[8,9]

Weiterhin ist die Wahl des Rohstoffes maßgeblich für die Gestaltung umweltschonender und effizienter Synthesen, da oft genutzte Grundchemikalien über die energetisch aufwändige, carbothermale Reduktion hergestellt werden. Wünschenswert ist demnach die direkte Nutzung von Siliciumdioxid-Ressourcen. Ein hohes Potential bietet hierbei die bei der Verbrennung von Reishülsen entstehende Asche (*rice husk ash*, RHA), die als Abfallprodukt in großen Mengen vor allem in den USA sowie in Asien anfällt. Insbesondere der hohe Siliciumdioxid-Anteil von bis zu 90 Gew.% sowie die große Oberfläche sind ein großer Vorteil von RHA. In Kombination mit effizienten Synthesestrategien eröffnen sich somit interessante Möglichkeiten zur Gestaltung von nachhaltigen Prozessen in der Siliciumchemie.^[1,10,11]

2 Kenntnisstand

2.1 Mikrowellentechnik in der organischen Synthese

Die Verwendung von Labormikrowellen in der organischen Chemie ermöglicht es, Reaktionszeiten deutlich zu verkürzen und Synthesen selektiver durchzuführen. Insbesondere im Bereich der pharmazeutischen Industrie können somit schnelle Screenings von pharmakologisch aktiven Substanzen durchgeführt werden.^[8,12]

Nach der Entwicklung des Mikrowellen-Ofens durch Percy Spencer^[13] wurden Mikrowellen ab den 1950er Jahren zunächst vorrangig zum Erwärmen von Lebensmitteln genutzt. Aber auch in anderen Bereichen, wie der Biochemie, Pathologie, Medizin oder analytischen Chemie werden Mikrowellen-Geräte bereits seit Mitte des 20. Jahrhunderts verwendet. In der Analytik wird diese Technologie beispielsweise zum Aufschluss schwer löslicher Verbindung oder zur Veraschung eingesetzt. Erste organische Synthesen wurden jedoch erst in den 1980er Jahren u.a. von GEDYE *et al.*^[14] und GIGUERE *et al.*^[15] publiziert. Die Reaktionen wurden hierbei in verschlossenen Teflon- oder Glasgefäßen unter Verwendung herkömmlicher Haushaltsmikrowellen durchgeführt. Dies führte auf Grund des raschen Aufheizens der organischen Lösungsmittel und der mangelnden Reaktionskontrolle, v. a. im Hinblick auf die Temperatur und den Druck, sehr häufig zu gefährlichen Explosionen. In den 1990er Jahren wurde versucht diese Gefahr zu umgehen, indem Verbindungen über lösungsmittelfreie Prozesse hergestellt wurden. Die Vielfalt an organischen Synthesen ist bei dieser Reaktionsführung jedoch relativ beschränkt. Eine weitere Variante zur sicheren Durchführung lösungsmittelbasierter Synthesen war die *open-vessel* Reaktionsführung, also das Erhitzen zum Rückfluss im offenen Versuchsaufbau, die auch heute noch Anwendung im Bereich der Mikrowellensynthesen findet. Erst seit den 2000er Jahren werden spezielle Labormikrowellen verwendet, die eine Kontrolle der Temperatur sowie des Drucks ermöglichen und somit eine sichere Reaktionsführung gewährleisten.^[8,12,16]

Die Messung der Temperatur erfolgt in diesen Synthesemikrowellen entweder über einen externen Infrarot-Sensor oder eine Glasfaser-Sonde innerhalb der Lösung. Die Sonden ermöglichen eine genauere Messung, sind jedoch teurer und deutlich empfindlicher. Zudem weist das Glasfasermaterial bei Temperaturen oberhalb von 250 °C einen hohen Verschleiß auf. Infrarot-Sensoren hingegen sind sehr unempfindlich, da die Temperatur von außen ermittelt wird. Dies führt jedoch zu Messungenauigkeiten, da am äußeren Bereich der Lösung die niedrigsten Temperaturen vorherrschen. Insbesondere bei Reaktionen mit kontinuierlicher Druckluftkühlung, sehr viskosen Reaktionsmedien oder heterogenen Gemischen führt dies zu einer ungenauen Ermittlung der Temperatur.^[8]

Der Druck innerhalb des geschlossenen Reaktionsgefäßes wird bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräten der Firma CEM über einen weichen Deckel mit Hilfe eines externen Sensors gemessen. Durchgeführt werden können Reaktionen mit bis zu 20 bar.^[8]

Die Energieübertragung in Mikrowellen erfolgt über elektromagnetische Wellen, welche von den Reaktanden oder dem Lösungsmittel absorbiert werden können. Die gängigen Synthesemikrowellen arbeiten im *monowave* Modus, bei dem eine stehende Welle und damit ein sehr homogenes elektromagnetisches Feld erzeugt wird (s. Abb. 2.1 – links). Vorteil an dieser Methode ist neben der hohen Energiedichte im Reaktionsgefäß eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Bei einer Vergrößerung des Maßstabes oder heterogenen Reaktionsgemischen kann diese Art der Energieeinstrahlung hingegen dazu führen, dass das Reaktionsmedium nicht gleichmäßig bzw. nicht ausreichend erwärmt werden kann.^[8,17]

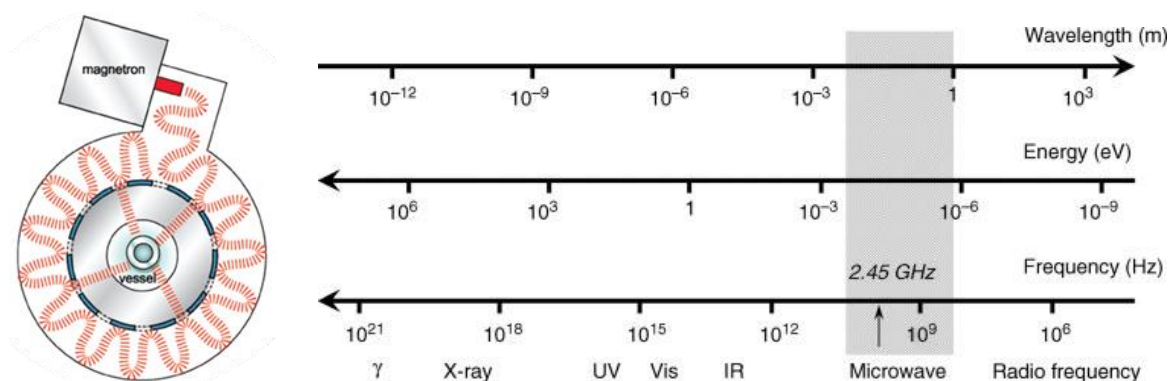


Abb. 2.1: Verteilung der elektromagnetischen Wellen in DISCOVER Synthesemikrowellen der Firma CEM (links); elektromagnetisches Spektrum (rechts).^[8,18]

Unabhängig von der Bauweise arbeiten alle Mikrowellen-Öfen mit einer Frequenz von 2,45 GHz, welche einer Wellenlänge von 12,24 cm entspricht und auch bei Synthesemikrowellen nicht variiert werden kann (s. Abb. 2.1 – rechts). Insbesondere für die initiale Anwendung zum Erwärmen von Lebensmittel hat sich diese Wellenlänge als äußerst gut geeignet erwiesen, da eine perfekte Eindringtiefe der elektromagnetischen Wellen in die zu erwärmenden Nahrungsmittel festgestellt wurde. Für chemische Reaktionen wird diese Frequenz ebenfalls genutzt, da auch eine Konkurrenz zu RADAR- und Telekommunikationssignalen ausgeschlossen werden kann (s. Abb. 2.2). Zudem bewirkt die Mikrowellenstrahlung lediglich ein Aufheizen des Reaktionsmediums. Im Gegensatz zu UV- oder photochemischen Reaktionen ist die übertragene Energie zu gering, um Bindungen initial spalten zu können.^[8,19]

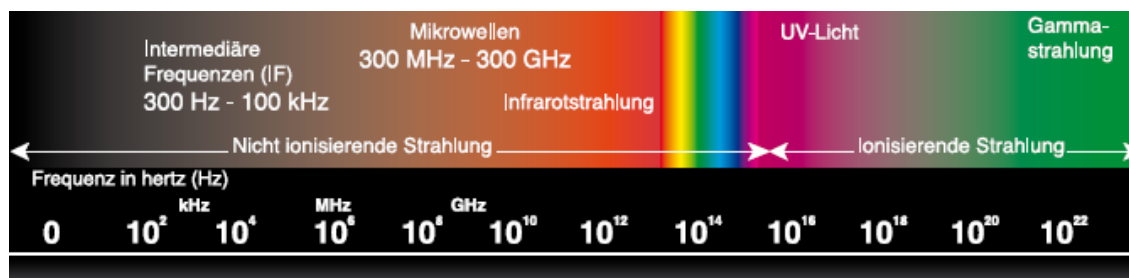


Abb. 2.2: Anwendungen verschiedener Bereiche des elektromagnetischen Spektrums.^[20]

Die Absorption von elektromagnetischer Energie und Umwandlung in Wärme wird als dielektrisches Heizen bezeichnet und beruht hauptsächlich auf zwei unterschiedlichen Mechanismen – der dipolaren Polarisation und der ionischen Konduktion.^[8,19]

Die dipolare Polarisation (s. Abb. 2.3 – oben) beschreibt die Ausrichtung von Molekülen im elektromagnetischen Feld. Hierfür müssen das Lösungsmittel, die Reaktanden oder ein Katalysator einen Dipol aufweisen. Die Phasenverschiebung zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Dipol führt zu molekularer Reibung und Kollisionen, also kinetischer Energie, die wiederum in thermische Energie umgewandelt wird.^[8,12,19]

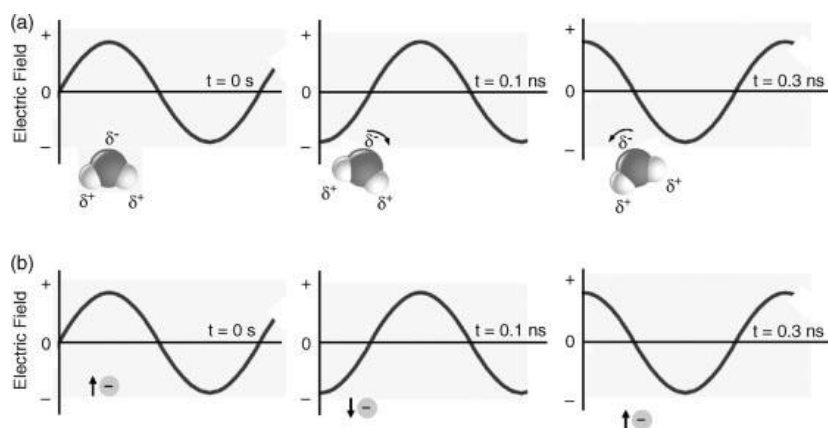


Abb. 2.3: Zwei Mechanismen dielektrischen Heizens – dipolare Polarisation (a – oben) und ionische Konduktion (b – unten).^[8]

Der zweite Mechanismus ist die ionische Konduktion (s. Abb. 2.3 – unten). Hierbei oszillieren Ionen in der Lösung und erzeugen ebenfalls durch Kollisionen thermische Energie. Selbstverständlich müssen hierfür Ionen in der Lösung vorliegen. Im Vergleich der beiden Aufheizmechanismen weist die ionische Konduktion einen deutlich größeren Beitrag zum Erwärmen einer Lösung auf, als die dipolare Polarisation.^[8,12,19]

Die Wahl des Lösungsmittels spielt auf Grund dieser dielektrischen Heizmechanismen eine entscheidende Rolle bei der Durchführung von Mikrowellensynthesen. Die Fähigkeit eines Lösungsmittels oder eines Reagenzes die elektromagnetische Energie in thermische Energie umzuwandeln, wird durch den Verlusttangens $\tan \delta$ beschrieben.^[8,19]

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1)$$

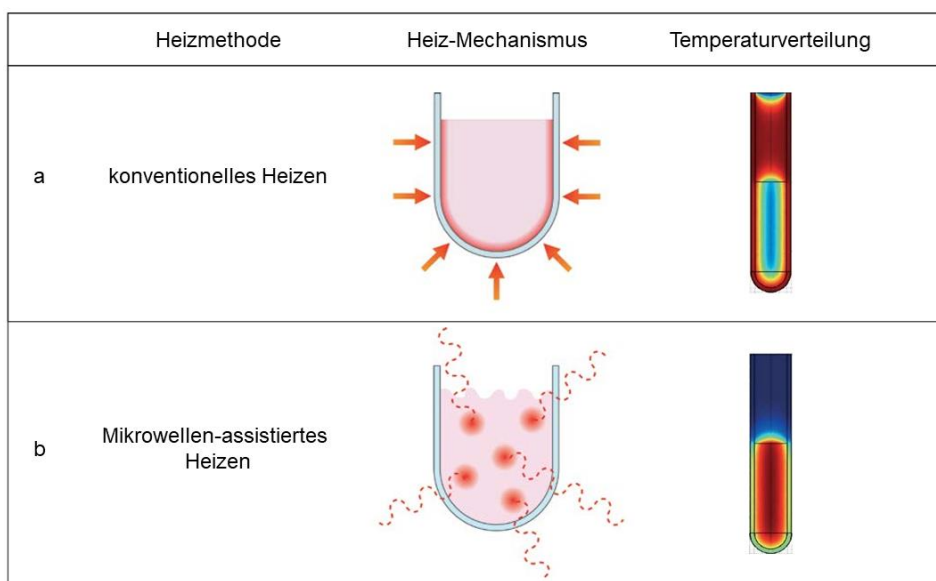
Hierbei steht ε' für die dielektrische Konstante, welche die Polarisierbarkeit eines Moleküls unter Einfluss eines elektromagnetischen Feldes angibt, und ε'' für den dielektrischen Verlust, welcher die Effizienz der Umwandlung elektromagnetischer Energie in Wärme beschreibt. Je höher der Verlusttangens eines Lösungsmittels ist, desto besser kann dieses die elektromagnetische Strahlung absorbieren und in Wärme umwandeln bzw. desto schneller kann die Temperatur einer Reaktionslösung unter Mikrowellenstrahlung ansteigen. In Tab. 2.1 sind beispielsweise die Verlusttangens-Werte von verschiedenen Lösungsmitteln angegeben.^[8,19]

Tab. 2.1: Sechs verschiedene Lösungsmittel mit Angabe des Verlusttangens $\tan \delta$.^[8]

Lösungsmittel	$\tan \delta$	Lösungsmittel	$\tan \delta$
Ethanol	0.941	Acetonitril	0.062
Methanol	0.659	THF	0.047
Wasser	0.123	Toluol	0.040

Moleküle mit einem besonders niedrigen oder keinem Dipolmoment haben i. d. R. einen geringen $\tan \delta$ und sind nahezu durchsichtig für Mikrowellenstrahlung. Jedoch können in Kombination mit mikrowellenaktiven Reagenzien, Additiven oder Katalysatoren auch Lösungsmittel mit einem geringen Verlusttangens eingesetzt werden, da die Reaktionslösung über diese Substanzen mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirken kann. So weist beispielsweise Ethanol mit 0.941 einen sehr hohen Verlusttangens auf und lässt sich sehr gut und schnell aufheizen, während Toluol auf Grund des niedrigen $\tan \delta$ in Höhe von 0.040 nur schlecht unter Einfluss von Mikrowellenstrahlung erwärmt werden kann.

Einen weiteren Einfluss auf die Effizienz des Heizens mittels Mikrowellen hat die Transparenz der Reaktionsgefäße gegenüber elektromagnetischen Wellen. Die häufig verwendeten Quarz-, Pyrex- oder Teflongefäße sind kaum mikrowellenaktiv, sodass die Strahlung nahezu vollständig in die Reaktionslösung durchdringen kann. Hieraus resultiert ein direktes Aufheizen der Lösung von innen heraus, welches ein deutlich homogeneres Temperaturprofil der Lösung im Vergleich zum konventionellen Heizen mit sich bringt (s. Abb. 2.4).^[8,9,12]

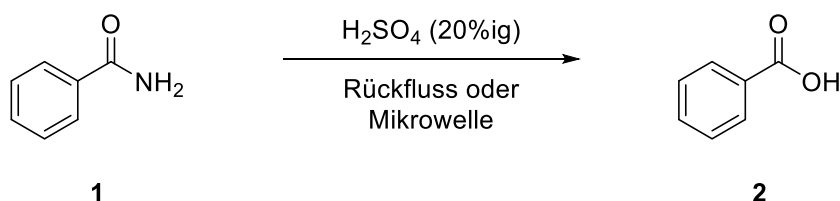
**Abb. 2.4:** Temperaturprofile von Reaktionsgefäßen unter konventionellem Heizen (a - oben) und mikrowellen-basiertem Heizen (b - unten); Rote Bereiche geben besonders hohe, blaue Bereiche niedrige Temperaturen an.^[16,21]

Beim Heizen mit einem Heizpilz oder Ölbad, also den konventionellen Heizmethoden, basiert die Energieübertragung auf Konduktion sowie Konvektion und ist daher vergleichsweise ineffizient. Die Wärmeenergie wird zunächst von außen auf das Gefäß übertragen, welches wiederum die Wärme an das Reaktionsmedium weitergeben muss. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes ist infolgedessen höher als die der Lösung. Innerhalb des Reaktionsmediums liegt zudem eine sehr heterogene Temperaturverteilung vor (s. Abb. 2.4 - oben). Die niedrigsten Temperaturen finden sich in der Mitte der Reaktionslösung, während am Rand hohe Temperaturen vorherrschen. Weiterhin können am Gefäßrand lokale Überhitzungen auftreten, die Nebenreaktionen oder die Zersetzung von Katalysatoren zur Folge haben können.^[8,12]

Auf Grund dieser unterschiedlichen Aufheizmechanismen sowie Temperaturgradienten können deutlich kürzere Reaktionszeiten und höhere Ausbeuten erzielt werden. Weiterhin können Phänomene beobachtet werden, die anhand von Mikrowelleneffekte im nächsten Abschnitt thematisiert und erläutert werden sollen.^[8,9,12]

2.1.1 Mikrowelleneffekte

Die Nutzung von Labormikrowellen bringt diverse Vorteile mit sich und ermöglicht es, Synthesen schneller, effizienter und oftmals auch selektiver durchzuführen. Eine der ersten organischen Synthesen in einer Haushaltsmikrowelle zeigte bereits, dass die Reaktionszeit von 60 Min. auf 10 Min. verkürzt und die Ausbeute von 90% auf 99% erhöht werden konnte (s. Schema 2.1).^[12,14]



Schema 2.1: Die Hydrolyse von Benzamid ist eine der ersten organischen Synthesen, die in einer Mikrowelle durchgeführt wurde.^[14]

Erklärt werden kann dies anhand der drei folgenden Mikrowelleneffekte:

- thermische / kinetische Mikrowelleneffekte
- spezifische Mikrowelleneffekte
- nicht-thermische Mikrowelleneffekte

Die ersten beiden Effekte basieren vor allem auf den hohen Temperaturen sowie der homogenen Wärmeverteilung in Mikrowellenreaktoren und sind relativ unumstritten. Über die Existenz von nicht-thermischen Mikrowelleneffekten wird jedoch kontrovers diskutiert. In den nachfolgenden Abschnitten sollen diese Effekte genauer erläutert werden.^[8]

Die **thermischen / kinetischen Mikrowelleneffekte** sind vorrangig für die deutlich schnellere Reaktionsführung sowie die höheren Ausbeuten verantwortlich. Synthesen in Mikrowellen finden überwiegend in geschlossenen Gefäßen statt, wodurch ein Druck aufgebaut und die Lösung deutlich über den Siedepunkt erhitzt werden kann. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung lässt sich erkennen, dass eine Erhöhung der Temperatur T bei konstantem präexponentiellem Faktor A und konstanter Aktivierungsenergie E_A die Geschwindigkeitskonstante k exponentiell erhöht.^[8]

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (2)$$

Neben der deutlich höheren Temperatur im Vergleich zur konventionellen Reaktionsführung, spielen auch die kurzen Aufheiz- und Abkühlphasen eine wichtige Rolle. Es kann ein schnelles Einsetzen der Reaktion erzielt werden. Hierdurch kann die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermieden werden, da die Verweildauer bei Temperaturen unterhalb der benötigten Reaktionstemperatur deutlich verkürzt wird. Jedoch können auch unerwünschte Produkte oder Isomere dargestellt werden, die erst bei sehr hohen Temperaturen gebildet und daher unter konventionellem Heizen nicht hergestellt werden können.^[8]

Die **spezifischen Mikrowelleneffekte** sind ebenfalls thermische Effekte, die jedoch ausschließlich unter Einfluss von Mikrowellen beobachtet werden können. Folgende Phänomene lassen sich hierdurch erklären:^[8]

- Siedepunktserhöhung von Lösungsmitteln
- Vermeidung von *wall effects*
- *Volumetric heating*
- Selektives Heizen von heterogenen Katalysatoren oder Reagenzien auch in Lösungsmitteln mit niedrigem Verlusttangens

Der Siedepunkt von Lösungsmitteln in einem offenen Versuchsaufbau ist in Mikrowellen oftmals deutlich höher als unter konventionellem Heizen. Beispielsweise hat Acetonitril einen Siedepunkt von 82 °C. Im offenen Mikrowellenversuch siedet es jedoch erst bei etwa 120 °C. Grund hierfür ist die homogene Temperaturverteilung im Mikrowellen-Reaktionsgefäß, die unter konventionellem Heizen nicht erzielt werden kann. Beim Aufheizen mit beispielsweise einem Heizpilz finden sich Hotspots am Gefäßrand, an dem auch das Einsetzen des Siedens beobachtet werden kann. Somit treten am Rand teilweise höhere Temperaturen auf, als mit einem Thermometer im Volumen der Lösung gemessen werden können. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Vermeidung dieser Hotspots beim Heizen mit Mikrowellen eine Verzögerung des Siedevorgangs mit sich bringt.^[8,12,16]

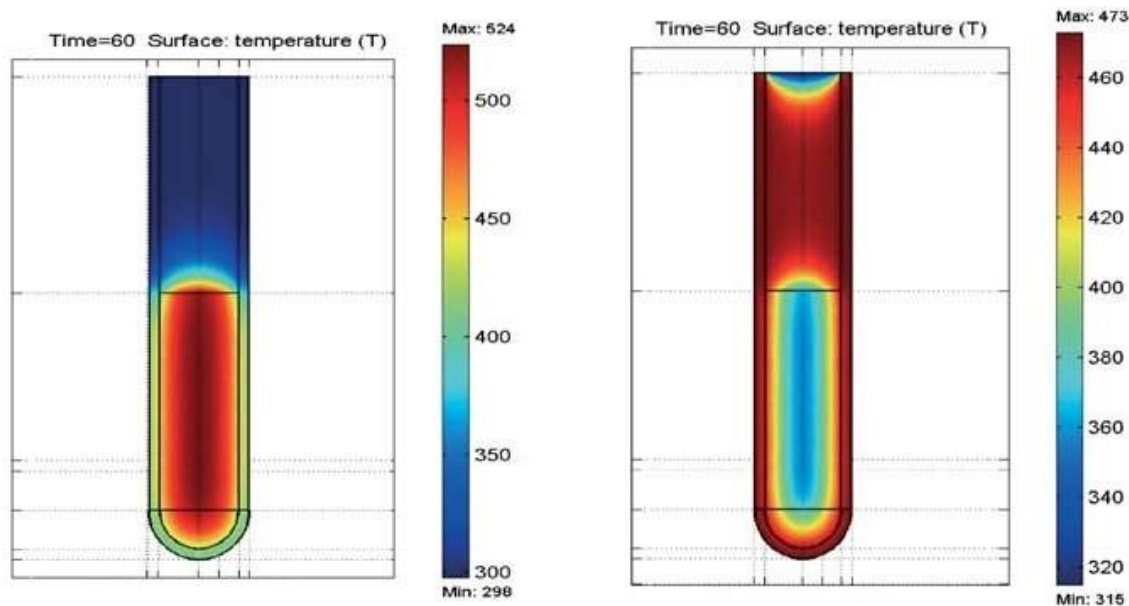


Abb. 2.5: Temperaturprofil nach 60 Sek. Aufheizphase in einer Synthesemikrowelle (links) und in einem Ölbad (rechts). Die Temperaturverteilung beim Heizen mit Mikrowellen ist deutlich homogener.^[16]

Die homogene Energieverteilung in der gesamten Reaktionslösung führt außerdem zu einer durchschnittlich höheren Temperatur und somit ebenfalls zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k der Arrhenius-Gleichung (s. Gleichung 2). Demnach können Synthesen unter Mikrowelleneinstrahlung auch ohne Druckgefäße schneller als unter Verwendung herkömmliche Aufheizverfahren durchgeführt werden.^[8]

Mikrowellensynthesen können zudem nicht nur schneller, sondern gleichzeitig auch schonender durchgeführt werden, da keine *wall effects* auftreten. Bei konventionellen Heizmethoden sind an der Grenzfläche zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Reaktionsmedium höhere Temperaturen als im Reaktionsvolumen vorzufinden (s. Abb. 2.5 – rechts). Zudem bilden sich an der Gefäßwand *hot spots*, in denen besonders hohe Temperaturen auftreten. Dies kann zur Zersetzung von Katalysatoren oder temperaturempfindlichen Reagenzien führen. Da beim Heizen unter Mikrowellenstrahlung nicht das Gefäß, sondern die Lösung selbst erwärmt wird, bilden sich keine *hot spots*. Katalysatoren können daher länger effizient eingesetzt und Zersetzungsreaktionen vermieden werden. Die Vermeidung von *wall effects* ist jedoch nicht unbedingt nur in Mikrowellenreaktoren möglich. Es gibt bereits Studien, in denen die Ergebnisse von Ruthenium-katalysierten Mikrowellensynthesen unter herkömmlichen Heizmethoden reproduziert werden konnten.^[8]

Ebenfalls ist der Effekt des *volumetric heating* für die Vermeidung von Zersetzungs- oder Nebenreaktionen entscheidend. Bei der Reaktionsführung in Mikrowellen findet der Heizprozess von innen heraus statt, sodass kein extremer Temperaturgradient innerhalb der Lösung vorliegt (s. Abb. 2.5 – links) und die Temperatur des gesamten Reaktionsmediums sehr präzise kontrolliert werden kann.

Hierdurch können zu hohe Temperaturen und daraus resultierende Zersetzungen von Reaktanden oder Produkten vermieden werden. Als Beispiel soll hierzu die *polymerase chain reaction* (PCR) aufgeführt werden, welche eine genaue Steuerung der Reaktionstemperatur während der Heizzyklen verlangt, um eine Deaktivierung der Enzyme zu verhindern. Da die Aufheizphasen sowie der Wärmetransport unter konventionellem Heizen verhältnismäßig träge und schwer zu kontrollieren sind, können nur kleine Ansätze mit maximal 0.2 mL durchgeführt werden. In Synthesemikrowellen fallen die Heizperioden kürzer aus, da das Volumen von innen heraus aufgeheizt wird. Weiterhin wird die Temperatur des Reaktionsmediums direkt durch einen IR Sensor ermittelt und kann daher deutlich besser kontrolliert werden. Dies ermöglicht Ansatzgrößen von bis zu 15 mL.^[8]

Weiterhin bieten Synthesemikrowellen die Möglichkeit, Katalysatoren oder Reaktanden spezifisch zu erwärmen und Reaktionen hierdurch selektiver durchzuführen. Reaktionen dieser Art beinhalten Komponenten, die nicht mikrowellenaktiv sind, also einen sehr kleinen Verlusttangens aufweisen, und Reaktanden, die einen hohen Verlusttangens haben und daher besonders gut durch Mikrowellenstrahlung erwärmt werden können. Besonders attraktiv ist dies für organische Synthesen unter heterogener Katalyse, z. B. mit einem Palladium-Katalysator. Der Katalysator lässt sich sehr gut mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung erwärmen, sodass eine Reaktion auch in unpolaren, wenig mikrowellenaktiven Lösungsmitteln stattfinden kann.^[8,9]

Bei all diesen spezifischen Mikrowelleneffekten basiert die Erklärung auf thermischen Effekten, die i.d.R. nur in einer Mikrowelle beobachtet werden können. In der Literatur werden jedoch auch **nicht-thermische Mikrowelleneffekte** kontrovers diskutiert. Hierbei soll der Einfluss der elektromagnetischen Strahlung eine Veränderung des präexponentiellen Faktors A oder der Aktivierungsenergie E_A der Arrhenius-Gleichung zur Folge haben (s. Gleichung 2). Dies könne einerseits durch die Ausrichtung von Dipolen im elektromagnetischen Feld erklärt werden. Andererseits wird argumentiert, dass hierdurch die Reaktivität von Molekülen erhöht werden könne, wenn die Polarität des Übergangszustandes höher sei als die der Edukte. Die Erklärungen basieren auf experimentellen sowie theoretischen Studien. Wobei die experimentellen Ergebnisse teilweise mit Kontrollexperimenten widerlegt und auf Probleme der Temperaturmessung zurück geführt werden konnten.^[8,9,12]

Zusammenfassend können die Vorteile von Mikrowellensynthesen, wie beispielsweise deutliche kürzere Reaktionszeiten, höhere Ausbeuten, hohe Selektivitäten und die Vermeidung von Nebenprodukten, hauptsächlich auf thermische Effekte zurückgeführt werden. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesemikrowellen genutzt, um bereits bekannte Synthesen schneller und effizienter durchzuführen sowie (Aminomethyl)silane herzustellen, die über konventionelle Synthesemethoden nicht zugänglich sind. Im folgenden Kapitel soll daher auf die verschiedenen Synthesemethoden und Reaktivitäten von Siliciumverbindungen eingegangen werden.

2.2 Anwendungen, Synthesen und Reaktivitäten verschiedener (Aminomethyl)silane

In vielen Bereichen des alltäglichen Lebens, der Industrie sowie der Forschung treffen wir auf siliciumhaltige Verbindungen. Die im Rahmen dieser Arbeit thematisierten (Aminomethyl)silane sind eine spezielle Klasse der Siliciumverbindungen und weisen neben dem Siliciumzentrum ein Stickstoffzentrum auf. Die hieraus resultierenden Eigenschaften führen zu einem breiten Anwendungsspektrum und machen diese Silane besonders interessant für die Forschung sowie die Industrie. Durch Variation der funktionellen Gruppen am Silicium- und am Stickstoffzentrum kann die Reaktivität der Verbindungen gesteuert werden. In den nächsten Kapiteln soll daher auf die Anwendungen, Reaktivitäten und Synthesen verschiedene (Aminomethyl)silane eingegangen werden.^[22–25]

2.2.1 (Aminomethyl)trialkoxysilane

Funktionalisierte (Aminomethyl)trialkoxysilane sind weit verbreitete und kommerziell erhältliche Verbindungen, welche vor allem in der Polymerchemie Anwendung finden. Bei dieser Stoffklasse sind neben dem Aminomethyl-Henkel drei Alkoxygruppen an das Siliciumzentrum gebunden. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Alkoxy- und der Aminomethyl-Funktionalität können die Silane mit anorganischen als auch mit organischen Molekülen Bindungen eingehen (s. Abb. 2.6). Die Verbindungen dienen daher als Brücke zwischen anorganischen Oberflächen und organischen Beschichtungen, als Bindeglied zwischen organischen Polymeren und anorganischen Füllstoffen sowie als Vernetzer in Farben, Lacken und Klebstoffen (s. Abb. 2.7).^[25,26]

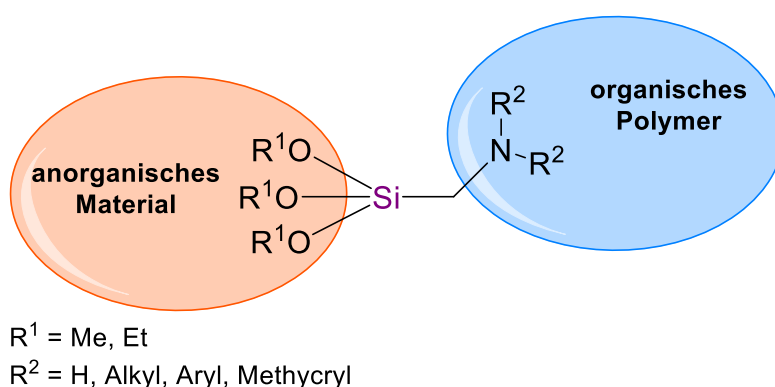


Abb. 2.6: Funktionalisiertes (Aminomethyl)silan als Brücke zwischen einem anorganischen Material und einem organischen Polymer.^[25]

Die Verknüpfung mit organischen Polymeren findet an der Aminomethyl-Gruppe statt. Hier sind verschiedene Mechanismen bekannt, die von der Amino-Gruppe und dem Polymer abhängig sind. Ein möglicher Mechanismus ist die Verkappung von Polymeren indem ein funktionalisiertes (Aminomethyl)alkoxysilan als Kettenabbruchreagenz eingesetzt wird.^[25]

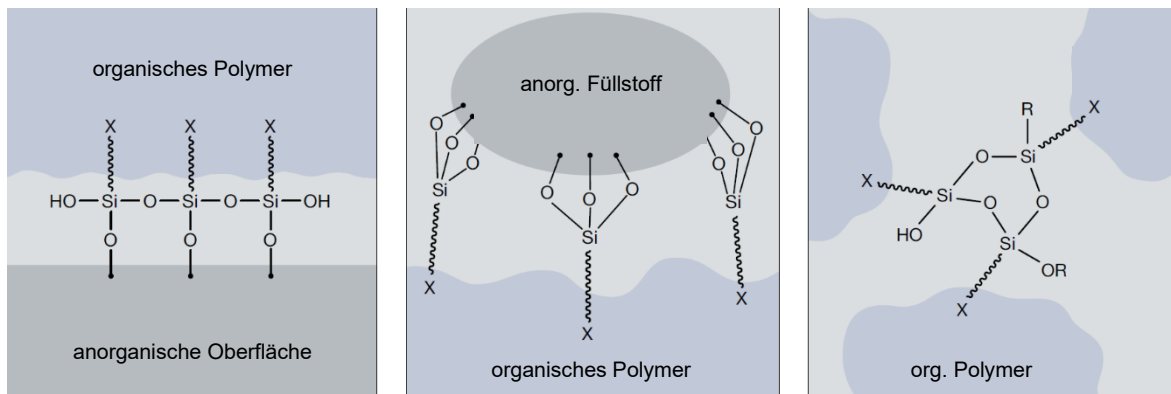
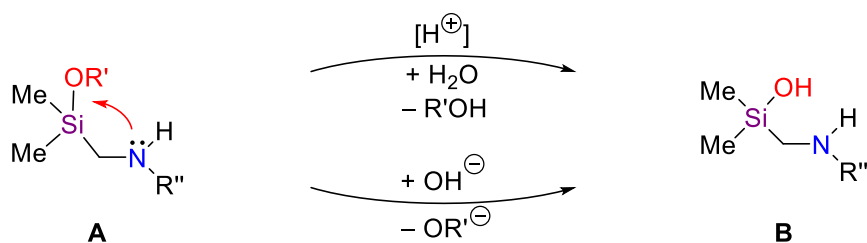


Abb. 2.7: Anwendungen für (Aminomethyl)trialkoxysilane; Links: Brücke zwischen anorganischer Oberfläche und organischem Polymer; Mitte: Bindeglied zwischen einem anorganischen Füllstoff und einem organischen Polymer; Rechts: Vernetzung eines organischen Polymers.^[25]

Die Bindung an anorganische Materialien erfolgt über die Reaktion der Alkoxy-Gruppen des Silans mit den Hydroxy-Gruppen der Materialoberfläche bzw. des Füllstoffs. Eine Vernetzung von Polymeren kann über eine Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit und anschließender Kondensation erfolgen (s. Abb. 2.7 – rechts).^[25–28]

Anwendung findet das Prinzip der Bindung anorganischer Füllstoffe an organische Polymere beispielsweise zum Schutz von Kunststoffen gegenüber UV-Strahlung des Sonnenlichts. Um Kunststoffe langlebiger zu machen, werden meistens ungiftige, anorganische Füllstoffe, z. B. TiO_2 , durch funktionalisierte Alkoxysilane an das Polymer gebunden.^[27,29]

Die Hydrolyse von Alkoxysilanen erfolgt je nach pH-Wert des wässrigen Mediums über zwei verschiedene Mechanismen einer bimolekularen nukleophilen Substitution (s. Schema 2.2). Das Silan dient in beiden Fällen als Elektrophil. Wobei die Alkoxy-Fluchtgruppe des Silans im sauren Milieu protoniert und unter basischen Bedingungen ungeladen vorliegt. Als Nucleophil fungiert im sauren Milieu das Wasser und im Basischen eine Hydroxy-Gruppe.^[26]



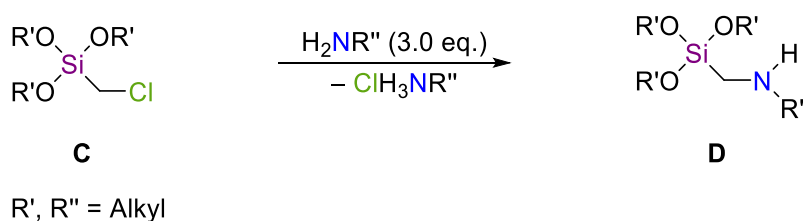
$\text{R}' = \text{Me}$ oder Et , $\text{R}'' = \text{Alkyl}$, Aryl

Schema 2.2: Hydrolyse von (Aminomethyl)alkoxysilanen unter sauren (oben) und basischen (unten) Bedingungen.^[26]

Elektronische und sterische Effekte, die auf die Aminomethyl-Gruppe zurückgeführt werden können, sowie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen führen zur Aktivierung der Si-OR-Bindung (s. Schema 2.2). Daher wird die Geschwindigkeit der Hydrolyse, welche

entscheidend für die verschiedenen Verwendungszwecke der Alkoxysilane ist, maßgeblich vom Amin sowie dem pH-Wert beeinflusst. Weiterhin haben die Länge der Kohlenstoffkette zwischen dem Silicium und dem Stickstoff sowie sterische Effekte einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse.^[26,28]

Die Herstellung von (Aminomethyl)trialkoxysilanen erfolgt i.d.R. in Autoklaven ausgehend von (Chlormethyl)alkoxysilanen über eine nucleophile Substitution mit Ammoniak oder einem Amin. Neben hohen Drücken sind Temperaturen von über 100 °C oder Katalysatoren erforderlich. Die Reaktionszeit beläuft sich auf mehrere Stunden bis Tage. Wobei Synthesen dieser Silane mit lediglich einer Methylgruppe zwischen dem Silicium- und dem Stickstoffzentrum in Kombination mit einem sekundären Amin im Aminomethyl-Henkel relativ selten in der Literatur zu finden sind.^[26,30,31]



Schema 2.3: Synthese von (Aminomethyl)trialkoxysilanen über eine nukleophile Substitution. Die Reaktion findet in Autoklaven bei hohen Drücken und Temperaturen über 100 °C statt.^[31]

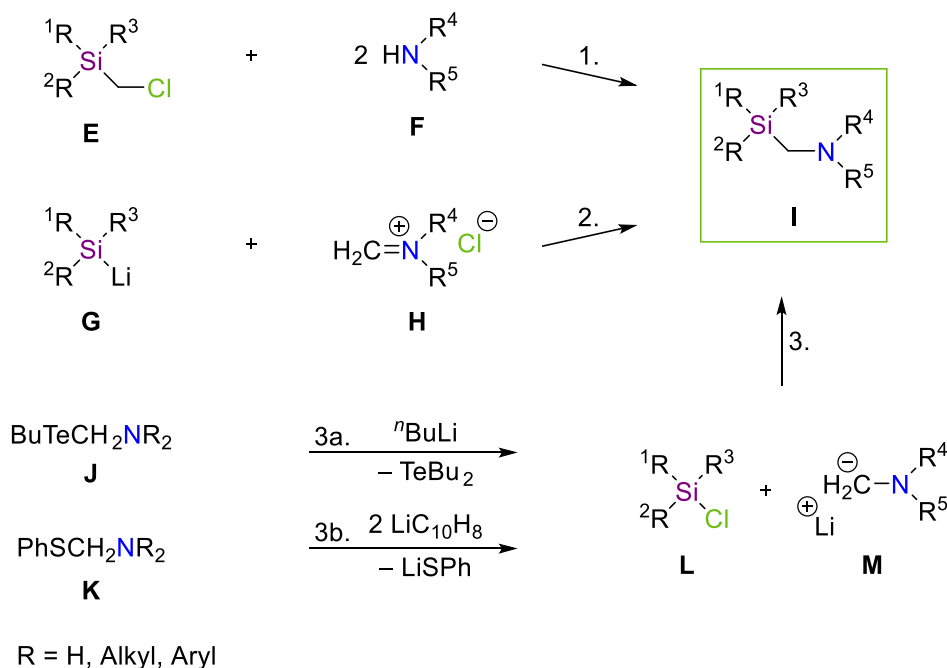
Die Synthese von diesen sekundären (Aminomethyl)triethoxysilanen ist jedoch insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Deprotonierung des Stickstoffzentrums, die Verwendung zur Funktionalisierung von Oberflächen oder auch der Darstellung von zwitterionischen, pentavalenten Silicaten interessant und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Ebenfalls wurde die Synthese und Reaktivität von (Aminomethyl)organosilanen untersucht. Im nächsten Absatz soll daher genauer auf diese Verbindungsklasse eingegangen werden.

2.2.2 (Aminomethyl)organosilane

In der organischen Synthese sind (Aminomethyl)organosilane eine wichtige Stoffklasse, die insbesondere auf Grund der Wechselwirkung von Stickstoffzentren mit Alkalimetallen in der Organolithiumchemie eingesetzt werden. Beispielsweise können chirale Bausteine aufgebaut und über Si-C-Bindungsspaltungen für die Darstellung von funktionalisierten Alkoholen über eine TAMAO-Oxidation zur Verfügung gestellt werden. Im nächsten Abschnitt soll daher zunächst auf die Synthese und anschließend auf die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von (Aminomethyl)silanen eingegangen werden.^[23,24,32–35]

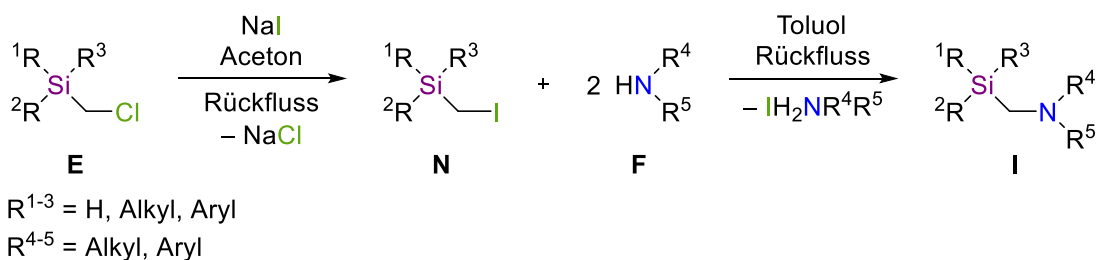
2.2.2.1 Methoden zur Synthese von (Aminomethyl)organosilanen

Die Synthese von (Aminomethyl)silanen erfolgt maßgeblich über drei Routen, die oftmals mehrstufig sind und spezielle Reaktionsbedingungen, wie besonders hohe oder tiefe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erfordern (s. Schema 2.4).^[24]



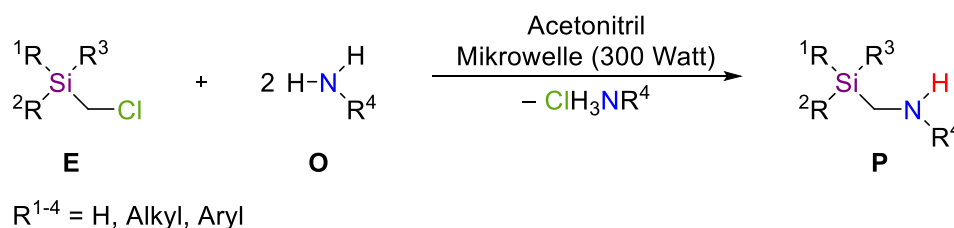
Schema 2.4: Überblick über die herkömmlichen Synthesemethoden von (Aminomethyl)silanen.^[24]

Die wohl einfachste der drei Methode ist die Darstellung ausgehend von einem (Chlormethyl)silan über eine S_N2 -Reaktion mit mindestens zwei Äquivalenten eines primären oder sekundären Amins (s. Schema 2.4 – 1). Ein Nachteil ist hingegen, dass diese Syntheseroute unter herkömmlichem Heizen zum Rückfluss Reaktionszeiten von mehreren Stunden bis Tage erfordert. Weiterhin finden sich in der Literatur lediglich Synthesen mit sekundären Aminen, da die Reaktivität und der Siedepunkt primärer Amine oftmals zu niedrig für eine herkömmliche Reaktionsführung sind. Die Reaktivität des Silans kann über eine Finkelstein-Reaktion erhöht werden. Hierbei wird das Chloratom in β -Position zum Siliciumzentrum mit Natriumiodid über eine mehrtätige Reaktion unter Rückfluss durch ein Iodatomb substituiert (s. Schema 2.5).^[24,36]



Schema 2.5: Synthese eines (Aminomethyl)silans über eine Finkelstein-Reaktion mit anschließender nukleophiler Substitution mit einem sekundären Amin.^[36]

Eine schnellere und effizientere Methode zur Herstellung von (Aminomethyl)silanen über eine nucleophile Substitution konnte im Rahmen der eigenen Masterarbeit entwickelt werden. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe einer Synthesemikrowelle in einem geschlossenen Mikrowellengefäß aufgeheizt. Diese Reaktionsführung ermöglicht sogar die Verwendung von niedrig siedenden und unreaktiven primären Aminen. Ebenfalls kann die Reaktionszeit deutlich verkürzt und auf den zusätzlichen Reaktionsschritt der Finkelstein-Reaktion zur Erhöhung der Reaktivität des (Chlormethyl)silans verzichtet werden (s. Schema 2.6).^[37]

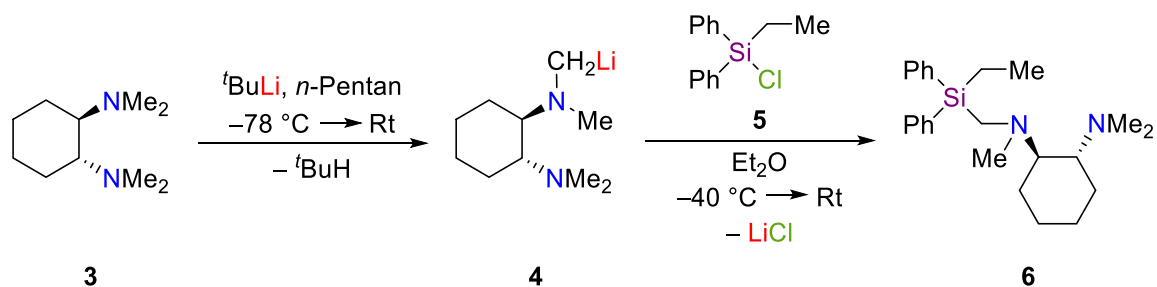


Schema 2.6: Synthese von (Aminomethyl)silanen über eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion in einer Synthesemikrowelle. Diese Methode der Reaktionsführung ermöglicht auch die Verwendung von niedrig siedenden, primären Aminen.^[37]

Maßgeblich basieren die Vorteile dieser Reaktionsführung auf den Mikrowelleneffekten, also dem homogenen und effizienten Heizen unter Mikrowelleneinstrahlung. Die hierdurch ermöglichte Verwendung von primären Aminen eröffnet den Zugang zu einem breiten Spektrum sekundärer (Aminomethyl)silane, die auch am Stickstoffzentrum deprotoniert werden können und neue Reaktivitäten mit sich bringen. Die Entwicklung der neuen Syntheseroute bildet die Grundlage für diese Arbeit, da alle verwendeten Verbindungen über diese Methode hergestellt wurden.^[8,37]

Eine weitere Methode zur Darstellung von (Aminomethyl)silanen ist die Umsetzung eines Lithiosilans mit einem Imminiumsalz unter Bildung von Lithiumchlorid (s. Schema 2.4 – 2). Hierfür muss zunächst das lithiierte Silan über eine Silicium-Silicium-Bindungsspaltung aus einem Disilan mit elementarem Lithium hergestellt werden. Diese Reaktion erfolgt unter inerten Reaktionsbedingungen bei tiefen Temperaturen und bringt daher einen relativ großen synthetischen Aufwand mit sich.^[24,36]

Die dritte hier vorgestellte Variante zur Synthese von (Aminomethyl)silanen erfolgt ausgehend von Chlorsilanen über eine Reaktion mit (Lithiomethyl)aminen (s. Schema 2.4 – 3). Die Darstellung der lithiierten Spezies kann hierbei über verschiedene, meist mehrstufige Wege bei tiefen Temperaturen und unter inerten Reaktionsbedingungen erfolgen. Eine dieser Methoden ist die Umsetzung von *n*-Butyllithium mit $\text{BuTeCH}_2\text{NR}_2$ unter Bildung eines (Lithiomethyl)amins und Dibutyltellur (s. Schema 2.4 – 3a). Die Reaktion vom Chlorsilan (**5**) mit lithiiertem *R,R*-TMCDa ist ein Beispiel für diese vergleichsweise aufwändige Syntheseroute (s. Schema 2.7).^[24,36]



Schema 2.7: Synthese eines (Aminomethyl)silans über die Reaktion von lithiertem *R,R*-TMCDa mit dem Chlorsilan **5**.^[36]

Ebenfalls können (Lithiomethyl)amine über eine reduktive Kohlenstoff-Schwefel-Bindungsspaltung ausgehend von einem (Phenylthiomethyl)amin und Lithiumnaphthalid hergestellt werden (s. Schema 2.4 – 3b). Jedoch basiert auch diese Syntheseroute auf mehreren Reaktionsschritten unter inerten Bedingungen und bei tiefer Temperatur.^[24]

Die Reaktionsführung in Labormikrowellen stellt daher die effizienteste Methode zur Synthese einer großen Vielfalt an Silanen dar und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht nur weiterentwickelt, sondern genutzt, um neuartige (Aminomethyl)silane darzustellen. Neben der Synthese von Silanen stand auch die Untersuchung der Reaktivität der hergestellten Verbindungen im Fokus dieser Arbeit. Silane mit einem Aminomethyl-Henkel sind besonders interessant für Reaktionen mit Lithiumalkylen und werden bereits häufig in der Organolithium-Chemie eingesetzt. Daher soll im nächsten Abschnitt auf die vielfältigen Anwendungen von (Aminomethyl)silane eingegangen werden.^[23,24,32–34]

2.2.2.2 Anwendung und Reaktivität von (Aminomethyl)organosilanen

Die Stoffklasse der (Aminomethyl)organosilane bietet auf Grund der Stickstoffzentren im Aminomethyl-Seitenarm besondere Möglichkeiten zur Durchführung und Steuerung von Reaktionen im Bereich der Organolithium-Chemie. In Abb. 2.8 sind drei Silane dargestellt, die beispielsweise in der Si-C-Bindungsspaltung, α -Deprotonierung oder Carbolithiierung Anwendung finden.^[33,34]

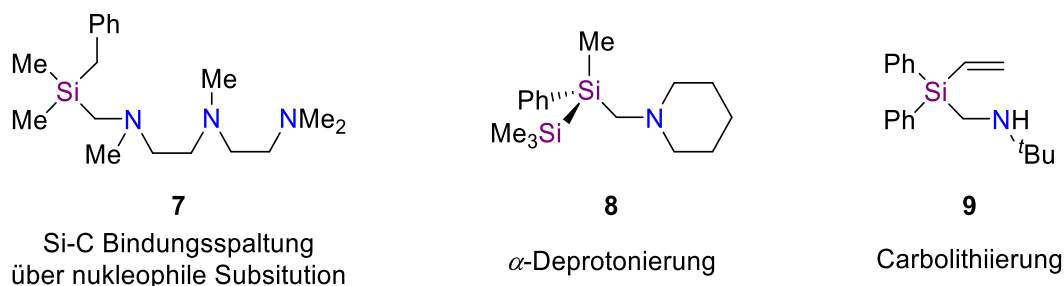
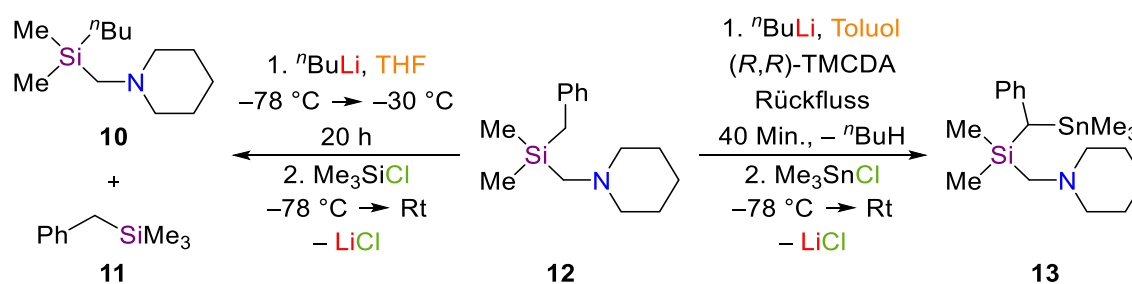


Abb. 2.8: (Aminomethyl)silane für die Durchführung einer Si-C-Bindungsspaltung (links), einer α -Deprotonierung (Mitte) und einer Carbolithiierung (rechts).^[34,37,39]

Die Stickstoffzentren weisen ein freies Elektronenpaar auf, können daher als Lewis-Base fungieren und Aggregate von Lithiumorganyl-Verbindungen deaggregieren. Weiterhin ermöglicht die β -Donorfunktion die Vorkoordination eines angreifenden Lithiumalkyls. Hierdurch trägt der Aminomethyl-Henkel essentiell zur Steuerung der Selektivität von Reaktionen über den sogenannten *complex-induced-proximity-effect* (CIPE) bei. Wichtig ist dies beispielsweise bei der selektiven Durchführung von α -Deprotonierungen, Si-C-Bindungsspaltungen und Carbolithierungen an Vinylsilanen, die im Folgenden vorgestellt werden sollen.^[40,41]

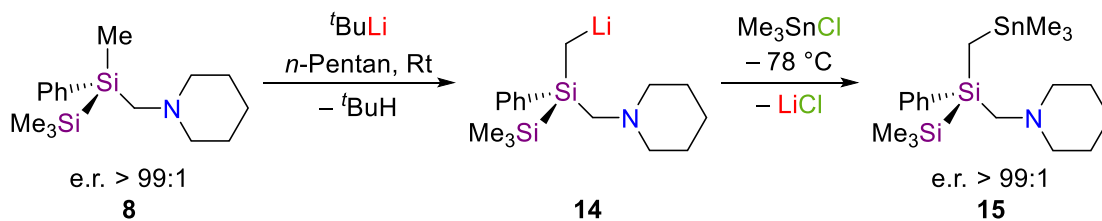
Die Selektivität zwischen einer α -Deprotonierung und einer Substitution über eine Si-C-Bindungsspaltung kann über die Wahl des Lösungsmittels sowie der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Die Deprotonierung läuft bevorzugt in apolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Pentan oder Toluol unter Erhitzen zum Rückfluss ab. Die Substitution mit einhergehender Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung wird in polaren, donierenden Lösungsmitteln, wie beispielsweise THF, bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bevorzugt (s. Schema 2.8).^[34,42]



Schema 2.8: Eine Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung^[34] eines (Aminomethyl)silans in einem polaren Lösungsmittel (links) und eine α -Deprotonierung^[42] in einem unpolaren Lösungsmittel (rechts).

Neben der Vorkoordination durch den Aminomethyl-Seitenarm erfolgt bei der nucleophilen Substitution die Stabilisierung des pentavalenten Übergangszustandes durch die β -Donorfunktion sowie das Lösungsmittel. Sollte das Silan ein stereogenes Siliciumzentrum aufweisen, kann die Aminomethyl-Gruppe zudem zur Steuerung des enantioselectiven Verlaufs der Substitution beitragen. Verläuft die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion über einen Rückseiten-Angriff, erfolgt eine Inversion des siliciumstereogenen Zentrums. Im Falle eines Frontseiten-Angriffs lässt sich eine Retention beobachten. Quantenchemische Berechnungen haben lediglich einen Unterschied der beiden Mechanismen von $5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergeben, sodass beide Angriffe konkurrierend ablaufen können.^[34]

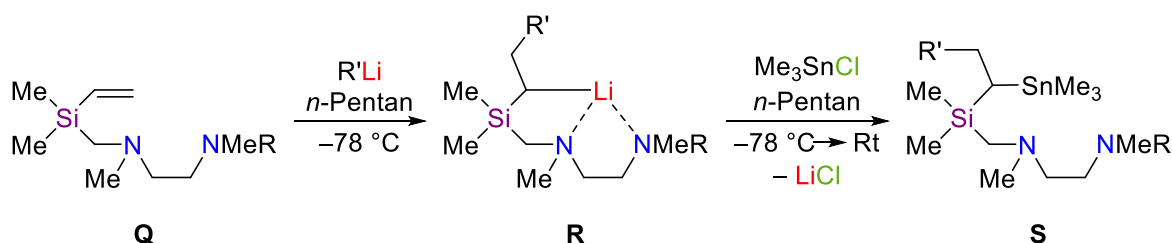
In apolaren Lösungsmitteln konnte hingegen eine selektive α -Deprotonierung beobachtet werden (s. Schema 2.8 – rechts), obwohl die Funktionalisierung einer Methylgruppe über eine Deprotonierung generell nur schwierig gezielt an einer bestimmten Position im Molekül durchführbar ist. Der Aminomethyl-Seitenarm ermöglicht jedoch die selektive Deprotonierung einer Methylgruppe in α -Position zum Siliciumzentrum durch die Vorkoordination des Lithiumorganyls.^[34,39,42]



Schema 2.9: Selektive α -Deprotonierung eines Disilans.^[39]

Auch im Falle von Disilanen oder Silagermanen mit mehreren Methylgruppen kann die Funktionalisierung selektiv an der Methylgruppe des Silans mit der Aminomethyl-Gruppe erfolgen (s. Schema 2.9). Röntgenkristallographische Studien haben gezeigt, dass die Stabilisierung des Übergangszustandes über eine Koordination der Stickstoffzentren sowie über den α -Effekt des Siliciums erfolgt. Das stereogene Siliciumzentrum wird hierbei nicht beeinflusst, sodass entantiomerenreine, α -funktionalisierte Silane über diese Methode zugänglich sind.^[39,42]

Eine weitere Anwendung von (Aminomethyl)silanen ist der Aufbau von stereogenen Kohlenstoffzentren über eine Carbolithierung. Die so gebildeten Molekülbausteine können beispielsweise über eine Tamao-Oxidation zur Darstellung funktionalisierter Alkohole dienen. Der Aminomethyl-Henkel ist auch für die Durchführung der Carbolithierung von Vinylsilanen essenziell. Ein Lithiumorganyl wird durch den Seitenarm deaggregiert und in räumliche Nähe zur Doppelbindung vorkoordiniert. Anschließend kann das Lithiumalkyl an die Doppelbindung addieren und mit einem Elektrophil abgefangen werden (s. Schema 2.10).^[23,35]



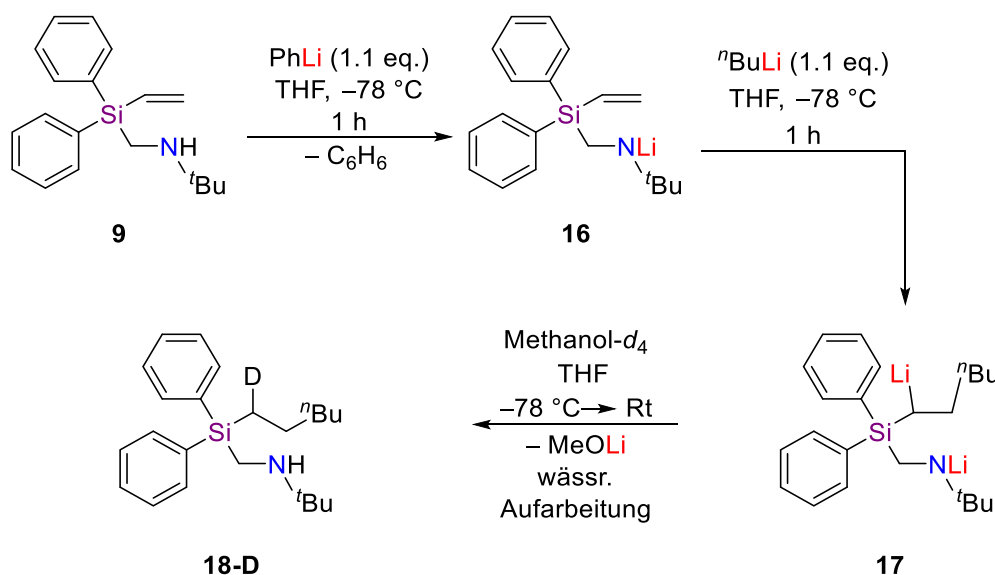
R = Me, $(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$

R' = Me, $n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$, $i\text{Pr}$, Ph

Schema 2.10: Carbolithierung eines (Aminomethyl)vinyldisilans mit Vorkoordination des Lithiumkations durch den Seitenarm.^[23]

Die Reaktion findet kinetisch kontrolliert bei tiefen Temperaturen statt, sodass eine konkurrierende α -Deprotonierung oder eine Polymerisation vermieden werden kann. Der Seitenarm muss jedoch zwei bis drei Stickstoffzentren enthalten, um das Lithiumalkyl deaggregieren und vorkoordinieren zu können. Da die Lithium-Aggregate durch die Stickstoffzentren aufgebrochen werden, liegt die Barriere der Reaktion bei lediglich $12\text{--}18\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zudem kann die Carbolithierung von (Aminomethyl)vinyldisilanen auch in unpolaren, nicht-koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt werden.^[23]

Im Rahmen der Studien von C. UNKELBACH im eigenen Arbeitskreis führte die Verwendung von einem (Piperidinomethyl)vinylsilan nicht zur gewünschten Carbolithierung, da lediglich ein Stickstoffzentrum im Seitenarm vorliegt. Der Zugang zu neuen, sekundären (Aminomethyl)vinylsilanen über eine mikrowellen-gestützte Synthese bot erstmals die Möglichkeit der Carbolithierung solcher (Aminomethyl)silane. Hierbei wird zunächst das Amin unter Verwendung von Phenyllithium deprotoniert und im Anschluss die Carbolithierung mit *n*-Butyllithium durchgeführt (s. Schema 2.11).^[23,37]



Schema 2.11: Carbolithierung des Vinylsilans **9** mit Phenyllithium und *n*-Butyllithium.^[37]

Dieser Mechanismus der Carbolithierung konnte im Rahmen der eigenen Masterarbeit erstmals unter Verwendung von Vinylsilanen beobachtet werden. Erste experimentelle Studien konnten erfolgreich mit Methanol-*d*₄ als Elektrophil durchgeführt werden. Das Kohlenstoffzentrum in α -Position wurde hierbei fast vollständig deuteriert. Die quantenchemischen Berechnungen des Übergangszustands ausgehend vom Lithiumamid **16** haben eine Aktivierungsenergie von lediglich 26 kJ·mol⁻¹ ergeben (s. Abb. 2.9).^[37]

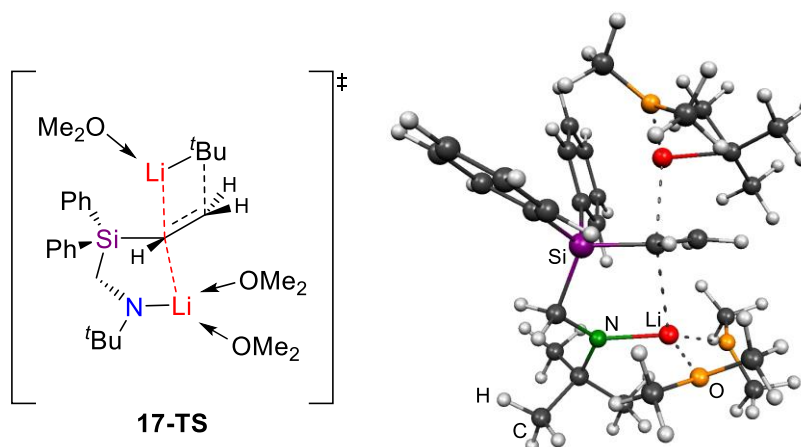
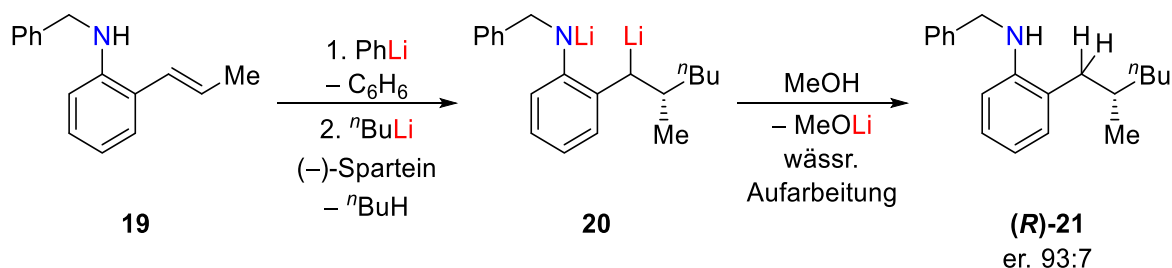


Abb. 2.9: Quantenchemisch ermittelter Übergangszustand der Carbolithierung von Vinylsilan **9**.^[37]

Im Übergangszustand **17-TS** lässt sich erkennen, dass die Doppelbindung von oben durch ein Lithiumalkyl angegriffen wird. Das Lithiumkation des Amids trägt zusätzlich zum angreifenden Lithiumion zur Stabilisierung bei. Daher wird das Carbanion synergetisch durch zwei Lithiumkationen stabilisiert.^[37]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere experimentelle Studien mit verschiedenen Lösungsmitteln, Lithiumalkylen und Elektrophilen durchgeführt, um diese neuartige Carbolithierung von (Aminomethyl)vinyllilanen intensiver zu untersuchen und zu optimieren. Ähnliche Studien von V. H. GESSNER aus dem eigenen Arbeitskreis in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von D. F. O'SHEA haben vielversprechende Ergebnisse zur stereochemisch-kontrollierten Addition von Lithiumalkylen an Doppelbindungen ergeben.^[43,44]

Es wurden experimentelle sowie theoretische Studien zur Carbolithierung von β -Styrol-Derivaten durchgeführt. Hierbei wurde ebenfalls Phenyllithium zur Deprotonierung des Amins und *n*-Butyllithium zur anschließenden Addition an die Doppelbindung eingesetzt (s. Schema 2.12).^[43-45]



Schema 2.12: Enantioselektive Carbolithierung eines β -Styrol-Derivates. Initial erfolgt eine Deprotonierung des Amins mit Phenyllithium. Anschließend kann die Carbolithierung mit *n*-Butyllithium und (-)-Sparteine durchgeführt werden.^[43,45]

Bei der Carbolithierung der Doppelbindung eines β -Styrol-Derivats muss jedoch ein Additiv zur Deaggregation des Lithiumalkyls sowie zur Sättigung der Koordinationssphäre des Lithiumkations eingesetzt werden (s. Abb. 2.10).^[43,44]

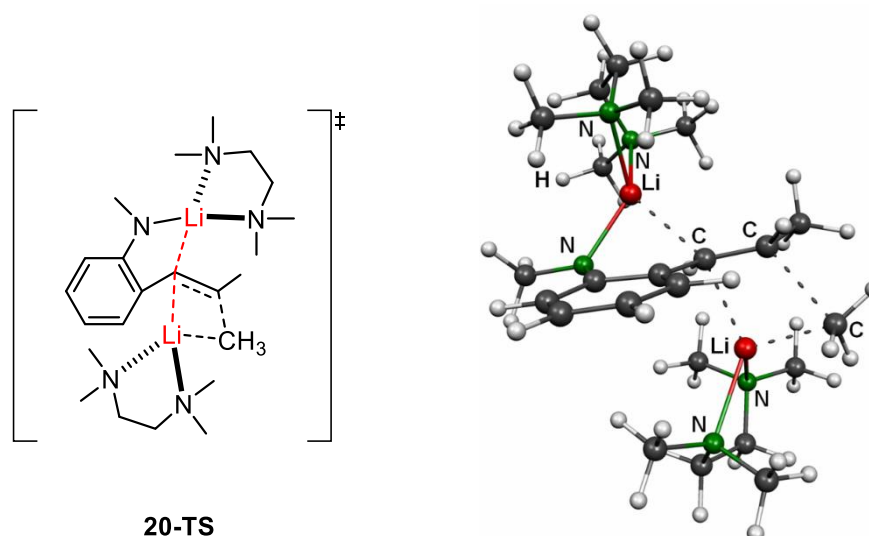


Abb. 2.10: Berechneter Übergangszustand der enantioselektiven Carbolithiierung eines β -Styrol-Derivates.^[43]

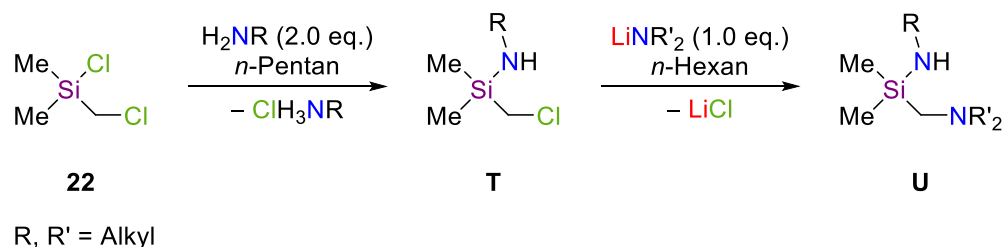
Der Übergangszustand **20-TS** wird ebenfalls durch zwei Lithiumkationen stabilisiert. Im Anschluss der Carbolithiierung kann das lithiierte Reagenz mit diversen Elektrophilen umgesetzt werden. Die Verwendung eines chiralen Reagenzes, wie z. B. (–)-Sparteïn ermöglicht zudem die Kontrolle des stereochemischen Verlaufs der Reaktion. So konnten Enantioselektivitäten von bis zu 93% erreicht werden (s. Schema 2.12).^[43,44]

Auch für die Carbolithiierung von (Aminomethyl)vinylosilanen über den neuartigen Mechanismus ist der Einsatz eines chiralen Liganden von enormem Interesse, da ein stereogenes Zentrum in α -Position zum Siliciumzentrum aufgebaut wird. Dieser Baustein kann anschließend beispielsweise für die Synthese funktionalisierter Alkohole über eine Tamao-Oxidation eingesetzt werden.^[23,35]

2.2.2.3 Synthese und Reaktivität von Amino(aminomethyl)organosilanen

Neben der Synthese von (Aminomethyl)silanen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls die Darstellung und Deprotonierung von Amino(aminomethyl)organosilanen untersucht, auf die daher im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

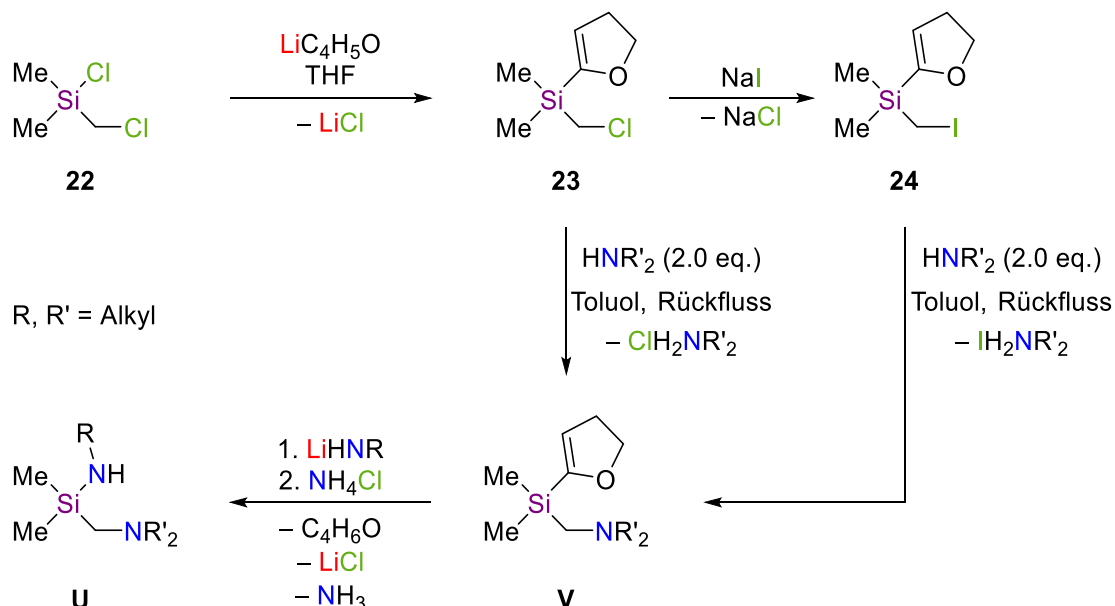
Der Aufbau von Silylaminen mit einem Aminomethyl-Seitenarm kann über verschiedene Syntheserouten erfolgen. Die beiden hier vorgestellten Methoden basieren auf der Verwendung eines Chlor(chlormethyl)silans. Die von J. GROBE *et. al.* veröffentlichte Synthese beginnt mit der Aminolyse der Silicium-Chlor-Bindung unter Zugabe eines Amins. Im zweiten Schritt erfolgt die Substitution des Chloratoms der Chlormethyl-Gruppe mit einem sekundären Amin durch Zugabe eines Lithiumamids (s. Schema 2.13).^[46,47]



Schema 2.13: Synthese von Amino(aminomethyl)organosilanen nach J. GROBE *et. al.* ausgehend von einem Chlor(chlormethyl)silan.^[46,47]

Die Substitution mit einem Lithiumamid an einem (Chlormethyl)aminosilan stellt sich jedoch als schwierig heraus, sollte ein stark basisches Amin verwendet werden, da dies eine Deprotonierung der Si-NH-Funktion zur Folge hat.^[48]

Die zweite hier vorgestellte Syntheseroute von T. H. CHAN *et. al.* basiert ebenfalls auf einem Chlor(chlormethyl)silan. Hierbei wird jedoch im ersten Schritt das Chloratom in α -Position zum Siliciumzentrum durch eine Dihydrofuranyl-Schutzgruppe substituiert. Im zweiten Schritt erfolgt die Substitution des Chloratoms der Chlormethyl-Gruppe über eine S_N2 -Reaktion mit zwei Äquivalenten eines sekundären Amins. Bei der Verwendung wenig nukleophiler Amine kann zuvor eine Finkelstein-Reaktion zur Erhöhung der Reaktivität des (Chlormethyl)silans erforderlich sein. Im letzten Schritt wird die Schutzgruppe durch Zugabe eines lithiierten, primären Amins wieder abgespalten (s. Schema 2.14).^[48–50]



Schema 2.14: Synthese von Amino(aminomethyl)organosilanen nach T. H. CHAN *et. al.* unter Abspaltung einer 4,5-Dihydro-2-furanyl-Schutzgruppe.^[48–50]

Da die Si-Cl- sowie die Si-CH₂-Cl-Gruppe unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen, ermöglichen beide Syntheserouten den Aufbau asymmetrischer Amino(aminomethyl)organosilane, also Silane mit zwei unterschiedlichen Amino-Funktionen. Jedoch basieren beide Methoden auf mehrschrittigen Synthesen mit teilweise langen Reaktionszeiten und speziellen Reaktionsbedingungen, wie z. B. hohe oder tiefe Temperaturen. Da Silylamide

wichtige Deprotonierungsreagenzien sind, ist die Entwicklung einer schnellen und unkomplizierten Synthese von großem Interesse. Zudem ist der Aufbau von Amino(aminomethyl)organosilanen erstrebenswert, die nicht nur ein, sondern zwei sekundäre Stickstoffzentren aufweisen und somit zweifach deprotoniert werden können. Im nächsten Abschnitt soll daher die Deprotonierung von Aminosilanen vorgestellt werden.^[46–50]

Eine Deprotonierung von Amino(aminomethyl)organosilanen kann beispielsweise mit Hilfe von Lithiumorganylen erfolgen und führt zur Darstellung von Lithiumamiden. Diese werden in der Synthesechemie als Deprotonierungsreagenzien eingesetzt. Im Gegensatz zu Lithiumalkylen weisen Amide eine höhere Basizität bei gleichzeitig niedrigerer Nukleophilie auf und decken daher andere Einsatzbereiche als Lithiumorganyle ab.^[51]

Zum Verständnis der Reaktivität müssen die Aggregate und Lösungsmittelleffekte von deprotonierten Amino(aminomethyl)organosilanen genauer betrachtet werden. In der eigenen Arbeitsgruppe wurden daher von V. P. COLQUHOUN Deprotonierungen verschiedener Silylamine (s. Abb. 2.11) unter Verwendung von Lithium-, Magnesium- und Zinkorganylen untersucht.^[48,50–52]

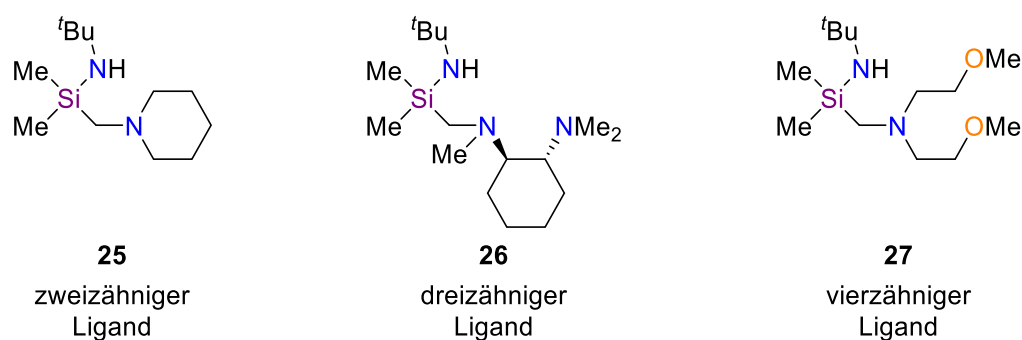
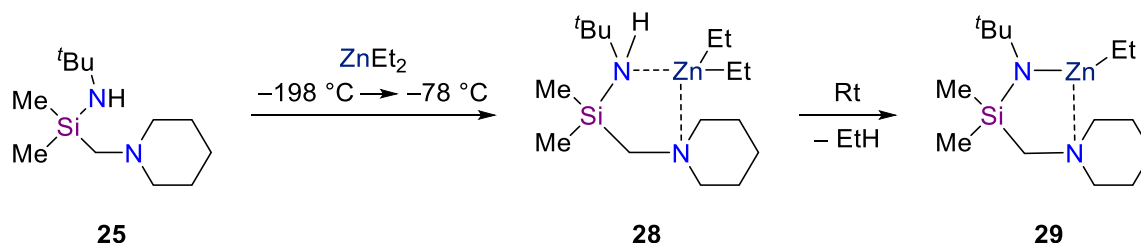


Abb. 2.11: Beispiele für zwei-, drei- und vierzählige Amino(aminomethyl)organosilane.^[51]

Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen [B3LYP/6-31+G(d)] wurden die Reaktionsbarrieren für die Deprotonierung von Silylamin **25** mit Ethyllithium, Diethylmagnesium und Diethylzink ermittelt. Die niedrigste Barriere konnte für das Lithiumalkyl mit $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die zweit niedrigste für die Magnesiumverbindung mit $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die höchste für Diethylzink mit $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden.^[52]

Die niedrige Aktivierungsenergie bei der Reaktion mit Ethyllithium repräsentiert die hohe Reaktivität von Lithiumreagenzien sogar bei sehr niedrigen Temperaturen. Der Aminomethyl-Seitenarm oder ein donierendes Lösungsmittel sind jedoch essenziell zum Aufbrechen der Lithiumalkyl-Aggregate. Diese Deaggregation ist bei Diethylzink nicht notwendig. Die Lewis-Basen im Seitenarm führen hier hingegen zu einer Stabilisierung des Addukts, welches sich im Vorfeld der Deprotonierung bildet. Je mehr Donorzentren im Aminomethyl-Henkel vorliegen, desto höher ist demnach die Stabilität und daher auch die Aktivierungsenergie der Deprotonierung mit einem Zinkorganyl.

Auf Grund dieser hohen Reaktionsbarriere war es möglich, nicht nur das Amid, sondern auch das vorkoordinierte Addukt **28** des Silans **25** mit Diethylzink zu isolieren und röntgenkristallographisch zu untersuchen. Die Deprotonierung unter Verwendung von Et_2Zn ermöglichte zudem eine experimentelle Betrachtung des mechanistischen Verlaufs (s. Schema 2.15).^[51,52]



Schema 2.15: Deprotonierung des Amino(aminomethyl)organosilans **25** mit Diethylzink unter Bildung eines reaktiven Intermediats **28**.^[52]

Die röntgenkristallographischen Studien zu den Lithiumamiden zweizähliger, dreizähliger sowie vierzähliger Liganden zeigen in Abhängigkeit der Anzahl der Lewis-Basen im Aminomethyl-Henkel unterschiedlich große Aggregate. Die Deprotonierung zweizähliger Silylamine führt zu dimeren Lithiumaggregaten, während vierzählige Silane, die einen dreizähligen Aminomethyl-Seitenarm aufweisen, monomere Lithiumaggregate ausbilden (s. Abb. 2.12). Die Reaktivität kleiner Lithiumalkyl-Aggregate ist in der Regel sehr hoch und nimmt mit zunehmender Größe des Aggregats ab. Im Rahmen der Arbeit von V. P. COLQUHOUN wurde jedoch ein sehr stabiles Monomer synthetisiert, welches sogar bei 150 °C destilliert werden konnte. Grund hierfür ist die starke Abschirmung des Lithiumzentrums durch den Aminomethyl-Liganden.^[51]

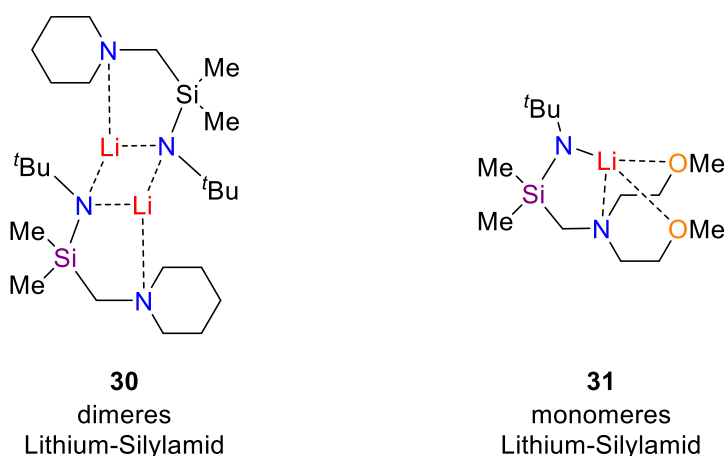


Abb. 2.12: Dimeres Lithium-Silylamid eines zweizähligen Aminosilans (links); Monomeres Lithium-Silylamid eines vierzähligen Aminosilans (rechts).^[51]

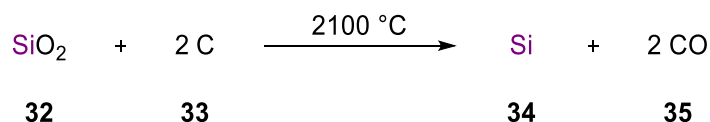
Diese Beispiele der Deprotonierung von Amino(aminomethyl)organosilanen zeigen, dass sowohl die Struktur des Seitenarms als auch das eingesetzte Deprotonierungs-Reagenz einen deutlichen Einfluss auf die Struktur sowie die Reaktivität des Silylamids haben. Auch für die Studien im Rahmen dieser Arbeit sind dies wichtige Erkenntnisse, da

Deprotonierungen von Amino(aminomethyl)organosilanen mit zwei sekundären Stickstoffzentren untersucht werden sollten.

Neben den Studien zur Synthese und Reaktivität von (Aminomethyl)organo- sowie (Aminomethyl)alkoxysilanen wurden pentavalente sowie hexavalente Silicate unter Verwendung einer Synthesemikrowelle dargestellt. Daher soll im nächsten Kapitel auf die Synthese, Reaktivität und Verwendung dieser Verbindungen eingegangen werden.

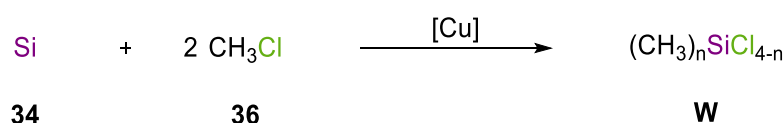
2.3 The Grand Challenge – von SiO₂ zu Tetraalkoxysilanen sowie pentavalenten und hexavalenten Silicaten

Auf Grund der vielfältigen Anwendungen von Silicium sowie des daraus resultierenden großen Bedarfs an Siliciumverbindungen wird bereits seit einigen Jahrzehnten nach alternativen Syntheserouten für Organo- und Alkoxysilane gesucht. Die herkömmliche Synthese von Organosilanen, Silicaten und Siliconen beginnt mit der carbothermalen Reduktion von Quarz durch Kohlenstoff bei etwa 2100 °C in einem Lichtbogenofen und führt zu elementarem Silicium (s. Schema 2.16). Dieser Prozess ist zwar sehr energieintensiv, stellt jedoch die wohl einzig industriell genutzte Methode zur großtechnischen Gewinnung reinen Siliciums dar.^[53–55]



Schema 2.16: Carbothermale Reduktion zur Darstellung elementaren Siliciums.^[53,54]

Aus elementarem Silicium werden anschließend Chlorsilane über eine Reaktion mit gasförmigem HCl oder über die Müller-Rochow-Synthese mit Methylchlorid gewonnen. Letztere führt zu einem Produktgemisch verschiedener Chlormethylsilane, wobei Dichlordimethylsilan das Hauptprodukt darstellt. Die Reaktion erfolgt unter Einsatz eines Kupfer-Katalysators bei etwa 300 °C und verlangt eine destillative Aufarbeitung zur Trennung der Produktsilane. Die Anteile der jeweiligen Chlormethylsilane können durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen, wie der Temperatur, dem Druck oder die Wahl des Katalysators, sowie durch die Zugabe von Additiven beeinflusst werden. Weiterhin haben die Reinheit der Edukte, die Partikelgröße des Siliciums und die Reaktoreigenschaften einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktgemisches.^[53,55,56]

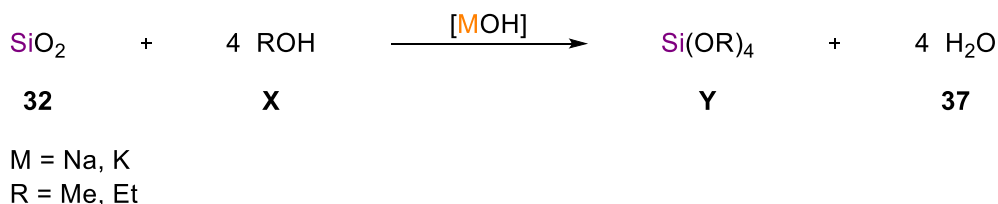


Schema 2.17: Müller-Rochow-Synthese zur Darstellung von Chlormethylsilanen.^[53,56]

Die erhaltenen Chlormethylsilane dienen industriell vor allem der Herstellung von Siliconen über eine kontrollierte Hydrolyse. Ebenfalls ist die Reaktion von Tetrachlorsilan oder (Chlormethyl)trichlorsilan mit Alkoholen zu Tetraalkoxysilanen und (Chlormethyl)trialkoxysilanen von großer Bedeutung, da vor allem Tetraethoxy- und Tetramethoxysilane (TEOS und TMOS) bei der Herstellung von Polymeren, Farben und Beschichtungen unverzichtbar sind.^[1,11,53,55]

Dieser herkömmliche Syntheseweg vom Quarz bis hin zu den Tetraalkoxysilanen über eine carbothermale Reduktion und die Müller-Rochow-Synthese sind mit mehrschrittigen Prozessen und einem sehr hohen Energiebedarf verbunden. Daher besteht bereits seit einigen Jahrzehnten das Bestreben einen neuen Prozess zur Darstellung von Alkoxy- und Organosilanen zu entwickeln. Neben neuen Syntheserouten sind auch alternative Silicium-Quellen, die nachhaltig gewonnen werden können, Bestandteil diverser Studien. Ideal zur umweltschonenden und nachhaltigen Gewinnung von Silicium eignet sich die Asche von Reishüllen (*rice husk ash*, RHA). Die Reishüllenasche ist ein landwirtschaftliches Abfallprodukt der Reis-Produktion und weist neben einem hohen Siliciumdioxid-Gehalt eine große Oberfläche auf.^[1,10,11,55,57,58]

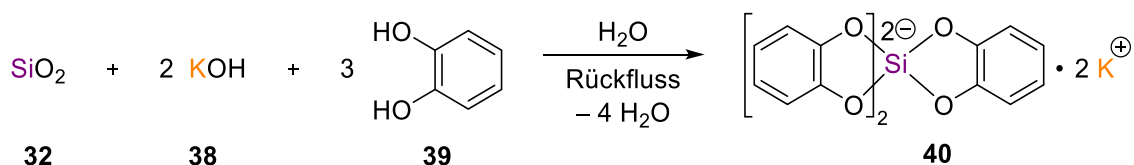
Ziel der Suche nach neuen Synthesemethoden ist vor allem die Vermeidung der carbothermalen Reduktion. Denkbar wäre eine direkte Synthese über die Aktivierung von SiO₂ mit einem Metallhydroxid und Umsatz mit vier Äquivalenten eines Alkohols zum entsprechenden Tetraalkoxysilan (s. Schema 2.18). Das bei der Depolymerisation entstehende Wasser kann jedoch wieder zur Hydrolyse führen und stellt demzufolge das eigentliche Problem dieser direkten Synthese dar. Daher wird dieses Forschungsbestreben in der Siliciumchemie auch als *Grand Challenge* bezeichnet.^[1,11]



Schema 2.18: *The Grand Challenge:* Die direkte Synthese von Tetraalkoxysilanen ausgehend von SiO₂ mit vier Äquivalenten eines primären Alkohols.^[1,11]

2.3.1 Hexavalente Silicate als erster Schritt zum Lösen der *Grand Challenge*

Während die direkte Darstellung von **Y** noch Bestandteil aktueller Forschungen ist, konnte die erste Depolymerisation von SiO_2 mit Brenzkatechin bereits in der 1930er Jahren beobachtet werden. ROSENHEIM *et. al.* konnten ausgehend von Kieselsäure unter Verwendung von 2,3-Dihydroxybenzol im basischen Milieu und Erhitzen zum Rückfluss hexavalente Tris(katecholato)silicate herstellen, welche in wässriger Lösung stabil sind (s. Schema 2.19). Grund dieser Stabilität sind die Ausbildung eines sechsfachkoordinierten Siliciumzentrums und die hohe Bindungsstärke von Silicium-Sauerstoff-Bindungen.^[1,2,59,60]



Schema 2.19: Depolymerisation von SiO_2 zu wasserlöslichen Tris(katecholato)silicaten.^[2]

Weitere Studien zeigen, dass andere Siliciumquellen, wie z. B. Silica Gel, Quarz, Tetraalkoxysilane, Tetrachlorsilan oder auch RHA Ausgangsmaterial für die Darstellung hexavalenter Silicate sein können, auf die im Absatz 2.3.4 genauer eingegangen werden soll. Ebenfalls konnten bereits diverse Kationen eingesetzt und die entsprechenden Silicate isoliert werden (s. Abb. 2.13).^[1,2,59–62]

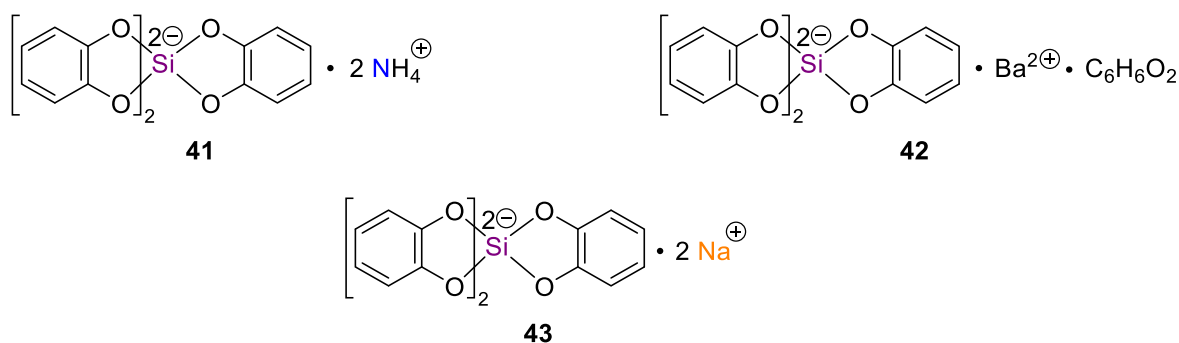
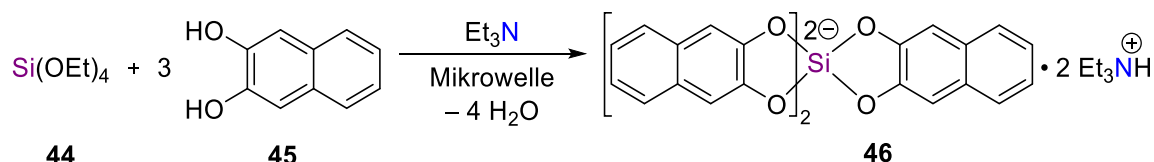


Abb. 2.13: Beispiele einiger hexavalenter Silicate.^[2,61,63]

Abhängig von der eingesetzten Quelle des Siliciums und des Amins kann die Reaktion bereits langsam bei Raumtemperatur stattfinden. Unter Erhitzen zum Rückfluss kann die Bildung eines Silicats deutlich schneller erfolgen. Die Verwendung von Silica oder Kieselsäure erfordert beispielsweise eine Reaktionszeit von einer Stunde unter Rückfluss. Die Reaktion von Tetraethoxysilan mit drei Äquivalenten 2,3-Dihydroxynaphthalen in Triethylamin wurde bereits Anfang der 2000er Jahre in einer herkömmlichen Haushaltsmikrowelle durchgeführt und konnte sogar innerhalb von sechs Minuten zu einer Ausbeute von 95% führen (s. Schema 2.20).^[2,55,59,60,62,63]



Schema 2.20: Synthese eines hexavalenten Silicats ausgehend von einem Tetraalkoxysilan **44** in einer herkömmlichen Haushaltsmikrowelle.^[62]

Die Silicate weisen eine leicht verzerrte oktaedrische Anordnung der Sauerstoffe um das Siliciumzentrum auf. Studien zu analogen Tris(2,3-dihydroxynaphthalato)silicaten mit verschiedenen Ammonium-Ionen haben ergeben, dass die Gegenkationen über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Anion wechselwirken. Analoge intermolekulare Wechselwirkungen konnten nicht beobachtet werden. ²⁹Si-NMR-Studien zeigen Signale im Bereich von -140 bis -146 ppm und bestätigen somit die Bildung eines hexavalenten Siliciumzentrums. Häufig lässt sich beobachten, dass die Festkörperstrukturen Kristallwasser und teilweise freie Katechol-Moleküle beinhalten. Der Anteil der H₂O-Moleküle ist jedoch oftmals unterschiedlich und hängt maßgeblich von der gewählten Syntheseroute, der Siliciumquelle sowie der Aufarbeitung ab. In wässriger Lösung konnte ebenfalls eine Wechselwirkung von hexavalenten Silicaten mit Wasser beobachtet werden. Bisherige Untersuchungen deuten auf das Ablösen eines Katechol-Sauerstoffs und die Koordination eines Wasser-Moleküls bzw. einer Hydroxy-Gruppe an das Siliciumzentrum hin.^[2,62–64]

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Reaktion von Siliciumdioxid mit Katecholderivaten liegt nahe, dass auch andere Chelatliganden mit ähnlicher Struktur zur Depolymerisation von SiO₂ eingesetzt und zum Lösen der *Grand Challenge* beitragen können.^[65]

2.3.2 Depolymerisation von Siliciumdioxid-Verbindungen mit Diolen

Brenzkatechin-Verbindungen agieren bei der Reaktion mit Siliciumverbindungen als Chelat-Ligand und gehen über die beiden Sauerstoffe eine Bindung mit dem Siliciumzentrum ein. Die Sauerstoffatome innerhalb des Liganden werden durch zwei Kohlenstoffe voneinander getrennt und sorgen im Silicat für die Ausbildung eines Fünfrings. Diese Molekülstruktur lässt sich auch in weiteren, nicht aromatischen Verbindungen, wie z. B. Ethylenglycol finden. Daher eignen sich auch Diole zur Depolymerisation von SiO₂.^[10,65–67]



Schema 2.21: Depolymerisation von SiO₂ mit Ethylenglycol, katalysiert durch Triäthylentetramin und Kaliumhydroxid.^[66]

Silica kann unter Zugabe von Ethylenglycol bei 200 °C innerhalb von 4-18 Stunden komplett umgesetzt werden. Das bei der Reaktion freigesetzte Wasser kann auf Grund der hohen Temperaturen destillativ entfernt und eine erneute Hydrolyse zum Siliciumpolymer vermieden werden. Weiterhin führt dies zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zu Gunsten der Produktbildung.^[10,65,66,68]

Jedoch bedarf es eines hoch siedenden Amins als Katalysator, wie beispielsweise Triethyltetramin (TETA), zur Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppen des Glycols. Die Zugabe katalytischer Mengen Kaliumhydroxid kann die Reaktion ebenfalls beschleunigen, da die Reaktionszeit maßgeblich von der Geschwindigkeit der Deprotonierung abhängig ist. Weiterhin kann die Depolymerisation des SiO₂ deutlich schneller erfolgen, wenn das Ausgangsmaterial eine möglichst große Oberfläche aufweist. Während das Auflösen von Silica mit einer Fläche von 182 m²/g 18 h in Anspruch nimmt, kann Silica mit 280 m²/g bereits innerhalb von 6 h unter den identischen Reaktionsbedingungen in Lösung gebracht werden. Neben herkömmlichen Siliciumquellen, wie Silica oder Quarz, kann auch RHA als nachhaltige Siliciumquelle eingesetzt werden, sofern eine große Oberfläche vorhanden ist.^[10,66,67]

Der Einsatz verschiedener Ethylenglycol-Derivate sowie Propandiolen führt zu vierfach-gebundenen Silicaten mit Fünf- oder Sechsringen. Jedoch hängt die Struktur in Lösung maßgeblich von den Wechselwirkungen mit dem Amin sowie von sterischen Einflussfaktoren ab. ²⁹Si-NMR Studien der Silane **49** und **50** ergeben Signale im Bereich von -103 bis -104 ppm, welche auf pentavalente Silicate hindeuten. Verbindung **49** liegt jedoch vierfach gebunden vor und wird vom TETA koordiniert (s. Abb. 2.14 – links).

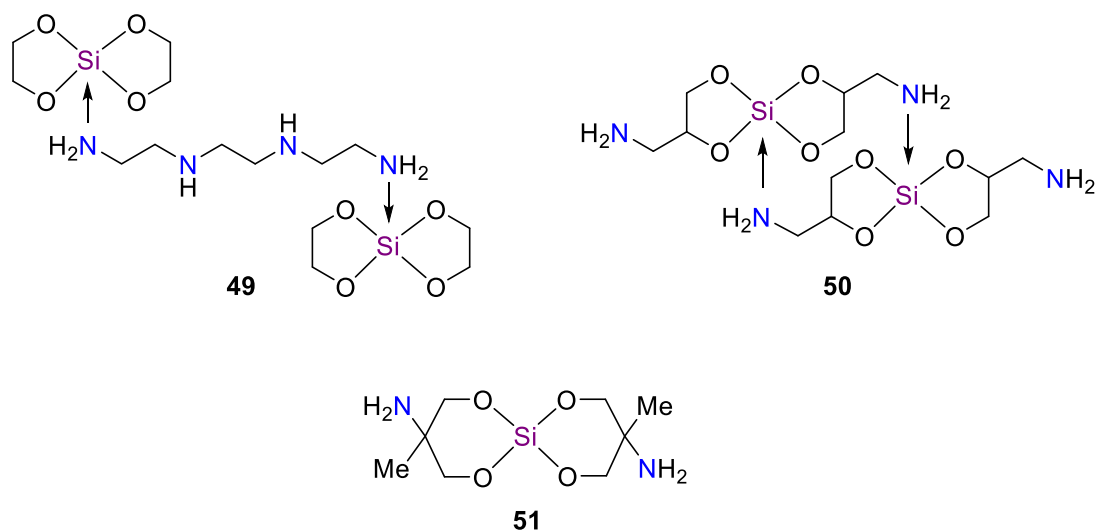
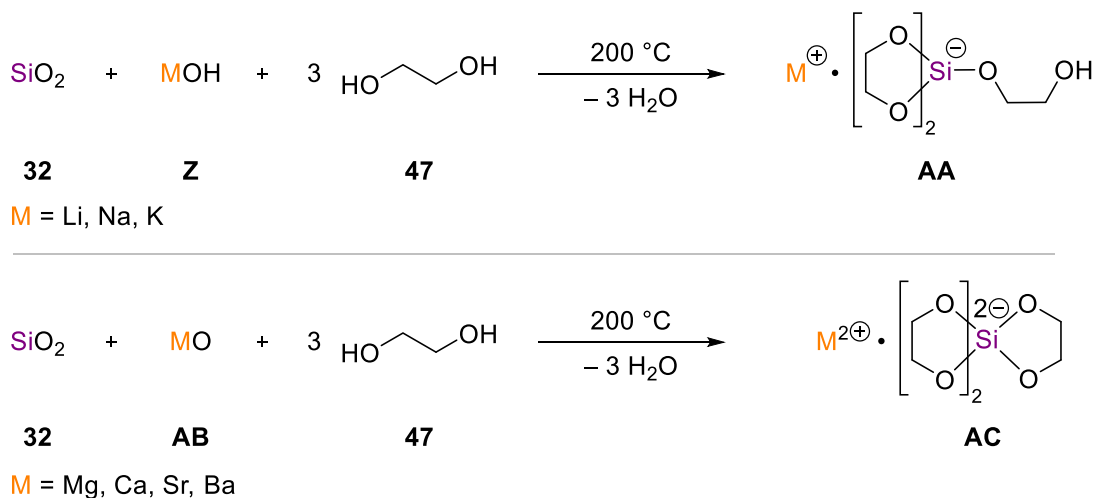


Abb. 2.14: Beispiele verschiedener vierfach-gebundener Silicate, hergestellt über eine Depolymerisation von SiO₂ mit verschiedenen Diolen und Triethyltetramin (TETA).^[66]

Silan **50** ist ebenfalls vierfach gebunden und weist intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Siliciumzentren und den Aminomethyl-Henkeln auf, die eine Hochfeldverschiebung erklären können (s. Abb. 2.14 – rechts). Die ²⁹Si-NMR Experimente

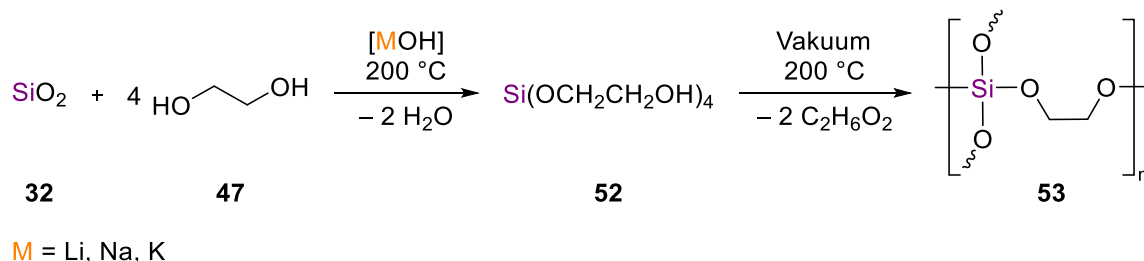
zu Silan **51** ergeben ein Signal bei -77 ppm, welches auf ein vierfachgebundenes Siliciumzentrum hindeutet. Hier wird eine Koordination durch Donorzentren auf Grund des hohen sterischen Anspruchs der Diol-Liganden unterbunden (s. Abb. 2.14 – unten).^[1,65,69]

Weitere experimentelle Studien zeigen, dass eine Depolymerisation von SiO_2 ebenfalls in Abwesenheit eines Amins durchgeführt werden kann. Es sind jedoch äquivalente Mengen eines Metalloxids oder -hydroxids erforderlich. Hierbei führen Alkalimetallhydroxide zu pentavalenten Silicaten **AA** (s. Schema 2.22 – oben), während mit Erdalkalimetalloxiden hexavalente Verbindungen **AC** ausgebildet werden (s. Schema 2.22 – unten). Die Geschwindigkeit dieser SiO_2 -Abbaureaktionen hängt maßgeblich von der Konzentration der Base und der Oberfläche des Silicas ab.^[1,10,65,68]



Schema 2.22: Synthese pentavalenter und hexavalenter Glycolatosilicate über Depolymerisation von Siliciumdioxid.^[1,10,65,68]

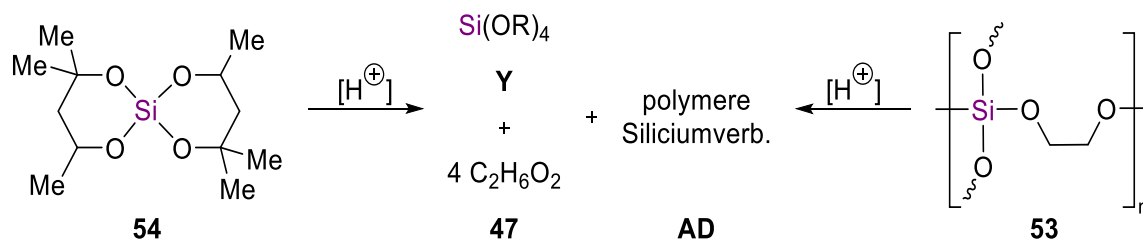
Werden lediglich katalytische Mengen eines Alkalimetallhydroxids eingesetzt, nimmt die Reaktionszeit deutlich zu. Die hierbei entstehenden Siliciumverbindungen können nicht destillativ aufgearbeitet werden, da unter Wärmezufuhr eine Polymerisation erfolgt (s. Schema 2.23). ^{29}Si -NMR Studien von Verbindung **53** zeigen jedoch Signale im Bereich von -62 bis -65 ppm und bestätigen so die Existenz tetravalenter Siliciumzentren.^[1,68,69]



Schema 2.23: Synthese eines Glycolatosilicats mit anschließender Polymerisation.^[1,68]

Ausgehend von vierfachgebundenen Silicaten **54** oder auch von polymeren Glycolatosilicaten (**53**) können Tetraalkoxysilane hergestellt werden. Bei der Säurekatalysierten Reaktion mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Tetraalkoxysilane (**Y**)

unter Bildung von Ethylenglycol. Jedoch kann diese Synthese noch nicht selektiv zur Bildung von **Y** durchgeführt werden (s. Schema 2.24).^[1,11,70]

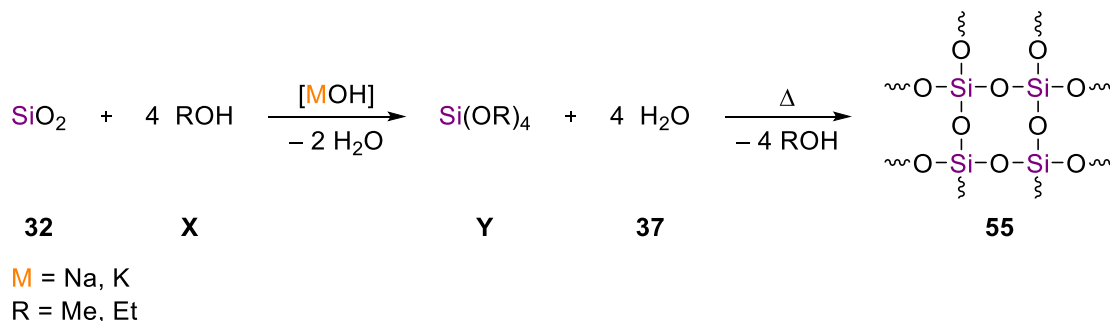


Schema 2.24: Säure-katalysierte Darstellung von Tetraalkoxysilanen ausgehend von tetravalenten (**54**) oder polymeren (**53**) Glycolatosilicaten.^[1,11,70]

Diese Erkenntnisse zur Depolymerisation von SiO_2 sind ein weiterer Schritt zur Lösung der *Grand Challenge* in der Siliciumchemie. Es können die carbothermale Reduktion sowie die Müller-Rochow-Synthese vermieden und somit ein energetisch deutlich günstigerer und umweltschonenderer Prozess zur Darstellung von Tetraalkoxysilanen genutzt werden. Jedoch fehlt weiterhin der direkte Zugang zu Tetraalkoxysilanen ausgehend von Siliciumdioxid-Materialien.^[1,11,70]

2.3.3 Direktsynthesen von Tetraalkoxysilanen

Das entscheidende Problem bei einer direkten Synthese von Tetraalkoxysilanen über eine Reaktion von Siliciumdioxid mit Alkoholen ist die Entstehung von Wasser. Das bei der Depolymerisation von SiO_2 freiwerdende H_2O führt insbesondere unter hoher Energiezufuhr, welche für eine erfolgreiche Si-O-Bindungsspaltung erforderlich ist, zur erneuten Polymerisation eines Siliciumdioxid-Oligomers (s. Schema 2.25). Im folgenden Abschnitt sollen daher drei Methoden zur direkten Darstellung von Tetraalkoxysilanen vorgestellt werden, bei denen das entstehende Wasser abgefangen bzw. die Bildung von Wasser vermieden wird.^[11,70]



Schema 2.25: Bei der direkten Synthese von **Y** ausgehend von SiO_2 und vier Äquivalenten eines primären Alkohols werden zwei Äquivalente Wasser freigesetzt, die zur erneuten Polymerisation des Siliciumdioxids führen können.^[70]

Die Arbeitsgruppe um N. FUKAYA entwickelte eine Apparatur, die es ermöglicht die Reaktion von Silica mit primären Alkoholen bei hoher Temperatur und unter hohem Druck durchzuführen und gleichzeitig das entstehende Wasser mit 3 Å Molsieb zu binden (s. Abb. 2.15). Die Trennung der Reaktionskammer vom Molsieb ist notwendig, da ansonsten auch das Molekularsieb, welches aus Alumosilicaten besteht und daher ebenfalls aus einem SiO_2 -Gerüst aufgebaut ist, abgebaut werden kann.

Neben dem Molsieb bieten sich weitere Dehydrierungs-Reagenzien, wie z. B. Calciumoxid, Magnesiumsulfat oder Calciumchlorid an. Die höchsten Ausbeuten an Tetraethylorthosilicat (TEOS) lassen sich mit CaO erzielen, wobei die Regeneration von Molsieb einfacher erfolgen kann.^[70,71]

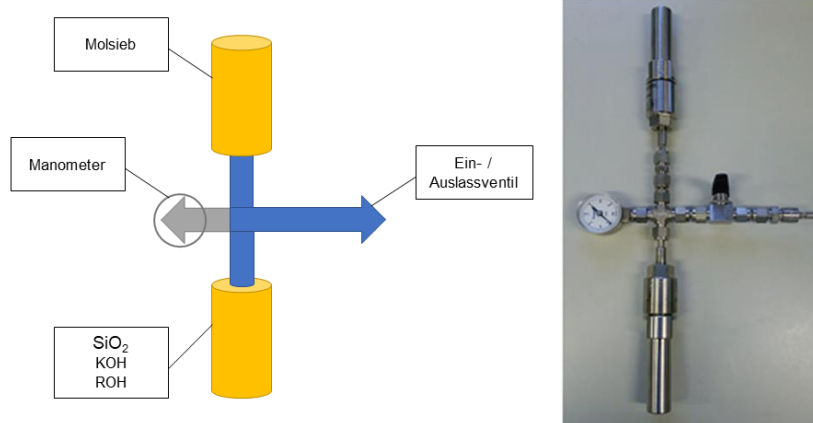
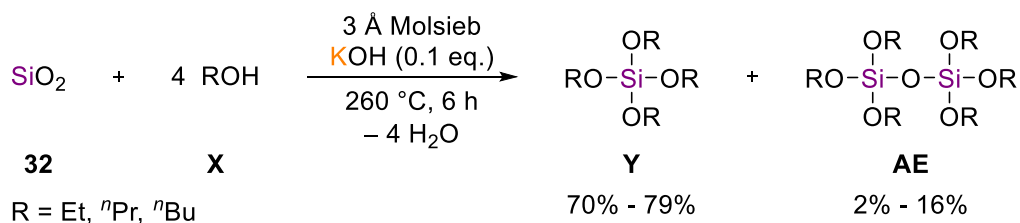


Abb. 2.15: Apparatur der Arbeitsgruppe von N. FUKAYA zur direkten Synthese von Tetraalkoxysilanen ausgehend von Siliciumdioxid und einem Alkohol, katalysiert durch Kaliumhydroxid.^[71]

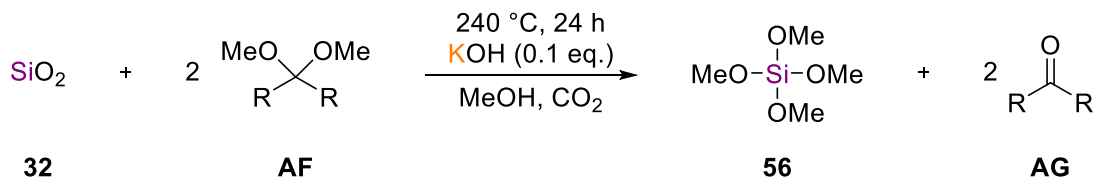
Die Reaktion wird katalysiert durch Kaliumhydroxid und findet bei 260 °C innerhalb von sechs Stunden statt. Eine Hydrolyse der Tetraalkoxysilane kann jedoch nicht vollständig unterbunden werden, sodass auch ein Disiloxan als Nebenprodukt entsteht (s. Schema 2.26). Trotz der relativ aufwändigen Apparatur und den harschen Reaktionsbedingungen bietet dieser Prozess Hoffnung großtechnisch Anwendung zu finden. Ein *Scale up* auf eine 200 mL Apparatur konnte bereits erfolgen.^[70,71]



Schema 2.26: Bei der Synthese von **Y** in der Apparatur der Arbeitsgruppe von N. FUKAYA entsteht neben dem gewünschten Produkt auch ein geringer Anteil des entsprechenden Disiloxans.^[70,71]

Die Bildung des Hydrolyseproduktes **AE** lässt sich offensichtlich nur vermeiden, sollten ein Syntheseweg gewählt werden, bei dem kein Wasser entsteht oder dieses chemisch gebunden wird. Ebenfalls in der Forschungsgruppe von N. FUKAYA wurde daher eine

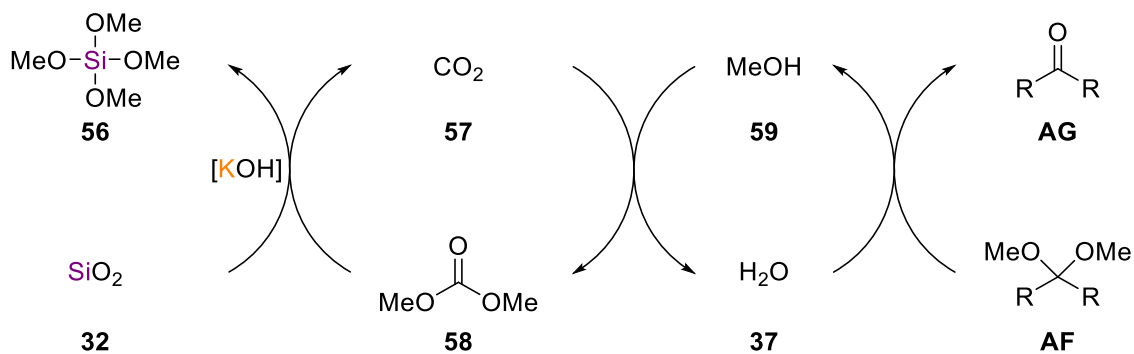
Synthese entwickelt, bei der Wasser über eine Reaktion mit einem Acetal zu einem Keton und Methanol entfernt wird (s. Schema 2.27). Neben den bekannten Edukten Siliciumdioxid, einem Alkohol und katalytische Mengen KOH bedarf es hierbei zusätzlich zweier Äquivalente eines Acetals sowie einer Kohlenstoffdioxidatmosphäre, obwohl letzteres ebenfalls bei der Reaktion entsteht (s. Schema 2.28). Die Synthese muss demzufolge in einem Autoklav stattfinden.^[11,70]



R = H, Alkyl, Aryl

Schema 2.27: Synthese von Tetramethylorthosilicat (TMOS) (**56**) unter Zugabe eines Acetals sowie CO₂ zur Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsmedium und Vermeidung einer Hydrolyse zum Disiloxan.^[11]

Die besten Ausbeuten in Höhe von 59% können bei 260 °C und 20 bar mit 2,2-Dimethoxypropan innerhalb einer Reaktionszeit von 24 Stunden erhalten werden. Mechanistische Studien zeigen, dass bei dieser Synthese zunächst Methanol, CO₂ und das Acetal zu Dimethylcarbonat (**58**) und einem Keton reagieren (s. Schema 2.28). Die Bildung des Dialkylcarbonats ist hierbei entscheidend für die Darstellung des Tetramethoxysilans.^[11,70]



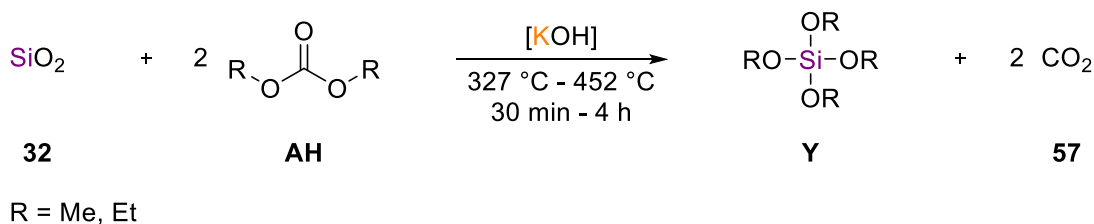
R = H, Alkyl, Aryl

Schema 2.28: Mechanismus der TMOS (**56**) Synthese sowie der reaktiven Bindung des Wassers durch ein Acetal.^[11]

Diese Syntheseroute konnte auch erfolgreich mit nachhaltigen Siliciumquellen, wie z. B. RHA durchgeführt werden, ist jedoch nur zur Darstellung von Tetramethoxysilan (**56**) geeignet. Da die reaktive und entscheidende Spezies Dimethylcarbonat ist, liegt nahe die Depolymerisation von Siliciumdioxiden mit Dialkylcarbonaten durchführen zu können.^[11,70]

Die Reaktion von SiO₂ kann erfolgreich mit Dimethyl- (**58**) sowie mit Diethylcarbonat (**60**) zur Darstellung von TMOS bzw. TEOS in einem *fixed bed flow reactor* durchgeführt werden.

Je nach eingesetztem Carbonat und verwendeter Siliciumquelle ist eine Temperatur von 327 °C bis 452 °C und ein Druck von 0.96 bar erforderlich.^[70,72-74]



Schema 2.29: Depolymerisation von Siliciumdioxid mit einem Dialkylcarbonat in einem *fixed bed flow reactor*.^[70,72]

Zur Aktivierung der Siliciumdioxid-Oberfläche wird zunächst eine Alkalimetallbase, also ein Alkalimetallhydroxid, wie beispielsweise Kaliumhydroxid, benötigt. Im Anschluss kann eine Reaktion mit Dialkylcarbonaten erfolgen. Wobei die Depolymerisation mit Dimethylcarbonat (**58**) auf Grund der höheren Reaktivität deutlich schneller als mit Diethylcarbonat (**60**) verläuft.^[70,72,73]

Auch die letzten beiden vorgestellten Synthesemethoden bieten eine gute Möglichkeit zur Darstellung von Tetraalkoxysilanen, konnten die carbothermale Reduktion als großtechnischen Zugang zu Siliciumverbindungen jedoch nicht ablösen. Da die beiden Synthesen eine interessante Herangehensweise zur Lösung der *Grand Challenge* bieten, stellen jedoch beide Methoden eine Orientierung zur alternativen Darstellung von Alkoxysilanen dar. Ebenfalls besteht die Möglichkeit diese Syntheserouten mit weiteren Siliciumquellen neben Silica Gel durchzuführen. Im nächsten Absatz sollen daher alternative SiO₂ Quellen vorgestellt und ihre Vor- sowie Nachteile diskutiert werden.

2.3.4 Alternative Siliciumdioxid Ressourcen

Die zuvor vorgestellten Synthesen zur alternativen Darstellung von Alkoxysilanen basieren überwiegend auf der Depolymerisation von Silica Gel. Dieses wird wiederum über energieintensive Reaktionen hergestellt und stellt somit keine sinnvolle Siliciumdioxid Quelle zur Gewinnung von Tetraalkoxysilanen über alternative Syntheserouten dar. Im Folgenden sollten daher alternative SiO₂ Ressourcen vorgestellt werden.^[70]

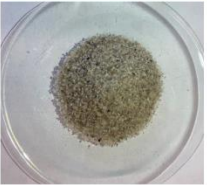
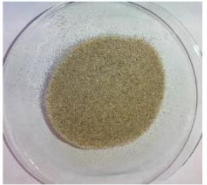

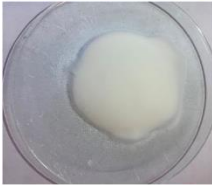
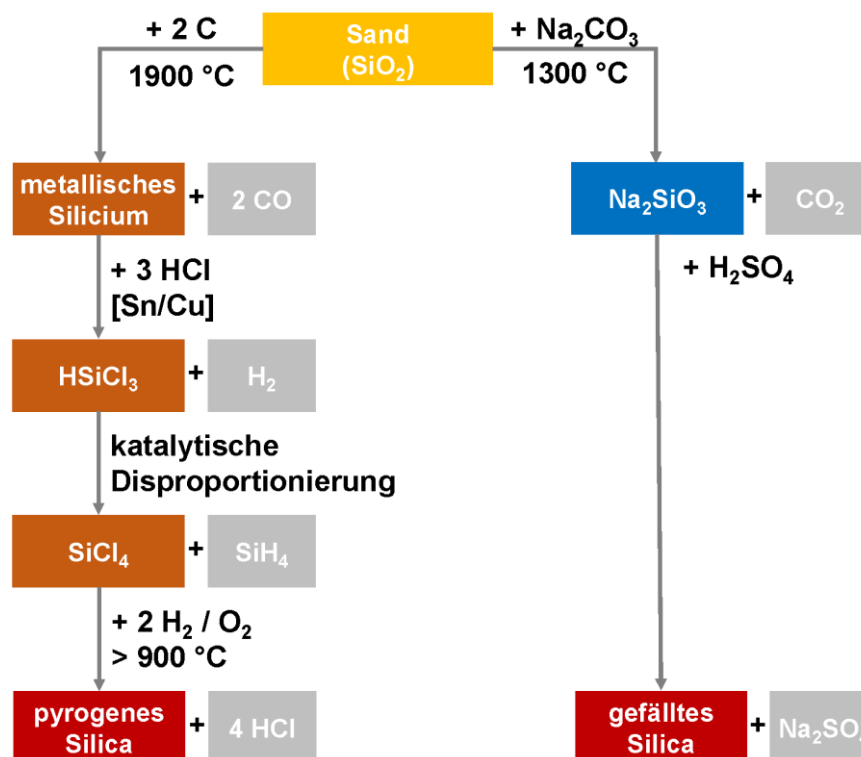
natürliche SiO ₂ -Quellen			synthetische SiO ₂ -Quellen		
grober Sand	feiner Sand	rice husk ash	pyrogenes Silica	gefälltes Silica	Si(OR) ₄
					$ \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \\ \\ \text{Y} \end{array} $
spezifische Oberfläche					molekulare Struktur
Reaktivität					

Abb. 2.16: Die Reaktivität hinsichtlich einer Depolymerisation ist abhängig von der spezifischen Oberfläche der natürlichen sowie synthetischen Siliciumdioxid-Quellen.^[1,75,76]

Die Darstellung von pyrogenem Silica Gel beginnt ausgehend von der carbothermalen Reduktion von Siliciumdioxid mit Kohlenstoff bei etwa 1900 °C in einem Lichtbogenofen und verursacht als Nebenprodukt klimaschädliches und giftiges Kohlenstoffmonoxid (s. Schema 2.30 – links). Im nächsten Schritt wird das metallische Silicium mit Chlorwasserstoff zum Trichlorsilan umgesetzt und anschließend über eine katalytische Disproportionierung zu Tetrachlorsilan weiterverarbeitet. Erst mit dem erhaltenen Tetrachlorsilan ist es möglich, sehr feinporiges Siliciumdioxid in Form von pyrogenem Silica über eine gezielte Hydrolyse darzustellen.^[1,53,70]



Schema 2.30: Syntheseroute zur Darstellung von feinporigen, pyrogenen Silica Gel ausgehend von einer carbothermalen Reduktion (links) sowie von gefälltem Silica Gel über einen Aufschluss mit Natriumcarbonat (rechts).^[1,53,75]

Weiterhin gibt es eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von gefälltem Silica, die jedoch aus energetischer und umwelttechnischer Sicht auch sehr unattraktiv erscheint. Als Siliciumdioxid-Quelle dient ebenfalls Sand, welcher bei etwa 1300 °C mit Natriumcarbonat zum Natriumsilicat und Kohlenstoffdioxid aufgeschlossen wird. Das Silicat kann im Anschluss unter Zugabe von Schwefelsäure zur gezielten Synthese von gefälltem Silica genutzt werden. Als Nebenprodukte entstehen Natriumsulfat sowie Wasser (s. Schema 2.30 – rechts).^[1]

Beide Syntheserouten zur Darstellung von Silica Gel gehen mit einem sehr hohen Energieaufwand einher. Weiterhin werden unerwünschte Nebenprodukte, wie Natriumsulfat, Kohlenstoffmono- sowie Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoff produziert, die teilweise wassergefährdend, klimaschädlich sowie toxisch sind. Vor allem ist aber der Prozess des Umwandeln einer natürlichen Siliciumdioxid-Quelle in Zwischenprodukte, die anschließend wieder zu Siliciumdioxid weiterreagieren, völlig unlogisch. Sinnvoller wäre eine direkte Nutzung natürlicher Siliciumdioxid-Quellen. Daher ist die Verwendung von Silica Gel nicht nur aus energetischer, sondern auch aus ökonomischer Sicht keine nachhaltige Lösung zur Gewinnung von Silicium-Verbindungen.^[1]

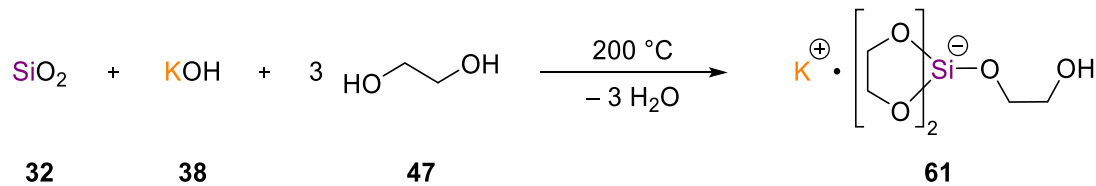
Eine deutlich attraktivere Siliciumdioxid-Ressource stellt die Asche von Reishülsen (*rice husk ash* oder *rice hull ash*, RHA) dar. Die Reishülsen fallen vor allem in Asien und Amerika als Abfallprodukt der Lebensmittelproduktion an und werden zur Energieerzeugung verbrannt. Die verbleibende Asche hat einen Siliciumanteil von bis zu 90 Gew.% und weist eine relativ große Oberfläche auf. Neben SiO₂ lassen sich beispielsweise K₂O, Na₂O, MgO, CaO und Al₂O₃ in der Asche finden. Eine simple Aufreinigung ist über das Waschen mit verdünnter Salzsäure möglich.^[1,70]

Weiterhin steht die RHA in einer großen Menge zur Verfügung. Allein in den USA fallen jährlich fast 250.000 Tonnen der Asche an. Da es sich um ein Abfallprodukt der Energiegewinnung handelt, ist die Nutzung zudem nicht nur nachhaltig, sondern auch günstig.^[1]

Ob sich eine Silicium-Quelle zur Depolymerisation über die hier vorgestellten Syntheserouten eignet, hängt maßgeblich von der Größe der Oberfläche ab. Während Silica Gel eine sehr große Oberfläche aufweist, ist die der Reishülsen-Asche oftmals etwas geringer. Für die Oberfläche von Silica Gel lassen sich in der Literatur-Werte zwischen 280 m²·g⁻¹ bis 800 m²·g⁻¹ finden. Die spezifische Oberfläche von Reishülsenasche ist abhängig von der Temperatur der Veraschung. Je höher diese ist, desto feinkörniger sind die Partikel und desto größer die Oberfläche. Es konnten Werte im Bereich von 1 m²·g⁻¹ bis 224 m²·g⁻¹ in der Literatur gefunden werden.^[1,10,11,70,71,75]

Die in den vorherigen Absätzen vorgestellten Syntheserouten tetravalenter Silicium-Verbindungen wurden bereits alle auch mit Reishülsenasche und teilweise weiteren Siliciumdioxid-Quellen durchgeführt. Hier vorgestellt werden sollen die Ergebnisse zur

Depolymerisation von Siliciumdioxid über die Reaktion mit Ethylenglycol und Kaliumhydroxid innerhalb einer Stunde (s. Schema 2.31).^[1,10,11,70]



Schema 2.31: Depolymerisation verschiedener Siliciumdioxid-Ressourcen über die Reaktion mit Ethylenglycol und Kaliumhydroxid.^[10]

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte anhand des Siliciumdioxid-Rückstandes nach einer Reaktionszeit von einer Stunde. Erwartungsgemäß konnte mit Silica Gel der größte Umsatz in Höhe von 99% erzielt werden, da dieses Material die größte Oberfläche aufweist (s. Tab. 2.2). Die Reishülsenasche mit der kleinsten Oberfläche zeigt den niedrigsten Umsatz und bestätigt somit auch die Abhängigkeit des Umsatzes von der Materialoberfläche.^[1,10,11,70]

Tab. 2.2: Oberflächen und Umsätze der Reaktionen verschiedener Siliciumdioxid-Quellen mit Ethylenglycol und Kaliumhydroxid bei 200 °C nach einer Reaktionszeit von einer Stunde.^[10]

Siliciumdioxid-Quelle	Spezifische Oberfläche [m ² ·g ⁻¹]	Umsatz [%]
Silica Gel	380.0	99
RHS3-700	164.0	94
RHS3-800	143.7	90
RHS2-700	24.2	85
RHS2-800	22.5	78
RHS1	2.1	56
kristallines Silica	0.3	2

Auch weitere Siliciumdioxid-Quellen wie Sand oder Diatomeenerde können zur Depolymerisation von SiO₂ eingesetzt werden. Während Diatomeenerde, also natürlich vorkommender, amorpher Kieselgur, eine Oberfläche von 1 m²·g⁻¹ bis 70 m²·g⁻¹ aufweist, beläuft sich die spezifische Oberfläche von Sand auf lediglich 0.3 m²·g⁻¹ bis 0.8 m²·g⁻¹. Kieselgur stellt somit auch eine interessante Ressource dar, die jedoch von der Reishülsenasche auf Grund dessen großen Potentials verdrängt wird.

Sand eignet sich bedingt durch die geringe Oberfläche sowie weiterer Inhaltstoffe, wie Boro- oder Alumosilicate, hingegen eher weniger zur Synthese von tetravalenten Siliciumverbindungen, sollte aber im Rahmen der eigenen Studien eingesetzt werden, um das Potential der entwickelten Synthesen genauer zu untersuchen.^[1,10,71]

Die Erkenntnisse zur Depolymerisation von Siliciumdioxid mit alternativen Siliciumquellen wurden vor allem anhand der Synthese von tetravalenten Siliciumverbindungen gewonnen. Erste Untersuchungen zur Depolymerisation von SiO₂-Strukturen wurden hingegen auf der

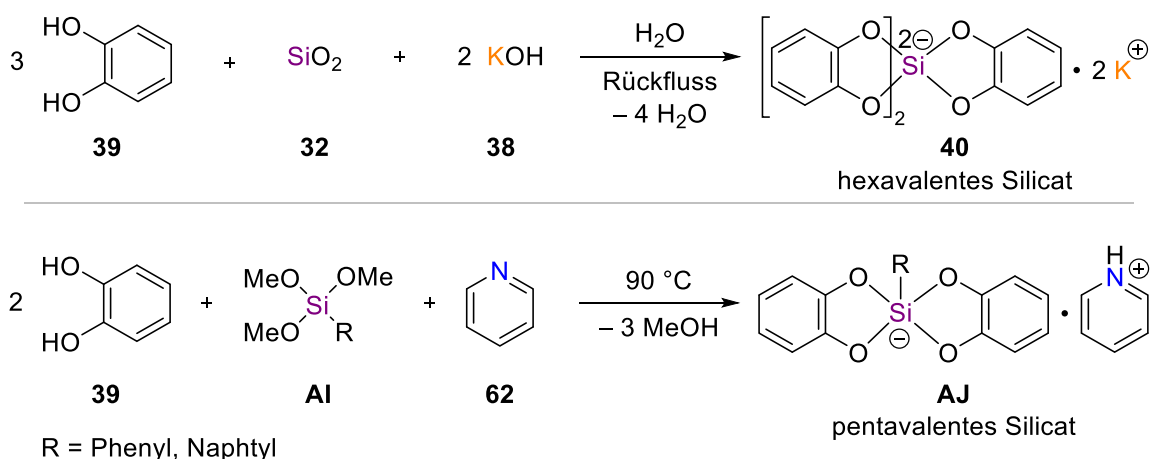
Basis der Synthese von penta- sowie hexavalenter Silicate durchgeführt, auf die daher im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

2.4 Synthese, Reaktivität und Anwendung hypervalenter Silicate

In den 1930er Jahren wurden die ersten Depolymerisationen von Siliciumdioxid-Verbindungen zunächst unter Verwendung von Brenzkatechin sowie später von diversen Diolverbindungen beobachtet und fünffach- sowie sechsfach-gebundene Siliciumzentren dargestellt. Demnach können anhand dieser Silicate Erkenntnisse zum Abbau von SiO_2 gewonnen und potenzielle Lösungen der *Grand Challenge* gefunden werden. In diesem Kapitel soll daher auf die Synthese einiger Silicate sowie deren Reaktivität und Anwendungen in der Siliciumchemie eingegangen werden. Hierbei wird ein Fokus auf Verbindungen mit Brenzkatechin-Liganden sowie dessen Derivate gelegt. In der Literatur sind weitere hypervalente Silicate mit einer großen Anzahl verschiedener Liganden zu finden, die beispielsweise auch Stickstoffzentren enthalten.^[1,2,66,68,77,78]

2.4.1 Synthese und Struktur pentavalenter, zwitterionischer Silicate

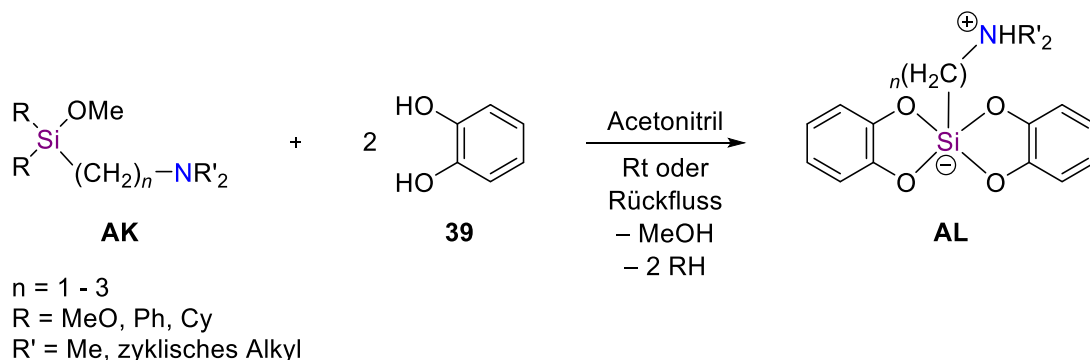
Während über eine Reaktion von Siliciumdioxid mit Brenzkatechinen hexavalente Silicate gebildet werden (s. Absatz 0), können durch Umsatz von Alkoxyorganosilanen mit Brenzkatechin-Derivaten pentavalente Silicate aufgebaut werden (s. Schema 2.32).^[2,77-79]



Schema 2.32: Synthese penta- und hexavalenter Silicate über Silicium-Sauerstoff-Bindungsspaltungen.^[2,77,79]

Reaktionen von Trialkoxyorganosilanen **AI** mit zweizähligen Diol-Liganden in Gegenwart von Aminen führen zu pentavalenten Silicaten in Form von Ammoniumsalzen (s. Schema 2.32 – unten). Verfügt das Alkoxyorganosilan über einen Aminohenkel, können zudem zwitterionische Silicate aufgebaut werden. Das Stickstoffzentrum ist hierbei über eine Kohlenstoffkette von ein bis drei Kohlenstoffen mit dem Siliciumzentrum verbunden. Die

Synthese verläuft regulär über die Spaltung von Silicium-Sauerstoff-Bindungen, also der Abspaltung der Alkoxyreste unter Freisetzung von Alkoholen. Bei der Reaktion von (Aminoalkyl)alkoxyorganosilanen (**AK**) konnte sogar eine Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung von bis zu zwei Si-C-Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen beobachtet werden (s. Schema 2.33).^[31,78–81]



Schema 2.33: Synthese pentavalenter, zwitterionischer Silicate über Silicium-Sauerstoff- sowie Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltungen.^[78,80]

In pentavalenten, zwitterionischen Silicaten ist das Silicium fünffach gebunden und somit formal einfach negativ geladen. Die positive Ladung liegt auf dem vierfachgebundenen Stickstoffatom im Amino-Seitenarm. Auf Grund der fünf Bindungen zum Silicium können sich die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome um das Zentralatom in Form einer trigonalen Bipyramide oder einer quadratisch planaren Pyramide anordnen (s. Abb. 2.17).

Die Geometrie der Silicate ist hierbei maßgeblich von den Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur, also von sterischen und elektronischen Einflüssen sowie von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (WSBB) u.a. mit Lösungsmittel-molekülen geprägt. Häufig liegen die jeweiligen Geometrien nicht ideal, sondern leicht verzerrt vor. In einer trigonalen Bipyramide befindet sich je ein Sauerstoffatom der Diolato-Liganden in axialer und eins in äquatorialer Stellung zum Siliciumzentrum. Der organische Rest bzw. der Aminohenkel ist demnach auch in äquatorialer Position zum zentralen Silicium zu finden. Eine verzerrte quadratische Pyramide kann beispielweise durch intramolekulare Wechselwirkungen oder intermolekulare WSBB mit Lösungsmittelmolekülen begünstigt werden. Die Chelat-Liganden liegen hierbei in der Grundfläche und der organische Rest ist orthogonal zur Ebene angeordnet.^[31,78,80–83]

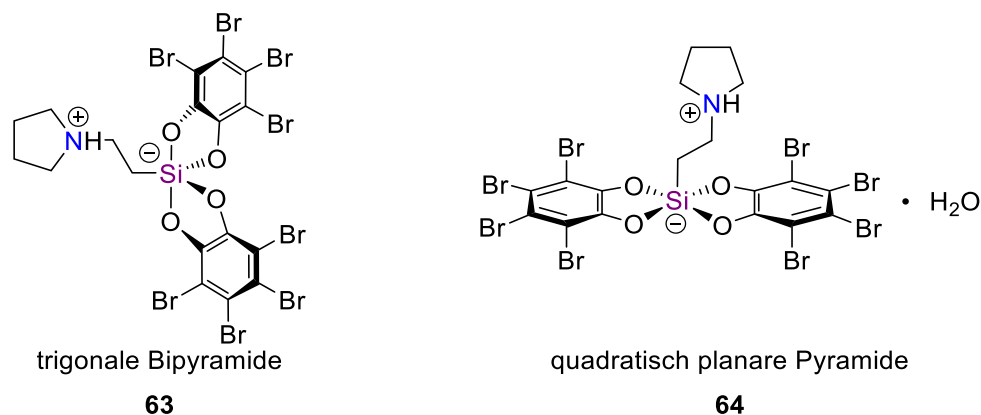
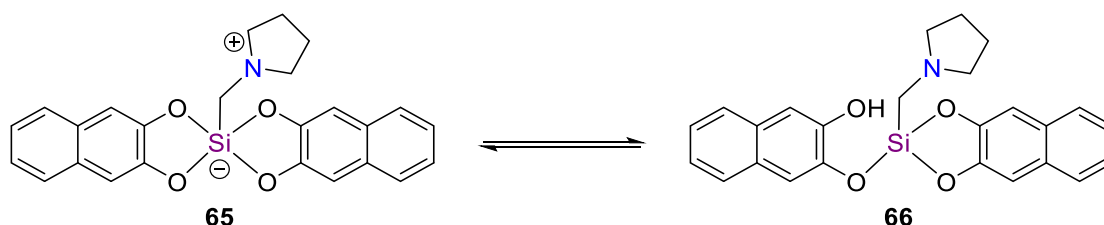


Abb. 2.17: Trigonal bipyramidales (links) und quadratisch planares (rechts) zwitterionisches Silicat.^[81]

In Lösung liegen diese Silicate ebenfalls als pentavalente, zwitterionische Verbindungen vor. ²⁹Si-NMR Experimente in deuteriertem Dimethylsulfoxid, Chloroform und Acetonitril zeigen Signale im Bereich von -87.9 ppm bis -106.0 ppm und bestätigen somit die Annahme eines fünffach gebundenen Siliciumzentrums. Im ¹H-NMR liegen die Signale der CH₂-Gruppe des Amino-Henkels von (Aminomethyl)silicaten als Doublett vor. Dies deutet auf eine Protonierung des Stickstoffzentrums und daher ebenfalls auf eine zwitterionische Verbindung hin. In Lösung wäre jedoch denkbar, dass ein Gleichgewicht zwischen der pentavalenten, ionischen und der tetravalenten, nicht ionischen Siliciumverbindung vorliegt (s. Schema 2.34). Allerdings lassen sich für die Signale im ¹H-, ¹³C- sowie im ²⁹Si-NMR lediglich einfache Signalsätze finden. Im Falle eines Gleichgewichts sollten sich doppelte Signalsätze insbesondere für die aromatischen Signale finden lassen.^[78,81]



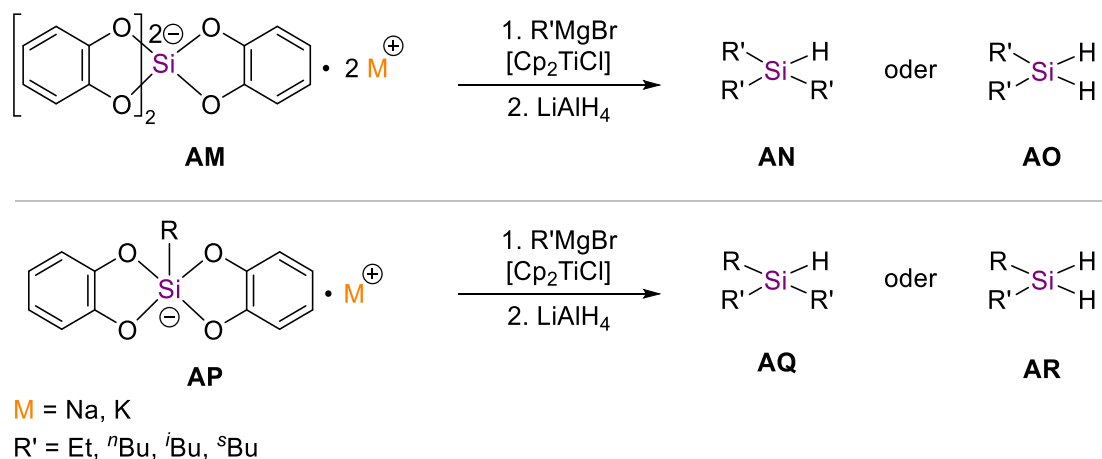
Schema 2.34: Potenzielles Gleichgewicht zwischen einem tetra- und einem pentavalenten Silicat in Lösung.^[81]

Die in der Literatur veröffentlichten zwitterionischen Silicate sind in Hinsicht des Amino-Henkels aber auch der Oxalato-Liganden sehr vielfältig. Jedoch lassen sich überwiegend Verbindungen finden, die ein tertiäres Stickstoffzentrum aufweisen. Diese Verbindungen bieten daher neue Möglichkeiten für Anwendungen in der organischen Synthese, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.^[31,78,80–85]

2.4.2 Reaktivität und Anwendung hypervalenter Silicate

Hypervalente Siliciumverbindungen finden auf Grund ihrer strukturellen Vielfalt in der Synthese, der Katalyse sowie im Bereich von Materialien, Oberflächen und Nanopartikeln ein breites Anwendungsspektrum. In diesem Rahmen soll daher nur ein kleiner Einblick in die Reaktivität von hypervalenten Silicaten gegeben werden.^[61,86,87]

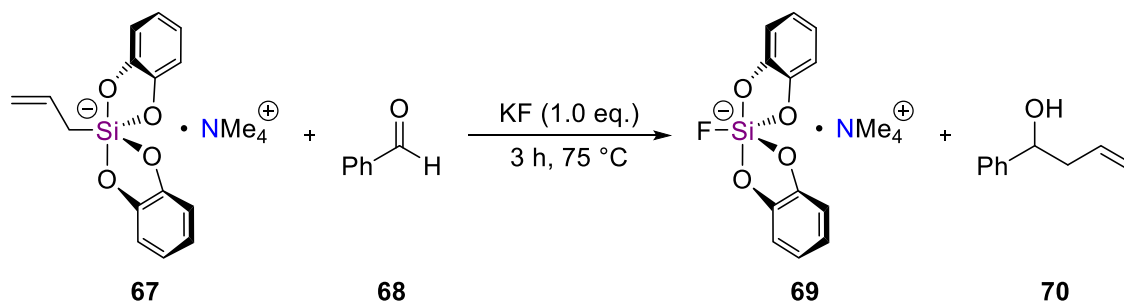
Obwohl das Siliciumzentrum hypervalenter Silicate formal negativ geladen ist, können Reaktionen mit diversen Nucleophilen, wie z. B. Hydriden, Grignard-Verbindungen und Lithiumorganyle, beobachtet werden. Der Umsatz von penta- oder hexavalenten Silicaten mit Grignard-Reagenzien und anschließender Hydrierung ermöglicht beispielsweise den Aufbau von Organosilanen (s. Schema 2.35). Die Zugabe von katalytischen Mengen Cp_2TiCl_2 erhöht zudem die Reaktivität der Grignard-Verbindung.^[61,87-90]



Schema 2.35: Die Reaktion von penta- und hexavalenten Silicaten mit Grignard-Reagenzien ermöglicht den Aufbau von Organosilanen.^[61,89]

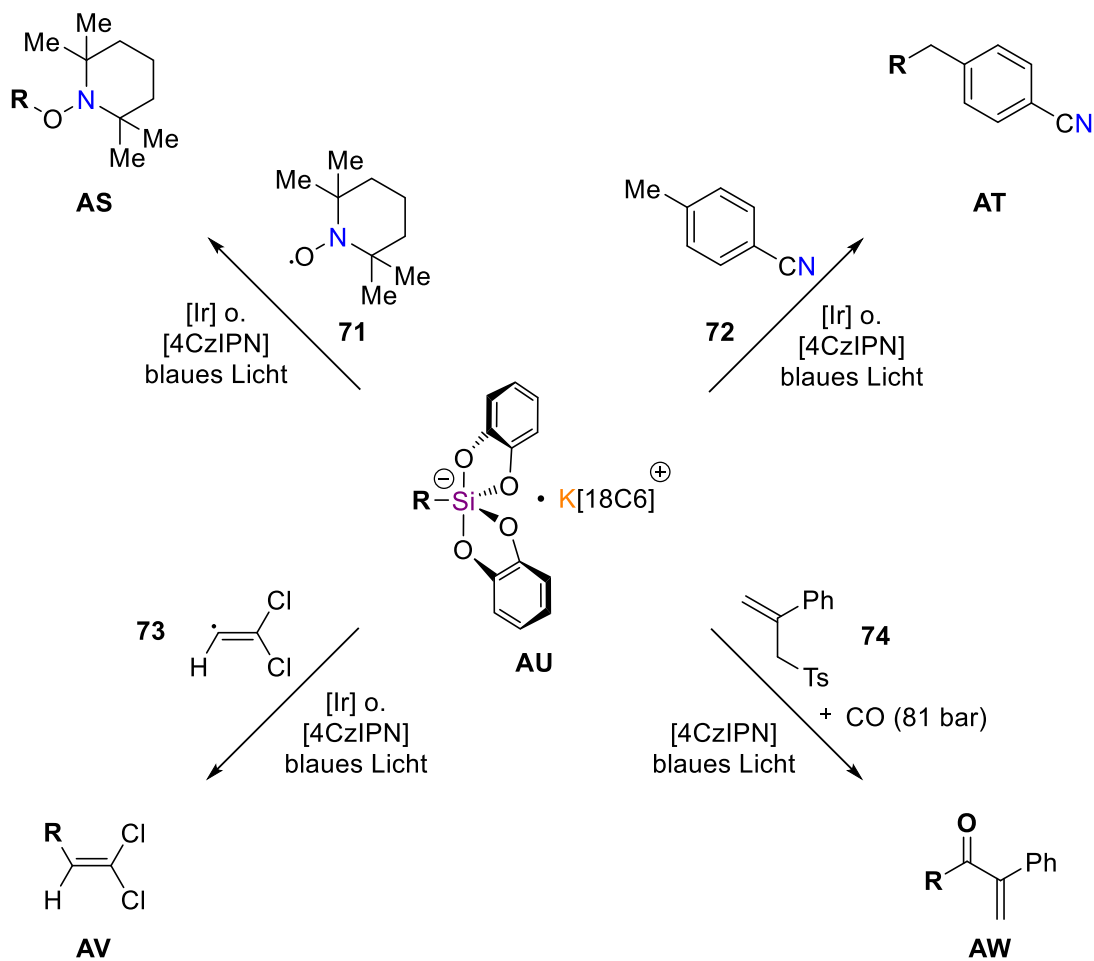
Abhängig vom eingesetzten Grignard-Reagenz können unterschiedliche Silane synthetisiert werden. Die Verwendung von primären Alkyl-Grignard-Verbindungen führt zum Hydrosilan **AN**, während sekundäre Alkyl-Grignard-Reagenzien hauptsächlich zur Darstellung von Dihydrosilanen **AO** führen.^[61,90]

Weiterhin können pentavalente Silicate zum Aufbau von sekundären und tertiären Alkoholen über einen Allyl-Transfer eingesetzt werden. Hierfür müssen die fünffach gebundenen Siliciumverbindungen eine Allyl-Gruppe in äquatorialer Position tragen und mit Hilfe von Nucleophilen aktiviert werden. Die Aktivierung erfolgt beispielsweise mit Kaliumfluorid, Natriummethanolat oder Tetrabutylammoniumfluorid. Anschließend kann die Allylfunktion auf Aldehyde, Ethylacrylate und Ketone übertragen werden.^[89,90]



Schema 2.36: Synthese sekundärer und tertiärer Alkohole über einen Allyl-Transfer ausgehend von einem pentavalenten Allylsilicat.^[89]

Neben dem Transfer von Allyl-Funktionen über einen nukleophilen Angriff auf das pentavalente Siliciumzentrum, können über einen photokatalytisch initiierten Prozess eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppe übertragen und diverse organische Moleküle über eine C-C-Bindungsknüpfung aufgebaut werden (s. Schema 2.37). Hierbei wird zunächst ein Katalysator durch die Einstrahlung von blauem Licht mit einer Wellenlänge von 477 nm aktiviert, ein Alkylradikal vom Silicat abgespalten und mit einem organischen Rest abgefangen. Die gängigen Katalysatorsysteme für diese Reaktionen basieren auf Ruthenium- oder Iridium-Verbindungen, welche mit hohen Kosten verbunden sind. Zur Abspaltung von Alkylresten hypervalenter Silicate können hingegen organisch-basierte Katalysatoren verwendet werden, die deutlich günstiger und umweltfreundlicher sind.^[91,92]



4CzIPN = 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene

Ts = Tosyl-Gruppe

R = Alkyl, Aryl, Allyl

Schema 2.37: Pentavalente Silicate ermöglichen den Aufbau vielfältiger organischer Moleküle über einen photokatalytisch initiierten Prozess, bei dem ein radikalischer Baustein abgespalten und auf das Zielmolekül übertragen wird.^[91]

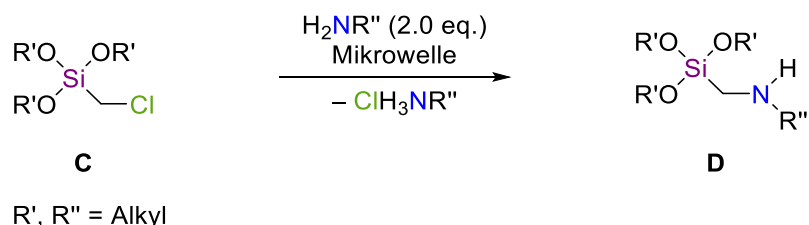
Obwohl die Synthese hypervalenter Siliciumverbindungen bereits seit den 1930er Jahren und die Reaktionen dieser Silicate mit Nucleophilen oder der Allyl-Transfer bereits seit den späten 1980er Jahren untersucht wurden, lassen sich weiterhin aktuelle Studien zur Reaktivität und zu den Einsatzmöglichkeiten von Siliciumverbindungen und Silicaten in der Literatur finden. Insbesondere bei der nachhaltigen Gestaltung chemischer Prozesse, der Erschließung natürlicher Rohstoffe sowie Entwicklung neuer Synthesen, Moleküle und Materialien bietet das Element Silicium ein enormes Potential. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien bauen auf diesen Erkenntnissen auf und sollen so einen Beitrag zur nachhaltigen Weiterentwicklung der Siliciumchemie leisten.^[2,57,87,90]

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Mikrowellensynthesen entwickelt und ein Zugang zu einem breiten Spektrum sekundärer (Aminomethyl)alkoxy- sowie (Aminomethyl)organosilane geschaffen werden. Die Alkoxysilane sollten hinsichtlich ihrer Reaktivität zum Aufbau pentavalenter, zwitterionischer Silicate und die Organosilane bezüglich einer Deprotonierung sowie Carbolithierung untersucht werden. Weiterhin sollte über die Synthese hypervalenter Silicate eine Methode zur direkten Synthese von Siliciumverbindungen ausgehend von verschiedenen Siliciumdioxid-Quellen, wie beispielsweise Silica Gel und Sand, geschaffen werden.

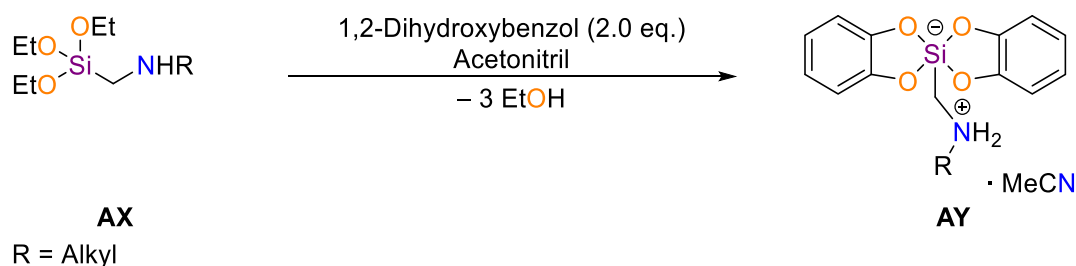
3.1 Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen

Die Synthese von (Aminomethyl)alkoxysilanen sollte ausgehend vom (Chlormethyl)-triethoxysilan (**C**) mit verschiedenen primären Aminen in einer Synthesemikrowelle erfolgen (s. Schema 3.1). Hierfür war es erforderlich die Reaktionsbedingungen bzw. die Mikrowellenparameter anzupassen und auf Grund der hohen Tendenz zur Hydrolyse inerte Arbeitsmethoden im Umgang mit der Synthesemikrowelle zu entwickeln.^[26,31]



Schema 3.1 Synthese von (Aminomethyl)trialkoxysilanen soll über eine nukleophile Substitution in einer Synthesemikrowelle erfolgen.^[31]

Im Anschluss sollten die neu synthetisierten (Aminomethyl)triethoxysilane zum Aufbau von pentavalenten, zwitterionischen Silicaten eingesetzt und die erhaltenen Verbindungen einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden (s. Schema 3.2).



Schema 3.2: Reaktionsschema zur Darstellung von zwitterionischen, pentavalenten Silicaten ausgehend von einem (Aminomethyl)triethoxysilan (**AX**).^[31]

Hierbei sollten verschiedene Brenzkatechin-Derivate eingesetzt und die Silicate auf ihren strukturellen Aufbau hinsichtlich der Abweichung von einer idealen trigonalen Bipyramide hin zu einer quadratischen Pyramide verglichen werden.

3.2 Synthese und Deprotonierung neuer Amino(aminomethyl)-organosilane

Weiterhin sollte eine Mikrowellensynthese für Amino(aminomethyl)organosilane entwickelt und die Silane hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Metallalkylen untersucht werden. Aminosilane weisen ebenfalls wie (Aminomethyl)alkoxysilane ein hohes Potential zur Hydrolyse auf und müssen daher besonders inert gehandhabt werden. Hierfür sollten ebenfalls Arbeitsmethoden und Mikrowellenreaktionen erarbeitet werden.

Bisher konnte die Synthese von Amino(aminomethyl)organosilanen lediglich zu Verbindungen führen, die im Aminomethyl-Seitenarm ein tertiäres und direkt am Siliciumzentrum ein sekundäres Amin aufweisen. Somit liegt nur ein sekundäres Stickstoffzentrum und eine Gruppe zur potenziellen Deprotonierung über eine Reaktion mit Metallalkylen vor (s. Abb. 3.1 – links). Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun Amino(aminomethyl)organosilane entwickelt werden, die zwei sekundäre Aminogruppen enthalten und somit potenziell zweifach deprotoniert werden können (s. Abb. 3.1 – Mitte und rechts).^[51]

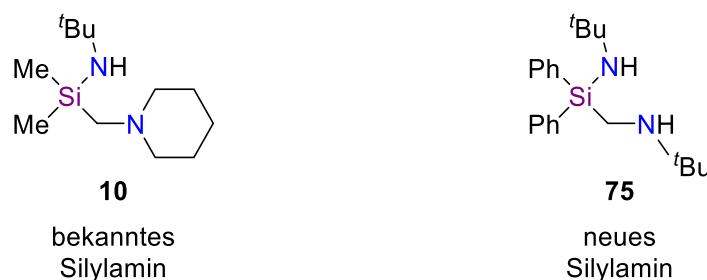
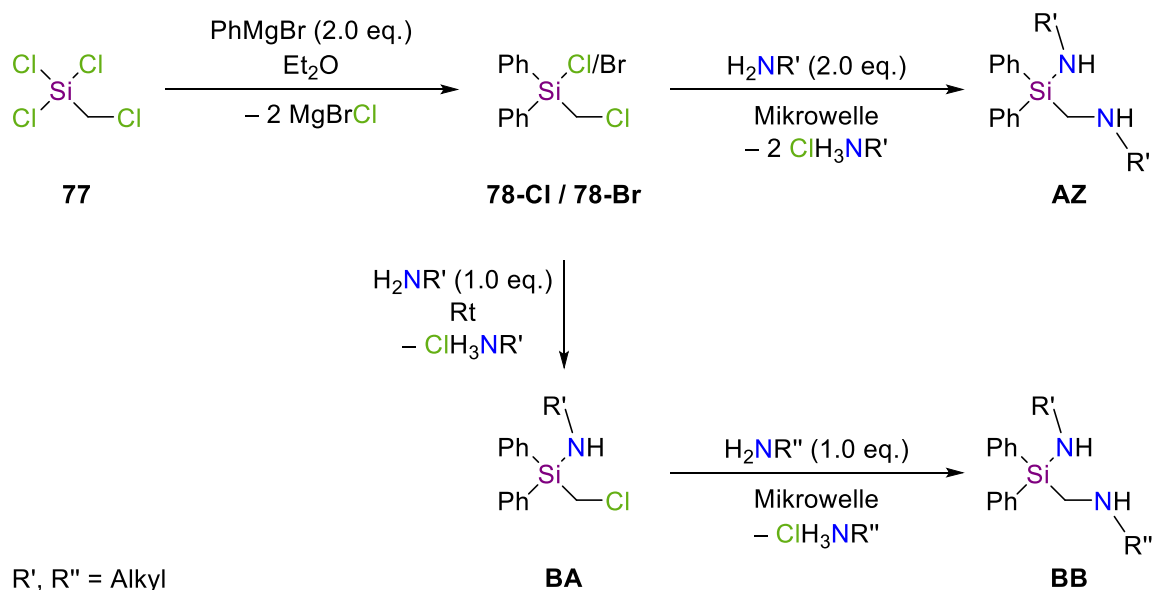


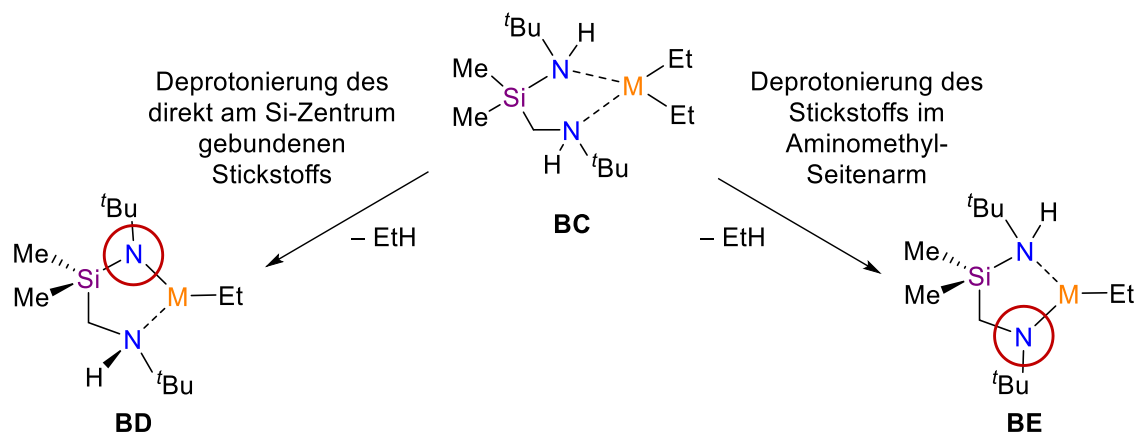
Abb. 3.1: Bereits bekannte Amino(aminomethyl)silane (**10**, links) weisen im Aminomethyl-Seitenarm lediglich ein tertiäres Stickstoffzentrum auf. Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Silane entwickelt werden, welche zwei sekundäre Stickstoffzentren aufweisen.^[51]

Die Synthese sollte über einen mehrstufigen Prozess ausgehend vom (Chlormethyl)trichlorsilan (**77**) erfolgen, bei dem zunächst eine Grignard-Reaktion durchgeführt werden muss (s. Schema 3.3). Im nächsten Schritt sollte eine weitere Substitution eines Chloratoms über die Zugabe einesamins durchgeführt werden. Diese Reaktion kann selektiv durchgeführt werden, da die Reaktivität einer Silicium-Chlor-Bindung deutlich höher als die einer Kohlenstoff-Chlor-Bindung ist. Somit kann ebenfalls ein potentieller Aufbau unsymmetrischer Amino(aminomethyl)silane ermöglicht werden. Erst der letzte Reaktionsschritt sollte unter Mikrowelleneinstrahlung und wiederum über eine Substitution mit einem primären Amin erfolgen.^[51]



Schema 3.3: Die Synthese Amino(aminomethyl)organosilanen soll über verschiedene Synthesewege erfolgen, bei dem einerseits beide Chlorsubstituenten gleichzeitig und andererseits beide Chloratome sukzessive substituiert werden sollen.^[51]

Im Anschluss der Synthese dieser Aminosilane sollte eine Studie zur Deprotonierung der beiden sekundären Aminogruppen erfolgen. Ziel war die Metallierung beider Stickstoffzentren über eine Reaktion mit verschiedenen Metallalkylen. Jedoch wurde eine unterschiedliche Acidität der beiden Stickstoffzentren angenommen. Hierzu sollten daher einkristallröntgenstrukturanalytische sowie theoretische Studien vorgenommen werden (s. Schema 3.4).

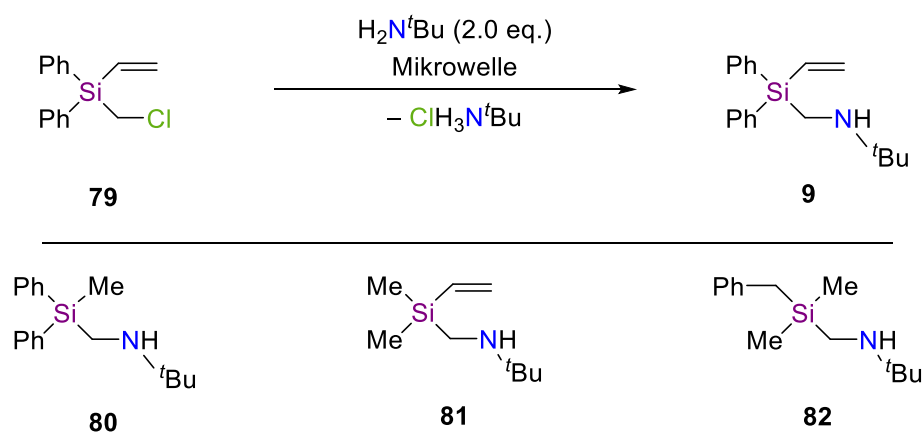


M = Zn, Mg und Li (nur eine Et-Gruppe)

Schema 3.4: Übersicht über die theoretischen Studien zur Deprotonierung eines sekundären Amino(aminomethyl)organosilans (**BC**).

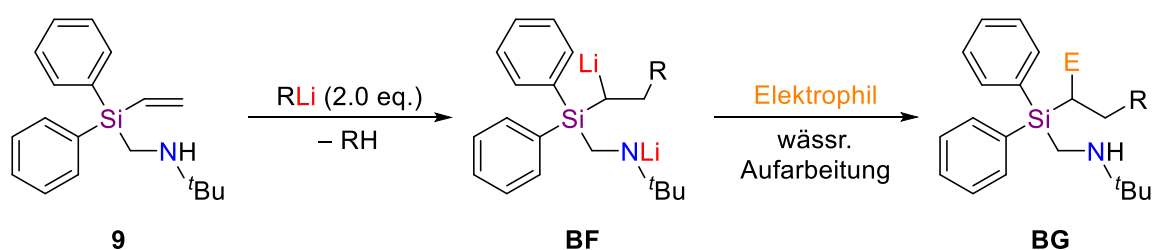
3.3 Studien zur Mikrowellensynthese, Carbolithiierung und Deprotonierung von (Aminomethyl)organosilanen

Ebenfalls sollten Mikrowellensynthesen für verschiedene Organosilane entwickelt und diese Silane als Edukte für Carbolithierungen und Deprotonierungen eingesetzt werden. Daher sollten vor allem (Aminomethyl)vinyl- sowie (Aminomethyl)methylsilane ausgehend von den entsprechenden (Chlormethyl)silanen dargestellt werden (s. Schema 3.5).



Schema 3.5: Die (Aminomethyl)organosilane sollen über eine nukleophile Substitution unter Mikrowelleneinstrahlung dargestellt werden.^[37]

Aufbauend auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit sollte die Carbolithiierung von Vinylsilan **9** tiefergehend untersucht werden. Anhand der bisherigen Studien wurde angenommen, dass die Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms nicht vollständig erfolgen konnte. Somit sollte die Reaktion hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels, der Lithiumalkyle sowie der Reaktionstemperatur angepasst werden.^[37]

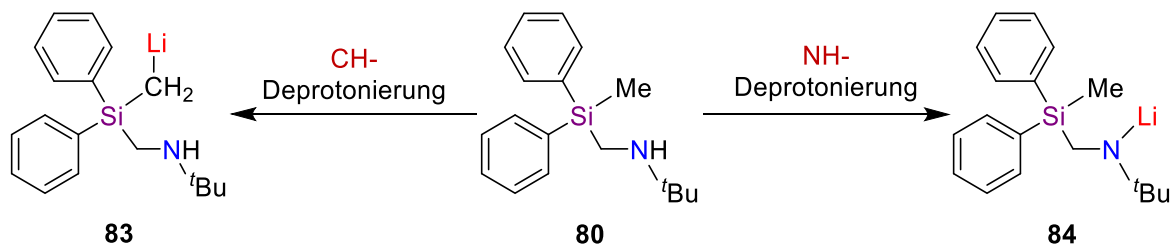


R = *tert*-Butyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Propyl
 Elektrophile = Me₃SnCl, Me₃SiCl, MeOD

Schema 3.6: Die Carbolithiierung von Vinylsilan **9** sollte mit verschiedenen Lithiumalkylen und Elektrophilen durchgeführt werden.^[37]

Ebenfalls sollten Untersuchungen der NH-Deprotonierung über *in-situ*-FTIR-spektroskopische sowie einkristallröntgenstrukturanalytische Studien zur Aufklärung des Mechanismus durchgeführt werden. Um lediglich die Reaktion am Seitenarm ohne eine Betrachtung der Carbolithierung an der Vinylgruppe untersuchen zu können, sollte das (Aminomethyl)methylsilan **80** verwendet werden. Bei diesem Silan ist jedoch zu beachten,

dass eine konkurrierende CH-Deprotonierung der Methylgruppe erfolgen kann (s. Schema 3.7).

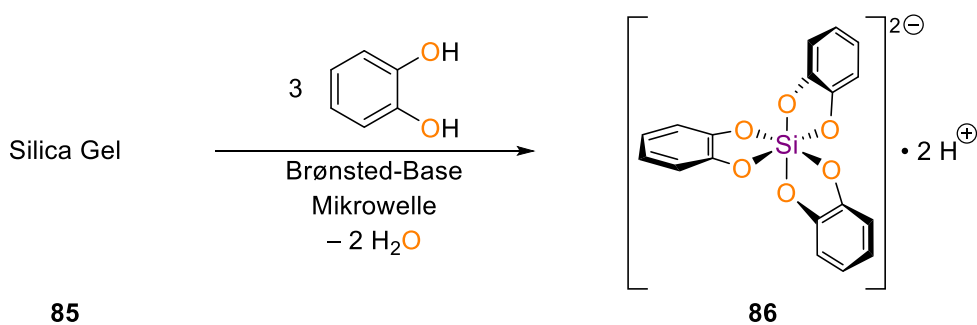


Schema 3.7: Im Rahmen der Untersuchungen zur Lithiierung von Methylsilan **80** sollte die CH- sowie die NH-Deprotonierung betrachtet werden.

Es sollte daher zudem ein Vergleich der beiden Deprotonierung hinsichtlich kinetischer und thermodynamischer Aspekte erfolgen.

3.4 Synthese hypervalenter Silicate und Depolymerisation von Siliciumdioxid

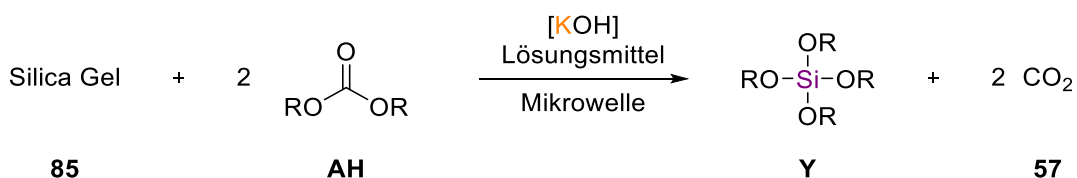
Die bisherigen Synthesen erfolgen oftmals ausgehend von molekularen Siliciumverbindungen, wie beispielsweise Chlor- oder Alkoxysilanen. Da diese Verbindungen jedoch über eine energieintensive carbothermale Reduktion dargestellt werden, war die Entwicklung einer Mikrowellensynthese zur Depolymerisation von Siliciumdioxid als Schlüssel zu einer Vielzahl verschiedener Siliciumverbindungen ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Als oligomere Siliciumdioxid-Quellen sollten Silica Gel und Sand eingesetzt und zunächst mit Brenzkatechin-Derivaten unter Zusatz einer Brønsted-Base zu hexavalenten Silicaten umgesetzt werden (s. Schema 3.8). Diese Ausgangsmaterialien sind auf Grund ihrer geringen Reaktivität eigentlich uninteressant für chemische Synthesen, sollten aber unter Mikrowelleneinstrahlung deutlich schneller als unter herkömmlichen Heizen zur Reaktion gebracht werden können.^[1,2,63,70]



Schema 3.8: Depolymerisation von Siliciumdioxid über die Synthese eines hexavalenten Silicats.^[31,63]

Weiterhin sollte der Mechanismus dieser Depolymerisation von Siliciumdioxid anhand von einkristallröntgenstrukturanalytischen sowie theoretischen Studien untersucht werden. Es gibt zwei mögliche Mechanismen, die zur Bildung hexavalenter Silicate führen können und genauer betrachtet werden sollten.

Neben diesen hexavalenten Silicaten sollten auch tetravalente Silicate sowie Tetraalkoxysilane ausgehend von Siliciumdioxid dargestellt werden. Da jedoch eine direkte Reaktion von Siliciumdioxid mit Alkoholen zur Freisetzung von Wasser und in Folge dessen zur erneuten Ausbildung oligomeren Siliciumdioxids führt, muss die Bildung von Wasser vermieden oder das H₂O direkt gebunden werden. Beispielsweise sollte dies über eine Reaktion mit Dialkylcarbonaten unter Bildung von CO₂ erfolgen (s. Schema 3.9). Die Bildung von Wasser als Nebenprodukt kann hierüber vermieden und somit eine unerwünschte Bildung von oligomeren Siliciumdioxid-Verbindungen verhindert werden.^[1,70]



R = Me, Et

Schema 3.9 Synthese von Tetraalkoxysilanen (**Y**) über eine Reaktion von Silica Gel (**85**) mit einem Dialkylcarbonat (**AH**) unter Mikrowelleneinstrahlung.^[70]

Hierüber sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Schlüssel zur direkten Synthese von Alkoxysilanen über den Einsatz von Mikrowellentechnologie geschaffen und weitere Erkenntnisse zur Lösung der *Grand Challenge* der Siliciumchemie gewonnen werden.

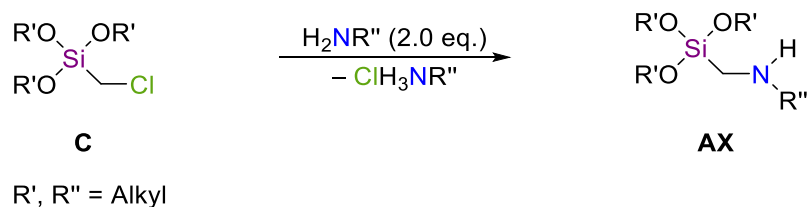
4 Ergebnisse und Diskussion

Silicium ist das zweihäufigste Element in der Erdkruste und erfährt daher nicht nur in der Natur, sondern auch in der chemischen Industrie und der Forschung ein sehr großes Interesse. Auch in dieser Arbeit steht das Element Silicium im Fokus der experimentellen sowie theoretischen Studien. Ziel ist es, den Zugang zu neuen Siliciumverbindungen über die Entwicklung von Mikrowellen-gestützten Synthesen zu schaffen und dessen Strukturen sowie Reaktivitäten zu untersuchen.^[93,94]

Im folgenden Kapitel soll zunächst die Entwicklung der Mikrowellen-basierten Synthese von (Aminomethyl)trialkoxysilanen vorgestellt werden. Anschließend soll auf die Darstellung neuer Amino(aminomethyl)silane, die Carbolithierung von (Aminomethyl)vinylsilanen sowie auf die Synthese hypervalenter Silicate eingegangen werden. Zuletzt sollen die Ergebnisse der Studien zur Mikrowellen-basierten Depolymerisation von Siliciumdioxid als Weg zur Lösung der *Grand Challenge* vorgestellt werden.

4.1 Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen in Labormikrowellen

Die Synthese von (Aminomethyl)trialkoxysilanen (**AX**) findet im sowohl Labor als auch im industriellen Maßstab unter sehr harschen Bedingungen bei hohen Drücken und Temperaturen über 100 °C statt. Ausgehend von (Chlormethyl)trialkoxysilanen (**C**) kann das Chloratom über eine S_N2 -Reaktion durch ein primäres oder sekundäres Amin substituiert werden. Primäre Amine haben jedoch oftmals einen niedrigen Siedepunkt und eignen sich eher schlecht für die Darstellung von (Aminomethyl)alkoxysilanen. Daher lassen sich in der Literatur nur wenige dieser Verbindungen mit einem sekundären Stickstoffzentrum im Amin-Henkel finden.^[25,30,31]



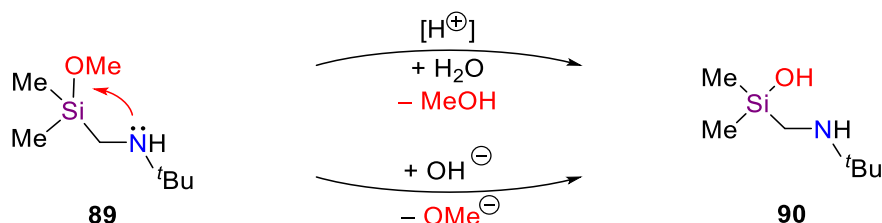
Schema 4.1: Synthese von (Aminomethyl)trialkoxysilanen über eine nukleophile Substitution. Die Reaktion findet in Autoklaven bei hohen Drücken und Temperaturen über 100 °C statt.^[31]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand der zwei Modellsysteme **87** und **88** (s. Abb. 4.1) die Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen unter Verwendung einer Synthesemikrowelle entwickelt.



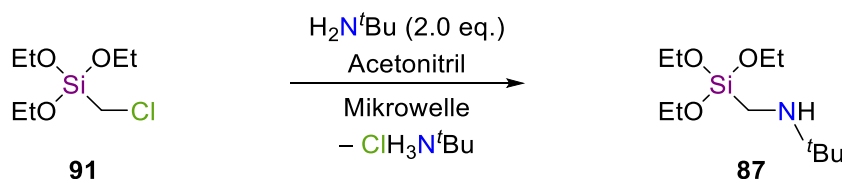
Abb. 4.1: Es wurde eine Mikrowellen-gestützte Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) und (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**) entwickelt, um einen schnellen und simplen Zugang zu (Aminomethyl)trialkoxysilanen zu schaffen.

Der Vorteil von Ethoxy- gegenüber Methoxysilanen ist einerseits der leicht höhere Siedepunkt, weshalb höhere Temperaturen bei gleichzeitig etwas geringeren Drücken im geschlossenen Mikrowellenversuch erreicht werden können. Maßgeblicher Vorteil ist jedoch, dass bei der Hydrolyse von Ethoxysilanen kein toxisches Methanol freigesetzt wird (s. Schema 4.2). Daher sind für Anwendungen in der Polymerchemie, z.B. in Klebstoffen und Siliconen, (Aminomethyl)triethoxysilane wünschenswert.^[25,26]



Schema 4.2: Hydrolyse von (Aminomethyl)methoxysilanen unter Freisetzung von Methanol im sauren (oben) und im basischen (unten) Milieu.^[26]

Bei den gewählten Aminen handelt es sich um zwei primäre Amine, da hierüber ein sekundäres Stickstoffzentrum im Aminohenkel aufgebaut werden kann. Diese Struktur ermöglicht im Vergleich zu den weit verbreiteten tertiären Aminomethyl-Seitenarmen weitere bzw. andere Reaktionen, wie z.B. eine Deprotonierung des Stickstoffzentrums. Insbesondere das *tert*-Butylamin weist mit 45 °C jedoch einen sehr niedrigen Siedepunkt auf und eignet sich daher eher schlecht für energieintensive Synthesen. Da Cyclohexylamin erst bei 132 °C siedet, stellt die Entwicklung der Mikrowellensynthese mit *tert*-Butylamin die größere Herausforderung dar. Daher wurde zunächst nur das niedrig siedende Amin verwendet und die hiermit entwickelte Synthese an das Cyclohexylamin angepasst (s. Schema 4.3).^[95]



Schema 4.3: Mikrowellen-gestützte Synthese ausgehend von (Chlormethyl)triethoxysilan (**91**) und *tert*-Butylamin zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**).

Die Parameter der Mikrowelle wurden aufbauend auf der Synthese von (Aminomethyl)organosilanen, welche im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[37] entwickelt wurde, gewählt. Daher wurde die Reaktion zunächst bei einer Temperatur von 100 °C und einer Leistung von 300 Watt durchgeführt. Der maximale Druck, bei dem die Mikrowelle die eingestrahlte Energie verringert, wurde auf 17.2 bar, die Rührleistung auf hoch und die *premix*-Phase auf 15 Sekunden festgelegt. Auf eine simultane Kühlung des Reaktionsgefäßes über eine Druckluft-Kühlung (*PowerMAX*) wurde zunächst verzichtet.

Eine Anpassung der Parameter konnte insbesondere durch die Nutzung der neuen Synthesemikrowellen DISCOVER SP und DISCOVER 2.0 erfolgen, bei denen die Leistung, die Temperatur sowie der Druck digital erfasst und ausgelesen werden können. Es zeigte sich, dass zur Aufrechterhaltung der Temperatur deutlich weniger Energie benötigt wurde als in der Aufheizphase. Bei einer hoch eingestellten Leistung und einem geringen Energiebedarf lassen sich jedoch deutliche Schwankungen der Leistung und in Folge dessen der Temperatur sowie des Drucks beobachten. Um diese Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, wurde die eingestrahlte Energie nach dem Aufheizen auf maximal 100 Watt reduziert. Weiterhin konnte die Reaktion ohne eine Zunahme an Nebenprodukten und ohne Probleme in der Reaktionsführung bei 110 °C durchgeführt und die Druckluftkühlung zugeschaltet werden (s. Abb. 4.2).



Abb. 4.2: Synthesemikrowelle DISCOVER 2.0 der Firma CEM (links);^[96] Parameter der Mikrowelle zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) (rechts).

Anhand der bisherigen Erfahrungen in der Durchführung von Mikrowellensynthesen wurde ebenfalls das Lösungsmittel gewählt. Im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[37] wurden Studien zur Wahl eines geeigneten Lösungsmittels bei der Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass nicht nur der Verlusttangens, sondern auch der Siedepunkt und die Polarität einen entscheidenden Einfluss auf das Gelingen der Reaktion haben. Idealerweise bleibt das Produkt in Lösung, während das Hydrochlorid des Amins als kristalliner Feststoff ausfällt, sodass dieser unkompliziert über eine Filtration abgetrennt werden kann. Zudem muss sich

das Reaktionsmedium simpel vom Rohprodukt trennen lassen, um anschließend eine Kugelrohrdestillation zur Isolierung des Produktes zu ermöglichen. Da sich Acetonitril als äußerst geeignetes Lösungsmittel in Hinsicht der Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Feld sowie der Polarität erwiesen hat, wurde dieses auch für die Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen (**D**) gewählt.

Auf Grund der starken Tendenz zur Hydrolyse von (Chlormethyl)- sowie (Aminomethyl)triethoxysilanen, mussten die Reaktionen jedoch unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit erfolgen. In einer Synthesemikrowelle ist eine Reaktionsführung unter einer Argonatmosphäre jedoch nicht ohne weiteres möglich. Für Ansätze in 10 mL sowie 35 mL Mikrowellengefäßen wurde daher in Kooperation mit der Abteilung für Glasapparatebau der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der TU Dortmund eine Apparatur entwickelt, in der die Mikrowellengefäße ausgeheizt, befüllt und verschlossen werden können, ohne auf eine *Glovebox* angewiesen zu sein (s. Abb. 4.3 – Mitte). Für Reaktionen in einem 80 mL Mikrowellengefaß wurde zudem ein GASADDITION-TOOL der Firma CEM verwendet, welches es ermöglicht, während der Synthese eine Argonatmosphäre im Mikrowellengefaß aufrecht zu erhalten (s. Abb. 4.3 – rechts).



Abb. 4.3: Mikrowellengefäße in den Größen 80 mL, 35 mL und 10 mL (links); Apparatur zum Ausheizen, Befüllen und Verschließen von Mikrowellengefäßen unter Argon (Mitte); GASADDITION-TOOL der Firma CEM zur Aufrechterhaltung der Argonatmosphäre in 80 mL Mikrowellengefäßen.^[97]

Es waren neben dem gewünschten Produkt **87** jedoch diverse Verunreinigungen im GC/EI-MS-Spektrum des Rohproduktes zu erkennen. Da Nebenreaktionen auf Grund von Restfeuchtigkeit im Glasgefäß ausgeschlossen werden konnten, muss die Ursache hierfür bei den verwendeten Reagenzien liegen. Daher wurden die nachfolgenden Studien mit getrocknetem *tert*-Butylamin in trockenem Acetonitril durchgeführt. Das Amin wurde nach Standard-Verfahren über Kaliumhydroxid und Calciumhydrid getrocknet. Acetonitril wurde in einer Reinheit von 99.9% gekauft und über Molsieb gelagert. In den Rohprodukten konnten hierdurch deutlich weniger Verunreinigungen beobachtet werden.

Von dem für die Synthese genutzten *tert*-Butylamin waren mindestens zwei Äquivalente erforderlich, da das substituierte Chlorid als Hydrochlorid des *tert*-Butylamins ausgefällt wurde. Durch eine Erhöhung der Äquivalente konnte die Substitution zudem beschleunigt

werden, da es sich hierbei um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt. Trotzdem sind unter herkömmlichem Heizen Reaktionszeiten von bis zu 21 h von Nöten. Der Einsatz von Mikrowellentechnologie konnte zur drastischen Verkürzung der Reaktionszeit führen, sodass je nach Ansatzgröße lediglich ein bis maximal drei Stunden benötigt wurden. Eine Studie zur Reaktionszeit mit einer Ansatzgröße von 0.5 g des Edukt-Silans **91**, fünf Äquivalenten des Amins und 2.0 mL trockenem Acetonitril konnte zeigen, dass lediglich eine Reaktionszeit von 60 Minuten zum fast vollständigen Umsatz des Eduktes führt (s. Abb. 4.4). Die Analytik erfolgte hierbei aus der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS. Die Verhältnisse von Edukt zu Produkt wurden anhand der Peakflächen im Chromatogramm bestimmt.

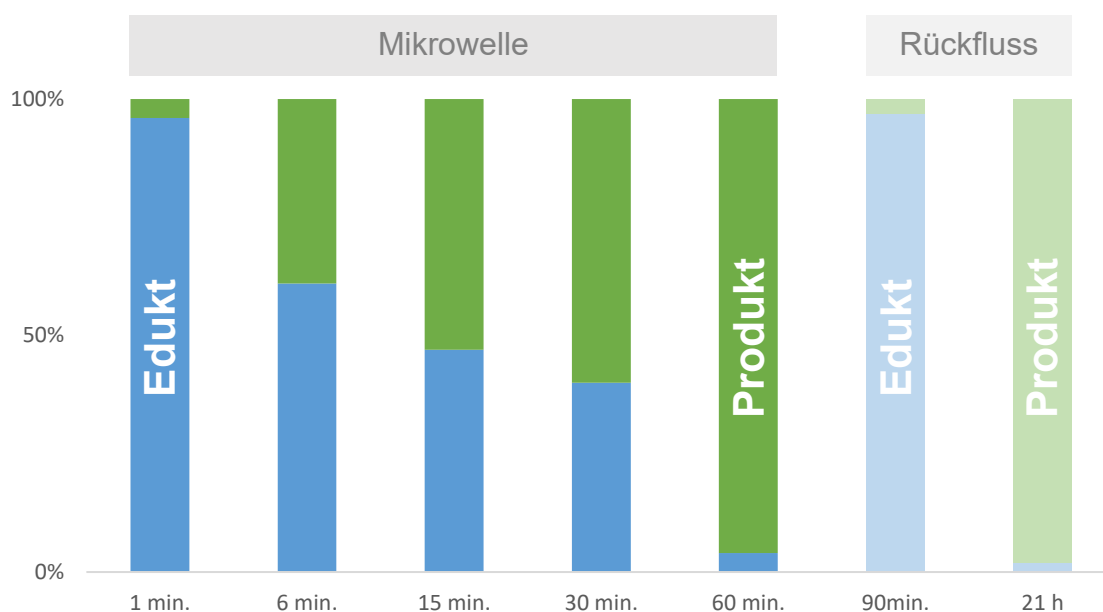
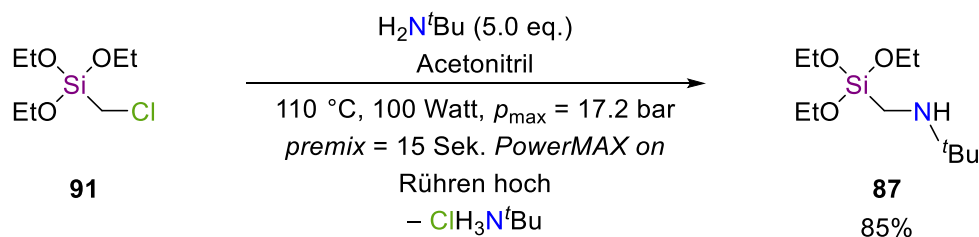


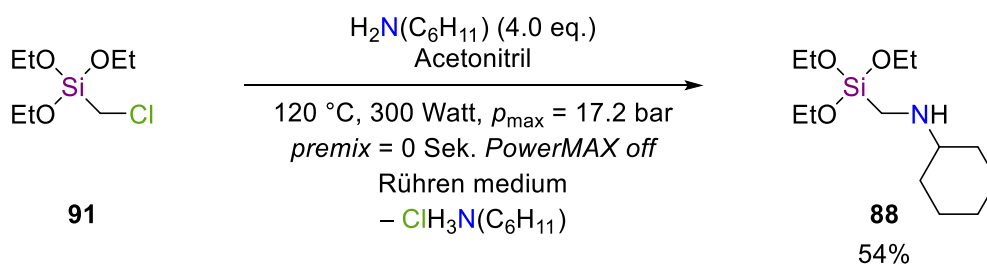
Abb. 4.4: Verhältnis von Edukt zu Produkt im GC/EI-MS-Spektrum der Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) in Abhängigkeit der Reaktionszeit unter Mikrowelleneinstrahlung sowie konventionellem Heizen; Parameter der Mikrowelle: 300 Watt, 100 °C, $p_{\max} = 17.2$ bar, Rührleistung hoch, *premix* = 15 Sekunden, *PowerMAX* = an.

Die Aufreinigung der Rohprodukte sollte über eine Filtration mit anschließender Kugelrohrdestillation im Vakuum erfolgen. Hierfür musste das Lösungsmittel zunächst unter vermindertem Druck entfernt werden. Mit einem Vakuum von 0.6 mbar, welches mit der herkömmlichen Vakuumpumpe am Digestorium erreicht werden kann, konnte jedoch nur eine geringe Ausbeute in Höhe von 22% erzielt werden, da das Produkt abgezogen und in den Kühlfallen aufgefangen wurde. Eine Destillation unter Normaldruck, bzw. unter Argon, konnte ebenfalls nicht zielführend durchgeführt werden, da eine Trennung des Acetonitrils vom Produkt **87** nicht vollständig erfolgen konnte. Erst der Einbau eines Druckreglers ermöglichte die Entfernung des Acetonitrils bei 100 mbar und eine anschließende Kugelrohrdestillation des Silans **87** ebenfalls bei 100 mbar. Es konnte mit einem Ansatz von 2.5 g Edukt **91**, fünf Äquivalenten getrocknetem *tert*-Butylamin und 10 mL trockenem Acetonitril in einem 35 mL Mikrowellengefäß bei einer Reaktionszeit von drei Stunden eine Ausbeute in Höhe von 85% erzielt werden (s. Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) in einer Synthesemikrowelle.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Studien zur Verbindung **87** wurden die Reaktionsbedingungen für die Synthese des (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilans (**88**) angepasst. Aufgrund des höheren Siedepunktes von Cyclohexylamin konnte die Reaktionstemperatur auf 120 °C angehoben werden. Jedoch musste hierfür eine Leistung von 300 Watt eingestellt und auf die simultane Druckluftkühlung (*PowerMAX*) verzichtet werden. Da das Hydrochlorid des Cyclohexylamins schlechter ausfällt, wurde eine geringere Rührleistung gewählt. Die Reaktionszeit mit vier Äquivalenten des Cyclohexylamins betrug drei Stunden und führte nach Kugelrohrdestillation bei 0.6 mbar zu einer Ausbeute von 64% (s. Schema 4.5). Die höhere Siedetemperatur ermöglicht zudem eine Reaktionsführung im *open-vessel* Aufbau. Hierbei wurde auf das Reaktionsgefäß ein Rückflusskühler aufgesetzt und das Reaktionsmedium unter Mikrowelleneinstrahlung zum Rückfluss erhitzt. Die Synthese wurde bei 90 °C mit einer Leistung von maximal 100 Watt ohne permanente Druckluftkühlung für drei Stunden durchgeführt und konnte nach destillativer Aufarbeitung bei 0.6 mbar zu einer Ausbeute von 54% führen. Dieser Reaktionsaufbau gestattet die Verwendung von herkömmlichen Glas- bzw. Schlenkapparaturen in einer Größenordnung der Mikrowellen-Reaktionskammer und ermöglicht somit eine Erhöhung der Ansatzgröße.



Schema 4.5: Mikrowellen-gestützte Synthese von (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**).

Die Analytik der beiden Silane **87** und **88** konnte erfolgreich mittels GC/EI-MS und ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR erfolgen. Hierbei wurden die Proben unter inerten Bedingungen abgefüllt. Eine Elementaranalyse konnte auf Grund der hohen Neigung zur Hydrolyse leider nicht erfolgreich durchgeführt werden. Jedoch konnte zur eindeutigen Charakterisierung ein Hydrochlorid des (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilans (**87**) kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Verbindung **92** kristallisierte nach 72 h Lagerung bei Raumtemperatur aus einer etherischen HCl-Lösung ($2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (s. Abb. 4.5 und Schema 4.6).

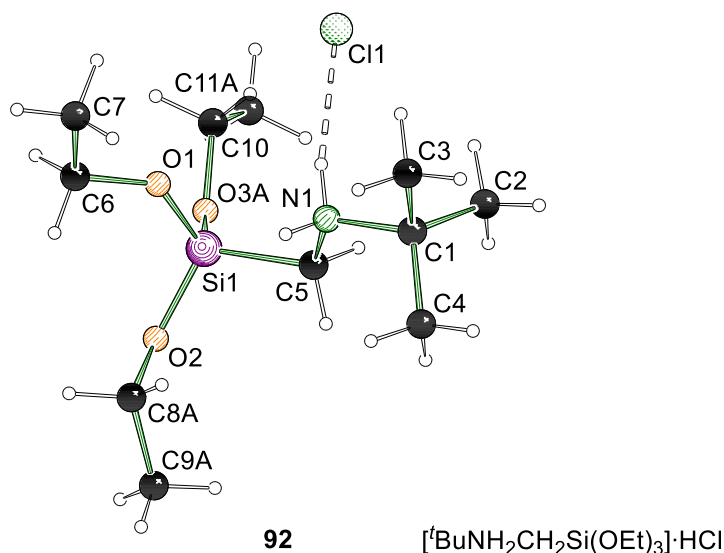
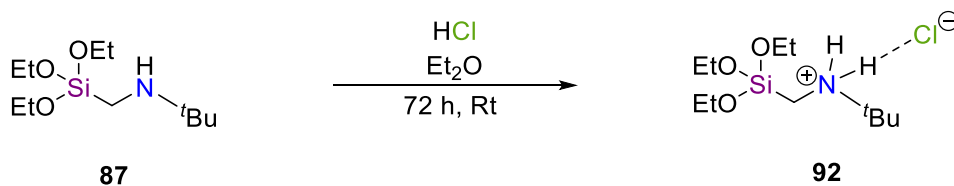


Abb. 4.5: Molekülstruktur von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan·HCl (**92**) im Festkörper. Die Struktur weist eine Fehlordnung an zwei Ethoxy-Gruppen auf, bei der die beiden Position in einem Verhältnis von etwa 3:1 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.6097(10), Si(1)–O(2) 1.6214(10), Si(1)–C(5) 1.8813(14), N(1)–C(5) 1.4952(15), N(1)–C(1) 1.5257(15), N(1)–H(1A) 0.875(19), H(1A)–Cl(1) 2.282(19), O(1)–Si(1)–O(2) 115.91(6), O(1)–Si(1)–C(5) 104.26(6), O(2)–Si(1)–C(5) 111.29(6), C(5)–N(1)–C(1) 117.28(9).



Schema 4.6: Reaktionsgleichung zur Kristallisation von Verbindung **92**.

Das neu synthetisierte (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) wurde nicht nur in Hinsicht der Struktur, sondern auch hinsichtlich der Reaktivität zum Aufbau pentavalenter, zwitterionischer Silicate untersucht. Es konnten diverse Verbindungen kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 4.4.1 vorgestellt. Im nächsten Kapitel werden weitere Ergebnisse der Entwicklung von Mikrowellen-gestützten Synthesen anhand von Amino(aminomethyl)silanen thematisiert.

Tab. 4.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **92**.

Verbindung	(<i>tert</i> -Butylaminomethyl)triethoxysilan·HCl (92)
Summenformel	C ₁₁ H ₂₈ ClNO ₃ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	285.88
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.1414(5)
<i>b</i> [Å]	11.2455(6)
<i>c</i> [Å]	16.5863(8)
α [°]	90
β [°]	101.180(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1672.71(15)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.135
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.299
<i>F</i> (000)	624.0
Kristallgröße [mm ³]	0.995 × 0.742 × 0.512
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.742 bis 61.026
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	21286
Unabhängige Reflexe	5072 [<i>R</i> _{int} = 0.0235, <i>R</i> _{sigma} = 0.0224]
Daten / Restraints / Parameter	5072/6/216
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.113
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0378, <i>wR</i> ₂ = 0.1012
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0413, <i>wR</i> ₂ = 0.1034
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.38/-0.36

4.2 Entwicklung und Deprotonierung neuer Amino-(aminomethyl)organosilane

Es sollten im Rahmen der Studien zur Synthese und Reaktivität von (Aminomethyl)silanen ebenfalls Verbindungen hergestellt werden, die neben dem Stickstoffzentrum im Amin-Henkel eine direkt am Silicium gebundene Aminogruppe enthalten. Aus diesen Aminosilanen können über eine Lithiierung Silylamide dargestellt werden, die wiederum als Deprotonierungsreagenzien eingesetzt werden können. In der eigenen Arbeitsgruppe wurden bereits durch V. P. COLQUHOUN diverse Studien zur Struktur und Reaktivität von Silylamiden durchgeführt. Hierbei wurden jedoch Silane verwendet, die lediglich die Deprotonierung des direkt am Siliciumzentrum gebundenen Amins erlauben, da sie einen tertiären Amino-Seitenarm aufweisen (s. Abb. 4.6).^[51]

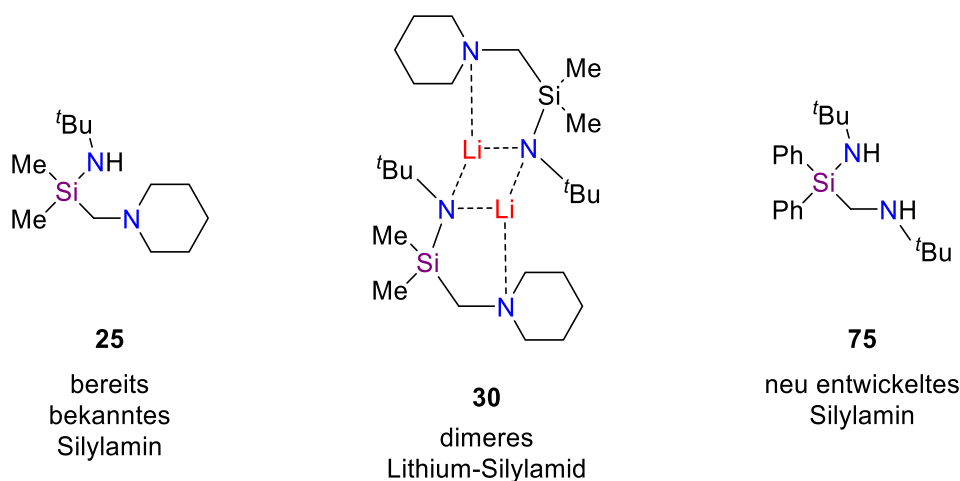


Abb. 4.6: Verschiedene Amino(aminomethyl)silane (links und rechts) sowie ein dimeres Lithiosilylamid (Mitte).^[51]

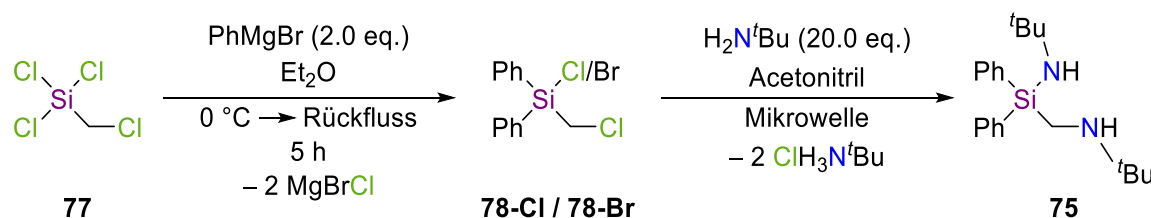
Die Amino(aminomethyl)organosilane, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden sollten, weisen hingegen zwei sekundäre Amino-Funktionen auf und können tendenziell an beiden Stickstoffzentren deprotoniert werden. Neben der Entwicklung der Mikrowellen-basierten Synthese dieser Silylamine, welche im nächsten Abschnitt thematisiert werden soll, wurden daher auch Deprotonierungen dieser Verbindungen untersucht.

4.2.1 Mikrowellen-Synthese von Amino(aminomethyl)organosilanen

Die Synthese der Amino(aminomethyl)organosilane wurde anhand zweier Modellsysteme entwickelt und optimiert. Im ersten Schritt wurden symmetrische Silane aufgebaut, die sowohl in α -Position zum Silicium als auch im Aminomethyl-Seitenarm eine *tert*-Butylamino-Gruppe enthalten. Im Anschluss wurden Verbindungen hergestellt, die unterschiedliche Amino-Funktionalitäten in beiden Positionen aufweisen.

4.2.1.1 (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)diphenylsilan (**75**)

Die Synthese von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)diphenylsilan (**75**) erfolgte ausgehend von einem (Chlormethyl)trichlorsilan (**77**) in einer zweischrittigen Synthese. Zunächst wurde über eine Grignard-Reaktion das Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**78-Cl**) synthetisiert. Im nächsten Schritt wurde dieses Silan **78-Cl** mit *tert*-Butylamin zur Darstellung vom gewünschten Amino(aminomethyl)silan **75** umgesetzt (s. Schema 4.7).



Schema 4.7: Synthese von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)diphenylsilan (**75**) über eine Grignard-Reaktion und eine nukleophile Substitution.

Bei der Grignard-Reaktion wird zunächst Phenylmagnesiumbromid frisch hergestellt und unter Eisbadkühlung zu einer Lösung aus Silan **77** in trockenem Diethylether zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt mittels inerter Filtration und Kugelrohrdestillation. Es konnte eine maximale Ausbeute in Höhe von 57% mit einem Verhältnis des Chlorsilans **78-Cl** zum Bromsilan **78-Br** von 83:17 erhalten werden. Die Substitution des Chloratoms durch einen Bromsubstituenten lässt sich nicht vermeiden und stellt kein Problem für die Folgereaktion mit einem Amin dar. Da es sich bei letzterer Substitution zum Amino(aminomethyl)silan **75** um einen bimolekularen Mechanismus handelt, stellt das Bromid auf Grund der höheren Polarisierbarkeit sogar eine bessere Abgangsgruppe als das Chloratom dar. Die Analytik erfolgte mittels GC/EI-MS sowie über ¹H-, {¹H}-¹³C-APT- und {¹H}-²⁹Si-NMR-Spektroskopie. Das Verhältnis der Chlor- zur Brom-Verbindung wurde über einen Vergleich der Integrale der CH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Die zweite Substitution von Silan **78-Cl** mit 20 Äquivalenten getrocknetem *tert*-Butylamin zum Amino(aminomethyl)silan **75** wurde in einer Labormikrowelle durchgeführt. Da diese Synthese eine Reaktion zweiter Ordnung ist, führt der große Überschuss desamins zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Zudem ist ein gewisser Überschuss nötig, da große Teile des *tert*-Butylamins auf Grund der hohen Temperatur in die Gasphase übergehen und daher keine Reaktion mit dem Silan eingehen können. Die initial ausgewählten Geräteparameter wurden basierend auf den Erfahrungen in der Durchführung von Mikrowellensynthesen festgelegt. Mittels GC/EI-MS Analytik der Reaktionslösung wurde jedoch festgestellt, dass die gewählte Reaktionszeit nicht ausreichend war und auf 24 Stunden erhöht werden musste. Somit wurde die Reaktion für 24 h bei 110 °C mit einer maximalen Leistung von 100 Watt unter simultaner Druckluftkühlung (*PowerMAX*) durchgeführt. Während der Aufheizphase wurde eine Leistung von 300 Watt festgelegt. Die Rührleistung war auf hoch und der maximale Druck auf 17.2 bar eingestellt. Der entstandene Feststoff wurde im Anschluss der Reaktion über eine inerte Filtration abgetrennt und das Rohprodukt destillativ aufgereinigt. Das

Produktsilan **75** konnte mit einer Ausbeute in Höhe von 28% als klares, farbloses, viskoses Öl mit 13% Verunreinigungen isoliert werden. Die Analytik erfolgte über eine GC/EI-MS sowie ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR Analysen unter Hinzuziehung von 2D-NMR Experimenten. Die Aufarbeitung sowie die Analytik mussten äußerst penibel unter inerten Bedingungen und mit getrockneten Lösungsmitteln erfolgen. Trotzdem konnte nicht vermieden werden, dass das Produkt hydrolysiert und Verunreinigungen zu finden sind. Die starke Neigung zur Hydrolyse über eine Silicium-Stickstoff-Bindungsspaltung basiert vor allem auf der Aktivierung dieser Bindung durch den Aminomethyl-Henkel sowie auf der hohen Stabilität von Silicium-Sauerstoff-Bindungen.^[26] Während die Hydrolyse im Rahmen dieser Arbeit nicht gewünscht war, wird dieses Prinzip vielfach genutzt, z. B. bei dem Aufbau von Silicium-basierter Materialien und der Modifizierung von Oberflächen.^[98]

Das hohe Hydrolyse-Potential des hier dargestellten Silans zeigt sich anhand der Bildung des Disiloxans **93**, welches nach mehreren Monaten Lagerung entstanden ist. Trotz der Aufbewahrung in einer verschlossenen Kugel unter einer Argonatmosphäre konnte scheinbar etwas Feuchtigkeit in das Gefäß eindringen und zur Hydrolyse führen. Die Verbindung **93** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Abb. 4.7 und Schema 4.8).

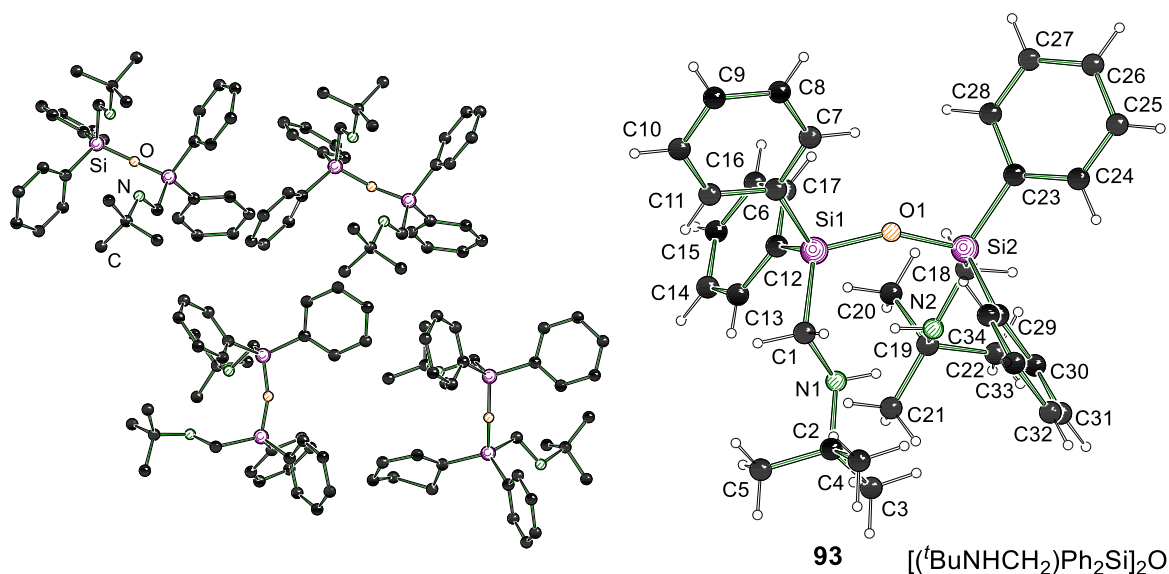
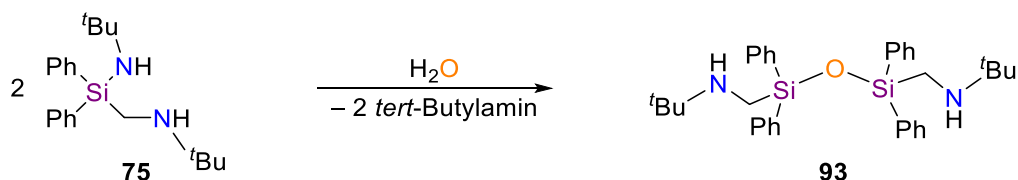


Abb. 4.7: Molekülstruktur von Verbindung **93** im Festkörper (links). Die Wasserstoffatome werden der Übersicht halber in der Molekülstruktur nicht abgebildet. In der asymmetrischen Einheit (links) sind vier Disiloxan-Moleküle (rechts) enthalten. Eine der Phenylgruppe weist eine Fehlordnung auf, bei der beide Positionen etwa im Verhältnis 1:1 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.6332(11), Si(2)–O(1) 1.6308(11), Si(1)–C(1) 1.8692(17), Si(1)–C(12) 1.8663(15), N(1)–C(1) 1.4629(18), N(1)–C(2) 1.472(2), C(12)–Si(1)–C(1) 110.98(6), C(6)–Si(1)–C(12) 109.07(6), O(1)–Si(1)–C(6) 106.76(6), O(1)–Si(1)–C(12) 109.28(6), N(1)–C(2)–C(3) 106.81(13), N(1)–C(2)–C(4) 112.43(12), N(1)–C(2)–C(5) 109.63(14), C(6)–Si(1)–O(1)–Si(2) 172.62(12).

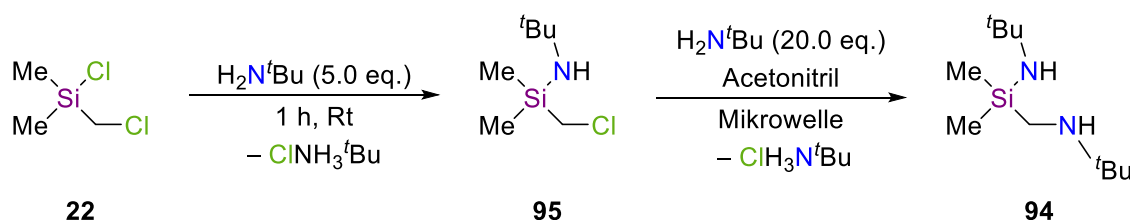
**Schema 4.8:** Reaktionsgleichung zur Kristallisation von Verbindung **93**.**Tab. 4.2:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **93**.

Verbindung	Siloxan 93
Summenformel	C ₃₄ H ₄₄ N ₂ OSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	552.89
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.042(5)
<i>b</i> [Å]	19.085(8)
<i>c</i> [Å]	33.91(2)
α [°]	87.39(2)
β [°]	87.111(18)
γ [°]	82.50(2)
Zellvolumen [Å ³]	6431(6)
Z	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.142
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.138
<i>F</i> (000)	2384.0
Kristallgröße [mm ³]	0.509 × 0.35 × 0.174
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	3.61 bis 61.278
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -48 ≤ <i>l</i> ≤ 48
Anzahl gemessener Reflexe	631226
Unabhängige Reflexe	39594 [<i>R</i> _{int} = 0.0449, <i>R</i> _{sigma} = 0.0188]
Daten / Restraints / Parameter	39594/0/1503
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.036
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0472, <i>wR</i> ₂ = 0.1196
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0584, <i>wR</i> ₂ = 0.1269
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.75/-0.58

4.2.1.2 (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**)

Neben dem Diphenylchlorsilan **78-Cl** sollte ebenfalls das analoge Dimethylchlorsilan **22** als Edukt für die Synthese eines symmetrischen Amino(aminomethyl)silans **94** genutzt werden. Die Methylgruppen weisen einen deutlich geringeren sterischen Anspruch als die Phenylgruppen auf und ermöglichen daher einen interessanten Vergleich der beiden Silane hinsichtlich des Einflusses sterischer Effekte auf die durchgeführten Deprotonierungsreaktionen.

Die Synthese vom (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) erfolgte ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**22**) über zwei Substitutionsreaktionen. Ein paralleler Austausch beider Chloratome in einem Reaktionsschritt konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Aufgrund des entstehenden Hydrochlorids des *tert*-Butylamins wurde die Interaktion der Reaktionslösung mit der Mikrowellenstrahlung erschwert. Dieser Feststoff führte jedoch bei der zuvor gezeigten Darstellung von **75** zu keinen Problemen bei der Reaktionsführung. Da hierdurch ein effektives Aufheizen unter Mikrowellen-Einstrahlung bei der Synthese des Dimethylsilans **94** nicht möglich war, musste die Substitution der beiden Chloratome separat erfolgen. Auf Grund der höheren Reaktivität wurde daher zunächst das direkt am Siliciumzentrums gebundene Chloratom substituiert (s. Schema 4.9).



Schema 4.9: Synthese von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) über eine zweistufige Substitution der beiden Chloratome des Chlor(chlormethyl)dimethylsilans (**22**).

Es wurden fünf Äquivalente des getrockneten *tert*-Butylamins bei Raumtemperatur ohne Zugabe eines Lösungsmittels vorgelegt und anschließend das Chlor(chlormethyl)silan **22** zugetropft. Das Silan musste auf Grund der heftigen Reaktion langsam unter einer Eisbadkühlung hinzu getropft werden. Der entstandene Feststoff wurde inert abfiltriert und mit trockenem *n*-Pentan nachgespült. Das Lösungsmittel und das Amin wurden unter vermindertem Druck bei 200 mbar entfernt und das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Es konnte eine Ausbeute in Höhe von 61% erzielt und das Silan **95** mit einer Verunreinigung von 6% als klare, farblose Flüssigkeit isoliert werden. Die Analytik erfolgte mittels ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR sowie GC/EI-MS und musste unter inerten Bedingungen erfolgen. Eine Elementaranalyse konnte auf Grund der zügig einsetzenden Hydrolyse nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Verunreinigungen beruhen auf Unreinheiten sowie Rückständen des Eduktes und konnten destillativ nicht entfernt werden.

Die Substitution des Chloratoms im Chlormethyl-Seitenarm benötigt deutlich mehr Energie und muss in einer Labormikrowelle erfolgen. Silan **95** wurde mit 20 Äquivalenten getrocknetem *tert*-Butylamin bei 110 °C, 100 Watt und permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) für 24 Stunden in der Mikrowelle umgesetzt. Hierbei wurde die maximale Leistung während der Aufheizphase auf 300 Watt, der maximale Druck auf 17.2 bar, die Rührleistung auf hoch und die *premix*-Phase auf 15 Sekunden festgelegt. Im Anschluss der Reaktion wurde der Feststoff wieder mittels inerter Filtration abgetrennt, mit trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel sowie das restliche Amin unter vermindertem Druck bei 200 mbar entfernt. Das Rohprodukt wurde destillativ gereinigt und als klares, farbloses, viskoses Öl mit einer Ausbeute von 12% und leichten Verunreinigungen isoliert. Die geringe Ausbeute beruht auf einer problembehafteten Kugelrohrdestillation. Die Analytik erfolgte mittels ¹H-, {¹H}-¹³C-APT- und {¹H}-²⁹Si-NMR sowie GC/EI-MS und musste unter inerten Bedingungen erfolgen. Eine Elementaranalyse konnte auf Grund der zügig einsetzenden Hydrolyse nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Die beiden (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)silane **75** und **94** konnten erfolgreich dargestellt werden. Beide Verbindungen können potenziell lithiiert und wiederum als Deprotonierungsreagenz eingesetzt werden. Daher sollten die Silane **75** und **94** auf ihre Reaktivität hinsichtlich einer Deprotonierung beider Amino-Funktionen untersucht werden. Auf diese experimentellen und theoretischen Studien soll im nächsten Absatz eingegangen werden.

4.2.2 Deprotonierung von Amino(aminomethyl)silanen

Die Deprotonierung von Amino(aminomethyl)organosilanen kann über eine Reaktion mit metallorganischen Verbindungen erfolgen und führt zu Amiden, die wiederum interessante Deprotonierungsreagenzien darstellen. Insbesondere im Vergleich zu Lithiumorganyle weisen Lithiumamide eine hohe Basizität bei gleichzeitig geringerer Nukleophilie auf und finden daher ein anderes Einsatzspektrum als lithiumorganische Verbindungen.^[51]

Studien im eigenen Arbeitskreis konnten bereits umfassende Ergebnisse zur Deprotonierung unter Verwendung diverser Metallalkyle liefern. Jedoch wurden hierbei lediglich Amino(aminomethyl)organosilane untersucht, die direkt am Silicium ein sekundäres und im Aminomethyl-Seitenarm ein tertiäres Stickstoffzentrum tragen (s. Abb. 4.8 – links). Diese Verbindungen konnten daher ausschließlich an einem Stickstoffzentrum metalliert werden. Der Aminomethyl-Seitenarm dient hierbei primär zur Deaggregation der Lithiumalkyle, Vorkoordinierung der Metallkationen und Stabilisierung reaktiver Intermediate. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch neue Amino(aminomethyl)organosilane dargestellt werden, die zwei sekundäre Stickstoffzentren enthalten und somit das Potential zur zweifachen Deprotonierung bieten (s. Abb. 4.8 – rechts).

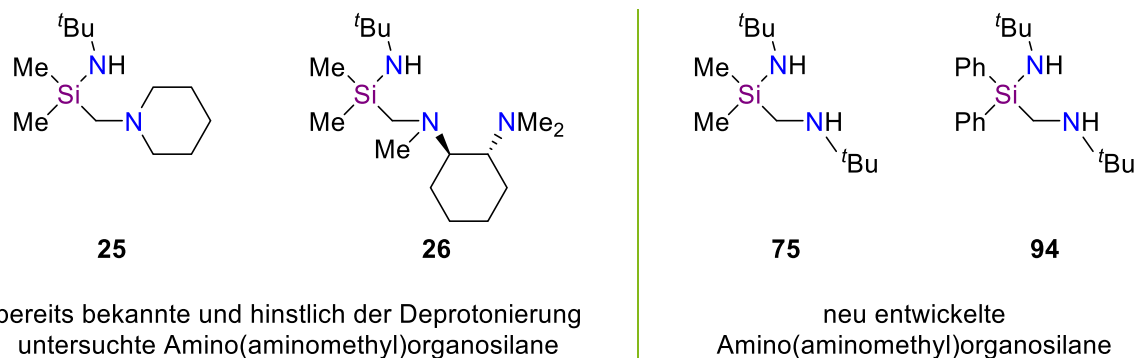
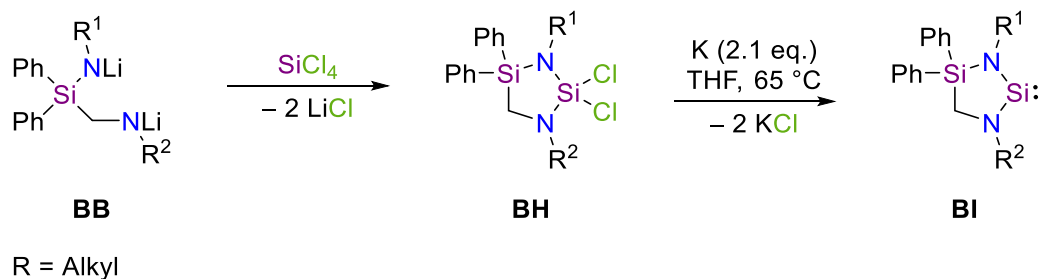


Abb. 4.8: Bisher wurden lediglich die Deprotonierungen von Aminosilanen untersucht, die nur ein sekundäres Stickstoffzentrum enthalten (links). Im Rahmen dieser Arbeit konnten Amino(aminomethyl)silane entwickelt werden, die potenziell zweifach deprotoniert werden können (rechts).

Interessant sind diese zweifach lithiierten Silylamide beispielsweise für den Aufbau neuartiger Gerylene und Silylene (s. Schema 4.10). Über eine Reaktion mit einem Äquivalent Tetrachlorsilan und anschließender Reduzierung mit elementarem Kalium könnte ein Silylen dargestellt werden, welches im Rückgrat ein weiteres Siliciumzentrum beinhalten und somit ein neues Strukturmotiv darstellen würden. Insbesondere der Einfluss dieses zweiten Siliciumatoms auf den HOMO-LUMO-Abstand und damit auf die Nukleophilie der Silylene sowie auf die Fähigkeit zur Ausbildung von π -Rückbindungen stellen ein spannendes neues Forschungsfeld dar.^[99,100]

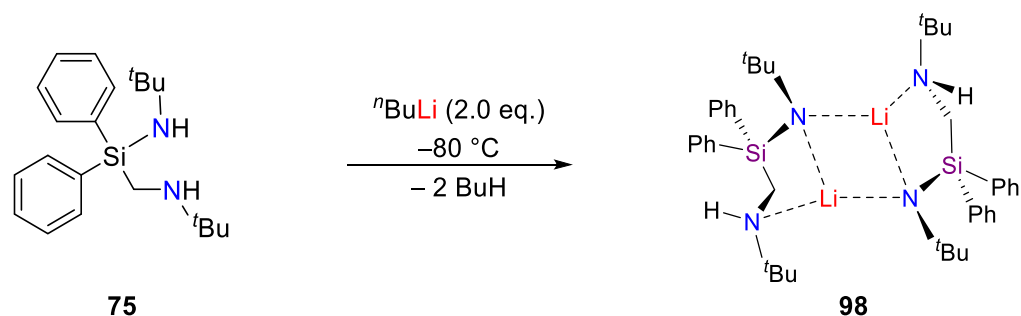


Schema 4.10: Synthese neuartiger Silylene, die auch im Rückgrat ein Siliciumzentrum aufweisen und potenziell über die zweifache Deprotonierung von Amino(aminomethyl)organosilanen dargestellt werden könnten.^[99,100]

Um jedoch den Zugang zu dieser neuen Verbindungsklasse schaffen zu können, muss es zunächst gelingen die neu hergestellten Amino(aminomethyl)organosilane an beiden sekundären Amino-Funktionen zu lithieren. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentelle und theoretische Studien durchgeführt, die zur Isolierung von zwei metallierten Silylamiden **98** und **99** führen konnten.

4.2.2.1 Experimentelle Studien

Nach Zugabe von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zu Silan **75** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für sechs Wochen bildete sich zunächst ein weißer Feststoff. Durch Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur kristallisierte nach etwa einer Stunde Verbindung **98** in Form von farblosen Blöcken verzwillingt im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *Cc* aus (s. Schema 4.11 und Abb. 4.9).



Schema 4.11: Reaktionsgleichung zur Kristallisation von Verbindung **98**.

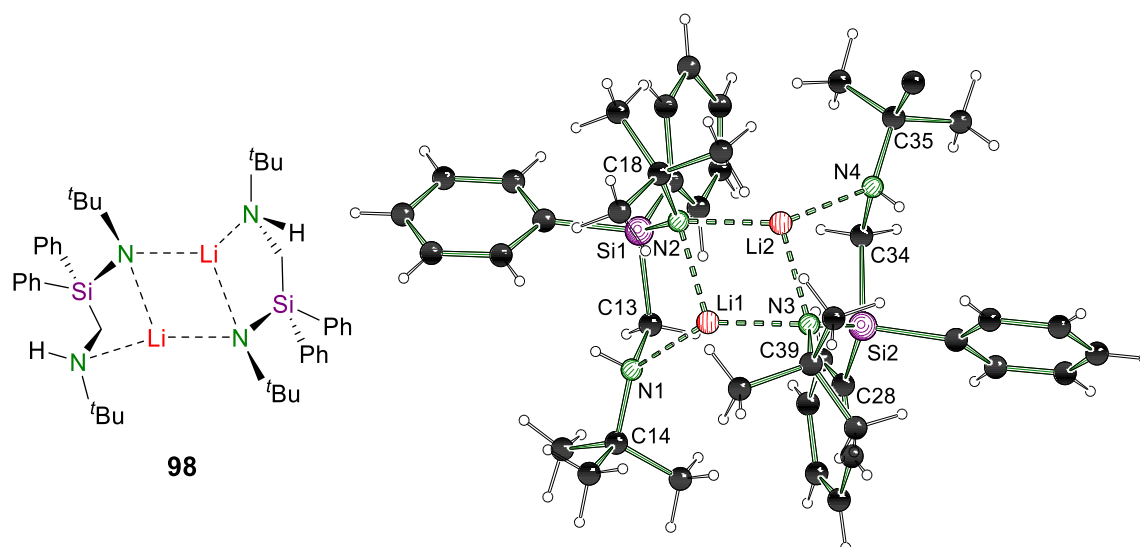


Abb. 4.9: Molekülstruktur von Verbindung **98** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Die *tert*-Butylgruppe an N(1) sowie die Phenylgruppe an Si(2)–C(28) weisen Fehlordnungen auf, bei der die Positionen im Verhältnis von etwa 1:1 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(2)–Li(1) 2.0712(15), N(2)–Li(2) 2.0466(15), N(3)–Li(1) 2.0579(15), N(3)–Li(2) 2.0727(14), N(1)–Li(1) 2.0754(15), N(4)–Li(2) 2.0629(15), N(2)–Li(2)–N(3) 108.18(6), N(3)–Li(1)–N(2) 107.80(6), C(18)–N(2)–Si(1) 129.16(4), Si(1)–N(2)–Li(1) 95.86(5), Si(1)–N(2)–Li(2) 119.91(5), C(13)–N(1)–Li(1) 83.66(5).

Das Silan **75** konnte am Stickstoffzentrum, welches direkt am Silicium gebunden ist, einfach deprotoniert werden und als Dimer von zwei Silylamiden isoliert werden. Die Lithiumkationen sowie die deprotonierten Stickstoffatome bilden hierbei eine leicht verzerrte Raute aus, welche bereits aus ähnlichen Lithiosilylamiden bekannt ist. Weiterhin werden die Lithiumzentren durch die Stickstoffe der Aminomethyl-Henkel koordiniert, welche nicht

deprotoniert werden konnten. Die N(2)–Li(2)–N(3) und N(2)–Li(1)–N(3) Winkel weichen mit $108.18(6)^\circ$ und $107.80(6)^\circ$ nur minimal voneinander ab und bilden daher eine nahezu symmetrische Raute. Die Winkel am vierfach gebundenen, bzw. koordinierten, deprotonierten Stickstoff weichen mit $129.16(4)^\circ$ [Si–N–C_{t-Bu}], $95.86(5)^\circ$ [Si–N–Li(1)] und $119.91(5)^\circ$ [Si–N–Li(2)] deutlich vom Tetraederwinkel ab und lassen somit auf einen großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe hindeuten. Ebenfalls am nicht deprotonierten Stickstoffzentrum des Aminomethyl-Seitenarms lässt sich mit $83.66(5)^\circ$ [C(13)–N(1)–Li(1)] ein sehr kleiner C–N–Li-Winkel vorfinden. Dieser beruht vermutlich auf der Struktur des N–Li–N–Li Vierrings und den Wechselwirkungen innerhalb der Raute.

Die Stickstoff-Lithium-Kontakte innerhalb der Raute weisen Längen im Bereich von $2.0466(15)$ Å [N(2)–Li(2)] bis $2.0727(14)$ Å [N(3)–Li(2)] auf und weichen nur wenig voneinander ab (s. Abb. 4.10 – links). Somit kann innerhalb des Vierrings von vergleichbar starken Wechselwirkungen ausgegangen werden. Auch die Koordination durch die Stickstoffzentren im Aminomethyl-Seitenarm zeigen mit $2.0629(15)$ Å [N(4)–Li(2)] und $2.0754(15)$ Å [N(1)–Li(1)] vergleichbare Abstände. Somit weisen alle Lithium-Stickstoff-Kontakte im Silan **98** ähnlich starke Wechselwirkungen auf.

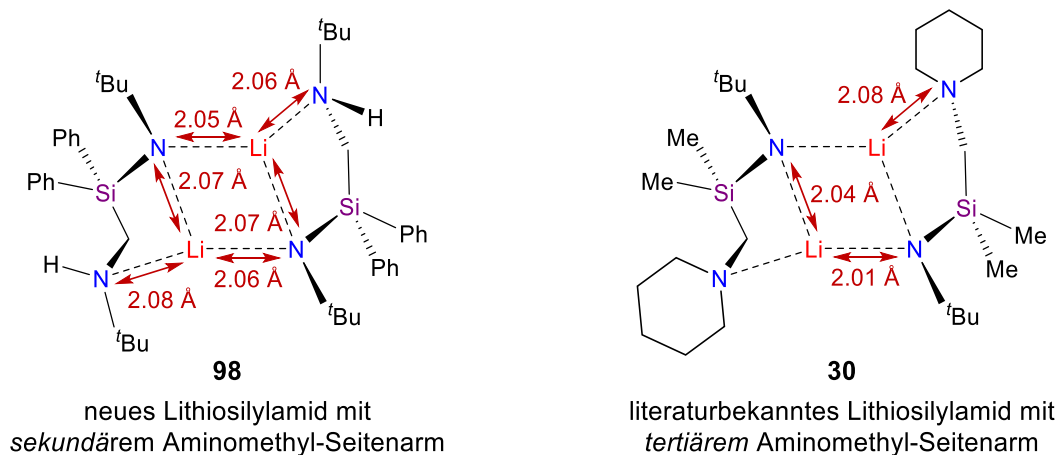


Abb. 4.10: Vergleich der Bindungslängen in den Lithiosilylamiden mit *sekundärem* (**98**) und *tertiärem* (**30**) Aminomethyl-Seitenarm.^[51]

Literaturbekannte Lithiosilylamide mit *tertiären* Aminohenkeln zeigen ebenfalls die Struktur einer Raute, bei dem die N_{Si}–Li–Kontakte mit $2.009(4)$ Å bis $2.055(3)$ Å jedoch deutlich kürzer sind als die N_{Seitenarm}–Li Koordination mit $2.064(4)$ Å bis $2.117(3)$ Å (s. Abb. 4.10 – rechts).^[51] Die koordinativen Bindungen der Aminomethyl-Henkel sind daher länger und zeigen keine mit den N_{Si}–Li Kontakten vergleichbar starken Wechselwirkungen, wie es im Silan **98** beobachtet werden konnte.^[51]

Das Lithiosilylamid **30** mit *tertiärem* Seitenarm zeigt daher unterschiedlich starke N_{Si}–Li- und N_{Seitenarm}–Li-Wechselwirkungen, während im Silylamid **98** mit sekundärem Aminomethyl-Seitenarm alle N–Li-Kontakte vergleichbar sind (s. Tab. 4.3). Grund hierfür könnte der höhere sterische Anspruch des *tertiären* Stickstoffzentrums im Aminohenkel

sein. Dieser ist am *sekundären* Stickstoff auf Grund lediglich zweiter Kohlenstoffkontakte und einer Bindung zum Wasserstoff deutlich geringer.^[51]

Tab. 4.3: Vergleich der N–Li-Abstände in den beiden Lithiosilylamiden **98** und **30**.^[51]

Bindung	Silylamid mit <i>sek.</i> Aminohenkel (98)	Silylamid mit <i>tert.</i> Aminohenkel (30)
N _{Si} – Lithium	2.0466(15) Å –	2.009(4) Å –
	2.0727(14) Å	2.055(3) Å
N _{Seitenarm} – Lithium	2.0629(15) Å –	2.064(4) Å –
	2.0745(14) Å	2.117(3) Å

Weiterhin fällt im Vergleich der beiden Silylamide **98** und **30** auf, dass die N–Li Kontakte innerhalb der Raute in der neu isolierten Verbindung **98** kürzer sind. Aufgrund der Phenylsubstituenten im Silan **98** weist dieses einen höheren sterischen Anspruch auf als die Methylgruppen im literaturbekannten Silan **30**. Daher kann hier ein Einfluss der Silicium-Substituenten auf die Bindungslängen innerhalb der Raute angenommen werden.

Generell kann festgehalten werden, dass die Stickstoff-Lithium-Abstände im Silylamid mit *sekundärem* Aminomethyl-Henkel (**98**) geringere Unterschiede aufweisen und die N–Li Wechselwirkungen innerhalb der gesamten Verbindung daher ähnlich stark sein sollten.

Ebenfalls konnte eine Deprotonierung des Amino(aminomethyl)dimethylsilans **94** unter Verwendung von Trimethylaluminium durchgeführt werden. Verbindung **99** kristallisierte nach mehrwöchiger Lagerung bei –30 °C in Form von farblosen Nadeln verzwillingt im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1* aus (s. Abb. 4.11 und Schema 4.12).

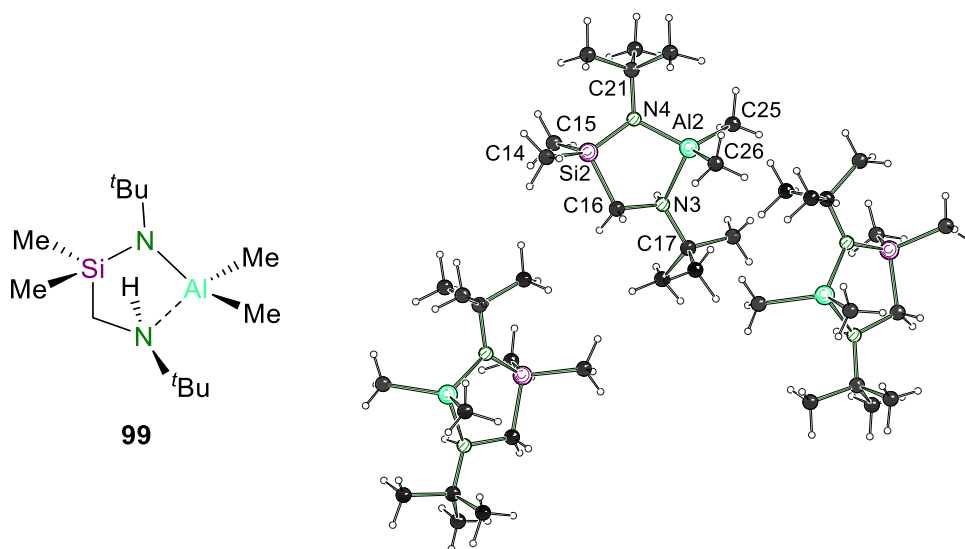
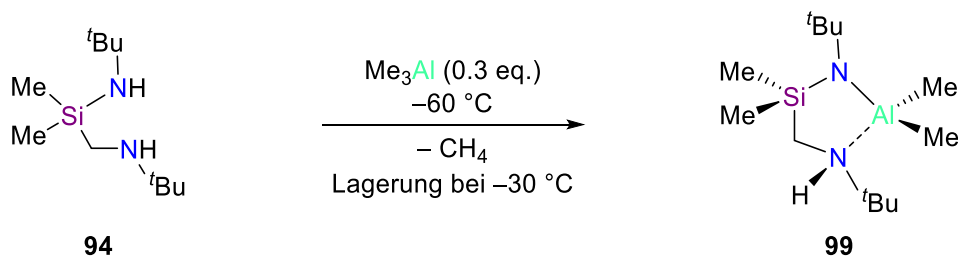


Abb. 4.11: Molekülstruktur von Verbindung **99** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(2)–N(3) 2.050(4), Al(2)–N(4) 1.870(4), Si(2)–N(4) 1.704(4), Si(2)–C(16) 1.903(5), N(3)–C(16) 1.507(6), N(3)–C(17) 1.527(6), N(4)–C(21) 1.486(6), N(4)–Si(2)–C(16) 100.3(2), N(4)–Al(2)–N(3) 93.80(16), C(25)–Al(2)–C(26) 115.1(2), C(16)–N(3)–Al(2) 104.9(3), Si(2)–N(4)–Al(2) 114.9(2), Si(2)–N(4)–C(21) 123.8(3), C(21)–N(4)–Al(2) 120.9(3), N(3)–C(16)–Si(2) 110.2(3).



Schema 4.12: Reaktionsgleichung zur Kristallisation von Verbindung **99**.

In der asymmetrischen Einheit lassen sich drei identische Moleküle des Silylamids **99** vorfinden. Es konnte auch hier die Deprotonierung des Stickstoffzentrums in direkter Nachbarschaft zum Silicium beobachtet werden. Der Aminomethyl-Seitenarm wurde nicht metalliert. Das Aluminium überbrückt die beiden Stickstoffatome, sodass ein Fünfring gebildet wird. Hierbei liegt der Stickstoff-Aluminium-Stickstoff-Winkel mit $93.80(16)^\circ$ jedoch deutlich gestaucht vor. Die Methylgruppen am Aluminium weisen einen C–Al–C-Winkel von $115.1(2)^\circ$ auf, sodass das Al–Zentrum von seinen vier Substituenten in Form eines deutlich verzerrten Tetraeders umgeben ist. Die Winkelsumme des deprotonierten Stickstoffs beläuft sich auf 359.6° und lässt somit schlussfolgern, dass dieses trigonal planar umgeben und sp^2 -hybridisiert ist. Der $\text{N}_{\text{Si}}\text{–Al}$ -Abstand mit einer Länge von $1.870(4) \text{ \AA}$ liegt im Rahmen bekannter Aluminiumsilylamide. Diese Bindung ist deutlich kürzer als der Kontakt vom Stickstoff des Amino-Seitenarms zum Aluminiumzentrum in Höhe von $2.050(4) \text{ \AA}$, welcher in einer typischen Größenordnung für dative N–Al-Wechselwirkungen liegt.

Beide im Festkörper isolierten Silylamide **98** und **99** konnten lediglich einfach deprotoniert werden. Die Verbindungen wurden am Stickstoffzentrum metalliert, welches direkt am Siliciumzentrum gebunden ist. Zwischen dem Aminomethyl-Seitenarm und den Metallzentren konnten lediglich dative Bindungen beobachtet werden, wobei die Metallzentren im lithiierten Silan **98** von drei und das Aluminiumzentrum in Verbindung **99** lediglich von zwei Stickstoffen umgeben ist (s. Abb. 4.12). Weiterhin liegt die lithiierte Verbindung **98** als Dimer mit einem N–Li–N–Li-Vierring vor, während das Silan **99** als Monomer mit einem vierfach koordinierten Aluminiumzentrum isoliert wurde.

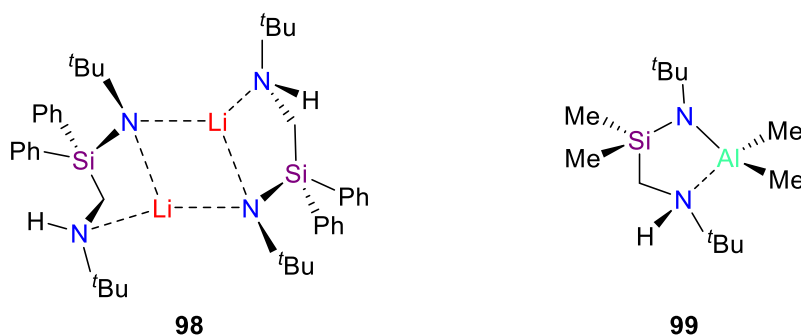


Abb. 4.12: Strukturen der Silylamide **98** und **99** im Festkörper.

Die Bindungslängen der verschiedenen Stickstoffe zu den Lithiumzentren in Silan **98** weisen zudem relativ kleine Unterschiede auf und bilden somit ähnlich starke

Wechselwirkungen aus. Die Bindungssituation der Stickstoff-Aluminium-Bindungen in Silan **99** hingegen ist etwas eindeutiger, da das Aluminiumzentrum einen kürzeren Kontakt zum Stickstoff in α -Position zum Silicium aufweist und hier somit stärkere Wechselwirkungen vorliegen müssen.

Die Deprotonierung des sekundären Stickstoffzentrums im Aminomethyl-Seitenarm konnte in beiden Silylamiden **98** und **99** nicht beobachtet werden. Auch das Erwärmen der lithiierten Spezies **98** konnte nicht zur Isolierung einer Spezies mit zwei metallierten Stickstoffzentren führen. Daher wurden neben diesen experimentellen Untersuchungen auch theoretische Studien durchgeführt, auf die im nächsten Absatz eingegangen werden soll.

Tab. 4.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **98** und **99**.

Verbindung	Silylamid ^a 98	Silylamid ^b 99
Summenformel	C ₂₁ H ₃₁ LiN ₂ Si	C ₁₃ H ₃₃ AlN ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	346.51	272.48
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	Cc	P1
<i>a</i> [Å]	10.9334(8)	6.5560(15)
<i>b</i> [Å]	32.0652(15)	11.129(4)
<i>c</i> [Å]	12.0473(9)	18.801(5)
α [°]	90	78.225(10)
β [°]	94.027(3)	80.438(8)
γ [°]	90	84.230(8)
Zellvolumen [Å ³]	4213.1(5)	1321.1(6)
Z	8	3
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.093	1.027
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.116	0.170
<i>F</i> (000)	1504.0	456.0
Kristallgröße [mm ³]	0.763 × 0.625 × 0.408	0.826 × 0.117 × 0.093
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	3.944 bis 95.692	3.748 bis 57.396
Indexbereich	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -66 ≤ <i>k</i> ≤ 66 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Anzahl gemessener Reflexe	575329	13581
Unabhängige Reflexe	39980 [R_{int} = 0.0385, R_{sigma} = 0.0158]	13581 [R_{int} = 0.0422, R_{sigma} = 0.0669]
Daten / Restraints / Parameter	39980/2/565	13581/3/856
Goodness-of-fit auf F^2	1.050	1.091
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0329, wR_2 = 0.0891	R_1 = 0.0565, wR_2 = 0.1066
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0.0371, wR_2 = 0.0924	R_1 = 0.0770, wR_2 = 0.1154
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.55/-0.28	0.33/-0.29
Flack Parameter	0.17(3)	0.19(6)

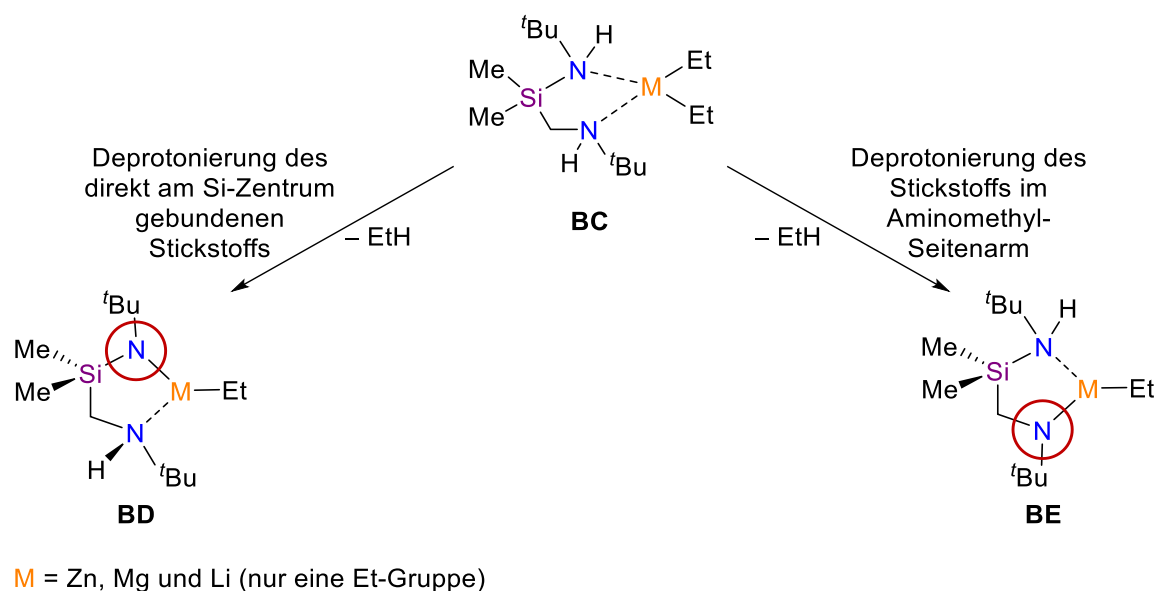
a: Inversionszwilling (-1 0 0; 0 -1 0; 0 0 -1); BASF [0.16(3)];

b: Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingsmatrix (-1.0 0 0; 0 -1 0; -0.85 -0.64 1)

4.2.2.2 Theoretische Studien

Die experimentellen Untersuchungen konnten zeigen, dass nur das direkt am Silicium gebundene Stickstoffzentrum deprotoniert werden konnte. Da jedoch die Metallierung beider Stickstoffe für Anwendungen in der Synthese von Silylenen oder Germynen sowie als Deprotonierungsreagenzien von großem Interesse ist, sollten ebenfalls theoretische Studien zur Berechnung der Reaktionsbarrieren beider Positionen durchgeführt werden.

Bei den quantenchemischen Studien wurde ausgehend von dem durch ein Metallorganyl vorkoordinierten Edukt (**BC**) der Übergangszustand der Deprotonierung beider Stickstoffe untersucht. Weiterhin wurden unterschiedliche Deprotonierungsreagenzien betrachtet, sodass ein Vergleich der Reaktionsbarrieren mit verschiedenen Metallalkylen sowie beider Positionen erfolgen konnte (s. Schema 4.13). Für alle Berechnungen wurde das Hybridfunktional M062X mit dem Basissatz 6-31+g(d) verwendet.

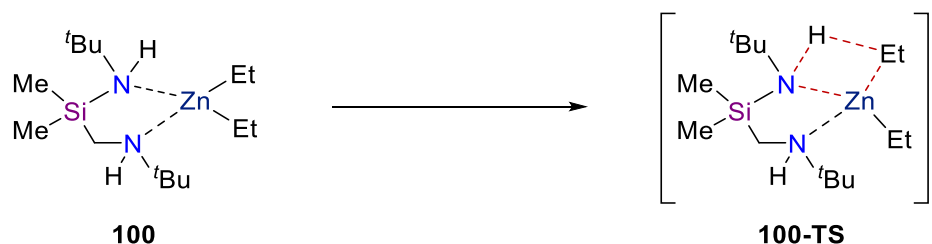


Schema 4.13: Übersicht über die quantenchemisch untersuchten Deprotonierungen des Silans **94** mit drei unterschiedlichen Metallalkylen.

Aufbauend auf den Ergebnissen von V. P. COLQUHOUN aus der eigenen Arbeitsgruppe wurden die Übergangszustände der Deprotonierung vom (*tert*-Butylamino)-(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) mit drei verschiedenen Metallalkylen berechnet. Hierbei wurden die Metallierungsreagenzien Ethyllithium, Diethylmagnesium sowie Diethylzink ausgewählt, da die Strukturen der vorkoordinierten Edukte sowie der Übergangszustände ähnlich aufgebaut und somit gut zu vergleichen sind. Die Ethylreste an den Metallorganyleen weisen im Vergleich zu *n*-Butyl-Gruppen deutlich weniger Konformere auf und eignen sich daher besser für quantenchemischen Studien. Im Vergleich zu Methylresten können bei Ethyl-Gruppen zudem auch sterische Effekte betrachtet werden. Die ausgewählten Metallzentren können alle für eine Deprotonierung von Aminen eingesetzt werden und weisen gleichzeitig unterschiedliche Atomradien und Elektronegativitäten auf, welche für die Berechnungen hinsichtlich der Reaktivität der

Metallalkyle interessant sind. Zumal mit diesen drei Reagenzien im Rahmen der Promotion von V. P. COLQUHOUN erfolgreich reaktive Intermediate diverser tertiärer (Aminomethyl)silane isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.^[48]

Zunächst sollen die Reaktionsbarrieren in Abhängigkeit der Metallalkyle und anschließend ein Vergleich der beiden Position der Deprotonierung vorgestellt werden. Die berechnete Reaktion wird in Schema 4.14 beispielhaft für die Deprotonierung des Stickstoffs in direkter Nachbarschaft zum Silicium mit Diethylzink dargestellt.



Schema 4.14: Reaktionsschema zur durchgeführten Berechnung der Deprotonierung von Silan **100** mit Diethylzink am Stickstoffzentrum, welches direkt am Silicium gebunden ist.

Zu Beginn der Berechnungen wurden das vorkoordinierte Edukt **100** (s. Abb. 4.13) sowie das Produkt modelliert, mit GAUSSIAN 16 geometrisch optimiert und Frequenzrechnungen durchgeführt. Auf der Basis dieser beiden Strukturen wurde über einen Scan der Bindung zwischen dem zu abstrahierenden Wasserstoff und dem aufnehmenden Ethylrest die Struktur des Übergangszustandes **100-TS** annäherungsweise bestimmt, um anschließend eine qst3-Rechnung zur geometrischen Optimierung und Frequenzberechnung durchführen zu können.

Als Ausgangspunkt der Kalkulationen zu den Reaktionsbarrieren wurden die Addukte aus dem Silan **94** und dem entsprechenden Metallalkyl gewählt, sodass weitere Reaktionsschritte, wie beispielsweise die Deaggregation des Lithiumalkyls, bei der Betrachtung der Deprotonierung vernachlässigt werden können. Anhand des mit Diethylzink vorkoordinierten Edukts **100** lässt sich erkennen, dass das Zinkatom vierfach koordiniert ist und relativ mittig zwischen den beiden Stickstoffzentren sitzt (s. Abb. 4.13). Die Bindungslängen belaufen sich auf 2.48 Å ($\text{N}_{\text{Si}}\text{-Zn}$) und 2.43 Å ($\text{N}_{\text{Seitenarm}}\text{-Zn}$), sodass beide Stickstoffzentren in räumlicher Nähe zum Zink sind und potenziell deprotoniert werden können.

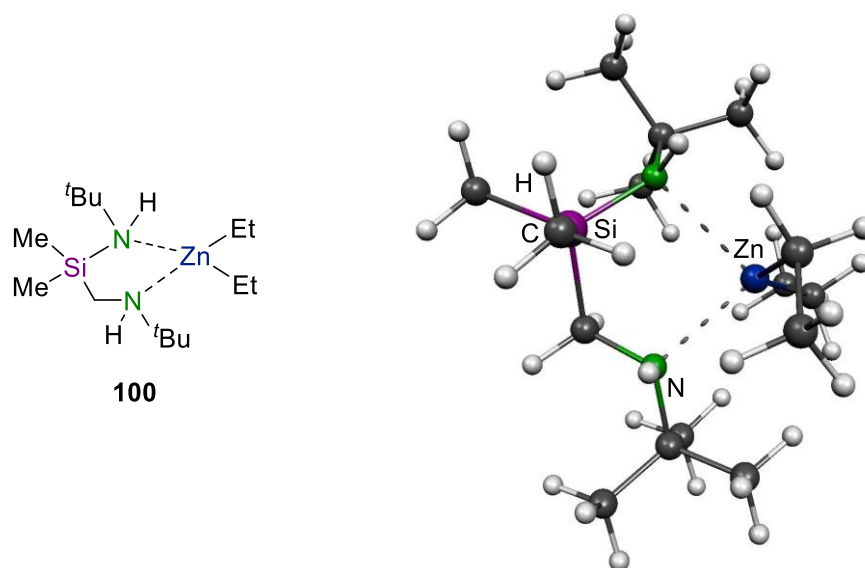


Abb. 4.13: Vorkoordiniertes Edukt **100** aus (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) und Diethylzink als Ausgangspunkt für die Berechnung des Übergangszustandes der Deprotonierung beider Positionen [M062X/6-31+g(d)].

Für die Deprotonierung des direkt am Siliciumzentrum gebundenen Amins mit Diethylzink konnte eine Reaktionsbarriere in Höhe von $78.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden (s. Abb. 4.14). In der Struktur lässt sich erkennen, dass das Wasserstoffatom des deprotonierten Stickstoffs auf ein Kohlenstoffzentrum der Ethylgruppe vom Zinkorganyl übertragen und hierbei ein N–C–Zn-Dreieck ausgebildet wird (s. Abb. 4.15).

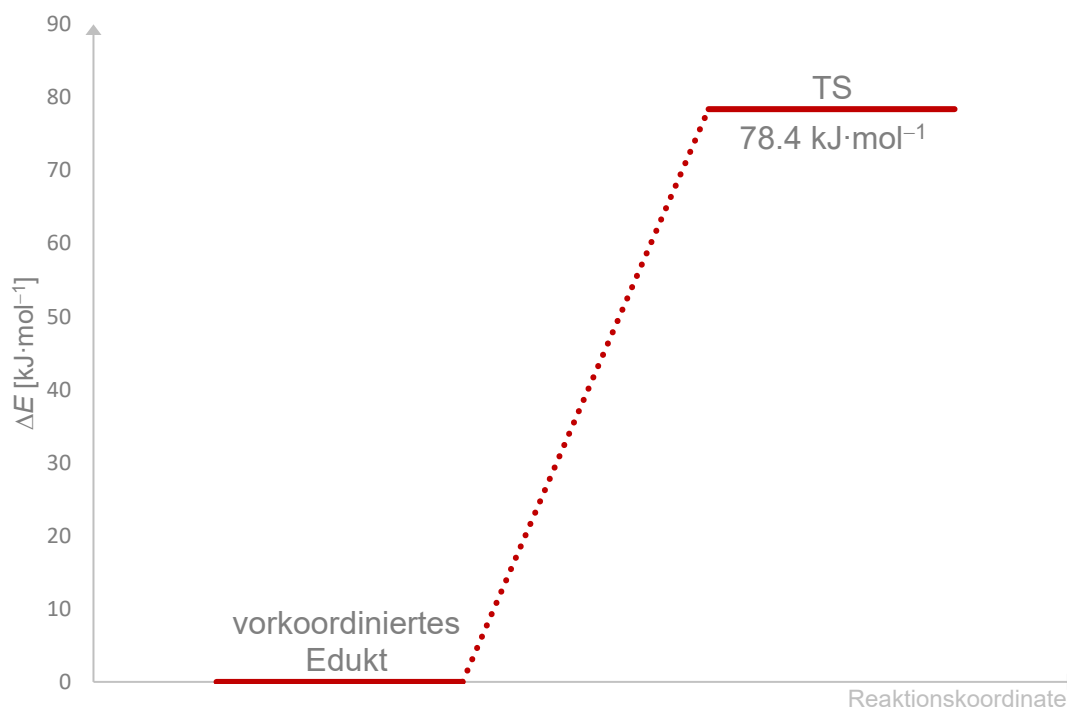


Abb. 4.14: Energieniveaudiagramm zur Deprotonierung von Silan **94** mit Diethylzink am Stickstoffzentrum, welches direkt am Siliciumzentrum gebunden ist [M062X/6-31+g(d)].

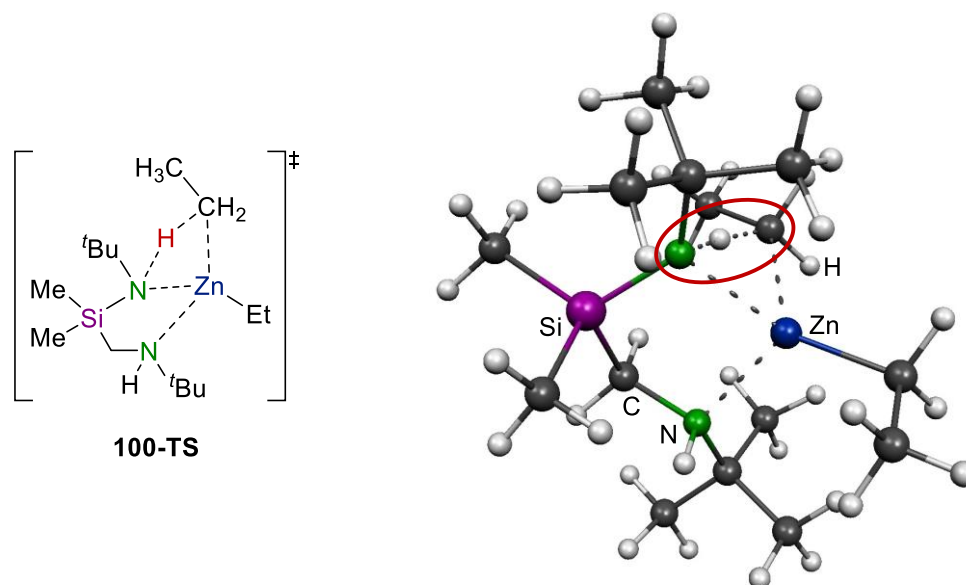


Abb. 4.15: Übergangszustand **100-TS** der Deprotonierung von Silan **94** mit Diethylzink AM Amin, welches direkt am Silicium gebunden ist [M062X/6-31+g(d)].

Für die Deprotonierungen des direkt am Siliciumzentrum gebundenen Amins mit Diethylmagnesium und Ethyllithium konnten niedrigere Barrieren in Höhe von $46.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (s. Abb. 4.16) berechnet werden. Dieser Trend deckt sich mit analogen Studien von V. P. COLQUHOUN zu Aminosilanen mit tertiärem Aminomethyl-Seitenarm.^[52]

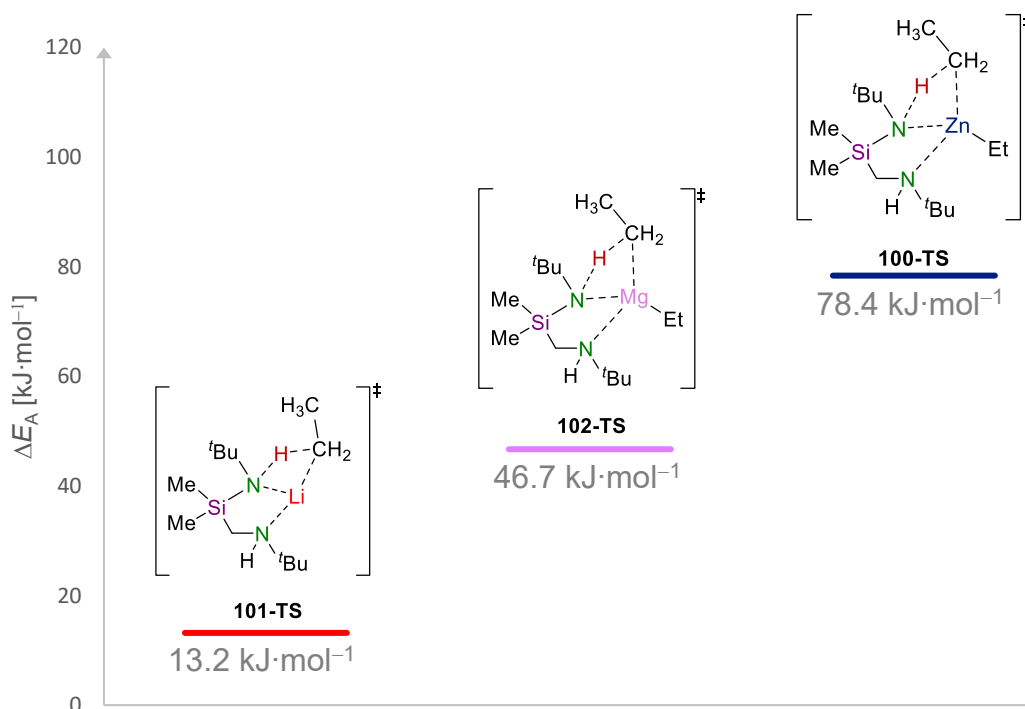
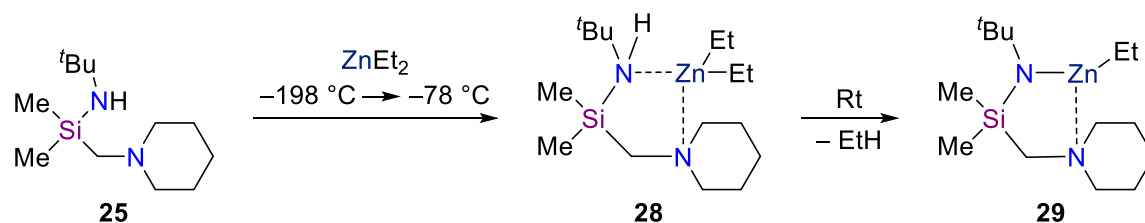


Abb. 4.16: Energieniveaudiagramm zum Vergleich der Barrieren der Deprotonierungen mit Ethyllithium (rot), Diethylmagnesium (pink) und Diethylzink (blau) am Stickstoffzentrum, welches direkt am Siliciumzentrum gebunden ist [M062X/6-31+g(d)].

Demnach sollte die Reaktion unter Verwendung eines Lithiumorganyls bereits bei tiefen Temperaturen erfolgen, während für Zinkalkyle Temperaturen nahe der Raumtemperatur nötig sind. Diese hohe Barriere konnte es jedoch im Rahmen der Promotion von V. P. COLQUHOUN ermöglichen, den Reaktionsmechanismus anhand der bei tiefen Temperatur isolierten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersuchten Adduktverbindung von Silan **25** mit Diethylzink aufzuklären (s. Schema 4.15).^[52]



Schema 4.15: Mechanismus der Deprotonierung eines Silans mit tertiärem Aminomethyl-Henkel **25** unter Verwendung von Diethylzink.^[52]

Entscheidend für die unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind vor allem die Reaktivität der Reagenzien. Die Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung ist auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz im Lithiumalkyl am höchsten und führt daher zur geringsten Reaktionsbarriere. Zink hingegen weist einen geringeren Unterschied der Elektronegativität zum Kohlenstoff und damit die höchste Aktivierungsenergie auf. Zudem lässt sich bei Zink der größte Van-der-Waals-Radius der drei Metalle vorfinden, weshalb auch eine Abstoßung mit den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylresten denkbar ist.

Ebenfalls wurde die Deprotonierung am Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Seitenarm von Silan **94** mit Diethylzink, Diethylmagnesium und Ethyllithium untersucht. Im Übergangszustand wird hier ein Wasserstoff vom Aminomethyl-Henkel zum aufnehmenden Kohlenstoffatom der Ethylgruppe des Zinkorganyls übertragen. Ebenfalls bildet sich ein N–C–Zn-Dreieck aus (s. Abb. 4.17).

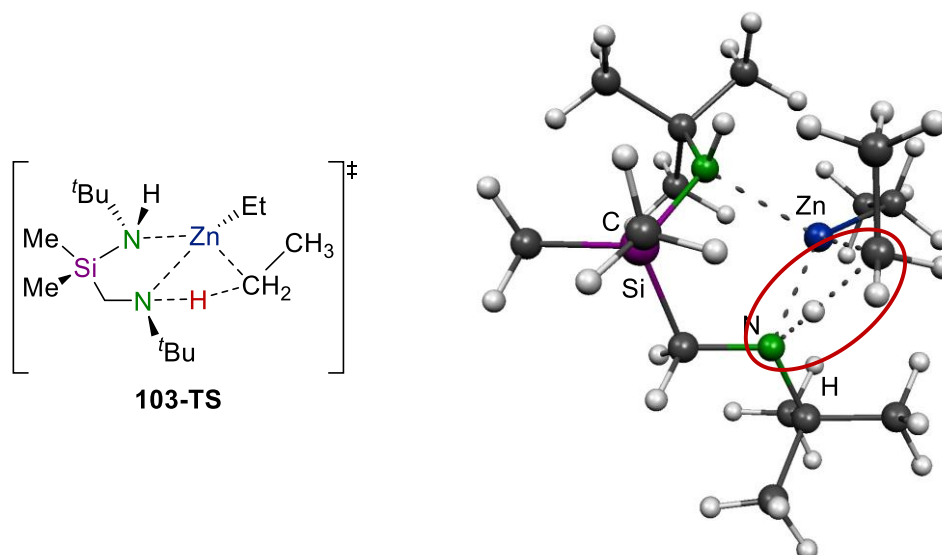
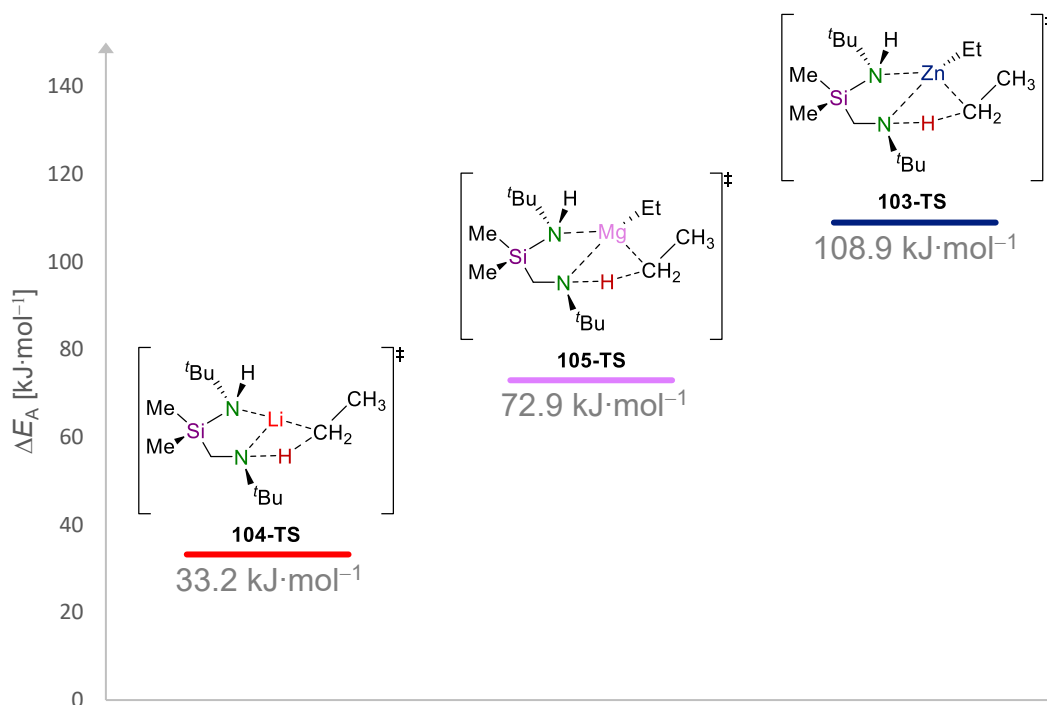


Abb. 4.17: Übergangszustand **103-TS** der Deprotonierung von Silan **94** am Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Seitenarm mit Diethylzink [M062X/6-31+g(d)].

Für die Reaktion mit Diethylzink konnte mit $108.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wieder die höchste Barriere der drei Metallorganyle ermittelt werden (s. Schema 4.16). Die zweithöchste Reaktionsbarriere mit $72.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde mit Diethylmagnesium und die niedrigste mit Ethyllithium in Höhe von $33.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Daher zeigt sich bei der Deprotonierung des Stickstoffs im Aminomethyl-Seitenarm der gleiche Trend, wie bei der Metallierung des direkt am Silicium gebundenen Stickstoffzentrums. Die Barriere der Reaktion mit dem Magnesiumorganyl bewegt sich nun in einem Bereich, der eine Aktivierung bei Raumtemperatur ermöglichen sollte. Die Deprotonierung mit der Zinkalkylverbindung hingegen könnte ein leichtes Erwärmen voraussetzen.



Schema 4.16: Energieniveaudiagramm zum Vergleich der Barrieren der Deprotonierungen im Aminomethyl-Seitenarm von Silan **94** mit Ethyllithium (rot), Diethylmagnesium (pink) und Diethylzink (blau) [M062X/6-31+g(d)].

Beim Vergleich der Reaktionsbarrieren zwischen der Deprotonierung des Stickstoffs am Siliciumzentrum sowie im Aminomethyl-Seitenarm fällt auf, dass die Aktivierungsenergien für die Metallierung des Stickstoffzentrums im Aminomethyl-Henkel etwa 20-30 kJ·mol⁻¹ höher sind (s. Abb. 4.18). Dies deckt sich mit den experimentellen Untersuchungen, bei denen lediglich eine Deprotonierung des direkt am Siliciumzentrum gebundenen Stickstoffs beobachtet werden konnte. Daher kann eine Stabilisierung der negativen Ladung am Stickstoffzentrum durch den α -Effekt des Siliciums angenommen werden. Diese Ladungsstabilisierung erfolgt auf Grund der hohen Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Siliciums.

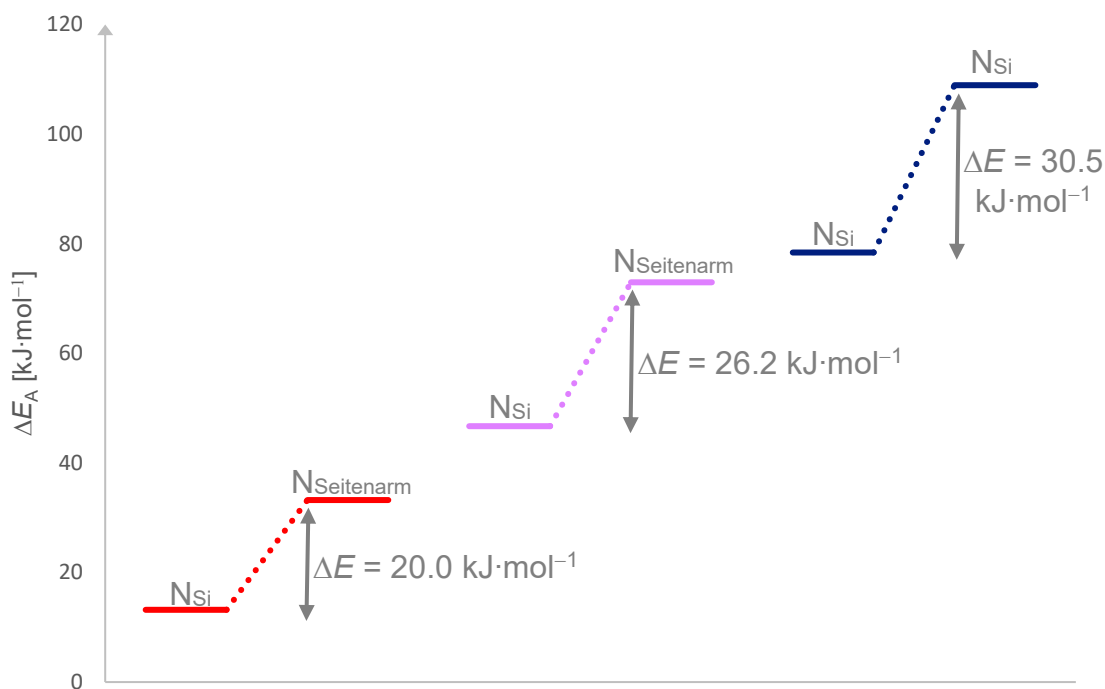


Abb. 4.18: Energieniveaudiagramm zum Vergleich der Aktivierungsenergien der Deprotonierung des Stickstoffs beider Positionen mit Ethyllithium (rot), Diethylmagnesium (pink) und Diethylzink (blau) [M062X/6-31+g(d)].

Auch wenn die Barriere der Deprotonierung im Seitenarm höher ist als die der Metallierung des direkt am Silicium gebundenen Amins, sollte die Reaktion mit einem Lithiumalkyl auf Grund der Aktivierungsenergie von $33.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur erfolgen. Da die zweite Deprotonierung in den experimentellen Studien jedoch nicht beobachtet werden konnte, müssen weitere Einflüsse die Reaktion verhindern. Hier wäre denkbar, dass insbesondere bei der Verwendung eines Lithiumalkyls der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe des Aminomethyl-Henkels den Zugang zum Stickstoffzentrum erschwert, da ein zweites Lithiumkation für die Deprotonierung erforderlich ist. Die zweiwertigen Metallierungsreagenzien Diethylmagnesium und Diethylzink könnten auch den Stickstoff im Seitenarm deprotonieren, ohne auf ein zweites Metallion angewiesen zu sein. Da mit diesen beiden Reagenzien jedoch keine Verbindung isoliert und einkristallröntgenstruktur-analytisch untersucht werden konnte, lässt sich hierzu leider noch keine Aussage treffen.

Zur erfolgreichen Durchführung der zweifachen Metallierung müssten daher weitere, umfangreiche experimentelle Studien durchgeführt werden. Beispielsweise könnten die Reaktionsbedingungen angepasst, die Temperaturen erhöht und die Alkylreste der Amine variiert werden, sodass kinetische Barrieren überwunden und sterische Hinderungen vermieden werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich hingegen auf die Entwicklung der Mikrowellen-gestützten Synthese neuartiger (Aminomethyl)silane konzentriert und nur ein kleiner Fokus auf die Studien zur Reaktivität dieser Verbindungen gelegt. Im nächsten Absatz soll daher auf die Entwicklung einer weiteren, Mikrowellen-basierten Synthese von Silanen eingegangen werden.

4.3 Studien zur Mikrowellensynthese, Carbolithierung und Deprotonierung von (Aminomethyl)organosilanen

(Aminomethyl)vinylsilane zeichnen sich durch einen Aminomethyl-Henkel und eine am Silicium gebundene Vinylgruppe aus und weisen daher einige besondere Reaktivitäten auf. Der Seitenarm kann über die enthaltenen Stickstoffzentren Lithiumalkyle deaggregieren und vorkoordinieren, sodass diese über den CIP-Effekt in räumliche Nähe zur Vinylgruppe gebracht werden können. Die Vinylgruppe bietet die Möglichkeit zur Durchführung einer Carbolithierung und somit zum Aufbau diverser Molekülbausteine, die wiederum für organische Synthesen von großem Interesse sind. So können beispielsweise über eine TAMAO-Oxidation, bei der eine Si-C-Bindungsspaltung zur Ablösung des zuvor aufgebauten Molekülbausteins stattfindet, funktionalisierte Alkohole aufgebaut werden.^[35]

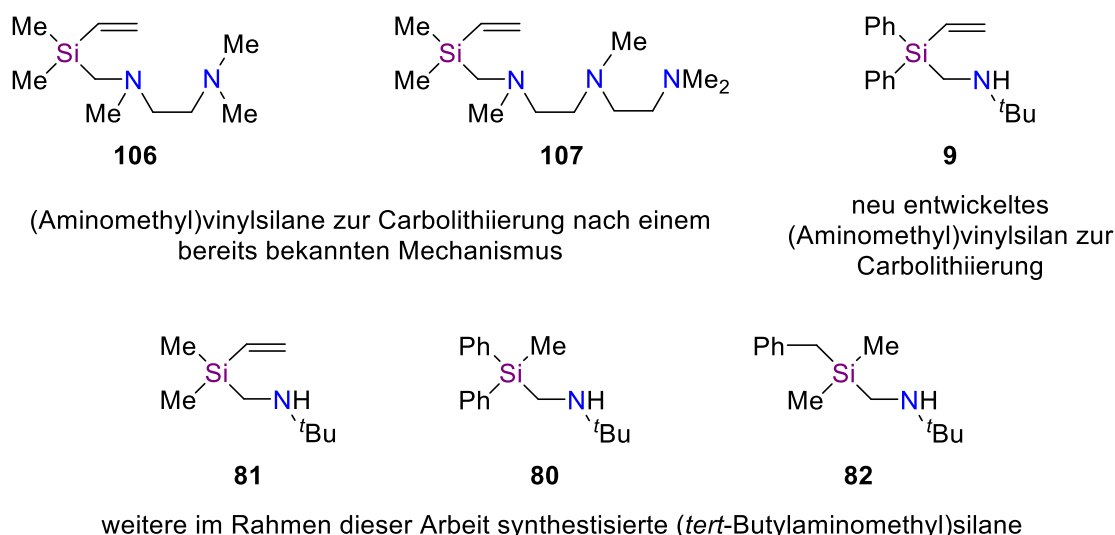
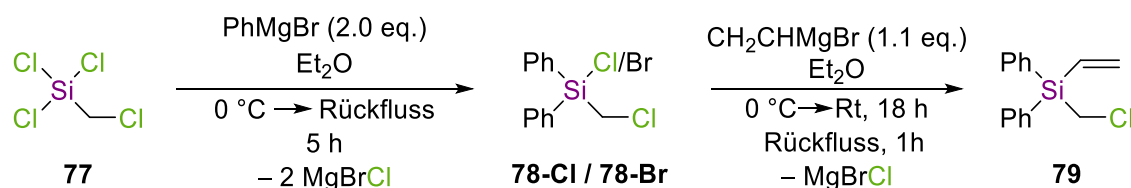


Abb. 4.19: (Aminomethyl)vinylsilane zur Durchführung einer Carbolithierung über einen bekannten Mechanismus (oben – links) sowie über einen im Bereich der Carbolithierung von Vinylsilanen neuen Mechanismus (oben – rechts). Weitere im Rahmen dieser Arbeit dargestellten (*tert*-Butylaminomethyl)organosilane (unten).^[23,37]

Die Carbolithierung von Vinylsilanen ist schon seit einigen Jahren Bestandteil der Forschung im eigenen Arbeitskreis und konnte bereits mit diversen Lithiumalkylen und Abfangreagenzien erfolgreich durchgeführt werden. Jedoch mussten hierbei Aminomethyl-Henkel in das Silan integriert werden, die zwei bis drei tertiäre Aminogruppen enthalten. Im Rahmen der eigenen Masterarbeit konnte ein Silan entwickelt werden, welches lediglich ein sekundäres Stickstoffzentrum im Seitenarm aufweist. Da dieser Stickstoff ein Wasserstoffatom trägt, bietet es die Möglichkeit zur Durchführung einer Deprotonierung und somit einer Carbolithierung über einen im Bereich der Vinylsilane neuen Mechanismus. Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit die Synthese von sekundären (Aminomethyl)vinylsilanen weiterentwickelt und die Carbolithierung genauer studiert werden.^[23,37]

4.3.1 Entwicklung und Optimierung der Mikrowellen-basierte Synthese von (Aminomethyl)organosilanen

Die Herstellung des bereits in der eigenen Masterarbeit synthetisierten (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) sollte im Rahmen dieser Arbeit optimiert sowie die Mikrowellen-basierte Darstellung weiterer (Aminomethyl)organosilane entwickelt (s. Abb. 4.19) werden. Die Synthese des Vinylsilans **9** beginnt ausgehend vom Trichlor(chlormethyl)silan (**77**) über eine Grignard-Reaktion zur Substitution zweier Chloratome durch Phenylgruppen (s. Schema 4.17 – links).



Schema 4.17: Synthese des (Chlormethyl)diphenylvinylsilans (**79**) aus Ausgangsverbindung für die Mikrowellen-basierte Synthese vom (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**).

Hierbei wurden zwei Äquivalente einer frisch hergestellten Phenylmagnesiumbromid-Lösung unter Eiskühlung zu Silan **77** in Diethylether zugetropft und fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine inerte Filtration abgetrennt und das Rohprodukt destillativ aufgereinigt. Es konnte eine maximale Ausbeute in Höhe von 57% erhalten werden. Als Nebenprodukt bildet sich das Brom(chlormethyl)silan **78-Br**, welches sich nicht über eine Destillation abtrennen lässt. Die beiden Silane **78-Cl** und **78-Br** liegen im Produkt in einem Verhältnis von 83:17 (Chlorsilan:Bromsilan) vor. Der Anteil des jeweiligen Silans wurde anhand der Integrale der Si-CH₂-N-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt (s. Abb. 4.20).

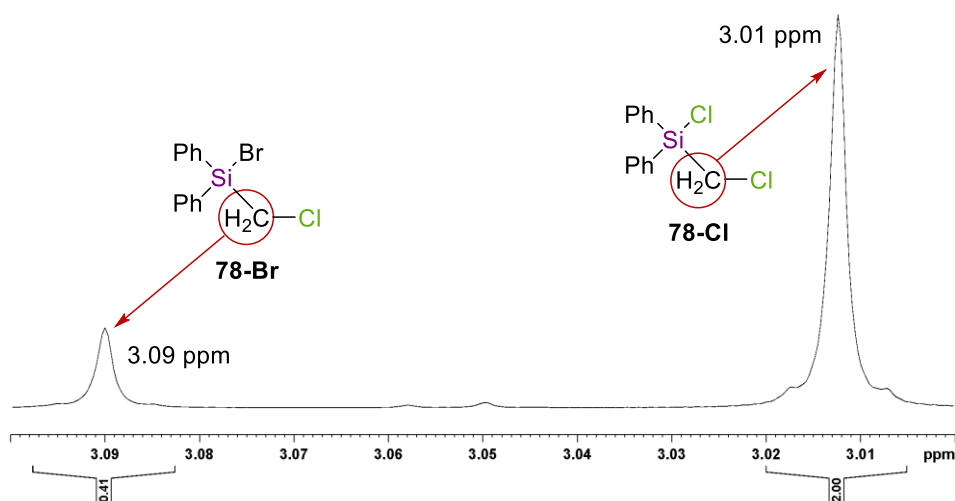
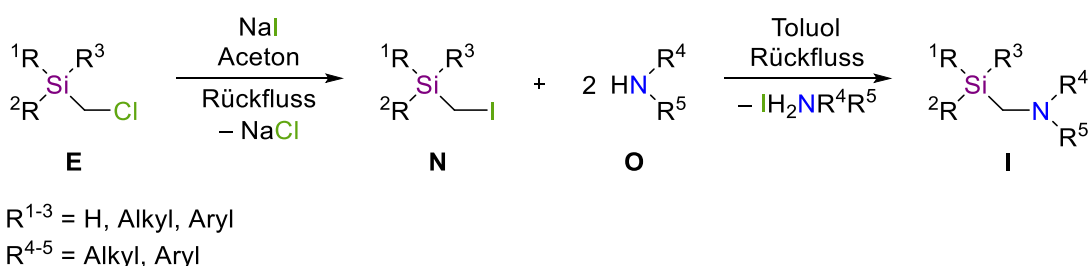


Abb. 4.20: ¹H-NMR des Silans **78** zur Ermittlung des Verhältnisses der Chlor- zur Brom-Verbindung.

Das dritte Chloratom wurde bei dieser Grignard-Reaktion nicht ausgetauscht, da lediglich zwei Äquivalente des Phenylmagnesiumbromids eingesetzt wurden und das Silan zunächst im Überschuss vorlag. Daher konnte der letzte Chlor-Substituent im Anschluss der Darstellung von Silan **78** über eine weitere Grignard-Reaktion durch eine Vinylgruppe ersetzt werden (s. Schema 4.17). Hierbei wurde das Grignard-Reagenz ebenfalls unter Eiskühlung zum Silan **78** getropft, anschließend 18 h bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde zum Rückfluss erhitzt (s. Schema 4.17 – rechts). Der ausgefallene Feststoff wurde wieder über eine inerte Filtration abgetrennt und das Rohprodukt destillativ aufgereinigt. Ein doppelter Signalsatz der Si-CH₂-N-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum konnte hier nicht gefunden werden, sodass keine bromierte Verbindung im Produkt vorzufinden ist. Es konnte eine maximale Ausbeute in Höhe von 77% erhalten werden.

Die Substitution des Chloratoms am Aminomethyl-Seitenarm, also die Kohlenstoff-Chlor-Bindungsspaltung, verlangt einen deutlich höheren Energieaufwand und wurde daher in einer Synthesemikrowelle durchgeführt. Diese Synthese wurde bereits im Rahmen der eigenen Masterarbeit entwickelt und sollte nun optimiert sowie die Ansatzmengen vergrößert werden. Bei der Erarbeitung der Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) musste festgestellt werden, dass der herkömmliche Syntheseweg über eine Substitution unter Rückfluss nicht zielführend war (s. Schema 4.18). Auch eine vorher durchgeführte Finkelstein-Reaktion zur Erhöhung der Reaktivität vom (Chlormethyl)silans **E** zum (Iodmethyl)silan **N** konnte nicht zum gewünschten (Aminomethyl)silan **I** führen.

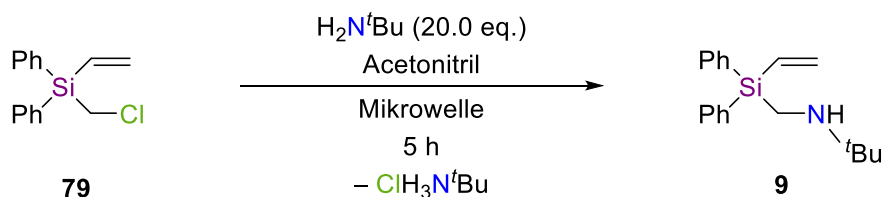


Schema 4.18: Reaktionsschema der herkömmlichen Synthese von (Aminomethyl)organosilanen.^[23]

Daher ermöglicht die Synthese unter Einsatz einer Synthesemikrowelle auch die Verwendung von niedrig siedenden, wenig reaktiven Aminen, wie z. B. *tert*-Butylamin zum Aufbau von (Aminomethyl)organosilanen. Zudem konnte über diese Methode ein einfacher und schneller Zugang zu Silanen mit sekundärem Aminomethyl-Seitenarm geschaffen werden.

4.3.1.1 (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**)

Zur Darstellung des (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) wurde das (Chlormethyl)silan **79** in Acetonitril in einem Mikrowellen-Gefäß vorgelegt und 20 eq. *tert*-Butylamin zugegeben. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch in einer Synthesemikrowelle zur Reaktion gebracht (s. Schema 4.19).



Schema 4.19: Reaktionsschema zur Mikrowellen-gestützten Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**).

Die Reaktion wurde zunächst für fünf Stunden bei einer Temperatur von 110 °C, einer Leistung von 300 Watt, einem maximalen Druck von 17.2 bar und einer hohen Rührleistung unter permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass eine Leistung von 200 Watt ausreichend ist und zu einer stabileren Reaktionsführung mit weniger Leistungs-, Druck- und Temperatur-schwankungen führt (s. Abb. 4.21).

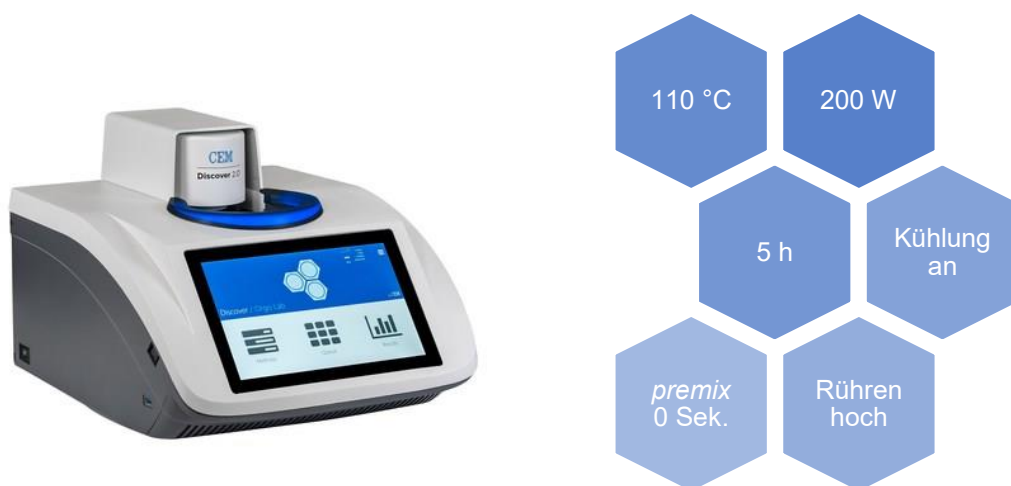


Abb. 4.21: Synthesemikrowelle DISCOVER 2.0 der Firma CEM (links);^[96] Parameter der Mikrowelle zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) (rechts).

Im Anschluss der Mikrowellen-Reaktion erfolgte zur Isolierung des Produktes bisher eine Extraktion mit Diethylether und eine Kugelrohrdestillation unter vermindertem Druck. Das Silan **9** konnte über diese Aufreinigung mit einer maximalen Ausbeute in Höhe von 65% gewonnen werden. Die Extraktion diente maßgeblich der Abtrennung des restlichen Eduktes von der Reaktionslösung. Da jedoch ein nahezu vollständiger Umsatz des (Chlormethyl)silans **79** erreicht werden konnte, wurde auf diese Aufreinigung verzichtet. Der Feststoff wurde nur über eine Filtration abgetrennt und das Rohprodukt durch eine Kugelrohrdestillation unter vermindertem Druck aufgearbeitet. Die maximale Ausbeute konnte so auf 73% erhöht werden. Die Analytik erfolgte über GC/EI-MS sowie ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR Analysen (s. Absatz 6.2.4.1.4).

Während bisher lediglich Ansätze von maximal 1.0 g Edukt-Silan **79** in 35 mL Gefäßen durchgeführt werden konnten, ermöglicht das GASADDITION-TOOL die Erhöhung der

Ansatzgröße auf 3.0 g des (Chlormethyl)silans **79**. Das Lösungsmittelvolumen wurde proportional zur Masse des Silans angepasst. Auf Grund des begrenzten Reaktionsvolumens von etwa 50 mL mussten die Äquivalente der *tert*-Butylamins jedoch von 20 eq. auf 15 eq. verringert werden (s. Schema 4.20). Diese Anpassung des Amins zog eine Erhöhung der Reaktionszeit von 5 h auf 7 h mit sich, da bei einer nukleophilen Substitution zweiter Ordnung die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar von der Konzentration der Reaktanden beeinflusst ist. Die Analytik zur Ermittlung der optimalen Reaktionszeit erfolgte mittels GC/EI-MS-Analyse der Reaktionslösung (s. Abb. 4.22).

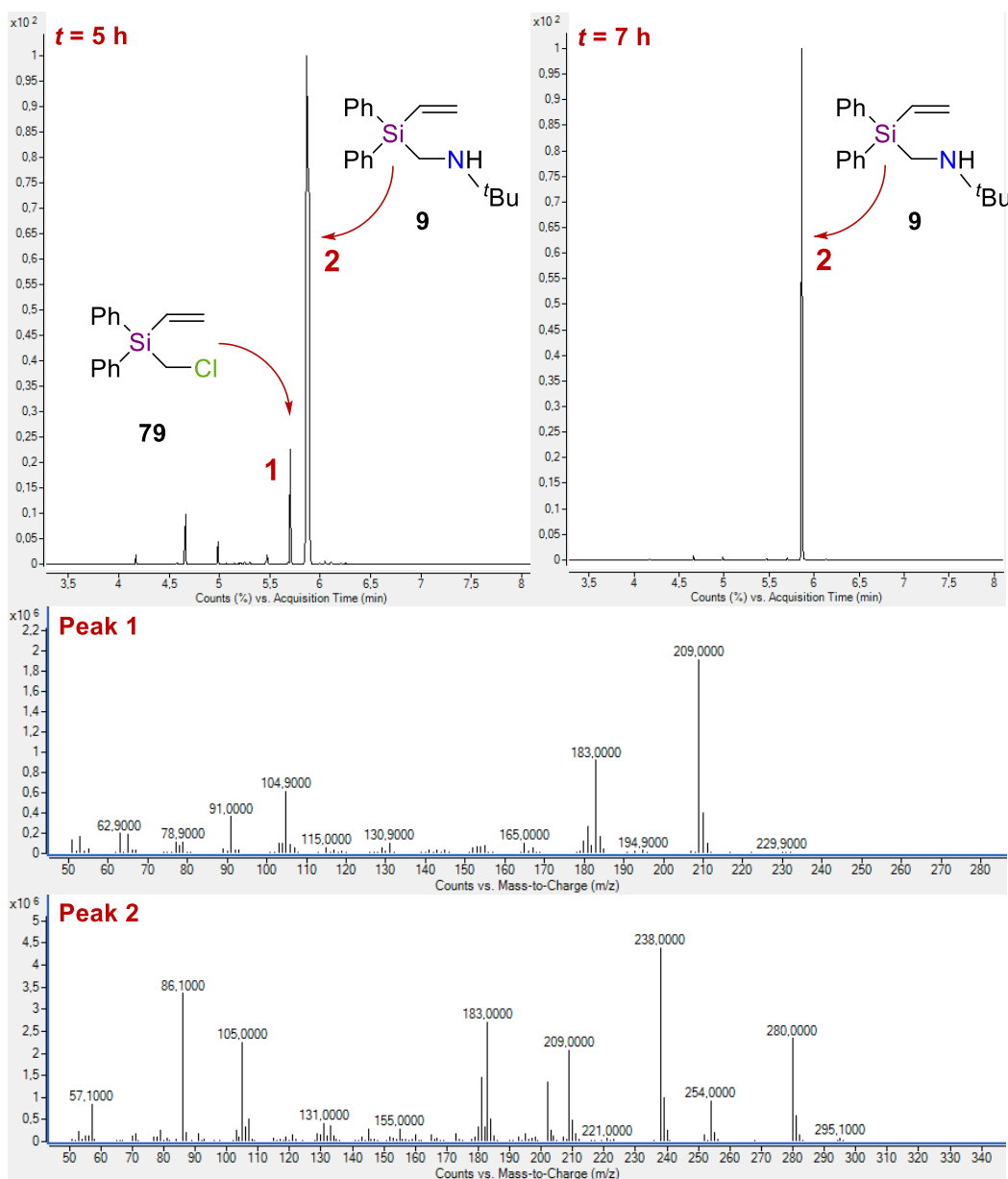
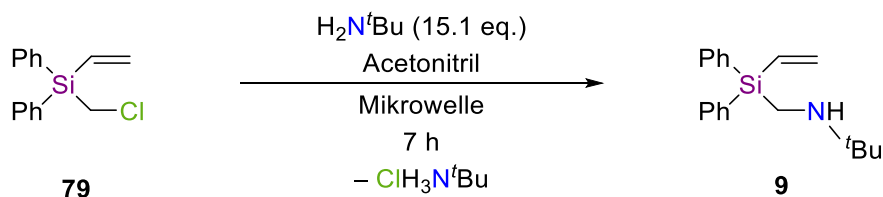


Abb. 4.22: GC-Spektrum der Mikrowellensynthese von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) nach 5 h Reaktionszeit (links) und nach 7 h Reaktionszeit (rechts). Das Massenspektrum von **Peak 1** kann dem Edukt **79** und von **Peak 2** dem Produkt **9** zugeordnet werden.



Schema 4.20: Reaktionsschema zur Mikrowellen-gestützten Synthese von Silan **9** unter Verwendung des GASADDITION-TOOLS.

Im Spektrum der Gaschromatographie lassen sich **Peak 1** und **Peak 2** mit Retentionszeiten von 5.7 Minuten und 5.9 Minuten dem Edukt **79** sowie dem Produkt **9** zuweisen. Die genaue Zuordnung erfolgte anhand der Massenspektren (s. Abb. 4.22 – unten). Im Chromatogramm nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden lässt sich ein deutlicher Edukt-Peak finden (s. Abb. 4.22 – links). Dieser zeigt deutlich einen nicht vollständigen Umsatz des (Chlormethyl)silans **79** an, auch wenn das Spektrum auf Grund der Analytik über eine Massenspektrometrie nicht quantitativ ausgewertet werden kann. Erst im GC-Spektrum nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden kann **Peak 1** nicht mehr identifiziert werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das (Chlormethyl)silan **79** vollständig umgesetzt wurde.

Somit wurde die Synthese innerhalb von sieben Stunden bei einer Temperatur von 110 °C, einer Leistung von 200 Watt, einem maximalen Druck von 17.2 bar, einer hohen Rührleistung und unter permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) durchgeführt (s. Abb. 4.23). Zum schnelleren Aufheizen wurde in der ersten Minute eine Leistung in Höhe von 300 Watt eingestrahlt. Es konnte eine Ausbeute in Höhe von 88% erzielt werden.

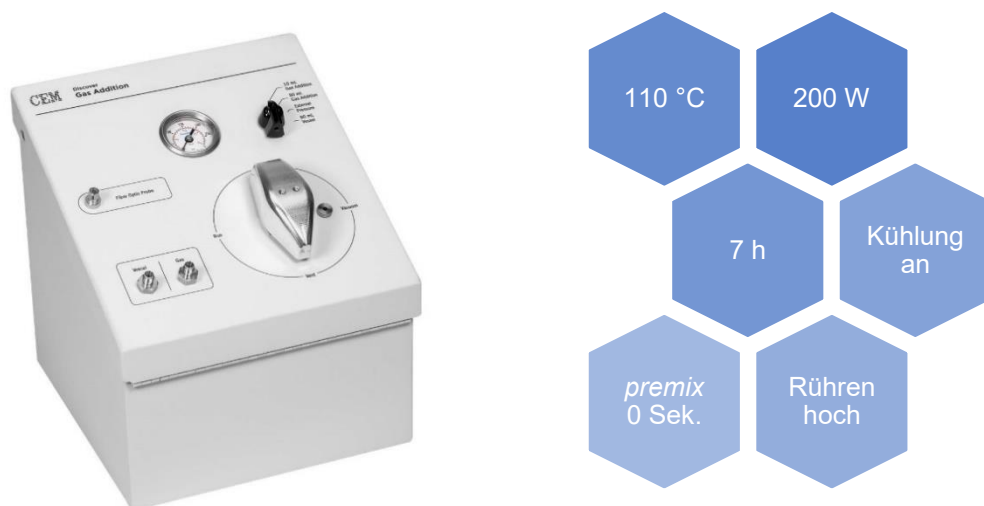


Abb. 4.23: GASADDITION-TOOL der Firma CEM (links);^[97] Optimierte Parameter der Synthesemikrowelle zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) unter Verwendung des GASADDITION-TOOLS (rechts).

Ebenfalls wurden der Einfluss des Lösungsmittels sowie der Druckluftkühlung (*PowerMAX*) auf die Reaktionszeit untersucht. Bei einem Verzicht auf die simultane Kühlung erhöhte sich

die Reaktionszeit von sieben auf neun Stunden und führte zu einer Ausbeute in Höhe von 87%. Somit trägt die *PowerMAX*-Funktion deutlich zur Reduzierung der Reaktionszeit bei. Der Vorteil dieser Technik liegt darin, dass auf Grund der permanenten Kühlung eine höhere Leistung zur Aufrechterhaltung der Temperatur benötigt und daher eine höhere elektromagnetische sowie einhergehend auch eine höhere kinetische Energie auf die Reaktionslösung übertragen wird.

Anschließend wurde der Einsatz von Acetonitril näher untersucht und im Hinblick auf die Prinzipien der *Green Chemistry*^[7] versucht lösungsmittelfrei zu arbeiten. Der Verzicht auf ein Lösungsmittel ist insbesondere für industrielle Prozesse von großem Interesse, da hierdurch große Mengen Abfall eingespart und deutlich weniger Energie zum Abtrennen sowie zur Aufreinigung des Lösungsmittels benötigt wird. Die Mikrowellenreaktionen zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) ohne den Zusatz von Acetonitril zeigten jedoch deutliche Probleme beim Aufheizen der Lösung. Bei voller Leistung in Höhe von 300 Watt wurde unter Verwendung der permanenten Druckluftkühlung lediglich eine Temperatur von 75 °C erreicht. Daher konnte das Silan **9** auch nach einer Reaktionszeit von über 22 Stunden nur in Spuren im GC/EI-MS Spektrum gefunden werden. Ein weiterer lösungsmittelfreier Versuch ohne die simultane Druckluftkühlung führte ebenfalls nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden zu einer Ausbeute in Höhe von 62%. Hierbei konnte die gewünschte Temperatur in Höhe von 110 °C bei einer maximalen Leistung von 300 Watt nur langsam erreicht werden. Da die Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) deutlich schneller und effizienter unter Zugabe von Acetonitril durchgeführt werden konnte, muss sich dieses deutlich besser unter dem Einfluss von elektromagnetischer Strahlung aufheizen lassen und einen höheren Verlusttangens als das *tert*-Butylamin aufweisen.

Neben der Synthese des (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) sollten drei weitere (*tert*-Butylaminomethyl)organosilane Mikrowellen-gestützt dargestellt werden. Das (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) sollte synthetisiert werden, um die Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms untersuchen zu können, ohne gleichzeitig die Carbolithierung einer Vinylgruppe betrachten zu müssen (s. Abb. 4.24 – links und Absatz 4.3.2.5).

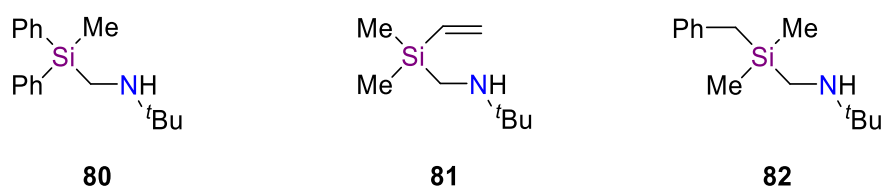


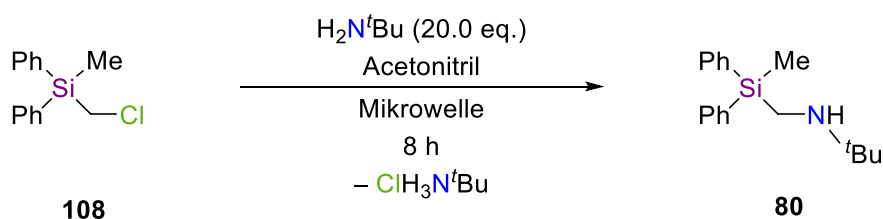
Abb. 4.24: Weitere im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte (*tert*-Butylaminomethyl)organosilane.

Weiterhin wurde das (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilan (**81**) (s. Abb. 4.24 – Mitte) hergestellt, da die Isolierung reaktiver Intermediate der Carbolithierung von Silan **9** nicht erfolgreich durchgeführt werden konnten und analoge Studien mit sterisch weniger anspruchsvollen organischen Substituenten durchgeführt werden sollten. Zudem wurde

eine Struktur kristallisiert, bei der eine Deprotonierung eines Phenylrings beobachtet wurde, die im Anschluss der Carbolithierung stattgefunden haben muss (s. Absatz 4.3.2.2). Dies kann durch eine Substitution der Phenyl- durch Methyl-Reste ausgeschlossen werden. Zuletzt sollte das Benzyl(*tert*-Butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**) (s. Abb. 4.24 – rechts) synthetisiert werden, da dieses mit dem Benzyl-Substituenten eine sehr gute Abgangsgruppe aufweist und eine Si–C-Bindungsspaltung unter den extremen Reaktionsbedingungen in der Synthesemikrowelle vermuten lässt. Zu dieser im Experiment nicht beobachteten Nebenreaktion wurden zudem quantenchemische Berechnungen durchgeführt (s. Absatz 4.3.1.4).

4.3.1.2 (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**)

Die Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen (Chlormethyl)methyldiphenylsilan (**108**) ebenfalls über eine S_N2 -Reaktion mit *tert*-Butylamin in einer Labormikrowelle durchgeführt (s. Schema 4.21). Die Parameter wurden aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen gewählt. Für die Ansatzgröße in Höhe von 1.0 g von (Chlormethyl)silan **108** in einem 35 mL Mikrowellen-Gefäß wurde eine Reaktionszeit von acht Stunden bei einer Temperatur in Höhe von 110 °C, einer Leistung von 200 Watt, einem maximalen Druck von 17.2 bar und einer hohen Rührleistung unter permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) gewählt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls über eine Filtration und eine Kugelrohrdestillation unter vermindertem Druck. Das (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) konnte erstmalig dargestellt und mit einer Ausbeute in Höhe von 88% isoliert werden. Die vollständige Charakterisierung erfolgte daher über eine GC/EI-MS-Analyse, ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR Experimenten sowie eine Elementaranalyse (s. Abschnitt 6.2.4.3.2).



Schema 4.21: Reaktionsschema zur Mikrowellen-gestützten Synthese von Silan **9**.

Auch bei diesem Silan konnte eine Erhöhung der Ansatzgröße auf 3.0 g des (Chlormethyl)silans **108** über die Verwendung des GASADDITION-TOOLS erfolgen. Eine Reduzierung des *tert*-Butylamins von 20 eq. auf 15 eq. wurde hierbei jedoch nicht vorgenommen, sodass das maximale Reaktionsvolumen des Gefäßes komplett ausgenutzt wurde. Die Mikrowellensynthese von Silan **80** konnte daher mit den identischen Parametern der Darstellung von Silan **9** erfolgen und fand für sieben Stunden bei einer Temperatur in Höhe von 110 °C, einer Leistung von 200 Watt, einem maximalen Druck von 17.2 bar, mit einer hohen Rührleistung und unter permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) statt (s. Abb. 4.25). Es konnte eine maximale Ausbeute von 90% erzielt werden.

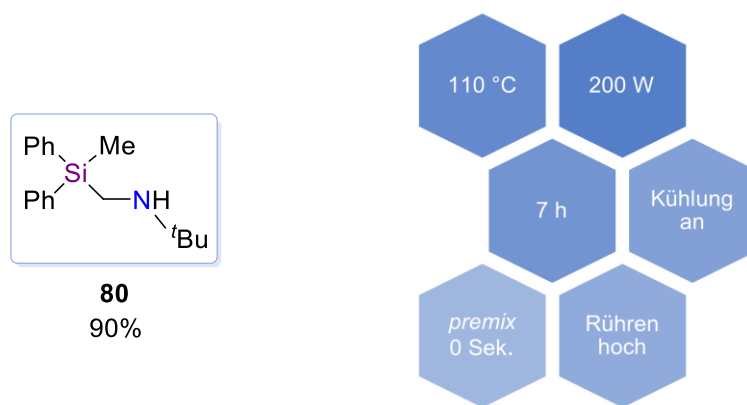
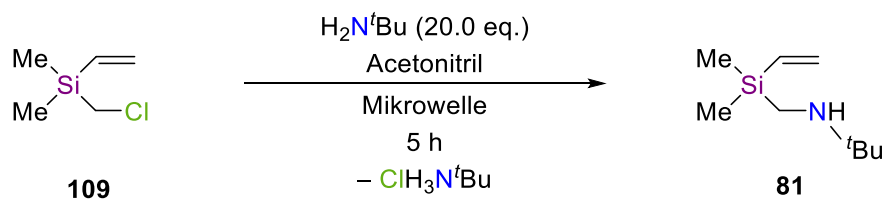


Abb. 4.25: Optimierte Parameter der Synthesemikrowelle zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) unter Verwendung des GASADDITION-TOOLS (rechts).

Nach der erfolgreichen Optimierung der Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) wurden experimentelle Studien zur Deprotonierung der Methylgruppe sowie des Aminomethyl-Seitenarms durchgeführt, auf die in Abschnitt 4.3.2.5 eingegangen werden soll. Im nächsten Abschnitt soll zunächst die Synthese des (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilans (**81**) vorgestellt werden.

4.3.1.3 (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilan (**81**)

Die Herstellung des Dimethylvinylsilans **81** wurde ebenfalls über eine S_N2-Reaktion ausgehend vom (Chlormethyl)dimethylvinylsilan (**109**) und *tert*-Butylamin zunächst mit einer Ansatzgröße von 1.0 g durchgeführt (s. Schema 4.22).



Schema 4.22: Reaktionsschema zur Mikrowellen-gestützten Synthese von Silan **81**.

Die Parameter der Synthesemikrowellen mussten jedoch angepasst werden, da das Dimethylsilan **109** einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als das Diphenylsilan **79** aufweist. Daher wurde die Reaktion für fünf Stunden bei einer Temperatur in Höhe von 75 °C, einer Leistung von 100 Watt, einem maximalen Druck von 20 bar und einer hohen Rührleistung bei permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) durchgeführt. Während der Aufheizphase wurde eine Leistung von 300 Watt gewählt, um den Heizprozess zu beschleunigen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den vorherigen Synthesen ebenfalls über eine Filtration sowie eine Kugelrohrdestillation. Wobei letztere nicht unter vermindertem Druck, sondern auf Grund des niedrigen Siedepunktes von Silan **81** bei Normaldruck stattfinden musste. Dies führte dazu, dass auch das Acetonitril erst bei der Kugelrohrdestillation vom Rohprodukt getrennt werden konnte. Da Rückstände des Lösungsmittels sowie des Eduktes aus dem

Rohprodukt abgetrennt werden mussten, konnte lediglich eine Ausbeute in Höhe von 42% erzielt werden. Zur Analyse des Produktes wurden GC/EI-MS, ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR Experimente und eine Elementaranalyse durchgeführt (s. Abschnitt 6.2.4.2.2).

Die Erhöhung der Ansatzgröße auf 3.0 g von Silan **109** ging bei dieser Synthese einher mit der Anpassung der Reaktionszeit auf zwölf Stunden. Zudem konnte die Temperatur sogar trotz permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) auf 100 °C erhöht werden. Hierfür war jedoch eine Leistung von 200 Watt erforderlich (s Abb. 4.26). Der maximale Druck wurde wieder auf 20.0 bar und die Rührleistung auf hoch eingestellt. Die Ausbeute konnte lediglich auf 55% erhöht werden.

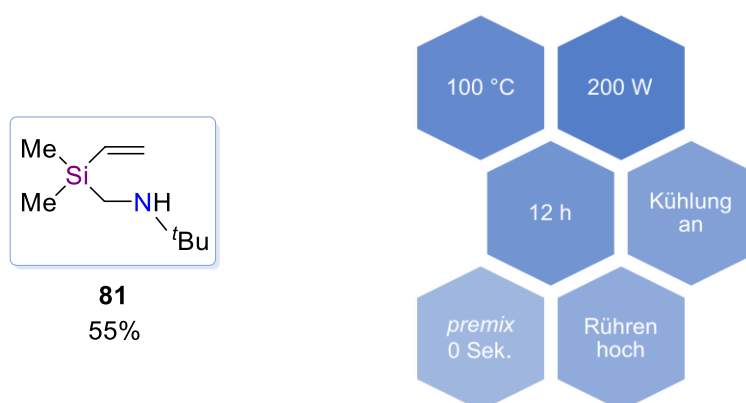


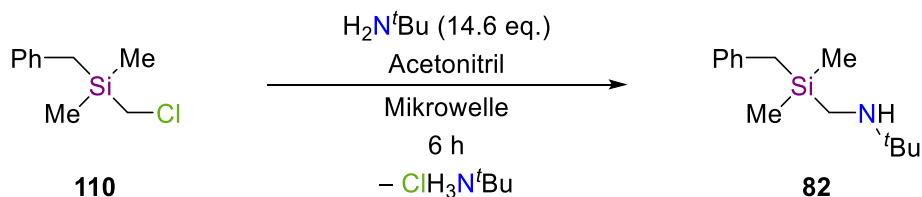
Abb. 4.26: Optimierte Parameter der Synthesemikrowelle zur Darstellung von (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilan (**81**) unter Verwendung des GASADDITION-TOOLS (rechts).

Die vorherigen Synthesen zeigen, dass ein hoher Energieaufwand sowie Temperaturen deutlich über den Siedepunkten der Reaktanden für die Substitutionen notwendig waren. Daher sollte mit der Darstellung des Benzylsilans **82**, auf die im nächsten Absatz eingegangen werden soll, untersucht werden, ob neben der Kohlenstoff-Chlor- auch eine Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung beobachtet werden kann.

4.3.1.4 Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**)

Die hier vorgestellten Synthesen von (Aminomethyl)silanen basieren allesamt auf der nukleophilen, bimolekularen Substitution eines Chloratoms über eine Kohlenstoff-Chlor-Bindungsspaltung. Es wäre auf Grund der hohen zugeführten Energie während der Mikrowellensynthesen jedoch auch denkbar, dass nachfolgend zur Kohlenstoff-Chlor- eine Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung ablaufen kann. Da bisher keine Si–C-Spaltung beobachtet wurde, sollten die Phenyl- bzw. Methyl-Gruppen durch einen Benzyl-Substituenten ersetzt werden, da dieser eine bessere Abgangsgruppe darstellt. Zur Synthese vom Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**) wurden daher experimentelle sowie theoretische Studien durchgeführt.

Die Synthese erfolgte mit einer Ansatzgröße von 1.0 g des Silans **110** in einem 35 mL Mikrowellengefäß mit 14.6 eq. *tert*-Butylamin in Acetonitril (s. Schema 4.23).



Schema 4.23: Reaktionsschema zur Mikrowellen-gestützten Synthese von Silan **82**.

Die Parameter der Labormikrowelle wurden analog zu den vorherigen Synthesen gewählt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur in Höhe von 110 °C, einer Leistung von 200 Watt, einem maximalen Druck von 17.2 bar und einer hohen Rührleistung unter permanenter Druckluftkühlung (*PowerMAX*) sechs Stunden lang durchgeführt (s. Abb. 4.27). Die Leistung während der ersten Minute wurde auf 300 Watt festgelegt, sodass ein schnelleres Aufheizen ermöglicht werden konnte.

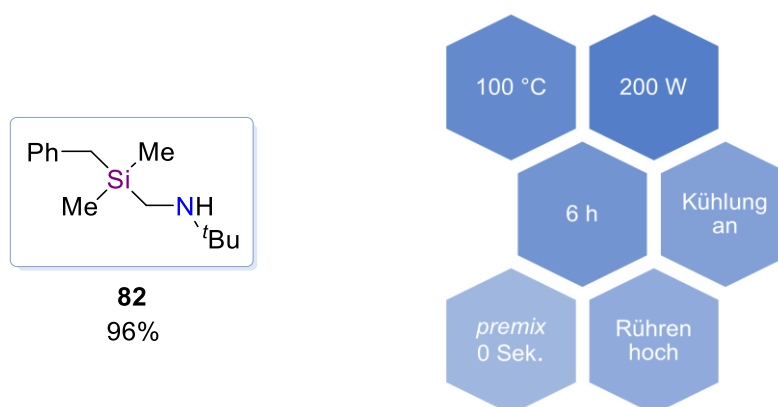
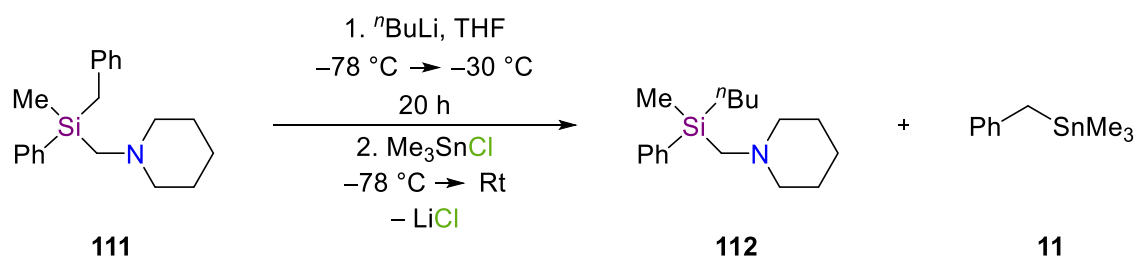


Abb. 4.27: Optimierte Parameter der Synthesemikrowelle zur Darstellung von Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**).

Die Aufarbeitung erfolgte über eine Filtration und eine Kugelrohrdestillation unter vermindertem Druck. Das Silan **82** konnte mit einer Ausbeute in Höhe von 96% isoliert werden. Die Analytik dieses erstmalig dargestellten Silans erfolgte mittels GC/EI-MS, ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR sowie einer Elementaranalyse (s. Abschnitt 6.2.4.4.1).

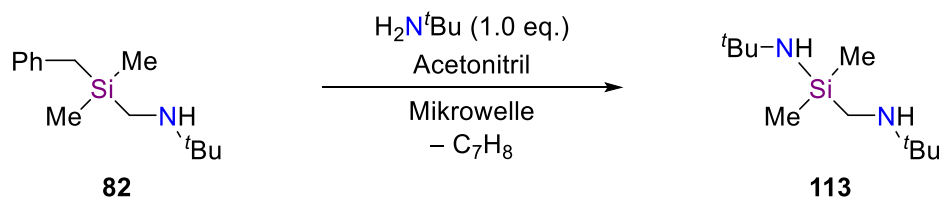
Auch bei der Synthese dieses Silans wurde die Reaktionsführung ohne die Zugabe des Lösungsmittels Acetonitril durchgeführt. Diese führt jedoch auf Grund des niedrigeren Verlusttangens und damit der schlechteren Wechselwirkung des *tert*-Butylamins mit dem elektromagnetischen Feld nur zu einer maximalen Temperatur von 75 °C. Das Produkt konnte nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden lediglich in kleinen Spuren im GC/EI-MS Spektrum der Reaktionslösung wiedergefunden werden. Weitere Studien zur Optimierung der lösungsmittelfreien Reaktion wurden daher nicht unternommen.

Die Mikrowellensynthese des Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilans (**82**) mit einem Benzyl-Rest als vergleichsweise gute Abgangsgruppe führte ebenfalls nicht zur Spaltung einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung. Jedoch deuten die Bindungsenergien einer C–Cl sowie einer Si–C-Bindung in Höhe von $327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $306 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich auf eine Abspaltung des Benzyl-Substituenten hin. So kann beispielsweise die Si–C_{Benzyl}-Bindung unter Verwendung eines Lithiumalkyls in einem donierenden Lösungsmittel selektiv gespalten werden (s. Schema 4.24).^[34,94]



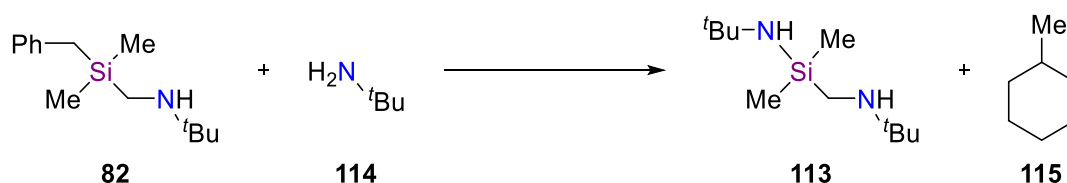
Schema 4.24: Selektive Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung über eine nukleophile Substitution.^[34]

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Silan **82** wäre ein nukleophiler Angriff am Siliciumzentrum durch ein Amin oder ein Chloridanion, welches bei der Synthese des (Aminomethyl)silans **82** freigesetzt wird, mit darauffolgender Substitution der Benzyl-Gruppe durch ein *tert*-Butylamin denkbar (s. Schema 4.25).



Schema 4.25: Reaktionsschema zur Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung als Nebenreaktion der Mikrowellensynthese zum Aufbau von (Aminomethyl)silanen.

Quantenchemische Berechnungen zur Betrachtung des thermodynamischen Verlaufs der isodesmischen Reaktion von Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**) mit einem Äquivalent *tert*-Butylamin zu (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**113**) und Toluol wurden mit dem M062X Hybridfunktional unter Verwendung des Basissatzes 6-31+g(d) durchgeführt (s. Schema 4.26 und Abb. 4.28).



Schema 4.26: Reaktionsschema zu den quantenchemischen Berechnungen der isodesmischen Reaktion von Silan **82** mit *tert*-Butylamin zu Silan **113** und Toluol.

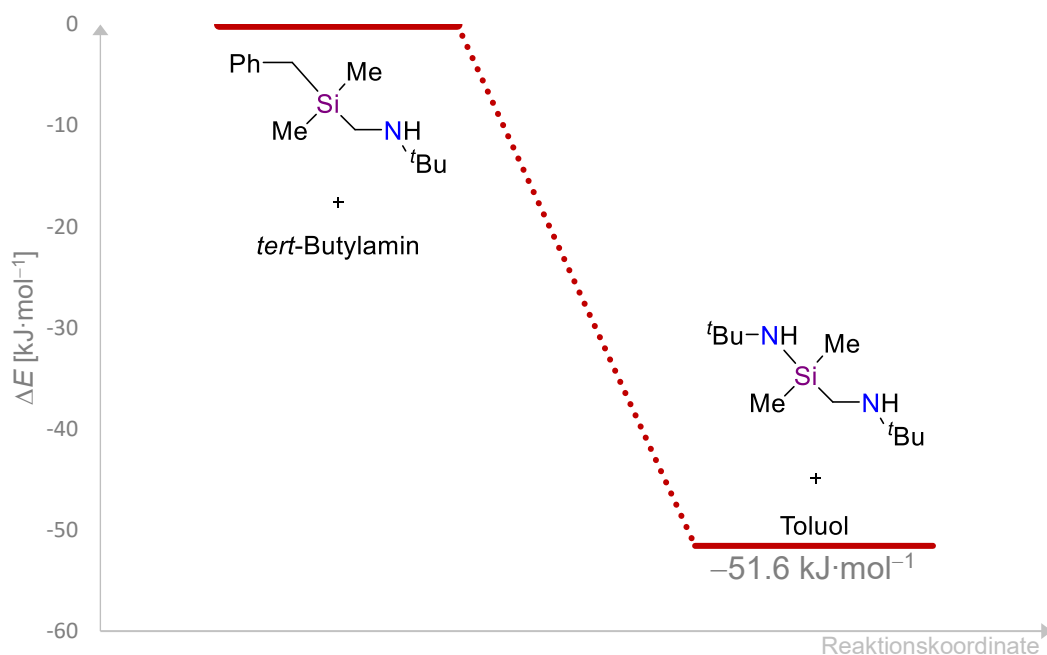


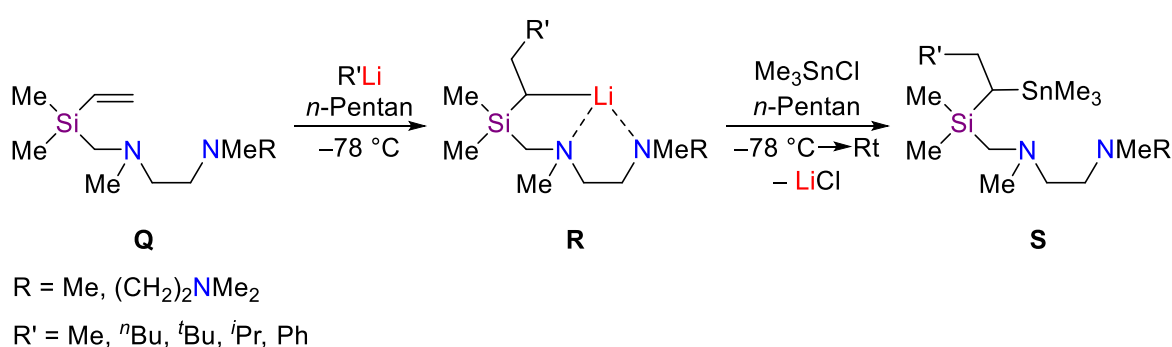
Abb. 4.28: Energieniveaudiagramm zur Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung am Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**) [M062X/6-31+g(d)].

Es ergab sich für die Substitution über eine Si–C-Bindungsspaltung ein Energiegewinn von 51.6 kJ·mol⁻¹, sodass die Reaktion aus thermodynamischer Sicht stattfinden sollte. Da das Substitutionsprodukt **113** jedoch in den GC/EI-MS Spektren der experimentellen Studien nicht nachzuweisen war, muss folglich eine kinetische Hemmung der Reaktion vorliegen. Der Übergangszustand der Substitution weist demnach eine zu hohe Energie, also eine zu hohe Aktivierungsenergie, sogar für die Reaktionsführung in einer Synthesemikrowelle auf.

Die experimentellen Studien konnten hingegen trotz einer thermodynamisch begünstigten, zweiten Substitution selektiv durchgeführt werden. Somit konnte erfolgreich eine Optimierung der Synthese des bereits bekannten (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) sowie eine Anpassung der Reaktionsbedingungen für neue (Aminomethyl)silane erfolgen. Ebenfalls konnte eine Erhöhung der Ansatzgröße von 1.0 g auf 3.0 g des Edukt-Silans vorgenommen werden. Diese Silane konnten intensive Untersuchungen zur Carbolithierung von Vinylsilanen ermöglichen, auf die im nächsten Kapitel eingegangen werden soll.

4.3.2 Carbolithierung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**)

Die Carbolithierung von (Aminomethyl)vinylsilanen (**9**) erfolgt über die Addition eines Lithiumorganyls an eine Doppelbindung und ermöglicht den Aufbau von kohlenstoffbasierten-Bausteinen, die wiederum für Anwendungen in der organischen Synthese von großem Interesse sind. Beispielsweise können die Synthesebausteine über eine TAMAO-Oxidation für die Darstellung funktionalisierter Alkohole eingesetzt werden. Im eigenen Arbeitskreis wurden bereits diverse experimentelle sowie theoretische Studien zur Carbolithierung von (Aminomethyl)vinylsilanen durchgeführt, die einen Aminomethyl-Seitenarm mit zwei bis drei tertiären Stickstoffzentren aufweisen (s. Schema 4.27).^[23]



Schema 4.27: Carbolithierung eines (Aminomethyl)vinylsilans (**Q**) über eine Vorkoordinierung des Lithiumkations durch den Aminomethyl-Seitenarm.^[23]

Die eingesetzten Lithiumalkyle können über die Donorzentren im Seitenarm deaggregiert und in räumliche Nähe zur Vinylgruppe gebracht werden. Ein polares, koordinierendes Lösungsmittel ist daher nicht mehr erforderlich (s. Abb. 4.29 – links).^[23]

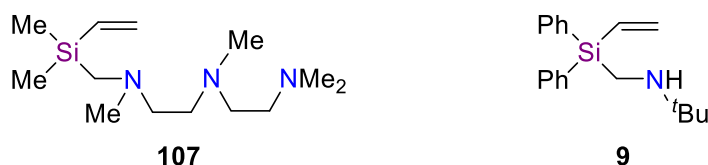
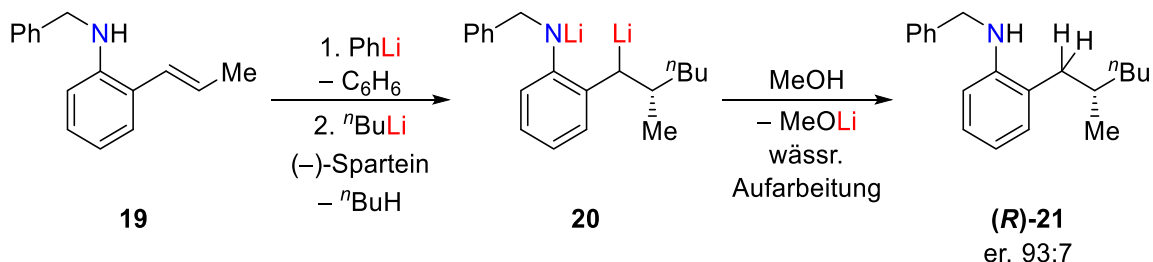


Abb. 4.29: Beispiel eines Vinylsilans **107** zur Carbolithierung mit drei Stickstoffzentren im Aminomethyl-Seitenarm (links); (Aminomethyl)vinylsilan **9** zur Carbolithierung mit nur einem Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Henkel (rechts).^[23,37]

Im Rahmen der eigenen Masterarbeit wurde erstmals das (*tert*-Butylaminomethyl)-diphenylvinylsilan (**9**) dargestellt, welches lediglich ein sekundäres Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Henkel aufweist (s. Abb. 4.29 – rechts). Daher besteht bei diesem Silan die Möglichkeit einer Deprotonierung des Stickstoffs und somit die Durchführung einer Carbolithierung über einen für Vinylsilane neuen Mechanismus, welcher jedoch im Rahmen der Carbolithierung von Styrenen untersucht wurde (s. Schema 4.28).^[23,44,45]

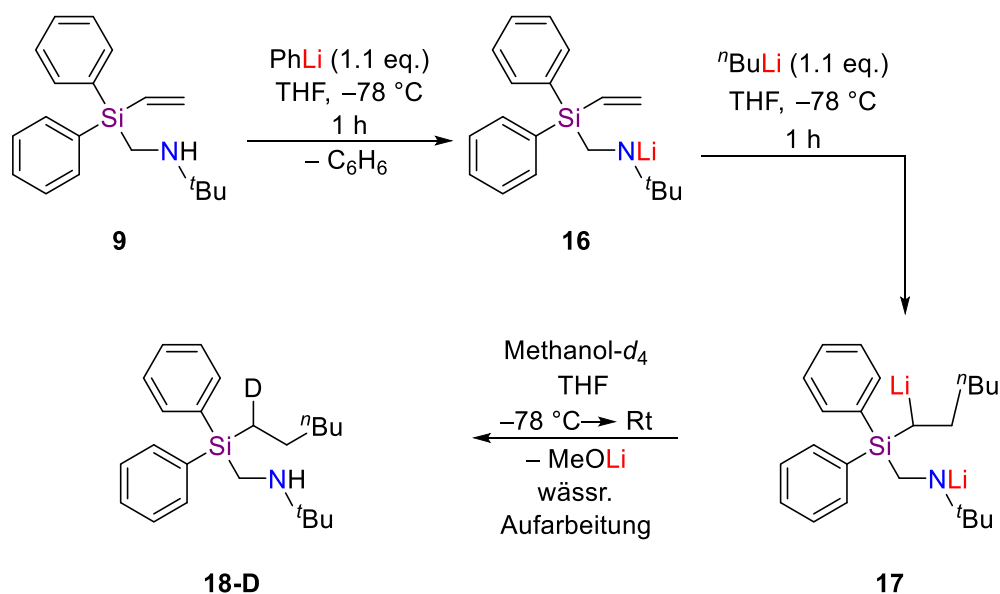
Hierbei erfolgt die Deaggregation der Lithiumalkyle über ein chirales Additiv und ermöglicht somit die enantioselektive Durchführung der Reaktion. Zur Deprotonierung des Amins wird

zunächst Phenyllithium eingesetzt, da dieses für eine Addition an die Doppelbindung zu unreaktiv ist. Erst im nächsten Reaktionsschritt wird *n*-Butyllithium zur Carbolithierung der Allylgruppe zugegeben.^[23,44,45]



Schema 4.28: Enantioselective Carbolithierung eines β -Styrol Derivats (**19**). Initial erfolgt eine Deprotonierung des Stickstoffzentrums. Anschließend erfolgt die enantioselective Carbolithierung.^[44,45]

Dieser Reaktionspfad wurde im Rahmen der eigenen Masterarbeit zur Carbolithierung des (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) angewendet (s. Schema 4.29). Das Stickstoffzentrum des Aminomethyl-Henkels wurde zunächst mit Phenyllithium deprotoniert und die Vinylgruppe anschließend mit *n*-Butyllithium carbolithiert. Über eine nachfolgende Substitutionsreaktion mit Methanol- d_4 konnte das Silan (**18**) fast vollständig deuteriert erhalten werden. Zur Deaggregation der Lithiumalkyle wurde Tetrahydrofuran als polares, koordinierendes Lösungsmittel gewählt.^[37]



Schema 4.29: Carbolithierung eines (Aminomethyl)vinylsilans (**9**) mit Phenyllithium und *n*-Butyllithium.^[37]

Die Untersuchungen zum Mechanismus erfolgten über quantenchemische Berechnungen und ergaben einen analogen Übergangszustand zur bereits bekannten Carbolithierung von β -Styrol Derivaten. Die Stabilisierung des carbanionischen Zentrums erfolgt hierbei über zwei Lithiumkationen (s. Abb. 4.30). Eines der beiden Kationen kann dem Lithiumamid, das andere dem zu addierenden Lithiumorganyl zugeordnet werden. Weiterhin erfolgt eine

Sättigung der Koordinationssphäre der Lithiumzentren über donierende Lösungsmittelmoleküle, da kein Additiv, bzw. kein chiraler Ligand verwendet wurde. Es konnte eine sehr niedrige Aktivierungsenergie in Höhe von $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ausgehend vom Lithiumamid ermittelt werden [M062X /6-31+g(d)].^[37]

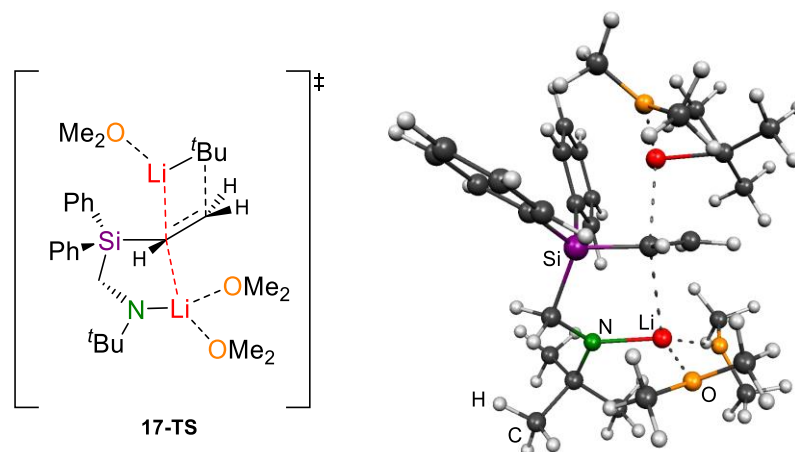


Abb. 4.30: Quantenchemisch ermittelter Übergangszustand der Carbolithierung von Silan **9** [M062X /6-31+g(d)].^[37]

Anhand der quantenchemischen Berechnungen lässt sich veranschaulichen, dass solch ein Mechanismus durchaus denkbar wäre und ein lithiiertes, sekundärer Aminomethyl-Seitenarm ein hohes Potential zur Stabilisierung des Übergangszustandes der Carbolithierung hat.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher die soeben beschriebene Carbolithierung genauer untersucht und weitere experimentelle Studien durchgeführt werden. Zunächst wurde die Reaktion wie gehabt durchgeführt (s. Schema 4.29) und das lithiierte Silan **17** mit verschiedenen Elektrophilen substituiert. Hierbei sollten Trimethylzinnchlorid, Trimethylsilylchlorid sowie Methanol- d_4 verwendet werden (s. Abb. 4.31). Da sich aber relativ zügig herausstellte, dass die Substitutionsreaktion mit weiteren Elektrophilen nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, mussten Untersuchungen zum Mechanismus und Anpassungen der Reaktionsbedingungen erfolgen.

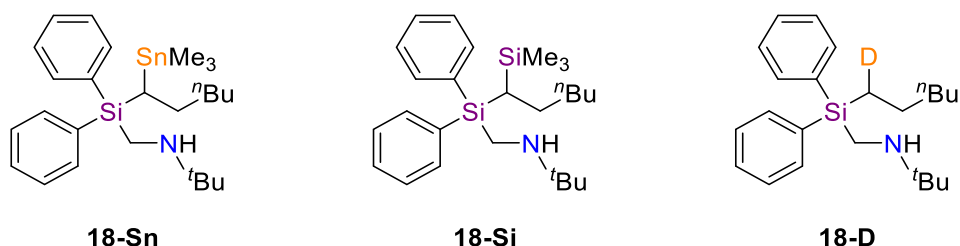


Abb. 4.31: Mit verschiedenen Elektrophilen substituierte Carbolithierungsprodukte.

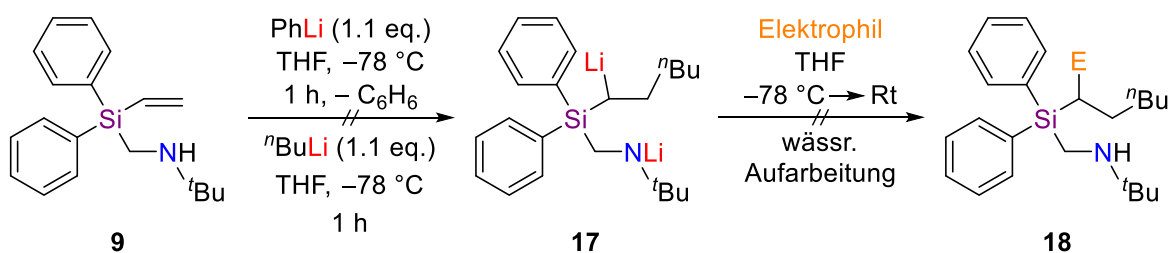
In den nächsten Abschnitten sollen daher zunächst die Anpassungen der Reaktionsbedingungen beschrieben werden. Nachfolgend werden Untersuchungen zum Mechanismus der Carbolithierung, der nachfolgenden Substitution mit einem Elektrophil

sowie der Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms vorgestellt. Diese Studien wurden anhand von Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie *in-situ*-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

- **Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität**
- experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur
- einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithiierung und Folgereaktion
- Variation der Lithiumalkyle
- *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan
- Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung

4.3.2.1 Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität

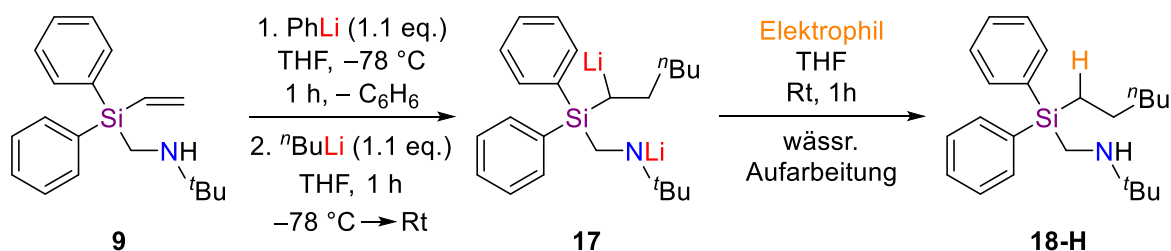
Die Zugabe der Lithiumalkyle sowie der Elektrophile erfolgte jeweils im Abstand von einer Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auf Grund der niedrigen Reaktionsbarriere konnte davon ausgegangen werden, dass ein Erwärmen auf Raumtemperatur zur Aktivierung der Reaktion nicht erforderlich war. Die Lösung wurde daher erst nach der Zugabe des Elektrophils auf Rt aufgewärmt und eine weitere Stunde gerührt (s. Schema 4.30). Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte über eine Extraktion mit Diethylether, bei der die wässrige Phase einen pH-Wert von etwa 13 aufweisen musste. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat, der Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgte eine Analytik der Rohprodukte über GC/EI-MS Analysen. Die gewünschten Produkte konnten jedoch nicht dargestellt, sondern nur das Edukt reisoliert werden.



Elektrophile = Me_3SnCl , Me_3SiCl , MeOD

Schema 4.30: Carbolithiierung von Vinylsilan **9** und anschließender Abfangreaktion mit verschiedenen Elektrophilen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

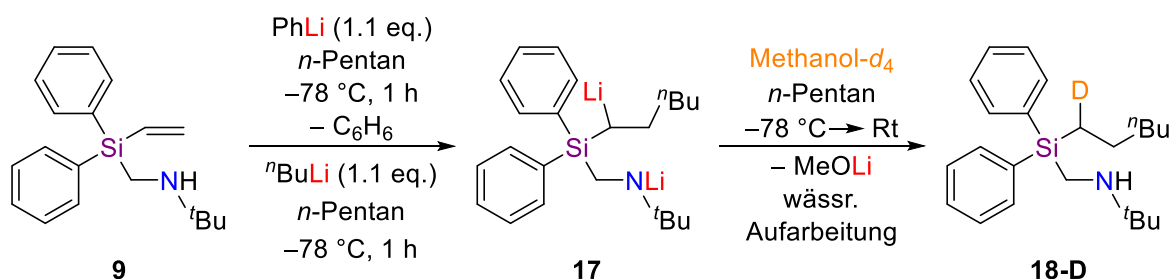
Da bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionslösung bereits nach der Zugabe des *n*-Butyllithiums auf Raumtemperatur aufgetaut, eine Stunde gerührt und das Elektrophil ebenfalls bei Rt zugegeben (s. Schema 4.31). Hierbei wurde jedoch beobachtet, dass nicht das gewünschte, mit dem Elektrophil umgesetzte Produkt **18**, sondern das mit einem Proton substituierte Silan **18-H** erhalten wurde.



Elektrophile = Me_3SnCl , Me_3SiCl , MeOD

Schema 4.31: Carbolithierung von Vinylsilan **9** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließende Zugabe des Elektrophils bei Raumtemperatur.

Die Existenz des Wasserstoffatoms am α -Kohlenstoffatom kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden, die im Folgenden diskutiert werden. Einerseits kann die Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Elektrophil bei der wässrigen Aufarbeitung unter basischen Bedingungen gespalten werden. Dies wurde jedoch anhand von Rohprodukt GC/EI-MS Spektren ausgeschlossen, da auch hier bereits ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom gebunden war. Andererseits wäre denkbar, dass die Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels nicht vollständig erfolgt und das Wasserstoffatom diesesamins eine Bindung mit dem Kohlenstoffzentrum in α -Position zum Siliciumzentrum eingeht. Letzteres würde durch das polare Lösungsmittel THF begünstigt. Daher wurde in weiteren Experimenten n -Pentan als unpolares, nicht koordinierendes Solvens gewählt. Die Reaktion wurde ebenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und erst nach der Zugabe des Elektrophils aufgetaut (s. Schema 4.32).



Schema 4.32: Carbolithierung von Vinylsilan **9** in n -Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgefangen mit deuteriertem Methanol.

Mit Trimethylzinnchlorid als Elektrophil konnte das mit Wasserstoff abgefangene Produkt **18-H** und mit Trimethylsilylchlorid nur Spuren des Silans **18-H** erhalten werden. Mit Methanol- d_4 hingegen konnte das am α -Kohlenstoffzentrum deuterierte Silan **18-D** erhalten werden. Jedoch waren noch einige Nebenprodukte im GC/EI-MS Spektrum zu erkennen, sodass eine weitere Optimierung der Reaktion von Nöten war.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Versuchsreihe in n -Pentan ist, dass die Deaggregation der Lithiumalkyle auch durch den Aminomethyl-Seitenarm mit nur einem Stickstoffzentrum erfolgen kann und kein Lösungsmittel mit Donorzentren benötigt wird.

Aufbauend auf den Erfahrungen im Bereich der Synthesen mit Lithiumalkylen wurde als Lösungsmittel ebenfalls ein 1:1 Gemisch aus THF und *n*-Pentan verwendet. Auch diese Reaktionen führten überwiegend zum mit Wasserstoff substituierten Carbolithierungsprodukt **18-H**.

Die lösungsmittelabhängigen Reaktionen haben somit gezeigt, dass die Substitution mit Methanol-*d*₄ in *n*-Pentan zum Silan **18-D** erfolgreich durchgeführt werden konnte und die übrigen Reaktionen in THF zum unerwünschten, mit Wasserstoff substituierten Produkt **18-H** führten. Demnach müssen im donierenden Lösungsmittel THF andere Prozesse ablaufen als im unpolaren *n*-Pentan. Als Ursprung des Wasserstoffatoms kann vermutet werden, dass dieses vom nicht-vollständig deprotonierten Stickstoffzentrum des Aminomethyl-Seitenarms stammt. Daher sollen im nächsten Abschnitt experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels vorgestellt werden.

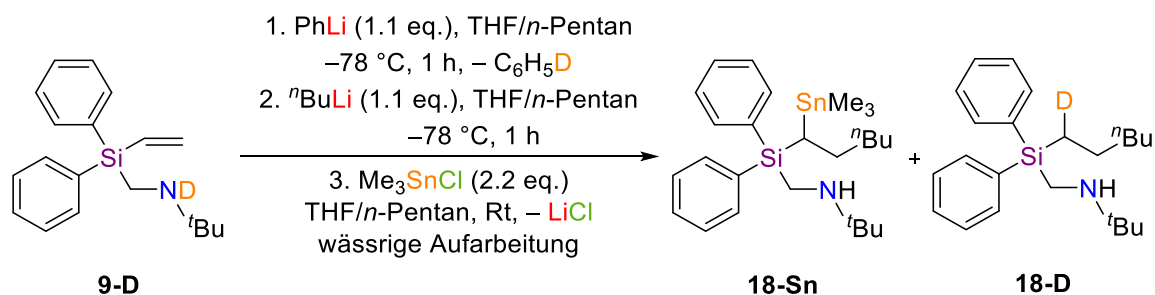
- **Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität**

- Polare Lösungsmittel führen zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums.

- experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur
- einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithierung und Folgereaktion
- Variation der Lithiumalkyle
- *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan
- Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung

4.3.2.2 Experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur

Zur Aufklärung der Herkunft des Wasserstoffions, welches in den vorherigen Experimenten als Elektrophil fungierte, sollte das Edukt (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) zunächst deuteriert und erst im Anschluss eine Carbolithierung durchgeführt werden (s. Schema 4.33). Somit soll nachgewiesen werden, dass der Ursprung dieses Wasserstoffatoms in einer nicht vollständigen Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms liegt.



Schema 4.33: Die Carbolithierung des deuterierten Edukts **9-D** und anschließende Abfangreaktion mit Trimethylzinnchlorid führte zu einem etwa 1:1 Gemisch aus Silan **18-Sn** und **18-D**.

Zur Deuterierung des Silans **9** wurde dieses in einem Überschuss Methanol-*d*₄ (32.0 eq.) vorgelegt, 16 h bei Raumtemperatur gerührt und das Methanol unter vermindertem Druck entfernt. Die Carbolithierung wurde ebenfalls in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und *n*-Pentan bei -78 °C durchgeführt und als Elektrophil Trimethylzinnchlorid bei Raumtemperatur zugegeben. Anhand des GC/EI-MS Spektrums des Rohproduktes lässt sich etwa ein 1:1 Verhältnis des gewünschten, mit Trimethylzinnchlorid umgesetzten Silans **18-Sn** und des deuterierten Produktes **18-D** erkennen (s. Abb. 4.32).

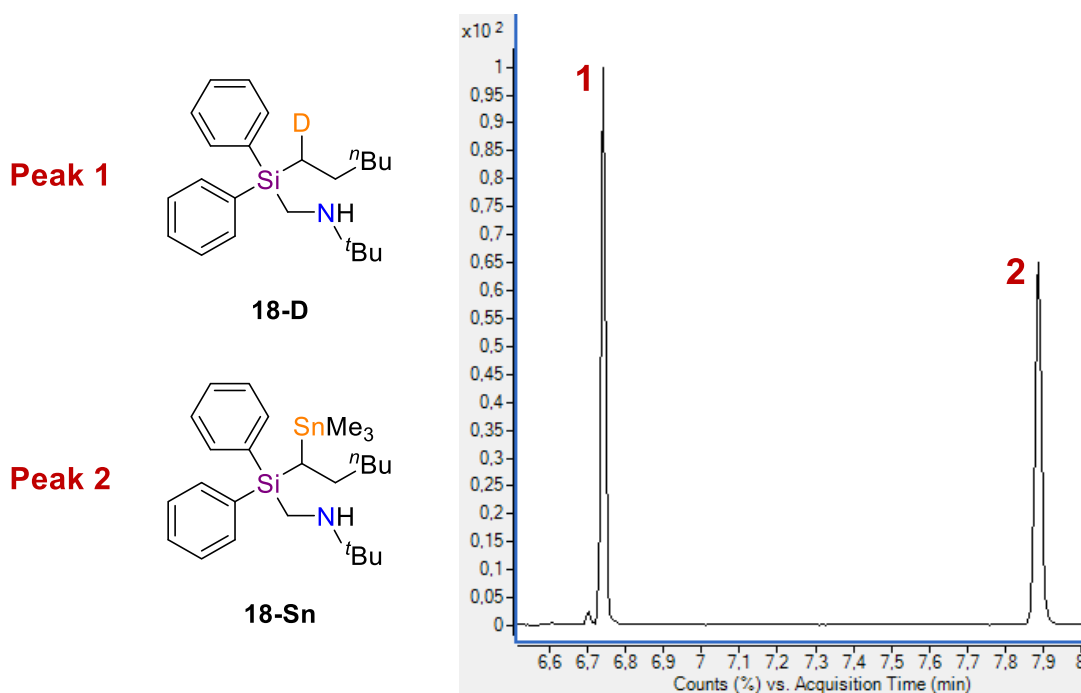
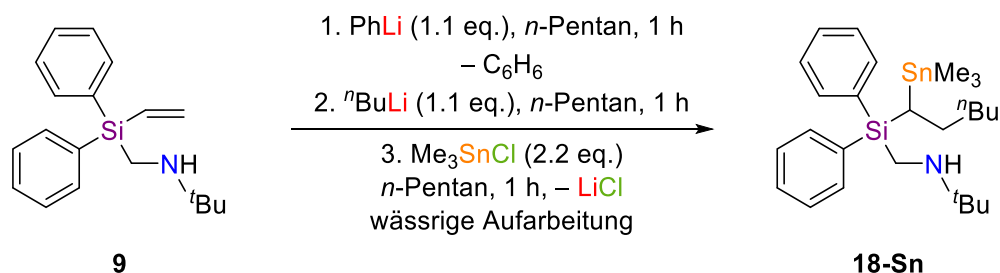


Abb. 4.32: GC/EI-MS Chromatogramm des Rohproduktes der Carbolithierung vom deuterierten Edukt-Silan **9-D** und Abfangreaktion mit Trimethylzinnchlorid.

Das Ergebnis dieser Reaktion bestätigt eindeutig, dass ein Proton eines nicht deprotonierten Amins auf das carbanionische Zentrum in α -Position zum Silicium übertragen wird. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch auch, dass die Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels bisher nicht vollständig erfolgen konnte. Daher wurde dem Reaktionsmedium im weiteren Verlauf der experimentellen Studien mehr Energie zur

Verfügung gestellt und eine Anpassung des Temperaturprofils der Carbolithierung durchgeführt (s. Schema 4.34 und Abb. 4.34).



Schema 4.34: Carbolithierung zur Anpassung des Temperaturprofils der dreischrittigen Reaktion.

Bisher wurden die Lithiumalkyle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben, erst nach der Zugabe des Elektrophils aufgetaut und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt (s. Abb. 4.34 – **blau**). Daher wurde der Schritt des Auftauens auf Raumtemperatur vorgezogen und bereits nach jeder Zugabe der Lithiumorganyle sowie des Elektrophils für eine Stunde bei Rt gerührt. Die Zugabe der Lithiumorganyle erfolgte jedoch immer bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (s. Abb. 4.34 – **orange**). Auch dies konnte nicht zum erfolgreichen Umsatz mit dem Elektrophil führen, sodass eine weitere Anpassung des Temperaturprofils erfolgen sollte.

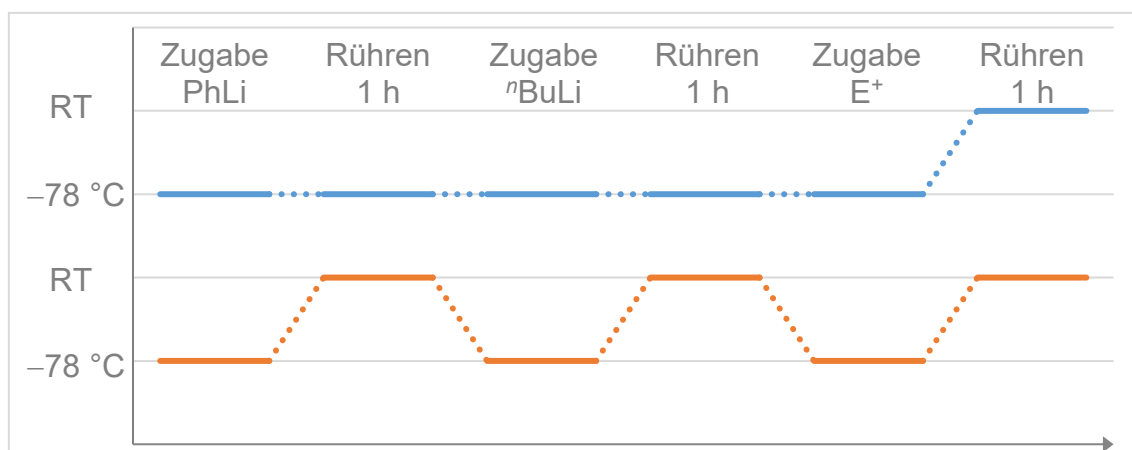


Abb. 4.33: Temperaturprofile der Carbolithierung von Vinylsilan **9**.

Es wurde das Edukt bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt, die Organolithium-Verbindungen bei tiefer Temperatur hinzugefügt und nach der Zugabe von *n*-Butyllithium auf Raumtemperatur aufgetaut. Im Anschluss wurde 1 h gerührt und das Elektrophil ebenfalls bei Raumtemperatur zugegeben (s. Abb. 4.34 – **grün**). Ein Umsatz zum gewünschten Produkt konnte nicht beobachtet werden.

In einem letzten Versuch wurden extremere Bedingungen gewählt. Hierbei wurde nach der Elektrophil-Zugabe sogar eine Stunde zum Rückfluss erhitzt (s. Abb. 4.34 – **gelb**). Es konnte jedoch keine der hier beschriebenen Anpassungen der Temperatur zu einem vollen Umsatz des Edukts zum mit Trimethylzinnchlorid umgesetzten Produkt **18-Sn** führen.

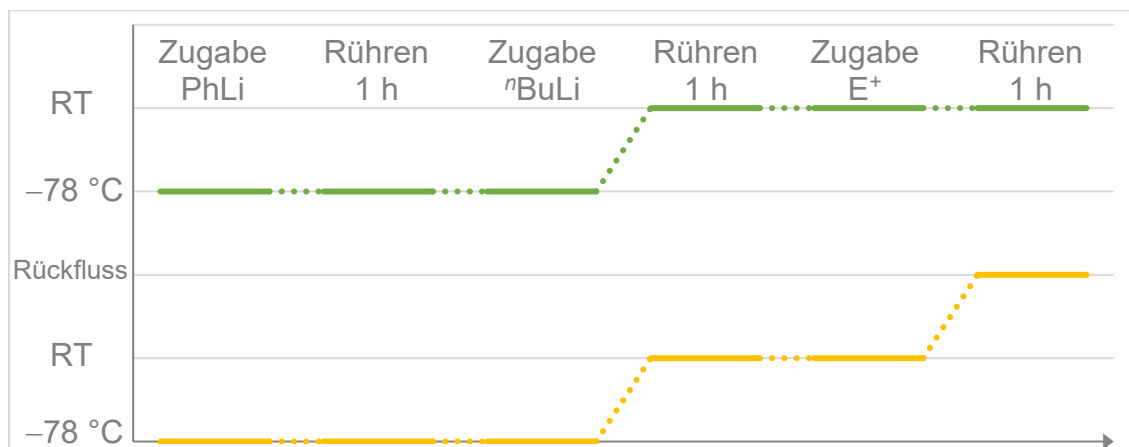


Abb. 4.34: Temperaturprofile der Carbolithierung von Vinylsilan **9**.

Da die Carbolithierung auch über eine Anpassung der Temperatur nicht zielführend durchgeführt werden konnte, muss eine andere Ursache für die unvollständige Substitution mit einem Elektrophil vorliegen. Daher wurden ebenfalls einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchungen zur Carbolithierung des Vinylsilans **9** vorgenommen, die im nächsten Abschnitt thematisiert werden sollen.

- Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität
 - Polare Lösungsmittel führen zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums.
- **experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur**
 - Die NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms konnte mit Phenyllithium auch bei verschiedenen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.
- einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithierung und Folgereaktion
- Variation der Lithiumalkyle
- *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan
- Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung

4.3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithierung und Folgereaktion

Zur Untersuchung des Carbolithierungsproduktes **18** im Festkörper wurde das Vinylsilan **9** in THF vorgelegt, bei -80 °C zwei Äquivalente *iso*-Propyllithium zugegeben, auf Raumtemperatur aufgetaut und eine Stunde gerührt. Nach mehreren Monaten Lagerung bei -80 °C kristallisierte Verbindung **116** in Form von farblosen Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Abb. 4.35 und Schema 4.35).

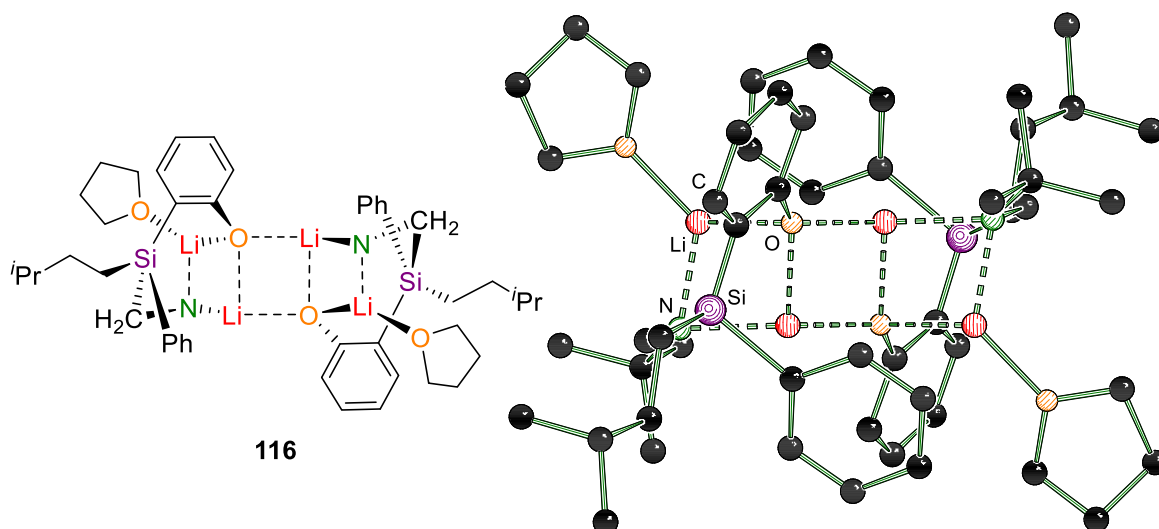
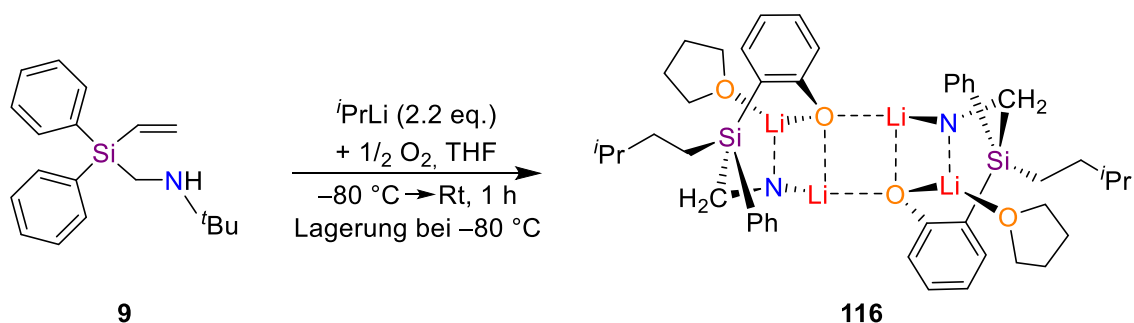


Abb. 4.35: Molekülstruktur von Verbindung **116** im Festkörper. Die asymmetrische Einheit enthält ein Monomer (s. Abb. 4.36) dieser dimeren Struktur. Symmetrieelemente: $(1-x, -y, 1-z)$. Die Wasserstoffatome werden der Übersicht halber nicht abgebildet. Die Phenyl-Gruppen, die Siliciumzentren, die THF Moleküle sowie die *tert*-Butyl-Gruppen weisen eine Fehlordnung auf, bei der beide Positionen etwa im Verhältnis 1:1 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der asymmetrischen Einheit in Abb. 4.36 dargestellt.



Schema 4.35: Reaktionsschema zur Kristallisation des carbolithiierten Silans **116**.

In der asymmetrischen Einheit (s. Abb. 4.36) befindet sich ein halbes Molekül des in Abb. 4.35 gezeigten Dimers. In der Festkörperstruktur lässt sich erkennen, dass neben der Carbolithierung der Vinylgruppe eine Deprotonierung eines aromatischen Kohlenstoffatoms in *ortho*-Position stattgefunden hat. Der *ortho*-Wasserstoff wurde durch ein Sauerstoffatom substituiert, welches mit einem Lithiumkation sowie einem weiteren Monomer einen O–Li–O–Li–Vierring ausbildet. Ebenfalls lässt sich eine Wechselwirkung zwischen diesem Sauerstoffatom und dem Lithiumkation des Lithiumamids vorfinden. Letzteres wird außerdem durch ein THF Molekül koordiniert.

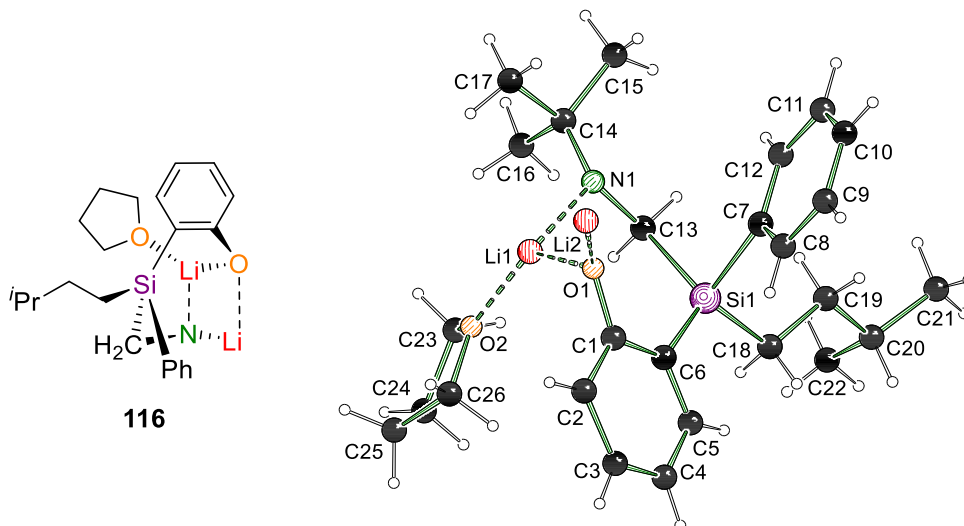


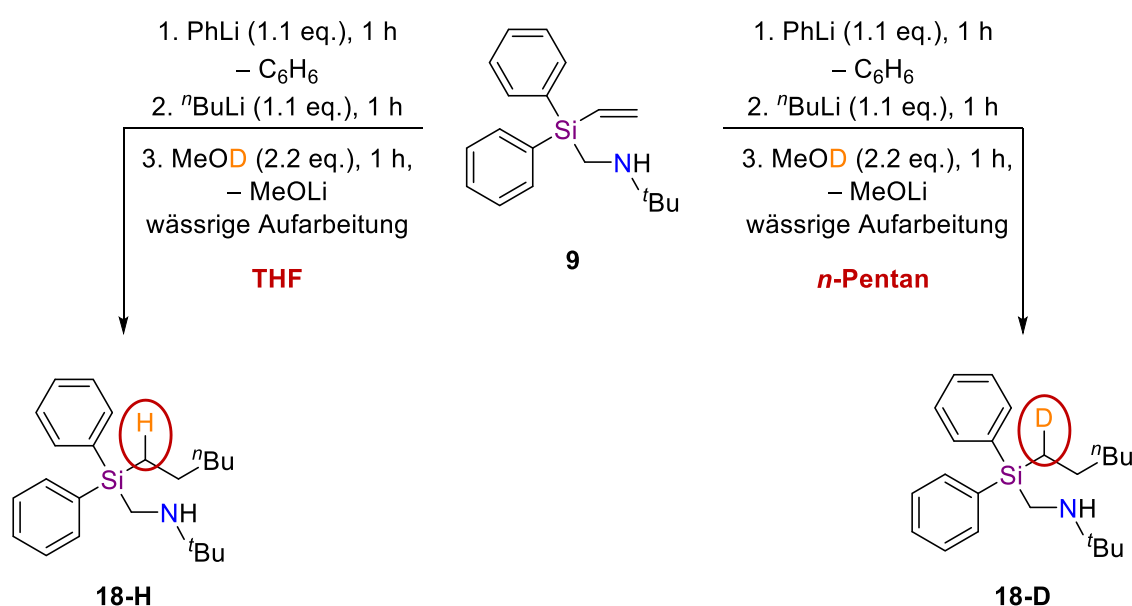
Abb. 4.36: Asymmetrische Einheit der Verbindung **116** im Festkörper. Die Phenyl-Gruppen, das Siliciumzentrum, das THF Molekül sowie die *tert*-Butyl-Gruppe weisen eine Fehlordnung auf, bei der beide Positionen etwa im Verhältnis 1:1 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(13) 2.064(3), Si(1)–C(7) 1.978(3), Si(1)–C(18) 1.874(6), O(1)–C(1) 1.345(2), O(1)–Li(1) 1.931(3), O(1)–Li(2) 1.888(3), O(2)–Li(1) 1.931(3), N(1)–Li(1) 1.976(4), N(1)–C(13) 1.461(3), C(6)–Si(1)–C(7) 113.95(16), C(6)–Si(1)–C(13) 118.82(18), C(6)–Si(1)–C(18) 109.0(2), C(18)–Si(1)–C(7) 109.1(2), C(1)–O(1)–Li(1) 103.48(14), C(1)–O(1)–Li(2) 123.70(16), Li(1)–O(1)–Li(2) 125.39(16), Si(1)–C(7)–C(8)–C(9) 177.4(2), C(4)–C(5)–C(6)–Si(1) 174.9(4), C(6)–Si(1A)–C(7)–C(8) 18.0(3).

Tab. 4.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindung **116**.

Verbindung	Carbolithiertes Silan-THF (116)
Summenformel	C ₂₆ H ₃₉ Li ₂ NO ₂ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	439.55
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.4173(18)
<i>b</i> [Å]	11.206(2)
<i>c</i> [Å]	11.6981(18)
α [°]	103.501(6)
β [°]	102.482(6)
γ [°]	91.595(7)
Zellvolumen [Å ³]	1292.1(4)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.130
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.112
<i>F</i> (000)	476.0
Kristallgröße [mm ³]	0.262 × 0.18 × 0.093
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.018 bis 53.998
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	23607
Unabhängige Reflexe	5610 [<i>R</i> _{int} = 0.0463, <i>R</i> _{sigma} = 0.0390]
Daten / Restraints / Parameter	5610/12/418
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.029
Endgültige R-Werte [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0565, <i>wR</i> ₂ = 0.1323
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0805, <i>wR</i> ₂ = 0.1463
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.39/-0.30

Diese Molekülstruktur zeigt anschaulich, dass im Anschluss der eigentlichen Carbolithierung eine intramolekulare Deprotonierung unter Zugabe des donierenden Lösungsmittels THF erfolgen und somit ein Proton freigesetzt werden kann. Das Wasserstoffatom, welches als Elektrophil fungiert und eine Bindung mit dem α -Kohlenstoffatom der carbolithierten Vinylgruppe eingeht, kann somit nicht nur von einem nicht deprotonierten Amin, sondern ebenfalls vom *ortho*-Kohlenstoffatom eines Phenylsubstituenten übertragen werden.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse können daher zeigen, dass das Carbolithierungsprodukt im donierenden Lösungsmittel THF mit Wasserstoff zu Silan **18-H** substituiert wurde (s. Schema 4.36 – links). Dieses Wasserstoffatom kann offenbar über eine Deprotonierung des *ortho*-Kohlenstoffatoms eines Phenylrings freigesetzt werden.



Schema 4.36: Die Carbolithierung von Vinylsilan **9** in THF führt zum mit Wasserstoff substituierten Carbolithierungsprodukt **18-H** (links) und in *n*-Pentan zum mit Deuterium abgefangenen Produkt **18-D** (rechts).

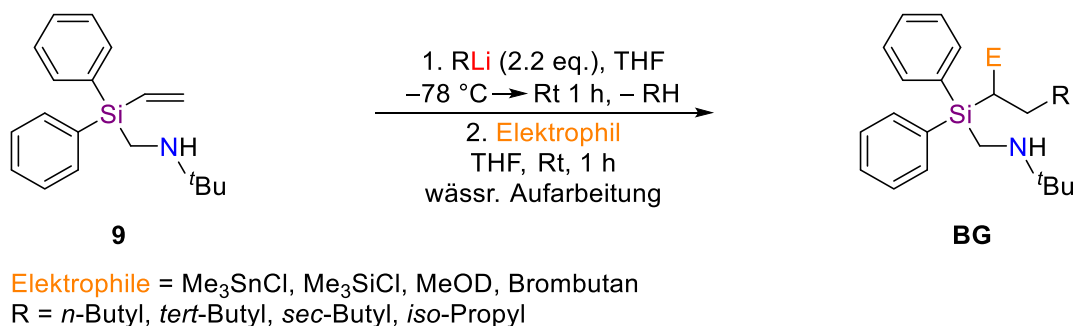
Im unpolaren *n*-Pentan wurde lediglich ein erfolgreicher Umsatz mit deuteriertem Methanol beobachtet (s. Schema 4.36 – rechts). Über eine Carbolithierung des deuterierten Vinylsilans **9** in einem THF/*n*-Pentan-Lösungsmittelgemisch konnte zudem gezeigt werden, dass dieses Deuterium offenbar auch von einem nicht deprotonierten Aminomethyl-Seitenarm übertragen werden kann.

Die Substitutionsreaktion mit weiteren Elektrophilen konnte jedoch auch in *n*-Pentan nicht erfolgreich durchgeführt werden, da unter Verwendung einer Kombination aus Phenyl- und *n*-Butyllithium keine vollständige Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms beobachtet werden konnte. Im nächsten Abschnitt sollen daher weitere Anpassungen der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Wahl des Lithiumalkyls vorgestellt werden.

- Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität
 - Polare Lösungsmittel führen zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums.
- experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur
 - Die NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms konnte mit Phenyllithium auch bei verschiedenen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.
- **einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithierung und Folgereaktion**
 - Nach erfolgter Carbolithierung kann im donierenden Lösungsmittel eine Deprotonierung des *ortho*-Kohlenstoffs am Phenylring beobachtet werden.
- Variation der Lithiumalkyle
- *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan
- Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung

4.3.2.4 Variation der Lithiumalkyle

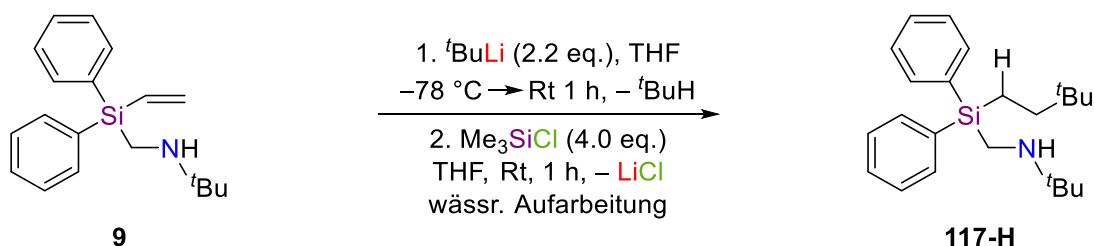
Die Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels konnte unter Verwendung von Phenyllithium nicht vollständig erfolgen, sodass für diesen Reaktionsschritt ein reaktiveres Lithiumorganyl, wie beispielsweise *sec*-Butyl- oder *iso*-Propyllithium, eingesetzt werden sollte. Diese können nicht nur das Stickstoffzentrum deprotonieren, sondern ebenfalls eine Carbolithierung an der Doppelbindung eingehen, weshalb beide Reaktionsschritte gleichzeitig durch Zugabe von zwei Äquivalenten eines Lithiumalkyls durchgeführt werden sollten (s. Schema 4.37).



Schema 4.37: Reaktionsschema zur Carbolithierung von Silan **9** unter Verwendung von lediglich einem Lithiumalkyl.

Angelehnt an die Versuchsvorschrift aus der eigenen Masterarbeit wurden erste Experimente unter Einsatz von *n*- und *tert*-Butyllithium zunächst in THF durchgeführt

(s. Schema 4.38). Die Substitutionsreaktion erfolgte hierbei mit Trimethylsilylchlorid und führte zum entsprechenden mit Wasserstoff umgesetzten Carbolithierungsprodukt **18-H** bzw. **117-H**. Das Rohprodukt der Reaktion mit *tert*-Butyllithium konnte über eine Kugelrohrdestillation aufgereinigt und das Silan **117-H** mit einer Ausbeute in Höhe von 19% isoliert werden. Dies ermöglichte eine Analytik über GC/EI-MS sowie ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR Spektren.

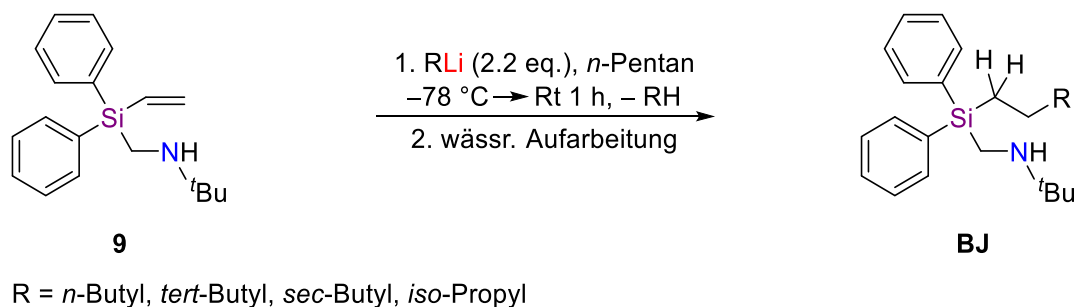


Schema 4.38: Reaktionsschema zur Carbolithierung von Silan **9** mit *tert*-Butyllithium.

Die Auswertung des $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektrums des Silans **117-H** zeigte im Vergleich zum Edukt **9** eine außergewöhnliche Vertauschung der C_{ipso} - sowie der C_{ortho} -Signale der Aromaten. Daher wurden hierzu theoretische Studien vorgenommen, die in Abschnitt 4.3.3 vorgestellt werden sollen.

Die Carbolithierungen mit *n*-Butyl- sowie *tert*-Butyllithium konnten erfolgreich ausgeführt werden und bestätigen somit, dass zur Lithiierung und Addition an die Doppelbindung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) lediglich zwei Äquivalente eines einzigen Lithiumalkyls benötigt werden. Jedoch konnten die Substitutionsreaktionen mit Trimethylsilylchlorid im Anschluss der beiden mit *n*- und *tert*-Butyllithium erfolgten Carbolithierungen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Ursache hierfür könnte wieder auf der Wahl des donierenden Lösungsmittels THF beruhen. Weitere Studien wurden daher in *n*-Pentan durchgeführt.

Ebenfalls wurden die Untersuchungen zur Carbolithierung von *n*- und *tert*-Butyllithium auf die deutlich reaktiveren Alkyllithium-Verbindungen *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium ausgeweitet. Zunächst wurde jedoch auf den Umsatz mit einem Elektrophil verzichtet und im Anschluss der Lithiierung lediglich eine wässrige Aufarbeitung durchgeführt, sodass eine Analytik der mit Wasserstoff umgesetzten Carbolithierungsprodukte ermöglicht wurde (s. Schema 4.39).



Schema 4.39: Carbolithierung unter Verwendung eines Lithiumalkyls mit anschließender wässriger Aufarbeitung.

Zur Durchführung der Carbolithierung wurde zunächst das Silan in *n*-Pentan vorgelegt und das Lithiumorganyl bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Lösung eine Stunde gerührt, anschließend Wasser zugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die Analytik des Rohproduktes erfolgte über eine GC/EI-MS Analyse und konnte zeigen, dass alle Reaktionen zum gewünschten Produkt geführt haben.

Die Gaschromatogramme der Experimente mit *n*- und *tert*-Butyllithium zeigen neben dem gewünschten Carbolithierungsprodukt ebenfalls deutliche Verunreinigungen. Eine Aufarbeitung mittels Kugelrohrdestillation konnte daher nicht erfolgen. Die Ursache für die Verunreinigungen können Nebenreaktionen sein, dessen Produkte nicht charakterisiert werden konnten.

Die Reaktionen mit *iso*-Propyl- sowie *sec*-Butyllithium konnten hingegen erfolgreich durchgeführt und destillativ aufgereinigt werden. Es wurden Ausbeuten in Höhe von 42% (*iso*-Propyl) und 20% (*sec*-Butyl) erzielt (s. Abb. 4.37). Die Analytik erfolgte anhand von GC/EI-MS, Elementaranalysen (nur **118-H**) und ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR Spektren.

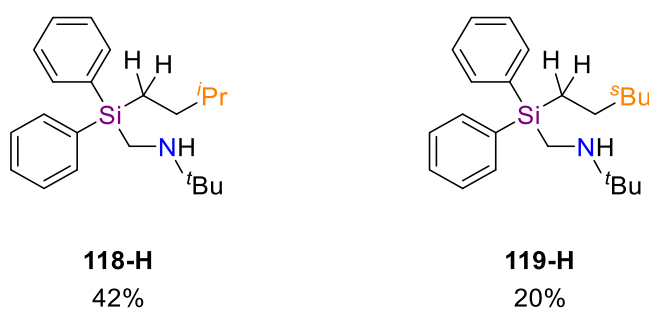
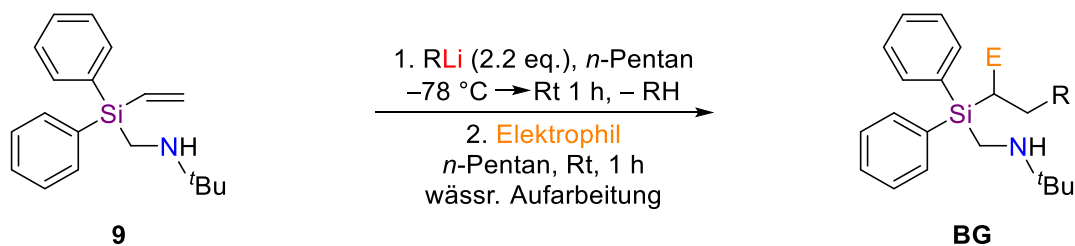


Abb. 4.37: Produkte der Carbolithierung von Vinylsilan **9** mit *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium mit anschließender wässriger Aufarbeitung.

Mit *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium konnte die Carbolithierung somit erfolgreich und ohne deutliche Verunreinigungen durchgeführt werden konnte. Daher wurden mit diesen beiden Reagenzien ebenfalls experimentelle Studien zur anschließenden Substitutionsreaktionen mit Elektrophilen vorgenommen (s. Schema 4.40).



Elektrophile = MeOD, Me₃SiCl, Me₃SnCl, Brombutan, PhS-SPh
 R = *iso*-Propyl, *sec*-Butyl

Schema 4.40: Carbolithierung von Vinylsilan **9** mit anschließender Abfangreaktion.

Auch bei diesen Untersuchungen wurde wieder *n*-Pentan als Lösungsmittel gewählt. Als Elektrophile wurden Methanol-*d*₄, Trimethylsilylchlorid, Trimethylzinnchlorid, Brombutan sowie Diphenyldisulfid eingesetzt (s. Abb. 4.38).

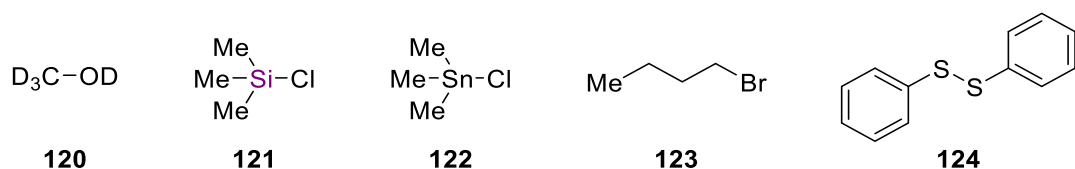


Abb. 4.38: Zur Carbolithierung eingesetzte Elektrophile Methanol-*d*₄, Trimethylsilylchlorid, Trimethylzinnchlorid, Brombutan und Diphenyldisulfid (von links nach rechts).

Analog zu den mit Wasser abgefangenen Carbolithierungen wurde das Silan in *n*-Pentan vorgelegt, das Lithiumorganyl bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und nach dem Auftauen auf Raumtemperatur eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde das Elektrophil zugegeben, eine Extraktion mit Diethylether durchgeführt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS Analyse untersucht.

Die Reaktionen mit Trimethylsilylchlorid (**121**) und Brombutan (**123**) konnten lediglich zum mit Wasserstoff substituierten Produkt **BJ** führen. Grund hierfür könnte wieder der Transfer eines Wasserstoffatoms von einem noch nicht deprotonierten Aminomethyl-Henkel auf das carbanionische Zentrum sein, welcher bereits in *n*-Pentan beobachtet wurde. Die Substitution mit Diphenyldisulfid (**124**) führte zu keinem Carbolithierungsprodukt. Im Gaschromatogramm des Rohproduktes waren lediglich viele Nebenprodukte zu erkennen. Die Studien mit Trimethylzinnchlorid (**122**) konnten zu Produktgemischen des unerwünschten Silans **118-H (Peak 1)** mit dem Produkt **118-Sn (Peak 2)** führen (s. Abb. 4.39).

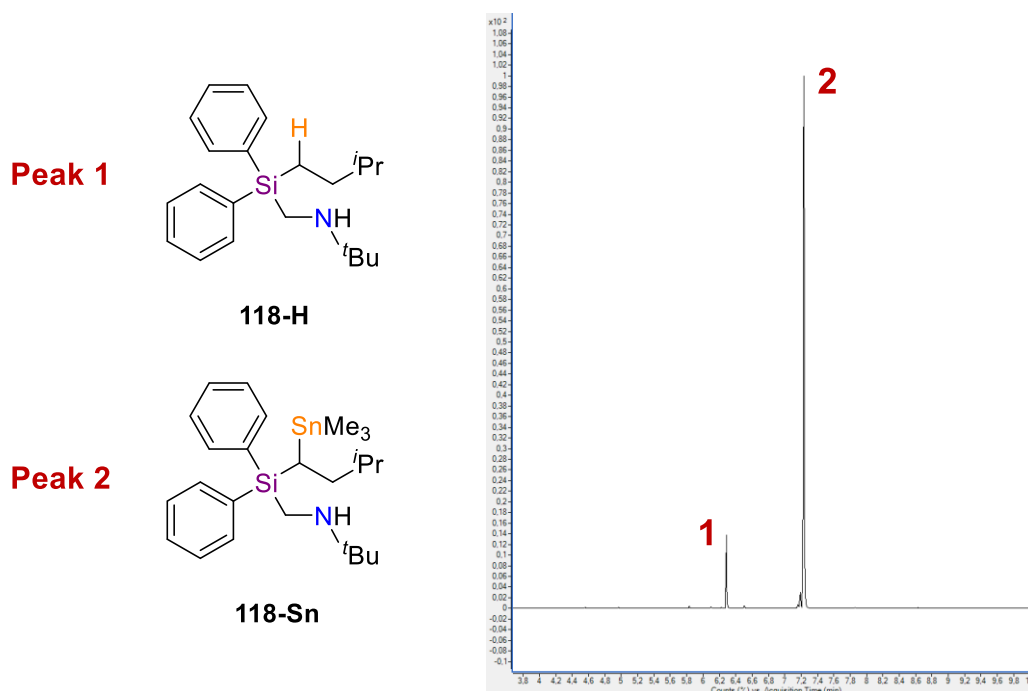


Abb. 4.39: GC/EI-MS Chromatogramm des Rohproduktes der Carbolithierung von Vinylsilan **9** und Substitution mit Trimethylzinnchlorid (**122**).

Die Substitutionsreaktion mit Trimethylzinnchlorid konnte demzufolge nicht vollständig durchgeführt werden. Auch eine Anpassung der Äquivalente des Elektrophils von 2.2 auf 4.4 und 10.0 Äquivalente sowie die Verlängerung der Reaktionszeit bei Raumtemperatur auf bis zu 18 Stunden führte nicht zum vollständigen Umsatz. Scheinbar liegt auch hier immer ein Teil des Aminomethyl-Henkels nicht deprotoniert vor und kann ein Wasserstoffatom auf das carbanionische Zentrum übertragen.

Die Untersuchungen zur Substitution mit Methanol-*d*₄ konnten hingegen sehr vielversprechende Ergebnisse liefern. Die Rohprodukte der mit *iso*-Propyllithium durchgeführten Reaktion konnte destillativ aufgereinigt und mit einer Ausbeute in Höhe von 39% isoliert werden. Das Produkt liegt zu 97% deuteriert vor (s. Abb. 4.40). Die Analytik erfolgte hierbei ebenfalls über eine GC/EI-MS Analyse, ¹H-, {¹H}-¹³C-APT-, und {¹H}-²⁹Si - NMR Spektroskopie sowie eine Elementaranalyse.

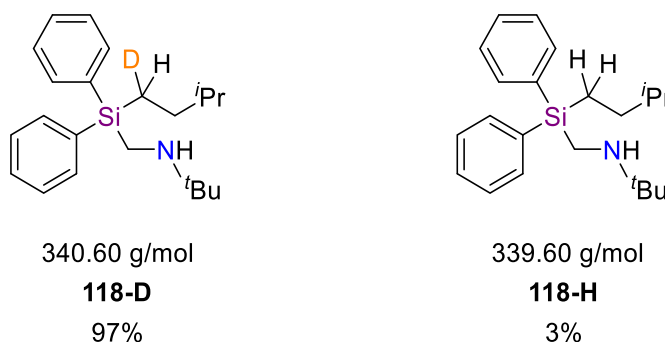


Abb. 4.40: Deuteriertes (**118-D**) sowie mit H⁺ abgefangenes Produkt (**118-H**) der Carbolithierung mit *iso*-Propyllithium und Methanol-*d*₄.

Die Bestimmung des Verhältnisses vom deuterierten **118-D** zum nicht-deuterierten Produkt **118-H** erfolgte anhand des Isotopenmusters im Massenspektrum der GC/EI-MS Analyse (s. Abb. 4.41). Die Position des Deuteriums am α -Kohlenstoffatom im Produktmolekül konnte über die Fragmentierung im Massenspektrum bestätigt werden. Denkbar wäre generell auch eine Deuterierung des Stickstoffzentrums im Aminomethyl-Henkel. Dies konnte auf Grund der wässrigen Aufarbeitung jedoch ausgeschlossen werden.

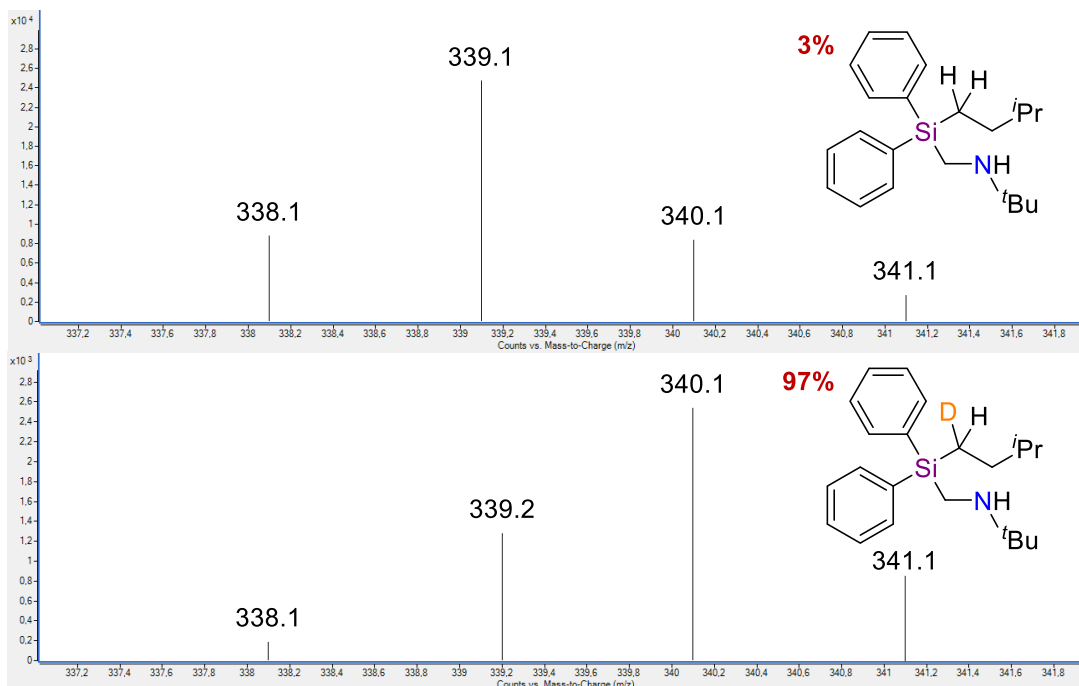


Abb. 4.41: Vergleich der Isotopenmuster des Carbolithierungsproduktes **118-H** sowie des deuterierten Produktes **118-D**. Es konnte ein Verhältnis der deuterierten zur nicht-deuterierten Verbindung in Höhe von 97:3 ermittelt werden.

Die Studien zur Carbolithierung mit *sec*-Butyllithium und anschließender Substitutionsreaktion mit Methanol- d_4 konnten sogar zu einer vollständigen Deuterierung führen. Hierbei wurde die Reaktionslösung ebenfalls mit Diethylether extrahiert und das Rohprodukt destillativ aufgereinigt. Das Produkt **119-D** konnte mit einer Ausbeute in Höhe von 40% isoliert und die Struktur mittels GC/EI-MS, ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR und Elementaranalyse aufgeklärt werden (s. Abb. 4.42). Der Grad der Deuterierung wurde wie bei Silan **119-D** ebenfalls anhand des Isotopenmusters im Massenspektrum bestimmt (s. Abb. 4.43).

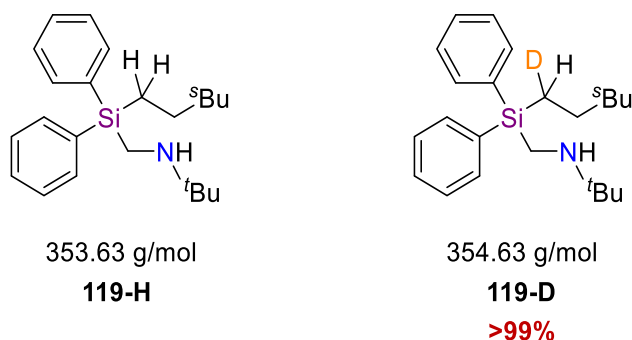


Abb. 4.42: Deuteriertes (**119-D**) sowie mit H⁺ abgefangenes Produkt (**119-H**) der Carbolithiierung mit *iso*-Propyllithium und Methanol-*d*₄.

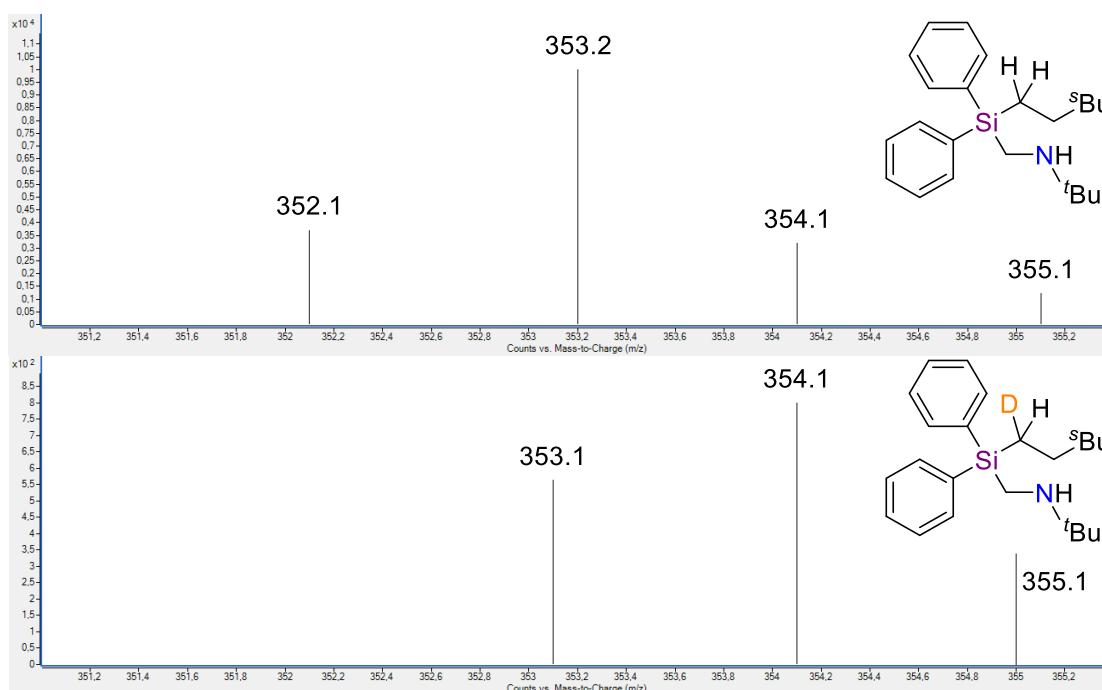


Abb. 4.43: Vergleich der Isotopenmuster des Carbolithierungsproduktes **119-H** sowie des deuterierten Produktes **119-D**. Es konnte vollständige Deuterierung des Produktes festgestellt werden.

Die hohe Reaktivität von *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium ist hauptsächlich für die erfolgreiche Durchführung der Carbolithiierung von Vinylsilan (**9**) verantwortlich. Diese beruht maßgeblich auf den kleinen und hoch reaktiven Aggregaten, die mit Aminen ausgebildet werden können. Daher werden vermutlich mit dem Aminomethyl-Henkel des hier verwendeten Silans ebenfalls reaktivere Aggregate als mit ^tBuLi oder ⁿBuLi aufgebaut.^[23,43]

Allerdings bringen die beiden Lithiumalkyle auch Nachteile mit sich. Neben dem im Vergleich zu *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium relativ hohen Preis sind *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium auf Grund der hohen Reaktivität nur schlecht lagerbar. Weiterhin weist ^sBuLi ein stereogenes Zentrum auf, wodurch bei der Carbolithiierung Diastereomere entstehen, die nur aufwändig voneinander getrennt werden können. Jedoch bietet ^sBuLi daher auch interessante Möglichkeiten zum Aufbau stereogener Zentren.

Die soeben vorgestellten Carbolithierungen mit *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium zeigen, dass eine Reaktion im unpolaren *n*-Pentan sehr vielversprechend ist und mit Deuterium als Elektrophil erfolgreich durchgeführt werden konnte. Andere Elektrophile konnten hingegen nicht zielführend eingesetzt werden. Grund hierfür kann weiterhin eine nicht vollständige Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms in *n*-Pentan sein, die bereits in Abschnitt 4.3.2.1 beschrieben wurde.

Um den mechanistischen Verlauf der Carbolithierung einschließlich der Deprotonierung genauer betrachten zu können, wurden daher mithilfe eines *in-situ*-FT-IR-Spektrometers Studien zur Deprotonierung von sekundären Aminen sowie Aminomethyl-Henkeln durchgeführt, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

- Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität
 - Polare Lösungsmittel führen zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums.
- experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur
 - Die NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms konnte mit Phyllithium auch bei verschiedenen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.
- einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithierung und Folgereaktion
 - Nach erfolgter Carbolithierung kann im donierenden Lösungsmittel eine Deprotonierung des *ortho*-Kohlenstoffs am Phenylring beobachtet werden.
- **Variation der Lithiumalkyle**
 - *sec*-Butyllithium sowie *iso*-Propyllithium eignen sich am besten für die Carbolithierung.
- *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan
- Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung

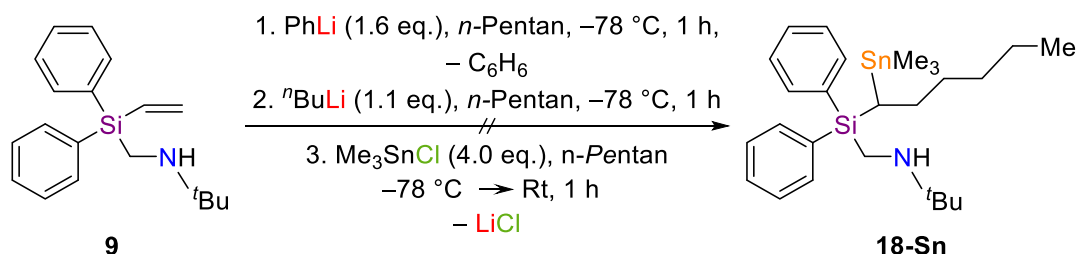
4.3.2.5 *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan

Um einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Carbolithierung erhalten zu können, sollte die Carbolithierung von Vinylsilan **9** über ein *in-situ*-FT-IR-Spektrometer verfolgt werden (s. Abb. 4.44 – rechts). Diese Methode ermöglicht die Aufnahme von IR-Spektren direkt aus der Reaktionslösung heraus und somit eine genaue Verfolgung der einzelnen Reaktionsschritte. Über die Betrachtung von zunehmenden und abnehmenden Signalsätzen können die Edukte sowie Produkte identifiziert und sogar kinetische Daten zur Reaktion erhalten werden.



Abb. 4.44: REACTIR-Messsonde in einem Schlenkrohr (links); REACTIR der Firma METTLER TOLEDO (rechts).^[101]

Bei der betrachteten Carbolithierung (s. Schema 4.41) wurde zunächst die komplette Apparatur einschließlich des Kühlbades aufgebaut und die IR-Sonde im Reaktionsgefäß positioniert, sodass der Hintergrund aufgenommen werden konnte (s. Abb. 4.44 – links). Im nächsten Schritt wurde die Messung begonnen und das Lösungsmittel zugegeben. Nach einigen Messpunkten konnte das Vinylsilan (**9**) sowie kurze Zeit später auch das Phenyllithium hinzugefügt und für 1 h gerührt werden. Anschließend wurde *n*-Butyllithium zugegeben, eine weitere Stunde gerührt, Trimethylzinnchlorid zugefügt und wiederum eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte über einen Diethylether Trennungsgang und die Analytik über eine GC/EI-MS Analyse des Rohproduktes.

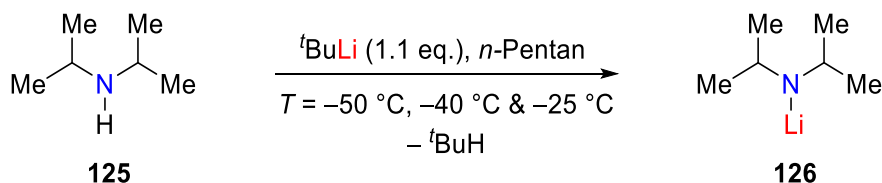


Schema 4.41: Reaktionsschema der über *in-situ*-FT-IR-Spektroskopie untersuchten Carbolithierung.

Es musste leider festgestellt werden, dass die Signalsätze auf Grund der vielen IR-aktiven Gruppen teilweise überlagert und somit zu komplex für eine Betrachtung des mechanistischen Verlaufes der Reaktion sind. Da sich bei den experimentellen Studien vor allem die Deprotonierung als problematisch herausgestellt hat, sollte zunächst dieser Reaktionsschritt mittels *in-situ*-FT-IR-Spektrope betrachtet werden.

4.3.2.5.1 Deprotonierung von Diisopropylamin (**125**)

Als Modelreaktion wurde zunächst die Deprotonierung des sekundären Diisopropylamins (**125**) bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht (s. Schema 4.42) und anhand des Verlaufs der Signalintegrale des *tert*-Butyllithiums die Aktivierungsenergie bestimmt.



Schema 4.42: Deprotonierung von Diisopropylamin mit *tert*-Butyllithium bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ in *n*-Pentan.

Im ersten Schritt dieser experimentellen Studien wurde die Apparatur einschließlich des Kühlbades sowie der IR-Sonde aufgebaut und der Hintergrund aufgenommen. Nachdem das Lösungsmittel *n*-Pentan zugegeben wurde, konnte die Messung begonnen werden. Nach einigen Messpunkten wurde zunächst *tert*-Butyllithium und anschließend das vorgekühlte Amin **125** hinzugefügt. Wichtig war die Zugabe der Reagenzien in der richtigen Reihenfolge, sodass die entsprechenden Signalsätze softwaregestützt aus dem IR-Spektrum subtrahiert werden konnten und die Auswertung der Edukt- und Produkt-Signalsätze vereinfacht wurde. Die erhaltenen 3D-Spektren der IR-Studien zeigen auf der x-Achse die Wellenzahl [cm^{-1}], auf der y-Achse die Intensität und auf der z-Achse die Zeit (s. Abb. 4.45).

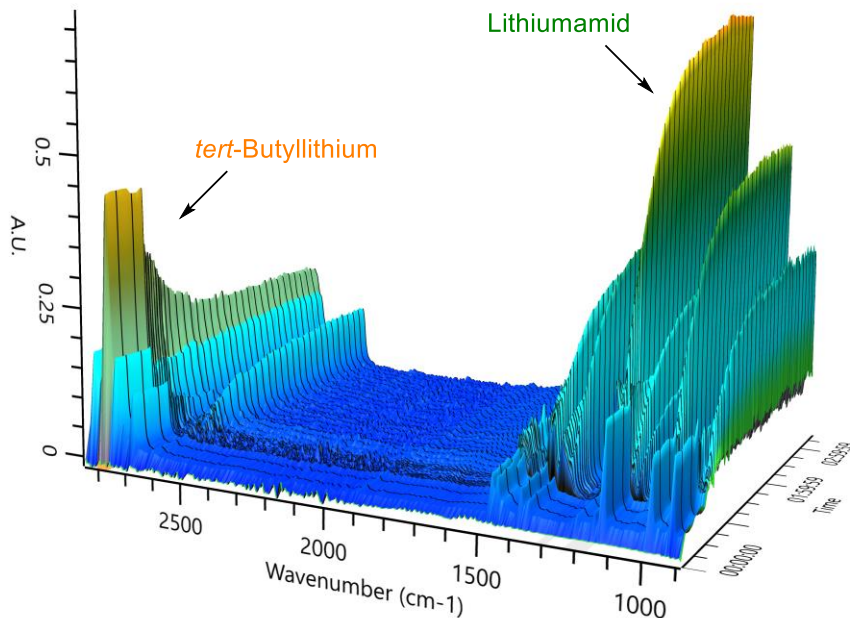


Abb. 4.45: 3D-IR-Spektrum der Deprotonierung von Diisopropylamin (**125**) mit *tert*-Butyllithium bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Zeit; Die x-Achse beschreibt die Wellenzahl [cm^{-1}], die y-Achse die Signal-Intensität und die z-Achse die Zeit.

Eine Extraktion der Trends kann in Abhängigkeit von der Signalintensität oder -fläche zur Reaktionszeit erfolgen und ermöglicht die Darstellung des Konzentrationsverlaufes einzelner Reagenzien (s. Abb. 4.46). Es sind die Integrale der Signale dargestellt, die dem

tert-Butyllithium ($2764\text{-}2806\text{ cm}^{-1}$, orange) und dem entstehenden Lithiumamid ($1287\text{-}1316\text{ cm}^{-1}$, grün) zugeordnet wurden. Diese Zuordnung erfolgte nach Plausibilität und Zeitpunkt der Zugabe der Reagenzien. Anhand des Anstieges der orange-farbenen Kurve lässt sich erkennen, dass nach wenigen Minuten Reaktionszeit das *tert*-Butyllithium zugegeben wurde. Die Zugabe des Amins **125** erfolgte etwa 20 Minuten später. Der Abfall der orange-farbenen und der gleichzeitige Zuwachs der grünen Kurve beschreiben eine Abnahme der $t\text{-BuLi}$ -Konzentration und die Bildung des Lithiumamids **126**. Nach etwa drei Stunden waren beide Intensitäten konstant und die Reaktion somit beendet.

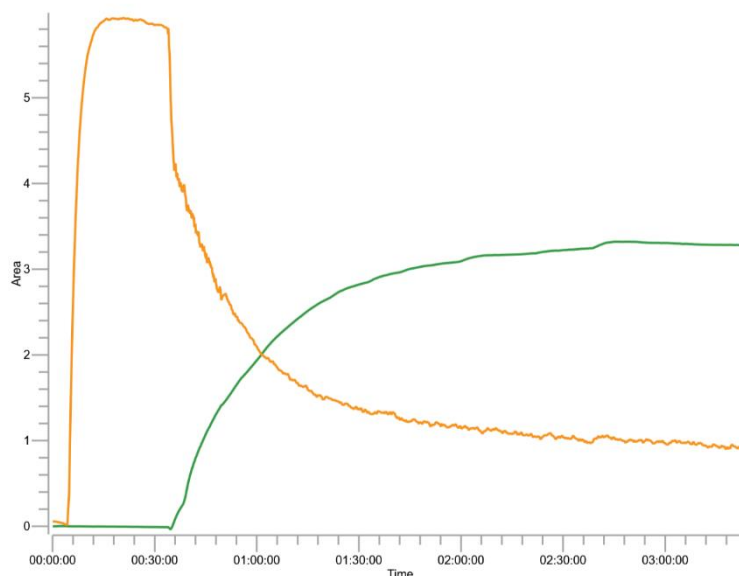


Abb. 4.46: Aus dem 3D-IR-Spektrum wurden die Trends der Signalfächen ermittelt, die dem $t\text{-BuLi}$ ($2764\text{-}2806\text{ cm}^{-1}$, orange) und dem gebildeten Lithiumamid ($1287\text{-}1316\text{ cm}^{-1}$, grün) zugeordnet wurden.

Mit diesen Daten konnte über eine lineare Auftragung nach folgender Gleichung die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden. Hierbei wurde eine Reaktion zweiter Ordnung angenommen.

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$$

mit c = Konzentration von $t\text{-BuLi}$, k = Geschwindigkeitskonstante und t = Zeit.

Die zeitabhängige Konzentration konnte über die Anfangskonzentration des *tert*-Butyllithiums und die Signalintegrale bestimmt werden, da diese auf Grund des LAMBERT-BEER'SCHEN-Gesetztes proportional zueinander sind.

Die Aktivierungsenergie der Deprotonierung von Diisopropylamin (**125**) konnte über eine Auftragung der drei in Abhängigkeit der Temperatur ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k nach der folgenden ARRHENIUS-Gleichung ermittelt werden. Hierbei wurde $\ln(k)$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen und über die Steigung die Aktivierungsenergie E_a bestimmt.

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k_0)$$

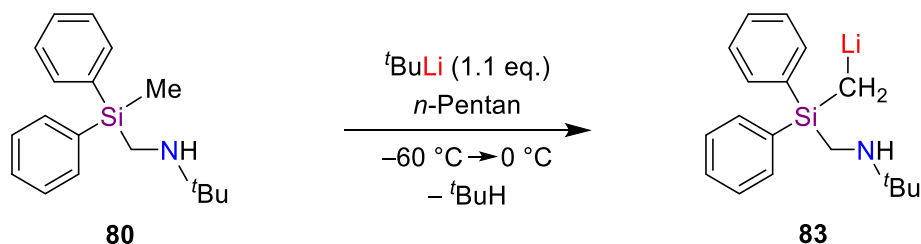
mit k = Geschwindigkeitskonstante, E_a = Aktivierungsenergie, R = universelle Gaskonstante und T = Temperatur

Es konnte unter der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung eine Reaktionsbarriere in Höhe von $72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Unabhängig von der Reaktionsordnung erster oder zweiter Ordnung konnte eine Aktivierungsenergie in Höhe von $72\text{-}80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Aktivierungsenergie der Deprotonierung von Diisopropylamin erfolgreich über *in-situ*-FT-IR-spektroskopische Studien ermittelt werden kann, sollte das Modellsystem an das Vinylsilan **9** angenähert und die Lithiierung eines sekundären (Aminomethyl)organosilans **80** untersucht werden.

4.3.2.5.2 Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**)

Es wurde die Reaktion des (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilans (**80**) betrachtet, welches im Vergleich zum (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) keine Vinylgruppe, sondern stattdessen eine Methylgruppe aufweist. Ziel war die Betrachtung der NH-Deprotonierung zur Untersuchung der Lithiierung des Aminomethyl-Seitenarms. In späteren einkristallröntgenstrukturanalytischen Studien konnte jedoch festgestellt werden, dass eine Deprotonierung der Methylgruppe erfolgt und demnach mittels *in-situ*-FTIR-Spektroskopie verfolgt wurde (s. Schema 4.43).



Schema 4.43: Lithiierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) mit *tert*-Butyllithium an der Methylgruppe.

Zur Beobachtung der Reaktionsprozesse in Abhängigkeit eines Temperaturgradienten und der Ermittlung eines optimalen Temperaturbereichs zur Durchführung kinetischer Studien wurde die Deprotonierung bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ begonnen, diese Temperatur für zwei Stunden gehalten und anschließend über mehrere Stunden lang auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Wie bei der vorherigen *in-situ*-FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde zunächst die Apparatur einschließlich des Kühlbades aufgebaut, die Messsonde platziert, das Lösungsmittel *n*-Pentan zugegeben und die Aufzeichnung begonnen. Anschließend wurde das *tert*-Butyllithium und nach einigen Messpunkten ebenfalls das Silan zugegeben.

Der Trend des Signalintegrals, welches dem *tert*-Butyllithium ($2760\text{-}2816\text{ cm}^{-1}$, orange) zugeordnet wurde, zeigt unmittelbar nach der Zugabe einen direkten Anstieg und für die darauffolgenden zwei Stunden einen konstanten Wert (s. Abb. 4.47). Nach etwa 15 Minuten Reaktionszeit wurde ebenfalls das Silan zugegeben. Es ist ein langsamer Signalanstieg ($1092\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$, blau) und nach weiteren 30 Minuten eine Plateaubildung zu beobachten, die auf eine Aggregatbildung des Lithiumorganyls mit dem (Aminomethyl)silan **80** schließen lässt.

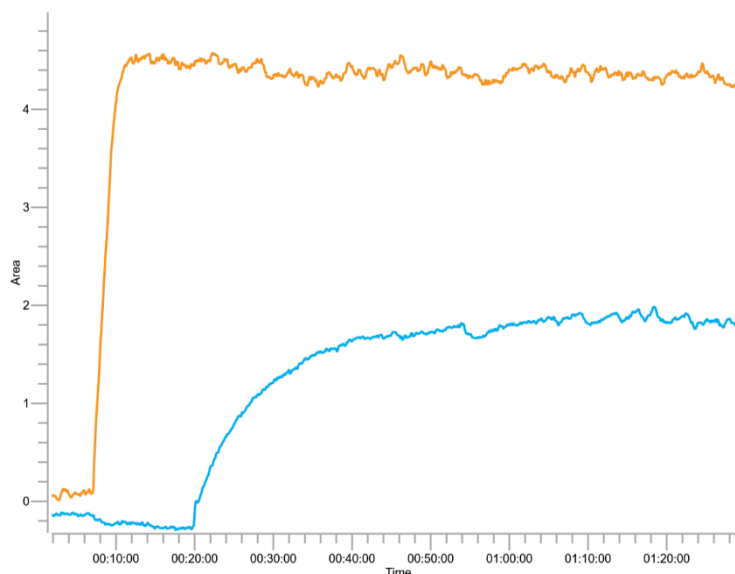


Abb. 4.47: Aus dem 3D-IR-Spektrum wurden die Trends der Signalintegrale bei -60 °C im Zeitraum der ersten zwei Stunden ermittelt, die dem *tert*-Butyllithium ($(2760\text{-}2816\text{ cm}^{-1}$, orange) und dem vorkoordinierten (Aminomethyl)silan-Aggregat ($1092\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$, blau) zugeordnet wurden.

Im weiteren Verlauf der Reaktion wurde die Reaktionslösung langsam auf 0 °C aufgetaut (s. Abb. 4.48). Die Temperatur wird über die violette Kurve dargestellt. Ab -40 °C lässt sich ein Anstieg des grünen Signals ($1340\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$) beobachten, welches der lithiierten Verbindung zugeordnet wurde. Zeitgleich hierzu nimmt die *tert*-Butyllithium-Konzentration ($2760\text{-}2816\text{ cm}^{-1}$, orange) ab. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Deprotonierung zu und das grüne Signal des lithiierten Silans erreicht nach etwa vier Stunden Auftauen ein Plateauwert, sodass vom Endpunkt der Deprotonierung ausgegangen werden kann. Die gesamte Reaktionszeit des Experiments beläuft sich auf etwa acht Stunden.

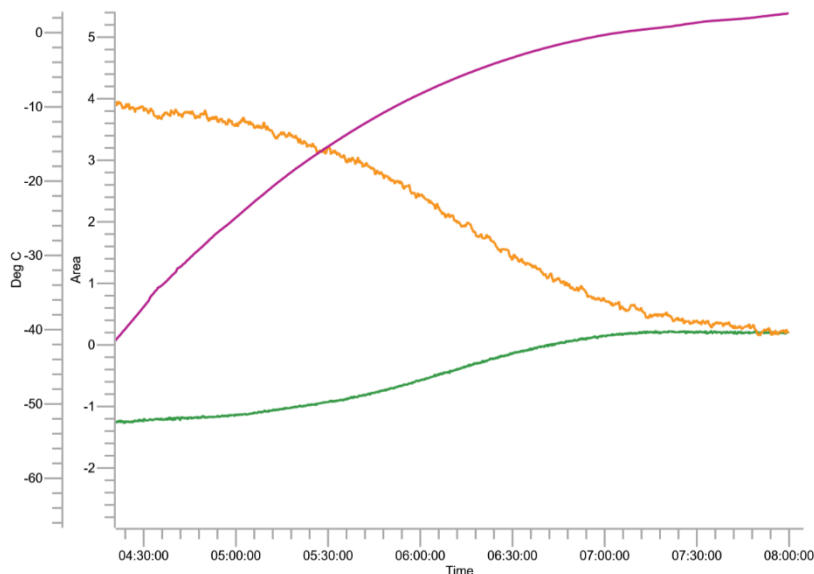
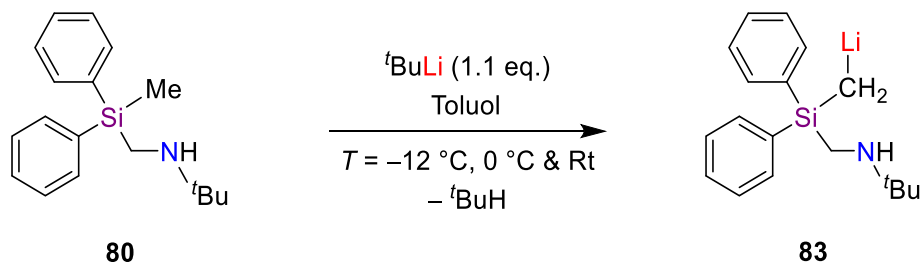


Abb. 4.48: Die Trends der Signalintegrale beim Auftauen deuten auf einen Abfall der $t\text{BuLi}$ -Konzentration ($2760\text{-}2816\text{ cm}^{-1}$, orange) hin und zeigen eine Zunahme des dem lithiierten Silan zugeordneten Signals ($1340\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$, grün). Die Temperatur wird über die violette Kurve dargestellt.

Anhand der Betrachtung dieses Reaktionsverlaufes konnte festgestellt werden, dass die Deprotonierung der Methylgruppe von Silan **80** ab etwa $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt. Für die kinetischen Studien der Lithiierung dieses (Aminomethyl)silans **80** wurden daher die Temperaturen $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur gewählt. Diese können über einfache Kühlbäder, wie beispielsweise ein Eisbad, eingestellt werden und versprechen eine relativ kurze Reaktionsdauer. Da bei den temperaturabhängigen Deprotonierungen von Silan **80** mit *tert*-Butyllithium ein kristalliner Feststoff in *n*-Pentan ausgefallen ist, wurde für die kinetischen Studien Toluol als Lösungsmittel gewählt. Das gebildete Salz stört die *in-situ*-FTIR-Spektrometrie und bleibt im vergleichsweise polaren Toluol weiterhin gelöst.



Schema 4.44: Reaktionsschema zu den kinetischen Studien der Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) mit *tert*-Butyllithium.

Analog zu den kinetischen Studien der Deprotonierung von Diisopropylamin wurden ebenfalls für diese Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten und darauf aufbauend die Aktivierungsenergie der CH-Deprotonierung von Silan **80** ermittelt. Unter Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung konnte eine Reaktionsbarriere in Höhe von $104\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

berechnet werden. Unabhängig von der Annahme einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung konnte eine Aktivierungsenergie im Bereich von 90-104 kJ·mol⁻¹ erhalten werden.

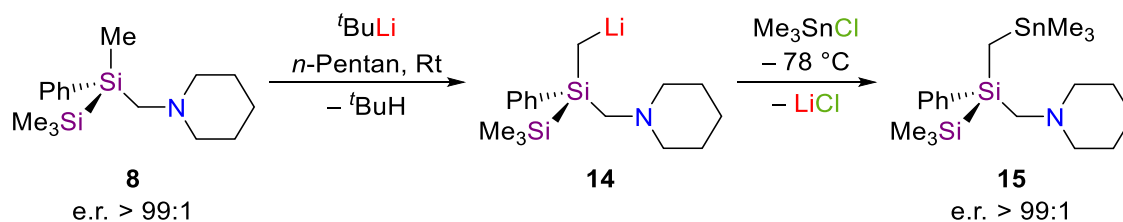
Diese Reaktionsbarrieren zeigen einen deutlich höheren Energiebedarf zur Aktivierung der CH-Deprotonierung an der Methylgruppe als für die NH-Deprotonierung von Diisopropylamin in Höhe von 72-80 kJ·mol⁻¹. Weiterhin ermöglichen die temperaturabhängigen *in-situ*-FTIR-spektroskopischen Experimente mit (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) (s. Schema 4.43) eine gezielte Temperaturführung zur Isolation von Kristallen und somit die Betrachtung reaktiver Intermediate der Deprotonierung einer Methylgruppe von (Aminomethyl)organosilan **80**, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

- Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität
 - Polare Lösungsmittel führen zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums.
- experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur
 - Die NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms konnte mit Phenyllithium auch bei verschiedenen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.
- einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithiierung und Folgereaktion
 - Nach erfolgter Carbolithiierung kann im donierenden Lösungsmittel eine Deprotonierung des *ortho*-Kohlenstoffs am Phenylring beobachtet werden.
- Variation der Lithiumalkyle
 - *sec*-Butyllithium sowie *iso*-Propyllithium eignen sich am besten für die Carbolithiierung.
- ***in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan**
 - Diisopropylamin wird erst langsam ab -60 °C deprotoniert und weist eine höhere Aktivierungsenergie auf als zuvor erwartet wurde.
 - Die Deprotonierung von Silan **80** erfolgt ab -40 °C und zeigt eine unerwartete CH-Deprotonierung an der Methylgruppe.
- Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung

4.3.2.6 Einkristallröntgenstrukturanalytische Studien zur Deprotonierung des (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilans (**80**)

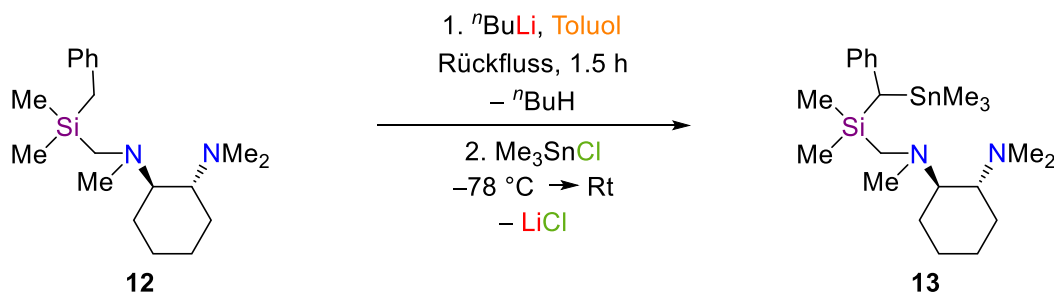
4.3.2.6.1 α -Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**)

Die Deprotonierung einer Methylgruppe in α -Position zu einem Siliciumzentrum ermöglicht den Aufbau siliciumchiraler Verbindungen und ist seit einigen Jahren Forschungsthema in der eigenen Arbeitsgruppe. Hierbei wurden bereits Disilane sowie Silagermane bei Raumtemperatur mit *tert*-Butyllithium umgesetzt (s. Schema 4.45).^[33,39]



Schema 4.45: Selektive α -Deprotonierung eines Disilans **8**.^[39]

Die Verwendung eines einfachen Organosilans zur α -Deprotonierung ist ebenfalls bekannt. Allerdings konnte hierbei keine Methyl-, sondern eine Benzylgruppe in α -Position zum Silicium unter Erhitzen zum Rückfluss deprotoniert werden (s. Schema 4.46).^[33,39]



Schema 4.46: α -Deprotonierung eines (Aminomethyl)benzylsilans (**12**) mit *n*-Butyllithium unter Rückfluss in Toluol.^[42]

Im Rahmen der *in-situ*-FT-IR-spektroskopischen Studien zur Kristallisation eines Lithiumamids konnten nun mehrere Festkörperstrukturen des α -deprotonierten (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilans (**80**) isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Das Silan **80** wurde bei $-12\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan und Toluol getropft, der Reaktionsverlauf mittels *in-situ*-FT-IR-Spektroskopie verfolgt und im Anschluss der Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut. Die kristallinen Verbindungen **127** und **128** bildeten sich nach wenigen Stunden Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Silan **127** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* (s. Schema 4.47 und Abb. 4.49).

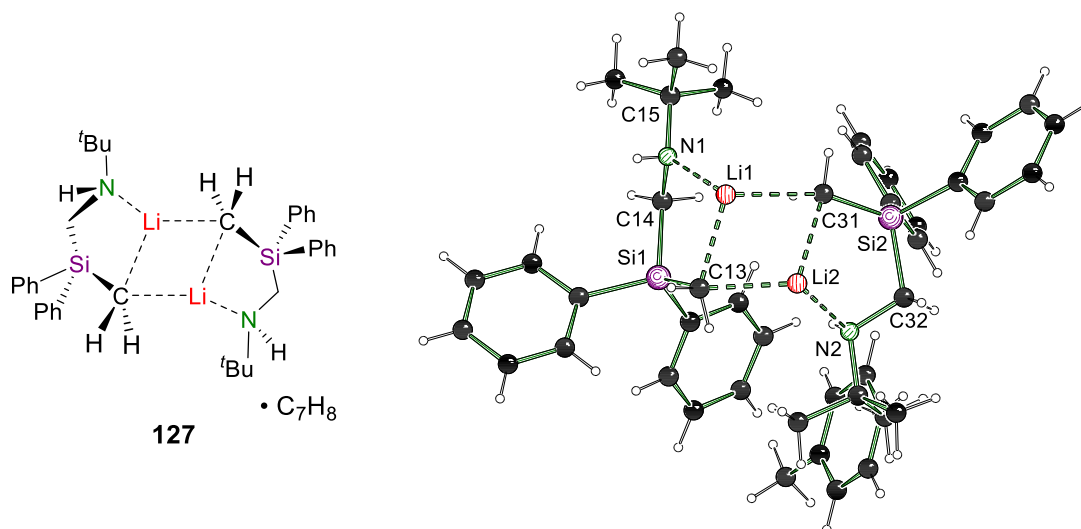
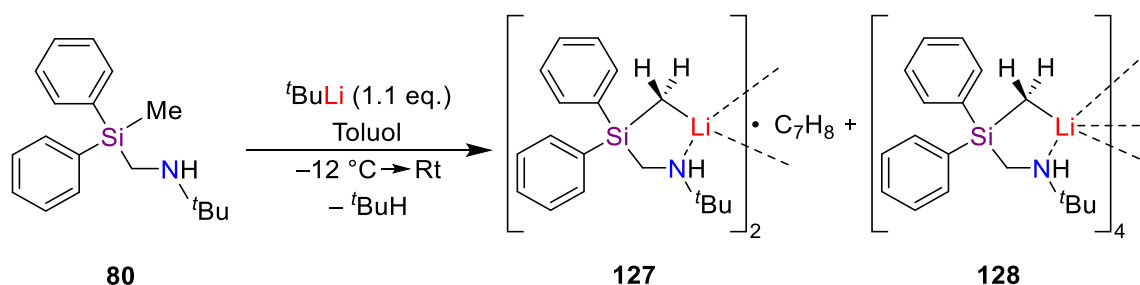


Abb. 4.49: Molekülstruktur von Verbindung **127** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li(1)–N(1) 2.072(3), Li(1)–C(31) 2.372(3), Li(1)–C(13) 2.266(3), Li(2)–N(2) 2.109(3), Li(2)–C(31) 2.266(3), Li(2)–C(13) 2.251(3), Li(1)–C(13)–Li(2) 71.49(11), Li(1)–C(31)–Li(2) 69.32(11), C(13)–Li(1)–C(31) 103.81(12), C(13)–Li(2)–C(31) 107.82(13), C(14)–N(1)–C(15) 115.12(13), C(14)–N(1)–Li(1) 101.49(13), C(15)–N(1)–Li(1) 125.94(13).



Schema 4.47: Reaktionsschema zur Kristallisation der Verbindungen **127** und **128**.

In der Festkörperstruktur von Verbindung **127** bilden die kationischen Lithiumzentren mit den carbanionischen Zentren einen Li–C–Li–C-Vierring in Form einer verzerrten Raute aus. Die größten Winkel innerhalb des Vierring zeigen sich an den Lithiumkationen mit $103.82(12)^\circ$ [C(13)–Li(1)–C(31)] sowie $107.82(13)^\circ$ [C(13)–Li(2)–C(31)] und verdeutlichen auf Grund der relativ großen Differenz untereinander die Verzerrung der Raute. Dies wird durch die Winkelsumme von 352.4° ebenfalls bestätigt. Das Strukturmotiv einer dimeren, lithiierten Verbindung mit einem zentralen Vierring ist bereits aus den Studien zur Deprotonierung von Amino(aminomethyl)organosilanen bekannt (s. Abb. 4.50 und Abschnitt 4.2.2.1).

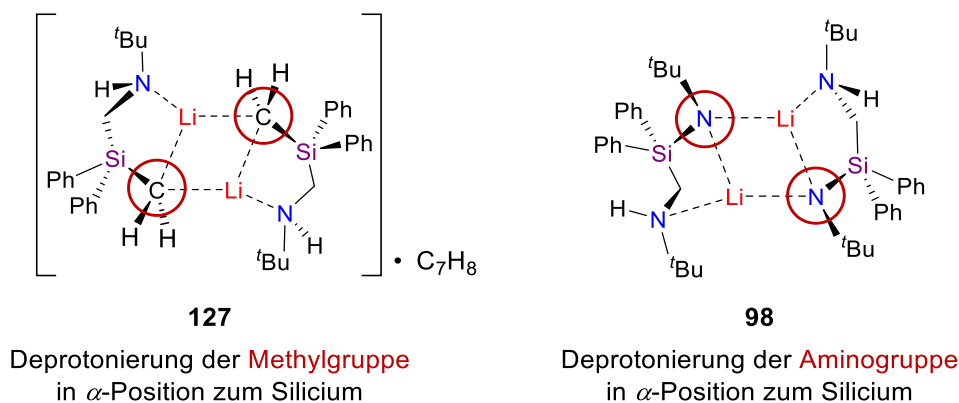


Abb. 4.50: Vergleich der beiden α -deprotonierten Siliciumverbindungen im Festkörper **127** und **98**.

Beide Festkörperstrukturen **127** und **98** zeigen in α -Position zum Silicium lithiierte Spezies. Wobei in Silan **98** ein Amin und in Verbindung **127** ein Kohlenstoffrest deprotoniert wurde. Somit findet sich nicht nur das gleiche Strukturmotiv einer Raute, sondern auch eine identische Regioselektivität der Lithiierung.

Die Lithium-Kohlenstoff-Abstände innerhalb der Raute in Verbindung **127** belaufen sich auf Längen von 2.251(3) Å [Li(2)–C(13)] bis 2.372(3) Å [L(1)–C(31)]. Im deprotonierten Amin **98** zeigen sich in dem Vierring hingegen deutlich kürzere Bindungslängen von 2.0466(15) Å bis 2.0727(14) Å. Die kürzeren Kontakte beruhen sicherlich nicht nur auf den kleineren Kovalenzradien der Stickstoffatome, sondern auf sterische Effekte der Substituenten. Die Wasserstoffe an den carbanionischen Zentren weisen einen deutlich geringeren sterischen Anspruch als die *tert*-Butylsubstituenten der Stickstoffzentren auf.

Der große sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe wird weiterhin durch die Abweichung der Bindungswinkel des Stickstoffzentrums vom Tetraederwinkel mit 115.12(13)° [C(14)–N(1)–C(15)], 101.49(13)° [C(14)–N(1)–Li(1)] und 125.94(13)° [C(15)–N(1)–Li(1)] deutlich.

Besonders interessant ist außerdem, dass beide Verbindungen sekundäre Stickstoffzentren enthalten, welche lediglich eine dative Bindungen zu den Lithiumkationen ausbilden und nicht deprotoniert werden konnten. Diese Beobachtung konnte auch bei der Deprotonierung der Amino(aminomethyl)silane gemacht und über theoretische Studien bestätigt werden (s. Abschnitt 4.2.2.2). Quantenchemische Berechnungen haben eine höhere Aktivierungsenergie für die Deprotonierung eines direkt am Silicium gebundenenamins als für ein Stickstoffzentrum eines Aminomethyl-Henkels ergeben. Es ist jedoch fraglich, ob dieser Trend auf eine Methylgruppe in α -Position übertragbar ist. Denkbar wäre auch eine kinetische Hemmung der Amidbildung, welche durch die Zugabe eines koordinierenden Lösungsmittels vermieden werden kann und in einem späteren Abschnitt thematisiert werden soll.

Ein maßgeblicher Unterschied der beiden Festkörperstrukturen **127** und **98** liegt in der Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen. Während Verbindung **127** ein Toluol-Molekül in der asymmetrischen Einheit aufweist, liegt Silan **98** ohne Lösungsmittelmolekül im

Festkörper vor. Im Rahmen der kristallographischen Studien zur α -Deprotonierung einer Methylgruppe konnte es ebenfalls gelingen, das α -deprotonierte Silan ohne Lösungsmittel (**128**) und als Dimer mit Toluol und THF (**129**) zu isolieren. Zunächst soll die lösungsmittelfreie Festkörperstruktur vorgestellt werden. Silan **128** kristallisierte im gleichen Reaktionsgefäß ebenfalls in Form von farblosen Plättchen, jedoch im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4/n$ (s. Schema 4.47). Die Molekülstruktur ist in Abb. 4.51 und die asymmetrische Einheit in Abb. 4.53 dargestellt.

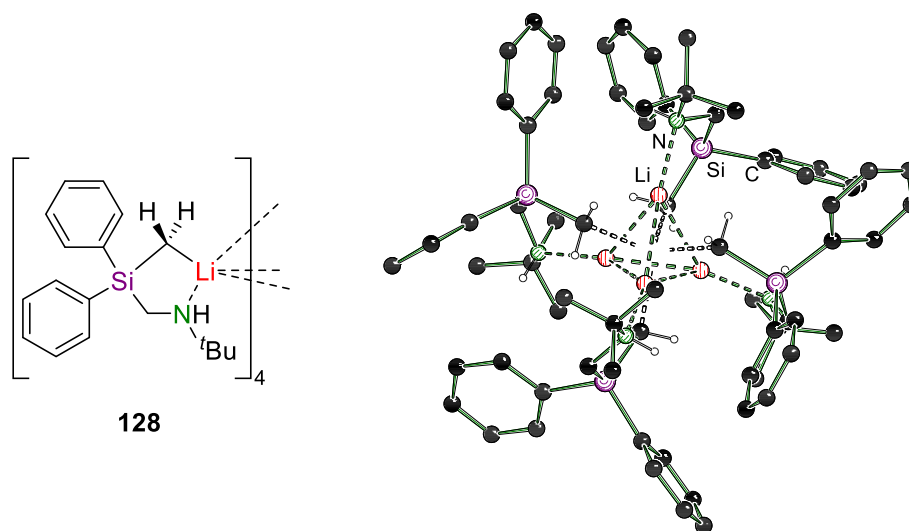


Abb. 4.51: Molekülstruktur von Verbindung **128** im Festkörper. Vier asymmetrische Einheiten (s. Abb. 4.53) bilden eine Struktur mit einem zentralen Lithium-Tetraeder. Symmetrieelemente: $(0.5+y, 1-x, 1-z)$, $(1.5-x, 0.5-y, z)$ und $(1-y, -0.5+x, 1-z)$. Der Übersicht halber werden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der asymmetrischen Einheit in Abb. 4.53 dargestellt.

In der Festkörperstruktur von Verbindung **128** lässt sich ein Tetramer (s. Abb. 4.51) aus vier asymmetrischen Einheiten (s. Abb. 4.53) vorfinden. Es wurde wie in der Struktur **127** ebenfalls nur die Methylgruppe am Silicium deprotoniert. Die Dreiecksflächen des Lithiumtetraeders werden von je einem der carbanionischen Zentren μ_3 -überkappt und zeigen somit ein bekanntes Strukturmotiv von Organolithium-Verbindungen, wie beispielsweise von *tert*-Butyllithium.^[39,41] Zudem erfolgt eine Sättigung der Koordinationssphäre der Lithiumkationen über dative Bindungen der Stickstoffe zu den Lithiumzentren. Somit findet eine Wechselwirkung der einzelnen Siliciumverbindungen mit den Dreiecksflächen sowie mit den Ecken des Lithiumtetraeders statt. Diese Struktur findet sich ebenfalls in ähnlichen α -deprotonierten Disilanen aus der eigenen Arbeitsgruppe (s. Abb. 4.52).^[39]

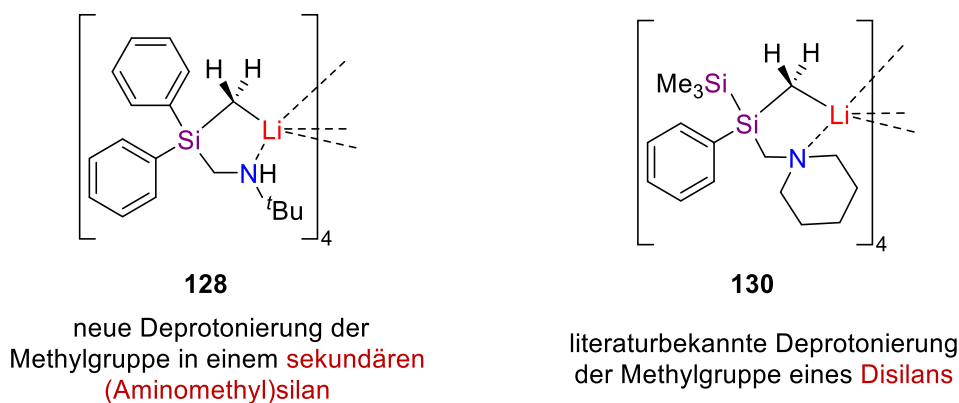


Abb. 4.52: Vergleich der α -deprotonierten Siliciumverbindungen **128** und **130** im Festkörper.^[39]

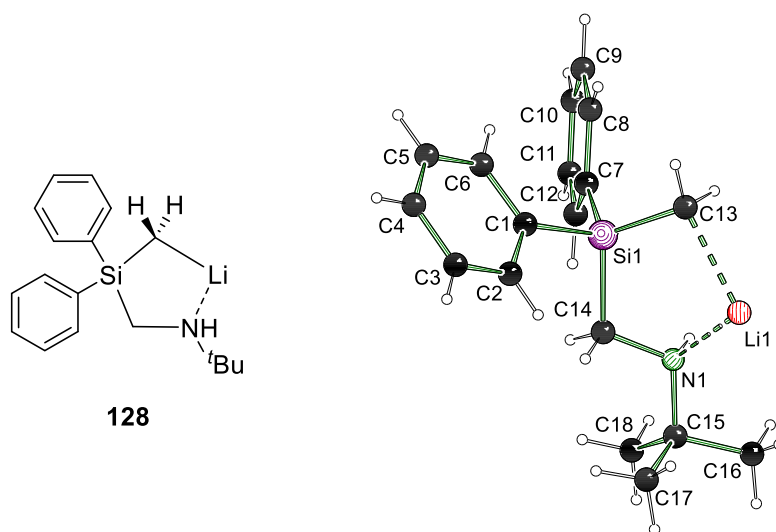


Abb. 4.53: Asymmetrische Einheit von Verbindung **128** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–Li(1) 2.083(7), C(13)–Li(1) 2.264(7), N(1)–C(14) 1.479(4), Si(1)–C(14) 1.900(4), Si(1)–C(13) 1.833(4), C(14)–N(1)–Li(1) 102.8(3), C(15)–N(1)–Li(1) 124.4(3), C(14)–N(1)–C(15) 115.4(3), C(14)–Si(1)–C(13)–Li(1) 3.4(3).

Der Lithium-Stickstoff-Kontakt in Silan **128** weist mit 2.083(7) Å eine deutlich kürzere Wechselwirkung als mit dem carbanionischen Zentrum in Höhe von 2.264(7) Å auf. Dies resultiert aus der μ_3 -Koordination des Kohlenstoffzentrums und deckt sich mit den Kohlenstoff- μ_3 -Kotakten der literaturbekannten Verbindung **130** in Höhe von 2.249(5) Å bis 2.416(5) Å. Die dative Bindung zwischen dem sekundären Stickstoffzentrum und dem Lithiumkation ist mit 2.083(7) Å leicht kürzer als die N–Li-Wechselwirkung der literaturbekannten Verbindung **130** in Höhe von 2.160(5) Å. Dies zeigt einen höheren sterischen Anspruch des tertiären Aminomethyl-Henkels in Silan **130** gegenüber dem sekundären Seitenarm in Verbindung **128**. Jedoch weist auch der *tert*-Butylrest dieses sekundären Stickstoffzentrums einen sterischen Einfluss auf, der sich an den Bindungswinkeln kenntlich macht. Die Winkel am Stickstoff weichen mit 102.8(3)° [C(14)–N(1)–Li(1)], 124.4(3)° [C(15)–N(1)–Li(1)] und 115.4(3)° [C(14)–N(1)–C(15)] deutlich vom Tetraederwinkel ab. Auch die Winkelsumme in Höhe von 342.6° indiziert eine deutliche Abweichung von einer tetraedrischen Umgebung des Stickstoffzentrums.

Eine Deprotonierung dieses Stickstoffatoms konnte, wie ebenfalls in Silan **127** beobachtet, nicht erfolgen. Ein interessanter Vergleich der beiden Festkörperstrukturen **127** und **128** zeigt jedoch, dass die Verbindung mit einem Toluol-Molekül (**127**) eine dimere und ohne Lösungsmittel eine tetramere Struktur (**128**) ergibt. Dies verdeutlicht, dass auch Toluol als ein nicht koordinierendes Solvens das Dimer im Festkörper stabilisieren und zur Kristallisation führen kann. Diese klassische Deaggregation von Lithiumorganylanen ist vor allem von koordinierenden Lösungsmitteln, wie beispielsweise THF, bekannt.

Die folgende α -deprotonierte Silylverbindung veranschaulicht eine solche dative Wechselwirkung von THF Molekülen mit lithiierten Spezies. Das α -deprotonierte Methylsilan **129** konnte analog zu den Silanen **127** und **128** synthetisiert werden. Jedoch wurde der Feststoff nach dem Auftauen auf Raumtemperatur durch Zugabe einiger Tropfen THF wieder gelöst und auf 4 °C abgekühlt (s. Schema 4.48). Verbindung **129** kristallisierte nach wenigen Tagen Lagerung bei 4 °C in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.48). Die Molekülstruktur ist in Abb. 4.54 und die asymmetrische Einheit in Abb. 4.55 dargestellt.

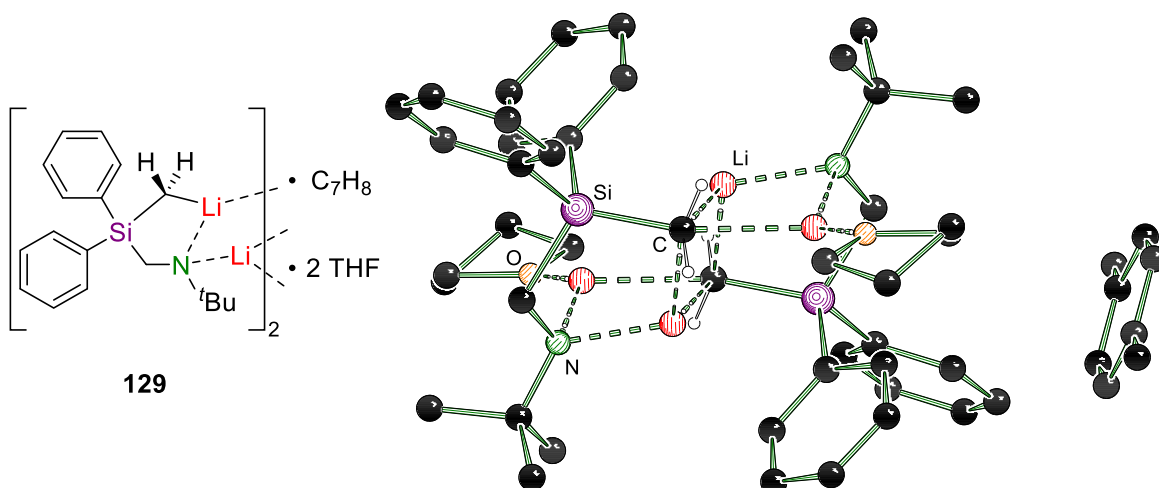
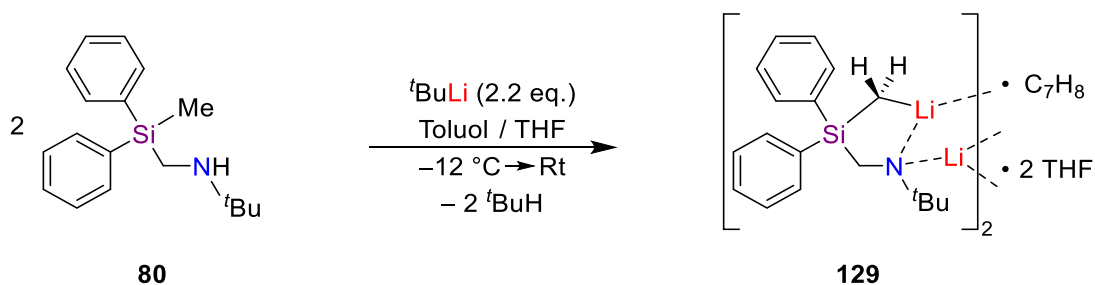


Abb. 4.54: Molekülstruktur von Verbindung **129** im Festkörper. Zwei asymmetrische Einheiten (s. Abb. 4.55) bilden eine Struktur mit zwei zueinander versetzten Li–N–Li–C Rauten. In jeder asymmetrischen Einheit befindet sich zudem ein halbes Toluol-Molekül, welches in der Molekülstruktur um 180° verdreht zueinandersteht. Symmetrieelemente: $(1-x, 2-y, 1-z)$. Der Übersicht halber werden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der asymmetrischen Einheit in Abb. 4.55 dargestellt.



Schema 4.48: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **129**.

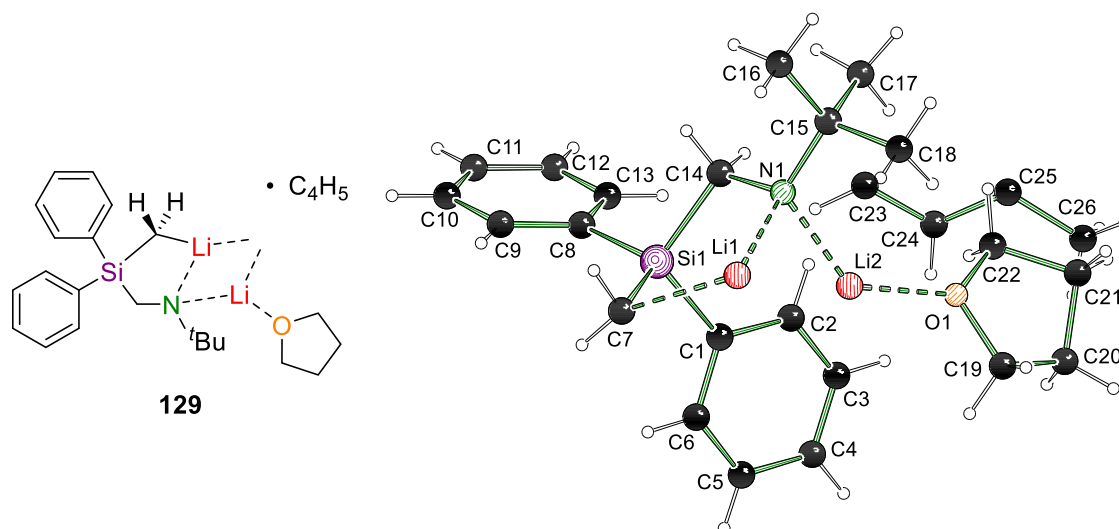


Abb. 4.55: Asymmetrische Einheit von Verbindung **129** im Festkörper. Das THF-Molekül weist eine Fehlordnung auf, bei der die Positionen etwa im Verhältnis 85:15 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(7)–Li(1) 2.282(2), N(1)–Li(1) 1.992(2), N(1)–Li(2) 1.991(2), O(1)–Li(2) 1.937(2), Li(1)–N(1)–Li(2) 77.91(9), C(14)–N(1)–C(15) 112.13(9), Li(2)–N(1)–C(15) 114.30(9), C(7)–Si(1)–C(14) 111.66(6), Li(2')–C(7)–Li(1') 65.57(8), C(7)–Si(1)–C(8)–C(13) –172.50(9).

In der Molekülstruktur werden zwei asymmetrische Einheiten (s. Abb. 4.55) über die Lithiumkationen mit dem carbanionischen Zentrum des nächsten Moleküls zu einem Dimer verknüpft (s. Abb. 4.54). So entstehen zwei zueinander versetzt stehende Li–N–Li–C-Rauten. Die hohe Abweichung der gegenüberliegenden Bindungswinkel in Höhe von 77.91(9)° [Li(1)–N(1)–Li(2)] und 65.57(8)° [Li(2')–C(7)–Li(1')] repräsentiert eine deutliche Verzerrung dieses Vierrings. Grund hierfür können neben den intramolekularen Wechselwirkungen die intermolekularen Interaktionen mit dem carbanionischen Zentrum des nächsten Moleküls sein, die eine Stauchung des Li–C–Li Winkels zur Folge haben.

Ebenfalls fällt im Vergleich zu den bisherig vorgestellten Verbindungen **127** und **128** auf, dass in Silan **129** eine direkte Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an ein Lithiumkation vorzufinden ist. Das THF Molekül bildet eine dative Bindung zu dem Lithiumzentrum aus, welches mit dem Amid sowie dem benachbarten Carbanion wechselwirkt. Die Bindungslängen zwischen dem Stickstoffzentrum und den Lithiumkationen belaufen sich auf 1.992(2) Å [N(1)–Li(1)] sowie 1.991(2) Å [N(1)–Li(2)] und sind somit deutlich kürzer als die dativen Lithium-Stickstoff-Bindungen in Silan **127** in Höhe von 2.072(3) Å sowie 2.109(3) Å. Daher stellen die Lithium-Stickstoff-Kontakte in Silan **129** eine klassische Bindung mit einer einhergehenden Deprotonierung des Stickstoffzentrums dar. Die Bindung zwischen dem deprotonierten Kohlenstoffzentrum und dem Lithiumion innerhalb der asymmetrischen Einheit weist eine Länge in Höhe von 2.282(2) Å auf. Diese Bindungslänge bewegt sich in einer Größenordnung, die vergleichbar mit den Li–C-Abständen in der analog aufgebauten Verbindung **127** ist.

Die beiden Molekülstrukturen **127** und **129** unterscheiden sich jedoch maßgeblich im Aufbau des Vierrings. Während in Verbindung **127** ein zentrales Li–C–Li–C-Gerüst vorzufinden ist, konnten in Silan **129** zwei zueinander versetzte Li–N–Li–C-Rauten isoliert werden (s. Abb. 4.56). Das Stickstoffzentrum in der α -deprotonierten Struktur **127** dient zu Absättigung der Koordinationssphäre der Lithiumkationen über dative Bindungen und konnte nicht deprotoniert werden. In dem zuletzt vorgestellten Silan **129**, welches am α -Kohlenstoffzentrum sowie am Aminomethyl-Henkel deprotoniert werden konnte, erfolgt diese Absättigung hingegen über eine Wechselwirkung mit dem koordinierenden Sauerstoff des THF-Moleküls.

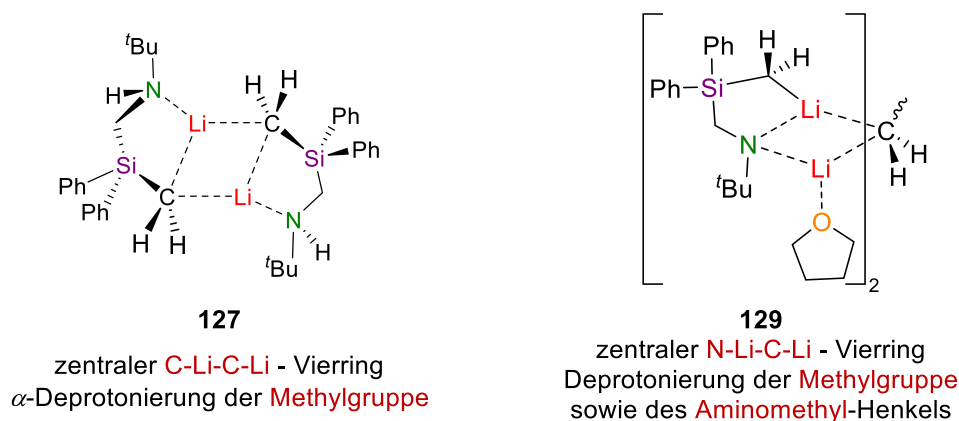
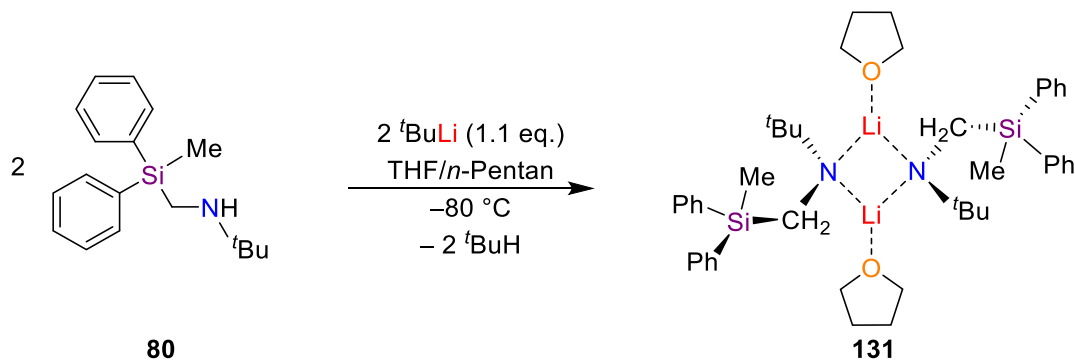


Abb. 4.56: Vergleich der zentralen Struktur motive der Verbindungen **127** und **129** im Festkörper.

An der Struktur **129** ist daher besonders interessant, dass in jeder asymmetrischen Einheit zwei Lithiumkationen vorzufinden sind und somit nicht nur die Methylgruppe, sondern auch das Stickstoffzentrum deprotoniert werden konnte. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Sättigung der Lithium-Koordinationssphäre über ein koordinierendes Lösungsmittel erfolgt. Das Stickstoffzentrum ist somit frei zugänglich für eine Amid-Bildung, die im nächsten Abschnitt thematisiert werden soll.

4.3.2.6.2 Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**131**)

In einem weiteren Kristallisationsversuch wurde daher das (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) in THF vorgelegt, auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, mit *n*-Pentan überschichtet und 1.1 eq. einer *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan zugegeben (s. Schema 4.49). Verbindung **131** kristallisierte nach mehreren Stunden Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von gelben Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ (s. Abb. 4.57 und Abb. 4.58).



Schema 4.49: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **131**.

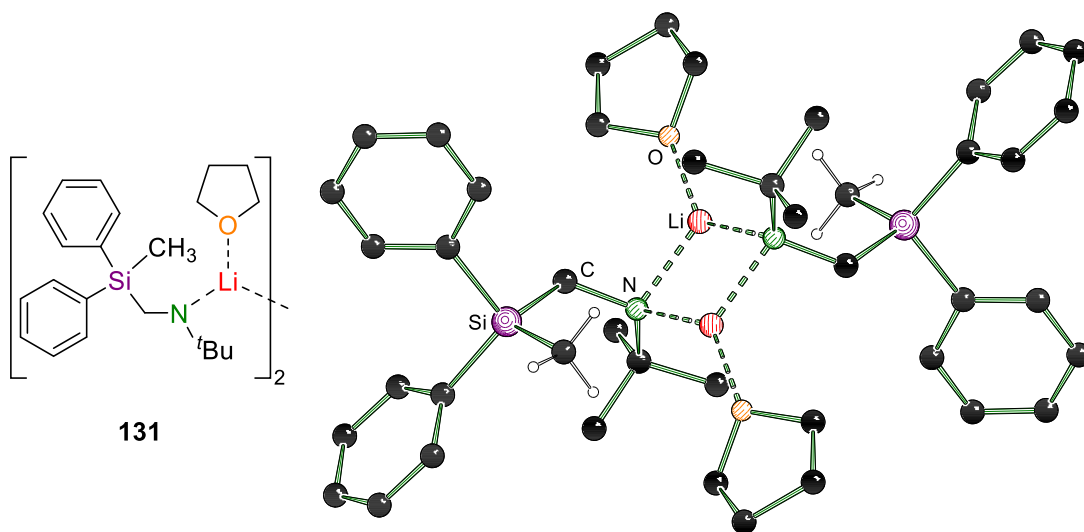


Abb. 4.57: Molekülstruktur von Verbindung **131** im Festkörper. Zwei asymmetrische Einheiten (s. Abb. 4.58) bilden ein dimeres Lithiosilylamid. Symmetrieelemente: $(1-x, -y, 1-z)$. Der Übersicht halber werden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der asymmetrischen Einheit in Abb. 4.58 dargestellt.

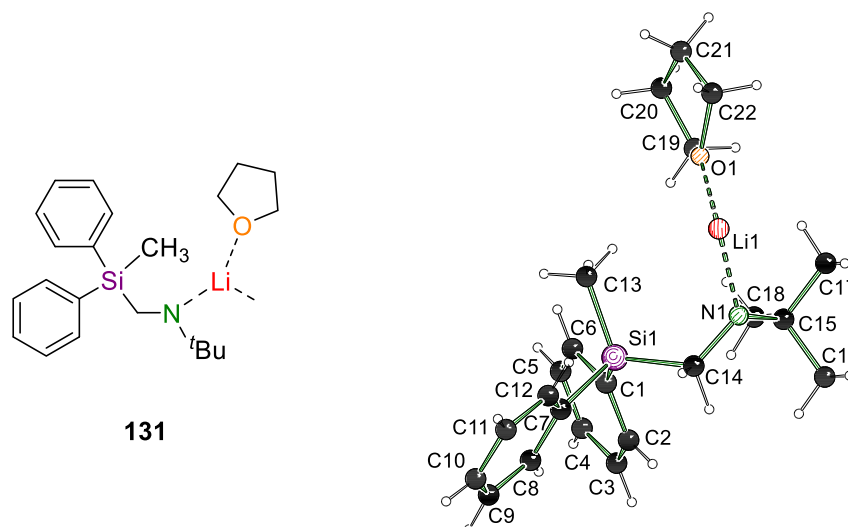


Abb. 4.58: Asymmetrische Einheit von Verbindung **131** im Festkörper. Das THF-Molekül weist eine Fehlordnung auf, bei der beide Positionen etwa im Verhältnis 1:3 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–Li(1) 2.019(4), O(1)–Li(1) 1.933(4), Si(1)–C(14) 1.915(2), N(1)–C(14) 1.478(3), N(1)–C(15) 1.474(2), O(1)–Li(1)–N(1) 131.77(18), C(14)–N(1)–Li(1) 123.67(16), C(15)–N(1)–Li(1) 113.80(16), C(15)–N(1)–C(14) 113.75(14).

In der dimeren Molekülstruktur von Lithiosilylamid **131** (s. Abb. 4.57) lässt sich erkennen, dass sich die Verbindung aus zwei asymmetrischen Einheiten (s. Abb. 4.58) zusammensetzt und als zentrales Strukturelement ebenfalls eine Raute aufweist. Dieser Vierring besteht aus zwei Lithiumkationen sowie zwei Stickstoffanionen zusammen und verdeutlicht, dass in diesem Silan lediglich das Amin deprotoniert wurde. Die Abwesenheit eines Kohlenstoffrestes innerhalb der Raute verdeutlicht zudem, dass keine α -Deprotonierung stattgefunden hat. Die Li–N-Bindung beläuft sich auf 2.019(4) Å und liegt damit in einer Größenordnung zwischen dem im Silylamid **129** beobachtete Kontakt in Höhe von 1.991(2) Å bis 1.992(2) Å und der dativen Stickstoff-Bindung in Verbindung **127** in Höhe von 2.072(3) Å bis 2.109(3) Å. Diese verlängerte Li–N-Wechselwirkung im Vergleich zu Silan **129** beruht auf der Wechselwirkung eines Stickstoffzentrums nicht nur mit einem, sondern mit zwei Lithiumkationen im Lithiosilylamid **131**.

Die Koordinationssphäre der beiden Lithiumzentren wird zum einen durch die Bindungen zu den Stickstoffen und zum anderen über dative Bindungen der THF-Moleküle gesättigt. Letztere weisen mit einer Länge von 1.922(4) Å eine ähnliche Größenordnung wie im zuvor vorgestellten Silan **129** in Höhe von 1.937(2) Å auf. Somit lässt sich auch für die Koordination der THF Moleküle eine vergleichbare Wechselwirkung in den Strukturen der Silane **129** und **131** finden.

Zusammenfassend konnten die einkristallröntgenstrukturanalytischen Studien zur Deprotonierung von (Aminomethyl)silanen zeigen, dass über die Lösungsmittel ein maßgeblicher Einfluss auf die Struktur der reaktiven Intermediate genommen werden kann. In Abwesenheit eines Solvens konnte ein Lithiumtetraeder (**128**) isoliert werden, bei dem die carbanionischen Zentren die Lithium-Dreiecksflächen μ_3 -überkappen und die Stickstoffe

eine koordinative Bindung zu den Lithium-Ecken aufbauen (s. Abb. 4.59; links). Die Festkörperstruktur **127** mit einem eingegliederten Toluol-Molekül zeigt eine dimere Struktur mit einer zentralen C–Li–C–Li-Raute (s. Abb. 4.59; Mitte – links). Die Lithiumsphären werden hierbei zusätzlich über eine koordinative Bindung der Stickstoffzentren gesättigt. Beide Verbindungen konnten in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel jedoch nur an der Methylgruppe in α -Position zum Silicium und nicht am Aminomethyl-Seitenarm deprotoniert werden.

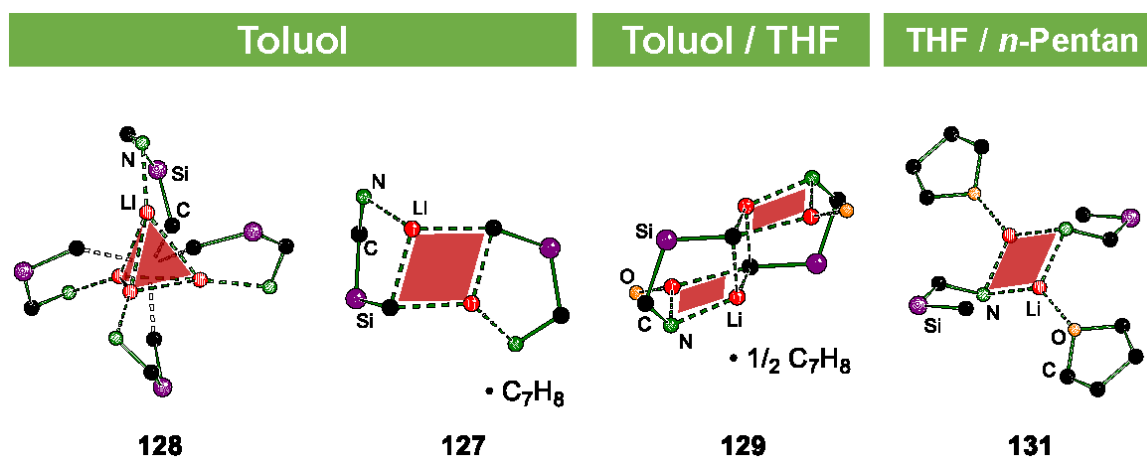


Abb. 4.59: Zentrales Strukturelement der tetrameren **128** (links) und dimeren **127** (Mitte – links) Molekülstruktur eines α -deprotonierten (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilans. Schematische Molekülstruktur eines gleichzeitig an der Methylgruppe sowie am Stickstoffzentrum deprotonierten (Aminomethyl)silans **129** (Mitte – rechts) sowie eines Lithiosilylamids **131** (rechts).

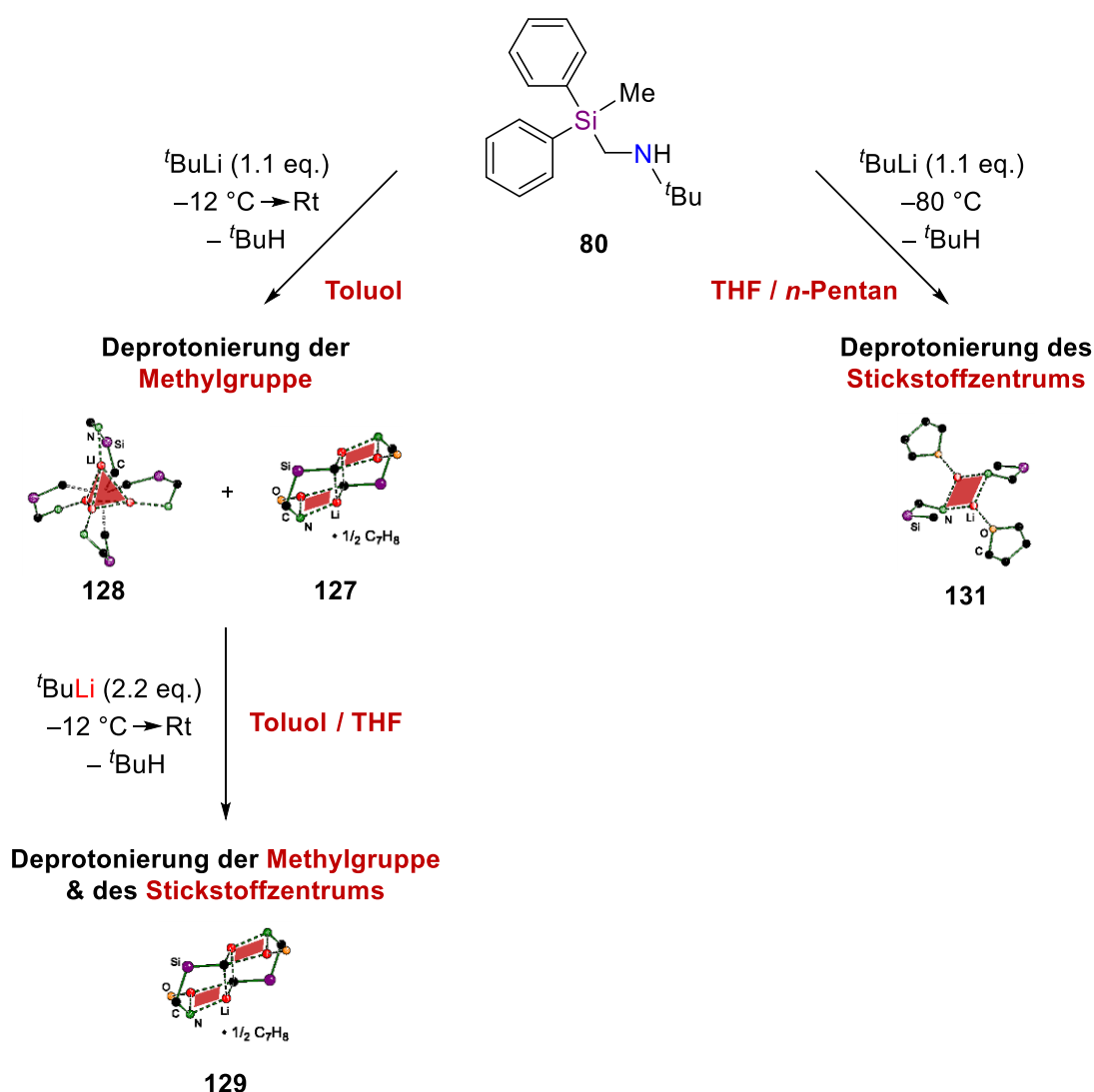
Die Durchführung der experimentellen Studien bei -80 °C in THF und die Überschichtung mit *n*-Pentan konnte zur dimeren Struktur des deprotonierten Lithiosilylamids **131** führen (s. Abb. 4.59; rechts). Das zentrale Strukturelement ist wieder eine Raute, wobei sich dieser Vierring aus zwei Lithium- sowie zwei Stickstoffzentren zusammensetzt. Die Sättigung der Koordinationssphären der Lithiumkationen erfolgt über koordinative Bindungen der THF-Moleküle.

Über die Kombination des nicht koordinierenden Lösungsmittels Toluol mit dem donierenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran, welches erst später zur Reaktionslösung hinzugegeben wurde, konnte sogar eine zweifach deprotonierte Struktur erhalten werden (s. Abb. 4.59; Mitte – rechts). Der strukturelle Aufbau basiert auf zwei versetzten Li–N–Li–C-Rauten und einer Sättigung der Lithiumkoordinationssphäre über ein THF-Molekül. Diese Verbindung zeigte erstmals im Rahmen unserer Untersuchungen eine gleichzeitige Deprotonierung der Methylgruppe sowie des Aminomethyl-Seitenarms.

Eine Deprotonierung der Methylgruppe konnte bei konstant tiefer Temperatur in Höhe von -80 °C vermieden werden. Somit können über diese Beobachtungen ebenfalls Rückschlüsse zur Aktivierungsenergie der beiden Deprotonierungen gezogen werden. Da alle experimentellen Studien, die zur Isolation von Festkörperstrukturen mit deprotonierten Methylgruppe führten, im Reaktionsverlauf auf Raumtemperatur erwärmt wurden, liegt

nahe, dass die CH-Deprotonierung eine höhere Aktivierungsenergie aufweist als die Amid-Bildung, die bereits bei tiefer Temperatur beobachtet werden konnte.

Neben der Abhängigkeit der Regioselektivität von der Reaktionstemperatur konnte ein Zusammenhang dieser Selektivität mit der Wahl des Lösungsmittels festgestellt werden. In dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Toluol konnte lediglich die Methylgruppe deprotoniert werden (s. Schema 4.50 – links oben). Nach der Zugabe einiger Tropfen THF zur Reaktionslösung wurde eine Deprotonierung beider Positionen, also der Methylgruppe sowie des Stickstoffzentrums im Aminomethyl-Seitenarm beobachtet (s. Schema 4.50 – links unten). Erst die Deprotonierung in THF, welche bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet wurde, führte zur ausschließlichen Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms (s. Schema 4.50 – rechts).



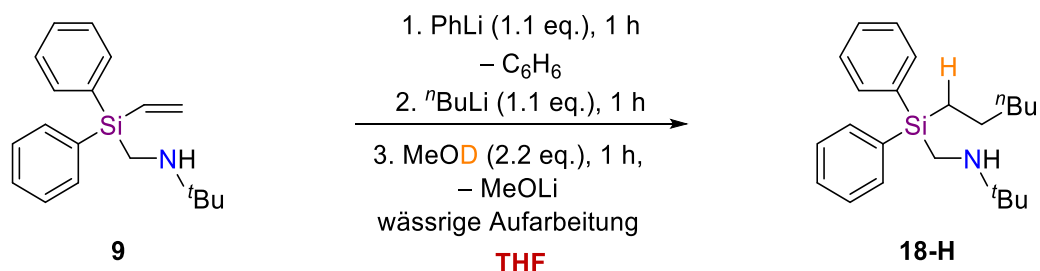
Schema 4.50: Reaktionsübersicht zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Regioselektivität der Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**).

Die Betrachtung des eigentlichen Problems, die Deprotonierung eines Aminomethyl-Henkels zur genaueren Untersuchung der Carbolithierung von (Aminomethyl)vinyldiphenylsilanen mit sekundärem Amino-Henkel, konnte auf Grund der beobachteten α -Deprotonierung

einer Methylgruppe zunächst nur mäßig verfolgt werden. Erst die Isolation der dimeren Struktur des Lithiosilylamids ermöglichte die Betrachtung eines reaktiven Intermediats der Amid-Bildung und bestätigt somit die erfolgreiche Lithiierung des Aminomethyl-Seitenarms.

- Variation des Lösungsmittels hinsichtlich der Polarität
 - Polare Lösungsmittel führen zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums.
- experimentelle Studien zur Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels in Abhängigkeit der Temperatur
 - Die NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms konnte mit Phenyllithium auch bei verschiedenen Temperaturen nicht erfolgreich durchgeführt werden.
- einkristallröntgenstrukturanalytische Studie zur Carbolithiierung und Folgereaktion
 - Nach erfolgter Carbolithiierung kann im donierenden Lösungsmittel eine Deprotonierung des *ortho*-Kohlenstoffs am Phenylring beobachtet werden.
- Variation der Lithiumalkyle
 - *sec*-Butyllithium sowie *iso*-Propyllithium eignen sich am besten für die Carbolithiierung.
- *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien zur Deprotonierung von Diisopropylamin und (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan
 - Diisopropylamin wird erst langsam ab $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ deprotoniert und weist eine höhere Aktivierungsenergie auf als zuvor erwartet wurde.
 - Die Deprotonierung von Silan **80** erfolgt ab $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und zeigt eine unerwartete CH-Deprotonierung an der Methylgruppe.
- **Studien zur konkurrierenden CH- und NH-Deprotonierung**
 - In nicht donierenden Lösungsmitteln kann eine CH-Deprotonierung und in donierenden Lösungsmitteln eine NH-Deprotonierung beobachtet werden.

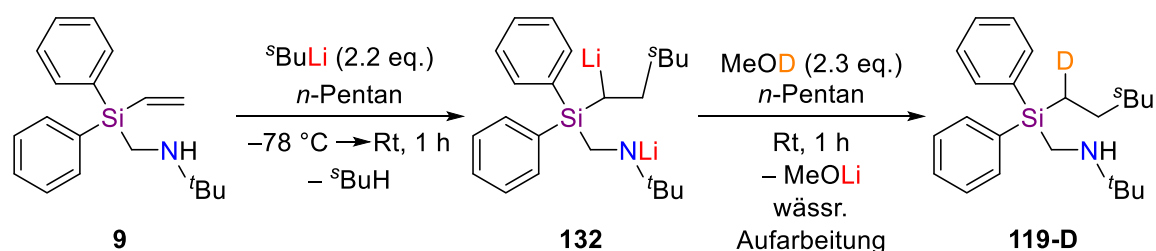
Zusammenfassend konnten die experimentellen Studien zur Carbolithiierung des Vinylsilans **9** sowie zur Deprotonierung des Methylsilans **80** eine interessante Lösungsmittelabhängigkeit aufzeigen. Für die Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms ist das koordinierende Lösungsmittel THF zwingend notwendig. Bei der Carbolithiierung hingegen konnte unter Zugabe von Tetrahydrofuran eine Deprotonierung am Phenylring des Silans **9** beobachtet werden. Bei dieser Nebenreaktion wird ein Proton freigesetzt, welches offensichtlich die Substitutionsreaktion mit einem Elektrophil im Anschluss der Carbolithiierung stört (s. Schema 4.51).



Schema 4.51: Die Carbolithierung von Vinylsilan **9** in THF führt zum mit Wasserstoff umgesetzten Carbolithierungsprodukt **18-H**.

Weiterhin konnten die Ergebnisse der *in-situ*-FTIR-Untersuchungen zeigen, dass die Reaktionsbarriere der Deprotonierung eines sekundären Amins mit einer Aktivierungsenergie von 72-80 kJ·mol⁻¹ deutlich höher ist als die Aktivierungsenergie der Carbolithierung von Vinylsilan **9**. Im Rahmen der theoretischen Studien von C. UNKELBACH aus dem eigenen Arbeitskreis sowie der eigenen Masterarbeit konnten für die Carbolithierung deutlich niedrigere Reaktionsbarrieren in Höhe von 12-26 kJ·mol⁻¹ erhalten werden.^[23,37] In Kombination mit den einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchungen konnte daher festgestellt werden, dass in *n*-Pentan offensichtlich nur eine unvollständige Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms erfolgt. Während der Substitutionsreaktion im Anschluss der Carbolithierung kann in *n*-Pentan daher ein Proton von dem Stickstoffzentrum auf das carbanionische Zentrum übertragen und ebenfalls diese Reaktion gestört werden.

Es bleibt festzuhalten, dass eine Carbolithierung mit *sec*-Butyllithium als Metallierungs- und Methanol-*d*₄ als Abfangreagenz erfolgreich über den im Bereich der Vinylsilane neuen Mechanismus durchgeführt werden konnte und ein vielversprechendes Potenzial für weitere Untersuchungen bietet. Mit diesen Studien konnten somit auch die neu entwickelten und in einer Synthesemikrowelle hergestellten Organosilane hinsichtlich ihrer Reaktivität und interessanter Anwendungen in der Organosilicium-Chemie untersucht werden.



Schema 4.52: Reaktionsschema zur Carbolithierung von Vinylsilan **9** in *n*-Pentan mit *sec*-Butyllithium als Metallierungs- und Methanol-*d*₄ als Abfangreagenz über einen für Vinylsilane neuen Mechanismus.

Im Rahmen der Analytik des über die Mikrowellensynthese dargestellten Vinylsilans **9** sowie des über die Carbolithierung erhaltenen Organosilans **117-H** konnten zudem interessante Auffälligkeiten der ¹³C-NMR-Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffzentren festgestellt werden, auf die im nächsten Kapitel eingegangen werden soll.

Tab. 4.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **127** und **128**.

Verbindung	deprotoniertes Silan·Toluol (127)	deprotoniertes Silan (128)
Summenformel	C ₄₃ H ₅₆ Li ₂ N ₂ Si ₂	C ₁₈ H ₂₄ LiNSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	670.95	289.41
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P4/n</i>
<i>a</i> [Å]	36.827(8)	18.1643(19)
<i>b</i> [Å]	10.3321(15)	18.1643(19)
<i>c</i> [Å]	25.674(3)	10.3703(15)
α [°]	90	90
β [°]	125.138(5)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	7989(2)	3421.6(9)
Z	8	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.116	1.124
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.119	0.129
<i>F</i> (000)	2896.0	1248.0
Kristallgröße [mm ³]	0.446 × 0.336 × 0.232	0.608 × 0.256 × 0.248
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	3.88 bis 53.996	3.928 bis 55.998
Indexbereich	-46 ≤ <i>h</i> ≤ 46 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	59826	104726
Unabhängige Reflexe	8706 [<i>R</i> _{int} = 0.0549, <i>R</i> _{sigma} = 0.0316]	4139 [<i>R</i> _{int} = 0.0995, <i>R</i> _{sigma} = 0.0269]
Daten / Restraints / Parameter	8706/0/489	4139/0/206
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.071	1.177
Endgültige R-Werte [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0471, <i>wR</i> ₂ = 0.1180	<i>R</i> ₁ = 0.0889, <i>wR</i> ₂ = 0.2444
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0560, <i>wR</i> ₂ = 0.1245	<i>R</i> ₁ = 0.0937, <i>wR</i> ₂ = 0.2468
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.51/-0.28	1.07/-0.49

Tab. 4.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **129** und **131**.

Verbindung	Silan·THF·Toluol (129)	Lithiosilylamid·THF (131)
Summenformel	C ₅₁ H ₆₉ Li ₄ N ₂ O ₂ Si ₂	C ₂₂ H ₃₂ LiNOSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	826.02	361.51
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.3088(19)	24.09(4)
<i>b</i> [Å]	10.393(3)	10.452(9)
<i>c</i> [Å]	13.038(4)	17.400(18)
α [°]	98.997(10)	90
β [°]	109.065(11)	92.25(5)
γ [°]	106.176(8)	90
Zellvolumen [Å ³]	1219.9(5)	4377(9)
Z	1	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.124	1.097
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.112	0.116
<i>F</i> (000)	445.0	1568.0
Kristallgröße [mm ³]	0.507 × 0.377 × 0.212	0.246 × 0.237 × 0.078
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.958 bis 61.076	4.248 bis 55.68
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	36106	56218
Unabhängige Reflexe	7450 [<i>R</i> _{int} = 0.0313, <i>R</i> _{sigma} = 0.0251]	5186 [<i>R</i> _{int} = 0.0514, <i>R</i> _{sigma} = 0.0247]
Daten / Restraints / Parameter	7450/0/310	5186/0/256
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.056	1.111
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0446, <i>wR</i> ₂ = 0.1082	<i>R</i> ₁ = 0.0539, <i>wR</i> ₂ = 0.1377
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0550, <i>wR</i> ₂ = 0.1151	<i>R</i> ₁ = 0.0646, <i>wR</i> ₂ = 0.1443
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.38/-0.26	0.44/-0.33

4.3.3 NMR-Studien zum carbolithiierten Silan 117-H

Im Vergleich der $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektren des Vinylsilans **9** und des Produkts der Carbolithiierung **117-H** (s. Abb. 4.60) konnte in der Reihenfolge der Kohlenstoffsignale ein Austausch der *ipso* - und *ortho*-Positionen festgestellt werden. Die aromatischen Kohlenstoff-Signale von Vinylsilan **9** lassen sich im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektrum im Bereich von 128.6 ppm bis 136.8 ppm finden (s. Abb. 4.61). Hierbei beläuft sich die Signalzuordnung vom Hoch- zum Tieffeld auf *meta*, *para*, *ipso* und *ortho*. Die quartären Kohlenstoff-Atome zeigen ein positives, die primären ein negatives Signal.

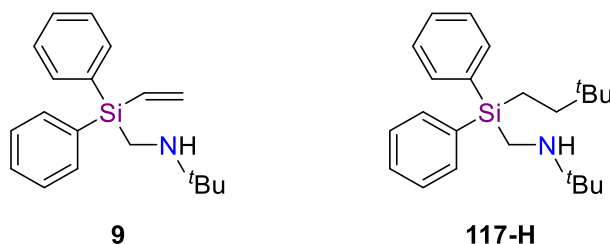


Abb. 4.60: Das Vinylsilan **9** wurde im Rahmen der Mikrowellensynthesen und das (Aminomethyl)organosilan **117-H** über eine Carbolithiierung hergestellt.

Ebenfalls liegen die Signale der C-Atome der Vinylgruppe mit einem positiven Signal des CH_2 -Kohlenstoffs sowie einem negativen Signal des CH -Kohlenstoffs in diesem Verschiebungsbereich. Zur eindeutigen Zuordnung wurde ein 2D-HSQC-NMR Spektrum der Verbindung hinzugezogen.

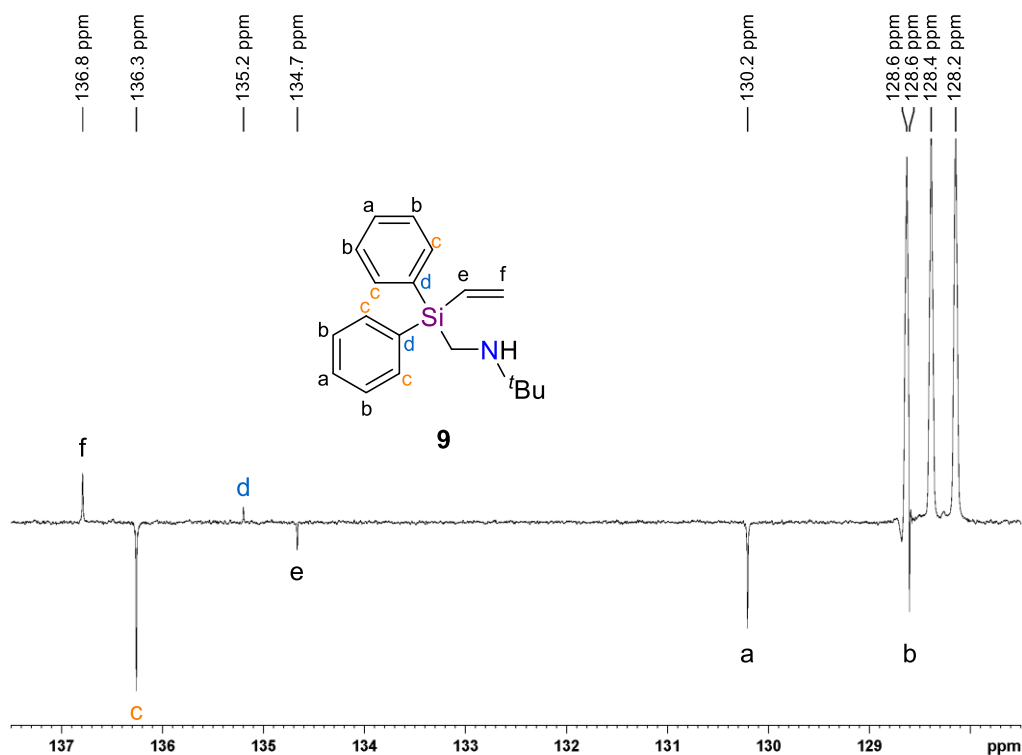


Abb. 4.61: Ausschnitt aus dem $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektrum von Silan **9**.

Im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektrum des Silans **117-H** sind die aromatischen Kohlenstoff-Signale im Bereich von 128.6 ppm bis 136.4 ppm in der Reihenfolge *meta*, *para*, *ortho* und *ipso* (Hoch- zu Tieffeld) zu finden (s. Abb. 4.62). Demnach sind die *ipso*- und *ortho*-Signale im Vergleich zum Silan **9** vertauscht. Die eindeutige Zuordnung wurde ebenfalls anhand eines 2D-HSQC-NMR Spektrums vorgenommen.

Im Vergleich vom Edukt **9** zum Produkt **117-H** lässt sich für das *ipso*-Signal (**c**) eine Tieffeldverschiebung von 135.2 ppm zu 136.4 ppm und für das *ortho*-Signal (**d**) eine Hochfeldverschiebung von 136.3 ppm zu 135.8 ppm feststellen. Die deutliche Veränderung der aromatischen Signal-Reihenfolge bzw. die Vertauschung der *ipso*- und der *ortho*-Kohlenstoffsignale sind relativ ungewöhnlich. Zur Aufklärung dieser Beobachtung wurden theoretische Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen vorgenommen werden.

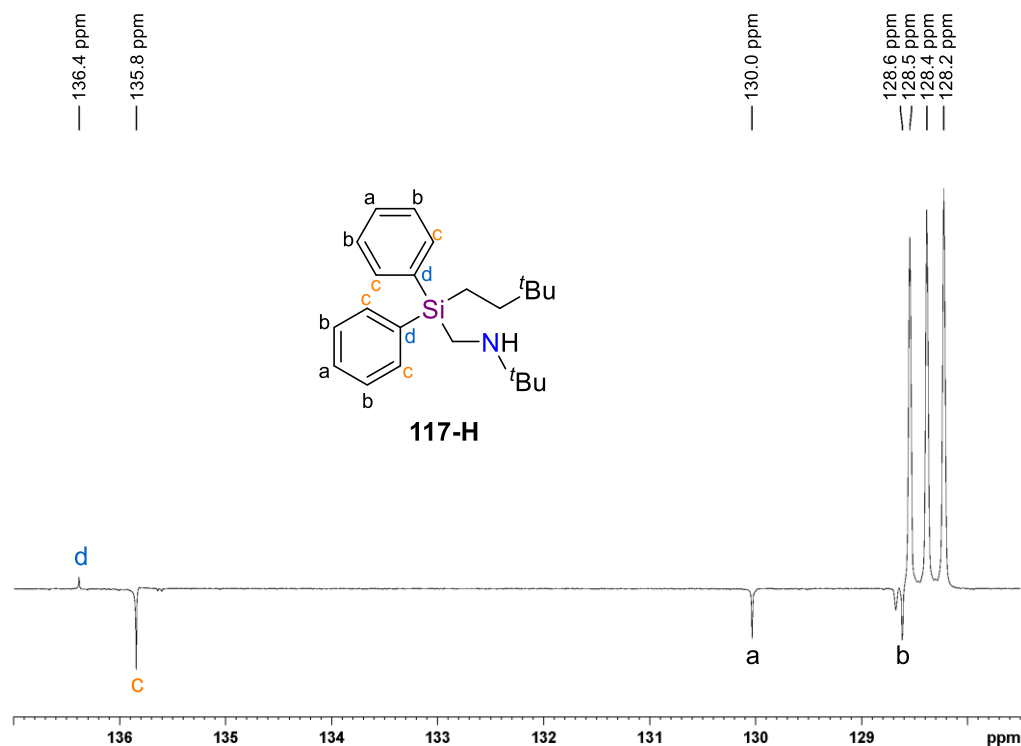


Abb. 4.62: Ausschnitt aus dem $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektrum von Silan **117-H**.

Zunächst wurden die ^{13}C -NMR-Spektren des Eduktes **9** sowie des Produktes **117-H** mit Hilfe des Programms CHEMDRAW PROFESSIONAL 20.1^[102] ermittelt. Die Software berechnet die Verschiebungen anhand von Substituenten-abhängigen Faktoren und bildet das komplette Spektrum der Verbindung ab (s. Abb. 4.63). Für die aromatischen Signale des Vinylsilans **9** lässt sich eine Reihenfolge von *para*, *meta*, *ortho* und *ipso* (Hoch- zu Tieffeld) im Bereich von 124.9 ppm bis 138.0 ppm feststellen.

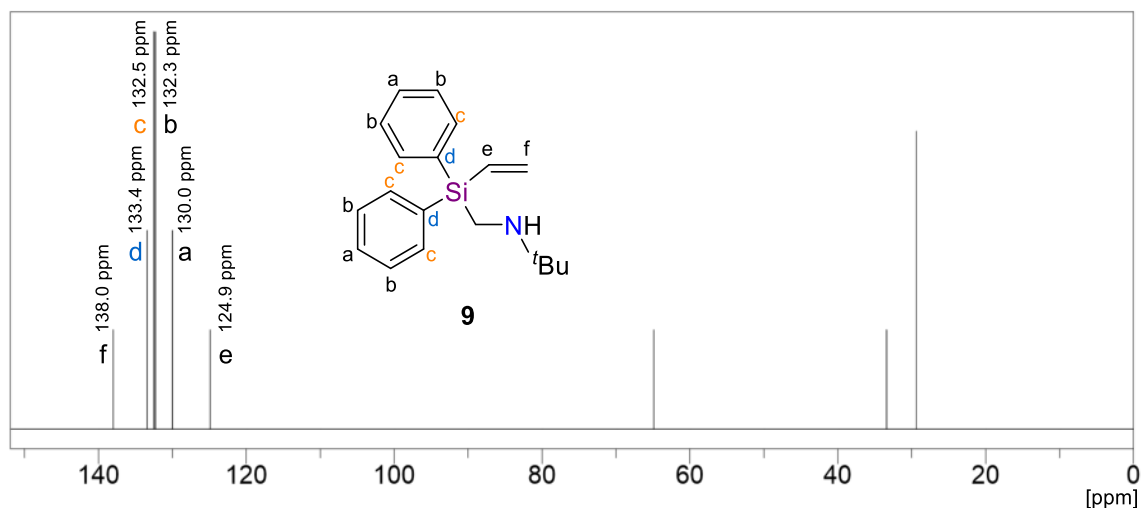


Abb. 4.63: ^{13}C -NMR Spektrum des Vinylsilans **9** ermittelt mit dem Programm CHEMDRAW PROFESSIONAL 20.1.^[102]

Das mit CHEMDRAW ermittelte ^{13}C -NMR Spektrum des Produktes **117-H** zeigt eine Reihenfolge der aromatischen Signale von *ortho*, *meta*, *para* und *ipso* (Hoch- zu Tieffeld) im Bereich von 127.9 ppm bis 135.9 ppm (s. Abb. 4.64).

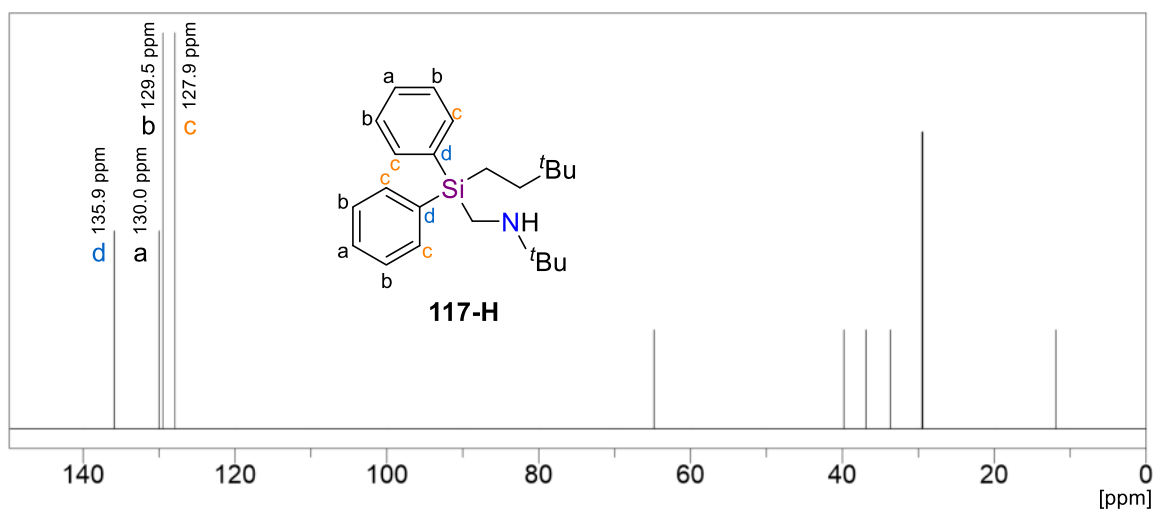


Abb. 4.64: ^{13}C -NMR Spektrum des Produktes **117-H** ermittelt mit dem Programm CHEMDRAW PROFESSIONAL 20.1.^[102]

Ein Tausch der Signal-Reihenfolge vom Edukt- zum Produkt-Spektrum zeigt sich bei allen vier aromatischen Kohlenstoffen und nicht nur bei den *ortho* und *ipso* Signalen. Zudem weisen die chemischen Verschiebungen deutliche Unterschiede auf. Daher bilden diese theoretisch ermittelten Spektren die tatsächliche Verschiebung nur ungenau ab und eignen sich nicht zum Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen.

Im nächsten Schritt wurden daher theoretische Studien mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen durchgeführt. Hierfür wurden die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome unter Verwendung der B3LYP Methode mit dem 6-31+g(d) Basissatz berechnet. Die Ergebnisse mit der B3LYP Methode stimmen gut mit den experimentellen

Untersuchungen überein und sollen im Folgenden vorgestellt werden. In quantenchemisch berechneten Spektren lässt sich jedoch für jedes Atom ein eigenes Signal finden, sodass eine Zuordnung für jeden einzelnen Kohlenstoff erfolgen musste. Um die verschiedenen Konformere der Kohlenstoffkette am Silicium vernachlässigen und die Untersuchungen vereinfachen zu können, wurde diese Gruppe durch einen Ethyl-Rest ersetzt.

Die Berechnungen des Vinylsilans **9** zeigen eine Signal-Reihenfolge von *meta*, *para*, *ipso*₂, *ortho* und *ipso*₁ (Hoch- zu Tieffeld) und bestätigen somit näherungsweise das experimentell gemessene ¹³C-APT-NMR Spektrum (s. Abb. 4.65). Lediglich das *ipso*₁-Kohlenstoffatom zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung. Die Verschiebungen der Vinylgruppe sowie die Hochfeldverschiebung der *meta*- und *para*- Kohlenstoffe passen relativ gut zu den experimentellen Beobachtungen.

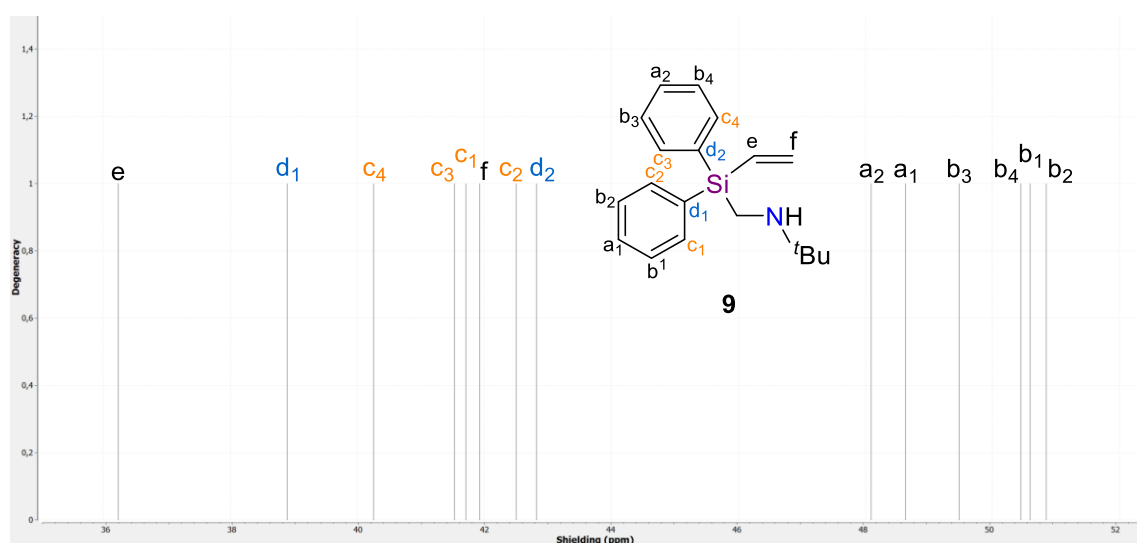


Abb. 4.65: Ausschnitt aus dem quantenchemisch berechneten ¹³C-NMR Spektrum des Vinylsilans **9** [B3LYP/6-31+g(d)].

Die berechneten chemischen Verschiebungen des Carbolithierungsproduktes **134** stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein und ergeben eine Reihenfolge von *meta*, *para*, *ortho* und *ipso* (Hoch- zu Tieffeld) (s. Abb. 4.66). Weiterhin ist auch eine Hochfeldverschiebung der *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome zu beobachten.

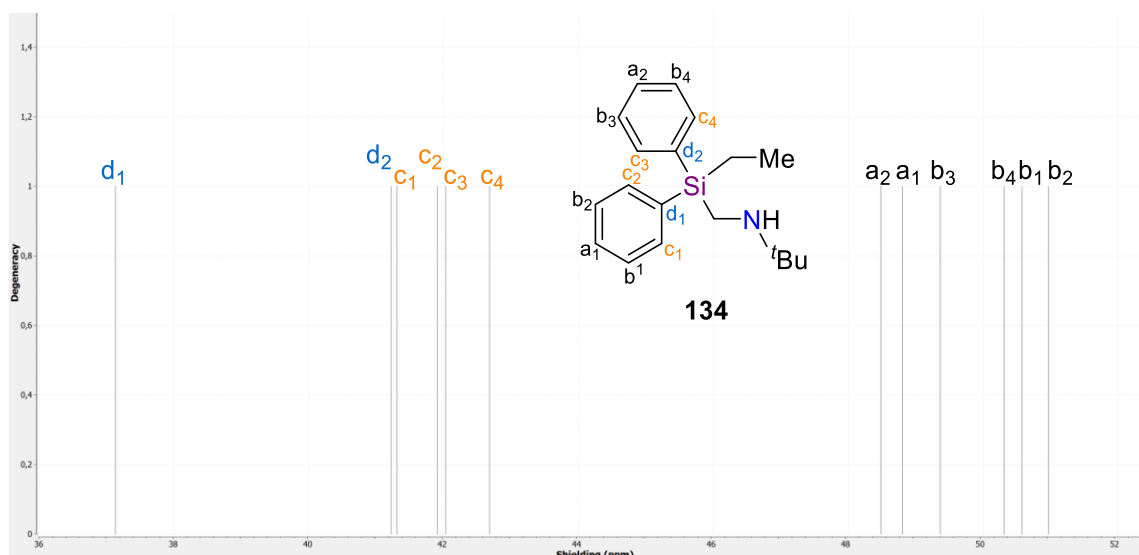


Abb. 4.66: Ausschnitt aus dem quantenchemisch berechneten ^{13}C -NMR Spektrum des Silans **134** [B3LYP/6-31+g(d)].

Da die quantenchemisch ermittelten ^{13}C -NMR Spektren mit den Trends in den experimentell erhaltenen Spektren übereinstimmen, lässt sich auch hier ein Tausch der Signal-Reihenfolge der *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatome im Vergleich des Eduktes **9** zum Produkt **134** beobachten. Eine mögliche Ursache hierfür fällt bei der genauen Betrachtung der Struktur des Vinylsilans **9** auf. Die beiden Phenylringe stehen nahezu orthogonal zueinander und können somit gut miteinander wechselwirken (s. Abb. 4.67). Das Wasserstoffatom des *ortho*₃-Kohlenstoffs ist in räumlicher Nähe des *ipso*₁-C-Atoms und kann so möglicherweise einen Einfluss auf dessen Verschiebung im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR Spektrum nehmen.

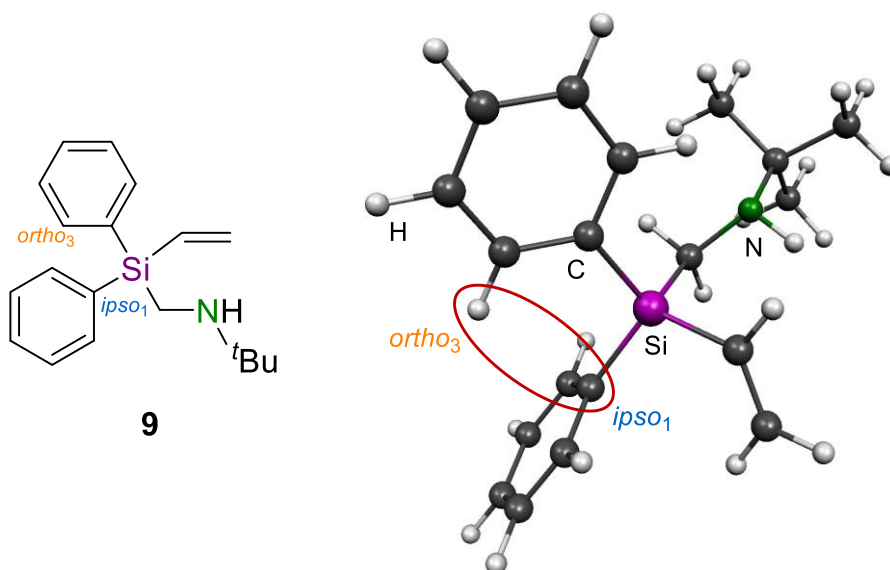


Abb. 4.67: Quantenchemisch berechnete Molekülstruktur von Vinylsilan **9** [B3LYP/6-31+g(d)].

Diese geometrische Anordnung lässt sich ebenfalls im einkristallröntgenstrukturanalytisch untersuchten Hydrochlorid des Vinylsilans **9** wiederfinden, welches im Rahmen der eigenen Masterarbeit isoliert werden konnte (s. Abb. 4.68).^[37]

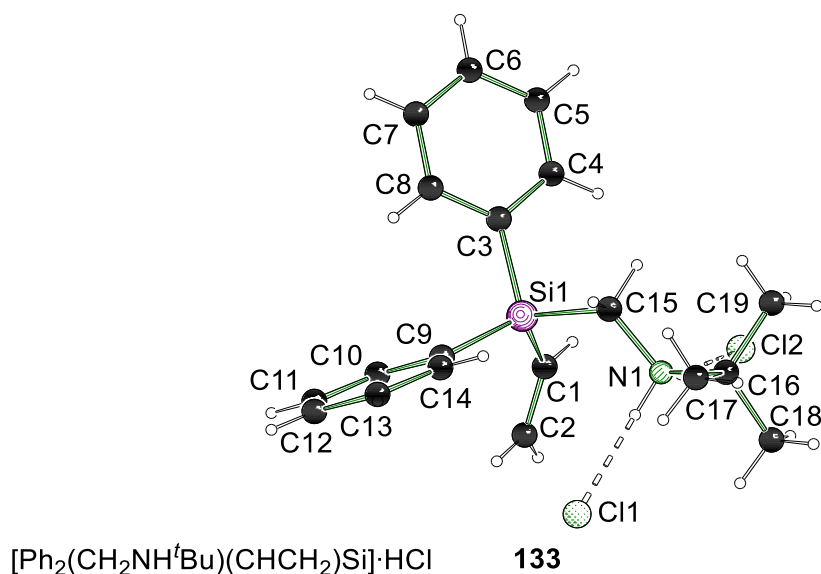


Abb. 4.68: Molekülstruktur von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan·HCl (**133**) im Kristall.^[37]

Die Torsionswinkel zwischen den Phenylringen belaufen sich auf -0.4° [C(9)–Si(1)–C(3)–C(8)] sowie 73.4° [C(10)–C(9)–Si(1)–C(3)]^[37] und zeigen somit, dass die Aromaten annähernd orthogonal zueinanderstehen. Ebenfalls lässt sich erkennen, dass das Wasserstoffatom am C8-Kohlenstoff in Richtung des C9-*ipso*-Kohlenstoffatoms zeigt und somit eine Wechselwirkung ermöglicht. Ein eindeutiger Nachweis für die Ursache der Auffälligkeiten im ¹³C-APT-NMR-Spektrum ist dies nicht. Jedoch kann aufgrund der Übereinstimmung der theoretischen sowie der experimentellen Studien ein Einfluss der räumlichen Nähe zwischen dem Wasserstoffatom des *ortho*-Kohlenstoffatoms mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom des benachbarten Phenylrings angenommen werden.

Nachdem in den letzten Abschnitten vor allem die Synthese sowie Reaktivitäten von Organosilanen vorgestellt wurden, soll im nächsten Kapitel ein Fokus auf die Synthese von hypervalenten Silicaten gelegt werden.

4.4 Hypervalente Silicate

Im Rahmen der Suche nach einem direkten Zugang zu Tetraalkoxysilanen ausgehend von Siliciumdioxid spielten bereits seit den 1930er Jahren hypervalente Silicate eine zentrale Rolle. Über die Synthese von hexavalenten Silicaten konnten bereits wichtige Erkenntnisse zur Aktivierung des SiO_2 gezogen werden. Weiterhin bieten sowohl fünffach- als auch sechsfach-gebundene Silicate vielfältige Reaktivitäten und stellen somit eine besonders interessante Stoffklasse für den Aufbau organischer oder Silicium-organischer Verbindungen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem neue pentavalente, zwitterionische Silicate aufgebaut, die einen sekundären Aminomethyl-Seitenarm aufweisen (s. Abb. 4.69 – links). Ebenfalls wurden hexavalente Silicate ausgehend von Siliciumdioxid in einer Synthesemikrowelle hergestellt und somit eine sehr schnelle Methode zur Depolymerisation von SiO_2 entwickelt (s. Abb. 4.69 – rechts).^[1,2,78,80,88]

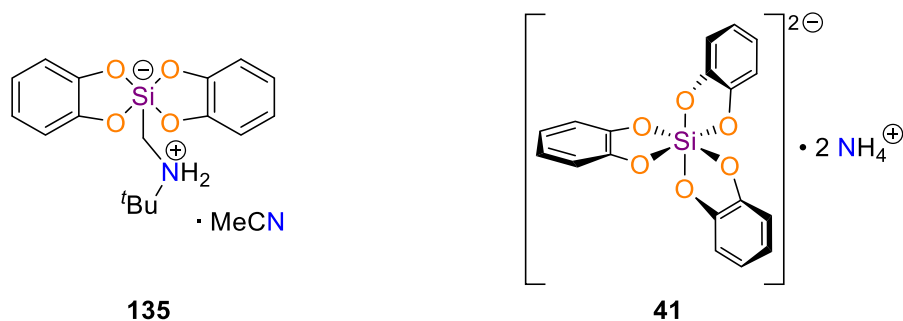


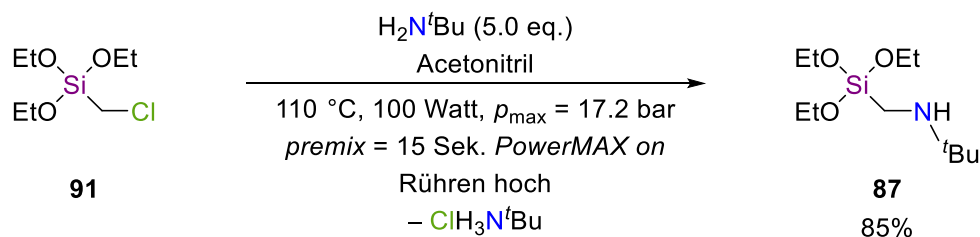
Abb. 4.69: Neu isoliertes pentavalentes, zwitterionisches (links) sowie hexavalentes Silicat (rechts).

Während die Synthese hexavalenter Silicate ausgehend von Siliciumdioxid erfolgte, wurden die pentavalenten Verbindungen über eine Reaktion von Katecholen mit dem im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) hergestellt. Im Gegensatz zu Siliciumdioxid handelt es sich diesem Edukt um eine molekulare und somit deutlich reaktivere Verbindung. Im Vergleich zu den hexavalenten Silicaten muss bei der Synthese der pentavalenten Silicate daher keine Depolymerisation des Siliciumdioxids erfolgen.

Im nächsten Abschnitt sollen zunächst die pentavalenten sowie die hexavalenten Silicate und anschließend die Depolymerisationen von Siliciumdioxid vorgestellt werden.

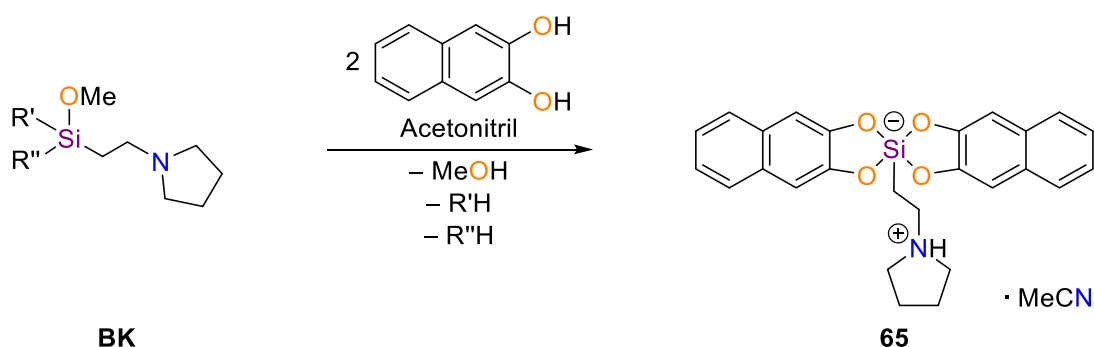
4.4.1 Pentavalente, zwitterionische Silicate

Die neu entwickelte, Mikrowellen-gestützte Synthese (s. Abschnitt 4.1) bietet einen schnellen Zugang zu (Aminomethyl)triethoxysilanen, die einen sekundären Aminomethyl-Henkel tragen und daher in der Literatur unserer Kenntnis nach selten vorzufinden sind (s. Schema 4.53). Anwendung finden diese Silane vor allem in der Polymerchemie zur Darstellung von Farben, Lacken oder Siliconen.^[25,26]



Schema 4.53: Mikrowellen-gestützte Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**).

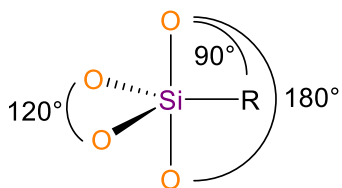
Ebenfalls können (Aminomethyl)alkoxysilane zum Aufbau von pentavalenten, zwitterionischen Silicaten eingesetzt werden. Insbesondere die Arbeitsgruppe um R. TACKE publizierte bereits Anfang der 1990er Jahre diverse Festkörperstrukturen dieser Verbindungsklasse (s. Schema 4.54).^[31,78,80]



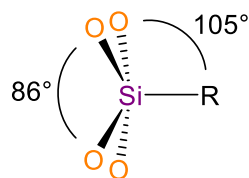
R', R'' = OMe, Cyclohexyl, Phenyl

Schema 4.54: Beispiel der Synthese eines literaturbekannten, pentavalenten Silicats.^[80]

Die Synthese erfolgt ausgehend von Alkoxysilanen unter Abspaltung von Alkoholen bzw. organischen Resten und führt zum Aufbau trigonaler, bipyramidaler (TBP) oder quadratisch planarer (QP) Strukturen. Die jeweilige Geometrie ist hierbei maßgeblich von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen abhängig und weicht in der Regel von den idealen Strukturen ab. Diese Verzerrung von der TBP zur QP kann über die Dieder-Winkel Methode bestimmt werden. Hierbei werden die Abweichungen der Winkel innerhalb des Silicats mit den idealen Winkeln der TBP sowie der QP verglichen (s. Abb. 4.70). Als weiteres Maß dient der Winkel zwischen den axialen Sauerstoffen, welcher im Idealfall einer TBP 180° beträgt.^[103,104]



BL
trigonale, bipyramidale
Geometrie (TBP)

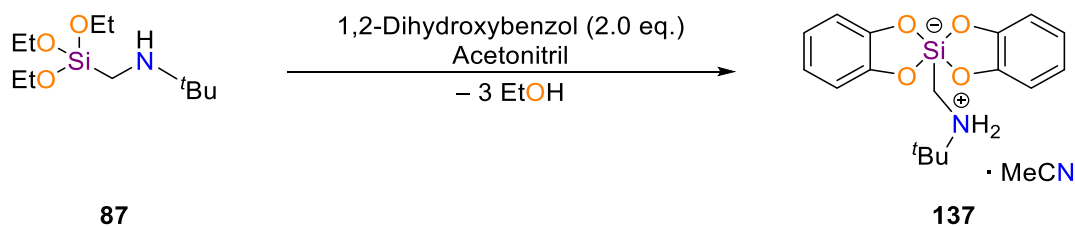


BM
quadratisch, pyramidale
Geometrie (QP)

R = organischer Rest

Abb. 4.70: Darstellung der Winkel in einer optimalen trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide.^[103]

Im Rahmen dieser Arbeit konnten ausgehend vom (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) drei pentavalente, zwitterionische Silicate dargestellt und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Hierbei wurde ein aromatisches Diol im entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt, anschließend das Triethoxysilan bei Raumtemperatur zugegeben und eine je nach Katecholverbindung unterschiedlich schnelle Kristallisation beobachtet. Verbindung **137** wurde zum Umkristallisieren für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt und kristallisierte beim Abkühlen in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (s. Schema 4.55 und Abb. 4.71).



Schema 4.55: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **137**.

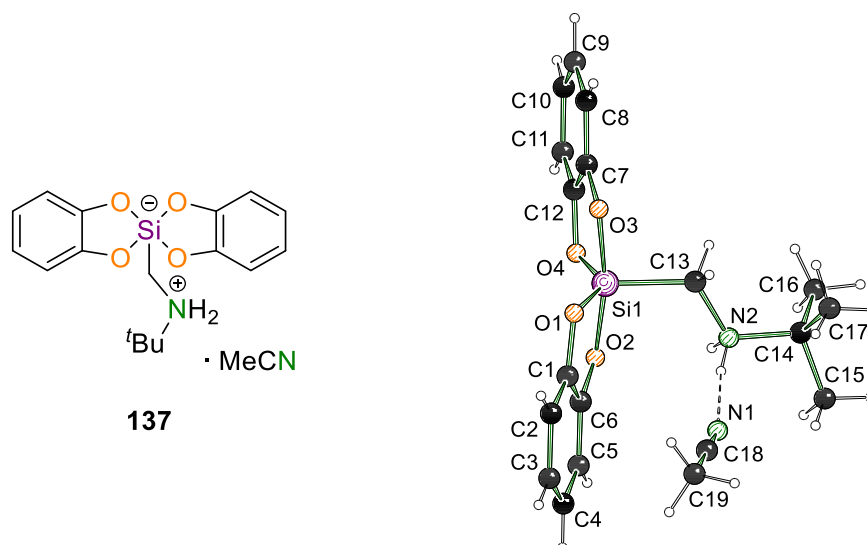
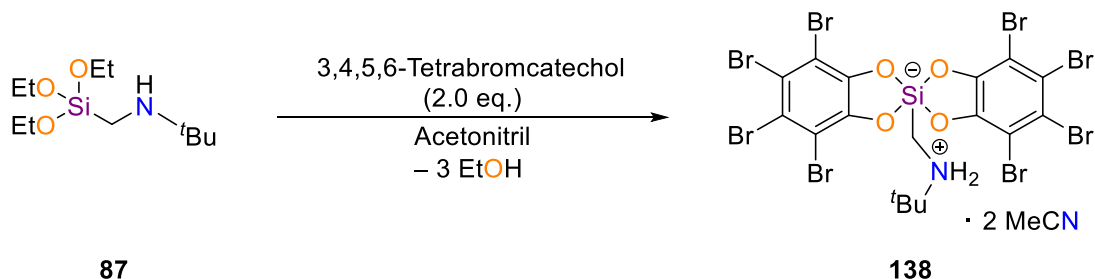


Abb. 4.71: Molekülstruktur von Verbindung **137** im Festkörper. Symmetrieelemente: $(0.5-x, 0.5+y, 0.5-z)$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.70680(15), Si(1)–O(2) 1.77759(13), Si(1)–O(3) 1.76568(15), Si(1)–O(4) 1.71338(15), O(3)–C(7) 1.3480(2), O(1)–C(1) 1.3607(2), Si(1)–C(13) 1.90496(17), C(13)–N(2) 1.4975(2), N(2)–C(14) 1.5316(2), H(2A)–N(1) 2.065(6), H(2B)–O(2') 2.066(6), O(1)–Si(1)–O(2) 88.914(7), O(1)–Si(1)–O(3) 87.372(8), O(1)–Si(1)–O(4) 136.221(7), O(1)–Si(1)–C(13) 112.858(8), O(4)–Si(1)–C(13) 110.912(8), O(3)–Si(1)–O(2) 168.752(8), C(13)–N(2)–C(14) 117.130(13), N(2)–H(2A)–N(1) 164.8(6), N(2)–H(2B)–O(2') 158.5(6).

Das zwitterionische Silicat **137** weist eine deutlich verzerrte, trigonal bipyramidale Anordnung der Substituenten um das Siliciumzentrum auf. Hierbei überbrücken die Aromaten jeweils eine äquatoriale sowie eine axiale Position. Die Verzerrung wurde über die Dieder-Winkel-Methode bestimmt und beläuft sich auf 57%.^[103,104] Ebenfalls deutet der Winkel zwischen den axialen Sauerstoffatomen in Höhe von 168.752(8)° [O(3)–Si(1)–O(2)] eindeutig auf eine verzerrte trigonale Bipyramide hin. Die äquatorialen Sauerstoffzentren weisen mit 136.221(7)° [O(1)–Si(1)–O(4)] einen deutlich größeren Winkel als 120° zueinander auf und verursachen somit eine Stauchung der Winkel zum Aminomethyl-Henkel in Höhe von 112.858(8)° [O(1)–Si(1)–C(13)] und 110.912(8)° [O(4)–Si(1)–C(13)]. Die Bindungslängen der äquatorialen Sauerstoff-Substituenten zum Siliciumzentrum sind mit 1.70680(15) Å [Si(1)–O(1)] und 1.71338(15) Å [Si(1)–O(4)] erwartungsgemäß für eine trigonale Bipyramide größer als die axialen Abstände in Höhe von 1.77759(13) Å [Si(1)–O(2)] und 1.76568(15) Å [Si(1)–O(3)].

Der Aminomethylrest befindet sich in äquatorialer Position und trägt am Stickstoffzentrum eine positive Ladung. Zwischen diesem protonierten Amin und einem Acetonitril-Molekül findet sich eine mit 164.8(6)° leicht abgewinkelte Wasserstoffbrückenbindung. Das zweite Wasserstoffatom des Amins bildet ebenfalls eine mit 158.5(6)° abgewinkelte WSBB aus, jedoch zu einem der axialen Sauerstoffzentren der nächsten asymmetrischen Einheit. Diese intermolekulare Wechselwirkung könnte Ursache für die starke Verzerrung der TBP von Verbindung **137** sein.

Das zweite im Rahmen der eigenen Studien isolierte, zwitterionische Silicat konnte analog zur Verbindung **137** dargestellt werden. Silicat **138** wurde ebenfalls zum Umkristallisieren zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt und kristallisierte beim Abkühlen in Form von farblosen Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.56 und Abb. 4.72).



Schema 4.56: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **138**.

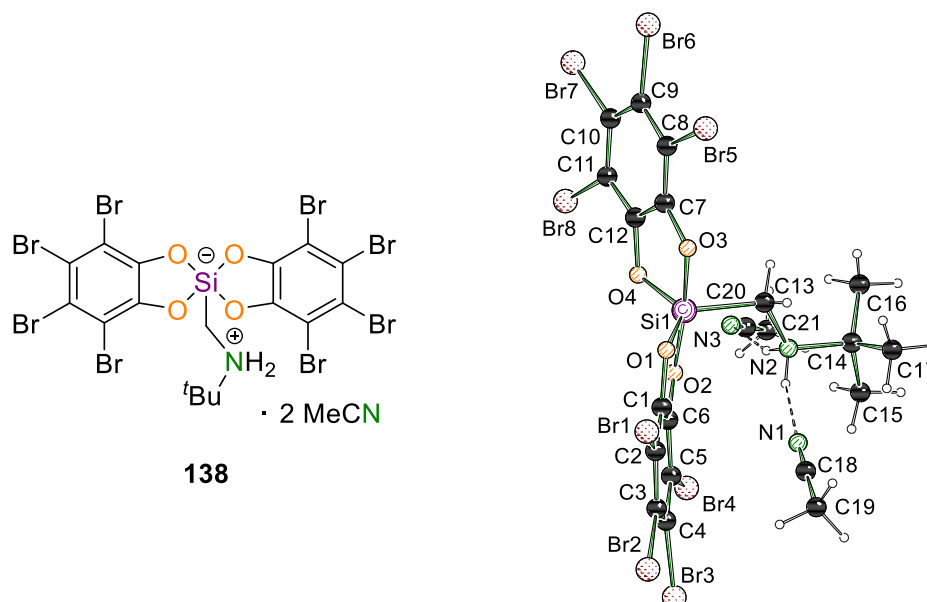


Abb. 4.72: Molekülstruktur von Verbindung **138** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.709(2), Si(1)–O(2) 1.765(2), Si(1)–O(3) 1.775(2), Si(1)–O(4) 1.7105(19), Si(1)–C(13) 1.896(3), C(13)–N(2) 1.504(3), N(2)–C(14) 1.529(3), H(2B)–N(1) 2.05(4), H(2A)–N(3) 2.27(4) O(1)–Si(1)–O(2) 89.40(9), O(1)–Si(1)–O(3) 88.66(9), O(1)–Si(1)–O(4) 127.61(10), O(1)–Si(1)–C(13) 117.86(11), O(4)–Si(1)–C(13) 114.51(11), O(2)–Si(1)–O(3) 174.98(10), C(13)–N(2)–C(14) 118.5(2), N(2)–H(2B)–N(1) 157(3), N(2)–H(2A)–N(3) 156(3).

Das pentavalente, zwitterionische Silicat **138** zeigt ebenfalls eine verzerrte, trigonal bipyramidale Geometrie. Die Sauerstoffzentren der halogenierten Brenzkatechol-Liganden überbrücken auch hier je eine axiale sowie eine äquatoriale Position. Der über die Diederwinkel-Methode ermittelte Verzerrungs-Grad beläuft sich lediglich auf 27%.^[103,104] Der Winkel zwischen den beiden axialen Sauerstoffatomen weicht mit 174.98(10)° [O(2)–Si(1)–O(3)] ebenfalls geringer von einer idealen TBP ab als in Verbindung **137**. Die äquatorialen Sauerstoffzentren weisen zueinander einen Winkel von 127.61(10)° [O(1)–Si(1)–O(4)] auf und zeigen somit auch eine geringere Abweichung vom idealen Winkel in Höhe von 120° im Vergleich zu Silicat **137** [136.221(7)°]. Daher fällt zudem die Stauchung der Winkel

zwischen den äquatorialen Sauerstoffatomen zum Aminomethyl-Seitenarm mit $117.86(11)^\circ$ [O(1)–Si(1)–C(13)] und $114.51(11)^\circ$ [O(4)–Si(1)–C(13)] geringer als in Molekülstruktur **137** mit $112.858(8)^\circ$ und $110.912(8)^\circ$.

Erwartungsgemäß zeigen die axialen Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen und dem Siliciumzentrum mit $1.765(2) \text{ \AA}$ [Si(1)–O(2)] und $1.775(2) \text{ \AA}$ [Si(1)–O(3)] einen längeren Kontakt als in der äquatorialen Ebene mit $1.709(2) \text{ \AA}$ [Si(1)–O(1)] und $1.7105(19) \text{ \AA}$ [Si(1)–O(4)]. Diese Werte weichen jedoch nur gering von den Werten der zuvor beschriebenen Struktur **137** ab.

Mit den Wasserstoffatomen des Amins werden ebenfalls zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit Längen von $2.05(4) \text{ \AA}$ [H(2B)–N(1)] und $2.27(4) \text{ \AA}$ [H(2A)–N(3)] gebildet. Es fällt jedoch auf, dass diese Interaktionen mit zwei Lösungsmittelmolekülen und nicht mit der nächsten asymmetrischen Einheit ausgebildet werden. Die könnte ein Grund für die geringere Verzerrung der TBP von Verbindung **138** im Vergleich zu Silicat **137** sein. Weiterhin weisen die Diol-Liganden in der Molekülstruktur **138** auf Grund der Brom-Substituenten einen deutlich größeren sterischen Anspruch auf als die 1,2-Dihydroxybenzole in Silan **137** und verhindern hierdurch ggf. intermolekulare Wechselwirkungen zweier asymmetrischer Einheiten.

Über eine Elementaranalyse konnte bestätigt werden, dass in der Festkörperstruktur **138** zwei Acetonitril-Moleküle eingebaut sind (s. Abb. 4.73). NMR-Studien in Lösung konnten auf Grund einer unzureichenden Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

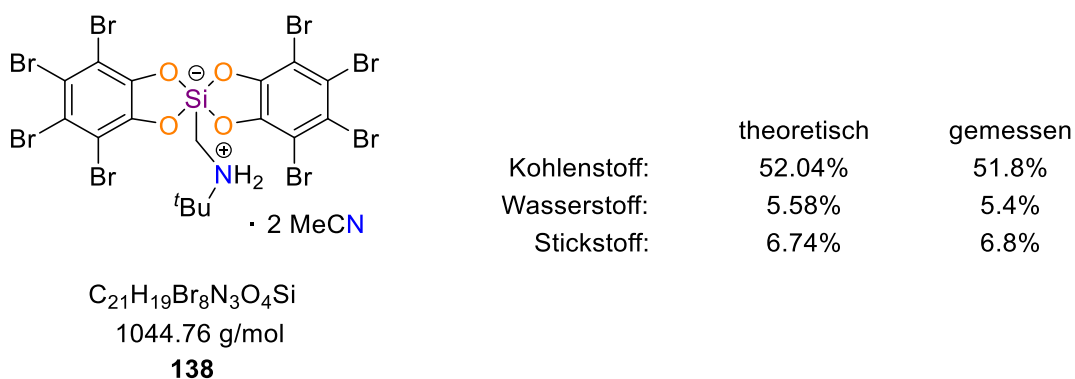
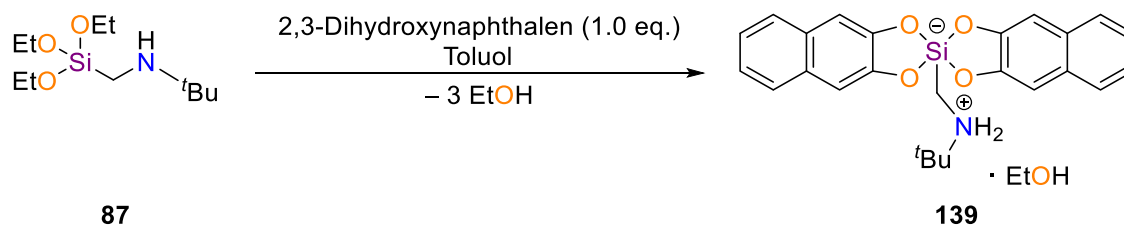


Abb. 4.73: Ergebnis der Elementaranalyse des pentavalenten Silicats **138**.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Verbindung im Festkörper isoliert werden, die jedoch eher eine quadratisch pyramidale Geometrie zeigt. Die Synthese erfolgte analog zu den Silicaten **137** und **138**. Ein Umkristallisieren unter Erhitzen zum Rückfluss musste jedoch nicht erfolgen. Zudem wurde als Lösungsmittel Toluol anstatt Acetonitril eingesetzt. Verbindung **139** kristallisierte nach mehreren Tagen Lagerung bei Raumtemperatur in Form von farblosen Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.57 und Abb. 4.74).



Schema 4.57: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **139**.

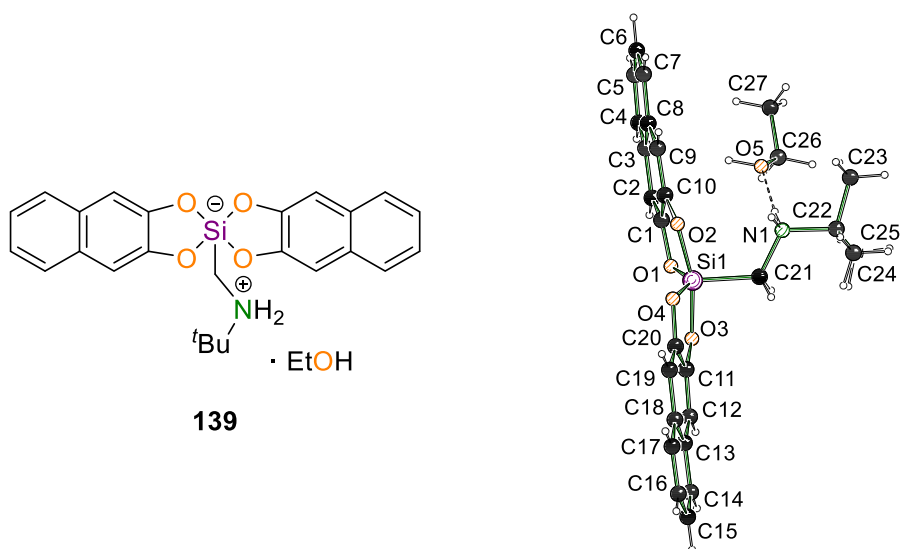


Abb. 4.74: Molekülstruktur von Verbindung **139** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.7159(15), Si(1)–O(2) 1.7659(15), Si(1)–O(3) 1.7501(15), Si(1)–O(4) 1.7188(15), Si(1)–C(21) 1.901(2), C(21)–N(1) 1.491(3), N(1)–C(22) 1.534(2), H(1B)–O(5) 1.96(3), H(1A)–O(4') 2.16(3), O(1)–Si(1)–O(2) 88.58(7), O(1)–Si(1)–O(3) 86.78(7), O(4)–Si(1)–O(2) 85.27(7), O(4)–Si(1)–O(3) 89.11, O(1)–Si(1)–C(21) 110.49(9), O(3)–Si(1)–O(2) 165.10(8), C(21)–N(1)–C(22) 117.33(16), N(1)–H(1B)–O(5) 174(3), N(1)–H(1B)–O(4') 148(2).

Das Silicat **139** zeigt als Besonderheit zu den beiden vorherigen Molekülstrukturen **137** und **138** kein in der Festkörperstruktur eingebautes Lösungsmittelmolekül, also in diesem Falle Toluol, sondern ein Ethanol-Molekül, welches bei der Substitution der Ethoxy-Gruppen durch die 1,2-Dihydroxynaphthalen Liganden freigesetzt wird. Das Siliciumzentrum des pentavalenten Silicats **139** ist von den beiden Liganden und dem Aminomethyl-Henkel eher in Form einer quadratischen Pyramide umgeben. Hierbei bilden die Sauerstoff-Liganden die Grundfläche, auf dem der Aminomethyl-Henkel senkrecht positioniert ist (s. Abb. 4.70).

Die Verzerrung von der TBP zur QP beläuft sich anhand der Dieder-Winkel-Methode auf 82%.^[103,104] Der Winkel der beiden axialen Sauerstoffatome zueinander weicht mit 165.10(8)° [O(3)–Si(1)–O(2)] noch deutlicher vom idealen Winkel einer TBP in Höhe von 180° als in den Silicaten **137** [168.752(8)°] und **138** [174.98(10)°] ab. Ein weiteres Indiz für eine eher quadratisch pyramidale Struktur liefern die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen mit 85.27(7)° [O(4)–Si(1)–O(2)] bis 89.11° [O(4)–Si(1)–O(3)]. In einer TBP würden die äquatorialen Sauerstoffzentren orthogonal zu den Sauerstoffatomen der axialen Positionen stehen. Aber insbesondere der O(4)–Si(1)–O(2)- sowie der O(1)–Si(1)–

O(3)-Winkel zeigen mit $85.27(7)^\circ$ und $86.78(7)^\circ$ Werte, die eher dem idealen O–Si–O-Winkel in einer quadratischen Pyramide in Höhe von 86° entsprechen.

Die Bindungslängen der Sauerstoffatome zu dem Siliciumzentrum in Silicat **139** zeigen hingegen kein eindeutiges Indiz für eine quadratisch pyramidale Geometrie. Die Abstände zwischen den Ecken der Grundfläche und dem Siliciumzentrum sollten in einer idealen QP identische Werte aufweisen. In Verbindung **139** belaufen sich diese jedoch auf Längen zwischen $1.7159(1) \text{ \AA}$ [Si(1)–O(1)] sowie $1.7659(15) \text{ \AA}$ [Si(1)–O(2)] und zeigen größere Abstände zu den axialen als zu den äquatorialen Substituenten. Diese unterschiedlichen Bindungslängen sind eher in einer trigonalen Bipyramide zu erwarten. Im Vergleich mit den Silicaten **137** und **138** sind die Differenzen der äquatorialen zu den axialen Bindungslängen jedoch geringer, sodass weiterhin von einer deutlich größeren Verzerrung der trigonalen Bipyramide zur quadratischen Pyramide ausgegangen werden kann.

In Silicat **139** lassen sich ebenfalls zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Protonen des positiv geladenen Stickstoffatoms im Aminomethyl-Seitenarm vorfinden. Eine nahezu lineare WSBB mit $174(3)^\circ$ [N(1)–H(1B)–O(5)] und einer Länge von $1.96(3) \text{ \AA}$ [H(1B)–O(5)] findet sich zu einem Ethanol-Molekül. Die zweite Wasserstoffbrückenbindung wird mit einem der äquatorialen Sauerstoffatome der nächsten asymmetrischen Einheit ausgebildet und zeigt auf Grund eines leicht größeren Abstandes in Höhe von $2.16(3) \text{ \AA}$ [H(1A)–O(4')] eine etwas schwächere Wechselwirkung.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen von zwei benachbarten asymmetrischen Einheiten zeigt sich im Rahmen der eigenen Untersuchungen lediglich in Silicat **137** und **138**. Diese beiden Verbindungen zeigen zudem die größte Verzerrung der trigonal bipyramidalen Struktur in Richtung einer quadratischen Pyramide, wobei Verbindung **139** eine nahezu quadratisch pyramidale Geometrie und somit eine deutlich stärkere Verzerrung aufweist. Grund hierfür könnte der regioselektive Unterschied der beiden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sein. Während in Silicat **137** eine WSBB zu einem axialen Sauerstoffatom ausgebildet wurde, findet sich in Verbindung **139** eine Wechselwirkung mit dem äquatorialen Sauerstoffzentrum. Ebenfalls ist ein Einfluss des höheren sterischen Anspruchs der Naphthyl-Liganden im Vergleich zu den 1,2-Dihydroxybenzol-Liganden denkbar.

Die hier vorgestellten pentavalenten Silicate zeigen insbesondere auf Grund ihrer Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen und benachbarten asymmetrischen Einheiten deutliche Unterschiede im Aufbau der entsprechenden Molekülgeometrie. Die Synthese der Verbindungen erfolgte ausgehend vom (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**), welches erstmals im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden konnte. Es konnten pentavalente, zwitterionische Silicate isoliert werden, die ebenfalls ein sekundäres Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Henkel aufweisen und unseres Wissens in dieser Form bisher noch nicht isoliert werden konnten. Primäre und sekundäre Aminomethyl-Seitenarme konnten bisher nur in Disilicaten eingebaut werden (s. Abb. 4.75)^[81,85]. Somit

konnte ein einfacher Zugang zu einer neuen Klasse von pentavalenten, zwitterionischen Silicaten geschaffen werden.

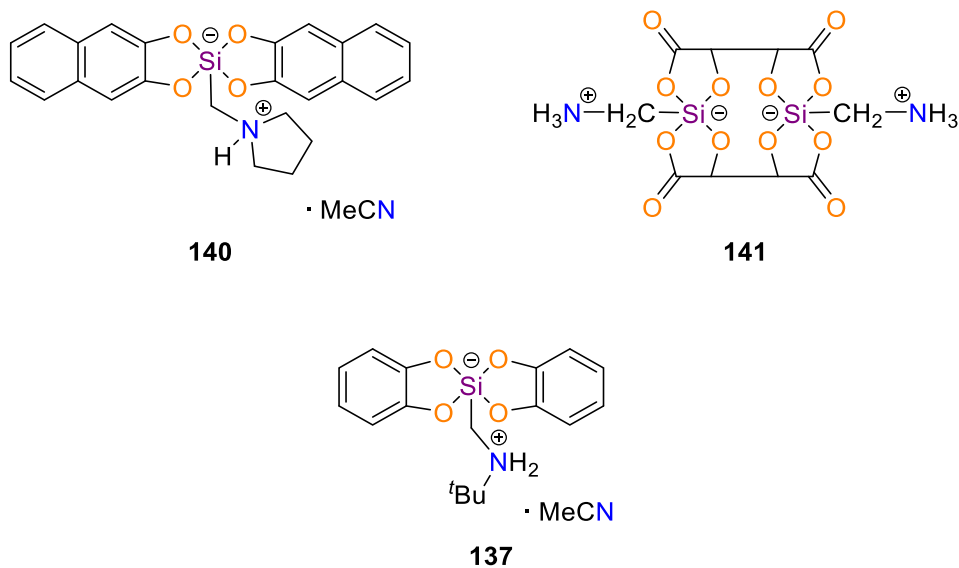


Abb. 4.75: Aufbau eines pentavalenten, zwitterionischen Silicats **140** mit tertiärem Aminomethyl-Seitenarm (links), eines Disilicats **141** mit primärem Aminohenkel (rechts) sowie eines im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Silicats **137** mit sekundärem Aminomethyl-Gruppe (unten).^[81,85]

Im nächsten Kapitel sollen nun hexavalente Verbindungen vorgestellt werden, für die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit ein schneller Zugang über Mikrowellen-basierte Synthesen entwickelt werden konnten.

Tab. 4.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **137** und **138**.

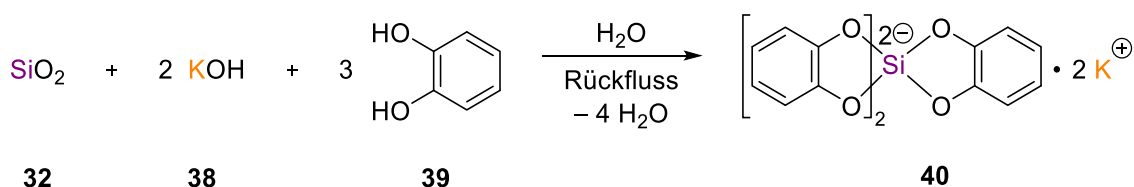
Verbindung	Silicat 137	Silicat 138
Summenformel	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄ Si	C ₂₁ H ₁₉ Br ₈ N ₃ O ₄ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	372.49	1044.76
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> [Å]	11.6230(6)	8.9835(16)
<i>b</i> [Å]	9.5508(4)	10.431(3)
<i>c</i> [Å]	17.2944(11)	17.432(5)
α [°]	90	84.918(8)
β [°]	91.306(3)	84.132(8)
γ [°]	90	67.949(8)
Zellvolumen [Å ³]	1919.33(18)	1503.9(7)
Z	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.289	2.307
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.149	10.739
<i>F</i> (000)	792.0	984.0
Kristallgröße [mm ³]	0.587 × 0.439 × 0.298	0.247 × 0.221 × 0.161
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.178 bis 139	4.22 bis 61.178
Indexbereich	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Anzahl gemessener Reflexe	1429704	58965
Unabhängige Reflexe	36716 [<i>R</i> _{int} = 0.0449, <i>R</i> _{sigma} = 0.0077]	9205 [<i>R</i> _{int} = 0.0360, <i>R</i> _{sigma} = 0.0264]
Daten / Restraints / Parameter	36716/0/247	9205/0/347
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.017	1.039
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0260, <i>wR</i> ₂ = 0.0880	<i>R</i> ₁ = 0.0275, <i>wR</i> ₂ = 0.0556
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0314, <i>wR</i> ₂ = 0.0922	<i>R</i> ₁ = 0.0395, <i>wR</i> ₂ = 0.0595
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.64/-0.37	0.69/-0.72

Tab. 4.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **139**.

Verbindung	Silicat 139
Summenformel	C ₂₇ H ₃₁ NO ₅ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	477.62
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.3505(7)
<i>b</i> [Å]	10.4570(6)
<i>c</i> [Å]	14.5542(9)
α [°]	101.522(2)
β [°]	93.964(2)
γ [°]	104.021(2)
Zellvolumen [Å ³]	1486.06(16)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.067
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.111
<i>F</i> (000)	508.0
Kristallgröße [mm ³]	0.227 × 0.213 × 0.092
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2 Θ [°]	4.12 bis 56.624
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	34624
Unabhängige Reflexe	7131 [<i>R</i> _{int} = 0.0475, <i>R</i> _{sigma} = 0.0370]
Daten / Restraints / Parameter	7131/0/323
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.043
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0576, <i>wR</i> ₂ = 0.1746
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0746, <i>wR</i> ₂ = 0.1925
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.65/-0.33

4.4.2 Hexavalente Silicate

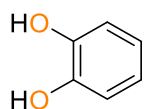
Auf der Suche nach einer Lösung für die *Grand Challenge* der Siliciumchemie, also der direkten Synthese von Tetraalkoxysilanen ausgehend von Siliciumdioxid, beginnen auch die eigenen Studien mit der Darstellung von hexavalenten Silicaten. Bereits ROSENHEIM *et al.* konnten in den 1930er Jahren die Depolymerisation von Siliciumdioxid unter Einsatz von 1,2-Hydroxybenzol im basischen Milieu beobachten (s. Schema 4.58).^[2]



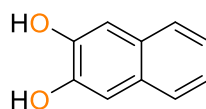
Schema 4.58: Die Depolymerisation von Siliciumdioxid mit Brenzkatechin im basischen Milieu führt zu einem hexavalenten Silicat.^[2]

Während die ersten Studien zur Depolymerisation von SiO₂ mit frisch gefällter Kieselsäure durchgeführt wurden, sind in den letzten Jahrzehnten vor allem auch alternative, jedoch unreaktivere Siliciumquellen, wie beispielsweise Silica Gel, Quarz oder die Asche von Reishüllen (*rice husk ash*, RHA) in den Fokus der Forschung gerückt. Im Rahmen unserer Studien sollten vor allem die Verwendung von Silica Gel und Sand untersucht werden. Silica Gel ist sehr feinkörnig und bietet daher eine verhältnismäßig große Oberfläche im Vergleich zu Sand. Letzterer weist zwar eine deutlich größere Körnung und damit auch eine kleinere Oberfläche auf, ist aber ein natürliches Produkt und somit günstig, leicht zugänglich und ressourcenschonend. Allerdings variieren die Körnung und die Zusammensetzung verschiedener Sand-Arten abhängig von den geographischen Gegebenheiten. Neben Siliciumdioxid sind daher auch andere Verbindungen enthalten, wie beispielsweise Boro- oder Alumosilikate. Im Rahmen dieser Arbeit konnten deshalb nicht nur hexavalente Silicate, sondern auch ein tetravalentes Borat isoliert werden.

Während literaturbekannte Studien zur Depolymerisation von SiO₂ häufig unter Erhitzen zum Rückfluss erfolgten, wurden die eigenen experimentellen Untersuchungen in einer Synthesemikrowelle sogar in wässrigem Medium durchgeführt.^[2,62,63] Dies konnte zu einer teilweise drastischen Verkürzung der Reaktionszeiten führen. Es wurden die Katechol-Verbindungen 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) sowie 1,2-Dihydroxynaphthalin (**45**) (s. Abb. 4.76) sowie als Brønsted-Basen eine wässrige Ammoniak-Lösung (25%ig), eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung (3.0 eq. NaOH) und eine wässrige Triethylamin-Lösung (4.0 mol·L⁻¹) verwendet.



39

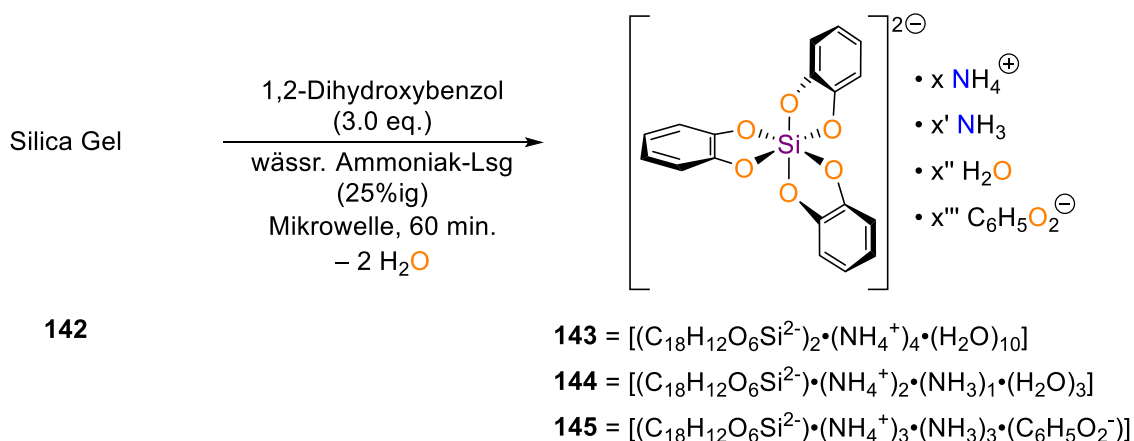


45

Abb. 4.76: Zur Depolymerisation von Siliciumdioxid wurden die Katechol-Verbindungen 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) sowie 1,2-Dihydroxynaphthalin (**45**) verwendet.

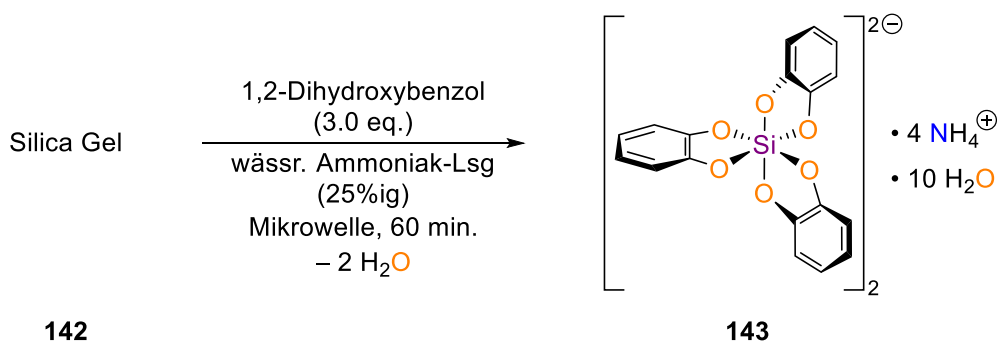
4.4.2.1 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig)

Die Reaktion von Silica Gel (**142**) mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig) wurde bei 120 °C und 200 Watt zunächst für 60 Minuten durchgeführt. Das SiO₂ konnte vollständig aufgelöst und die hexavalenten Silicate **143**, **144** und **145** isoliert werden (s. Schema 4.59). Im Folgenden sollen zunächst die Molekülstrukturen im Festkörper und anschließend die NMR-Studien in Lösung sowie die Anpassungen der Reaktionszeit in der Synthesemikrowelle vorgestellt werden.



Schema 4.59: Reaktionsgleichung zur Depolymerisation von Silica Gel (**142**) mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig).

Verbindung **143** kristallisiert in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.60 und Abb. 4.77).



Schema 4.60: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **143**.

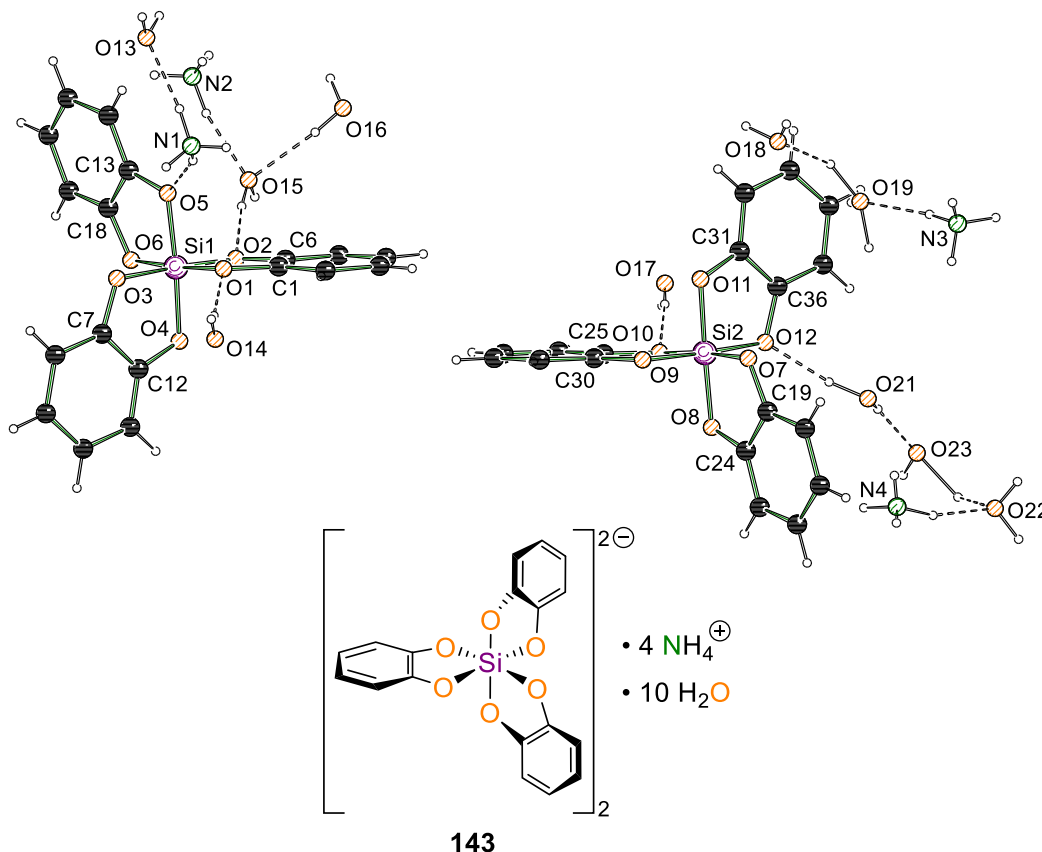


Abb. 4.77: Molekülstruktur von Verbindung **143** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Die Sauerstoffatome O(20A), O(20B) und O(21) weisen eine Fehlordnung auf, bei der jede Position etwa 1:1:1 besetzt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(2)–O(11) 1.7729(9), Si(2)–O(9) 1.8022(8), O(4)–C(12) 1.3490(14), O(12)–C(36) 1.3650(14), H(23A)–O(22) 1.53(11), H(19A)–O(18) 1.65(4), H(16A)–O(15) 1.94(2), O(1)–Si(1)–O(6) 175.18(4), O(5)–Si(1)–O(3) 88.16(4), O(4)–Si(1)–O(1) 93.56(4).

In der asymmetrischen Einheit lassen sich zwei Moleküle des hexavalenten Silicats **143** finden. Neben den vier Ammoniumionen, die als Gegenionen zu den formal zweifach negativ geladenen Siliciumzentren dienen, sind ebenfalls zehn Wasser-Moleküle enthalten.

Das Siliciumzentrum ist oktaedrisch von den Sauerstoffen der Brenzkatechin-Liganden umgeben. Hierbei weisen die Silicium-Sauerstoff Kontakte Längen von 1.7729(9) Å [Si(2)–O(11)] bis 1.8022(8) Å [Si(2)–O(9)] auf und liegen somit in der Größenordnung von literaturbekannten hexavalenten Silicaten.^[62,65] Die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen zeigen Abstände von 1.3490(14) Å [O(4)–C(12)] bis 1.3650(14) Å [O(12)–C(36)] und decken sich somit mit den Bindungslängen der pentavalenten Silicate (s. Abschnitt 4.4.1). Die Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffzentren indizieren eine leichte Verzerrung der oktaedrischen Anordnung. Mit 175.18(4)° zeigt der Winkel O(1)–Si(1)–O(6) die größte Abweichung vom idealen, axialen Winkel in Höhe von 180°. Die orthogonal zueinanderstehenden Sauerstoffzentren weisen Winkel im Bereich von 88.16(4)° [O(5)–Si(1)–O(3)] bis 93.56(4)° [O(4)–Si(1)–O(1)] auf und bestätigen somit ebenfalls eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur.

Die Ammonium-Ionen liegen überwiegend unabhängig vom Silicat in der Festkörperstruktur vor und bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffzentren der Wasser-Moleküle aus. Lediglich ein Ammonium-Ion zeigt eine direkte Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom eines Silicats über eine Wasserstoffbrückenbindung. Die kürzeste WSBB zeigt eine Länge von 1.53(11) Å [H(23A)–O(22)] und lässt sich zwischen zwei Wasser-Molekülen vorfinden. Wobei die zugehörige kovalente Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung hierdurch mit 1.45(11) Å [O(23)–H(23A)] verlängert vorliegt. Die restlichen Wasserstoffbrückenbindungen zeigen Längen von 1.65(4) Å [H(19A)–O(18)] bis 1.94(2) Å [H(16A)–O(15)].

Neben der Festkörperstruktur **143** mit zwei Silicaten in einer asymmetrischen Einheit, konnten aus dem gleichen Mikrowellengefäß zwei weitere Verbindungen isoliert werden, die nur ein Silicat in der asymmetrischen Einheit und zudem eine unterschiedliche Zusammensetzung hinsichtlich der Ammoniak- sowie der Wasser-Moleküle aufweisen. Verbindung **144** kristallisiert ebenfalls in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.61 und Abb. 4.78).

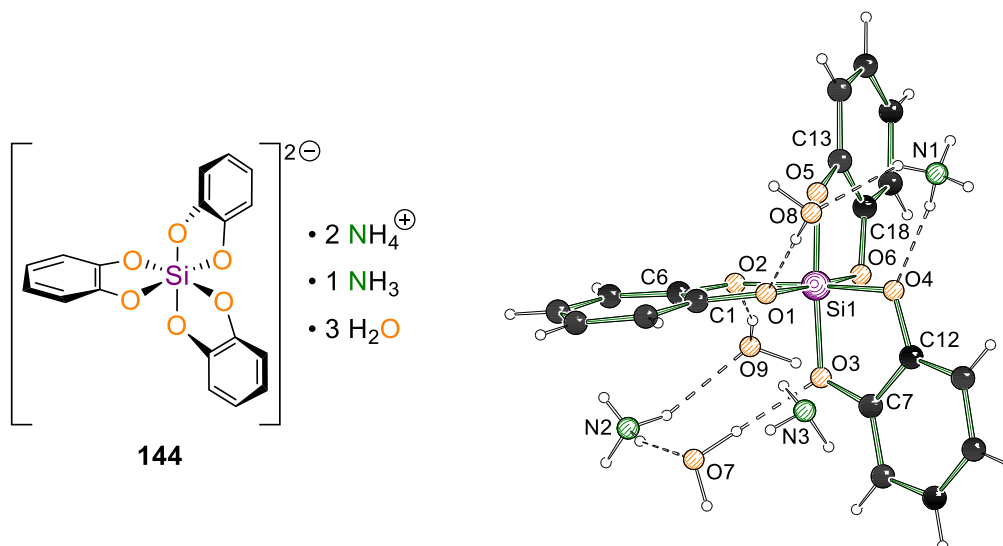
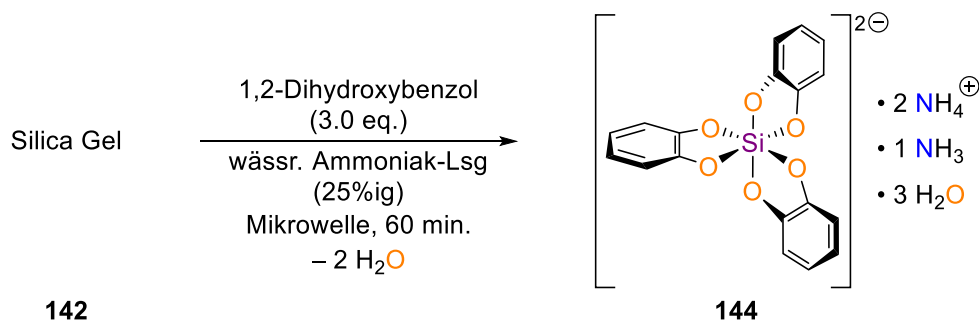


Abb. 4.78: Molekülstruktur von Verbindung **144** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(6) 1.7768(10), Si(1)–O(1) 1.7987(10), O(3)–C(7) 1.3515(16), O(5)–C(13) 1.3586(16), H(9B)–O(6') 1.82(2), H(1D)–O(9') 1.85(3), H(8B)–O(1) 1.87(2), H(2C)–O(9) 2.10(3), O(4)–Si(1)–O(2) 175.92(5), O(4)–Si(1)–O(1) 88.06(4), O(6)–Si(1)–O(4) 95.18(5), O(1)–Si(1)–O(2) 88.13(4), O(3)–Si(1)–O(4) 88.40(5), O(5)–Si(1)–O(6) 88.44(5).

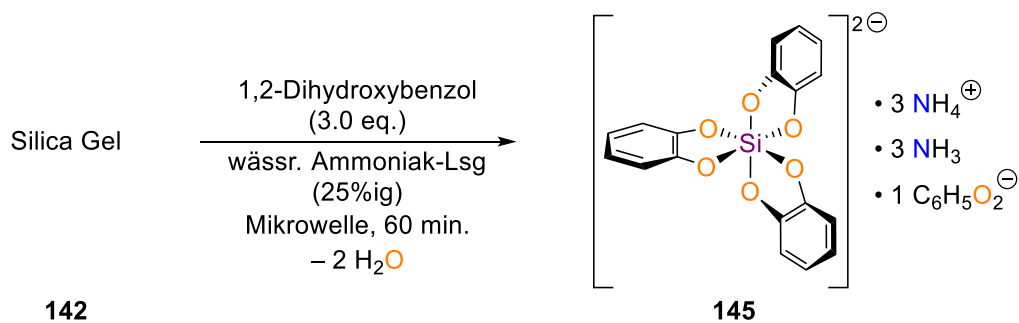


Schema 4.61: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **144**.

In Verbindung **144** liegt das Silicium ebenfalls formal zweifach negativ geladen in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung von drei Katechol-Liganden vor. Die Silicium-Sauerstoff-Abstände belaufen sich auf Werte von 1.7768(10) Å [Si(1)–O(6)] bis 1.7987(19) Å [Si(1)–O(1)] und die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen auf 1.3515(16) Å [O(3)–C(7)] bis 1.3585(16) Å [O(5)–C(13)]. Somit liegen diese erwartungsgemäß in gleicher Größenordnung mit Silicat **143**. Ebenfalls lässt sich eine Verzerrung des Oktaeders an den Bindungswinkeln erkennen. Der kleinste axiale Winkel beträgt 175.92(5)° [O(4)–Si(1)–O(2)] und die orthogonalen Sauerstoff-Winkel liegen im Bereich von 88.06(4)° [O(4)–Si(1)–O(1)] bis 95.18(5)° [O(1)–Si(1)–O(2)]. Daher weicht diese Geometrie, wie ebenfalls in Silicat **143** zu beobachten ist, von einem idealen Oktaeder ab.

Der maßgebliche Unterschied zur Struktur **143** liegt in der Ausbildung von Wechselwirkungen mit weiteren, sich in der asymmetrischen Einheit befindlichen Molekülen. Während in Verbindung **143** zwei Ammonium-Ionen und fünf Wasser-Moleküle je Silicat-Einheit vorhanden sind, lassen sich in der asymmetrischen Einheit von **144** zwei Ammonium-Ionen sowie ein Ammoniak- und drei Wasser-Moleküle vorfinden. Wobei lediglich ein Ammonium-Ion direkt mit einem Sauerstoffatom des Silicats wechselwirkt und das andere Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Wasser-Molekülen eingeht. Die kürzesten Wechselwirkungen finden sich mit 1.82(2) Å [H(9B)–O(6')] und 1.85(3) Å [H(1A)–O(9')] zu Sauerstoffzentren einer benachbarten asymmetrischen Einheit. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zeigen Längen von 1.87(2) Å [H(8B)–O(1)] bis 2.10(3) [H(2C)–O(9)] und sind damit leicht verlängert im Vergleich zu Verbindung **143**.

Die dritte Festkörperstruktur **145** beinhaltet, neben dem Silicat, drei Ammoniak-Molekülen, sowie drei Ammonium-Ionen, sogar ein deprotoniertes 1,2-Dihydroxybenzol und lässt somit Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zu. Verbindung **145** kristallisiert in Form von farblosen Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.62 und Abb. 4.79).



Schema 4.62: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **145**.

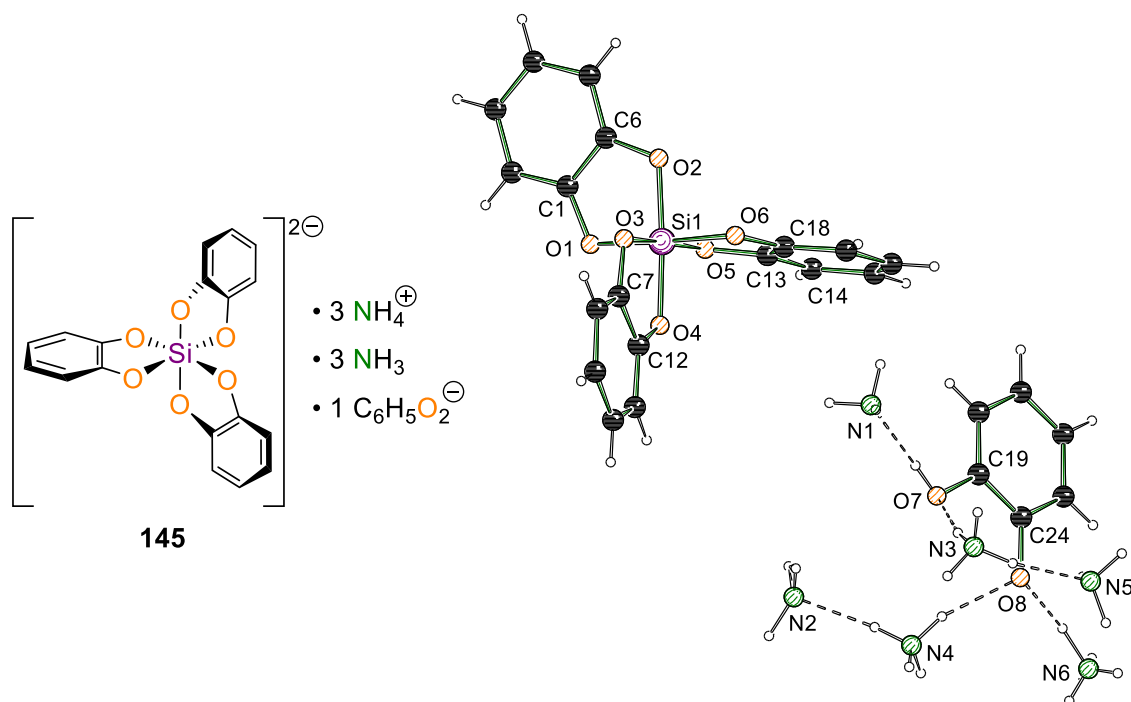


Abb. 4.79: Molekülstruktur von Verbindung **145** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(2) 1.7798(8), Si(1)–O(5) 1.7962(8), O(3)–C(7) 1.3478(14), O(5)–C(13) 1.3595(14), O(7)–C(19) 1.3750(17), O(8)–C(24) 1.3558(17), H(6D)–O(8) 1.57(3), H(4A)–O(8) 1.95(2), H(3C)–N(5) 1.90(2), O(3)–Si(1)–O(5) 175.10(4), O(6)–Si(1)–O(5) 88.17(4), O(2)–Si(1)–O(5) 94.19(4), O(4)–Si(1)–O(3) 88.65(4), O(2)–Si(1)–O(1) 88.48(4).

Das Siliciumzentrum in Verbindung **145** ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch umgeben und formal zweifach negativ geladen. Die Abstände zwischen dem Siliciumzentrum und den Sauerstoffatomen umfassen Längen von 1.7798(8) Å [Si(1)–O(2)] bis 1.7962(8) Å [Si(1)–O(5)] sowie zwischen den Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen von 1.3478(14) Å [O(3)–C(7)] bis 1.3595(14) Å [O(5)–C(13)] und stimmen daher gut mit den Verbindungen **143** und **144** überein. Ebenfalls die O–Si–O-Winkel belaufen sich mit 88.17(4)° [O(6)–Si(1)–O(5)] bis 94.19(4)° [O(2)–Si(1)–O(5)] auf Werte, die gut mit den Molekülstrukturen **143** und **144** übereinstimmen.

Es fällt jedoch auf, dass das Silicat in der asymmetrischen Einheit von **145** keinerlei Wechselwirkungen zu Lösungsmittelmolekülen oder Kationen zeigt. Weiterhin findet sich in

der Molekülstruktur ein nicht gebundenes Anion des 1,2-Dihydroxybenzols, bei dem lediglich ein Sauerstoffzentrum deprotoniert ist. Dieses deprotonierte Sauerstoffatom zeigt Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Ammonium-Ionen. Das protonierte Sauerstoffzentrum weist je eine WSBB zu einem Ammoniak-Molekül und einem Ammonium-Ion auf. Die kürzeste dieser Wechselwirkungen ist mit 1.57(3) Å [H(6D)–O(8)] auf Grund der negativen Ladung am Sauerstoff O(8) vorzufinden. Ebenfalls bilden die Ammoniak-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu je einem Ammonium-Ion aus und können so dessen positive Ladung stabilisieren.

Die Anwesenheit eines freien, deprotonierten Brenzkatechin-Moleküls ermöglicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der durchgeführten Depolymerisation von SiO₂. Bei der Reaktion muss im ersten Schritt entweder die Oberfläche des Siliciumdioxids aktiviert oder das Brenzkatechin deprotoniert werden, um einen Angriff auf die Polymeroberfläche zu ermöglichen. Das nicht gebundene, deprotonierte 1,2-Dihydroxybenzol lässt vermuten, dass zunächst das Diol deprotoniert wird und anschließend das Siliciumdioxid angreift. Hierzu wurden weitere experimentelle Studien durchgeführt, die im Verlauf dieses Kapitels ebenfalls diskutiert werden sollen.

Neben den einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchungen wurde der kristalline Feststoff, aus dem die drei zuvor beschriebenen Molekülstrukturen **143**, **144** sowie **145** stammen, gewaschen und in einem Vakuumexsikkator getrocknet, sodass die überschüssigen Liganden entfernt und weitere analytische Methoden angewendet werden konnten. Über eine Elementaranalyse konnte die folgende statistische Zusammensetzung von [(C₁₈H₁₂O₆Si²⁻)·(NH₄⁺)₂·(H₂O)^{1.5}] ermittelt werden (s. Abb. 4.80).

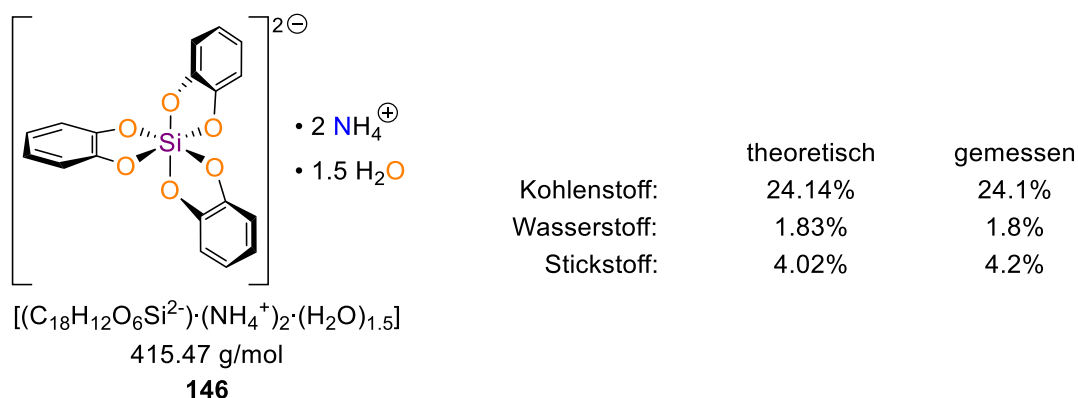


Abb. 4.80: Ergebnisse der Elementaranalyse von Silicat **146**.

Ebenfalls wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen in Wasser-*d*₂ durchgeführt und ¹H-, {¹H}-¹³C-APT sowie {¹H}-²⁹Si-NMR-Spektren ermittelt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein deutliches Signal für die Wasserstoffatome der Aromaten im Bereich von 6.50 ppm bis 6.55 ppm. Weiterhin lassen sich zwei ineinander übergehende Signale bei 4.67 ppm finden. Eines stammt vom Lösungsmittel D₂O. Das zweite könnte von den mit dem Silicat wechselwirkenden Wasser-Molekülen stammen. Im Tieffeld-verschobenen Bereich von 6.70 ppm bis 6.81 ppm ist ein weiteres Multiplett zu sehen. Dieses kann entweder auf nicht

gebundene Brenzkatechin Moleküle (**39**) oder auf ein Gleichgewicht zwischen dem hexavalenten, zweifach negativ geladenen (**146-A**) und einem pentavalenten, einfach negativ geladenen Silicat (**146-B**) hindeuten (s. Schema 4.63).

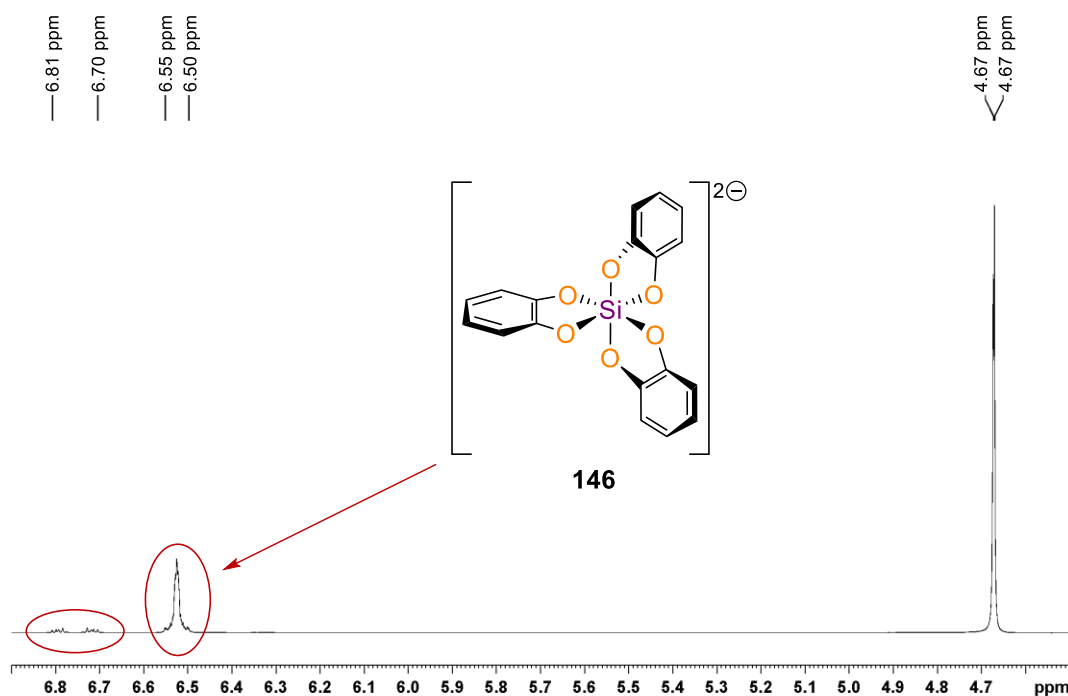
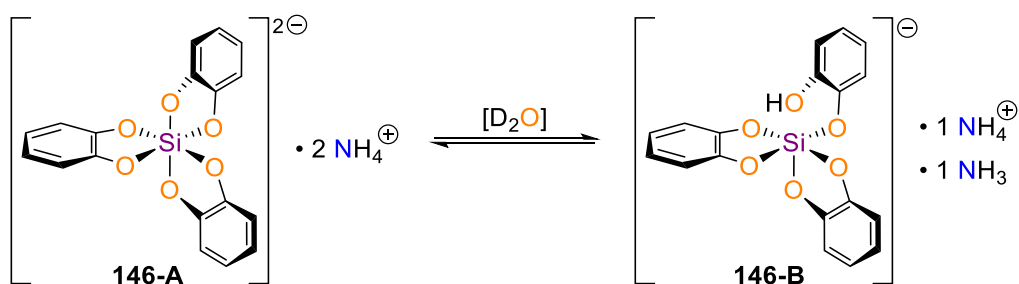


Abb. 4.81: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **146** in D_2O .

Zur Einstellung eines solchen pH-Wert-abhängigen Gleichgewichts wurden bereits Studien von D. EVANS *et al.* durchgeführt, die jedoch auch einen Einfluss auf das $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektrum beschreiben und mehrere Silicium-Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen.^[64]



Schema 4.63: Gleichgewicht der beiden Silicate **146-A** und **146-B** in Lösung.

Im Rahmen unserer Studien konnte lediglich ein ^{29}Si -Signal mit einer chemischen Verschiebung von -144.2 ppm ermittelt werden. Diese extreme Hochfeldverschiebung ist charakteristisch für hexavalente Silicate und weist somit auf die Existenz von lediglich einem sechsfach-koordinierten Siliciumzentrum hin. Ein Gleichgewicht zwischen einem hexavalenten, zweifach negativ geladenen (**146-A**) und einem pentavalenten, einfach negativ geladenen Silicat (**146-B**) kann daher nicht bestätigt werden.

Ebenfalls wurden ^1H - sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektren des Brenzkatechins (**39**) in D_2O aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein identisches Aufspaltungsmuster zum NMR-Spektrum in Abb. 4.81. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich von 6.73 ppm bis 6.83 ppm und ist somit nur minimal hochfeldverschoben. Auch die Verschiebungen im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum des Silicats **146** stimmen mit denen des Brenzkatechins (**39**) überein (s. Abb. 4.82).

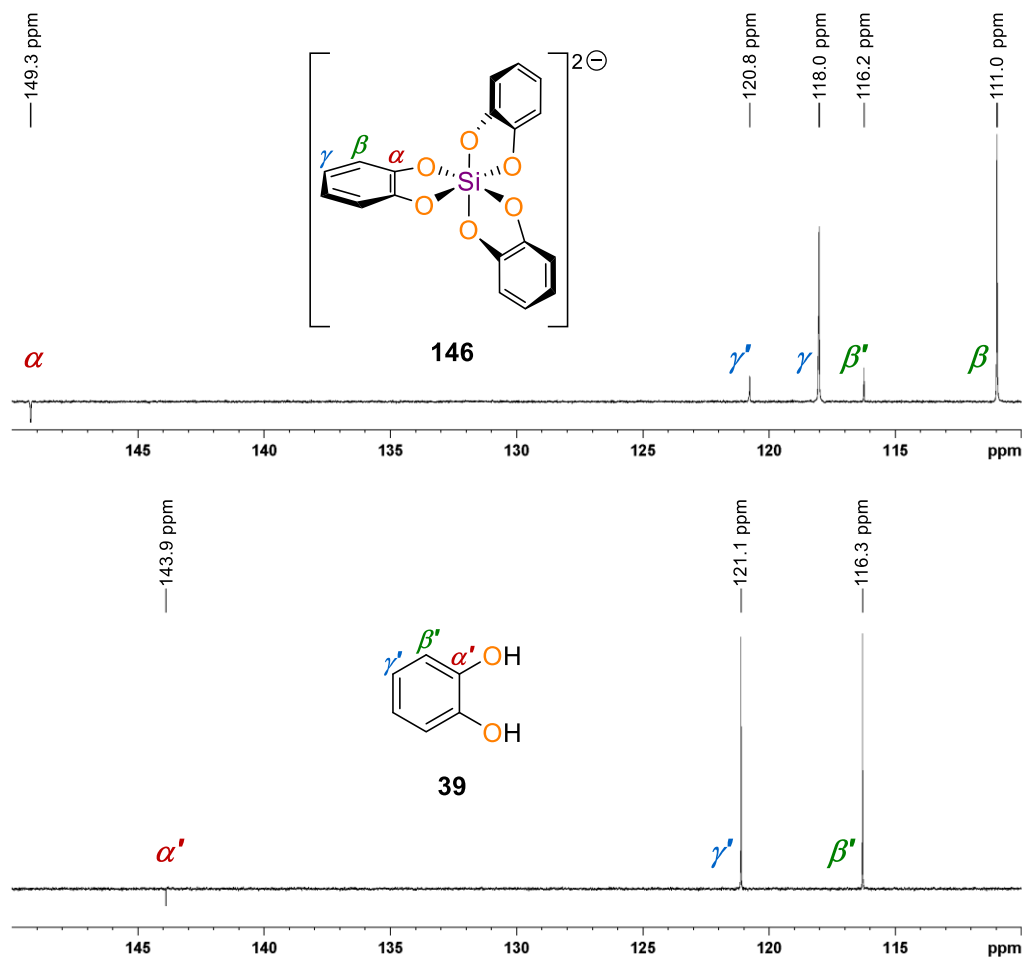


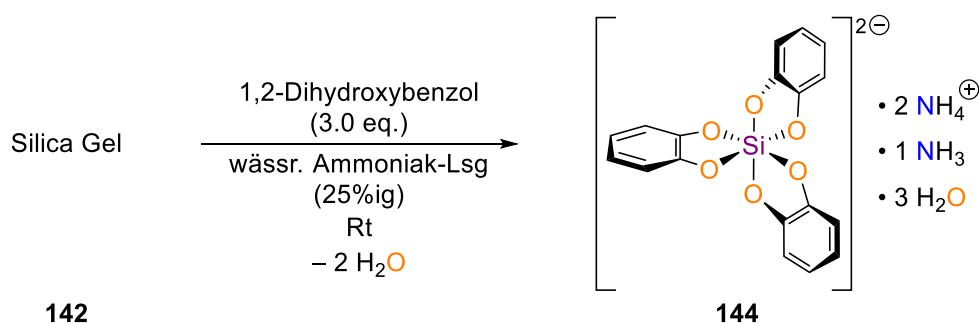
Abb. 4.82: $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum der Verbindung **146** (oben) und des Brenzkatechins (**39** - unten) in D_2O .

Somit kann ein Gleichgewicht der Silicate **146-A** und **146-B** in D_2O ausgeschlossen sowie die zusätzlichen Signale im ^1H - sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von Silicat **146** freien Brenzkatechin-Molekülen (**39**) zugeordnet werden.

Nachdem nun die Untersuchungen zur Strukturaufklärung des Silicats **146** in Lösung vorgestellt wurden, sollen weitere einkristallröntgenstrukturanalytische Studien vorgestellt werden.

Analog zu der Depolymerisation von Siliciumdioxid in einer Synthesemikrowelle unter Zugabe von 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) und einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) (s. Schema 4.59) wurden ebenfalls Studien bei Raumtemperatur durchgeführt (s. Schema 4.64). Nach etwa 30 Minuten konnte ein Einsetzen der Kristallisation beobachtet werden.

Über eine Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde festgestellt, dass es sich bei den Kristallen ebenfalls um Verbindung **144** handelt, welche bereits im Rahmen der soeben vorgestellten Mikrowellen-basierten Synthesen von hexavalenten Silicaten diskutiert wurde.



Schema 4.64: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **144**.

Der volle Umsatz des Siliciumdioxids kann nach Literaturangaben innerhalb von acht Stunden bei Raumtemperatur beobachtet werden (s. Abb. 4.83 - unten). Unter konventionellem Heizen zum Rückfluss wird lediglich eine Reaktionszeit von einer Stunde benötigt. Jedoch wurden die Studien bei Raumtemperatur und unter konventionellem Heizen mit frisch gefällter Kieselsäure, also einer deutlich reaktiveren Verbindung als Silica Gel, durchgeführt und würden mit dem Silica als Edukt sogar eine deutlich längere Reaktionszeiten beanspruchen.^[2,63]

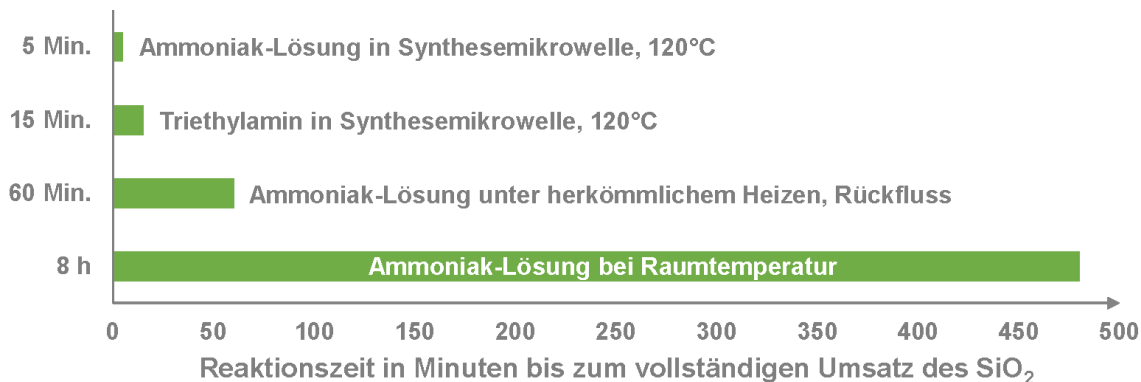
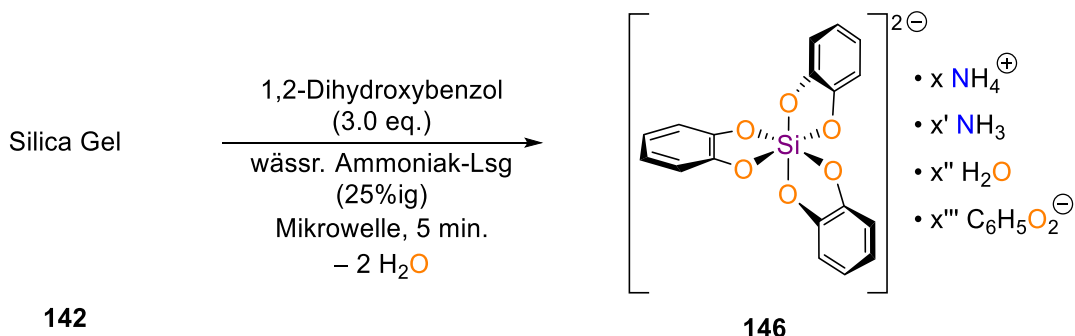


Abb. 4.83: Übersicht über die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz des Siliciumdioxids unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bzw. Heizmethoden.^[2,63]

Aufgrund der eigenen Erfahrungen im Bereich der Mikrowellensynthesen wurde vermutet, dass die Reaktionszeit unter Mikrowelleneinstrahlung deutlich kürzer ist. Hierzu wurde die Depolymerisation von Silica Gel unter Verwendung von 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in einer 25%igen Ammoniak-Lösung (s. Schema 4.65) sowie in Triethylamin durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde auf 15 Minuten, bzw. 5 Minuten verkürzt und der kristalline Feststoff filtriert. Der Filterkuchen wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das gesamte Silicat aufgelöst und das Filterpapier auf Reste des Silica Gels überprüft werden konnte. Mit Triethylamin als Brønsted-Base konnten nach fünf Minuten Reaktionszeit Überreste des Silica Gels im Filterpapier festgestellt werden. Ein vollständiger Umsatz erfolgte erst nach

15 Minuten. Unter Verwendung einer 25%igen Ammoniak-Lösung konnte das Silica Gel bereits nach fünf Minuten vollständig in Lösung gebracht werden (Abb. 4.83 – oben).

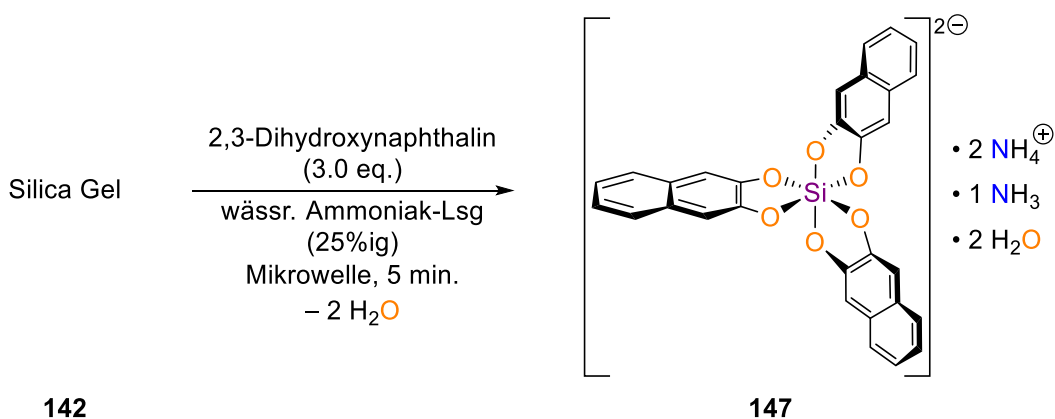


Schema 4.65: Reaktionsschema zur Depolymerisation von Siliciumdioxid (**142**) unter Zugabe von 1,2-Dihydroxybenzol in einer 25%igen Ammoniak-Lösung innerhalb von fünf Minuten.

Über die Anpassung der Reaktionsbedingungen bzw. der Reaktionszeit konnte ein Zugang zu einer Vielzahl an hexavalenten Silicaten geschaffen werden, die über eine Depolymerisation von Siliciumdioxid synthetisiert werden können. Daher sollen in den nächsten Abschnitten weitere Ergebnisse experimenteller Studien vorgestellt werden. Im Gegensatz zu dem hier eingesetzten 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) soll nun der Fokus auf der Verwendung des bicyklischen Analogons 1,2-Dihydroxynaphthalin (**45**) liegen.

4.4.2.2 1,2-Dihydroxynaphthalin in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig)

Die Depolymerisation von Siliciumdioxid mit 1,2-Dihydroxynaphthalin (**45**) erfolgte ebenfalls in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig). Die Reaktionszeit wurde auf fünf Minuten reduziert und führte zu einem vollständigen Umsatz des SiO_2 . Jedoch wurde der entstandene Feststoff zum Umkristallisieren mit weiteren 3 mL Ammoniak-Lösung (25%ig) versetzt und bei 90°C in Lösung gebracht. Verbindung **147** kristallisiert in Form von gelben Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (s. Schema 4.66 und Abb. 4.84).



Schema 4.66: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **147**.

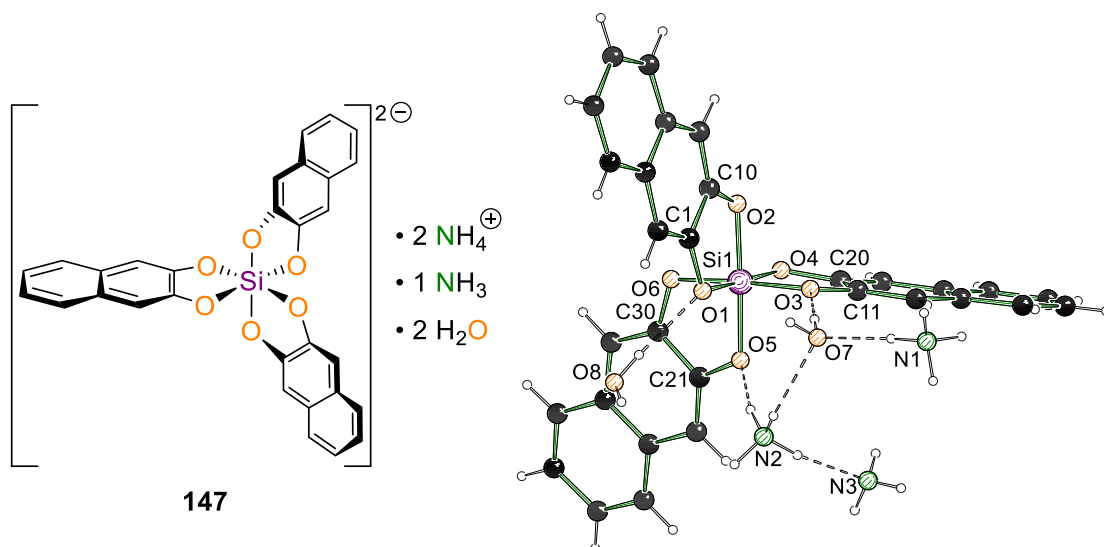


Abb. 4.84: Molekülstruktur von Verbindung **147** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.7774(13), Si(1)–O(6) 1.7971(13), O(6)–C(30) 1.348(2), O(2)–C(10) 1.356(2), H(2A)–O(5) 1.84(3), H(2C)–O(7) 2.16(3), O(3)–Si(1)–O(6) 176.38(6), O(5)–Si(1)–O(6) 87.78(6), O(2)–Si(1)–O(3) 93.49(6).

Das Siliciumzentrum ist auch in der Festkörperstruktur **147** verzerrt oktaedrisch von den Sauerstoffatomen der Diol-Liganden umgeben. Die Si–O-Abstände belaufen sich auf Längen zwischen 1.7774(13) Å [Si(1)–O(1)] und 1.7971(13) Å [Si(1)–O(6)] und die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen 1.348(2) Å [O(6)–C(30)] und 1.356(2) Å [O(2)–C(10)]. Somit zeigt Silicat **147** Bindungslängen in einer vergleichbaren Größenordnung zu den anderen zuvor vorgestellten Silicaten **143**, **144** und **145**. Der kleinste axiale O–Si–O-Bindungswinkel beträgt 176.38(6)° [O(3)–Si(1)–O(6)] und deutet auf eine leicht geringere Verzerrung des Oktaeders im Vergleich zu den bereits vorgestellten hexavalenten Silicaten hin, deren kleinste axiale Winkel im Bereich von 175.10(4)° (**145**) bis 175.92(5)° (**144**) liegen. Grund hierfür konnte eine geringere strukturelle Flexibilität der Naphthyl-Reste im Vergleich zu den Benzyl-Gruppen sein. Die Winkel zwischen den orthogonalen Sauerstoffatomen des Oktaeders belaufen sich auf 87.78(6)° [O(5)–Si(1)–O(6)] bis 93.49(6)° [O(2)–Si(1)–O(3)] und zeigen somit auch Abweichungen zueinander, die eine Verzerrung des Polyeders indizieren.

Weiterhin lassen sich mehrere Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von Silicat **147** finden. Eines der beiden Ammonium-Ionen bildet eine direkte Wechselwirkung mit einem Silicat-Sauerstoffatom aus, während das zweite Kation über eine WSBB mit einem Wasser-Molekül stabilisiert wird. Außerdem befinden sich zwischen zwei Wasser-Molekülen und je einem Sauerstoffzentrum des Oktaeders sowie zwischen einem Ammoniak-Molekül und einem Ammonium-Ion Wasserstoffbrückenbindungen.

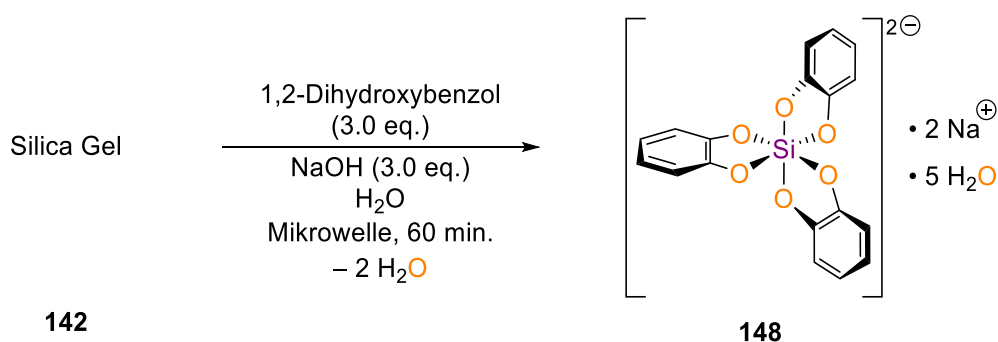
Mit der Synthese von Verbindung **147** konnte somit gezeigt werden, dass auch das Diol 1,2-Dihydroxynaphthalin (**45**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie das 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) zur Depolymerisation und zum gleichzeitigen Aufbau eines

hexavalenten Silicats eingesetzt werden kann. Die Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **147** zeigt mit den Silicaten **143**, **144** und **145** vergleichbare Bindungslängen und -winkel im Oktaeder und gleicht somit auch strukturell den mit 1,2-Dihydroxybenzol dargestellten hexavalenten Silicaten (s. Abschnitt 4.4.2.1).

Neben der Variation des Diols zur Depolymerisation von Siliciumdioxid wurde weiterhin die Brønsted-Base abgewandelt. Während in den zuvor vorgestellten experimentellen Studien eine wässrige Ammoniak-Lösung (25%ig) eingesetzt wurde, sollen im nächsten Absatz die Ergebnisse der Untersuchungen in einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung vorgestellt werden.

4.4.2.3 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger NaOH-Lösung

Die Reaktion von Silica Gel (**142**) mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (3.0 eq.) wurde analog zu den ersten experimentellen Untersuchungen für 60 Minuten bei 120 °C in einer Synthesemikrowelle durchgeführt. Das SiO₂ konnte vollständig in Lösung gebracht werden, sodass eine bräunliche, klare Flüssigkeit entstand. Beim Abkühlen kristallisierte Verbindung **148** in Form von farblosen Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (s. Schema 4.67 und Abb. 4.85).



Schema 4.67: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **148**.

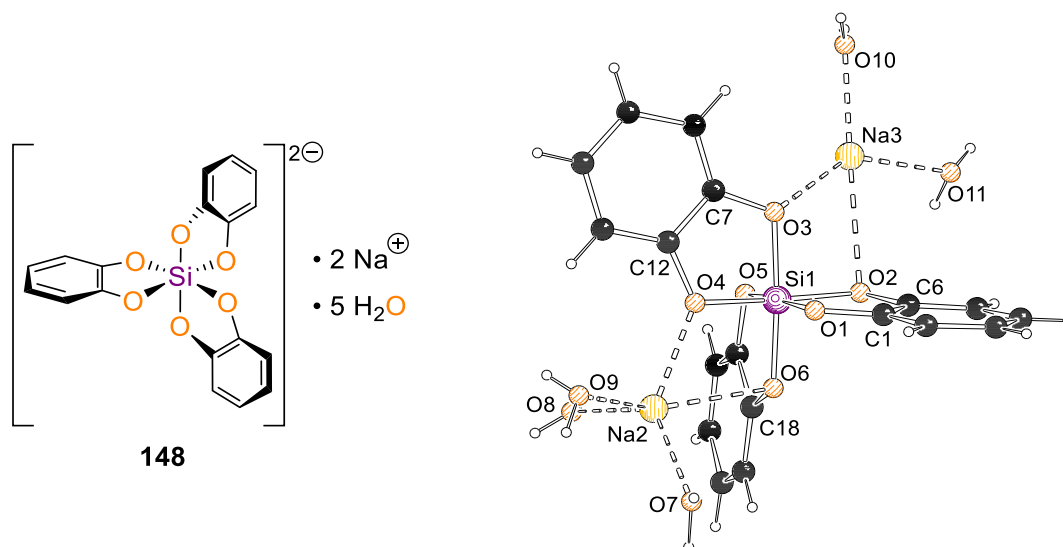


Abb. 4.85: Molekülstruktur von Verbindung **148** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Symmetrieelemente: $(-y, x-y, z)$ und $(y-x, -x, z)$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(4) 1.7779(11), Si(1)–O(1) 1.7965(12), O(2)–C(6) 1.351(2), O(1)–C(1) 1.3666(19), Na(3)–O(11) 2.2466(17), N(3)–O(2) 2.8109(14), N(3)–O(9') 2.4043(16), O(5)–Si(1)–O(1) 174.80(6), O(5)–Si(1)–O(2) 87.68(5), O(2)–Si(1)–O(6) 94.95(6).

In der asymmetrischen Einheit von Silicat **148** lässt sich ebenfalls ein hexavalentes, formal zweifach negativ geladenes Siliciumzentrum vorfinden. Weiterhin befinden sich in der Molekülstruktur zwei Natrium-Kationen, die je mit zwei Sauerstoffzentren des Oktaeders wechselwirken und von zwei bis drei Wasser-Molekülen umgeben sind.

Die Bindungslängen der Festkörperstruktur **148** liegen in einer vergleichbaren Dimension, wie in den zuvor vorgestellten hexavalenten Silicaten. Die Silicium-Sauerstoff-Bindungen zeigen Werte im Bereich von 1.7779(11) Å [Si(1)–O(4)] bis 1.7965(12) Å [(Si(1)–O(1))] und die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen von 1.351(2) Å [O(2)–C(6)] bis 1.3666(19) Å [O(1)–C(1)].

An den Winkeln des Oktaeders lässt sich erkennen, dass dieser erwartungsgemäß leicht verzerrt vorliegt. Der kleinste axiale O–Si–O-Winkel beläuft sich auf 174.80(6)° [O(5)–Si(1)–O(1)] und die orthogonal zueinanderstehenden Sauerstoffzentren weisen Bindungswinkel im Bereich von 87.68(5)° [O(5)–Si(1)–O(2)] bis 94.95(6)° [O(2)–Si(1)–O(6)] auf. Somit bewegen sich diese ebenfalls in einer Größenordnung der bereits vorgestellten, hexavalenten Silicate.

Die beiden Natriumkationen zeigen jeweils zwei Wechselwirkungen mit Sauerstoffzentren des Oktaeders. Die Absättigung der Koordinationssphären der Kationen erfolgt über weitere dative Bindungen von Sauerstoffatomen benachbarter Wasser-Moleküle. Somit weist eines der beiden Natriumzentren Kontakte zu insgesamt fünf Sauerstoffatomen innerhalb der asymmetrischen Einheit auf, während das zweite Natriumkation nur vier intramolekulare Wechselwirkungen aufweist. Letzteres bildet jedoch eine weitere

Interaktion mit einem Sauerstoffatom eines Wasser-Moleküls der benachbarten asymmetrischen Einheit aus und geht somit insgesamt auch fünf Wechselwirkungen ein.

Es wurden ebenfalls weitere experimentelle Studien vorgenommen, bei denen die Reaktionszeit dieser Synthese verkürzt und weitere Analysen durchgeführt werden sollten. Daher wurde eine Reaktionszeit von lediglich 15 Minuten gewählt und der Feststoff im Anschluss der Mikrowellensynthese mit kalter, gesättigter Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Es konnten zusätzlich zu den farblosen Nadeln, farblose Blöcke isoliert und im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Bei Verbindung **149** handelt es sich um eine Festkörperstruktur mit deprotonierten 1,2-Dihydroxybenzol-Einheiten, die für die Aufklärung des Mechanismus der Depolymerisation von Siliciumdioxid von großem Interesse sind. Verbindung **149** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (s. Schema 4.68 und Abb. 4.86).

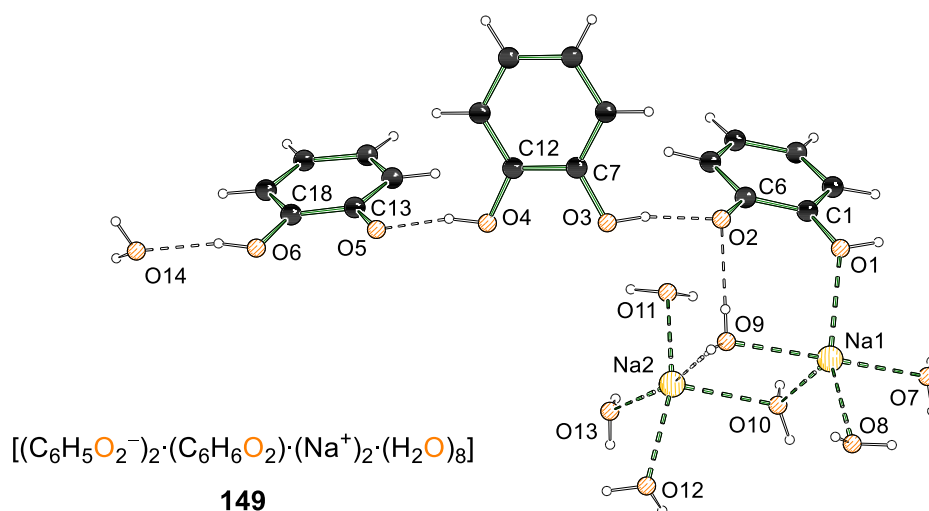
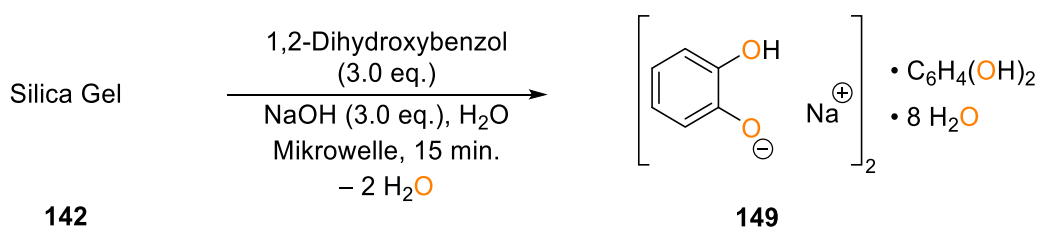


Abb. 4.86 Molekülstruktur von Verbindung **149** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O(1)–C(1) 1.3816(19), O(2)–C(6) 1.352(2), O(3)–C(7) 1.3650(19), O(4)–C(12) 1.3609(19), O(5)–C(13) 1.3493(19), O(6)–C(18) 1.3773(19), Na(1)–O(1) 2.4864(14), Na(1)–O(10) 2.3607(15), Na(2)–O(12) 2.3330(16), Na(2)–O(13) 2.4253(15), O(10)–Na(1)–O(9) 81.00(5).



Schema 4.68: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **149**.

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung **149** sind drei Brenzkatechin-Moleküle enthalten, von denen zwei einfach deprotoniert vorliegen. Zwischen den negativ geladenen Sauerstoffen der beiden deprotonierten Brenzkatechine lässt sich ein weiteres, 1,2-Dihydroxybenzol finden, welches nicht deprotoniert vorliegt. Die O–C-Bindungslängen

variieren zwischen 1.3493(19) Å [O(5)–C(13)] und 1.3816(19) Å [O(1)–C(1)]. Wobei die Sauerstoff-Kohlenstoff-Abstände der deprotonierten Hydroxy-Gruppen mit 1.3493(19) Å [O(5)–C(13)] und 1.352(2) Å [O(2)–C(6)] auf Grund der negativen Ladung am Sauerstoff erwartungsgemäß verkürzt vorliegen.

Ebenfalls befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Natrium-Kationen, deren Koordinationssphäre über dative Bindung von Sauerstoffen benachbarter Wasser-Moleküle gesättigt werden.

Dieses reaktive Intermediat ermöglicht es Rückschlüsse zum Mechanismus der Deprotonierung von Siliciumdioxid zu ziehen. Es liegt nahe, dass im ersten Reaktionsschritt eine Deprotonierung des Diols stattfindet. Im weiteren Verlauf der Reaktion kann nun die eigentliche Depolymerisation des Siliciumdioxids erfolgen. Gestützt wird diese These durch die Molekülstruktur von Silicat **145** (s. Abschnitt 4.4.2.1), in der ebenfalls ein deprotoniertes Brenzkatechin-Molekül vorzufinden ist. Darüber hinaus zeigt die Isolation dieses Intermediates, dass die Depolymerisation des Silica Gels in einer NaOH-Lösung innerhalb von 15 Minuten nicht vollständig durchgeführt werden konnte, da bei einem kompletten Umsatz ebenfalls alle Brenzkatechin-Moleküle verbraucht sein müssten. Daher scheint bei dem Einsatz von 3.0 Äquivalenten Natriumhydroxid als Brønsted-Base die Reaktionszeit von 15 Minuten nicht ausreichend zu sein.

Die in diesem Absatz vorgestellte Molekülstruktur **149** zeigt, dass im Rahmen dieser neu entwickelten, Mikrowellen-basierten Synthese von hexavalenten Silicaten eine weitere Brønsted-Base zur Depolymerisation von Siliciumdioxid mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) eingesetzt werden konnten. Das zweifach negativ geladene Silicat konnte hierbei über zwei Alkalimetall-Kationen stabilisiert werden. Im folgenden Abschnitt soll eine weitere Verbindung vorgestellt werden, die mit Triethylamin eine weitere Stickstoff-basierte Base enthält und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte.

4.4.2.4 1,2-Dihydroxybenzol in Triethylamin und Wasser

Die einsetzende Kristallisation von Silicat **150** konnte aufbauend auf den Ergebnissen zur Verkürzung der Reaktionszeit (s. Abschnitt 4.4.2.1) bereits nach fünf Minuten bei 120 °C in einer Synthesemikrowelle beobachtet werden. Der vollständige Umsatz des Silicas wurde nach 15 Minuten Reaktionszeit festgestellt. Hierbei kristallisierte Verbindung **150** in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.69 und Abb. 4.87).

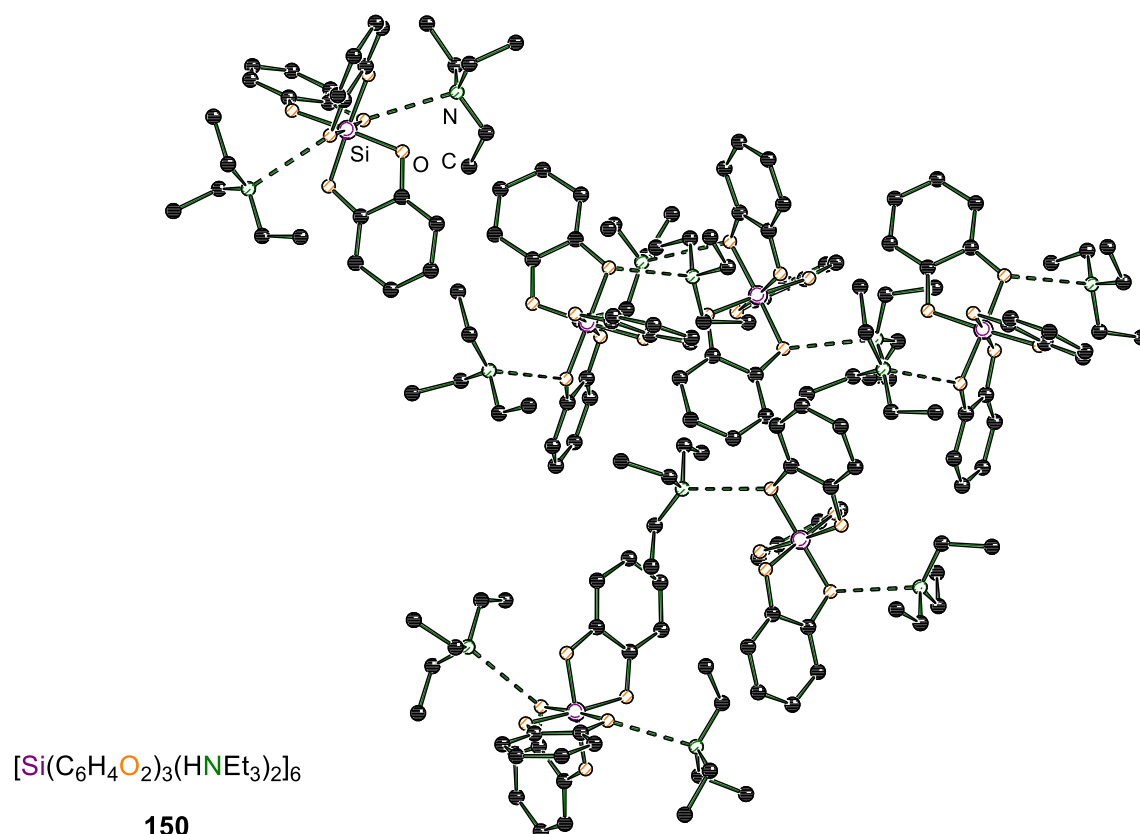
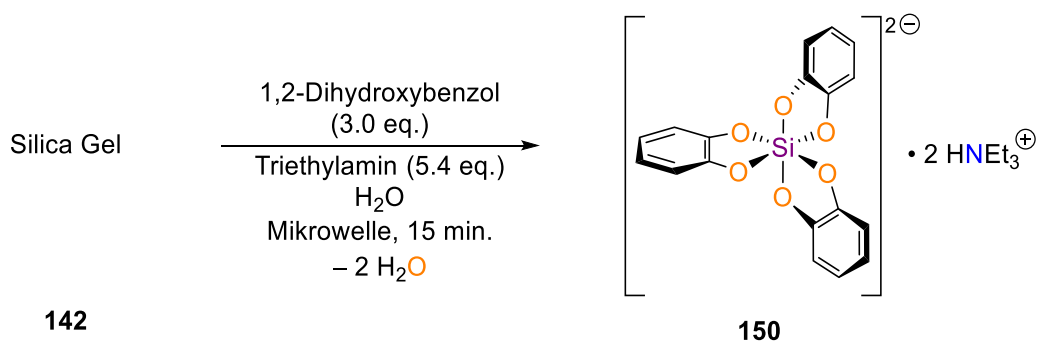


Abb. 4.87: Molekülstruktur von Verbindung **150** im Festkörper. Die Wasserstoffatome werden der Übersicht halber nicht abgebildet. In der asymmetrischen Einheit sind sechs hexavalente Silicate sowie zwölf Triethylammonium-Ionen enthalten. Drei Ethylgruppen der Triethylammonium-Ionen weisen Fehlordnungen auf, bei der beide Positionen etwa im Verhältnis 1:4 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen sind unter Abb. 4.88 angegeben.



Schema 4.69: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **150**.

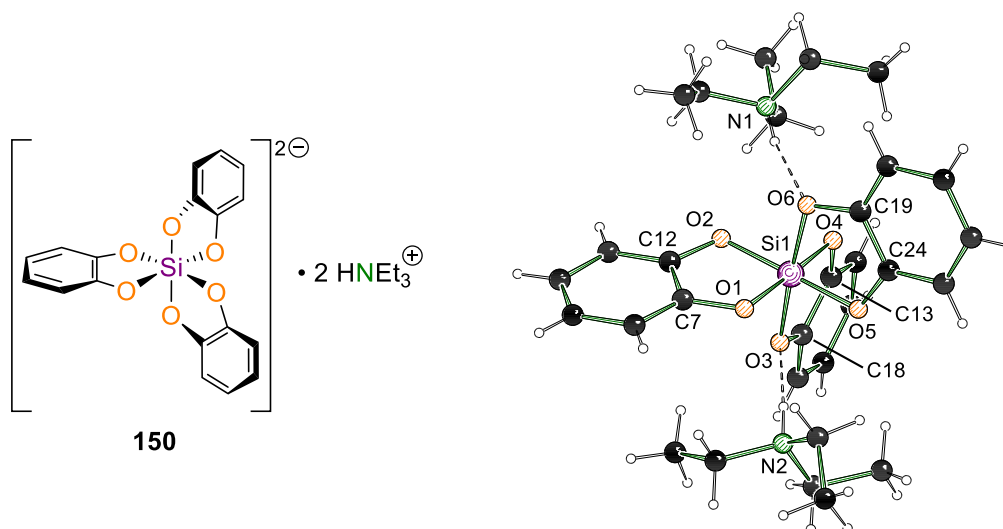


Abb. 4.88: Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur von Verbindung **150** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(4) 1.7771(13), Si(1)–O(6) 1.7945(13), O(4)–C(13) 1.341(2), O(3)–C(18) 1.356(2), H(1)–O(6) 2.06(2), H(2)–O(3) 2.05(3), O(3)–Si(1)–O(6) 176.01(6), O(4)–Si(1)–O(1) 177.01(6), O(5)–Si(1)–O(3) 88.22(6), O(4)–Si(1)–O(5) 94.28(6).

In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **150** befinden sich lediglich ein Silicat und zwei Triethylammonium-Kationen. Somit ist dies die erste Molekülstruktur eines hexavalenten Silicats ohne zusätzliche Lösungsmittelmoleküle, die im Rahmen der experimentellen Studien dieser Arbeit isoliert werden konnte. Grund hierfür könnte der große sterische Anspruch der Ethylgruppen des Amins sein, die das Stickstoffzentrum abschirmen und so die Ausbildung von dativen Bindungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen verhindern.

Die Längen der Silicium-Sauerstoff- sowie der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen stimmen gut überein mit den vorherigen Festkörperstrukturen. Die Si–O-Abstände belaufen sich auf 1.7771(13) Å [Si(1)–O(4)] bis 1.7945(13) Å [Si(1)–O(6)] und die C–O-Bindungen auf 1.341(2) Å [O(4)–C(13)] bis 1.356(2) Å [O(3)–C(18)].

Die Sauerstoffzentren sind ebenfalls verzerrt oktaedrisch um das formal zweifach negativ geladenen Siliciumatom angeordnet. Dies zeigt sich anhand der Winkel der orthogonal zueinanderstehenden Sauerstoffatome im Bereich von 88.22(6)° [O(5)–Si(1)–O(3)] bis 94.28(6)° [O(4)–Si(1)–O(5)] sowie der axialen O–Si–O-Winkel mit Werten zwischen 176.01(6)° [O(3)–Si(1)–O(6)] und 177.01(6)° [O(4)–Si(1)–O(1)].

Die beiden Triethylammonium-Kationen bilden jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffzentrum des Oktaeders aus. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Kontakte zeigen hierbei einen Abstand von 2.06(2) Å [H(1)–O(6)] bis 2.05(3) Å [H(2)–O(3)].

Neben den einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchungen konnten ebenfalls NMR-Studien in Lösung durchgeführt werden. Es wurden ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- sowie $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -

NMR-Spektren in Acetonitril- d_3 sowie in Wasser- d_2 gemessen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt anhand eines Vergleiches der Signalintegrale, dass in der Struktur **150** pro Silicat-Einheit zwei Triethylammonium-Ionen enthalten sind. Das Vorhandensein überschüssiger Triethylamin-Moleküle kann ausgeschlossen werden, da auch im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum keine weiteren Signale ungebundener Triethylamin-Moleküle zu finden sind. In Abb. 4.89 lässt sich für die Methylgruppen des Triethylamins (**151**) ein Triplett (1.11 ppm - 1.15 ppm) sowie für die CH_2 -Gruppe ein Quartett (3.00 ppm - 3.06 ppm) erkennen. Die aromatischen Wasserstoffatome des Silicats zeigen ein Multipllett bei 6.51 ppm bis 6.52 ppm. Nur leicht tieffeldverschoben lässt sich ein weiteres Multipllett im Bereich von 6.64 ppm bis 6.76 ppm finden, welches ungebundenen oder teilweise abgelösten 1,2-Dihydroxybenzolen (**39**) zugeordnet werden kann.

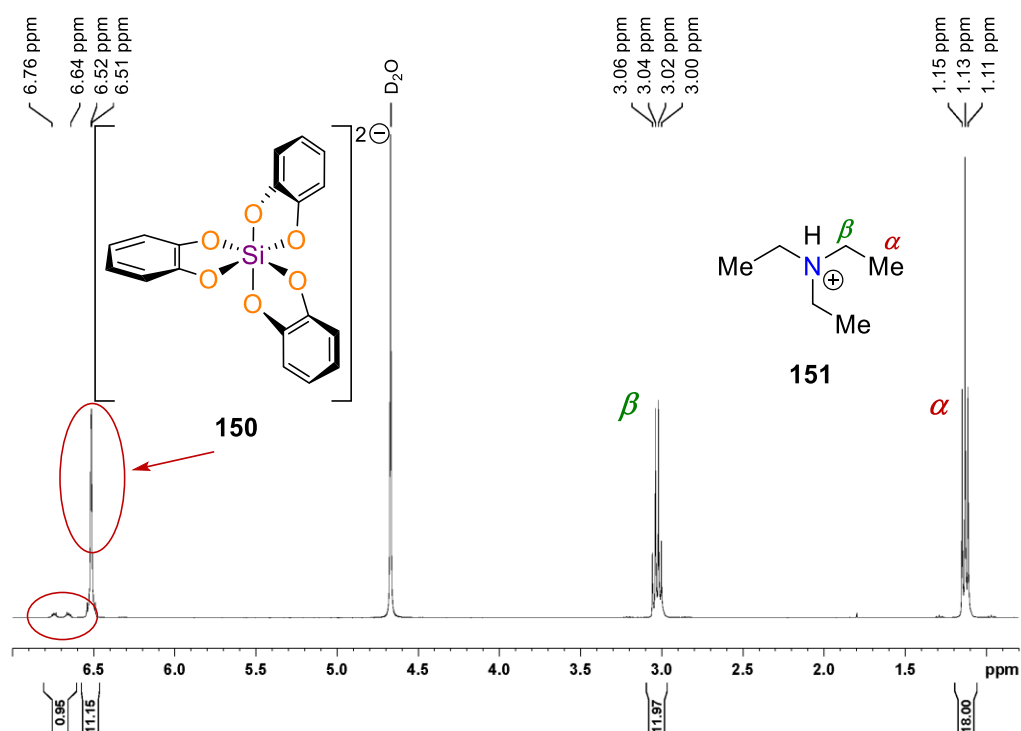


Abb. 4.89: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **150** in D_2O .

Ebenfalls lassen sich im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum der Verbindung **150** in Wasser- d_2 Signale finden, die auf ein freies bzw. abgelöstes 1,2-Dihydroxybenzol hindeuten (s. Abb. 4.90). Die Signale bei 110.9 ppm (C_{β}), 117.9 ppm (C_{γ}) und 149.4 ppm (C_{α}) können dem Silicat **150** zugeordnet werden. Die beiden deutlich kleineren Signale mit einer Verschiebung von 116.0 ppm (C'_{β}) und 119.8 ppm (C'_{γ}) sind hingegen einer weiteren Verbindung zugehörig. Diese Signale konnten bereits im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum des Silicats **146** gefunden und nicht gebundenem Brenzkatechin zugeordnet werden (s. Abb. 4.82 in Abschnitt 4.4.2.1).

Im $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum der Verbindung **150** in Acetonitril- d_3 fällt jedoch auf, dass die beiden zusätzlichen Signale des freien Brenzkatechins nicht vorzufinden sind (s. Abb. 4.91). Dies könnte somit ein Hinweis auf einen Prozess sein, bei dem sich ein Ligand vom

Siliciumzentrum ablöst und der nur in einer wässrigen Lösung zu beobachten ist. In diesem Falle müssten mehrere Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum vorzufinden sein.^[64] Die beiden in Wasser- d_2 und Acetonitril- d_3 gemessenen $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen hingegen jeweils nur ein Signal bei -144.2 ppm (D_2O) und -140.7 ppm (Acetonitril- d_3). Diese Verschiebungen liegen in einem für hexavalente Silicate bekannten Bereich.^[64] Da aber jeweils nur ein Signal vorliegt, kann nicht abschließend geklärt werden, ob es sich bei dem freien 1,2-Hydroxybenzol (**39**) um noch nicht gebundene Diolate oder abgelöste Liganden eines dynamischen Prozesses in Lösung handelt.

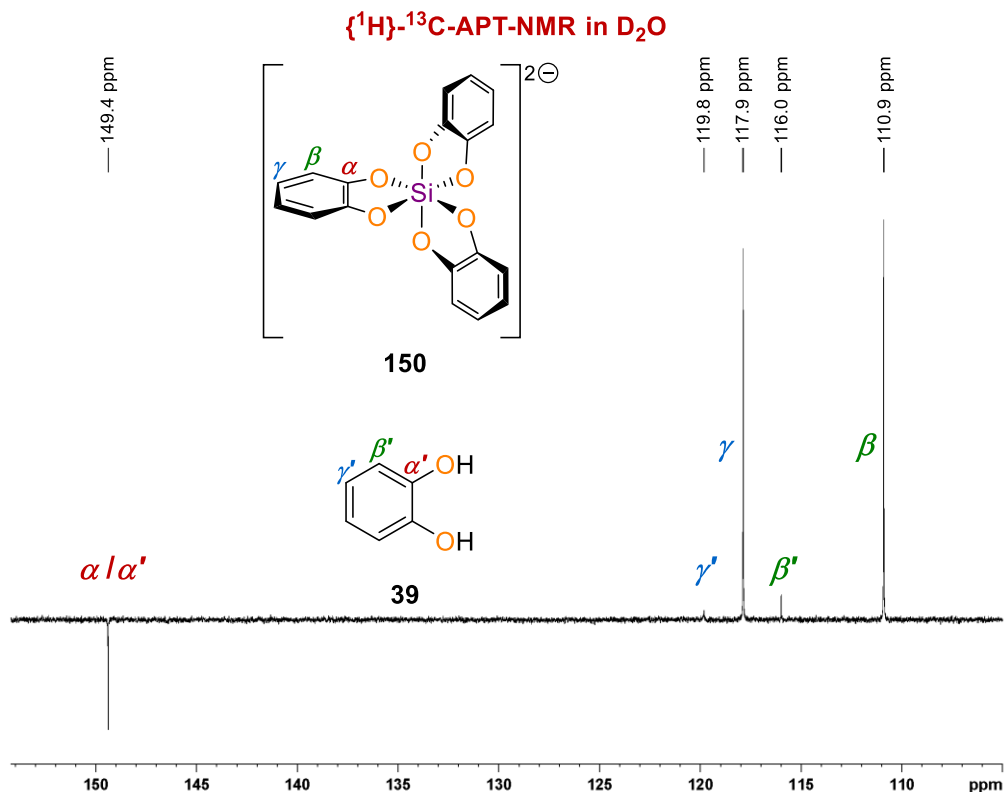


Abb. 4.90: Ausschnitt aus dem $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum der Verbindung **150** in D_2O .

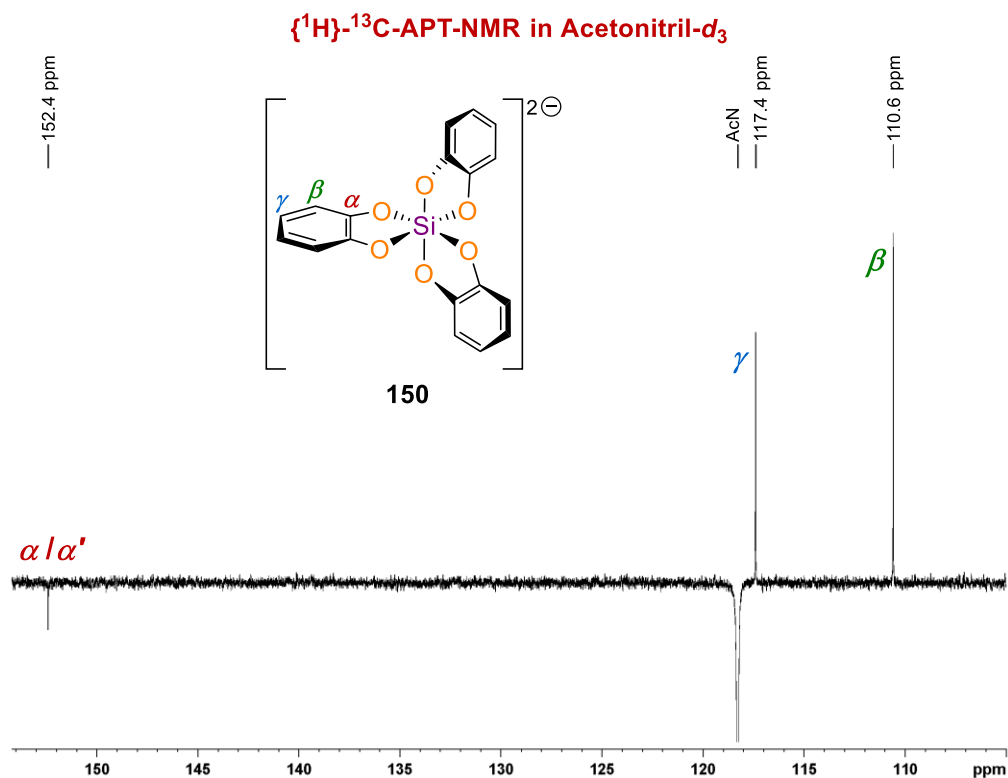


Abb. 4.91: Ausschnitt aus dem $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektrum der Verbindung **150** in Acetonitril- d_3 .

Zur weiteren Strukturaufklärung in Lösung konnte zudem ein ESI-Spektrum des Silicats **150** im negativen Modus aufgenommen werden. Hierzu wurde der kristalline Feststoff in Acetonitril gelöst. Da jedoch kein Molekülpeak im Spektrum zu sehen ist, wurde die Zuordnung anhand der Fragmentierung vorgenommen (s. Abb. 4.92).

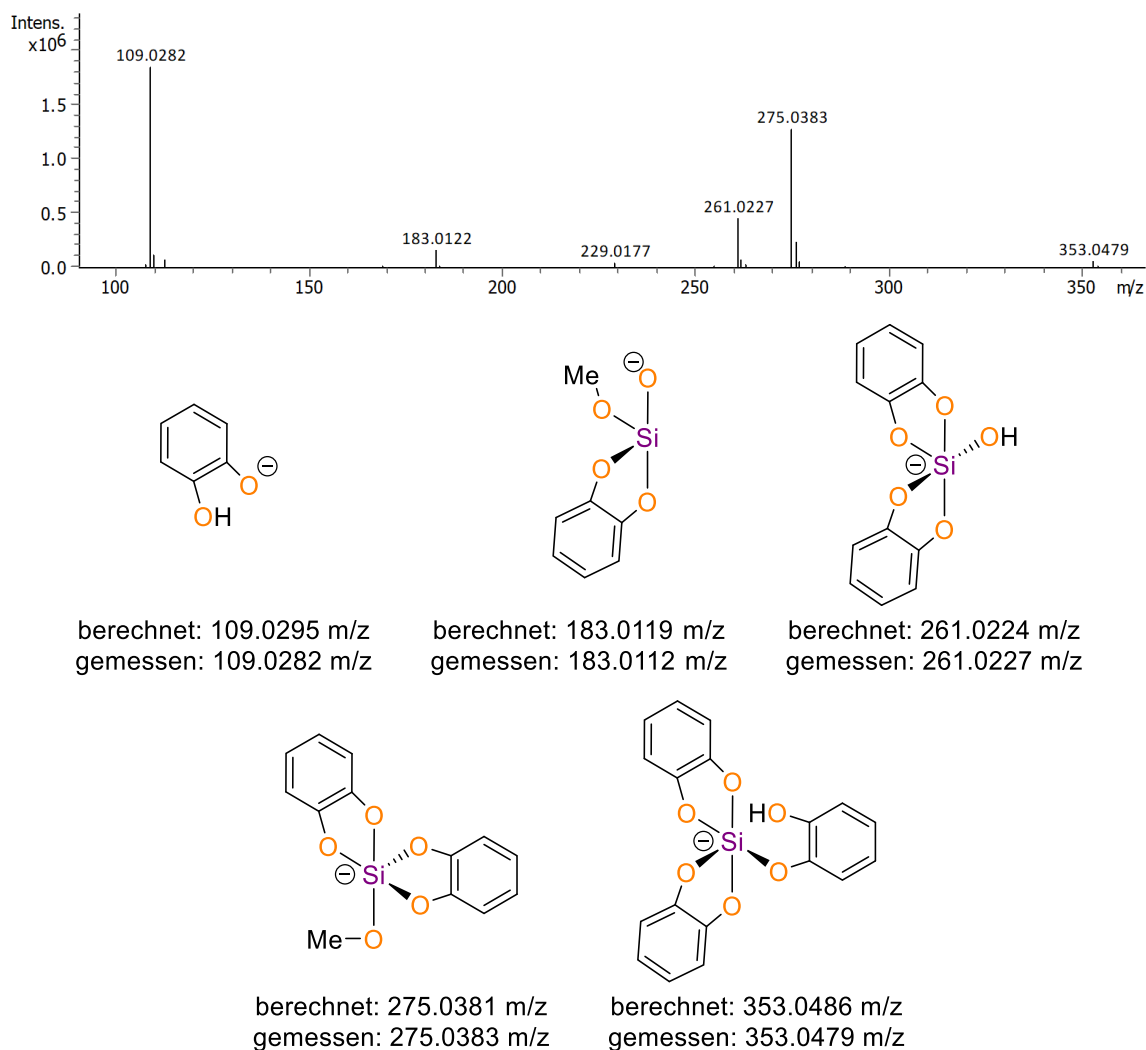
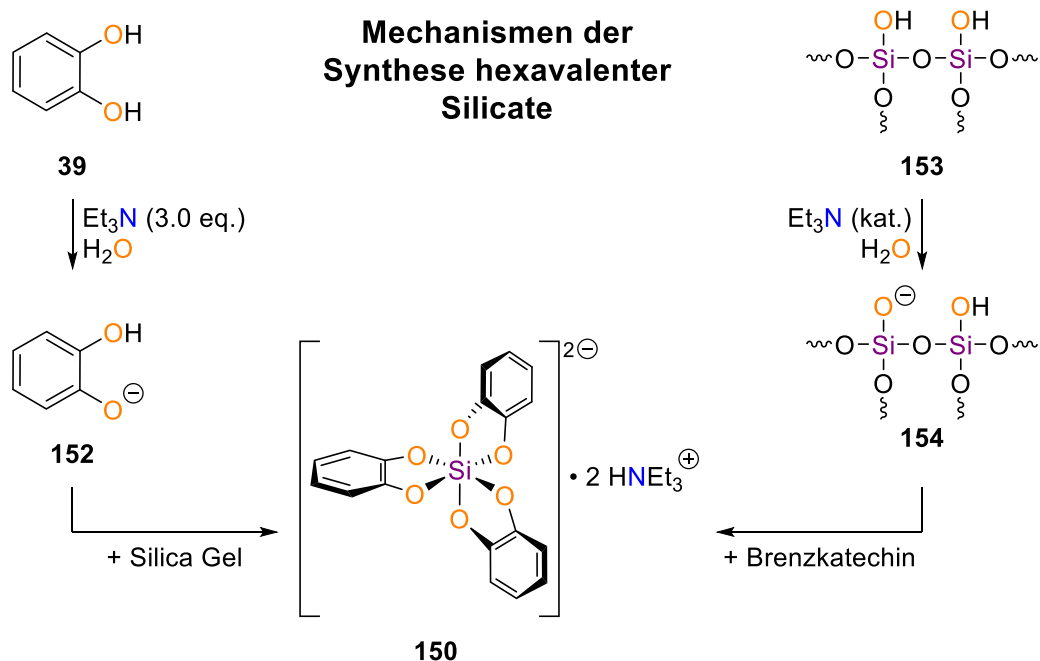


Abb. 4.92: Zuordnung der Fragmente des ESI-Spektrums von Silicat **150** in Acetonitril.

Neben den Studien zur Strukturaufklärung im Festkörper sowie in Lösung wurden mit Triethylamin (**151**) als Brønsted-Base ebenfalls Untersuchungen zum Mechanismus der Depolymerisation angestrebt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen.

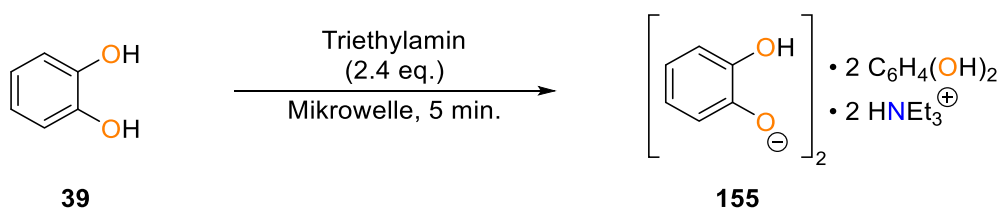
4.4.2.5 Mechanistische Studien zur Depolymerisation von Siliciumdioxid

Die Depolymerisation von Siliciumdioxid kann über zwei Mechanismen erfolgen, die im Folgenden erläutert werden sollen. Zur Initiierung der Reaktion muss zunächst eine Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen des Diols oder der Silanol-Gruppen der Siliciumdioxid-Oberfläche erfolgen. Die Selektivität dieser Deprotonierung ist abhängig von der Acidität des Diols im Vergleich zu den Silanol-Gruppen. Sollte diese höher sein, erfolgt eine Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen und anschließend eine Reaktion des Katecholats mit der Silica Oberfläche (s. Schema 4.70 – links). Sollte die Acidität des Diols hingegen niedriger als die der Silanol-Gruppen, findet die Deprotonierung zunächst an der Siliciumdioxid-Oberfläche statt (s. Schema 4.70 – rechts).^[1,67,75]



Schema 4.70: Schematische Darstellung der beiden möglichen Reaktionsmechanismen zur Depolymerisation von Siliciumdioxid.^[1,67,75]

Im Rahmen der Reaktionen in wässriger Ammoniak-Lösung (s. Abschnitt 4.4.2.1) konnte in einer der Festkörperstrukturen ein deprotoniertes 1,2-Dihydroxybenzol vorgefunden werden, welches bereits auf eine initiale Deprotonierung einer Hydroxy-Gruppe des Diols hindeutet. Ebenfalls konnte im Laufe der Studien mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (s. Abschnitt 4.4.2.3) ein deprotoniertes, reaktives Intermediat des Brenzkatechins isoliert und somit die Hypothese zum mechanistischen Ablauf der Depolymerisation gestützt werden. Im Rahmen der Studien zur Reaktion von 1,2-Dihydroxybenzol mit Siliciumdioxid in Triethylamin wurde das Diol daher gezielt deprotoniert. Hierfür wurde dieses fünf Minuten lang in der Synthesemikrowelle bei 120 °C mit Triethylamin umgesetzt und anschließend zur Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert. Verbindung **155** kristallisierte nach mehreren Tagen in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (s. Schema 4.71 und Abb. 4.93).



Schema 4.71: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **155**.

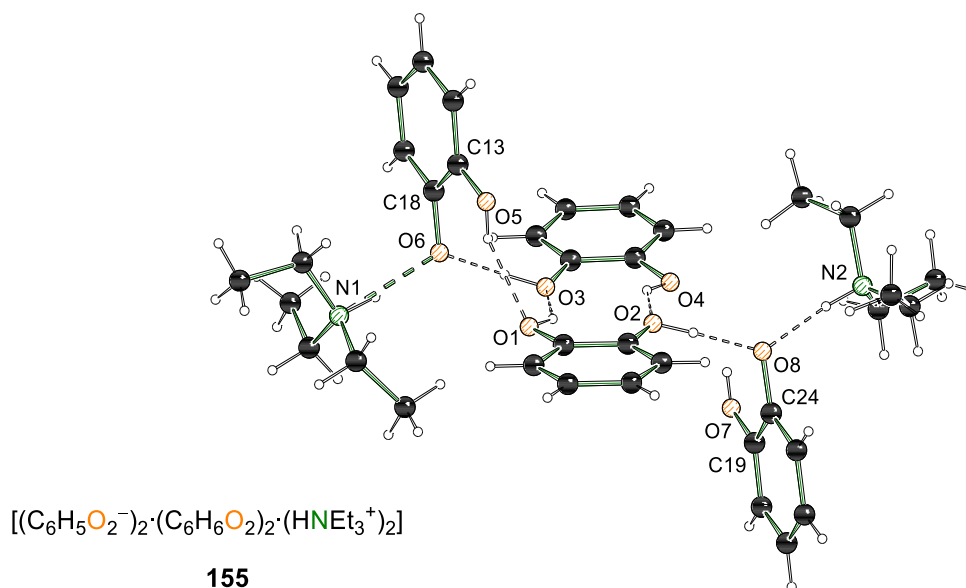


Abb. 4.93: Molekülstruktur von Verbindung **155** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O(6)–C(18) 1.3466(6), O(8)–C(24) 1.3461(6), O(5)–C(13) 1.3677(7), O(7)–C(19) 1.3683(6), H(3A)–O(6) 1.560(14), H(2A)–O(8) 1.603(14), H(1A)–O(3) 1.954(12), H(5A)–O(1) 2.090(14), H(1)–O(6) 1.729(10), H(2)–O(8) 1.708(10), O(1)–H(1A)–O(3) 138.7(11), O(4)–H(3A)–O(2) 141.7(13), N(1)–H(1)–O(6) 169.8(10), N(2)–H(2)–O(8) 172.8(9).

In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **155** sind zwei deprotonierte und zwei nicht-deprotonierte Brenzkatechin-Moleküle sowie zwei Triethylammonium-Ionen enthalten. In Übereinstimmung mit den bisherigen Strukturen wurde auch in dieser Festkörperstruktur nur jeweils eine der beiden Hydroxygruppen der Brenzkatechine deprotoniert.

Zwischen den anionischen Sauerstoffzentren und den Ammonium-Kationen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen mit Abständen von 1.729(10) Å [H(1)–O(6)] und 1.708(10) Å [H(2)–O(8)] aus. Diese zeigen Winkel von 169.8(10)° [N(1)–H(1)–O(6)] und 172.8(9)° [N(2)–O(2)–O(8)] und stellen somit erwartungsgemäß relativ gerichtete Wechselwirkungen dar. Die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen sind hingegen zwischen den beiden Hydroxy-Gruppen der nicht-deprotonierten Brenzkatechine und den anionischen Sauerstoffen mit 1.560(14) Å [H(3A)–O(6)] und 1.603(14) Å [H(2A)–O(8)] vorzufinden. Diese negativen Sauerstoffzentren zeigen mit 1.3466(6) Å [O(6)–C(18)] und 1.3461(6) Å [O(8)–C(24)] auf Grund der Ladung ebenfalls kürzere Bindungen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen als die protonierten Sauerstoffzentren mit 1.3677(7) Å [O(5)–C(13)] bis 1.3683(6) Å [O(7)–C(19)].

Mit dieser Molekülstruktur (**155**) konnte ebenfalls ein reaktives Intermediat isoliert werden, über das Rückschlüsse auf die Depolymerisation von Siliciumdioxid gezogen werden können. Somit konnten mit allen der drei eingesetzten Brønsted-Basen Intermediate im Festkörper untersucht und Erkenntnisse zum Mechanismus der Reaktion von SiO₂ mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) gezogen werden.

Weiterhin wurden theoretische Studien zum thermodynamischen Vergleich des eines Silanolats und eines Katecholats durchgeführt. Hierbei wurde als Modellsystem die Reaktion des Trimethylsilanolats (**156**) mit einem 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) unter Verwendung des M062X Hybridfunktionals und des 6-31+g(d) Basissatzes betrachtet (s. Abb. 4.94).

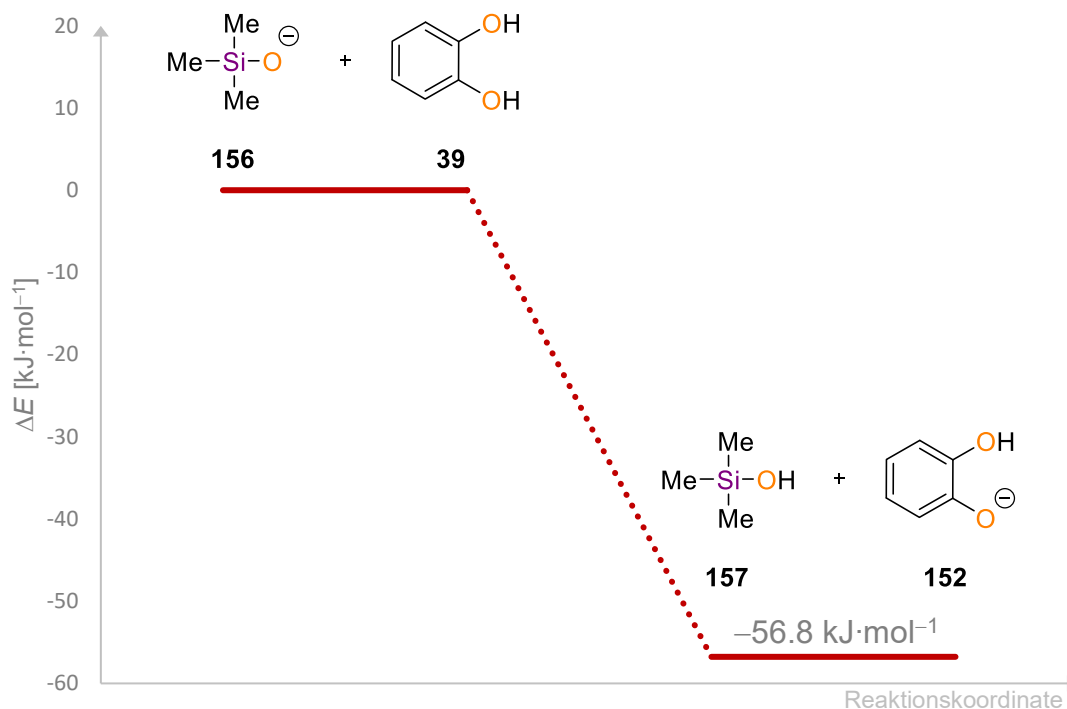
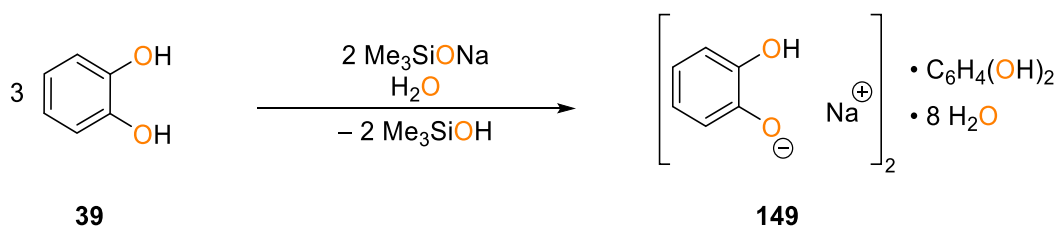


Abb. 4.94: Das Energieniveaudiagramms der Reaktion von einem Trimethylsilanolat (**156**) mit einem Brenzkatechin (**39**) zeigt eine deutlich höhere Acidität der Hydroxygruppe gegenüber der Silanolgruppe [M062X/6-31+g(d)].

Ebenfalls wurde eine experimentelle Untersuchung zur Bestätigung dieser theoretischen Studie durchgeführt. Hierbei wurde Brenzkatechin (**39**) durch Zugabe von Natriumtrimethylsilanolat (**158**) in Wasser deprotoniert und der erhaltene kristalline Feststoff einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich Verbindung **149** in Form von farblosen Plättchen gebildet hat (s. Schema 4.72). Diese Molekülstruktur ist bereits aus den Synthesen der hexavalenten Silicate bekannt (s. Abschnitt 4.4.2.3) und bestätigt die höhere Acidität der Hydroxy- gegenüber der Silanol-Gruppe.



Schema 4.72: Die theoretische Betrachtung der Reaktion des Trimethylsilanolats (**158**) mit einem 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) zum Silanol **157** und Katecholat **149** zeigt eine deutlich höhere Acidität der Hydroxygruppe gegenüber der Silanolgruppe.

Bei den von uns untersuchten Reaktionen kann demnach davon ausgegangen werden, dass im ersten Reaktionsschritt eine Deprotonierung der Dihydroxy-Verbindung stattfindet und anschließend erst die Depolymerisierung des Siliciumdioxids erfolgt (s. Schema 4.70 – links).

Die experimentellen sowie theoretischen Studien zum Mechanismus der Synthese hexavalenter Silicate über eine Depolymerisierung von Silica Gel liefern besonders hinsichtlich der erforderlichen Menge einer Brønsted-Base hoch interessante Erkenntnisse. Literaturbekannte Untersuchungen zum Mechanismus der Depolymerisation von Silica Gel erfolgten anhand der Reaktion mit nicht-aromatischen Diolen oder Ethylenglycol-Derivaten und zeigten, dass lediglich katalytische Mengen eines Alkalimetallhydroxids eingesetzt werden dürfen.^[1,67] Somit werden bei diesen Reaktionen zunächst die Silanol-Gruppen der Silica Oberfläche deprotoniert und anschließend über eine Kondensation mit den Hydroxy-Gruppen der Dirole umgesetzt (s. Schema 4.70 – rechts). Dieser Reaktionsverlauf basiert auf einer höheren Acidität der Silanol-Gruppen gegenüber den Alkoholen bzw. Ethylenglycol-Derivaten. Die in unseren Studien verwendeten Brenzkatechin-Derivate zeigen jedoch eine höhere Acidität als die Silica Oberfläche und somit einen anderen mechanistischen Verlauf. Die Deprotonierung der 1,2-Dihydroxybenzol-Verbindungen stellt den ersten Reaktionsschritt dar und kann mit einer deutlich größeren Menge einer Brønsted-Base durchgeführt werden (s. Schema 4.70 – links). Es kann auch ein Überschuss der Base verwendet und somit eine vollständige Deprotonierung der aromatischen Dirole erzielt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit isolierten, reaktiven Intermediate des deprotonierten Brenzkatechins bestätigen und veranschaulichen diesen Mechanismus sehr deutlich (s. Abb. 4.95).

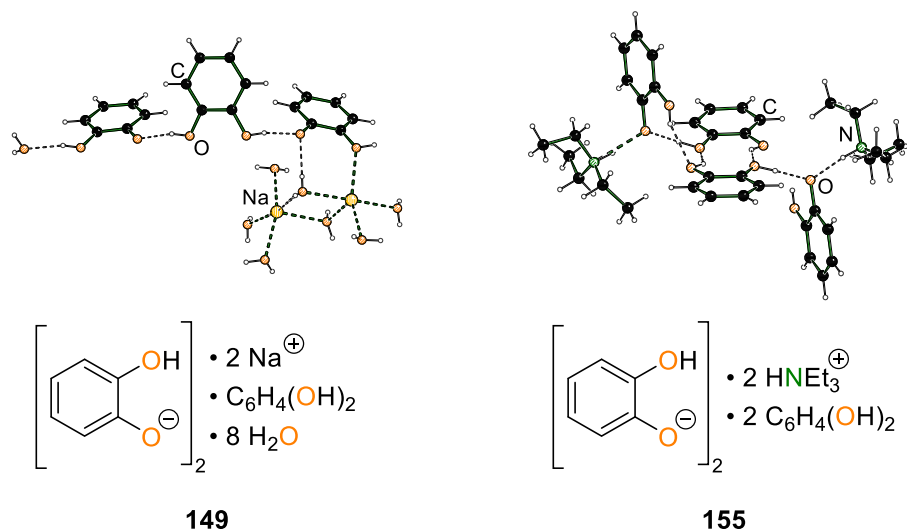


Abb. 4.95: Es konnten zwei Strukturen **149** und **155** mit deprotonierten Brenzkatechinen isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

Die bisherigen Ergebnisse der experimentellen Studien zur Darstellung hexavalenter Silicate konnten erfolgreich mit Silica Gel durchgeführt werden und haben insbesondere zur Aufklärung des mechanistischen Reaktionsverlaufs beigetragen. Im nächsten Schritt der experimentellen Studien sollten weitere Siliciumdioxid-Quellen genutzt und die Mikrowellenreaktionen aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen entwickelt werden.

4.4.2.6 Siliciumdioxid-Quellen im Vergleich

In den zuvor vorgestellten Untersuchungen zur Synthese hexavalenter Silicate über eine Depolymerisation von Siliciumdioxid wurde als SiO_2 -Quelle ausschließlich Silica Gel eingesetzt. Dieses weist zwar eine vergleichsweise große Oberfläche und somit auch eine hohe Reaktivität auf, wird aber extra für Laborzwecke synthetisiert und stellt daher eine energieintensive Ressource dar. Im Sinne der *Green Chemistry* aber auch einer wirtschaftlichen Synthesepanung ist jedoch eine natürliche Ressource deutlich attraktiver, da Reaktionsschritte eingespart und die Synthese von hexavalenten Silicaten Folge dessen auch energieeffizienter erfolgen kann. Im Fokus dieser Arbeit standen als Siliciumdioxid-Quellen daher nicht nur feines Silica Gel, sondern auch feinkörniger Seesand sowie grobkörniger, handelsüblicher Baustellen-Sand.

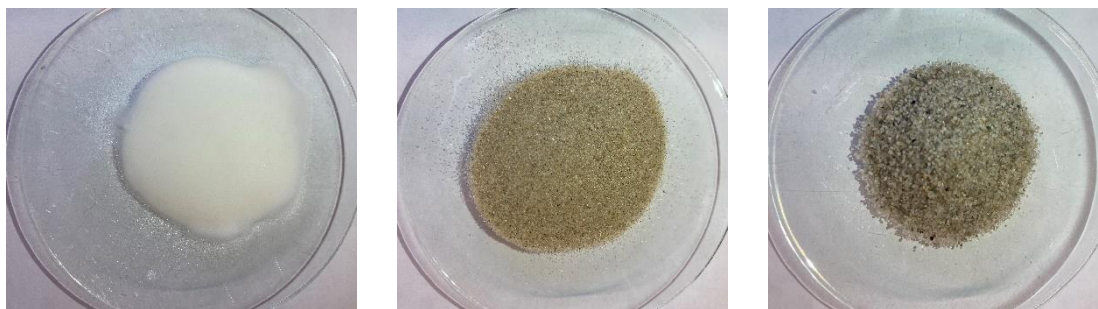
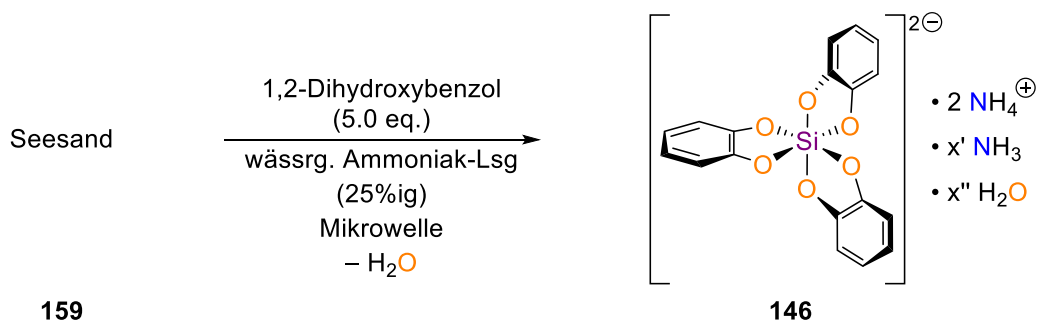


Abb. 4.96: Die Depolymerisation von Siliciumdioxid erfolgte mit pulvrigem Silica Gel (links), feinkörnigem Seesand aus Blåvand (Mitte) und grobem Baustellen-Sand (rechts).

Der Unterschied der verschiedenen Siliciumdioxid-Quellen liegt maßgeblich in der Zusammensetzung und der Körnung der Materialien. Silica Gel enthält ausschließlich Siliciumdioxid und weist zudem die größte Oberfläche auf. Die beiden Sand-Arten enthalten neben SiO_2 weitere Bestandteile, wie beispielsweise Alumo- oder Borosilikate, die über diesen Prozess der Depolymerisation voraussichtlich nicht abgebaut werden können. Die Zusammensetzung ist abhängig vom Abbauort des jeweiligen Minerals. Weiterhin ist der Seesand deutlich feinkörniger, hat somit eine größere Oberfläche und sollte demnach auch reaktiver hinsichtlich der Depolymerisation sein.

Die Reaktionen ausgehend vom Silica Gel wurden in den vorherigen Kapiteln vorgestellt und konnten in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) sowie in Triethylamin innerhalb von fünf bis 15 Minuten zum vollständigen Umsatz des Siliciumdioxids führen. Die Depolymerisationen der beiden Sandarten wurden ebenfalls unter Verwendung von 1,2-Dihydroxybenzol und den beiden Brønsted-Basen durchgeführt. Hierbei wurde der Sand vorgelegt, ein Überschuss von 5.0 Äquivalenten Brenzkatechin sowie die Base zugegeben und anschließend für eine, fünf und 24 Stunden bei 120 °C in der Synthesemikrowelle gerührt. Im Anschluss der Mikrowellenreaktion wurde der kristalline Feststoff filtriert und so lange mit Ammoniak-Lösung bzw. Triethylamin gewaschen, bis das hypervalente Silicat vollständig in Lösung übergegangen ist und lediglich Reste des Sandes im Filterpapier verblieben sind.

Bei den experimentellen Studien in 4 mL einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) (s. Schema 4.73) konnte nach einer Reaktionszeit von einer Stunde ein Umsatz des Eduktes von 11%, nach fünf Stunden von 17% und nach 24 Stunden von 34% bis 35% beobachtet werden (s. Tab. 4.10), wobei die 24 Stunden Mikrowellenreaktionen in lediglich 2 mL bzw. in 6 mL einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) durchgeführt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Seesand nicht vollständig umgesetzt werden konnte und der Umsatz erwartungsgemäß mit einer erhöhten Reaktionszeit zunimmt.



Schema 4.73: Reaktionsschema zur Depolymerisation von Seesand mit 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig).

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Studien zur Depolymerisation von Siliciumdioxid, basierend auf der Reaktion von Seesand bzw. grobkörnigem Sand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) zusammengefasst.

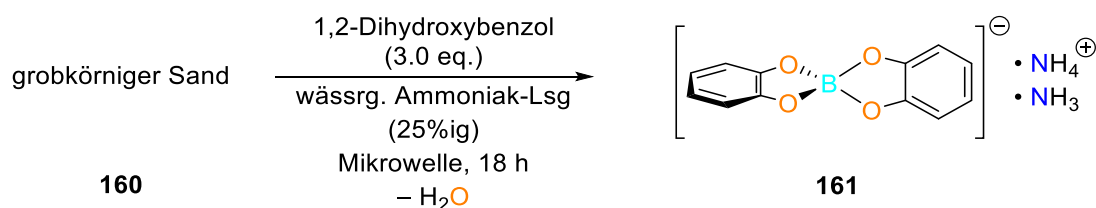
Tab. 4.10: Umsätze der Depolymerisation von Seesand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in 4 mL einer wässriger-Ammoniak-Lösung (25%ig).

Reaktionszeit	feinkörniger Seesand (159)	grobkörniger Sand (160)
1 h	11%	2%
5 h	17%	4%
24 h	34% ^a - 35% ^b	8%

a: 2 mL wässrige Ammoniak-Lösung (25%ig)

b: 6 mL wässrige Ammoniak-Lösung (25%ig)

Ein ähnlicher Trend konnte bei der Reaktion von grobkörnigem Sand (**160**) beobachtet werden. Die erreichten Umsätze sind jedoch mit 2% nach einer Stunde, 4% nach fünf und 8% nach 24 Stunden deutlich geringer. Die Ursache für die schlechteren Umsätze im Vergleich zum Seesand beruht auf der deutlich geringeren Oberfläche des grobkörnigen Sandes. Bei der Depolymerisation des grobkörnigen Sandes konnte zudem nicht nur eine Kristallisation der bereits bekannten und vorgestellten farblosen Blöcke der hexavalenten Silicate **143** und **144** (s. Abschnitt 4.4.2.1), sondern ebenfalls die Bildung farbloser, dünner Plättchen beobachtet werden, die als tetravalentes Borat **161** identifiziert werden konnten. Verbindung **161** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.74 und Abb. 4.97).



Schema 4.74: Reaktionsschema zur Kristallisation von Verbindung **161**.

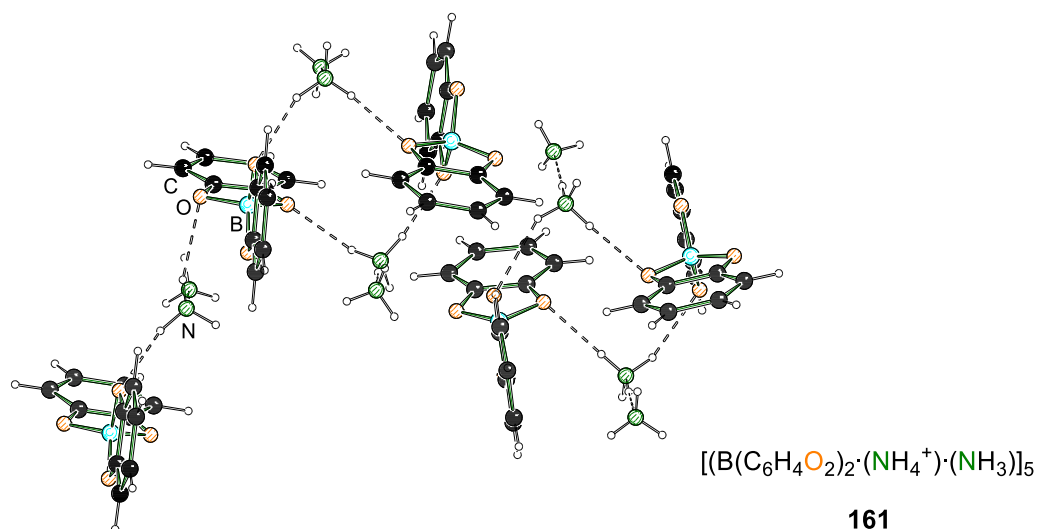


Abb. 4.97: Molekülstruktur von Verbindung **161** im Festkörper. In der asymmetrischen Einheit sind fünf tetravalente Borate, fünf Ammonium-Ionen und fünf Ammoniak-Moleküle enthalten. Ausgewählte Bindungslängen sind unter Abb. 4.98 angegeben.

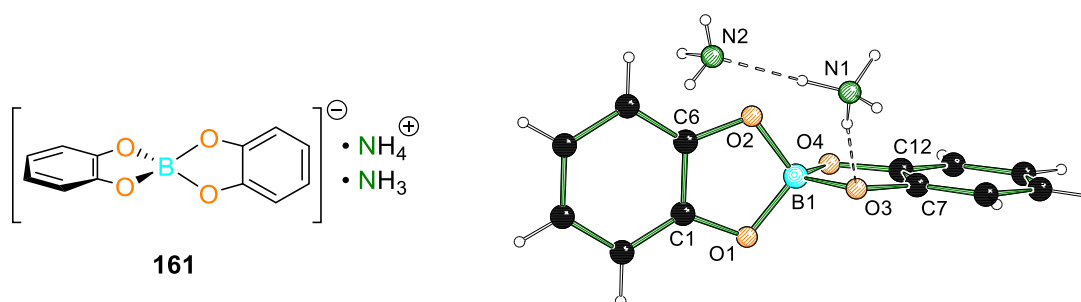


Abb. 4.98: Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur von Verbindung **161** im Festkörper. Die Nummerierung ist der besseren Übersicht halber nur für ausgewählte Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O(1)–C(1) 1.357(2), O(2)–C(6) 1.364(2), O(2)–B(1) 1.474(3), O(4)–B(1) 1.491(2), H(1B)–N(2) 1.85(3), O(1)–B(1)–O(2) 105.07(16), (O3)–B(1)–O(4) 104.73(16), O(1)–B(1)–O(3) 112.23(15), O(2)–B(1)–O(4) 112.13(15), N(1)–H(1B)–N(2) 178(2).

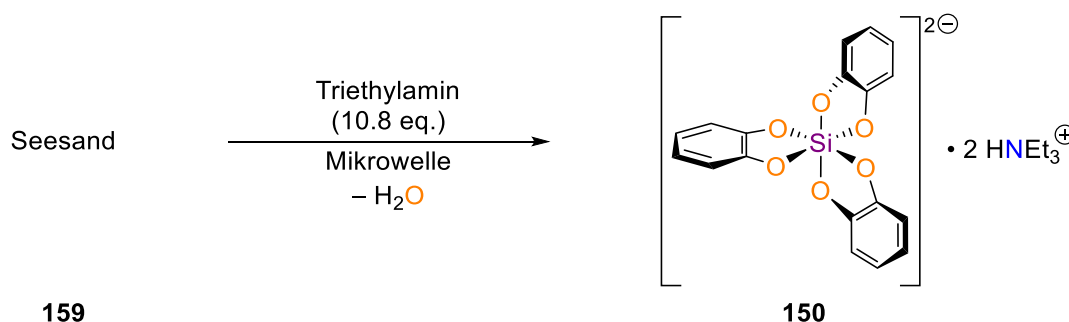
Die asymmetrische Einheit von Verbindung **161** enthält fünf tetravalente Borate, fünf Ammonium-Ionen sowie fünf Ammoniak-Moleküle. In der Molekülstruktur bilden die Ammoniak-Moleküle mit den Ammonium-Kationen Wasserstoffbrückenbindung aus. Weiterhin überbrücken die Ammonium-Ionen jeweils zwei Borat-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen zu den entsprechenden Sauerstoffzentren.

Die Borzentren sind verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen der 1,2-Dihydroxybenzol-Liganden umgeben. Die Bindungswinkel weichen mit Werten von 104.73(16)° [O(3)–B(1)–O(4)] bis 112.23(15)° [O(1)–B(1)–O(3)] deutlich vom idealen Tetraederwinkel in Höhe von 109.5° ab und verdeutlichen so die Verzerrung der Geometrie.

Die Isolierung der Borverbindung konnte über eine Reaktion von Sand mit 1,2-Dihydroxybenzol in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) erfolgen und veranschaulicht somit sehr eindeutig die Anwesenheit von Borverbindungen im

grobkörnigen Sand (**160**). Im Vergleich zu Silica Gel hat Sand als natürliche Siliciumdioxid-Ressource daher zwei maßgebliche Nachteile. Zum einen weist vor allem der grobkörnige Sand (**160**) eine hohe Partikelgröße und somit eine kleine Oberfläche auf. Weiterhin enthält Sand weitere Verbindungen, die nur schlecht bzw. gar nicht über die Depolymerisation mit Diol-Verbindungen in Kombination mit Brønsted-Basen abgebaut werden können.

Weitere Studien zur Depolymerisation von feinkörnigem Seesand wurden zudem mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in Triethylamin vorgenommen (s. Schema 4.75). Die Reaktionsvorbereitung, die Mikrowellensynthese sowie die Aufarbeitung erfolgten analog zu dem eben beschriebenen Verfahren mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig). Der Umsatz wurde ebenfalls anhand der nicht umgesetzten Masse Sand bestimmt.



Schema 4.75: Reaktionsschema zur Depolymerisation von Seesand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in Triethylamin.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Studien zur Depolymerisation von Siliciumdioxid, basierend auf der Reaktion von Seesand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in 5 mL Triethylamin zusammengefasst.

Tab. 4.11: Umsätze der Depolymerisation von Sand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) und Triethylamin.

Reaktionszeit	feinkörniger Seesand (159)
1 h	10%
5 h	12%
24 h	30%

Bei der Depolymerisation von feinkörnigem Seesand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in Triethylamin zeigen sich ähnliche Trends der Umsätze zur Reaktion in einer Ammoniak-Lösung. Während bei der Erhöhung der Reaktionszeit von einer auf fünf Stunden kaum eine merkliche Steigerung des Umsatzes erzielt werden konnte, fällt die Erhöhung des Umsatzes bei einer Laufzeit der Mikrowellenreaktion von 24 Stunden jedoch deutlich höher aus. Es konnten 30% des eingesetzten feinkörnigen Seesandes innerhalb von 24 Stunden depolymerisiert und in Lösung gebracht werden. Somit konnten mit Ammoniak als Brønsted-Base leicht höhere Umsätze in Höhe von 34-35% erzielt werden.

Anhand der Ergebnisse dieser experimentellen Studien kann zudem eindeutig gezeigt werden, dass im Vergleich zum Silica Gel ein vollständiger Umsatz des Sandes nicht erzielt

werden konnte. Zum einen hat dies seinen Ursprung in der Zusammensetzung des Sandes, der neben Siliciumdioxid weitere Verbindungen enthält, welche kaum bis gar nicht depolymerisiert werden können. Weiterhin hat die Körnung einen maßgeblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Depolymerisation von Siliciumdioxid über eine Synthese hexavalenter Silicate. Das sehr feine Silica Gel konnte innerhalb von fünf bis 15 Minuten vollständig in Lösung gebracht werden, während die beiden Sand-Arten auch nach 24 Stunden nur teilweise aufgelöst werden konnten.

Auch wenn die natürlichen SiO_2 -Ressourcen im Rahmen dieser Arbeit zu keinem vollen Umsatz zu hexavalenten Silicaten führen könnten, bestätigen die Ergebnisse das hohe Potential alternativer Silicium-Quellen für die Siliciumchemie. Weitere experimentelle Studien, beispielsweise mit feinporiger *Rice Husk Ash*, konnten leider nicht im Zuge der eigenen Forschung durchgeführt werden, bieten aber ein hohes Potential zur schnellen Depolymerisation über die Synthese hexavalenter Silicate.

Ebenfalls sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere Varianten zur Depolymerisation von Siliciumdioxid sowie zur direkten Darstellung von Tetraalkoxysilanen ausgehend von SiO_2 in einer Synthesemikrowelle untersucht und im nächsten Absatz vorgestellt werden.

4.4.3 Depolymerisation von Siliciumdioxid zu tetravalenten Silicaten

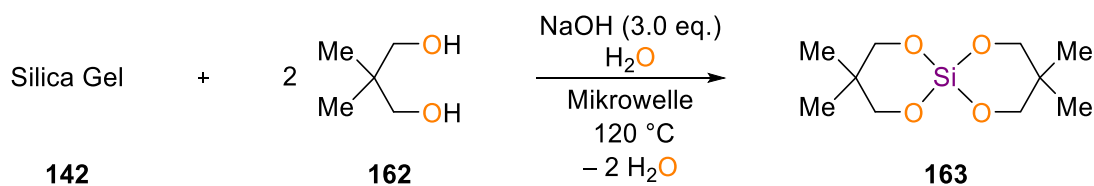
Die Depolymerisation von Siliciumdioxid über eine Reaktion mit aromatischen 1,2-Dihydroxy-Verbindungen in Anwesenheit einer Brønsted-Base konnte bereits seit den 1930er Jahren erfolgreich durchgeführt und unter Einsatz von einer Synthesemikrowelle im Rahmen dieser Arbeit deutlich beschleunigt werden. Ebenfalls ist eine solche Reaktion mit weiteren, nicht aromatischen 1,2- sowie 1,3-Diolen bekannt. Hierbei müssen jedoch Temperaturen von $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 4-18 Stunden aufgebracht werden (s. Schema 4.76).^[2,66]



Schema 4.76: Depolymerisation von Siliciumdioxid mit Ethylenglycol, katalysiert durch Triethylenetetramin und Kaliumhydroxid.^[66]

Unter Heizen in einer Synthesemikrowelle konnte ein vollständiger Umsatz des Silica Gels bereits nach ein bis zwei Minuten bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Vielmehr begann die Depolymerisation bereits während der Aufheizphase und war zu Beginn der eigentlichen Reaktionszeit nahezu abgeschlossen. Bei den im Rahmen der eigenen Studien durchgeführten Reaktionen wurde jedoch kein Ethylenglycol (**47**), sondern 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**162**) auf Grund der Verfügbarkeit im Chemikalienbestand des eigenen Arbeitskreises gewählt (s. Schema 4.77). Das Reagenz wurde im Überschuss von

5.0 Äquivalenten eingesetzt und konnte in einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung von 3 eq. NaOH in 5.0 mL H₂O mit Silica Gel (**142**) zur Reaktion gebracht werden.



Schema 4.77: Die Depolymerisation von Siliciumdioxid (**142**) konnte unter Einsatz von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**162**) und Natriumhydroxid in einer Synthesemikrowelle bei 120 °C bereit innerhalb von ein bis zwei Minuten erfolgen.

Zum Vergleich der Reaktionszeit in einer Synthesemikrowelle und unter konventionellem Heizen wurde in einem Referenzexperiment mit einem Heizpilz zum Rückfluss erhitzt. Nach etwa 70 Minuten konnte eine vollständige Depolymerisation des Silica Gels (**142**) beobachtet werden (s. Abb. 4.99).

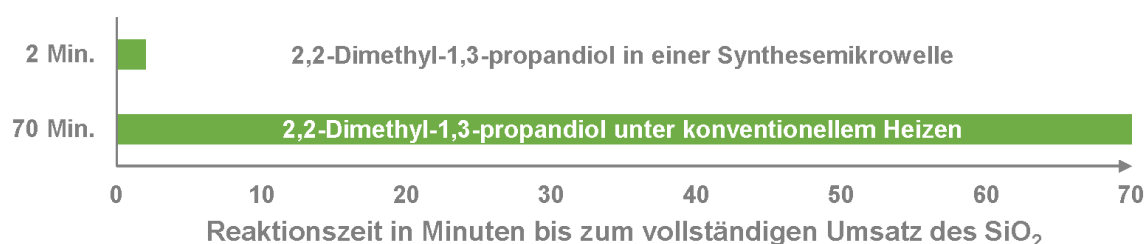


Abb. 4.99: Vergleich der Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz des Siliciumdioxids in einer Synthesemikrowelle (oben) und konventionellem (unten) Heizen.

Während der Reaktion bildeten sich unabhängig von der Heizmethode zwei Phasen, aus denen das Produkt über eine Extraktion mit *n*-Heptan als sehr zähflüssige, klare Masse isoliert werden konnte. Die Strukturaufklärung stellte sich jedoch als äußerst kompliziert heraus. Im GC/EI-MS Spektrum ist lediglich ein Peak des Diols (**162**) zu finden. Eine Elementaranalyse konnte vermutlich auf Grund von restlichen 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol- (**162**) sowie Wasser-Molekülen im Produkt nicht erfolgreich durchgeführt werden. Ebenfalls führte die Aufnahme eines ESI-Spektrums nicht zum gewünschten Erfolg.

Lediglich die NMR-spektrometrischen Untersuchungen in Wasser-*d*₂ können einen Einblick in die Struktur des Produktes liefern. In den ¹H- sowie {¹H}-¹³C-APT-NMR-Spektren zeigen sich erwartungsgemäß die charakteristischen Signale des 2,2-Dimethyl-1,3-propandiols (**162**). Im ¹H-Spektrum lassen sich demnach ein Singulett-Signal bei 0.73 ppm der Methylgruppen sowie ein Singulett Signal der CH₂-Einheiten mit einer chemischen Verschiebung von 3.25 ppm finden (s. Abb. 4.100 – oben). Auffällig ist hingegen, dass neben dem Lösungsmittel-Signal bei 4.67 ppm eine Schulter dieses Signals mit einer nahezu identischen Verschiebung zu sehen ist. Dieses Phänomen wurde bereits in den Studien zum hexavalenten Silicat **146** (s. Abschnitt 4.4.2.1) beobachtet und auf eine

Wechselwirkung des Silicats mit Wasser-Molekülen zurückgeführt. Auch bei diesem Silicat wäre eine solche Wechselwirkung denkbar.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,2-Dimethyl-1,3-propandiols (**162**) (s. Abb. 4.100 – unten) zeigen sich für die Signale der CH_3 - sowie CH_2 -Gruppen identische chemische Verschiebungen von 0.73 ppm und 3.25 ppm. Es lässt sich jedoch ein interessanter Unterschied finden. Bei der genaueren Betrachtung der zwei Signale fällt auf, dass beide ein weiteres, nur minimal tieffeldverschobenes Signal überlagern. Die Schulter des Lösungsmittelsignals ist ebenfalls vorhanden, im Vergleich zum Silicat **163** jedoch geringer ausgeprägt. Der Grund dieser doppelten Signalsätze konnte nicht aufgeklärt werden. Jedoch lässt sich vermuten, dass diese aufgrund einer Wechselwirkung der Hydroxy-Gruppen mit dem D_2O entstehen. Vorstellbar wäre, dass die OH-Gruppen teilweise protoniert vorliegen und hieraus zwei Signalsätze resultieren.

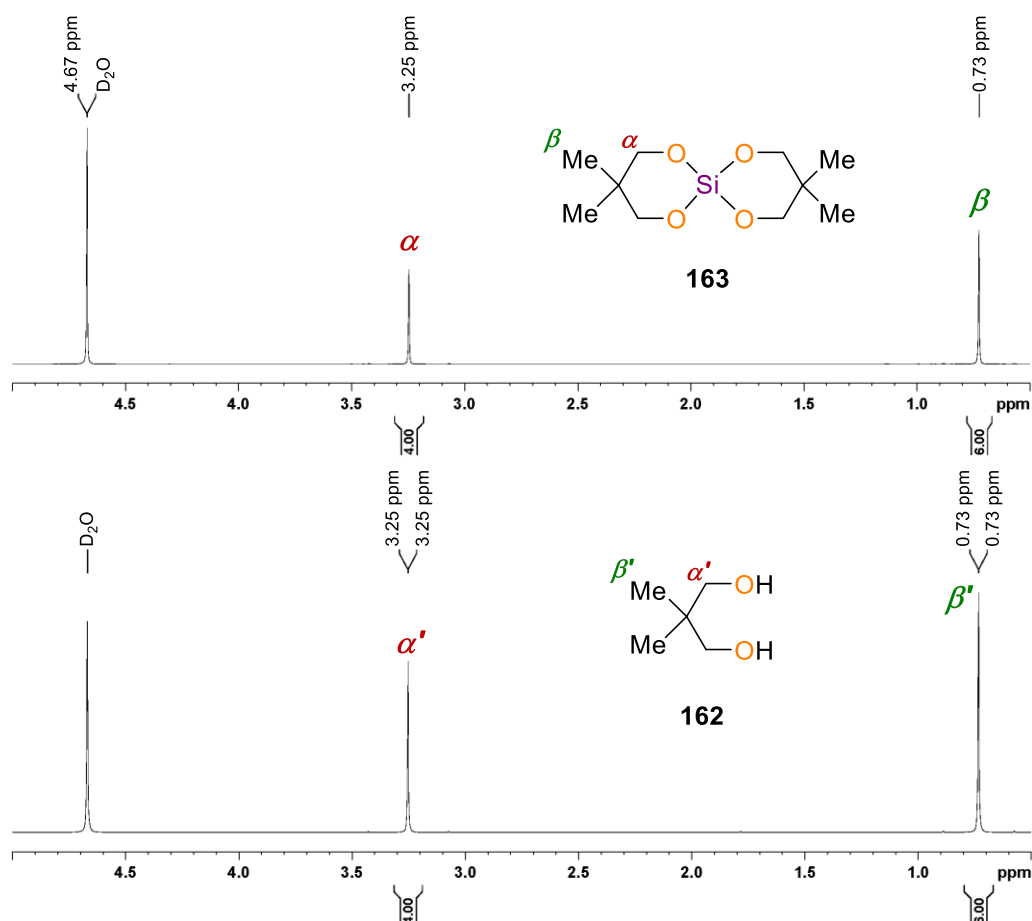


Abb. 4.100: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des tetravalenten Silicats (**163** – oben) sowie des 2,2-Dimethyl-1,3-propandiols (**162** – unten).

Da diese zwei Signalsätze lediglich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ungebundenen Diols **162** vorzufinden sind und nicht im Spektrum des Silicats **163** beobachtet werden können, lässt sich vermuten, dass die Diol-Liganden in Verbindung **163** erfolgreich das Siliciumzentrum koordinieren. Eine Protonierung der Sauerstoffzentren ist deutlich unwahrscheinlicher, wenn diese in einem Silicat gebunden sind. Ein eindeutiges Indiz ist dies jedoch nicht. Somit bedarf es weiterer Untersuchungen zur Strukturaufklärung von Silicat **163**.

Hierzu wurde ein $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen und ein Signal mit einer Verschiebung von -71.9 ppm erhalten (s. Abb. 4.101). Dieses liegt in einem für vierfach-koodinierte Silicate charakteristischen Verschiebungsbereich und deutet so ebenfalls auf eine erfolgreiche Synthese der tetravalenten Verbindung **163** hin.^[64] Es fällt jedoch auf, dass das Signal nur eine relativ geringe Intensität aufweist. Diese Auffälligkeit konnte ebenfalls bei den vorherigen hypervalenten Silicaten beobachtet werden. Zur eindeutigen Strukturaufklärung wäre ein ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum, welches bisher noch nicht erfolgreich gemessen werden konnte, hilfreich.

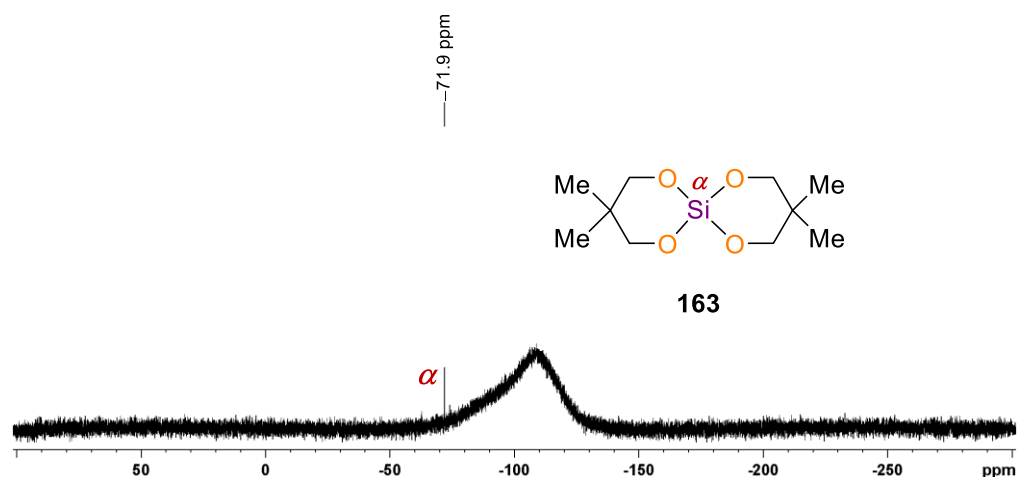
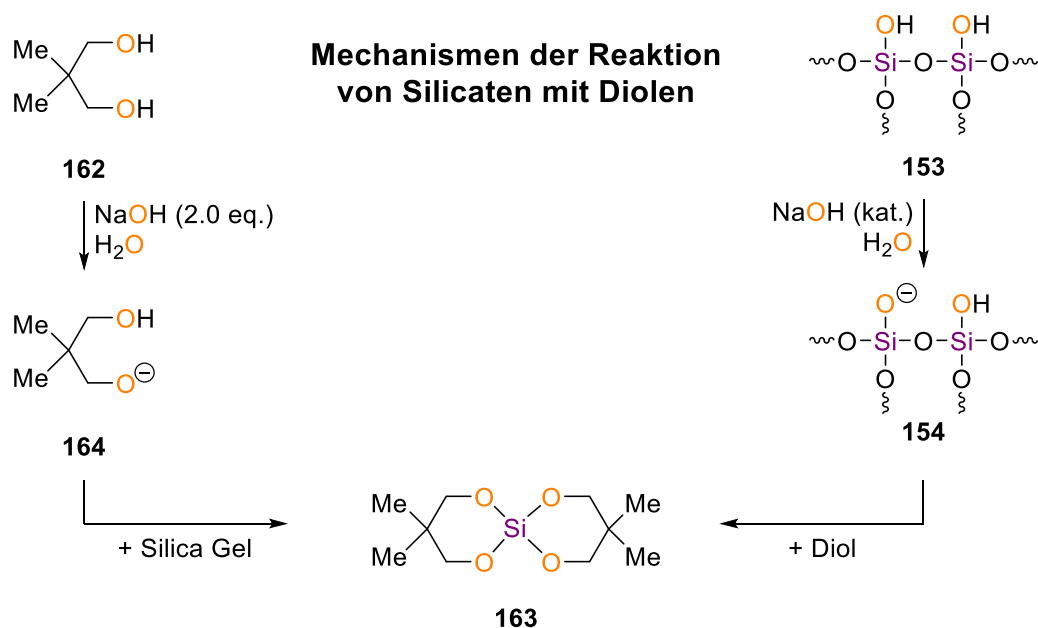


Abb. 4.101: $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektrum des tetravalenten Silicats **163**.

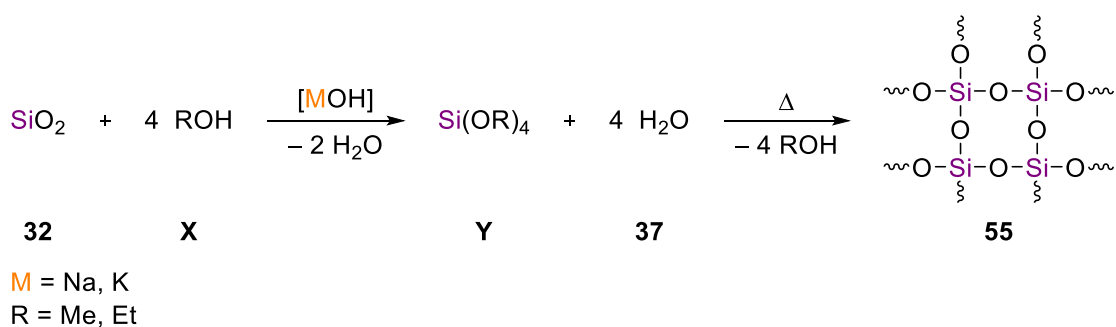
Somit bleibt festzuhalten, dass die genaue Struktur des tetravalenten Silicats **163** nicht aufgeklärt werden konnte. Jedoch wurde eine minutenschnelle Reaktion zur Depolymerisation von Siliciumdioxid entwickelt, die in einer Synthesemikrowelle durchgeführt werden kann.

Analoge experimentelle Studien mit Sand als Silicium-Quelle konnten bisher nicht zielführend durchgeführt werden. Die Ursache hierfür kann anhand der in Abschnitt 4.4.2.5 beschriebenen Mechanismen erklärt werden. Die Acidität der Silanol-Gruppen scheint höher als die Acidität des Diols zu sein, sodass ein anderer Mechanismus als bei den Reaktionen mit Brenzkatechinen vorherrscht. Im Falle dieser Depolymerisation werden zunächst die Silanol-Gruppen der Siliciumdioxid-Oberfläche deprotoniert und anschließend über eine Kondensation mit den Hydroxy-Gruppen der Dirole umgesetzt (s. Schema 4.78 – rechts). Jedoch bedarf es hierfür lediglich katalytischer Mengen eines Alkalimetallhydroxids. Größere Mengen der Base würden zur vollständigen Deprotonierung aller Silanol-Gruppen führen und eine Kondensation verhindern. An der Oberfläche von Sand sind jedoch deutlich weniger Silanol-Gruppen vorzufinden, da die spezifische Oberfläche im Vergleich zu Silica Gel deutlich geringer ist. Unsere Studien können demnach zeigen, dass eine Menge von drei Äquivalenten Natriumhydroxid deutlich zu hoch für die Depolymerisation von Sand ist und in zukünftigen Untersuchungen verringert werden muss.^[1,67,75]



Schema 4.78: Potenzielle Mechanismen der Depolymerisation von Siliciumdioxid mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol.^[1,67,75]

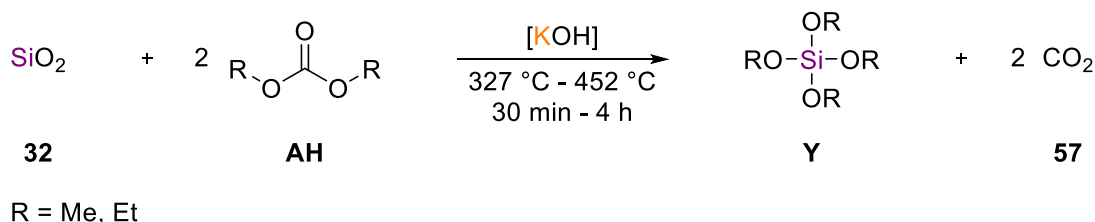
Neben der Reaktion von Diol-Verbindungen mit Siliciumdioxid wurden in der Literatur bereits weitere Ansätze zur Depolymerisation von SiO_2 sowie zur direkten Synthese von Tetraalkoxysilanen (**Y**) vorgestellt. Das Ziel aller Bestrebungen ist eine direkte Reaktion von SiO_2 mit Alkoholen zum Aufbau von Tetraalkoxysilanen (**Y**). Ein großes Problem hierbei stellt jedoch die Freisetzung von Wasser dar, die wiederum zur Ausbildung polymerer Siliciumdioxid-Strukturen (**55**) führt (s. Schema 4.79). Daher muss entweder eine Methode zur Bindung des freiwerdenden Wassers oder ein alternativer Reaktionspfad gefunden werden. Beide Ansätze wurden auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht und Mikrowellen-basierte Studien durchgeführt.



Schema 4.79: Bei der direkten Synthese von **Y** ausgehend von SiO_2 und vier Äquivalenten eines primären Alkohols werden zwei Äquivalente Wasser freigesetzt, die zur erneuten Polymerisation des Siliciumdioxids führen können.^[70]

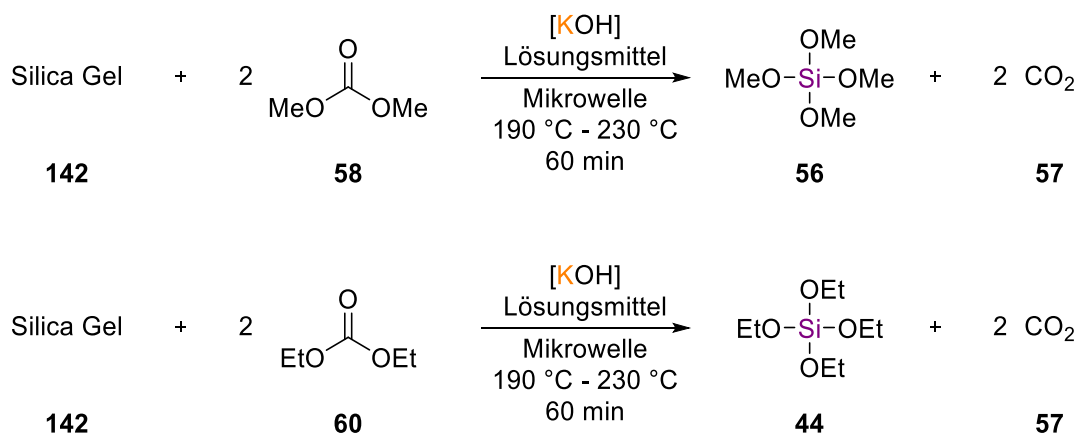
Bei der Reaktion von Siliciumdioxid mit einem Dialkylcarbonat (**AH**) wird die Bildung von Wasser vermieden und stattdessen Kohlenstoffdioxid (**57**) freigesetzt (s. Schema 4.80). Somit kann eine unerwünschte Polymerisation des entstehenden Tetraalkoxysilans (**Y**) vermieden werden. Jedoch muss diese Synthese in einem *fixed bed flow* Reaktor bei etwa

400 °C erfolgen und ist daher eher weniger zur Darstellung großer Mengen des gewünschten Silans geeignet.



Schema 4.80: Depolymerisation von Siliciumdioxid mit einem Dialkylcarbonat unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid.

Im Rahmen der eigenen experimentellen Studien wurde eine Mikrowellensynthese zur Durchführung dieser Reaktion entwickelt. Hierbei wurden Dimethyl- (**58**) sowie Diethylcarbonat (**60**) als Reagenz eingesetzt (s. Schema 4.81).



Schema 4.81: Synthese der Tetraalkoxysilane **56** und **44** über eine Reaktion von Silica Gel (**142**) mit Dimethylcarbonat (**58**) bzw. Diethylcarbonat (**60**) in THF oder Triethylamin unter Mikrowelleneinstrahlung.

Als Katalysator wurden 0.1 eq. Kaliumhydroxid zugesetzt. Weiterhin musste ein Lösungsmittel gewählt werden, welches sich gut unter Mikrowelleneinstrahlung erwärmen lässt und keine Polymerisation des entstehenden Tetraalkoxysilans (**Y**) begünstigt. Hierbei wurde sich für Triethylamin sowie Tetrahydrofuran entschieden. Die Reaktionslösungen wurden bei einer maximalen Leistung von 300 Watt erhitzt und bei lösungsmittelabhängigen, maximalen Temperaturen von etwa 190 °C bis 230 °C eine Stunde lang gerührt (s. Abb. 4.1).

Tab. 4.12: Maximal erreichte Temperaturen der Synthese von Tetramethoxy- (**56**) sowie Tetraethoxysilan (**44**) über eine Reaktion von Silica Gel mit Dimethyl- (**58**) bzw. Diethylcarbonat (**60**) in Triethylamin oder Tetrahydrofuran.

Dialkylcarbonat / Lösungsmittel	Triethylamin	Tetrahydrofuran
Dimethylcarbonat (58)	191 °C	202 °C
Diethylcarbonat (60)	228 °C	211 °C

Bei allen durchgeführten Reaktionen konnte das vorgelegte Silica Gel (**142**) offensichtlich nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Es bildete sich während der Mikrowellenreaktion ein klumpiger, teilweise dunkler Feststoff (s. Abb. 4.102).

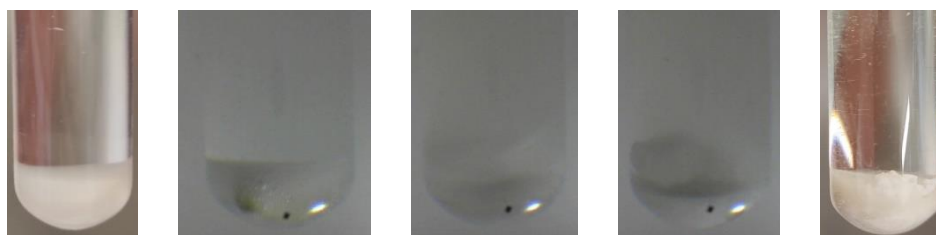
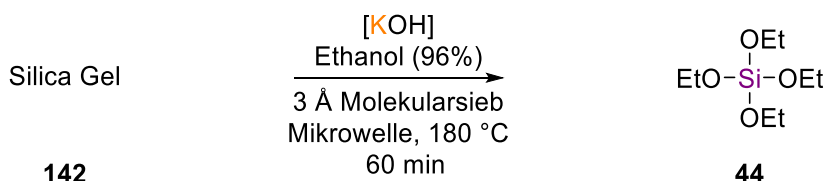


Abb. 4.102: Fotos der Mikrowellensynthese von Tetraethoxysilan (**44**) in Triethylamin in einer Synthesemikrowelle. Die Abbildungen zeigen das Reaktionsgefäß vor der Reaktion (links), im Mikrowellenreaktor zu Beginn (Mitte – links), während (Mitte) und nach der Reaktion (Mitte – rechts) sowie außerhalb der Mikrowelle im Anschluss der Synthese (rechts).

Die Reaktionslösung wurde mittels GC/EI-MS Analytik untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das Tetramethoxysilan (**56**) bzw. Tetraethoxysilan (**44**) erfolgreich synthetisiert werden konnte. Eine Aufarbeitung und Quantifizierung der Synthese konnte bisher jedoch nicht erfolgen und ist sicherlich interessant für zukünftige Studien.

Die Bildung bzw. Veränderung des Feststoffes könnte auf eine Reaktion des dargestellten Tetraalkoxysilans (**Y**) mit noch nicht depolymerisiertem Siliciumdioxid zurückgeführt werden. Daher sollte im Fokus zukünftiger Studien vor allem die Entwicklung einer Apparatur sowie die Anpassungen der Reaktionsbedingungen stehen, bei denen diese Nebenreaktion vermieden werden kann.

Ein weiterer Ansatz zur Synthese von Tetraalkoxysilanen (**Y**) ist die Reaktion von Silica Gel mit Alkoholen unter Bindung des entstehenden Wassers mit Molekularsieben. Hierzu wurden bereits Studien von der Arbeitsgruppe um N. FUKAYA in einem speziell entwickelten Autoklav durchgeführt.^[71] Diese Idee dienen als Grundlage für folgende Untersuchungen in einer Synthesemikrowelle (s. Schema 4.82).



Schema 4.82: Synthese von Tetraethoxysilan (**44**) über eine Reaktion von Silica Gel (**142**) mit Ethanol unter Zugabe von 3 Å Molekularsieb.

Als Katalysator wurde ebenfalls Kaliumhydroxid und als Lösungsmittel Ethanol (96%ig) eingesetzt. Letzteres wurde vorgelegt und mit Molekularsieb versehen, um dieses vorzutrocknen. Nach der Zugabe von Silica Gel sowie Kaliumhydroxid wurde die Reaktionslösung unter Einstrahlung der maximalen Leistung von 300 Watt auf 180 °C erhitzt und für eine Stunde gerührt. Die Analytik der Lösung wurde mittels GC/EI-MS durchgeführt und zeigte leider keinen Nachweis von Tetraethoxysilan (**44**). Daher konnte diese Synthese nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Bei der Betrachtung des Reaktionsgefäßes nach der Mikrowellensynthese fällt hingegen auf, dass sich zwischen dem Molekularsieb ein weißer Feststoff gebildet hat (s. Abb. 4.103). Dieses könnte auf eine Polymerisation des entstandenen Tetraethoxysilans (**44**) und somit zum erneuten Aufbau oligomerer Siliciumdioxid-Strukturen hinweisen. Weiterhin wäre denkbar, dass entweder eine Reaktion des Ethanols oder des Tetraethoxysilans (**44**) mit dem Molekularsieb stattfindet, da dieses ebenfalls aus einem Siliciumdioxid-Gerüst aufgebaut ist.

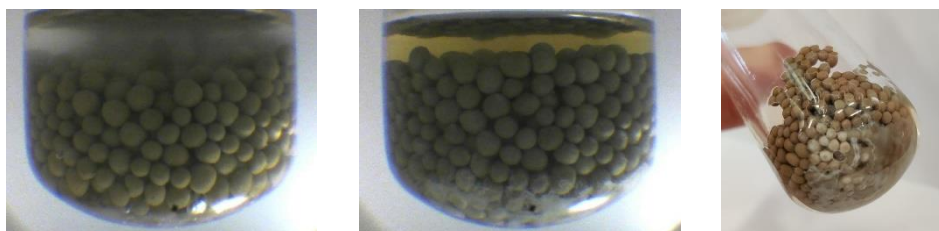


Abb. 4.103: Fotos der Synthese von Tetraethoxysilan (**44**) über eine Mikrowellenreaktion von Silica Gel (**142**) mit Ethanol zu Beginn (links), während (Mitte) und nach der Reaktion (rechts).

Trotzdem bietet auch diese Synthese Potential zur Lösung der *Grand Challenge*. Die Entwicklung einer Mikrowellen-Apparatur zur Trennung der Reaktionslösung vom Molekularsieb könnte analog zu den Studien von N. FUKAYA zielführend sein und die Bindung des entstehenden Wassers ermöglichen.^[89]

4.4.4 Ausblick

Die theoretischen sowie experimentellen Studien zum Mechanismus der Depolymerisation von Siliciumdioxid-Verbindungen konnten interessante Kenntnisse für die Gestaltung zukünftiger Synthesen liefern. Brenzkatechin-Derivate zeigen eine höhere Acidität als die

Silanol-Gruppen der Silica Gel Oberfläche und werden demnach im ersten Reaktionsschritt deprotoniert. Die eingesetzte Brønsted-Base kann demzufolge im Überschuss eingesetzt werden. Ethylenglycol-Derivate und nicht-aromatische Alkohole weisen hingegen eine geringere Acidität auf. Daher basiert diese Reaktion auf einem anderen Mechanismus, bei dem die Silanol-Gruppen zunächst deprotoniert werden und Folge dessen nur katalytische Mengen der Base verwendet werden dürfen. Über einen Vergleich der Acidität der Silanol-Gruppen mit der Acidität des eingesetzten Reagenzes kann somit der mechanistische Reaktionsverlauf abgeschätzt und Rückschlüsse auf die einzusetzende Menge der Brønsted-Base gezogen werden.

Die hier vorgestellten Mikrowellen-basierten Depolymerisationen konnten ausgehend von Silica Gel, feinkörnigem Seesand sowie grobkörnigem Sand in wässrigem Medium durchgeführt werden. In literaturbekannten Synthesen wurden hingegen frisch gefällte Kieselsäure, Tetraalkoxysilane oder Tetrachlorsilane als Edukte verwendet, die molekular vorliegen und somit deutlich reaktiver sind. Trotzdem ermöglicht die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Mikrowellensynthesen eine drastische Reduzierung der Reaktionszeit im Vergleich zu den literaturbekannten Reaktionen. Insbesondere die Studien mit Sand waren bisher auf Grund von wochen- bis monatelangen Reaktionszeiten unattraktiv und konnten erstmals über den Einsatz einer Synthesemikrowelle ermöglicht werden (s. Abb. 4.104).

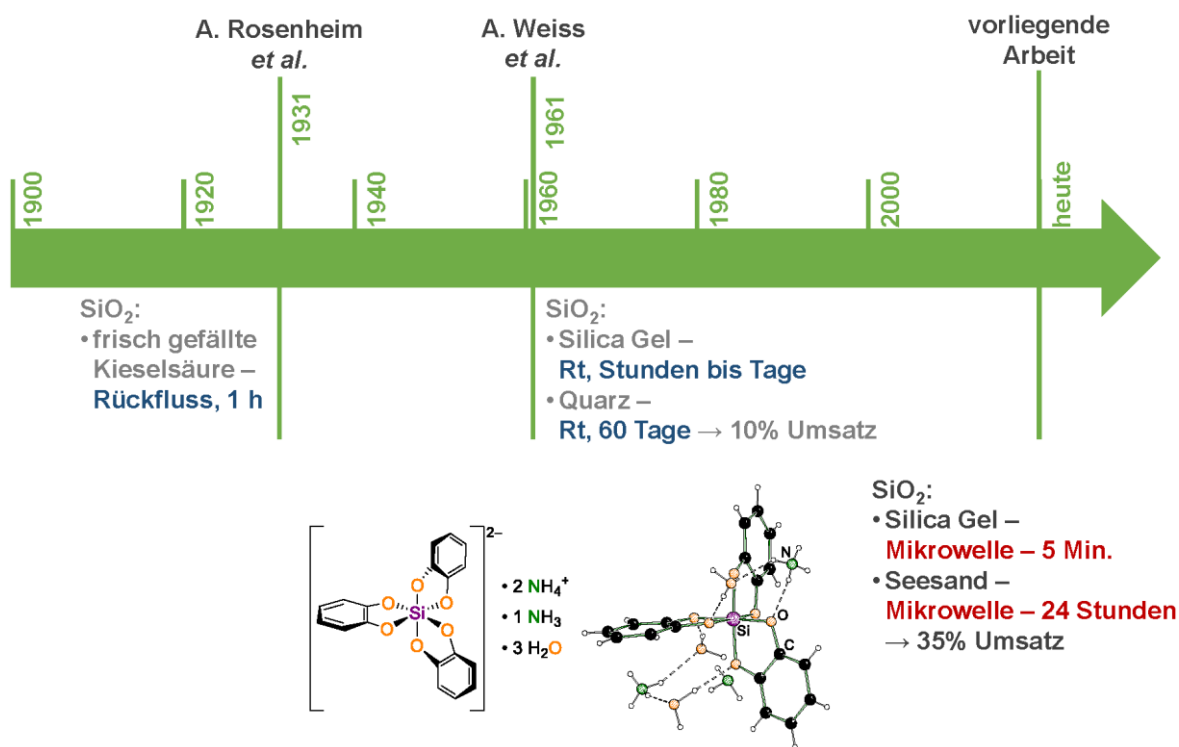


Abb. 4.104: Übersicht über die Entwicklung der Synthese hexavalenter Silicate aus SiO_2 .^[1-3]

Die Reaktionsführung unter Mikrowelleneinstrahlung bietet daher viel Potential für systematische Studien insbesondere mit natürlichen, bisher scheinbar zu unreaktiven Silicium-Quellen, wie beispielsweise Sand und Reishülsen.

Tab. 4.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **143** und **144**.

Verbindung	Silicat 143	Silicat 144
Summenformel	C ₃₆ H ₆₂ N ₄ O ₂₂ Si ₂	C ₁₈ H ₂₉ N ₃ O ₉ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	958.06	459.53
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.2657(16)	9.5858(14)
<i>b</i> [Å]	13.7141(13)	10.6644(14)
<i>c</i> [Å]	14.8519(12)	11.545(2)
α [°]	86.502(4)	109.224(8)
β [°]	69.133(5)	99.342(7)
γ [°]	73.205(5)	97.404(7)
Zellvolumen [Å ³]	1919.33(18)	1078.4(3)
Z	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.425	1.415
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.487	1.458
<i>F</i> (000)	1018.0	488.0
Kristallgröße [mm ³]	0.343 × 0.231 × 0.142	0.594 × 0.5 × 0.042
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 Θ [°]	6.376 bis 158.316	8.312 bis 149.782
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	80130	21038
Unabhängige Reflexe	9577 [<i>R</i> _{int} = 0.0243, <i>R</i> _{sigma} = 0.0123]	4399 [<i>R</i> _{int} = 0.0351, <i>R</i> _{sigma} = 0.0227]
Daten / Restraints / Parameter	9577/0/754	4399/0/348
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.030	1.029
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0325, <i>wR</i> ₂ = 0.0890	<i>R</i> ₁ = 0.0354, <i>wR</i> ₂ = 0.0929
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0333, <i>wR</i> ₂ = 0.0898	<i>R</i> ₁ = 0.0373, <i>wR</i> ₂ = 0.0951
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.49/-0.49	0.41/-0.42

Tab. 4.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **145** und **147**.

Verbindung	Silicat 145	Silicat 147
Summenformel	C ₂₄ H ₃₈ N ₆ O ₈ Si	C ₃₀ H ₃₃ N ₃ O ₈ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	566.69	591.68
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.402(2)	10.083(3)
<i>b</i> [Å]	11.6479(16)	22.722(4)
<i>c</i> [Å]	12.200(2)	13.397(3)
α [°]	100.345(9)	90
β [°]	104.291(10)	106.752(9)
γ [°]	109.706(10)	90
Zellvolumen [Å ³]	1415.5(4)	2939.2(11)
Z	2	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.330	1.337
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.218	1.176
<i>F</i> (000)	604.0	1248.0
Kristallgröße [mm ³]	0.433 × 0.373 × 0.116	0.22 × 0.2 × 0.123
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	7.808 bis 159.138	7.782 bis 149.05
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	86877	30500
Unabhängige Reflexe	6089 [<i>R</i> _{int} = 0.0318, <i>R</i> _{sigma} = 0.0106]	5982 [<i>R</i> _{int} = 0.0436, <i>R</i> _{sigma} = 0.0270]
Daten / Restraints / Parameter	6089/0/440	5982/0/434
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.032	1.037
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0344, w <i>R</i> ₂ = 0.0906	<i>R</i> ₁ = 0.0462, w <i>R</i> ₂ = 0.1144
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0346, w <i>R</i> ₂ = 0.0908	<i>R</i> ₁ = 0.0586, w <i>R</i> ₂ = 0.1246
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.40/-0.33	0.43/-0.37

Tab. 4.15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **148** und **149**.

Verbindung	Silicat 148	Silicat 149
Summenformel	$C_{18}H_{22}Na_2O_{11}Si$	$C_{18}H_{33}Na_2O_{14}$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	488.42	519.42
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{3}$	$P2_1/c$
a [Å]	21.670(2)	14.2096(6)
b [Å]	21.670(2)	24.9641(10)
c [Å]	8.114(2)	6.8233(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	102.2770(10)
γ [°]	120	90
Zellvolumen [Å ³]	3300.0(10)	2365.07(17)
Z	6	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm^3]	1.475	1.459
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.859	0.155
$F(000)$	1524.0	1100.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.375 \times 0.118 \times 0.06$	$0.889 \times 0.198 \times 0.132$
Strahlungsquelle	$CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178$)	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.708 bis 158.866	4.388 bis 61.052
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 22$ $-21 \leq k \leq 27$ $-10 \leq l \leq 8$	$-20 \leq h \leq 17$ $-29 \leq k \leq 35$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl gemessener Reflexe	32293	53055
Unabhängige Reflexe	4719 [$R_{int} = 0.0350$, $R_{sigma} = 0.0190$]	7219 [$R_{int} = 0.0351$, $R_{sigma} = 0.0215$]
Daten / Restraints / Parameter	4719/0/329	7219/0/350
Goodness-of-fit auf F^2	1.035	1.031
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.0979$	$R_1 = 0.0634$, $wR_2 = 0.1832$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0423$, $wR_2 = 0.1021$	$R_1 = 0.0752$, $wR_2 = 0.1951$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.39/−0.28	1.03/−0.92

Tab. 4.16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **150** und **155**.

Verbindung	Silicat 150	Silicat 155
Summenformel	C ₁₈₀ H ₂₆₄ N ₁₂ O ₃₆ Si ₆	C ₃₆ H ₅₄ N ₂ O ₈
Formelmass [g·mol ⁻¹]	3340.64	642.81
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	17.1281(7)	15.3199(9)
<i>b</i> [Å]	20.9095(7)	14.0518(8)
<i>c</i> [Å]	25.6148(11)	16.8116(9)
α [°]	89.338(2)	90
β [°]	75.381(3)	102.037(2)
γ [°]	86.390(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	8859.0(6)	3539.5(3)
Z	6	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.253	1.206
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.066	0.084
<i>F</i> (000)	3603.0	1392.0
Kristallgröße [mm ³]	0.168 × 0.141 × 0.106	0.662 × 0.575 × 0.431
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	3.564 bis 149.484	3.812 bis 80.628
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Anzahl gemessener Reflexe	291952	655673
Unabhängige Reflexe	36237 [<i>R</i> _{int} = 0.0420, <i>R</i> _{sigma} = 0.0199]	22327 [<i>R</i> _{int} = 0.0457, <i>R</i> _{sigma} = 0.0124]
Daten / Restraints / Parameter	36237/12/2219	22327/0/453
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.030	1.040
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0484, w <i>R</i> ₂ = 0.1283	<i>R</i> ₁ = 0.0376, w <i>R</i> ₂ = 0.1096
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0547, w <i>R</i> ₂ = 0.1340	<i>R</i> ₁ = 0.00472, w <i>R</i> ₂ = 0.1180
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.00/-0.81	0.58/-0.25

Tab. 4.17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Verbindungen **161**.

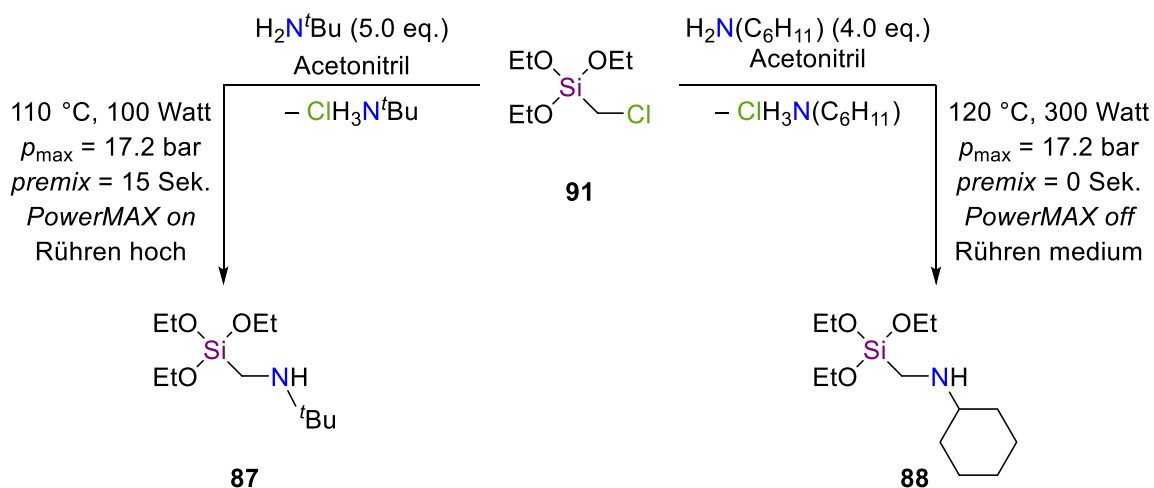
Verbindung	Silicat 161
Summenformel	C ₆₀ H ₇₅ B ₅ N ₁₀ O ₂₀
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1310.35
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.9171(10)
<i>b</i> [Å]	16.6622(13)
<i>c</i> [Å]	16.9047(13)
α [°]	90.116(4)
β [°]	104.494(5)
γ [°]	93.831(4)
Zellvolumen [Å ³]	3242.0(5)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.342
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.830
<i>F</i> (000)	1380.0
Kristallgröße [mm ³]	0.955 × 0.69 × 0.054
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	5.316 bis 149.478
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	60742
Unabhängige Reflexe	13152 [<i>R</i> _{int} = 0.0473, <i>R</i> _{sigma} = 0.0363]
Daten / Restraints / Parameter	13152/0/980
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	1.038
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0526, <i>wR</i> ₂ = 0.1224
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0698, <i>wR</i> ₂ = 0.1352
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.26/-0.24

5 Zusammenfassung

Es konnte über die Entwicklung verschiedener Mikrowellensynthesen gelingen, einen neuen Zugang zu (Aminomethyl)silanen mit einem sekundären Aminomethyl-Seitenarm zu schaffen sowie die Darstellung von hexavalenten Silicaten und Tetraalkoxysilanen ausgehend von Silica Gel und Sand zu ermöglichen. Weiterhin konnten die synthetisierten (Aminomethyl)silane hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht und neue Erkenntnisse zur Deprotonierung von Aminosilanen sowie zur Carbolithierung von sekundären (Aminomethyl)vinyllsilanen gewonnen werden.

5.1 Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen

Die Synthesen von (*tert*-Butylaminomethyl)- (**87**) sowie (Cyclohexylaminomethyl)-triethoxysilan (**88**) konnten erfolgreich unter Mikrowelleneinstrahlung durchgeführt werden (s. Schema 5.1). Hierzu wurde eine extra entwickelte Gasapparatur zur inertem Handhabung der Mikrowellengefäße genutzt, sowie ein GASADDITION-TOOL zur Aufrechterhaltung der Argonatmosphäre in 80 mL Reaktionsgefäßen eingesetzt. Als Lösungsmittel zeigte sich auf Grund der guten Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld Acetonitril als äußerst gut geeignet. Dieses muss bedingt durch die hohe Empfindlichkeit des Edukts sowie des Produkts gegenüber einer Hydrolyse in einer Reinheit von 99.9% eingesetzt werden und ermöglicht zudem eine simple Abtrennung des Hydrochlorids des jeweiligenamins, welches als Nebenprodukt anfällt und als kristalliner Feststoff von der Reaktionslösung über eine inerte Filtration entfernt werden kann.



Schema 5.1: Reaktionsschema zur Mikrowellen-gestützten Synthese von (*tert*-Butylaminomethyl)- (**87**) sowie (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**).

Über die Anpassung der Reaktionsbedingungen und der Parameter der Synthesemikrowelle konnte die Reaktionszeit auf eine Stunde reduziert und somit ein sehr schneller Zugang zu (Aminomethyl)triethoxysilanen geschaffen werden (s. Abb. 5.1). Weiterhin

konnte eine Methode zur Reaktionsführung in einem *open vessel* Aufbau entwickelt werden, die es ermöglicht die Reaktionslösung zur Synthese von (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**) unter Mikrowellenstrahlung zum Rückfluss zu erhitzen und somit herkömmliche Reaktionsgefäße in der Größenordnung der Mikrowellen-Reaktionskammer einzusetzen.

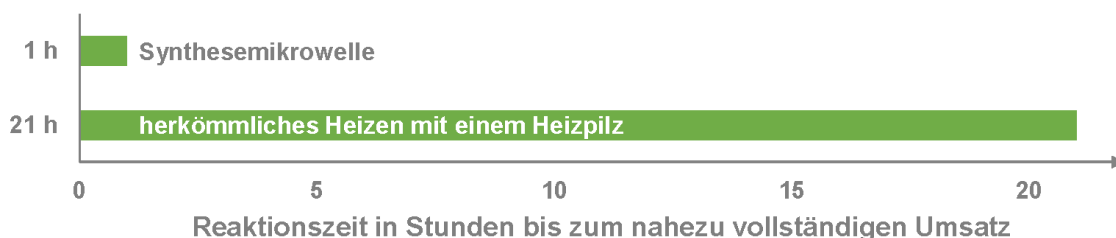
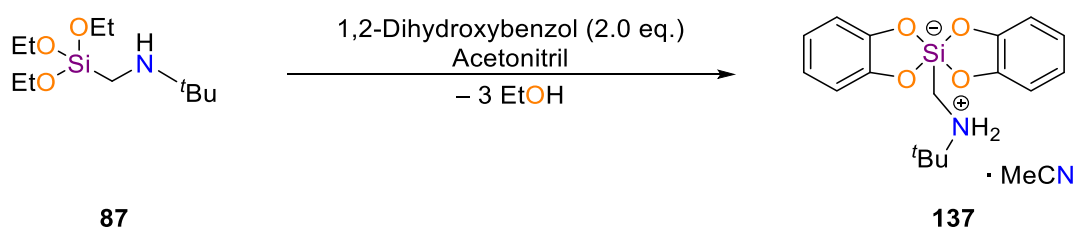


Abb. 5.1: In einer Synthesemikrowelle konnte bereits nach einer Stunde ein fast vollständiger Umsatz des (Chlormethyl)triethoxysilans (**91**) festgestellt werden, während unter herkömmlichem Heizen mit einem Heizpilz etwa 21 Stunden benötigt wurden.

Zur Analytik konnte neben GC/EI-MS-Analysen und ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektren eine Isolierung des Hydrochlorids vom (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) erfolgen und eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Herausforderungen bei der Synthese sowie der Analytik war vor allem die hohe Empfindlichkeit der beiden (Aminomethyl)triethoxysilane gegenüber einer Hydrolyse, die auf den elektronischen Eigenschaften dieser *alpha*-Silane beruht. Über die Entwicklung von entsprechenden Arbeitsmethoden und Reaktionsbedingungen konnte die Synthese in einer Labormikrowelle ermöglicht und somit ein sehr schneller Zugang zu (Aminomethyl)silanen geschaffen werden. Weiterhin konnte im Vergleich zu herkömmlichen Synthesen eine einfachere Synthese von sekundären (Aminomethyl)silanen über eine Reaktion mit oftmals leicht siedenden, primären Aminen ermöglicht werden.

Das neu entwickelte Alkoxysilan **87** konnte zudem zur Isolation von drei pentavalenten, zwitterionischen Silicaten eingesetzt werden, welche ebenfalls einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Die Synthese erfolgt ausgehend von Silan **87** in Acetonitril oder Toluol unter Zugabe eines 1,2-Dihydroxybenzolderivats und Freisetzung von Ethanol (s. Schema 5.2).



Schema 5.2: Synthese eines pentavalenten, zwitterionischen Silicats mit sekundärem Aminomethyl-Seitenarm.

Die erhaltenen Molekülstrukturen weisen verzerrte Geometrien zwischen einer trigonalen Bipyramide (TBP) und einer quadratischen Pyramide (QP) auf. Die Abweichungen von einer TBP zur QP konnten über die Dieder-Winkel-Methode bestimmt werden und ergaben Werte zwischen 27% und 82% (s. Abb. 5.2). Das Zentralatom ist hierbei immer das Siliciumatom, welches von vier Sauerstoffzentren und einem Kohlenstoffrest des Aminomethyl-Seitenarms umgeben ist. In einer idealen trigonal bipyramidalen Struktur überbrücken die Sauerstoffzentren der Diol-Liganden jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position. Der Amino-Henkel befindet sich in der äquatorialen Ebene. In einem quadratisch pyramidalen Aufbau bilden die vier Sauerstoffzentren hingegen die Grundfläche und der Kohlenstoff-Substituent steht auf dieser Fläche.

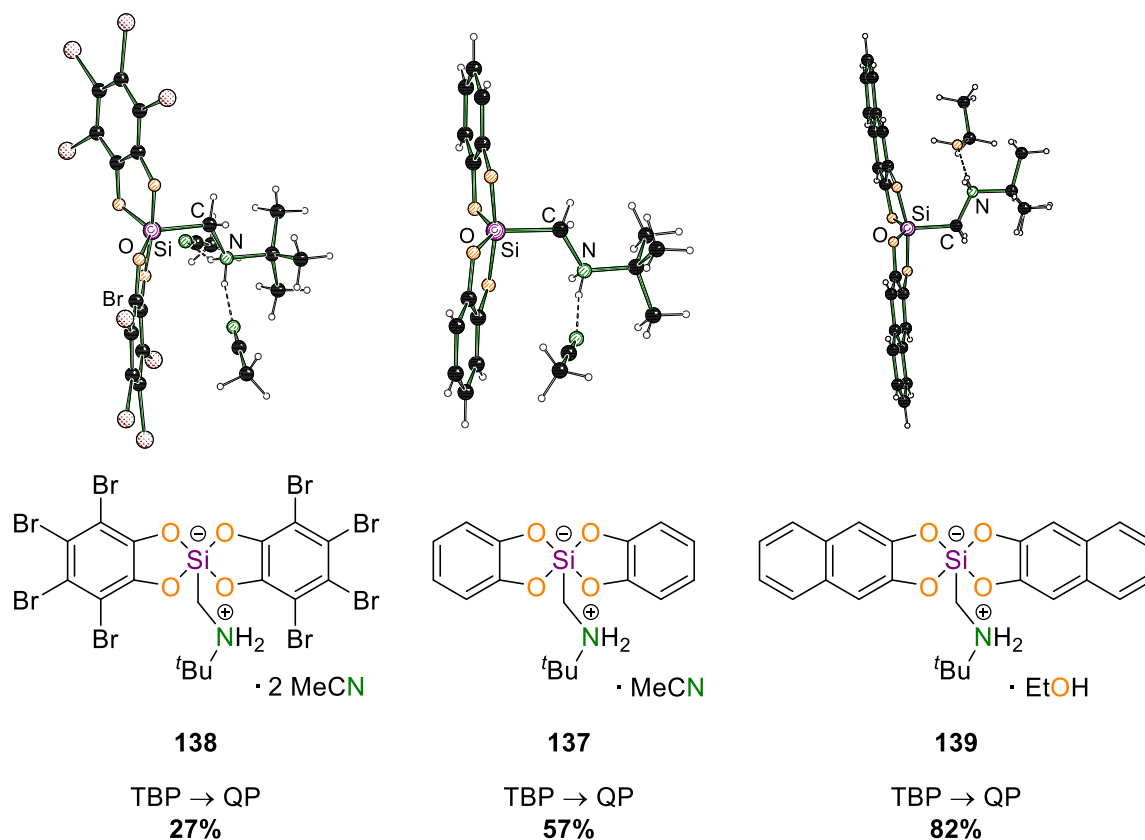


Abb. 5.2: Molekülstrukturen der drei pentavalenten, zwitterionischen Silicate **137**, **138** und **139** im Festkörper mit Angabe der Abweichung von der trigonalen Bipyramide (TBP) zur quadratischen Pyramide (QP), welche über die Dieder-Winkel-Methode bestimmt wurden.

Die geringste Abweichung von einer idealen, trigonalen Bipyramide zeigt Silicat **138**. Dieses weist zudem Wechselwirkungen zu zwei Acetonitril-Molekülen auf. Die Silicate **137** und **139** zeigen Wasserstoffbrückenbindung zu lediglich einem Acetonitril bzw. einem Ethanol-Molekül sowie eine Wechselwirkung mit der jeweils benachbarten asymmetrischen Einheit. Aus dieser intramolekularen Interaktion resultiert die stärkere Verzerrung, die bei Verbindung **139** sogar zu einer eher quadratisch pyramidalen Geometrie führt.

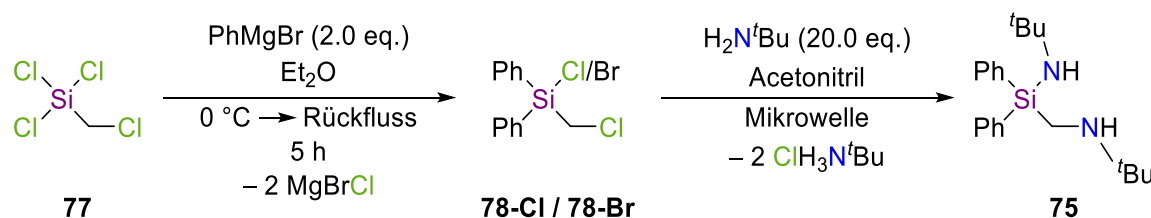
Über den Einsatz des neu entwickelten (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilans (**87**) konnten mit den drei hier vorgestellten Silicaten erstmals zwitterionische, pentavalente Silicate

isoliert werden, die ein sekundäres Stickstoffzentrum im Aminomethyl-Seitenarm aufweisen. Dieses Strukturmotiv war bisher nur von Disilicaten bekannt und konnte somit zur Erweiterung des Spektrums an zwitterionischen Silicaten beitragen.

Die Erkenntnisse dieser inerten Mikrowellensynthese sollten ebenfalls im Rahmen der Darstellung von Amino(aminomethyl)organosilanen genutzt werden. Es konnte hierüber gelingen Aminosilane aufzubauen, die zwei sekundäre Stickstoffzentren aufweisen und hinsichtlich einer Deprotonierung an zwei Positionen untersucht werden können.

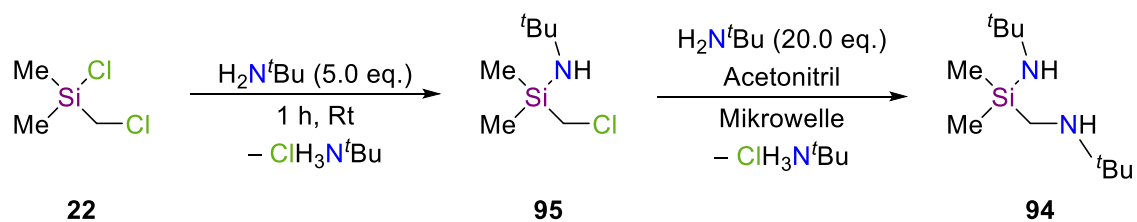
5.2 Synthese und Deprotonierung von Amino(aminomethyl)silanen

Die Darstellung des (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)diphenylsilans (**75**) erfolgte ausgehend vom (Chlormethyl)trichlorsilan (**77**) in einer zweischrittigen Reaktion (s. Schema 5.3). Die Substitution der beiden Chloratome von Silan **78** konnte gleichzeitig über eine Mikrowellenreaktion durchgeführt werden, wobei ein hoher Energieaufwand und eine verhältnismäßig lange Reaktionszeit erforderlich war. Die Reaktionslösung musste unter permanenter Druckluftkühlung bei einer Temperatur von 110 °C und einer Leistung 100 Watt für 24 Stunden in einer Synthesemikrowelle gerührt werden. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen in der Durchführung von Mikrowellen-gestützten Substitutionen wurde ebenfalls Acetonitril in einer Reinheit von 99.9% als Lösungsmittel gewählt und die Reaktion komplett unter inerten Bedingungen durchgeführt.



Schema 5.3: Synthese von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)diphenylsilan (**75**) über eine Grignard-Reaktion sowie eine nukleophile Substitution in einer Synthesemikrowelle.

Das (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) wurde hingegen über eine sukzessive Substitution der Chloratome ausgehend vom Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**22**) synthetisiert (s. Schema 5.4). Aufgrund der höheren Reaktivität der Si–Cl-Bindung kann der Austausch dieses Chlorsubstituenten bereits bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde erfolgen. Die zweite Substitution muss wiederum in einer Synthesemikrowelle bei einer Temperatur von 110 °C, einer Leistung von 100 Watt und einer Reaktionszeit von 24 Stunden unter permanenter Druckluftkühlung durchgeführt werden.



Schema 5.4: Synthese von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) über eine zweistufige Substitution der beiden Chloratome des Chlor(chlormethyl)dimethylsilans (**22**).

Dieser zweistufige Aufbau eines Amino(aminomethyl)organosilans lässt die Möglichkeit der Synthese von unsymmetrischen Verbindungen vermuten und bietet Potential für zukünftige Untersuchung.

Zudem wurden mit der erfolgreichen Synthese der beiden Aminosilane **75** und **94** erstmals Amino(aminomethyl)silane dargestellt, die zwei sekundäre Stickstoffzentren aufweisen und somit das Potential zur Deprotonierung an zwei verschiedenen Positionen bieten. Im Rahmen der experimentellen Studien zur Deprotonierung der Aminosilane konnten die zwei Silylamide **98** und **99** im Festkörper isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden (s. Abb. 5.3).

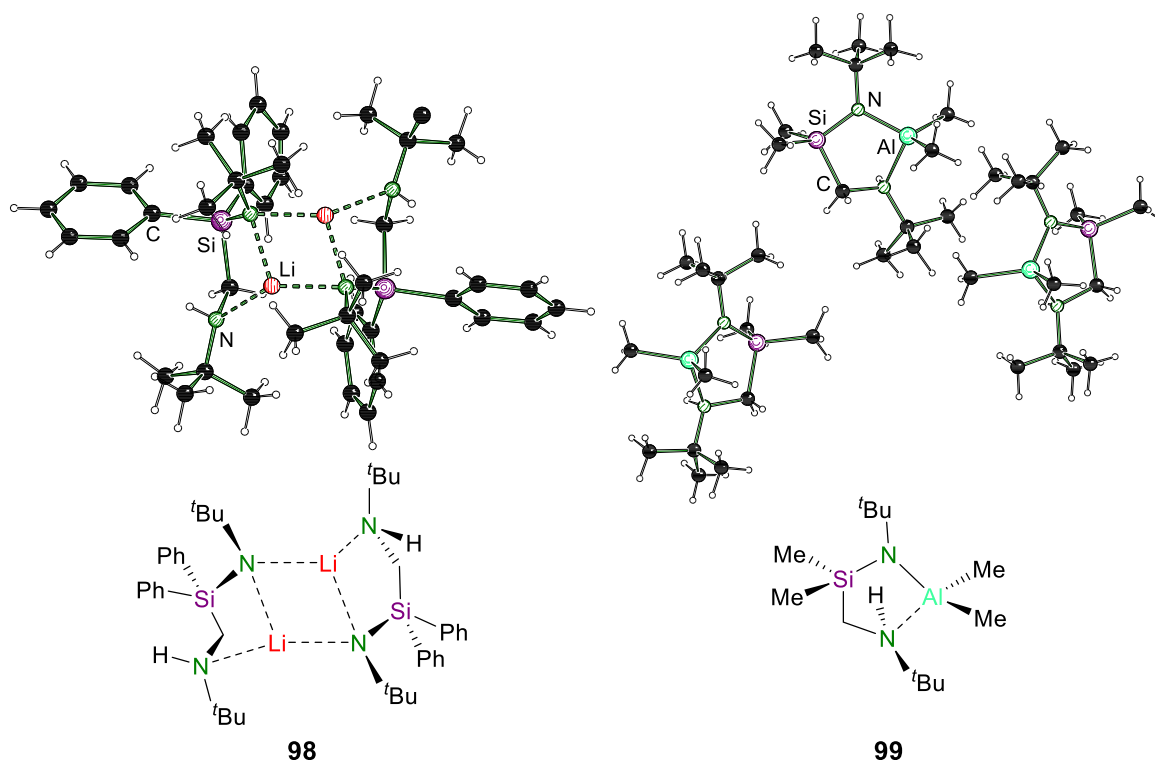
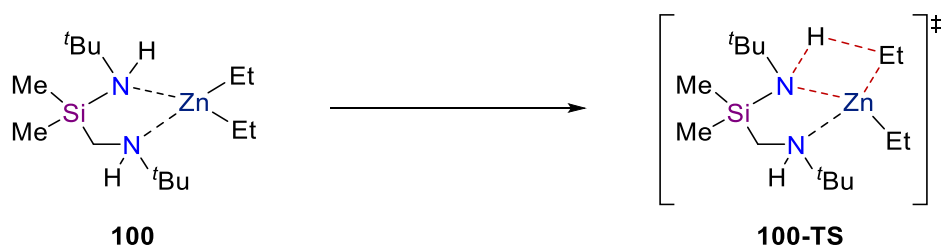


Abb. 5.3: Molekülstrukturen der Silylamide **98** und **99** im Festkörper.

Während das Aminosilan **98** unter Zugabe von *n*-Butyllithium deprotoniert wurde, konnte das Dimethylsilan **94** durch Trimethylaluminium metalliert werden. Beide Reagenzien führten zu einer Deprotonierung des direkt am Siliciumatom gebundenen Stickstoffzentrums. Zwischen dem Stickstoffatom des Aminomethyl-Seitenarms sowie dem

metallischen Zentrum liegen lediglich dative Bindungen vor. In Silylamid **98** bildet sich hierüber eine dimere Struktur mit einer aus ähnlichen Lithiosilylamiden bekannten Li–N–Li–N-Raute aus.^[51] Das Aluminiumamid **99** zeigt hingegen eine monomere Struktur, da das Aluminiumzentrum zusätzlich zwei organische Rest trägt.

Die Deprotonierung des zweiten Stickstoffzentrums konnte bisher nicht beobachtet werden und resultiert vermutlich aus einer kinetischen Hemmung, da insbesondere im Falle einer Lithiierung zwei Lithiumkationen in der Molekülstruktur vorliegen müssten. Es fällt jedoch auf, dass beide Deprotonierungen die identische Regioselektivität aufweisen und eine Reaktion am Amin in direkter Nachbarschaft zum Siliciumzentrum beobachtet werden kann. Daher sollten die Aktivierungsenergien der Deprotonierungen beider Amine anhand von quantenchemischen Berechnungen ermittelt und verglichen werden. Hierzu wurden als Modellsysteme die Übergangszustände der Deprotonierung von Silan **94** mit Ethyllithium, Diethylmagnesium sowie Diethylzink ausgehend von den vorkoordinierten Edukten berechnet (s. Schema 5.5). Eine Betrachtung der Reaktion mit Trimethylaluminium konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, da kein vergleichbares vorkoordiniertes Edukt ermittelt werden konnte.



Schema 5.5: Reaktionsschema zur durchgeführten Berechnung der Deprotonierung von Silan **94** mit Diethylzink am Stickstoffzentrum, welches direkt am Silicium gebunden ist.

Zunächst wurde die N_{Si} -Deprotonierung betrachtet und für die Reaktion mit dem Lithiumalkyl die niedrigste Reaktionsbarriere in Höhe von $13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt (s. Abb. 5.4). Mit dem Zinkorganyl wurde mit $78.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die höchste Barriere erhalten. Dieser Trend basiert auf den Reaktivitäten der drei Deprotonierungsreagenzien. Das Lithiumalkyl weist auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Lithium und Kohlenstoff die höchste Reaktivität auf. Diese Differenz ist im Zinkorganyl geringer ausgeprägt und führt demnach auch zu einer geringeren Reaktivität und einer höheren Aktivierungsenergie.

Weiterhin wurden die Aktivierungsenergien der analogen $N_{Seitenarm}$ -Deprotonierungen ermittelt und im Vergleich der drei Reagenzien erwartungsgemäß identische Trends erhalten. Die Reaktion mit Ethyllithium weist mit $33.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die geringste Barriere auf, während mit Diethylzink die höchste Aktivierungsenergie in Höhe von $108.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten wurde.

Im Vergleich der beiden Positionen zeigen sich mit etwa $20\text{-}30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Barrieren für die $N_{Seitenarm}$ -Deprotonierungen als für die N_{Si} -Aktivierungsenergien (s. Abb. 5.4). Daraus resultiert eine höhere Acidität der direkt am Siliciumzentrum gebundenen Aminogruppe,

welche auf den α -Effekt des Siliciums zurückgeführt werden kann. Die theoretischen Studien können somit die in den experimentellen Untersuchungen beobachteten Regioselektivitäten bestätigen und erklären die selektive Deprotonierung des direkt am Siliciumzentrum gebundenen Stickstoffatoms.

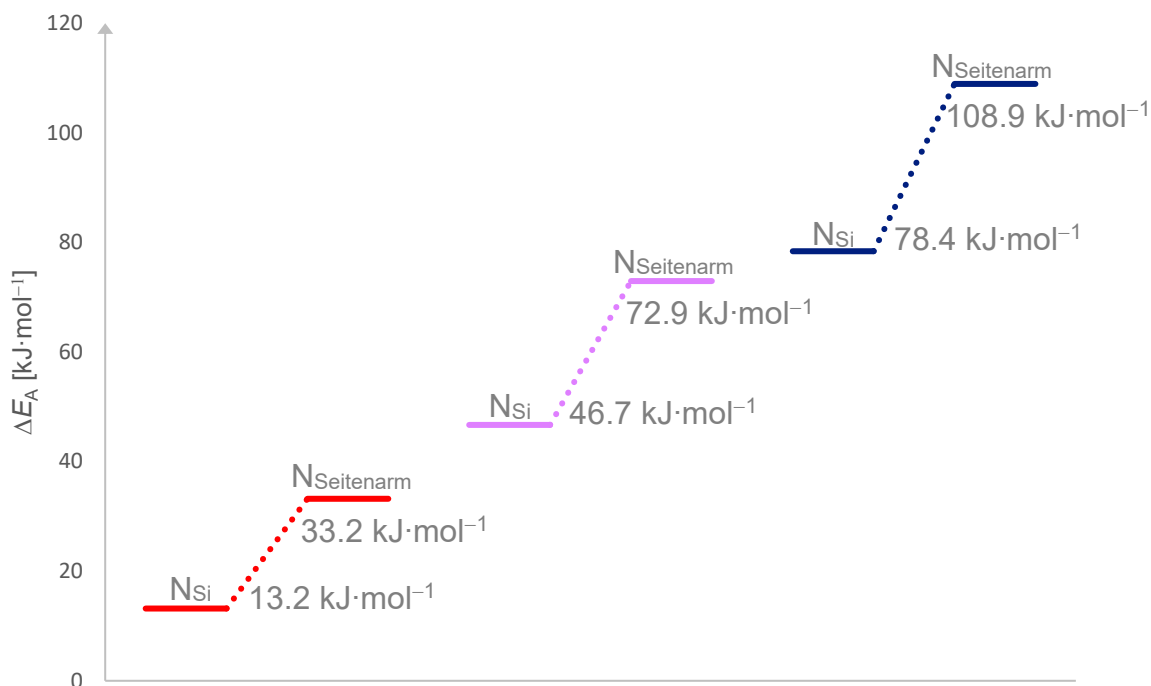


Abb. 5.4: Energieniveaudiagramm zum Vergleich der Aktivierungsenergien der Deprotonierung des Stickstoffs beider Positionen mit Ethyllithium (rot), Diethylmagnesium (pink) und Diethylzink (blau) [M062X/6-31+g(d)].

Neben den Studien zur Synthese und Deprotonierung von Aminosilanen sollte aufbauend auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit die Mikrowellensynthese von (Aminomethyl)vinylsilanen optimiert und die erhaltenen Verbindungen hinsichtlich einer Carbolithierung der Vinylgruppe sowie einer Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms untersucht werden.

5.3 Studien zur Mikrowellensynthese, Carbolithierung und Deprotonierung von (Aminomethyl)organosilanen

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit vier verschiedene (Aminomethyl)organosilane über die Reaktionsführung in einer Synthesemikrowelle dargestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Lithiumalkylen untersucht werden (s. Abb. 5.5). Das Vinylsilan **9** wurde im Rahmen der Studien zur Carbolithierung der Vinylgruppe und das Methylsilan **80** zur Deprotonierung der Methyl-Gruppe sowie des Stickstoffzentrums des Aminomethyl-Seitenarms eingesetzt.

5.3.1 Synthese von (Aminomethyl)organosilanen

Die Synthese erfolgte ausgehend von den entsprechenden (Chlormethyl)organosilanen über eine Mikrowellen-gestützte Synthese. Im Falle des Vinylsilans **9** konnte auf die Ergebnisse der eigenen Masterarbeit zurückgegriffen werden und eine Optimierung der Mikrowellensynthese erfolgen.

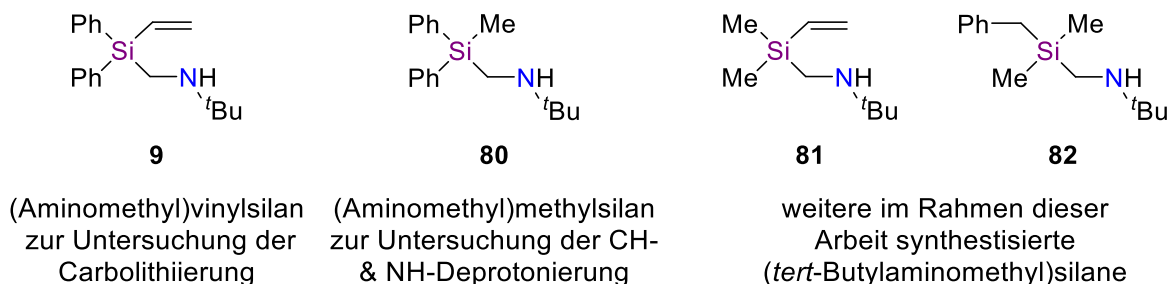
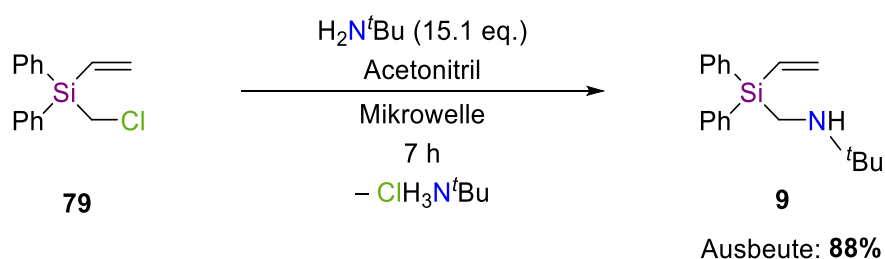


Abb. 5.5: (Aminomethyl)vinylsilan zur Durchführung einer Carbolithiierung (**9**), zur Untersuchung der CH- sowie NH-Deprotonierung (**80**) und weitere im Rahmen dieser Arbeit dargestellte (tert-Butylaminomethyl)organosilane (**81** und **82**).

Unter Verwendung des GASADDITION-TOOLS konnte die Ansatzgröße von 1.0 g auf 3.0 g des Edukt-Silans erhöht werden. Jedoch mussten auf Grund des begrenzten Reaktionsvolumens von 50 mL die Äquivalente des *tert*-Butylamins von 20 eq. auf 15 eq. verringert werden. Mit dieser Reduzierung der Konzentration des Amins geht eine Erhöhung der Reaktionszeit von fünf auf sieben Stunden einher, da die Reaktionsgeschwindigkeit einer S_N2 -Reaktion unmittelbar von der Konzentration der Reagenzien abhängig ist. Weiterhin wurde die Aufarbeitung des Rohproduktes angepasst und auf eine Extraktion mit Diethylether verzichtet. Hierüber konnte eine Ausbeute nach der Kugelrohrdestillation von 88% erhalten werden.



Schema 5.6: Reaktionsschema zur Synthese von (tert-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) bei einer Temperatur von 110 °C, einer Leistung von 200 Watt, einer Reaktionszeit von 7 h und einer permanenter Druckluftkühlung in einer Synthesemikrowelle.

Weiterhin sollte eine Synthesemethode entwickelt werden, bei der auf das Lösungsmittel Acetonitril verzichtet werden kann und im Sinne der *Green Chemistry* lösungsmittelfrei gearbeitet wird. Es wurde festgestellt, dass der Verlusttangens des *tert*-Butylamins deutlich geringer ist als von Acetonitril und die Reaktionslösung somit nur schlecht unter Mikrowelleneinstrahlung geheizt werden konnte. Zum Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur von 110 °C musste auf die simultane Druckluftkühlung verzichtet und

die maximale Leistung in Höhe von 300 Watt eingesetzt werden. Nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden konnte eine Ausbeute in Höhe von 62% erreicht werden. Somit konnte erfolgreich eine lösungsmittelfreie Synthese entwickelt werden, die jedoch verhältnismäßig zeitintensiv ist. Daher wurde bei der Entwicklung der Mikrowellensynthesen weiterer (Aminomethyl)organosilane weiterhin das Lösungsmittel Acetonitril eingesetzt.

Es konnten die Silane **80**, **81** und **82** mit Ausbeuten in Höhe von 55% bis 96% dargestellt werden. Bei der Entwicklung dieser Synthesen musste lediglich eine Anpassung der Reaktionsparameter erfolgen (s. Tab. 5.1). Die Aufarbeitung konnte analog zur Synthese des (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) erfolgen, wobei das Vinylsilan **81** auf Grund des niedrigen Siedepunktes bei Normaldruck destilliert werden musste.

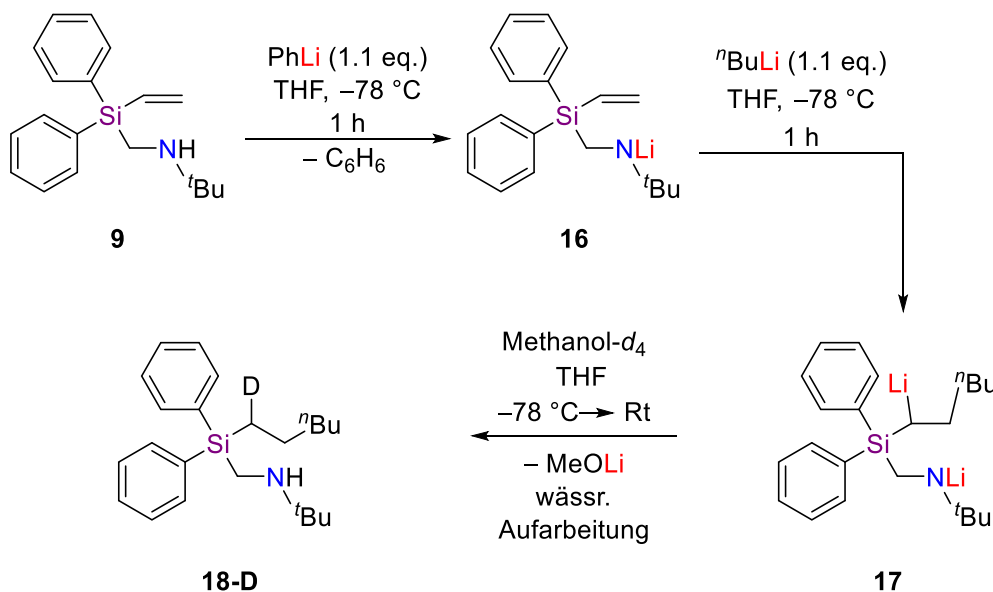
Tab. 5.1: Parameter der Mikrowellensynthesen der drei Silane **80**, **81** und **82**. Alle Reaktionen wurden bei einer hohen Rührleistung, mit simultaner Druckluftkühlung und ohne *premix* durchgeführt.

Reaktionsparameter	Methylsilan 80	Vinylsilan 81	Benzylsilan 82
<i>tert</i> -Butylamin	20 eq.	20 eq.	15 eq.
Ansatzgröße (Edukt)	3.0 g	3.0 g	1.0 g
Temperatur	110 °C	100 °C	100 °C
Leistung	200 Watt	200 Watt	200 Watt
Reaktionszeit	8 h	12 h	6 h
Ausbeute	90%	55%	96%

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Ergebnisse der Entwicklung und Optimierung der Mikrowellensynthesen von (Aminomethyl)organosilanen zusammengefasst wurden, sollen in den nächsten beiden Kapiteln die Erkenntnisse aus den Studien zur Reaktivität der Silane **9** und **80** hinsichtlich einer Carbolithierung sowie einer Deprotonierung thematisiert werden.

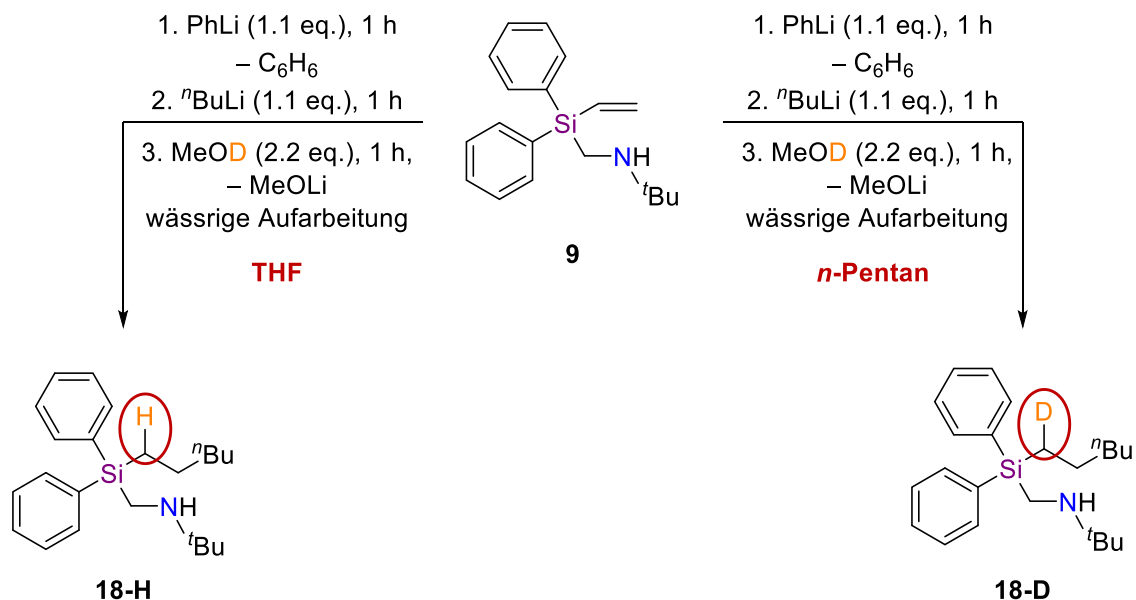
5.3.2 Carbolithierung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**)

Im Rahmen der experimentellen sowie theoretischen Studien konnten weitere Erkenntnisse zur Carbolithierung von Vinylsilan **9** gewonnen werden. Es wurde ein Mechanismus angewandt, bei dem über die Zugabe von Phenyllithium zunächst die Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms erfolgt und erst im zweiten Reaktionsschritt die Carbolithierung mit *n*-Butyllithium durchgeführt wird (s. Schema 5.7). Bereits in den Studien zur eigenen Masterarbeit konnten erste experimentelle Untersuchungen zielführend in THF durchgeführt werden, wobei sich die Substitutionsreaktion mit einem Elektrophil im Anschluss der eigentlichen Carbolithierung als problembehaftet herausstellte. Das Carbanion wurde anstatt mit dem gewünschten Elektrophil mit einem Proton abgefangen. Lediglich mit Methanol-*d*₄ als Elektrophil konnten erste Erfolge erzielt werden.



Schema 5.7: Carbolithierung des (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilans (**9**) mit Phenyllithium und *n*-Butyllithium.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher die Carbolithierung hinsichtlich dieser Substitutionsreaktion untersucht bzw. dem Ursprung des Wasserstoffatoms nachgegangen werden. Es konnte festgestellt werden, dass das polare Lösungsmittel THF zu einer Protonierung des carbanionischen Zentrums führt. Mit dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan konnte das carbolithierte Produkt lediglich mit Methanol- d_4 umgesetzt werden.



Schema 5.8: Die Carbolithierung von Vinylsilan **9** in THF führt zum mit Wasserstoff substituierten Carbolithierungsprodukt **18-H** (links) und in *n*-Pentan zum mit Deuterium abgefangenen Produkt **18-D** (rechts).

Als Ursache hierfür wurde zunächst eine nicht vollständige NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms und Folge dessen ein Transfer dieses Protons auf das carbanionische Zentrum angenommen. Es konnte jedoch ein weiterer möglicher Ursprung

des Protons festgestellt werden. Im Rahmen von einkristallröntgenstrukturanalytischen Studien zur Carbolithierung konnte die Deprotonierung des *ortho*-Kohlenstoffzentrums einer Phenylgruppe als Folgereaktion in THF identifiziert werden (s. Abb. 5.6).

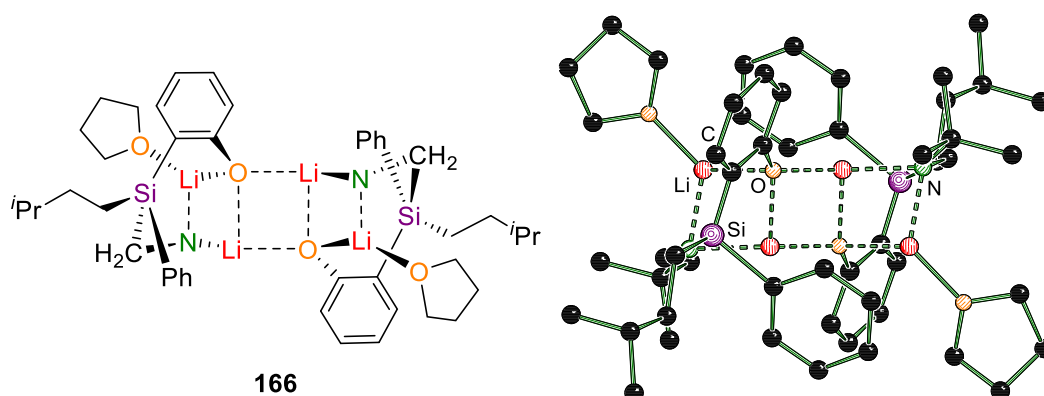
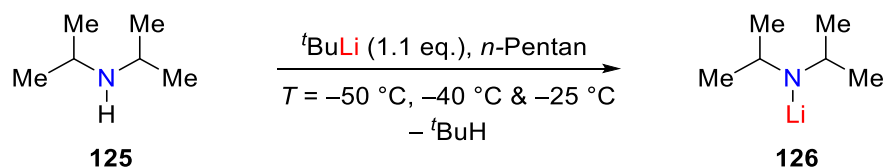


Abb. 5.6: Die Molekülstruktur des am *ortho*-Kohlenstoffzentrum deprotonierten Carbolithierungsproduktes **116** zeigt einen weiteren Ursprung eines Protons zur Reaktion mit dem carbanionischen Zentrum.

Der Ursprung des Protons ist daher ebenfalls abhängig vom Lösungsmittel. In *n*-Pentan kann der Protonentransfer auf eine nicht vollständige Deprotonierung des Stickstoffzentrums im Aminomethyl-Seitenarm zurückgeführt werden. Der vollständige Umsatz mit Methanol- d_4 als Elektrophil kann über eine Deuterierung des Amino-Henkels und eine anschließende Übertragung des Deuteriums auf das carbanionische Zentrum erklärt werden. In THF kann hingegen eine Folgereaktion am Phenylring zur Freisetzung eines Protons führen.

Da auch eine Anpassung des Temperaturprofils nicht zur vollständigen NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Henkels führen konnte, wurde eine Variation der Lithiumalkyle vorgenommen. Es wurde auf eine Kombination aus Phenyl- und *n*-Butyllithium verzichtet und lediglich ein Alkylolithium-Reagenz eingesetzt. Im Rahmen dieser Studien wurden *tert*-Butyl-, *sec*-Butyl-, *n*-Butyl- sowie *iso*-Propyllithium hinsichtlich ihrer Reaktivität zur Carbolithierung untersucht. Es stellte sich heraus, dass sich *sec*-Butyl- sowie *iso*-Propyllithium am besten zur Durchführung der Carbolithierung eignen. Grund hierfür ist die Ausbildung kleiner und somit hoch reaktiver Aggregate dieser beiden Organolithium-Verbindungen mit Aminen.

Zur genaueren Betrachtung der NH-Deprotonierung wurden *in-situ*-FTIR-spektroskopische Studien durchgeführt und über temperaturabhängige Experimente die Aktivierungsenergien ermittelt. Zunächst wurde als Modellsystem einer Deprotonierung eines sekundären Amins die Lithierung von Diisopropylamin verfolgt (s. Schema 5.9).



Schema 5.9: Deprotonierung von Diisopropylamin (**125**) mit *tert*-Butyllithium bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *n*-Pentan.

Die Deprotonierung konnte bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und anhand der Signalintensitäten die zeitabhängige Konzentration des *tert*-Butyllithiums sowie die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Die **orange**-farbige Kurve zeigt die Abnahme des Signalintegrals ($2764\text{-}2806\text{ cm}^{-1}$), welches dem Lithiumorganyl zugeordnet wurde. Die **grüne** Kurve stellt hingegen den Trend des Signalintegrals ($1287\text{-}1316\text{ cm}^{-1}$) dar, welches dem Lithiumamid (**126**) zugeschrieben wurde (s. Abb. 5.7).

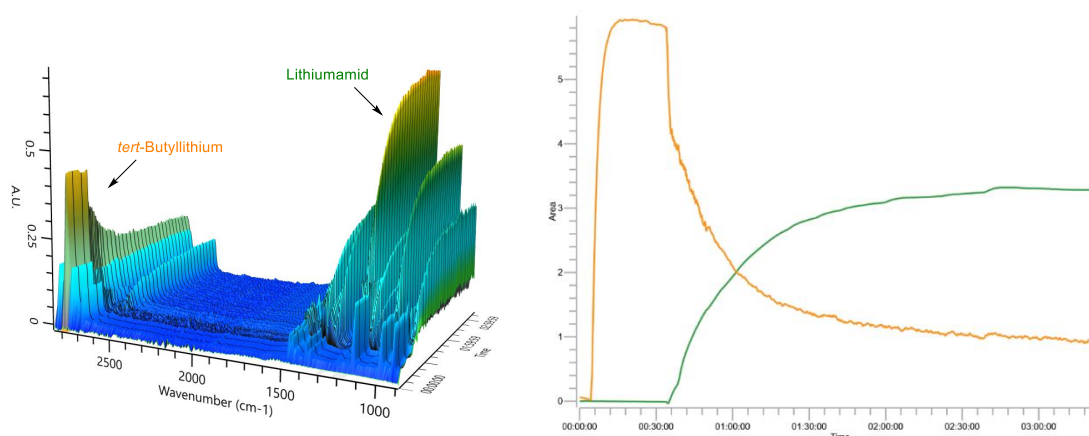
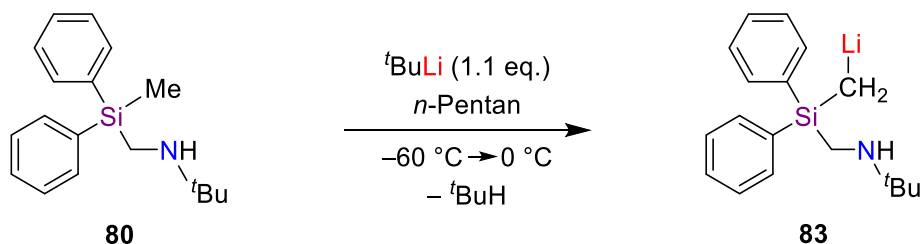


Abb. 5.7: Aus dem 3D-IR-Spektrum (links) wurden die Trends der Signalflächen (rechts) ermittelt, die dem $t\text{BuLi}$ ($2764\text{-}2806\text{ cm}^{-1}$, **orange**) und dem gebildeten Lithiumamid ($1287\text{-}1316\text{ cm}^{-1}$, **grün**) zugeordnet wurden.

Unter der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung konnte eine Aktivierungsenergie in Höhe von $72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden. Unabhängig von einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung konnte eine Reaktionsbarriere im Bereich von $72\text{-}80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden. Diese zeigt somit eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als für eine Carbolithierung notwendig ist. Die Barriere der Carbolithierung wurde von C. UNKELBACH aus der eigenen Arbeitsgruppe sowie im Rahmen der eigenen Masterarbeit für zwei verschiedene Mechanismen über quantenchemische Berechnungen ermittelt und beträgt lediglich $12\text{-}26\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ein Vorliegen nicht deprotonierter Aminomethyl-Seitenarme während der Carbolithierung scheint demnach realistisch zu sein.

Weiterhin sollte als Modellsystem zur NH-Deprotonierung ein Silan gewählt werden, welches einen ähnlichen Aufbau wie das Vinylsilan **9** aufweist. Daher sollte die Lithierung des Aminomethyl-Seitenarms von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) *in-situ*-FTIR-spektroskopisch verfolgt werden. Nachfolgende einkristallröntgenstrukturanalytische

Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass eine CH-Deprotonierung der Methylgruppe erfolgt und spektroskopisch verfolgt werden konnte (s. Schema 5.10).



Schema 5.10: CH-Deprotonierung der Methylgruppe des (*tert*-Butylaminomethyl)-methyldiphenylsilans (**80**) mit *tert*-Butyllithium.

Für die CH-Deprotonierung des Methylsilans **80** konnte eine Reaktionsbarriere im Bereich von 90-104 kJ·mol⁻¹ ermittelt werden. Somit weist eine CH-Deprotonierung eine höhere Aktivierungsenergie als die betrachtete NH-Deprotonierung auf. Ebenfalls konnte über diese *in-situ*-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen eine gezielte Kristallisation reaktiver Intermediate der Lithiierung von Silan **80** ermöglicht werden.

5.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalytische Studien CH- sowie NH-Deprotonierung des Methylsilans **80**

Über einkristallröntgenstrukturanalytische Studien konnte ein maßgeblicher Einfluss des Lösungsmittels auf den Aufbau der Molekülstrukturen der erhaltenen lithiierten Verbindungen sowie auf die Regioselektivität der Deprotonierung des (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilans (**80**) festgestellt werden. Im nicht donierenden Lösungsmittel Toluol konnten zwei Strukturen des an der Methylgruppe deprotonierten Silans **80** isoliert werden. Zum einen bildete sich eine lösungsmittelfreie Struktur (**128**) mit einem zentralen Lithiumtetraeder aus, dessen Dreiecksflächen von den carbanionischen Zentren μ_3 -überkappt werden. Die Lithiumkationen werden zur Absättigung der Koordinationssphäre zusätzlich von je einem Stickstoffzentrum koordiniert (s. Abb. 5.8 – links). Andererseits konnte unter Einfluss eines Toluol-Moleküls bereits ein kleineres, dimeres Lithiumaggregat (**127**) erhalten werden, in dem sich eine Li–C–Li–C-Raute ausbildet (s. Abb. 5.8 – Mitte links). Beide Strukturen zeigen zwischen den Lithiumkationen und den Stickstoffzentren lediglich dative Bindungen. Es konnte demnach nur eine CH- und keine NH-Deprotonierung beobachtet werden.

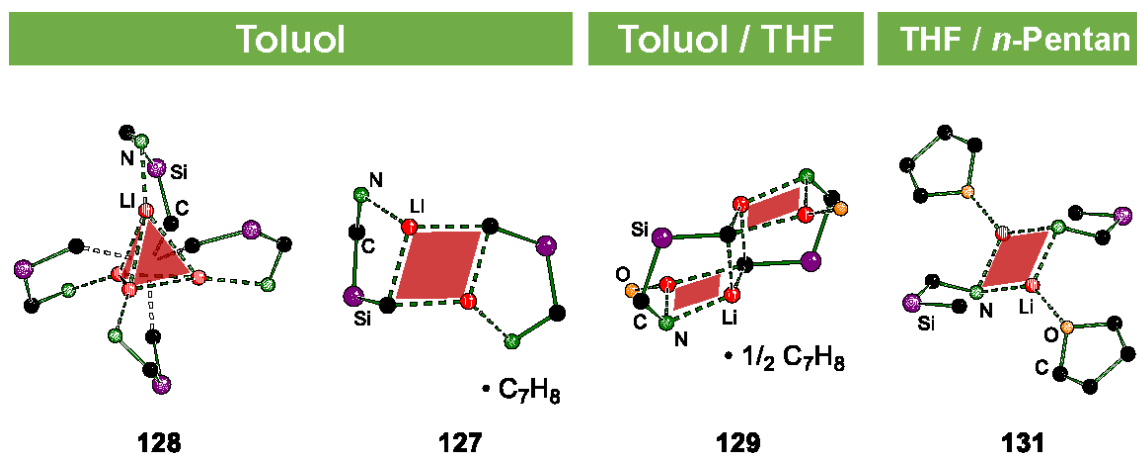
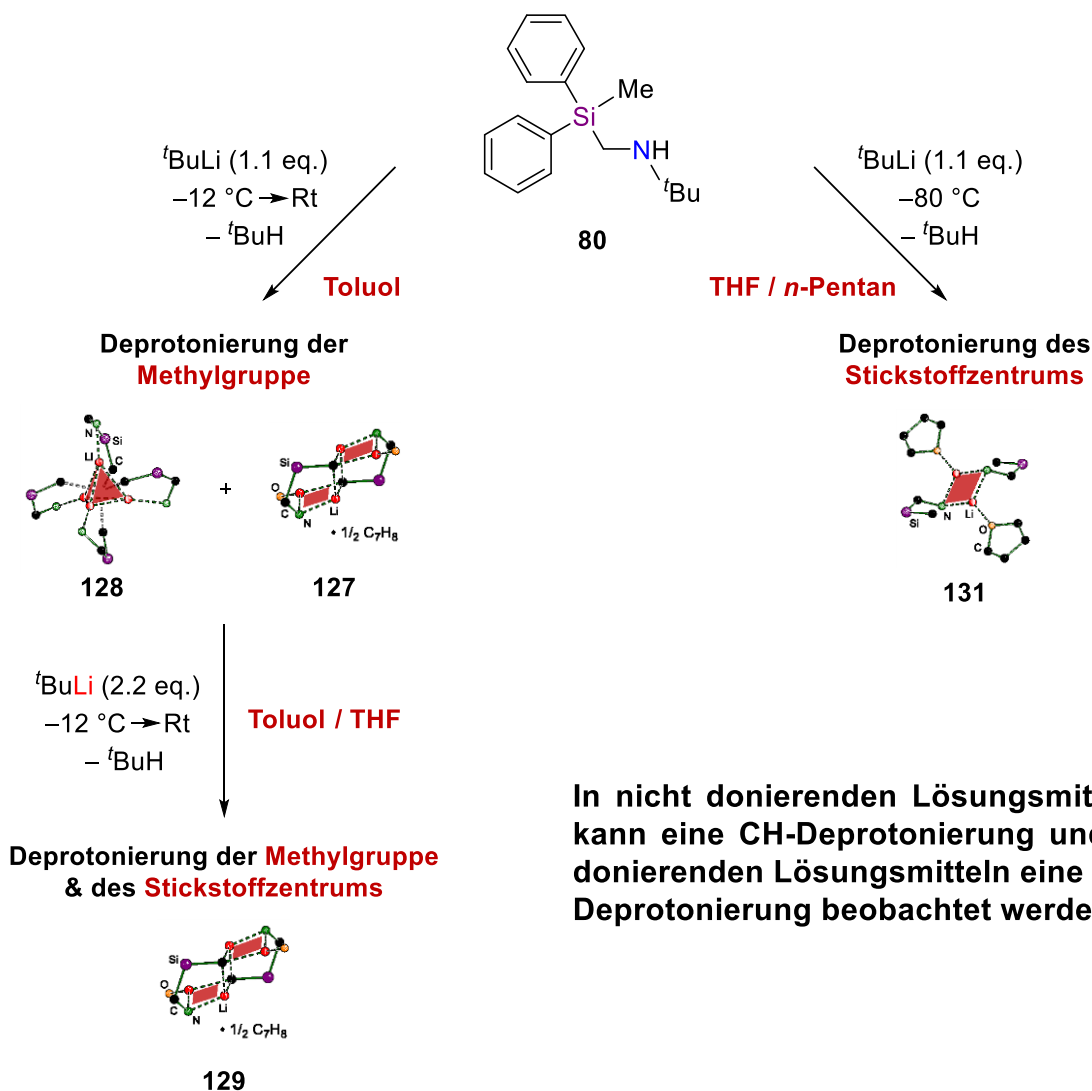


Abb. 5.8: Im nicht koordinierenden Lösungsmittel Toluol konnte eine CH-Deprotonierung der Methylgruppe von Methylsilan **80** beobachtet und Silan **128** in Form einer tetrameren (links) und Verbindung **127** in einer dimeren Molekülstruktur (Mitte – links) isoliert werden. Über die Zugabe von THF konnten eine CH- und eine NH-Deprotonierung in Verbindung **129** beobachtet werden (Mitte – rechts). In THF bei tiefer Temperatur konnte ein Lithiumamid **131** gebildet werden (rechts).

Durch die Zugabe von THF konnte es gelingen, eine CH- sowie eine NH-Deprotonierung durchzuführen und in Verbindung **129** als dimere Struktur mit zwei zueinander versetzten Li–C–Li–N-Rauten zu isolieren (s. Abb. 5.8 – Mitte rechts). Die drei Strukturen **127**, **128** und **129**, in denen eine CH-Deprotonierung beobachtet werden konnten, wurde immer auf Raumtemperatur aufgetaut und nur zur Isolation von Verbindung **129** THF zugetropft. Über eine Reaktion bei –80 °C in THF überschichtet mit *n*-Pentan konnte es hingegen gelingen, das Silylamid **131** (s. Abb. 5.8 - rechts) zu kristallisieren, welches nur NH- und nicht CH-deprotoniert wurde. Es zeigt sich wieder eine dimere Struktur, jedoch mit einem zentralen Li–N–Li–N-Vierring und einer Absättigung der Koordinationssphäre der Lithiumkation über eine dative Bindung zu je einem THF-Molekül.

Bei tiefer Temperatur im **donierenden Lösungsmittel THF** kann demnach eine **NH-Deprotonierung** des Aminomethyl-Seitenarms und im **nicht-koordinierenden Toluol** bei Raumtemperatur eine **CH-Deprotonierung** durchgeführt werden. Über die Wahl des Lösungsmittels sowie der Reaktionstemperatur kann somit eine Steuerung der Regioselektivität hinsichtlich einer CH- oder NH-Deprotonierung erfolgen.



In nicht donierenden Lösungsmitteln kann eine CH-Deprotonierung und in donierenden Lösungsmitteln eine NH-Deprotonierung beobachtet werden.

Schema 5.11: Reaktionsübersicht zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Regioselektivität der Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**).

Anhand der experimentellen Studien zur Carbolithierung des Vinylsilans **9** sowie zur CH- und NH-Deprotonierung des Methylsilans **80** konnten daher sehr interessante Lösungsmittelleffekte beobachtet werden, die entscheidend für die erfolgreiche Durchführung der entsprechenden Reaktion sind. Die **Carbolithierung in THF** kann zur **Folgereaktion an einem der Phenylringe** führen und somit ein Proton zur Reaktion mit dem carbanionischen Zentrum freisetzen. Eine **erfolgreiche Carbolithierung** konnte in *n*-Pentan mit *sec*-Butyl- oder *iso*-Propyllithium und Methanol- d_4 durchgeführt werden. Weitere Elektrophile stellten sich bisher als nicht geeignet heraus, da die **NH-Deprotonierung des Aminomethyl-Seitenarms in *n*-Pentan scheinbar nicht vollständig** erfolgen konnte. Die einkristallröntgenstrukturanalytischen Studien haben gezeigt, dass es hierfür wiederum eines koordinierenden Lösungsmittels bedarf.

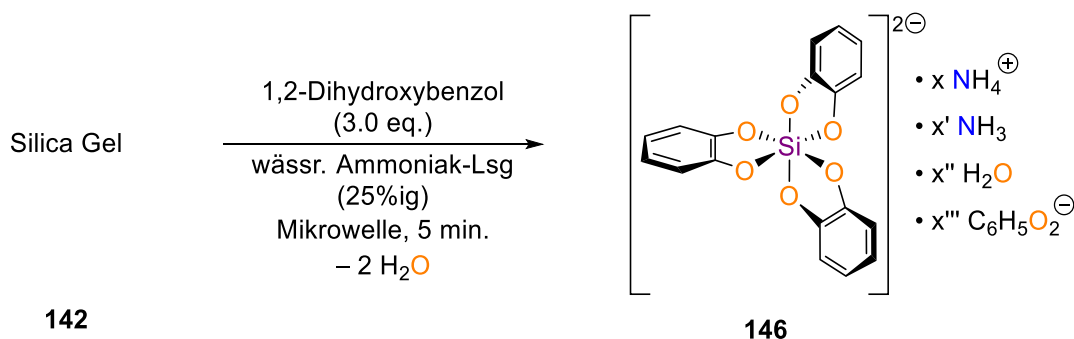
Es konnten somit wichtige Erkenntnisse zur Carbolithierung sowie zur Deprotonierung eines (Aminomethyl)methylsilans an der Methylgruppe als auch am Stickstoffzentrum des

Aminomethyl-Seitenarms gewonnen werden, die für zukünftige Untersuchungen insbesondere hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels relevant sind.

Die bisherigen vorgestellten Synthesen basierten immer auf der Verwendung von Chlor- oder Alkoxysilanen, die über eine energieintensive carbothermalen Reduktion und Folgereaktionen dargestellt werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht, ob über den Einsatz von Mikrowellentechnologie ein Schlüssel zur Synthese von Siliciumverbindungen ausgehend von Siliciumdioxid geschaffen werden kann.

5.4 Synthese hypervalente Silicate und Depolymerisation von Siliciumdioxid

Im Rahmen der Studien zur Depolymerisation von Siliciumdioxid konnten zunächst sechs Molekülstrukturen hexavalenter Silicate im Festkörper isoliert und einkristallröntgenstruktur-analytisch untersucht werden. Die Synthese erfolgte ausgehend von Silica Gel unter Zugabe von eines 1,2-Dihydroxy-benzolderivats und einer Brønsted-Base in wässrigem Medium. Die Reaktionen konnten mit 1,2-Dihydroxybenzol in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig), in einer Natriumhydroxid-Lösung (3.0 eq. in 5.0 mL Wasser) und in einer wässrigen Triethylamin-Lösung (5.4 eq. in 5 mL Wasser) sowie mit 1,2-Dihydroxynaphthalin in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) erfolgreich durchgeführt werden (s. Schema 5.12).



Schema 5.12: Reaktionsschema zur Depolymerisation von Siliciumdioxid (**142**) unter Zugabe von 1,2-Dihydroxybenzol in einer 25%igen Ammoniak-Lösung innerhalb von fünf Minuten.

Die Silicate zeigen eine oktaedrische Geometrie mit einem zentralen, formal zweifach negativ geladenen Siliciumzentrum. Neben den Wechselwirkungen mit den zwei Kationen lassen sich bei der Synthese in einer wässrigen Ammoniak-Lösung sowie in einer Natriumhydroxid-Lösung Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser- oder Ammoniak-Molekülen vorfinden (s. Abb. 5.9 – links). Lediglich das Silicat **150** mit Triethylammonium-Ionen zeigt eine sehr definierte, lösungsmittelfreie Molekülstruktur im Festkörper und stellt somit eine Besonderheit unter den Silicat-Strukturen dar (s. Abb. 5.9 – rechts). Ursache hierfür ist der große sterische Anspruch der Ethylgruppen und eine daraus resultierende Abschirmung des Stickstoffzentrums, die die Ausbildung dativer Bindungen verhindert.

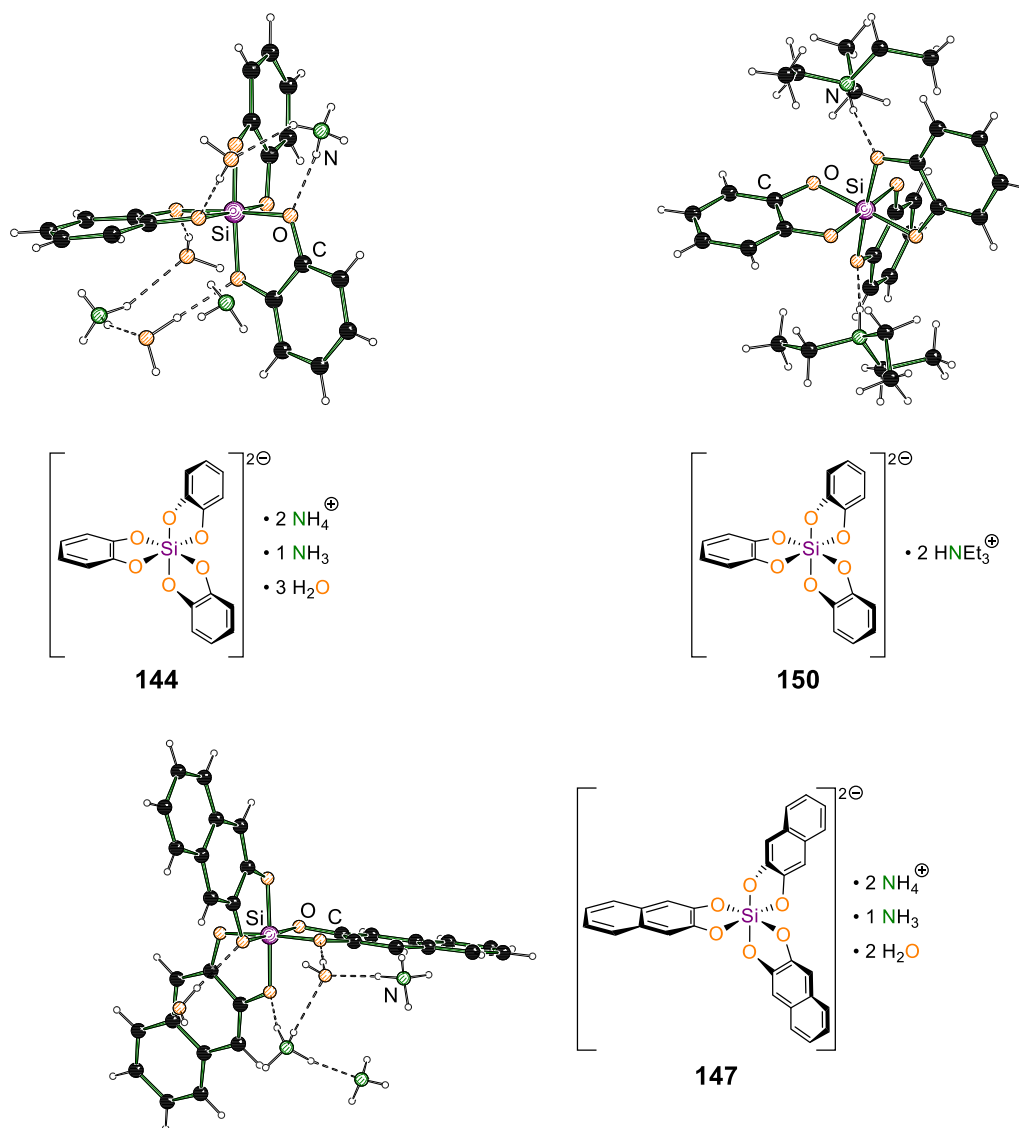


Abb. 5.9: Über eine Mikrowellensynthese konnten ausgehend von Silica Gel, zwei 1,2-Dihydroxybenzol-Derivaten und drei verschiedene Brønsted-Basen diverse hexavalente Silicate isoliert werden. Als Beispiel werden hier die Verbindungen mit 1,2-Dihydroxybenzol und Ammonium (**144**, links), 1,2-Dihydroxybenzol und Triethylammonium (**150**, rechts) sowie 1,2-Dihydroxynaphthalen und Ammoniak (**147**, unten) gezeigt.

Das Silicat **147** wurde unter Zugabe von 1,2-Dihydroxynaphthalen ebenfalls in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) dargestellt und zeigt somit auch die Verwendung eines anderen Liganden im Rahmen der durchgeführten Mikrowellensynthesen.

Die Reaktionszeit in einer Synthesemikrowelle konnte unter Verwendung der Ammoniak-Lösung auf lediglich fünf Minuten bis zum kompletten Umsatz des Silica Gels reduziert werden. Im Vergleich zu bisherigen Studien, die sogar ausgehend von der reaktiveren, frisch gefällten Kieselsäure ausgehen und eine Reaktionszeit von 60 Minuten erforderten, kann die Mikrowellen-gestützte Synthese somit deutlich schneller erfolgen (s. Abb. 5.10).

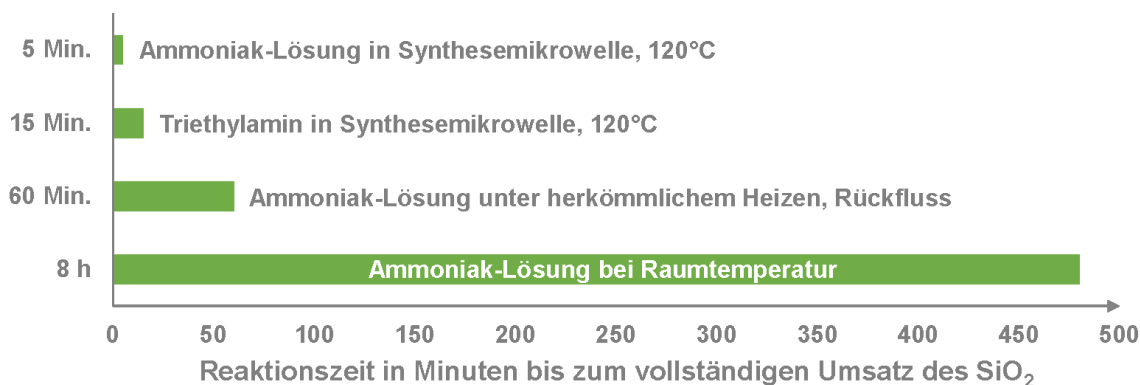


Abb. 5.10: Übersicht über die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz des Siliciumdioxids unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bzw. Heizmethoden.^[2,63]

In bisherigen Untersuchungen wurden zur gezielten Darstellung hexavalenter Silicate überwiegend Tetraalkoxysilane, also molekulare Verbindungen, oder frisch gefällte Kieselsäure als Siliciumquellen verwendet. In unseren Studien konnte es gelingen Sand einzusetzen und somit eine natürliche, unreaktive und nicht synthetische Siliciumdioxid Ressource im Rahmen chemischer Synthesen zu nutzen. Innerhalb von 24 Stunden konnten bis zu 35% des feinkörnigen Seesandes in Lösung gebracht werden.

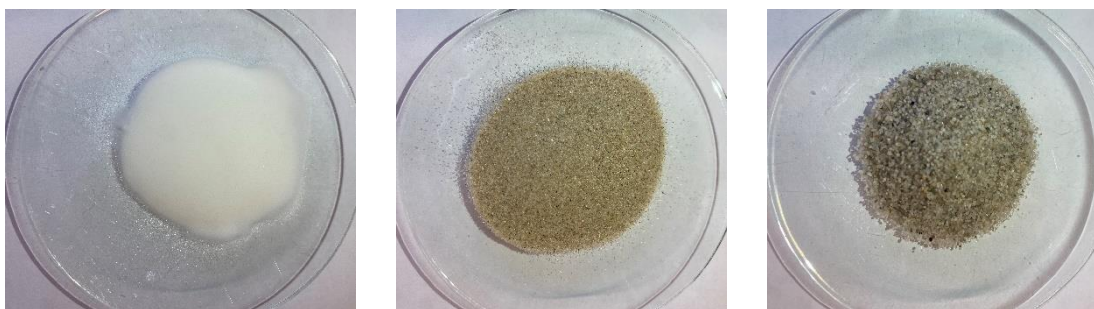


Abb. 5.11: Die Depolymerisation von Siliciumdioxid erfolgte mit pulvrigem Silica Gel (links), feinkörnigem Seesand aus Blåvand (Mitte) und grobem Baustellen-Sand (rechts).

Der unvollständige Umsatz basiert auf der deutlich geringeren spezifischen Oberfläche von Sand gegenüber Silica Gel. Zudem enthält Sand, neben Siliciumdioxid, weitere Verbindungen, die nicht über diese Mikrowellensynthese abgebaut werden können. Jedoch veranschaulichen diese experimentellen Studien das hohe Potential alternativer Siliciumquellen zur Darstellung von Siliciumverbindungen, da unreaktive Silicium-Ressourcen, wie beispielsweise Sand, in bisherigen Studien auf Grund der Reaktionszeiten von mehreren Wochen bis Monate sehr unattraktiv waren. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Mikrowellensynthese reduziert die Reaktionszeit drastisch und ermöglicht somit den Einsatz vielfältiger Ausgangsmaterialien.

Anhand von experimentellen sowie theoretischen Studien zum Mechanismus der Synthese hexavalenter Silicate konnte ein Einblick in den mechanistischen Reaktionsverlauf ermöglicht und drei reaktive Intermediate isoliert werden. Die erste Festkörperstruktur eines deprotonierten Brenzkatechins und somit ein erster Hinweis auf den Mechanismus konnte

im Rahmen der Synthese eines hexavalenten Silicats über die Reaktion in einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig) erhalten werden. Hierbei konnte ein deprotoniertes 1,2-Dihydroxybenzol in der asymmetrischen Einheit neben dem Silicat isoliert werden (s. Schema 5.11 - oben). Über eine Reaktion in wässriger Natriumhydroxid-Lösung konnte erstmals das deprotonierte Katechol ohne Silicat im Festkörper isoliert werden (s. Abb. 5.12 – unten links).

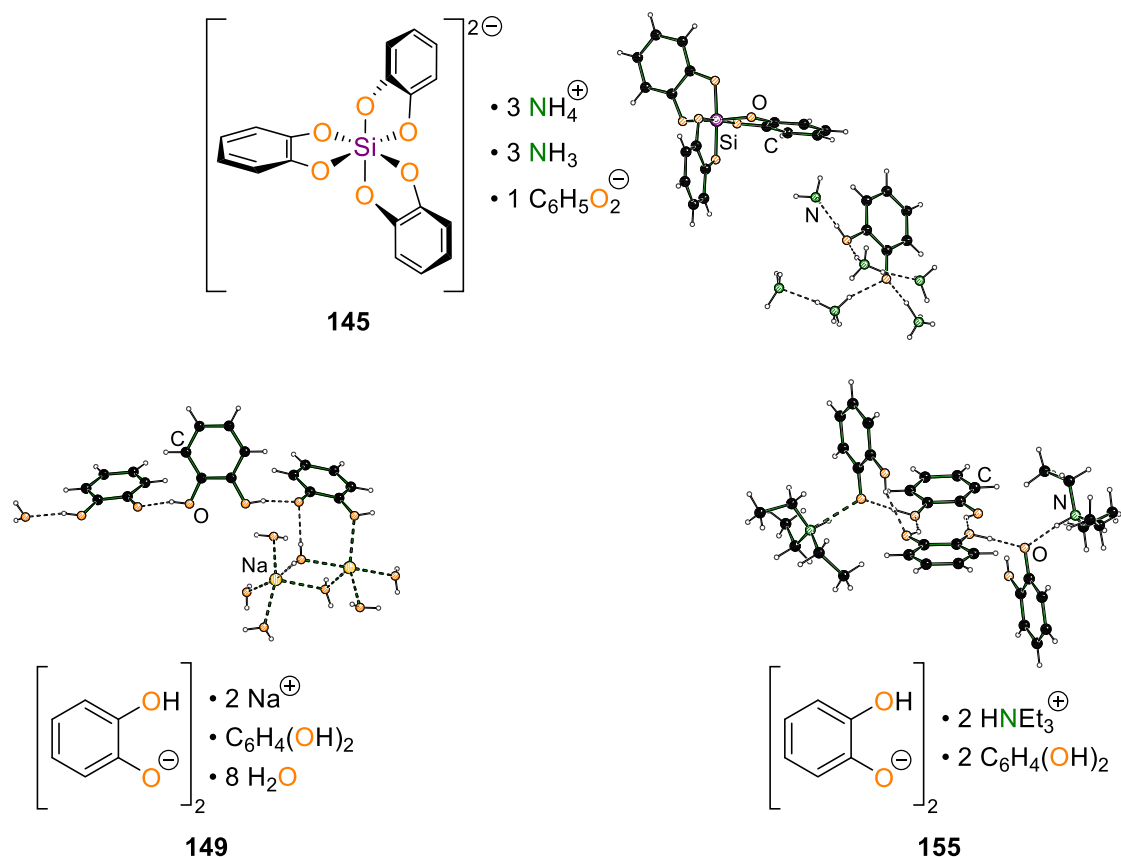
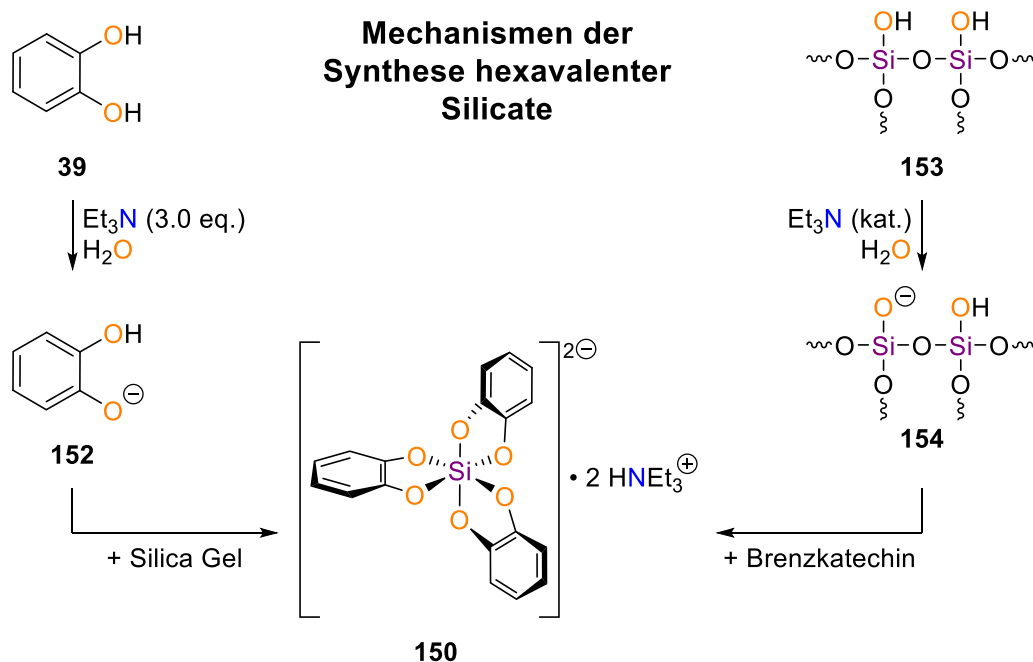


Abb. 5.12: Es konnten drei Festkörperstrukturen deprotonierter Brenzkatechine isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

Ebenfalls konnte das 1,2-Dihydroxybenzol mit Triethylamin über eine Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung deprotoniert und im Festkörper isoliert werden (s. Abb. 5.12 – unten rechts). Analog zur Silicat-Struktur mit Triethylamin **150** (s. Abb. 5.9 – oben rechts) können auf Grund des großen sterischen Anspruchs der Ethylgruppen auch in Verbindung **155** keine Wechselwirkungen mit Wasser- oder weiteren Amin-Molekülen vorgefunden werden.

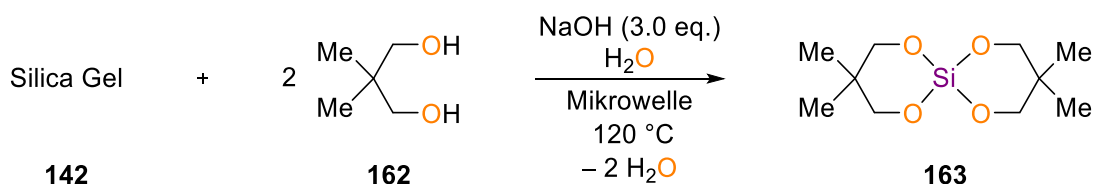
Über diese Strukturen deprotonierter Brenzkatechine konnten erste Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen werden. Dieser kann zum einen mit einer Deprotonierung der Diol-Verbindung und anschließender Reaktion mit dem Silica Gel erfolgen (s. Schema 5.13 – links). Ebenfalls kann zunächst eine Aktivierung der Silanol-Gruppen des Silicas erfolgen und im nächsten Schritt eine Kondensation mit den Diolen zum Silicat (s. Schema 5.13 – rechts).



Schema 5.13: Schematische Darstellung der beiden möglichen Reaktionsmechanismen zur Depolymerisation von Siliciumdioxid.^[67,75]

Die einkristallröntgenstrukturanalytischen Studien zeigen, dass bei der Depolymerisation von Silica Gel mit Brenzkatechin zunächst das Diol deprotoniert wird. Die Ursache hierfür ist eine höhere Acidität des aromatischen Diols, welche auch anhand von quantenchemischen Berechnungen bestätigt werden konnte.

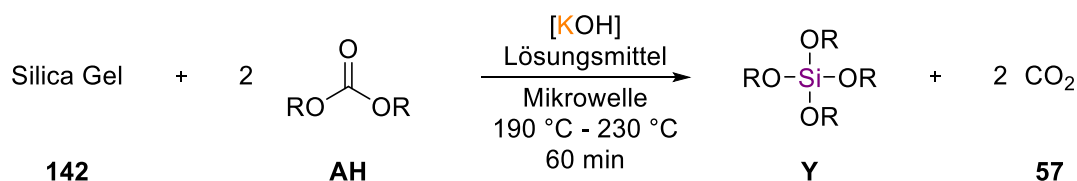
Aufbauend auf diesen Ergebnissen zur Darstellung von hexavalenten Silicaten über eine Depolymerisation von Siliciumdioxid wurden weitere Studien zur Synthese von tetravalenten Silicaten bzw. Tetraalkoxysilanen durchgeführt. Über eine Reaktion mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**162**) und Natriumhydroxid in Wasser konnte das Silica Gel bereits innerhalb von lediglich ein bis zwei Minuten unter Mikrowelleneinstrahlung in Lösung gebracht werden (s. Schema 5.14). Unter herkömmlichem Heizen betrug die Reaktionszeit hingegen 70 Minuten. Die Analytik gestaltete sich schwierig, da das gewünschte Produkt über das erhaltenen GC/EI-MS-Chromatogramm nicht nachgewiesen werden konnte sowie die ^1H - und $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-Spektren nicht eindeutig sind. Lediglich im $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektrum konnte ein kleines Signal mit einer chemischen Verschiebung von -71.9 ppm erhalten werden. Dieses liegt somit in einem charakteristischen Bereich für tetravalente Silicate und deutet auf die erfolgreiche Durchführung der Synthese hin.



Schema 5.14: Die Depolymerisation von Siliciumdioxid (**142**) konnte unter Einsatz von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**162**) und Natriumhydroxid in einer Synthesemikrowelle bei 120 °C bereit innerhalb von ein bis zwei Minuten erfolgen.

Analoge Studien mit Sand konnten nicht zielführend erfolgen, lassen aber Rückschlüsse auf den Mechanismus zu. Diese Depolymerisation beginnt mit der Deprotonierung der Silanol-Gruppen und erfordert daher nur katalytische Mengen der Brønsted-Base (s. Schema 5.13 – rechts). Es konnte demnach über die experimentellen Studien im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass bei der Planung einer Synthese die erforderliche Menge der Base über einen Vergleich der Acidität des Diols mit der Acidität der Silanol-Gruppen abgeschätzt werden kann.

Ebenfalls konnte eine weitere Methode zur Depolymerisierung von Siliciumdioxid in einer Synthesemikrowelle durchgeführt werden. Hierbei wurde Silica Gel mit einem Dialkylcarbonat unter Zugabe von 0.1 eq. Kaliumhydroxid in THF bzw. in Triethylamin bei bis zu 230 °C in einer Synthesemikrowelle zum entsprechenden Tetraalkoxysilan (**Y**) umgesetzt (s. Schema 5.15).



R = Me, Et

Lösungsmittel = THF oder Triethylamin

Schema 5.15: Synthese von Tetraalkoxysilanen (**Y**) über eine Reaktion von Silica Gel (**142**) mit einem Dialkylcarbonat (**AH**) in THF oder Triethylamin unter Mikrowelleneinstrahlung.

Ein vollständiger Umsatz konnte bisher nicht erzielt werden, da sich ein weißer klumpiger Feststoff gebildet hat, der auf eine erneute Ausbildung einer oligomeren Siliciumdioxid-Verbindung hindeutet. Über ein GC/EI-MS-Spektrum der Reaktionslösung konnten das entsprechende Tetraalkoxysilan jedoch nachgewiesen und die Synthese somit erfolgreich durchgeführt werden. Eine Aufarbeitung und Quantifizierung erfolgte bisher noch nicht und stellt somit eine interessante Aufgabenstellung zukünftiger Studien dar.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mikrowellensynthesen zur Darstellung hexavalenter sowie tetravalenter Silicate konnten erstmals einen Einblick in den Mechanismus der Deprotonierung von Silica Gel mit 1,2-Dihydroxybenzol ermöglichen und hierüber einen Zusammenhang zwischen der Acidität des Diols und dem vorherrschenden Mechanismus aufzeigen. Weiterhin konnten die Reaktionszeiten der Synthesen unter

Mikrowelleneinstrahlung im Vergleich zu literaturbekannten Studien deutlich reduziert und unreaktivere Siliciumdioxid-Quellen eingesetzt werden (s. Abb. 5.13).^[1-3]

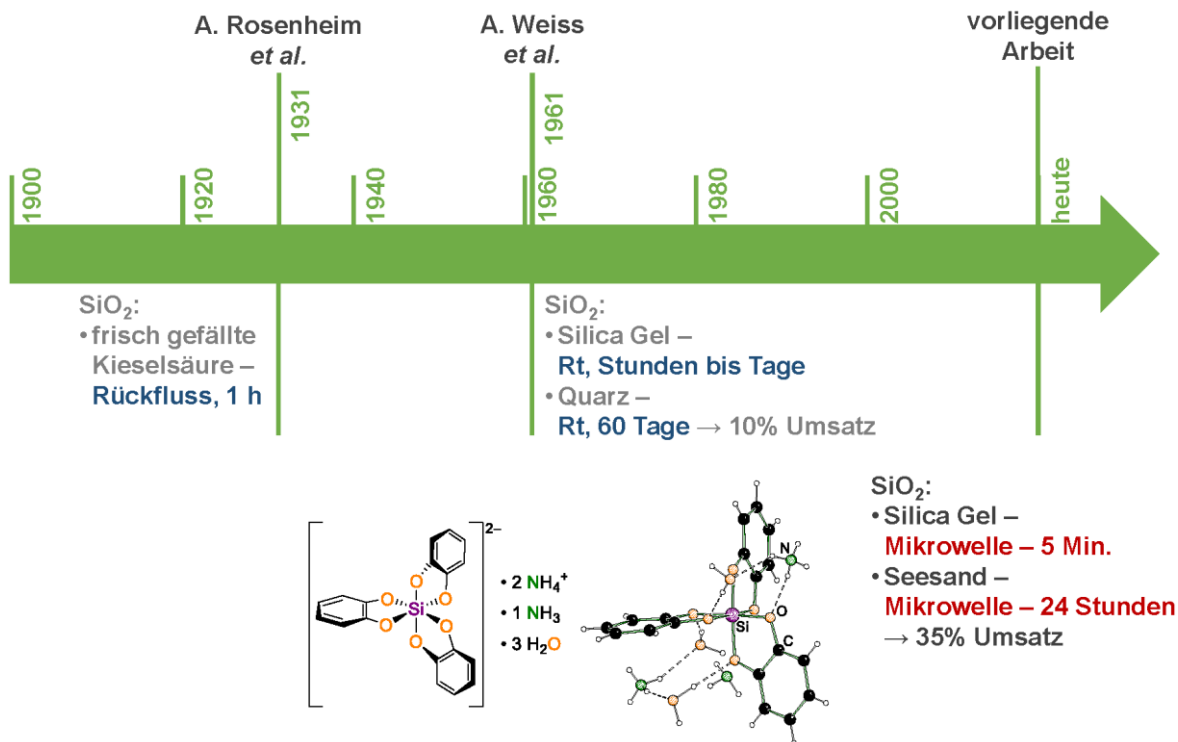


Abb. 5.13: Übersicht über die Entwicklung und die Reaktionszeiten der Synthese hexavalenter Silicate.^[1-3]

Daher konnte über die Erkenntnisse dieser Arbeit auch der Einsatz alternativer, unreaktiver Ausgangsmaterialien, wie beispielsweise Seesand, für zukünftige Untersuchungen ermöglicht und ein weiteres, interessantes Forschungsfeld der Mikrowellensynthesen eröffnet werden.

6 Experimententeil

6.1 Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (99.996%) der Firma MESSER INDUSTRIEGASE GMBH) durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Heptan, *n*-Pentan, Toluol und THF wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Das für die Reaktionen unter Mikrowelleneinstrahlung genutzte Acetonitril wurde, sofern nicht anders angegeben, in der Reinheit 99.9% (extra trocken) verwendet.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben als Handelsprodukte ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen SIGMA ALDRICH GMBH und ACROS ORGANICS. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Magnesiumsulfat und Natriumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor, das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel Benzol- d_6 und Acetonitril- d_3 waren Produkte der Firma EURISOTOP. Das verwendete Wasser- d_2 war ein Produkt der Firma DEUTERO. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen CHEMETALL GMBH, SIGMA-ALDRICH GMBH, FLUKA, ABCR und ACROS ORGANICS.

6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Verwendet wurde der Kugelrohrverdampfer B-585 mit Glasrohröfen der Firma BÜCHI AG. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.1.1.5 Mikrowelle

Für die Mikrowellenreaktionen wurden die Geräte *Discover SP* sowie *Discover 2.0* der Firma CEM GMBH verwendet. Es wurden 10 mL und 35 mL Reaktionsgefäße aus

Borosilikatglas mit Silikondeckeln genutzt. Weiterhin wurden 80 mL Reaktionsgefäße in Kombination mit einem *Gas-Addition-Tool* verwendet. Die Regulierung der Energie erfolgte im Modus *Dynamic* über eine Kombination aus Temperatur- und Drucksteuerung. Die Parameter Temperatur, maximaler Druck, Energie, Zeit, Rührleistung, Rührzeit vor der Energieeinstrahlung (*premix*) sowie die äußere Kühlung mittels Druckluft (*PowerMAX*) wurden variiert und für jedes Experiment angegeben.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren

Spektrometer BRUKER AV AVANCE III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz) und BRUKER AVANCE NEO (600 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol- d_6 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, $\delta = 7.16$ ppm), Wasser- d_2 (HDO , $\delta = 4.67$ ppm), Acetonitril- d_3 (HD_2CCN , $\delta = 1.93$ ppm); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der ^1H -NMR-Spektren wurden z. T. durch HSQC und HMBC-Messungen unterstützt; Deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

$\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C - und $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT-NMR-Spektren

Spektrometer BRUKER AV AVANCE III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz) und BRUKER AVANCE NEO (600 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol- d_6 (C_6D_6 , $\delta = 128.39$ ppm), Acetonitril- d_3 (D_3CCN , $\delta = 1.30$ ppm); Locksubstanzen (externer Standard): Tetramethylsilan [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\delta = 0.0$ ppm]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ^{13}C - und ^{13}C -APT-NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

$\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektren

Spektrometer BRUKER AV AVANCE III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz) und BRUKER AVANCE NEO (600 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Tetramethylsilan [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\delta = 0.0$ ppm]; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

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, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, dd = Dublett vom Dublett, q = Quartett. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten [$^2J(\text{H},\text{H})$ und $^3J(\text{H},\text{H})$] wurden in Hertz angegeben.

Die Kohlenstoffatome sowie Wasserstoffatome 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, $C_{arom.}$ = aromatisches Kohlenstoffatom.

6.1.2.2 Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse wurde das Gerät VARIO MICRO CUBE der Firma ELEMENTAR verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

6.1.2.3 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. Die zugrundeliegenden Temperaturprogramme sind vor der jeweiligen Auswertung der Experimente zu finden; EI-MS: MASS SELECTIVE DETECTOR 5977A der Firma AGILENT (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{29}Si , ^{35}Cl).

ESI-Massenspektrometrie

Modell QTOF COMPACT der Firma BRUKER; Elektronensprayionisation mit einem *time of flight* (TOF) System und einer Genauigkeit von etwa 1 ppm.

6.1.2.4 In-situ-FTIR-Spektroskopie

Es wurde das REACTIR 700 der Firma METTLER TOLEDO mit einem TEMCT Detektor, einem DiCOMP Diamant-Probenkopf und einer AGX Glasfasersonde (6 mm x 1.5 mm, Silberhalogenid) verwendet. Der Messbereich beläuft sich auf 3000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} mit einer maximalen Auflösung von 4 cm^{-1} . Die Auswertung erfolgte mit der Software IC IR BUILD 7.1.84.0.

6.1.2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem BRUKER D8 VENTURE Vierkreis-Diffraktometer der Firma BRUKER AXS GMBH. Verwendeter CPAD-Detektor: PHOTON II VON BRUKER AXS GMBH; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle $1\mu\text{S } 3.0\text{ Mo}$ und $1\mu\text{S } 3.0\text{ Cu}$ von INCOATEC GMBH mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von BRUKER AXS GMBH.

Verwendete Programme zur Datensammlung: APEX3 SUITE (v2018.7-2, v2019.1-0 und

v2019.11-0)^[105] sowie APEX4 SUITE (v2021.10-0)^[106] und integrierte Programme SAINT (Integration) und SADABS (Absorptionskorrektur) der Firma BRUKER AXS GMBH. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm SHELXT^[107], die Strukturverfeinerung mit SHELXL^[108]. Die Bearbeitung und Finalisierung der

Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm OLEX² v1.5.^[109] 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 $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$ für CH₂, CH sowie mit $U_{iso}(H) = -1.5 U_{eq}(C)$ für CH₃. Die Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. 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 Wasserstoffatome der gemessenen Verbindung wurden, sofern nicht anders im entsprechenden Kapitel angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine Multi Scan-Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde durchgeführt.

Die hydrolyseempfindlichen Spezies wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen und bei -100 °C in einem Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparierungsanlage X-TEMP 2^[110] selektiert sowie montiert. Für die Selektion wurde ein SMZ1270 Stereomikroskop der Firma NIKON METROLOGY GMBH verwendet. Für die Montage wurden MICROMOUNTS, MICROLOOPS oder MICROGRIPPER der Firma MITEGEN eingesetzt.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn PROF. DR. C. STROHMANN, Herrn DR. F. OTTE, Frau DR. L. KNAUER, Herrn DR. L. BRIEGER, Frau R. SCHEEL, Frau A. KRUPP und Herrn J.-L. KIRCHHOFF durchgeführt.








6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface GaussView 6.0^[111] erstellt und ein Gaussian Job File erstellt. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 16 (Rev. B.01)^[112] unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d) und den DFT-Funktionalen M062X sowie B3LYP durchgeführt.

Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen. Bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel* V. 4.3.^[113]

Farblgende für Molekeldarstellungen

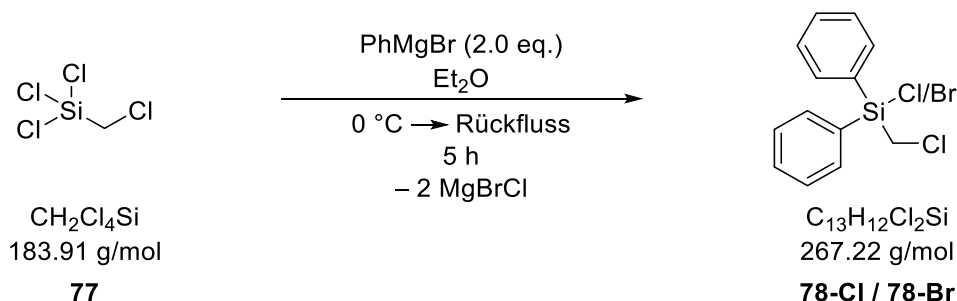
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Lithium (1.0/0/0)
 Magnesium (0.875/0.5/1.0)	 Silicium (0.5/0/0.5)
 Stickstoff (0/0.5/0)	 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)
 Zink (0/0.125/0.5)	

RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

6.2 Synthesen

6.2.1 Synthesen der Ausgangsverbindungen

6.2.1.1 Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (AV0308)



Es wurden 13.371 g (550 mmol, 2.2 eq.) Magnesiumspäne in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt und in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[14] mit 53.2 mL Brombenzol (79.268 g, 505 mmol, 2.2 eq., in 150 mL trockenem Diethylether) umgesetzt. Das entstandene Produkt wurde unter Eiskühlung langsam zu einer Lösung aus 31.28 mL (45.982 g, 250 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)trichlorsilan in 250 mL trockenem Diethylether hinzugegeben, 5 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend 16 h bei Rt gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 50 mL trockenem *n*-Pentan aufgenommen und zweimal inert filtriert. Bei jeder Filtration wurde dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, Druck 0.6 mbar) 39.078 g (142 mmol) (Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**78**)) mit einer maximalen Ausbeute von 57% als klare, farblose Flüssigkeit mit Spuren des Brom(chlormethyl)diphenylsilans im Verhältnis 83:17 gewonnen werden.

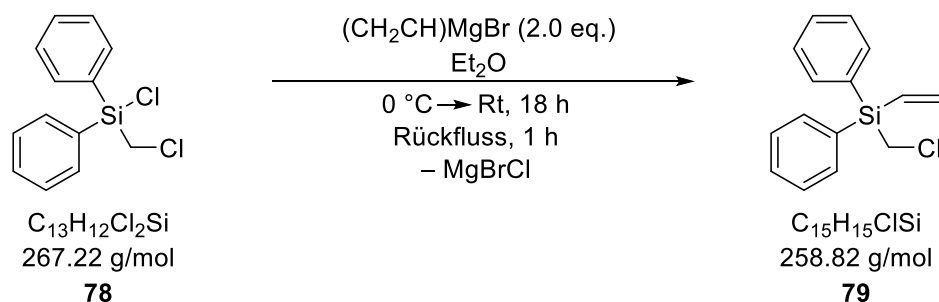
¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 3.01 [s, 2H; SiPh₂Cl(CH₂Cl)], 3.09 [s, 2H; SiPh₂Br(CH₂Cl)], 7.07-7.14 [m, 6H; CH_{meta+para}], 7.61-7.64 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 28.8 [1C; SiCH₂Cl], 128.8 [2C; C_{para}], 131.7 [4C; C_{meta}], 135.5 [4C; C_{ortho}], 135.8 [2C; C_{ipso}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 [1Si; SiPh₂Cl(CH₂Cl)] ppm.

GC/EI-MS t_R = 5.6 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 266 (4) [M⁺], 217 (100) [(M-CH₂Cl)⁺], 181 (16) [(SiPh₂)⁺], 152 (7) [(SiPh(CH₂Cl))⁺], 105 (3) [(SiPh)⁺], 77 (4) [(C₆H₅)⁺], 63 (13) [(SiCl)⁺].

6.2.1.2 (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (AV0254)



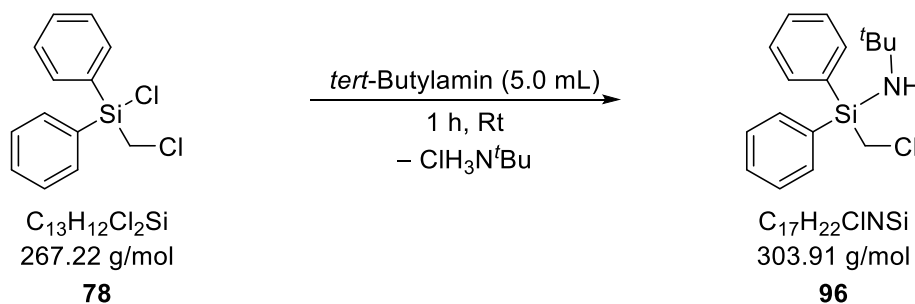
Es wurden 25.432 g (95.173 mmol, 1.0 eq.) Chlor(chlormethyl)diphenylsilan in 200 mL trockenem Diethylether vorgelegt, langsam 149.6 mL (104.720 mmol, 1.1 eq.) einer Vinylmagnesiumbromid-Lösung ($0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in THF) unter Eiskühlung hinzugegeben, 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 h zum Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL trockenem *n*-Pentan aufgenommen und zweimal inert filtriert. Bei jeder Filtration wurde dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $135\text{ }^\circ\text{C}$, Druck 0.6 mbar) 18.961 g (73.259 mmol) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) als klare, farblose, leicht viskose Flüssigkeit mit einer maximalen Ausbeute von 77% gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.04$ [s, 2H; SiCH_2Cl], 5.79 [dd, $^2J(\text{H,H}) = 3.5\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 20.4\text{ Hz}$, 1H; SiCHCH_2], 6.09 [dd, $^2J(\text{H,H}) = 3.5\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 14.8\text{ Hz}$, 1H; SiCHCH_2], 6.41 [dd, $^3J(\text{H,H}) = 14.8\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 20.4\text{ Hz}$, 1H; SiCHCH_2], 7.15-7.17 [m, 6H; $\text{CH}_{\text{meta+para}}$], 7.51-7.53 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-APT-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.9$ [1C; SiCH_2Cl], 128.7 [2C; C_{para}], 130.6 [4C; C_{meta}], 132.5 [1C; SiCHCH_2], 133.0 [1C; SiCHCH_2], 136.1 [4C; C_{ortho}], 137.9 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119.3 MHz, C_6D_6 , AV0139): $\delta = -17.2$ [1Si; SiPh_2] ppm.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 5.7\text{ min}$ [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 230 (1) [(M-Vinyl) $^+$], 209 (100) [(M- CH_2Cl) $^+$], 183 (72) [(SiHPh_2) $^+$], 153 (3) [($\text{SiPh}(\text{CH}_2\text{Cl})$) $^+$], 105 (23) [(SiPh) $^+$], 77 (3) [(C_6H_5) $^+$].

6.2.1.3 (*tert*-Butylamino)(chlormethyl)diphenylsilan (AV0258)

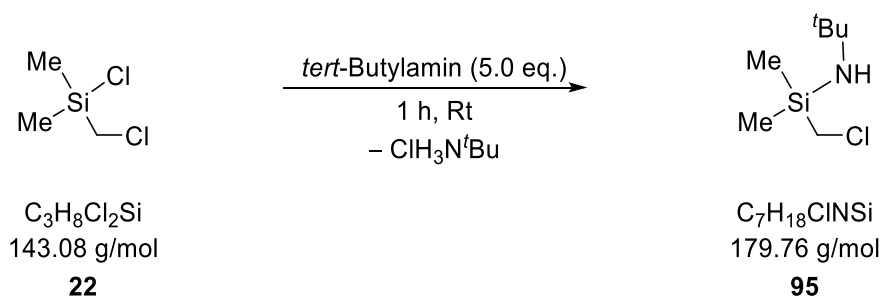
Es wurden 1.0 g (3.742 mmol, 1.0 eq.) Chlor(chlormethyl)diphenylsilan vorgelegt und langsam 5.0 mL (3.48 g, 47.580 mmol, 12.7 eq.) *tert*-Butylamin hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung 1 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Amin unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 mL trockenem Diethylether aufgenommen und inert filtriert. Hierbei wurde dreimal mit je 10 mL trockenem Diethylether nachgespült. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 125 °C, Druck 0.6 mbar) 0.822 g (2.705 mmol) (*tert*-Butylamino)-(chlormethyl)diphenylsilan (**96**) als klare, farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 72% gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.04$ [s, 9H; $\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3$], 3.13 [s, 2H; SiCH_2Cl], 7.16-7.20 [m, 6H; $\text{CH}_{\text{meta+para}}$], 7.67-7.69 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-APT-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.5$ [1C; SiCH_2Cl], 33.9 [3C; $\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3$], 50.3 [1C; $\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3$], 128.5 [2C; C_{para}], 130.4 [4C; C_{meta}], 135.8 [4C; C_{ortho}], 136.4 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.6$ [1Si; SiPh_2] ppm.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 6.0$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 288 (100) [(M-Me) $^+$], 254 (47) [(M-CH $_2$ Cl) $^+$], 231 (31) [(M-NH t Bu) $^+$], 197 (35) [M-(t Bu)-(CH $_2$ Cl) $^+$], 105 (13) [(SiPh) $^+$], 91 (40) [(SiNHCH $_2$ Cl) $^+$], 77 (5) [(C $_6$ H $_5$) $^+$].

6.2.1.4 (*tert*-Butylamino)(chlormethyl)dimethylsilan (AV0413)

Es wurden 11.0 mL (7.656 g, 104.676 mmol, 5.0 eq.) *tert*-Butylamin vorgelegt und langsam 3.0 g (20.967 mmol, 1.0 eq.) Chlor(chlormethyl)dimethylsilan unter Eisbadkühlung hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung für 1 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der ausgefallene Feststoff inert abfiltriert. Hierbei wurde dreimal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und im Anschluss das Lösungsmittel sowie das Amin unter vermindertem Druck bei 200 mbar entfernt. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 70 °C, Druck 500 mbar) 2.313 g (12.867 mmol) (*tert*-Butylamino)(chlormethyl)dimethylsilan (**95**) als klare, farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 61% mit einer Verunreinigung in Höhe von 6% gewonnen werden.

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.99 [s, 9H; SiNHC(CH₃)₃], 2.58 [s, 2H; SiCH₂Cl] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = -0.7 [2C; Si(CH₃)₂], 32.7 [1C; SiCH₂Cl], 34.0 [3C; SiNHC(CH₃)₃], 49.7 [1C; SiNC(CH₃)₃] ppm.

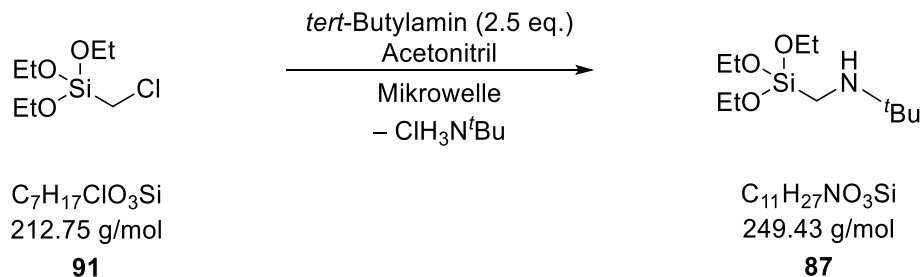
{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -4.2 [1Si; Si/(NH^tBu)(CH₂Cl)Me₂] ppm.

GC/EI-MS t_R = 5.0 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 164 (100) [(M-Me)⁺], 149 (2) [(M-Me₂)⁺], 130 (44) [(M-CH₂Cl)⁺], 107 (11) [(M-NH^tBu)⁺], 78 (28) [SiH₂CH₂Cl]⁺, 58 (35) [(SiC₂H₆)⁺].

6.2.2 Synthese von (Aminomethyl)triethoxysilanen

6.2.2.1 (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (87)

6.2.2.1.1 2.4 eq. *tert*-Butylamin (AV0141)

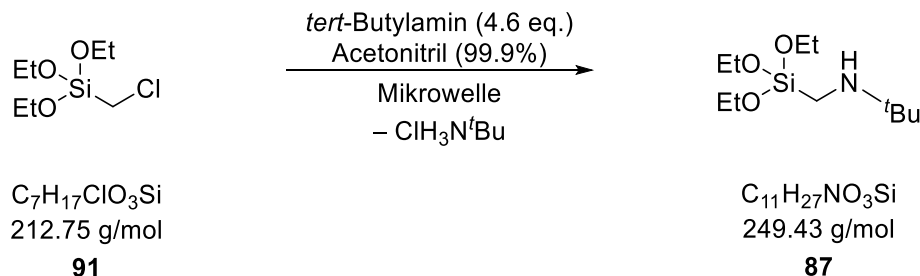


Es wurden 0.221 g (1.039 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 3.0 mL Acetonitril (HPLC Grade) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 0.25 mL (0.174 g, 2.379 mmol, 2.3 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (30 min, 300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde der Reaktionsverlauf mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Es konnte ein Umsatz des Eduktes zum gewünschten Produkt festgestellt werden. Jedoch sind deutliche Verunreinigungen bzw. Nebenprodukte zu beobachten, weshalb auf eine Aufarbeitung verzichtet wurde.

GC/EI-MS t_{R} = 6.6 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 249 (2) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (4) [(M-OEt)⁺], 188 (57) [(M-(OEt)-Me)⁺], 163 (5) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (7) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (30) [(M-(CH₂NH^tBu)-(CH₃)⁺], 119 (11) [(SiH(OEt)₂)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.1.5 zu finden.

6.2.2.1.2 4.6 eq. *tert*-Butylamin, trockenes Acetonitril, Destillation bei 0.6 mbar (AV0153)



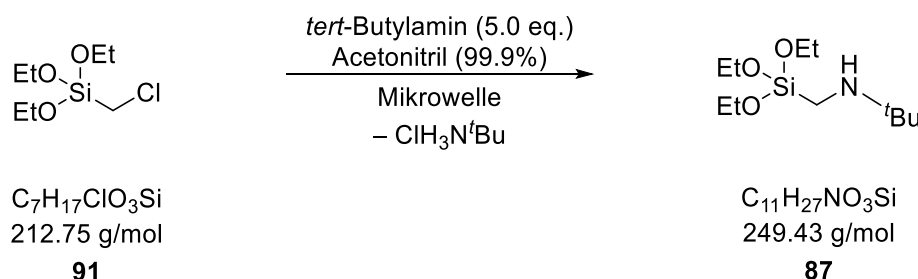
Es wurden 0.540 g (2.538 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 2.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 1.23 mL (0.856 g, 11.704 mmol, 4.6 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (60 min, 300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die

Reaktionslösung inert filtriert, dreimal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 58 °C, Druck 0.6 mbar) 0.125 g (0.501 mmol, Ausbeute 22%) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) als klare, farblose Flüssigkeit mit deutlichen Verunreinigungen gewonnen werden.

GC/EI-MS $t_R = 6.6$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 249 (2) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (4) [(M-OEt)⁺], 188 (59) [(M-(OEt)-Me)⁺], 163 (5) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (7) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (28) [(M-(CH₂NH^tBu)-(CH₃)⁺], 119 (11) [(SiH(OEt)₂)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.1.5 zu finden.

6.2.2.1.3 5.0 eq. *tert*-Butylamin, Anpassung der Reaktionszeit



Es wurden 0.500 g (2.350 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 2.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 1.23 mL (0.856 g, 11.704 mmol, 5.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und unter Mikrowelleneinstrahlung oder konventionellem Heizen zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde der Reaktionsverlauf mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Die Reaktionszeiten, Methoden des Aufheizens sowie die Verhältnisse von Edukt zu Produkt im GC-Spektrum sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

GC/EI-MS (Edukt) $t_R = 5.6$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 211 (3) [M⁺], 197 (13) [(M-CH₃)⁺], 183 (1) [(M-(CH₂CH₃)⁺], 163 (100) [(M-CH₂Cl)⁺], 153 (15) [(M-(CH₂CH₃)₂)⁺], 119 (84) [(M-(CH₂Cl)-(CH₃)-(CH₂CH₃)⁺].

GC/EI-MS (Produkt) $t_R = 6.6$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 249 (2) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (4) [(M-OEt)⁺], 188 (59) [(M-(OEt)-Me)⁺], 163 (5) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (7) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (28) [(M-(CH₂NH^tBu)-(CH₃)⁺], 119 (11) [(SiH(OEt)₂)⁺].

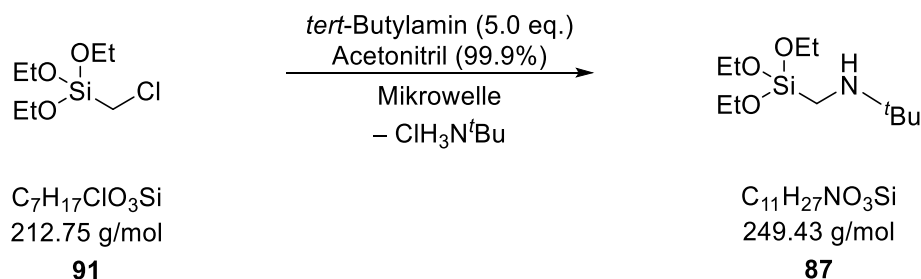
Die Vollständige Charakterisierung des Silans **87** ist in Absatz 6.2.2.1.5 zu finden.

Tab. 6.1: Reaktionszeiten, Methode des Aufheizens sowie Verhältnisse von Edukt zu Produkt im GC/EI-MS-Spektrum der Reaktion von Silan **91** mit *tert*-Butylamin zu (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**).

Ansatz-Nr.	Energiezufuhr	Reaktionszeit	Verhältnis Edukt:Produkt
AV0157	Mikrowelle ^[a]	1 min.	96:4
AV0159	Mikrowelle ^[a]	6 min.	61:39
AV0160	Mikrowelle ^[a]	15 min.	47:53
AV0161	Mikrowelle ^[a]	30 min.	40:60
AV0162	Mikrowelle ^[a]	60 min.	4:96
AV0168	konventionelles Heizen (Heizpilz)	90 min.	97:3
AV0166	konventionelles Heizen (Heizpilz)	21 h	2:98

a: 300 Watt, 100 °C, p_{\max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an

6.2.2.1.4 5.0 eq. *tert*-Butylamin, trockenes Acetonitril, Destillation unter Normaldruck (AV0163)

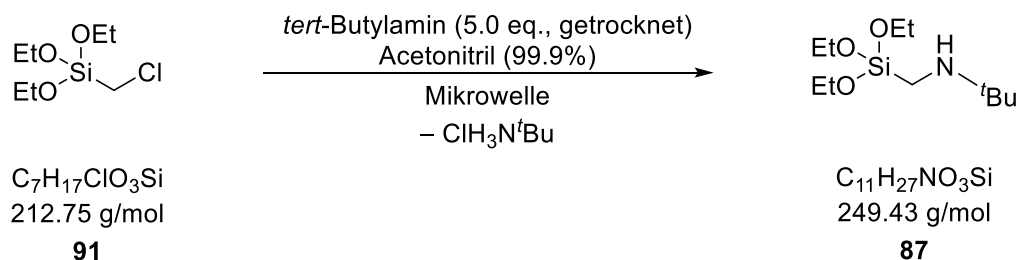


Es wurden 0.503 g (2.364 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 2.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 1.23 mL (0.856 g, 11.704 mmol, 5.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (60 min, 300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung inert filtriert, dreimal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 4 °C). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 140 °C, Normaldruck) 0.273 g (1.094 mmol, Ausbeute 46%) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) als klare, farblose Flüssigkeit mit deutlichen Verunreinigungen gewonnen werden.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 6.6 \text{ min}$ [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 249 (2) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (4) [(M-OEt)⁺], 188 (59) [(M-(OEt-Me))⁺], 163 (5) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (7) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (28) [(M-(CH₂NH^tBu)-(CH₃))⁺], 119 (11) [(SiH(OEt)₂)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.1.5 zu finden.

6.2.2.1.5 5.0 eq. getrocknetes *tert*-Butylamin, trockenes Acetonitril, Destillation bei 200 mbar (AV0183)



Es wurden 0.500 g (2.350 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 2.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 1.23 mL (0.856 g, 11.704 mmol, 5.0 eq.) *tert*-Butylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (60 min, 300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde das Amin sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt

(100 mbar). Der Rückstand wurde inert filtriert, dreimal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 200 mbar) 0.135 g (0.738 mmol, Ausbeute 31%) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Die Proben für die NMR- und GC/EI-MS-Analytik wurden unter inerten Bedingungen abgefüllt.

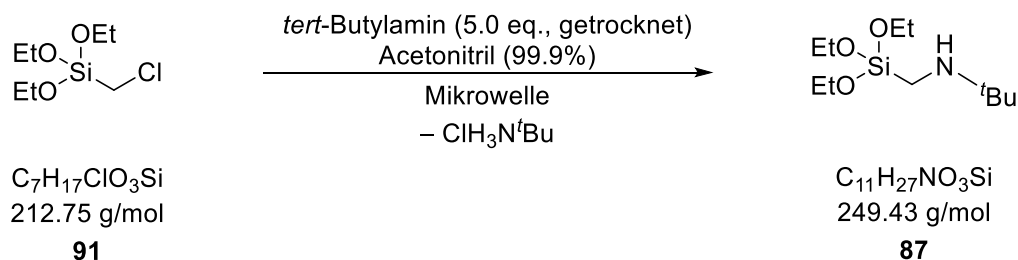
¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.73 [bs, 1H; SiCH₂NH^tBu], 1.00 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 1.21 [t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 9H; SiOCH₂CH₃], 2.24 [s, 2H; SiCH₂N], 3.90 [q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6H; SiOCH₂CH₃] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 19.0 [3C; SiOCH₂CH₃], 26.7 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 28.7 [3C; NHC(CH₃)₃], 51.2 [1C; NHC(CH₃)₃], 59.2 [2C; SiOCH₂CH₃] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -49.5 [1Si; Si(OCH₂CH₃)₃(CH₂NH^tBu)] ppm.

GC/EI-MS *t*_R = 6.6 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)]; *m/z* (%): 249 (2) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (4) [(M-OEt)⁺], 188 (53) [(M-(OEt)-Me)⁺], 163 (6) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (7) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (30) [(M-(CH₂NH^tBu)-(CH₃)⁺], 119 (12) [(SiH(OEt)₂)⁺].

6.2.2.1.6 Erhöhung der Ansatzgröße (AV0187)

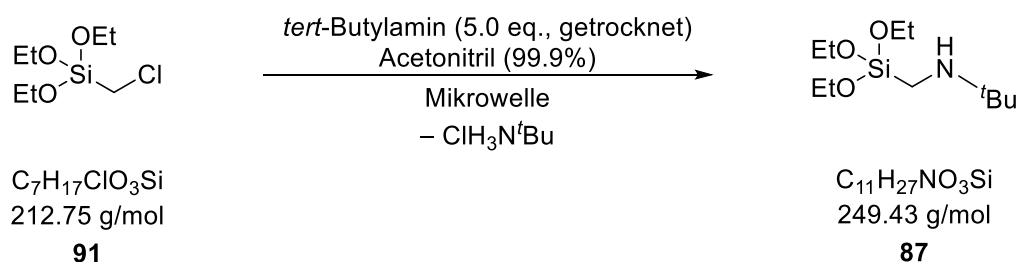


Es wurden 2.500 g (11.751 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 10.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 6.17 mL (4.294 g, 58.709 mmol, 5.0 eq.) *tert*-Butylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (180 min, 300 Watt, 100 °C, *p*_{max}: 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde das Amin sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt). Der Rückstand wurde inert filtriert, dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 200 mbar) 1.203 g (4.823 mmol, Ausbeute 41%) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Die Proben für die NMR- und GC/EI-MS-Analytik wurden unter inerten Bedingungen abgefüllt.

GC/EI-MS $t_R = 6.6 \text{ min}$ [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 249 (2) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (5) [(M-OEt)⁺], 188 (61) [(M-(OEt)-Me)⁺], 163 (6) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (8) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (31) [(M-(CH₂NH^tBu)-(CH₃)⁺], 119 (12) [(SiH(OEt)₂)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.1.5 zu finden.

6.2.2.1.7 Optimierung der Methode (AV0251)

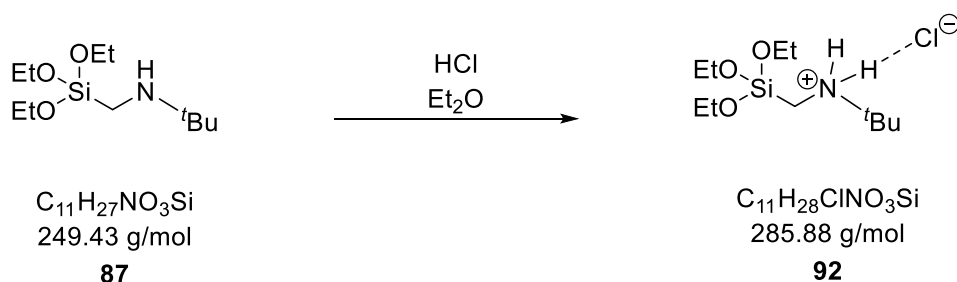


Es wurden 2.500 g (11.751 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 10.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 6.17 mL (4.294 g, 58.709 mmol, 5.0 eq.) *tert*-Butylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (5 min, 300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an, anschließend 175 min, 100 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde der Rückstand inert filtriert, dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 100 mbar) 2.497 g (10.011 mmol, Ausbeute 85%) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (**87**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Die Proben für die NMR- und GC/EI-MS- Analytik wurden unter inerten Bedingungen abgefüllt.

GC/EI-MS $t_R = 6.6 \text{ min}$ [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 249 (1) [M⁺], 234 (100) [(M-CH₃)⁺], 204 (3) [(M-OEt)⁺], 188 (35) [(M-(OEt)-Me)⁺], 163 (4) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 160 (5) [(M-(OEt)₂)⁺], 148 (18) [(M-CH₂NH^tBu)-(CH₃)⁺], 119 (8) [(SiH(OEt)₂)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.1.5 zu finden.

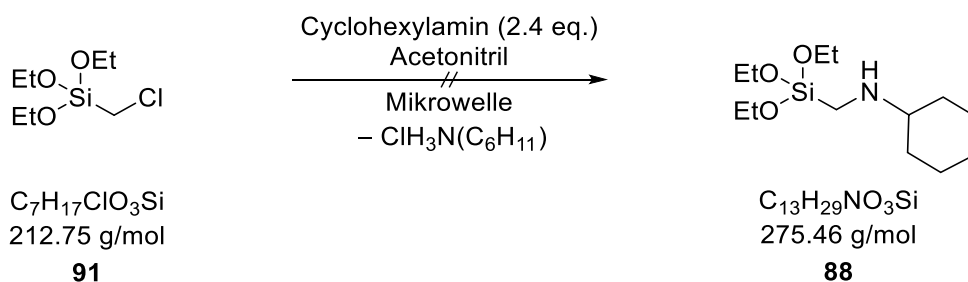
6.2.2.1.8 Kristallisation von (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan (AV0185a)



Es wurden 0.02 g (0.080 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan vorgelegt und 0.05 mL (0.100 mmol, 1.25 eq.) einer HCl-Lösung (2.0 mol·L⁻¹ in Et₂O) hinzugegeben. Nach etwa 72 h Lagerung bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **92**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.1 beschrieben.

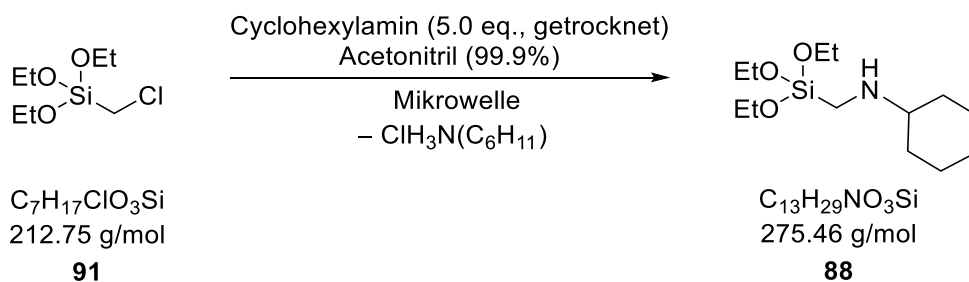
6.2.2.2 (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (88)

6.2.2.2.1 2.4 eq. Cyclohexylamin (AV0142)



Es wurden 0.206 g (0.968 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 3.0 mL Acetonitril (abrotiert) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 0.27 mL (0.235 g, 2.357 mmol, 2.4 eq.) Cyclohexylamin zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (30 min, 300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde der Reaktionsverlauf mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Es konnte kein Umsatz des Eduktes zum gewünschten Produkt festgestellt werden.

6.2.2.2 Anpassung der Methode & Trocknung der Reagenzien (AV0184)

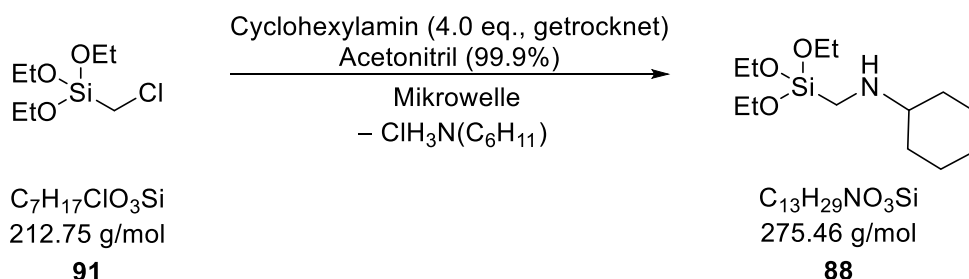


Es wurden 0.500 g (2.350 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 2.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 10 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 1.35 mL (1.175 g, 11.784 mmol, 5.0 eq.) Cyclohexylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (60 min, 300 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: medium, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (150 mbar, Rt), der Rückstand inert filtriert, dreimal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100 °C, 0.6 mbar) 0.255 g (0.926 mmol, Ausbeute 39%) (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Die Probe für die GC/EI-MS-Analytik wurde unter inerten Bedingungen abgefüllt.

GC/EI-MS $t_R = 8.8$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 275 (4) [M⁺], 260 (3) [(M-CH₃)⁺], 246 (3) [(M-CH₂CH₃)⁺], 232 (79) [(M-(CH₂CH₃)-(CH₃)⁺], 192 (100) [(M-C₆H₁₁)⁺], 163 (11) [(M-CH₂NH(C₆H₁₁))⁺], 148 (46) [(M-(CH₂NH(C₆H₁₁))-(CH₃))⁺], 119 (12) [(SiH(OEt)₂)⁺], 112 (18) [CH₂NH(C₆H₁₁)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.2.4 zu finden.

6.2.2.3 Erhöhung der Ansatzgröße & Optimierung der Methode (AV0195)



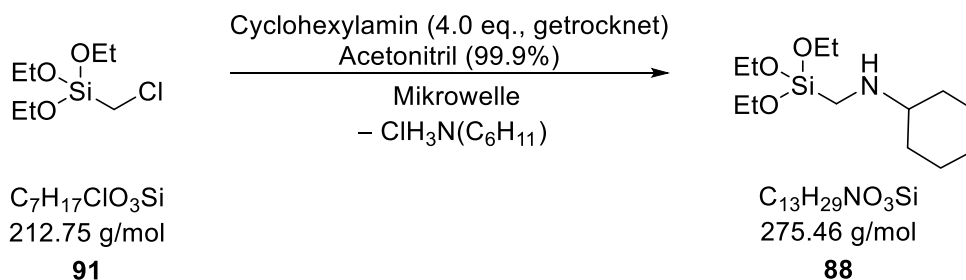
Es wurden 2.500 g (11.751 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 11.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 5.39 mL (4.689 g, 47.026 mmol, 4.0 eq.) Cyclohexylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (180 min, 300 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar,

Rührleistung: medium, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt), der Rückstand inert filtriert, dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (200 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, 0.6 mbar) 2.059 g (7.475 mmol, Ausbeute 64%) (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**) als klare, farblose Flüssigkeit mit leichten Verunreinigungen gewonnen werden. Die Probe für die GC/EI-MS-Analytik wurde unter inerten Bedingungen abgefüllt.

GC/EI-MS $t_R = 8.8$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 275 (4) [M⁺], 260 (3) [(M-CH₃)⁺], 246 (3) [(M-CH₂CH₃)⁺], 232 (79) [(M-(CH₂CH₃)-(CH₃)⁺], 192 (100) [(M-C₆H₁₁)⁺], 163 (11) [(M-CH₂NH(C₆H₁₁))⁺], 148 (46) [(M-(CH₂NH(C₆H₁₁))-(CH₃))⁺], 119 (12) [(SiH(OEt)₂)⁺], 112 (18) [(CH₂NH(C₆H₁₁))⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.2.2.4 zu finden.

6.2.2.2.4 Erhöhung der Ansatzgröße, Rückfluss - *open vessel* (AV0201)



Es wurden 4.915 g (23.102 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)triethoxysilan in 11 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem ca. 50 mL Schlenkrohr unter Argon vorgelegt, 10.59 mL (9.213 g, 92.398 mmol, 4.0 eq.) Cyclohexylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung im *open vessel* Aufbau (180 min, 100 Watt, 90 °C, Rührleistung: medium, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung inert filtriert, dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, 0.6 mbar) 3.409 g (12.376 mmol, Ausbeute 54%) (Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan (**88**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Die Probe für die GC/EI-MS-Analytik wurde unter inerten Bedingungen abgefüllt.

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 [bs, 1H; SiCH₂NHCy], 1.02-1.15 [m, 5H; NCH(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂], 1.21 [t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 9H; SiOCH₂CH₃], 1.47-1.51 [m, 1H; NCH(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂], 1.62-1.66 [m, 2H; NCH(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂], 1.78-1.81 [m, 2H; NCH(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂], 2.19-2.26 [m, 1H; NCH(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂], 2.31 [s, 2H; SiCH₂NHCy], 3.90 [q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6H; SiOCH₂CH₃] ppm.

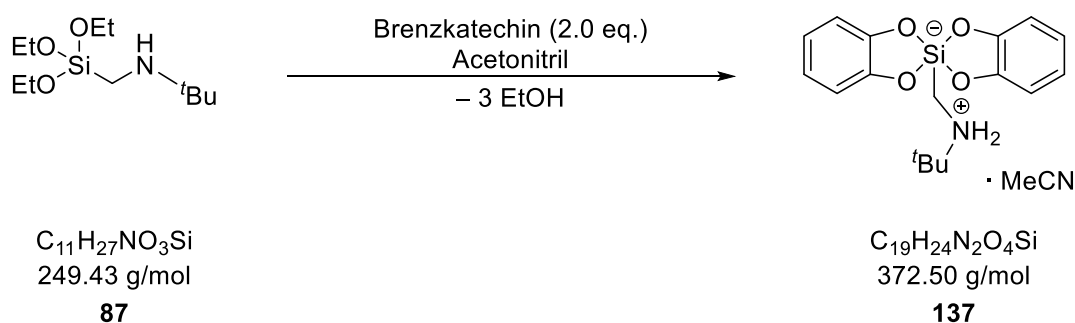
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.0$ [3C; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$], 25.5 [2C; $\text{NHCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 27.1 [1C; $\text{NHCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 32.1 [2C; SiCH_2NHCy], 33.8 [2C; $\text{NHCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 59.2 [2C; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$], 60.8 [1C; $\text{NHCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -50.0$ [1Si; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{NHCy})$] ppm.

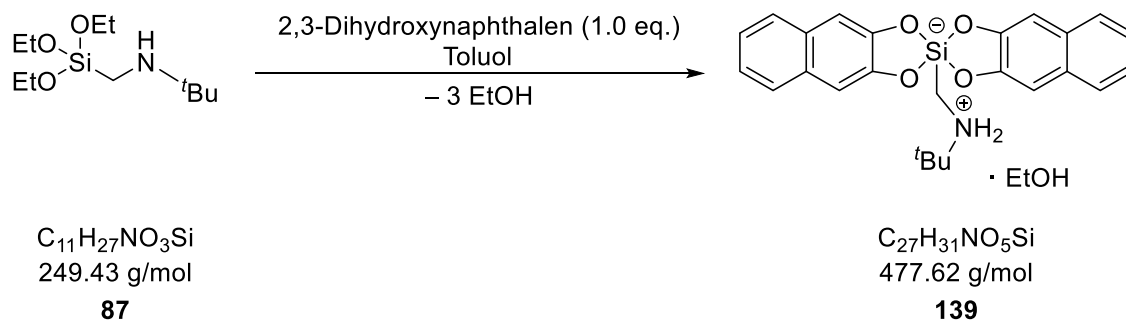
GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 8.8$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 275 (3) [M^+], 260 (3) [($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺], 246 (3) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3$)⁺], 232 (81) [($\text{M}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)$)⁺], 192 (100) [($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}$)⁺], 163 (9) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{11})$)⁺], 148 (41) [($\text{M}-(\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{11}))-(\text{CH}_3)$)⁺], 119 (9) [($\text{SiH}(\text{OEt})_2$)⁺], 112 (16) [($\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{11})$)⁺].

6.2.2.3 Zwitterionische, pentavalente Silicate

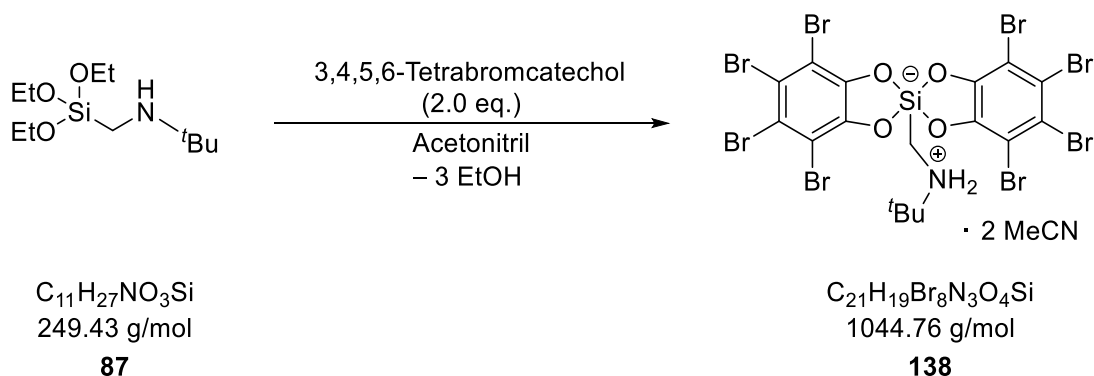
6.2.2.3.1 Bis[1,2-benzoldiolato(2-)][(*tert*-butylammonio)methyl]silicat mit Acetonitril (AV0233)



Es wurden 0.088 g (0.799 mmol, 1.0 eq.) Brenzkatechin in 15.0 mL Acetonitril vorgelegt und 0.100 g (0.401 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan bei Rt zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt, sodass sich der zuvor ausgefallene Feststoff vollständig gelöst hat. Beim langsamen Abkühlen bildeten sich nach einigen Stunden farblose Blöcke der Verbindung **137**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.1 beschrieben.

6.2.2.3.2 [(*tert*-Butylammonio)methyl]bis[2,3-naphthalindiolato(2-)]silicat mit Toluol (AV0231)


Es wurden 0.064 g (0.400 mmol, 1.0 eq.) 2,3-Dihydroxynaphthalen in 4.0 mL Toluol vorgelegt und 0.100 g (0.401 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan bei Rt zugegeben. Nach mehreren Tagen Lagerung bei Rt bildeten sich farblose Plättchen der Verbindung **139**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.1 beschrieben.

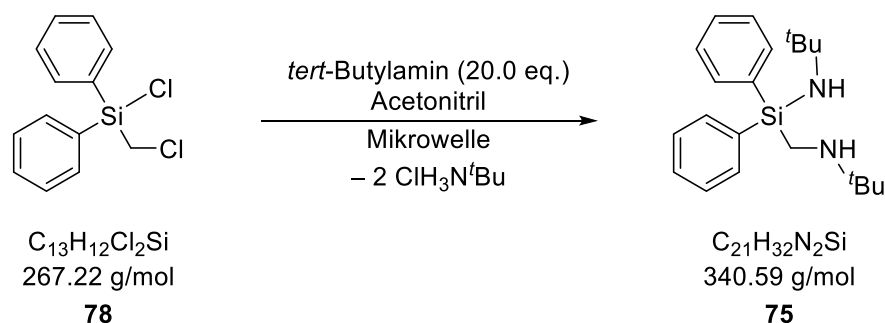
6.2.2.3.3 Bis[3,4,5,6-tetrabrom-1,2-benzoldiolato(2-)][(*tert*-butylammonio)-methyl]silicat mit Acetonitril (AV0235)


Es wurden 0.341 g (0.801 mmol, 2.0 eq.) 3,4,5,6-Tetrabromocatechol in 15.0 mL Acetonitril vorgelegt und 0.100 g (0.401 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)triethoxysilan bei Rt zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt, sodass sich der zuvor ausgefallene Feststoff vollständig gelöst hat. Beim langsamen Abkühlen bildeten sich nach einigen Stunden farblose Plättchen der Verbindung **138**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.1 beschrieben.

Elementaranalyse	berechnet	C 24.14%	H 1.83%	N 4.02%
	gemessen	C 24.1%	H 1.8%	N 4.2%

6.2.3 Synthese von Amino(aminomethyl)silanen

6.2.3.1 (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)diphenylsilan (**AV0418**)



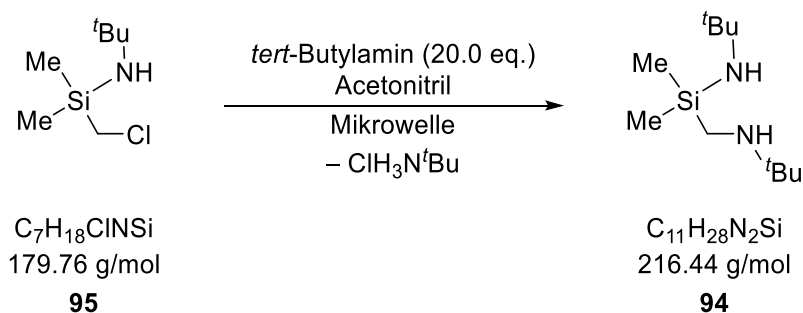
Es wurden 3.000 g (11.227 mmol, 1.0 eq.) Chlor(chlormethyl)diphenylsilan in 18.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 23.6 mL (16.426 g, 224.583 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (24 h, 100 Watt, 110 °C, während der ersten Minute 300 Watt und nur 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde das Amin sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, Rt). Der Rückstand wurde inert filtriert, dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 170 °C, 0.6 mbar) 1.061 g (3.115 mmol, Ausbeute 28%) (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)-diphenylsilan (**75**) als klares, farbloses, viskoses Öl mit 13% Verunreinigungen (über ¹H-NMR bestimmt) gewonnen werden. Die Proben für die NMR- und GC/EI-MS-Analytik wurden unter inerten Bedingungen abgefüllt.

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 1.05 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 1.13 [s, 9H; SiNHC(CH₃)₃], 2.70 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 7.21-7.26 [m, 6H; CH_{meta+para}], 7.86-7.88 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 28.9 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 30.6 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 34.1 [3C; SiNHC(CH₃)₃], 50.2 [1C; SiNHC(CH₃)₃], 51.5 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 128.4 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.9 [4C; C_{ortho}] 138.6 [2C; C_{ipso}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.9 [1Si; Si(NH^{*t*}Bu)(CH₂NH^{*t*}Bu)Ph₂] ppm.

GC/EI-MS (AV0317) t_{R} = 6.1 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 340 (1) [M⁺], 325 (15) [(M-CH₃)⁺], 283 (31) [(M-^{*t*}Bu)⁺], 254 (100) [(M-CH₂NH^{*t*}Bu)⁺], 197 (69) [(M-(CH₂NH^{*t*}Bu)-(^{*t*}Bu)⁺], 105 (14) [(SiPh)⁺], 86 (11) [(CH₂NH^{*t*}Bu)⁺], 57 (9) [^{*t*}Bu⁺].

6.2.3.2 (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (AV0442)

Es wurden 2.605 g (14.492 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylamino)(chloromethyl)dimethylsilan in 12.0 mL Acetonitril (99.9%, extra trocken) in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 30.5 mL (21.228 g, 290.238 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin (getrocknet und destilliert) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (24 h, 100 Watt, während der Aufheizphase 300 Watt, 110 °C, p_{\max} : 17.2 bar, Rührleistung: medium, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde der Rückstand inert über Zeolite filtriert, dreimal mit je 20 mL trockenem *n*-Pentan nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (200 mbar, Rt). Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 90 °C, 100 mbar) 0.383 g (1.770 mmol, Ausbeute 12%) (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**94**) als klares, farbloses, viskoses Öl mit leichten Verunreinigungen gewonnen werden. Die Proben für die NMR- und GC/EI-MS- Analytik wurden unter inerten Bedingungen abgefüllt.

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.17 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.08 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 1.12 [s, 9H; SiNHC(CH₃)₃], 2.01 [m, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃] ppm.

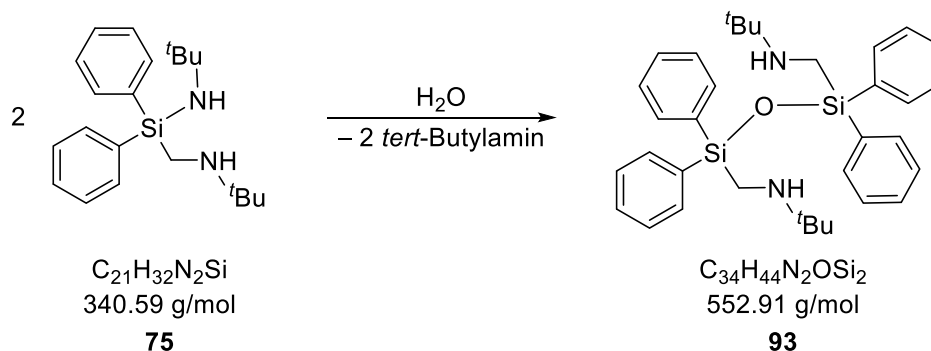
{¹H}¹³C-APT-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 0.4 [2C; Si(CH₃)₂], 29.1 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 33.3 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 34.2 [3C; SiNHC(CH₃)₃], 49.7 [1C, SiNHC(CH₃)₃], 51.2 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 [1Si; Si(NH^tBu)(CH₂NH^tBu)Me₂] ppm.

GC/EI-MS t_R = 6.0 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)]; m/z (%): 216 (1) [M⁺], 201 (21) [(M-CH₃)⁺], 159 (45) [(M-^tBu)⁺], 144 (12) [(M-(Me)-^tBu)⁺], 130 (100) [(M-(CH₂NH^tBu)⁺], 114 (8) [(M-(Me₂)-(NH^tBu))⁺], 103 (14) [(M-(^tBu₂)⁺], 86 (14) [(CH₂NH^tBu)⁺], 58 (13) [(SiMe₂)⁺].

6.2.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen

6.2.3.3.1 Dimer von (tert-Butylamino)(tert-butylaminomethyl)diphenylsilan (AV0259)

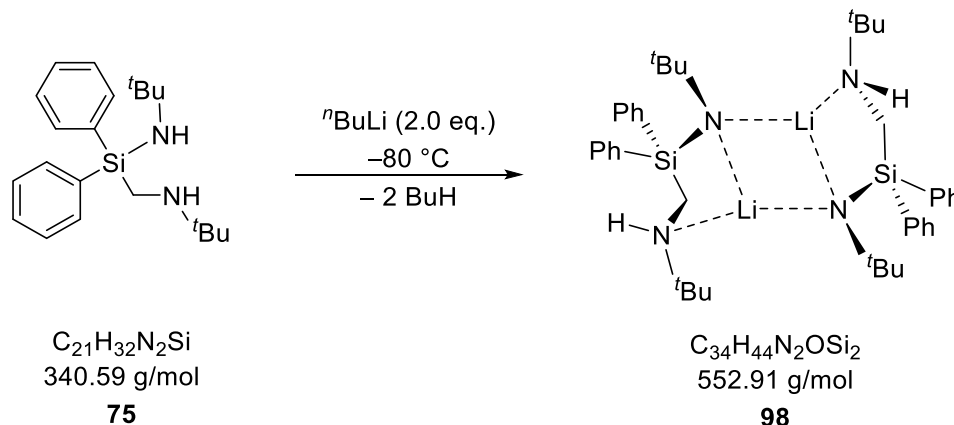


Die Verbindung **75** wurde in einer verschlossenen Kugel bei Rt unter Argon gelagert. Nach mehreren Monaten Lagerung bildeten sich farblose Plättchen der Verbindung **93**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.2.1.1 beschrieben.

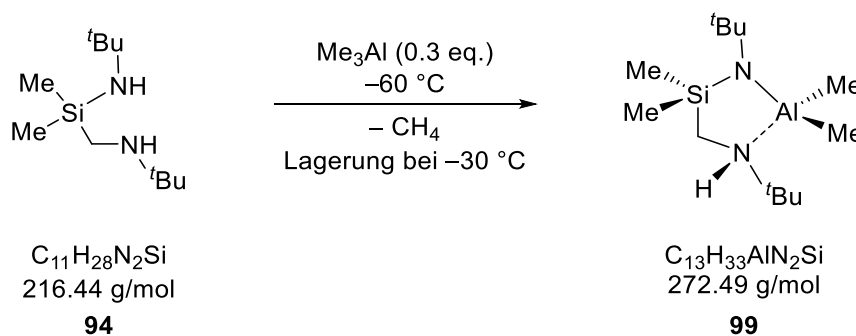
$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.95$ [s, 9H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 2.66 [s, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 7.18-7.21 [m, 6H; $\text{CH}_{\text{meta+para}}$], 7.88-7.90 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-APT-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.7$ [3C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 31.1 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 51.5 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.6 [2C; C_{para}], 135.4 [4C; C_{ortho}], 136.9 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -13.6$ [1Si; $((\text{CH}_2\text{NH}^t\text{Bu})\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}$] ppm.

6.2.3.3.2 Lithiertes (tert-Butylamino)(tert-butylaminomethyl)diphenylsilan (AV0263)


Es wurden 0.077 g (0.226 mmol, 1.0 eq.) (tert-Butylamino)(tert-butylaminomethyl)-diphenylsilan unter Argon vorgelegt, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 0.2 mL (0.452 mmol, 2.0 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben. Nach sechs Wochen Lagerung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein weißer Feststoff ausgefallen. Die Reaktionslösung wurde auf Rt aufgetaut. Innerhalb einer Stunde löste sich der weiße Feststoff und es bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **98**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben.

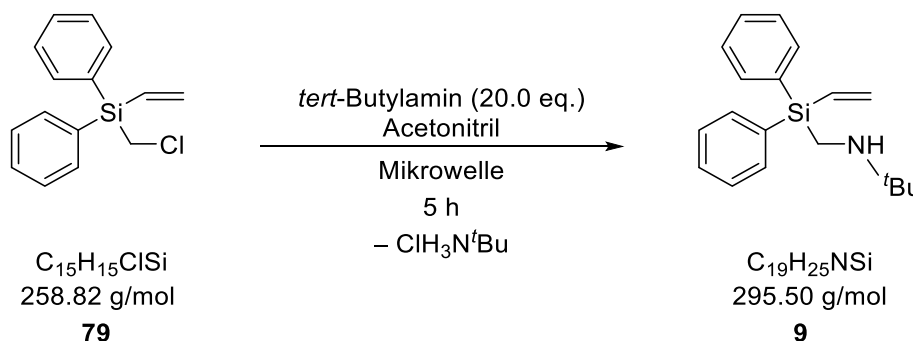
6.2.3.3.3 Deprotonierung der Amino-Gruppe am (tert-Butylamino)-(tert-butylaminomethyl)dimethylsilan (94) (AV0305)


Es wurden 0.2 g (0.924 mmol, 1.0 eq.) (tert-Butylamino)(tert-butylaminomethyl)-dimethylsilan (**94**) vorgelegt, auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 0.3 mL (0.300 mmol, 0.3 eq.) einer Trimethylaluminium-Lösung ($1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Heptan) zugegeben. Nach mehrwöchiger Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Nadeln der Verbindung **99**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben.

6.2.4 Synthese von (Aminomethyl)organosilanen

6.2.4.1 (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylsilan (**9**)

6.2.4.1.1 Aufarbeitung mittels Extraktion (SC06)

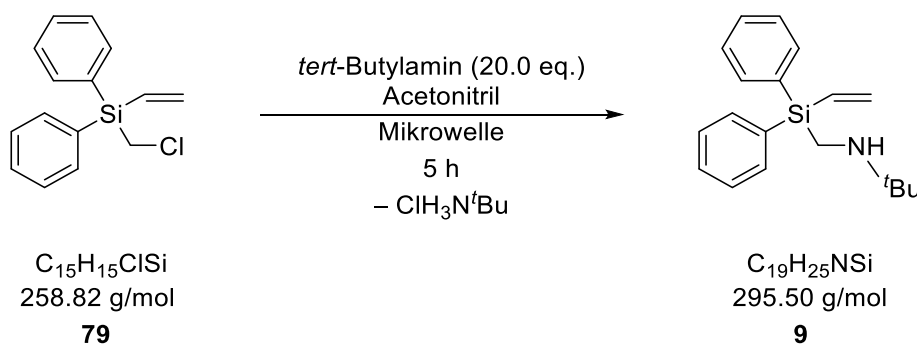


Es wurden 1.0 g (3.864 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in 6 mL Acetonitril in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 8.1 mL (5.638 g, 77.085 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 5 h in der Mikrowelle (300 Watt, 110 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurden 25 mL H₂O zugegeben und die wässrige Phase drei Mal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die wässrige Phase einen alkalischen pH-Wert aufwies. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt (0.8 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 160 °C, Druck 0.8 mbar) 0.740 g (2.504 mmol, 65%) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

GC/EI-MS t_{R} = 5.9 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 295 (2) [M⁺], 280 (54) [(M-CH₃)⁺], 254 (22) [(M-Vinyl-CH₃)⁺],
 238 (100) [(M-^tBu)⁺], 209 (46) [(M-(CH₂NH^tBu))⁺], 183 (60) [(SiHPh₂)⁺],
 131 (9) [(SiPhVinyl)⁺], 105 (49) [(SiPh)⁺], 86 (76) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.1.4 zu finden.

6.2.4.1.2 Aufarbeitung mittels Filtration, Reaktion bei 300 W (SC04)

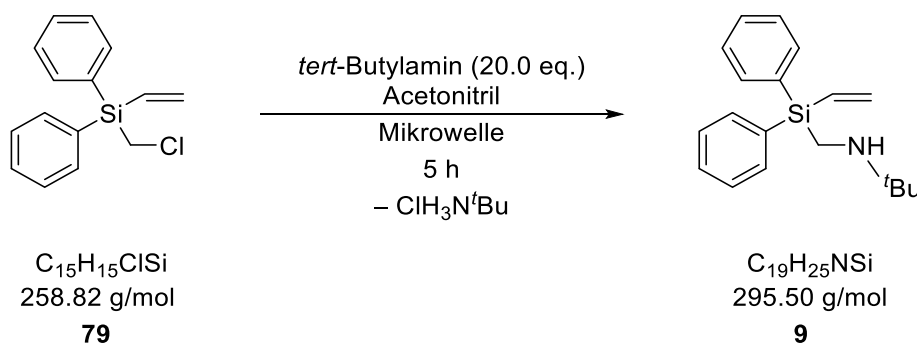


Es wurden 1.0 g (3.864 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in 6 mL Acetonitril in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt und anschließend 8.1 mL (5.638 g, 77.085 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben. Das Gemisch wurde für 5 h in der Mikrowelle (300 Watt, 110 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurde die Lösung zweimal filtriert, je 3x mit 10 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 145 °C, Druck 0.6 mbar) 0.836 g (2.829 mmol, 73%) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 5.9 \text{ min}$ [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 295 (2) [M⁺], 280 (57) [(M-CH₃)⁺], 254 (20) [(M-Vinyl-CH₃)⁺],
 238 (100) [(M-^tBu)⁺], 209 (55) [(M-(CH₂NH^tBu))⁺], 183 (89) [(SiHPh₂)⁺],
 131 (14) [(SiPhVinyl)⁺], 105 (75) [(SiPh)⁺], 86 (84) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.1.4 zu finden.

6.2.4.1.3 Aufarbeitung mittels Filtration, Reaktion bei 200 W (SC12)



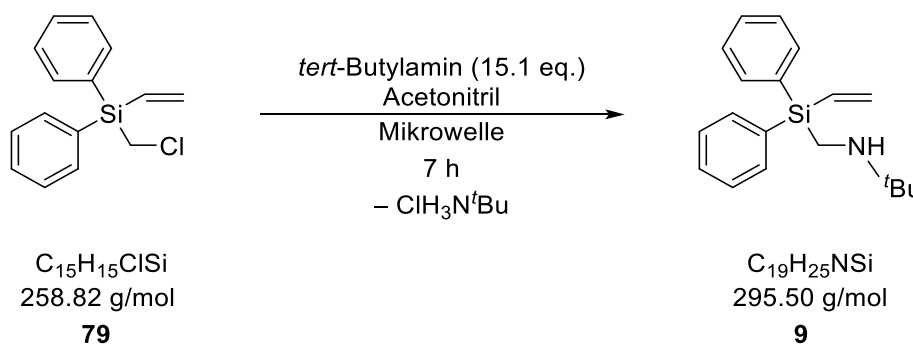
Es wurden 1.0 g (3.864 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in 6 mL Acetonitril in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 8.1 mL (5.638 g, 77.085 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 5 h in der Mikrowelle (200 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, 3x mit 10 mL Diethylether nachgespült und das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.8 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 155 °C, Druck 0.8 mbar) 0.834 g (2.822 mmol, 73%) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

GC/EI-MS $t_R = 5.9$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 295 (2) [M⁺], 280 (56) [(M-CH₃)⁺], 254 (22) [(M-Vinyl-CH₃)⁺],
 238 (100) [(M-^tBu)⁺], 209 (46) [(M-(CH₂NH^tBu))⁺], 183 (60) [(SiHPh₂)⁺], 131 (11) [(SiPhVinyl)⁺], 105 (48) [(SiPh)⁺], 86 (78) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.1.4 zu finden.

6.2.4.1.4 Verwendung des Gas Addition Tools (SC 53)



Es wurden 3.0 g (11.591 mmol 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in 18 mL Acetonitril in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 18.4 mL (12.806 g, 175.089 mmol, 15.1 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 7 h in der Mikrowelle (200 Watt, 110 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurden das Amin sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, die Lösung filtriert, 3x mit 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 140 °C, Druck 0.6 mbar) 3.024 g (10.234 mmol, 88%) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

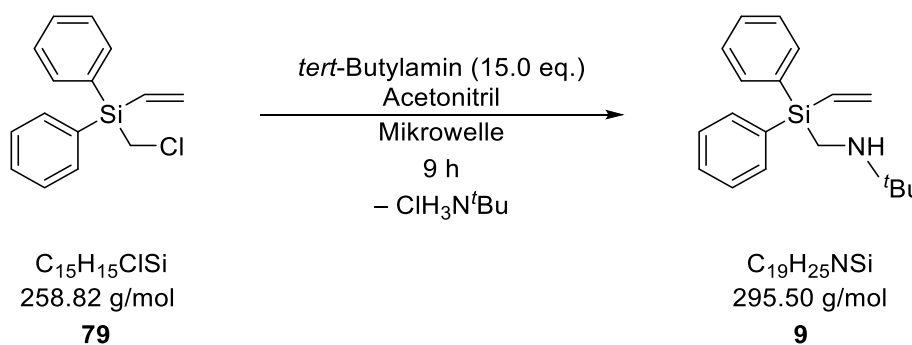
¹H-NMR (SC13) (400.2 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.99$ [s, 9H; CH₂NHC(CH₃)₃], 2.66 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 5.94 [dd, ³J(H,H) = 3.8 Hz, ³J(H,H) = 20.3 Hz, 1H; SiCH₂], 6.15 [dd, ³J(H,H) = 3.8 Hz, ³J(H,H) = 14.7 Hz, 1H; SiCHCH₂], 6.51 [dd, ³J(H,H) = 14.7 Hz, ³J(H,H) = 20.3 Hz, 1H; SiCHCH₂], 7.20-7.22 [m, 6H; CH_{meta+para}], 7.72-7.74 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 28.8 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 29.1 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 51.6 [1C, SiCH₂NHC(CH₃)₃], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.2 [2C; C_{para}], 134.7 [1C; SiCHCH₂], 135.2 [2C; C_{ipso}], 136.3 [4C; C_{ortho}], 136.8 [1C; SiCHCH₂] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -16.1 [1Si; SiPh₂(C₂H₅)(CH₂NH(CH₃)₃)] ppm.

GC/EI-MS t_R = 5.9 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
m/z (%): 295 (2) [M⁺], 280 (52) [(M-CH₃)⁺], 254 (20) [(M-Vinyl-CH₃)⁺],
 238 (100) [(M-^tBu)⁺], 209 (52) [(M-(CH₂NH^tBu))⁺], 183 (78) [(SiHPh₂)⁺],
 131 (12) [(SiPhVinyl)⁺], 105 (70) [(SiPh)⁺], 86 (86) [(CH₂NH^tBu)⁺].

6.2.4.1.5 Verwendung des Gas Addition Tools, ohne Druckluftkühlung (AV0256)

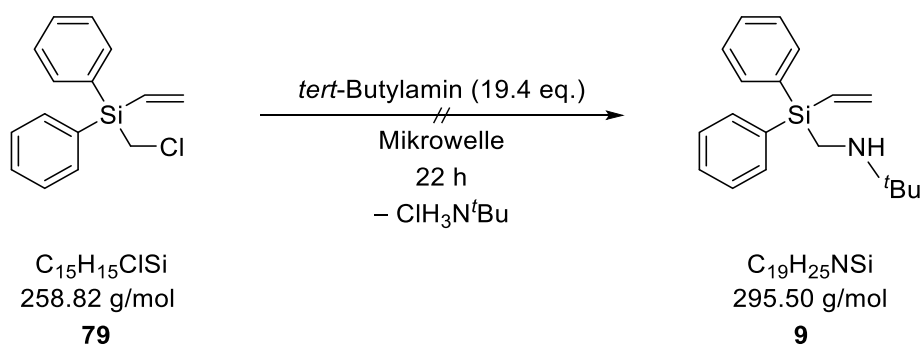


Es wurden 3.0 g (11.591 mmol 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in 18 mL Acetonitril in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 18.4 mL (12.737 g, 174.145 mmol, 15.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 9 h in der Mikrowelle (100 Watt, 140 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 100 °C, p_{max} : 13.8 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: aus) gerührt. Anschließend wurden das Amin sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, die Lösung filtriert, 3x mit 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, Druck 0.6 mbar) 2.982 g (10.091 mmol, 87%) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

GC/EI-MS t_R = 5.9 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
m/z (%): 295 (2) [M⁺], 280 (47) [(M-CH₃)⁺], 254 (19) [(M-Vinyl-CH₃)⁺],
 238 (92) [(M-^tBu)⁺], 209 (47) [(M-(CH₂NH^tBu))⁺], 183 (63) [(SiHPh₂)⁺],
 131 (11) [(SiPhVinyl)⁺], 105 (67) [(SiPh)⁺], 86 (100) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.1.4 zu finden.

6.2.4.1.6 Reaktion ohne Lösungsmittel, 22 h Reaktionszeit (SC44)

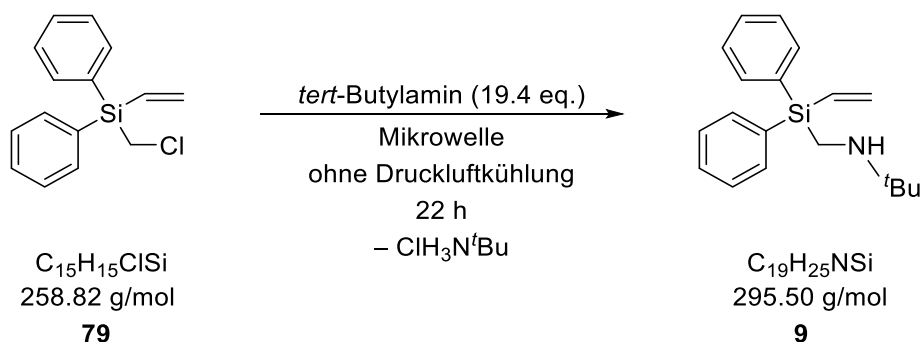


Es wurden 3.0 g (11.591 mmol 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 23.6 mL (16.426 g, 224.583 mmol, 19.4 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 22 h in der Mikrowelle (300 Watt, 110 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Es konnte jedoch nur eine maximale Temperatur von 75 °C erreicht werden. Anschließend wurde das Amin unter vermindertem Druck entfernt, die Lösung filtriert, 3x mit je 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Anhand des GC/EI-MS Spektrums konnte festgestellt werden, dass das Edukt reisoliert wurde. Im Rohprodukt sind lediglich geringe Spuren des Produkts vorzufinden.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 5.7$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
m/z (%): 230 (1) [(M-Vinyl)⁺], 209 (100) [(M-CH₂Cl)⁺], 195 (2) [(SiPh₂CH₂)⁺], 183 (49) [(SiHPh₂)⁺], 153 (3) [(SiPh(CH₂Cl))⁺], 105 (20) [(SiPh)⁺], 77 (3) [(C₆H₅)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.1.4 6.2.1.2 zu finden.

6.2.4.1.7 Reaktion ohne Lösungsmittel, 22 h Reaktionszeit ohne Druckluftkühlung (SC58)



Es wurden 3.0 g (11.591 mmol 1.0 eq.) (Chlormethyl)diphenylvinylsilan (**79**) in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 23.6 mL (16.426 g, 224.583 mmol, 19.4 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 22 h in der Mikrowelle (300 Watt, 110 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: aus) gerührt. Anschließend wurde das Amin unter vermindertem Druck entfernt, die Lösung filtriert, 3x mit je 15 mL

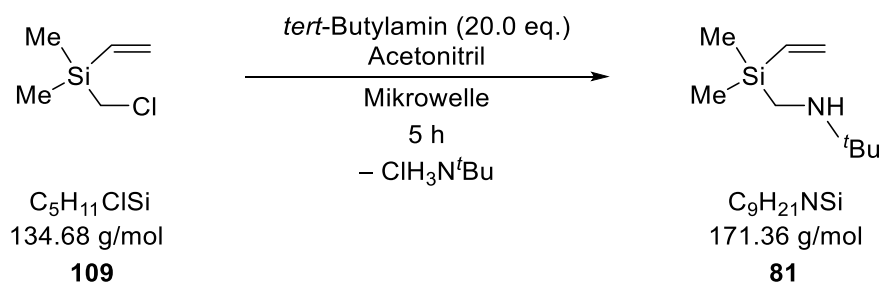
Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.8 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, Druck 0.8 mbar) 2.127 g (7.198 mmol, 62%) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

GC/EI-MS (SC13) $t_R = 5.9$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 295 (2) [M⁺], 280 (58) [(M-CH₃)⁺], 254 (21) [(M-Vinyl-CH₃)⁺],
 238 (100) [(M-^tBu)⁺], 209 (46) [(M-(CH₂NH^tBu))⁺], 183 (64) [(SiHPh₂)⁺], 131 (9) [(SiPhVinyl)⁺], 105 (48) [(SiPh)⁺], 86 (58) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.1.4 zu finden.

6.2.4.2 (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilan (**81**)

6.2.4.2.1 35 mL Mikrowellengefäß (AV0279)



Es wurden 1.0 g (7.425 mmol 1.0 eq.) (Chlormethyl)dimethylvinylsilan (**109**) in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon in 12 mL Acetonitril vorgelegt, 15.6 mL (10.858 g, 148.455 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 5 h in der Mikrowelle (100 Watt, 75 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 70 °C, p_{max} : 20.0 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie das Amin unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand filtriert, 3x mit 10 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, Normaldruck) 0.533 g (3.110 mmol, 42%) (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilan (**81**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.13$ [s, 3H; Si(CH₃)₂], 1.03 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 2.04 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 5.77 [dd, ³J(H,H) = 3.9 Hz, ³J(H,H) = 20.3 Hz, 1H; SiCHCH₂], 5.97 [dd, ³J(H,H) = 3.9 Hz, ³J(H,H) = 14.7 Hz, 1H; SiCHCH₂], 6.20 [dd, ³J(H,H) = 14.7 Hz, ³J(H,H) = 20.3 Hz, 1H; SiCHCH₂] ppm.

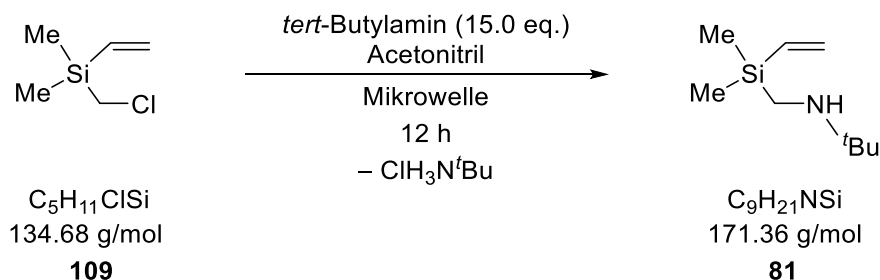
{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.0$ [2C; Si(CH₃)₂], 28.9 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 30.7 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 51.3 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 133.0 [1C; SiCHCH₂], 138.6 [1C; SiCHCH₂] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.1$ [1Si; $\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_3)$] ppm.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 4.5$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 171 (3) [M^+], 156 (74) [(M-CH₃)⁺], 144 (4) [(M-Vinyl)⁺], 114 (93) [(M-^tBu)⁺], 86 (100) [(CH₂NH^tBu)⁺], 58 (10) [(SiMe₂)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.2.2 zu finden.

6.2.4.2.2 80 mL Mikrowellengefäß (AV0291)



Es wurden 3.0 g (22.275 mmol 1.0 eq.) (Chlormethyl)dimethylvinylsilan (**109**) in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon in 12 mL Acetonitril vorgelegt, 35.1 mL (24.430 g, 334.017 mmol, 15.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 12 h in der Mikrowelle (200 Watt, 100 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 75 °C, p_{max} : 20.0 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert, 3x mit 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, Normaldruck) 2.090 g (12.194 mmol, 55%) (*tert*-Butylaminomethyl)dimethylvinylsilan (**81**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.13$ [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.03 [s, 9H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 2.04 [s, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 5.77 [dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 20.3$ Hz, 1H; SiCHCH_2], 5.97 [dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 14.7$ Hz, 1H; SiCHCH_2], 6.20 [dd, $^3J(\text{H,H}) = 14.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 20.3$ Hz, 1H; SiCHCH_2] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-APT-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.0$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 28.9 [3C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 30.7 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 51.3 [1C, $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 133.0 [1C; SiCHCH_2], 138.6 [1C; SiCHCH_2] ppm.

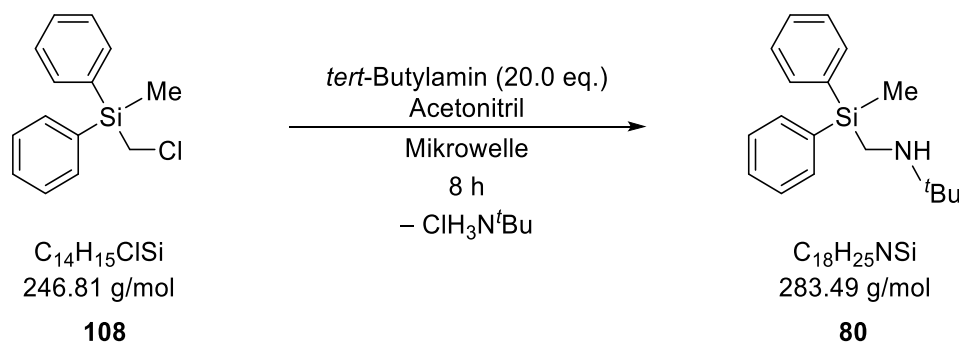
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.1$ [1Si; $\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_3)$] ppm.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 4.5$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 171 (3) [M^+], 156 (85) [(M-CH₃)⁺], 144 (5) [(M-Vinyl)⁺], 114 (100) [(M-^tBu)⁺], 86 (97) [(CH₂NH^tBu)⁺], 58 (9) [(SiMe₂)⁺].

Elementaranalyse	berechnet	C 63.08%	H 12.35%	N 8.17%
(AV0285)	gemessen	C 62.9%	H 12.5%	N 8.2%

6.2.4.3 (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylmethyilsilan (**80**)

6.2.4.3.1 35 mL Mikrowellengefäß (AV0260)

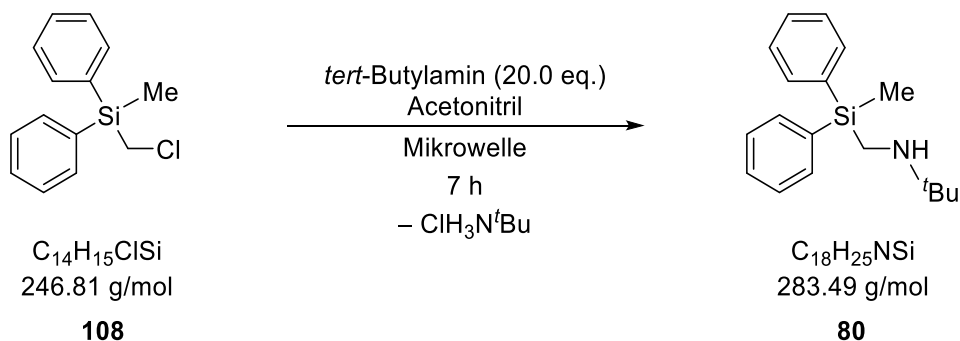


Es wurden 1.0 g (4.052 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)methyldiphenylsilan (**108**) in 6 mL Acetonitril in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 8.5 mL (5.916 g, 80.886 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 8 h in der Mikrowelle (200 Watt, 110 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie das Amin unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C), der Rückstand filtriert, 3x mit 10 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, Druck 0.6 mbar) 1.006 g (3.549 mmol, 88%) (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) als klares, leicht gelbliches Öl gewonnen werden.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 5.6 \text{ min}$ [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 283 (1) [M⁺], 268 (38) [(M-CH₃)⁺], 226 (100) [(M-^tBu)⁺], 197 (84) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 121 (23) [(SiHPhMe)⁺], 105 (26) [(SiPh)⁺], 86 (51) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.4.3.2 zu finden.

6.2.4.3.2 (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylmethylsilan, 80 mL Mikrowellengefäß (AV0264)



Es wurden 3.0 g (12.155 mmol, 1.0 eq.) (Chlormethyl)methyl-diphenylsilan (**108**) in 18 mL Acetonitril in einem 80 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 25.5 mL (17.748 g, 242.658 mmol, 20.0 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 7 h in der Mikrowelle (200 Watt, 110 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: medium, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie das Amin unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C), der Rückstand filtriert, 3x mit 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, Druck 0.6 mbar) 3.114 g (10.985 mmol, 90%) (*tert*-Butylaminomethyl)methyl-diphenylsilan (**80**) als klares, leicht gelbliches Öl gewonnen werden.

¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.58 [s, 3H; SiCH₃], 0.98 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 2.53 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 7.20-7.21 [m, 6H; CH_{meta+para}], 7.64-7.66 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -4.6 [1C; SiCH₃], 28.8 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 30.0 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 51.5 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.5 [4C; C_{ortho}], 137.0 [2C; C_{ipso}] ppm.

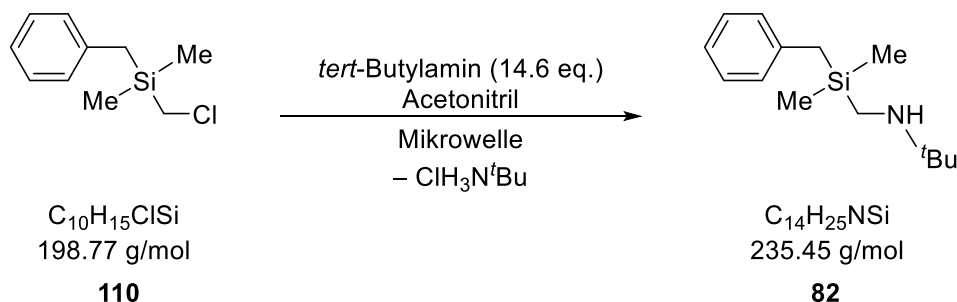
{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -9.3 [1Si; SiPh₂Me(CH₂NHC(CH₃)₃)] ppm.

GC/EI-MS t_R = 5.6 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 283 (1) [M⁺], 268 (38) [(M-CH₃)⁺], 226 (100) [(M-^tBu)⁺], 197 (86) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 121 (23) [(SiHPhMe)⁺], 105 (28) [(SiPh)⁺], 86 (58) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Elementaranalyse	berechnet	C 76.26%	H 8.89%	N 4.94%
(AV0267)	gemessen	C 76.2%	H 9.1%	N 4.8%

6.2.4.4 Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**)

6.2.4.4.1 Reaktionen mit Lösungsmittel (SC24, SC37, AV0405)



Es wurden 1.0 g (5.031 mmol, 1.0 eq.) Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**110**) in 5 mL Acetonitril in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 7.7 mL (5.359 g, 73.270 mmol, 14.6 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und in der Mikrowelle (200 Watt, 110 °C, während der ersten Minute 300 Watt und 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie das Amin unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C), der Rückstand filtriert, 3x mit 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 90 °C, Druck 0.8 mbar) 1.142 g (4.850 mmol, 96%) Benzyl-(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**) als klares, leicht hellgelbes Öl gewonnen werden

Tab. 6.2: Reaktionstemperatur, Leistung, Reaktionszeit und Ausbeute der Synthese von Benzyl(*tert*-butylaminomethyl)dimethylsilan (**82**) in der Mikrowelle mit Lösungsmittel.

Ansatz-Nr.	T / °C	Leistung / Watt	Reaktionszeit	Ausbeute
SC24	110 °C	200 Watt	5 h	0.788 g
				3.347 mmol
				67%
SC37	110 °C	200 Watt	6 h	1.142 g
				4.850 mmol
				96%
AV0405	110 °C	300 Watt	6 h	0.838 g
				3.559 mmol
				71%

¹H-NMR (AV0405) (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.01 [s, $^2J(\text{H},\text{Si}) = 3.3$ Hz, 6H; Si(CH₃)₂], 1.03 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 1.95 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 2.09 [s, 2H; SiCH₂Ph], 7.02-7.06 [m, 3H; CH_{meta+para}], 7.18-7.20 [m, 2H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.1$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 25.0 [1C; SiCH_2Ph], 28.9 [3C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 30.0 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 51.3 [1C, $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 124.8 [1C; C_{para}], 128.9 [2C; C_{meta}], 128.9 [2C; C_{ortho}], 140.8 [1C; C_{ipso}] ppm.

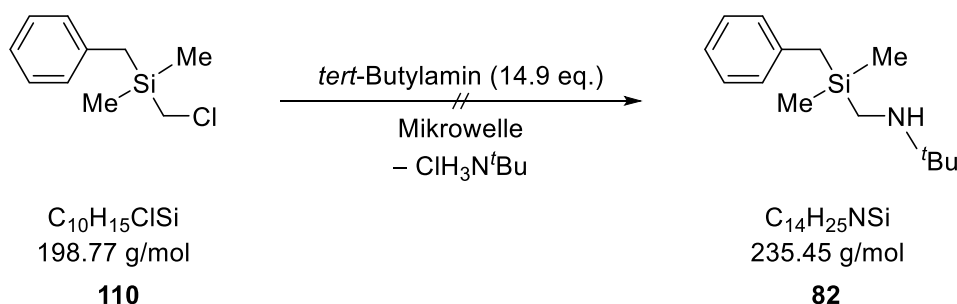
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.7$ [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)$] ppm.

GC/EI-MS (AV0405) $t_R = 8.4$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 235 (2) [M^+], 220 (74) [($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺], 178 (36) [($\text{M}-t\text{Bu}$)⁺], 144 (100) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{Ph}$)⁺], 121 (24) [($\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)⁺], 86 (27) [($\text{CH}_2\text{NH}(t\text{Bu})$)⁺].

Elementaranalyse berechnet C 71.42% H 10.70% N 5.95%

(AV0405) gemessen C 71.0% H 11.1% N 5.8%

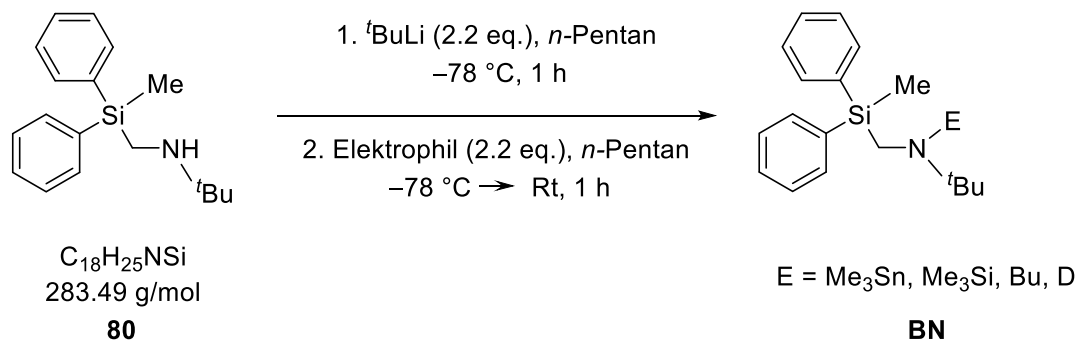
6.2.4.4.2 Reaktion ohne Lösungsmittel (SC28)



Es wurden 3.0 g (15.092 mmol, 1.0 eq.) Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**110**) in einem 35 mL Mikrowellengefäß unter Argon vorgelegt, 23.6 mL (16.426 g, 224.583 mmol, 14.9 eq.) *tert*-Butylamin zugegeben und für 7 h in der Mikrowelle (300 Watt, 100 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 0 Sekunden, *PowerMAX*: an) gerührt. Es wurde jedoch nur eine Temperatur von 75 °C erreicht. Anschließend wurde das Amin unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C), der Rückstand filtriert, 3x mit 15 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel wieder unter vermindertem Druck entfernt (0.6 mbar, 40 °C). Das Produkt konnte im GC/EI-MS Spektrum nur in sehr geringen Mengen gefunden werden. Überwiegend wurde das Edukt reisoliert.

GC/EI-MS $t_R = 4.0$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 198 (18) [M^+], 182 (19) [($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺], 149 (42) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}$)⁺], 121 (51) [($\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)⁺], 91 (100) [(CH_2Ph)⁺].

6.2.4.5 Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (80) (AV0266)



Es wurden 0.2 g (0.705 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) in 2.0 mL *n*-Pentan vorgelegt, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 0.82 mL (1.558 mmol, 2.2 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Rt aufgetaut und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 2.2 eq. eines Elektrophils (s. Tab. 6.3) zugegeben, wieder 1 h bei Rt gerührt und eine GC/EI-MS Analytik durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6.3 aufgelistet.

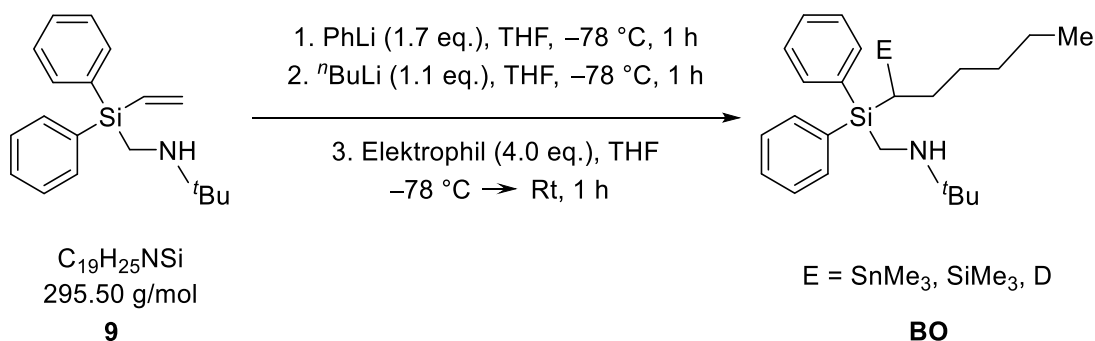
Tab. 6.3: Eingesetzte Mengen des Elektrophils und das Ergebnis der GC/EI-MS Analyse.

Ansatz-Nr.	Elektrophil	Ergebnis (GC/EI-MS)
AV0266A	Methanol- d_4	vollständiger Umsatz des Eduktes, Amin ist vollständig deuteriert
	0.06 mL	
	0.053 g	
	1.469 mmol	
AV0266B	2.1 eq.	kein vollständiger Umsatz des Eduktes, neben dem gewünschten Produkt viele Nebenprodukte / Verunreinigungen
	TMSCl	
	0.20 mL	
	0.163 g	
AV0266C	1.565 mmol	kein vollständiger Umsatz des Eduktes
	2.2 eq.	
	Me ₃ SnCl	
	0.309 g	
AV0266D	1.551 mmol	sehr viele Verunreinigungen und Nebenprodukte, das gewünschte Produkt könnte nicht hergestellt werden
	2.2 eq.	
	gelöst in 1 mL <i>n</i> -Pentan	
	0.216 g	
AV0266D	1.576 mmol	
	2.2 eq.	
	Brombutan	
	0.17 mL	

6.2.5 Carbolithierungen von (*tert*-Butylaminomethyl)vinylsilanen

6.2.5.1 Kombination aus PhLi/*n*BuLi als Reagenz - Lösungsmittelabhängigkeit

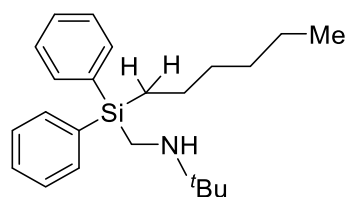
6.2.5.1.1 Tetrahydrofuran (SC05 & SC08)



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 5 mL THF vorgelegt, die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, 0.57 mL (1.14 mmol, 1.7 eq.) einer Phyllithium-Lösung ($2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Bu_2O) zugegeben und 1 h gerührt. Anschließend wurden zu der gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden der Lösung 4.0 eq. des Elektrophils (s. Tab. 6.4) zugegeben, die Reaktionslösung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tab. 6.4 gelistet.

Tab. 6.4: Eingesetzte Mengen des verwendeten Elektrophils, die Temperatur T bei dessen Zugabe sowie das Ergebnis der Synthese.

Ansatz-Nr.	Elektrophil	Temperatur T bei Zugabe E^+	Ergebnis
SC05A	Trimethylzinnchlorid 0.54 g 2.71 mmol	-78 °C	Edukt sowie diverse Nebenprodukte
SC08A	Trimethylzinnchlorid 0.54 g 2.71 mmol	Rt	überwiegend mit H^+ abgefangenes Produkt
SC05B	Trimethylsilylchlorid 0.34 mL 0.29 g 2.67 mmol	-78 °C	Edukt sowie diverse Nebenprodukte
SC08B	Trimethylsilylchlorid 0.34 mL 0.29 g 2.67 mmol	Rt	überwiegend mit H^+ abgefangenes Produkt
SC05C	Methanol- d_4 0.11 mL 0.098 g 2.72 mmol	-78 °C	Edukt sowie diverse Nebenprodukte
SC08C	Methanol- d_4 0.11 mL 0.098 g 2.72 mmol	Rt	überwiegend mit H^+ abgefangenes Produkt



$C_{23}H_{35}NSi$
353.63 g/mol
18-H

Abb. 6.1: Mit Wasserstoff abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-H**.

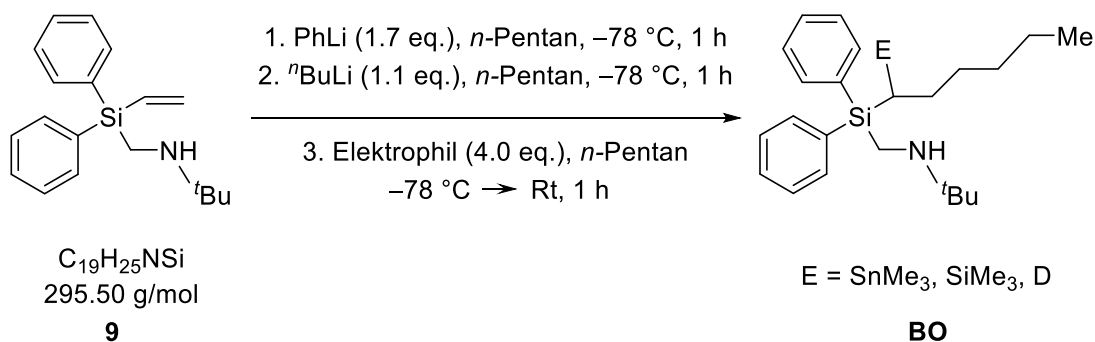
1H -NMR (SC08C) (400.2 MHz, C_6D_6): δ = 0.86 [t, $^3J(H-H)$ = 6.8 MHz, 3H; $Si(CH_2)_5CH_3$], 1.01 [s, 9H, $CH_2NHC(CH_3)_3$], 1.19-1.24 [m, 6H; $Si(CH_2)(CH_2)(CH_2)_3CH_3$], 1.35 [q, $^3J(H-H)$ = 7.7 Hz, 2H; $Si(CH_2)(CH_2)(CH_2)_4CH_3$], 1.50-1.58 [m, 2H; $Si(CH_2)(CH_2)_4CH_3$], 2.65 [s, 2H; $SiCH_2NH^tBu$], 7.20-7.25 [m, 6H; $CH_{meta+para}$], 7.69-7.71 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.8$ [1C; $\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 14.7 [1C; $\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 23.4 [1C; $\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 24.6 [1C; $\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 28.6 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 28.8 [3C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 32.2 [1C; $\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 34.2 [1C; $\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 51.5 [1C, $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.9 [4C; C_{ortho}], 136.5 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.7$ [1Si; $\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{NH}^t\text{Bu})(\text{C}_6\text{H}_{13})$] ppm.

GC/EI-MS (SC08C) $t_{\text{R}} = 6.7$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 353 (1) [M^+], 338 (22) [($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺], 296 (27) [($\text{M}-\text{Butyl}$)⁺], 268 (4) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}^t\text{Bu}$)⁺], 212 (28) [($\text{SiHPh}_2\text{CH}_2\text{NH}$)⁺], 183 (100) [(SiHPh_2)⁺], 105 (35) [(SiPh)⁺], 86 (55) [($\text{CH}_2\text{NH}^t\text{Bu}$)⁺].

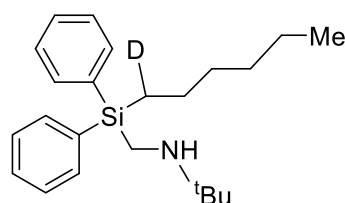
6.2.5.1.2 *n*-Pentan (SC11)



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 5 mL *n*-Pentan vorgelegt, die Lösung auf -78 °C gekühlt, 0.57 mL (1.14 mmol, 1.7 eq.) einer Phenyllithium-Lösung ($2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Bu_2O) zugegeben und 1 h gerührt. Anschließend wurden zu der gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden der Lösung 4.0 eq. des Elektrophils (s. Tab. 6.5) zugegeben, die Reaktionslösung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.5 gelistet.

Tab. 6.5: Eingesetzte Mengen des verwendeten Elektrophils, die Temperatur T bei dessen Zugabe sowie das Ergebnis der Synthese.

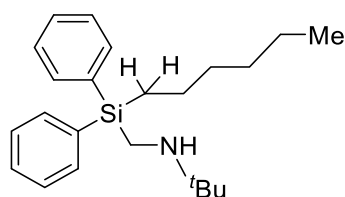
Ansatz-Nr.	Elektrophil	Phenyllithium	Temperatur T bei Zugabe E^+	Ergebnis
SC11A	Trimethylzinnchlorid			Spuren des Produkts sowie diverse Nebenprodukte
	0.54 g	0.57 mL	Rt	
	2.71 mmol	1.14 mmol		
	4.0 eq.	1.7 eq.		
SC11B	Trimethylsilylchlorid			
	0.34 mL	0.57 mL	Rt	
	0.29 g	1.14 mmol		
	2.67 mmol	1.7 eq.		
SC11C	Methanol- d_4			
	0.11 mL	0.57 mL	Rt	
	0.098 g	1.14 mmol		
	2.72 mmol	1.7 eq.		
SC18	Trimethylzinnchlorid (vorgelöst)			
	0.29 g	0.39 mL	$-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Rt}$	
	1.46 mmol	0.741 mmol		
	2.1 eq.	1.1 eq. 1.9 M in Bu_2O		



$C_{23}H_{34}DNSi$
354.63 g/mol
18-D

Abb. 6.2: Mit Deuterium abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-D**.

GC/EI-MS (SC11C) $t_R = 6.7$ min [80 $^\circ\text{C}$ (1 min) – 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 270 $^\circ\text{C}$ (5.5 min)];
 m/z (%): 354 (1) [M^+], 339 (22) [($M-CH_3$) $^+$], 297 (26) [($M-Butyl$) $^+$], 268
 (5) [($M-CH_2NH^tBu$) $^+$], 212 (28) [($SiHPh_2CH_2NH$) $^+$], 183 (100)
 [($SiHPh_2$) $^+$], 105 (35) [($SiPh$) $^+$], 86 (58) [(CH_2NH^tBu) $^+$].



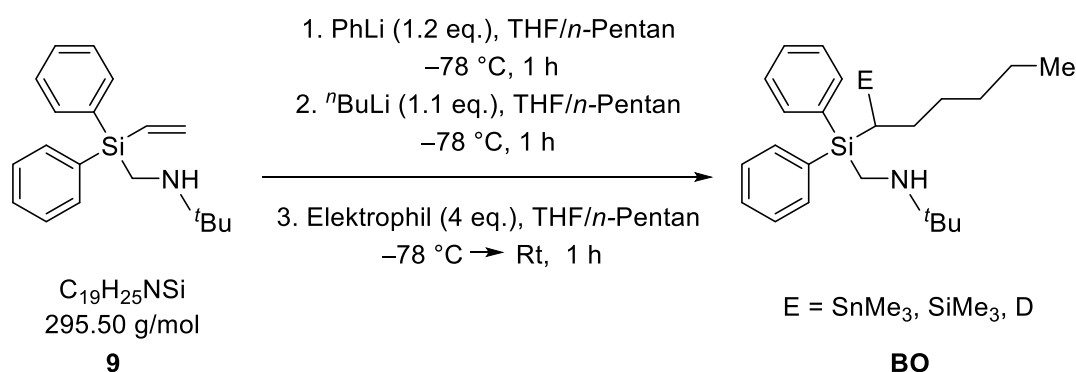
$C_{23}H_{35}NSi$
353.63 g/mol
18-H

Abb. 6.3: Mit Wasserstoff abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-H**.

GC/EI-MS (SC11B) $t_R = 6.7$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 338 (20) [(M-CH₃)⁺], 296 (26) [(M-Butyl)⁺], 268 (3) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (26) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (34) [(SiPh)⁺], 86 (55) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die Charakterisierung ist in Absatz 6.2.5.1.1 zu finden.

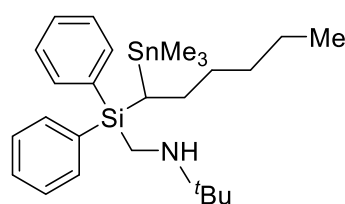
6.2.5.1.3 Tetrahydrofuran/*n*-Pentan (SC15)



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in einem Gemisch aus 1 mL *n*-Pentan und 1 mL THF vorgelegt, die Lösung auf -78 °C gekühlt, 0.39 mL (0.78 mmol, 1.2 eq.) einer Phenyllithium-Lösung (2.0 mol·L⁻¹ in Bu₂O) zugegeben und 1 h unter Kühlung gerührt. Anschließend wurden zu der gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 mol·L⁻¹ in Hexan) zugegeben und 1 h unter weiterer Kühlung gerührt. Danach wurden der Lösung 4.0 eq. des Elektrophils (s. Tab. 6.6) zugegeben, die Reaktionslösung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Ergebnisse der Synthese sind in Tab. 6.6 gelistet.

Tab. 6.6: Eingesetzte Mengen des verwendeten Elektrophils, die Temperatur T bei dessen Zugabe sowie das Ergebnis der Synthese.

Ansatz-Nr.	Elektrophil	Ergebnis
SC15A	Trimethylzinnchlorid 0.54 g 2.71 mmol	überwiegend mit H^+ abgefangenes Produkt sowie Spuren des gewünschten Produkts
SC15B	Methanol- d_4 0.11 mL 0.098 g 2.72 mmol.	Lediglich das mit H^+ abgefangene Carbolithierungsprodukt

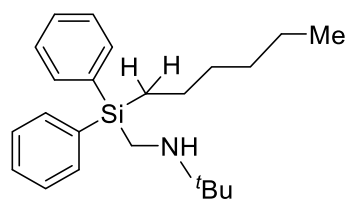


$C_{26}H_{43}NSiSn$
516.43 g/mol

18-Sn

Abb. 6.4: Mit Trimethylzinnchlorid abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-Sn**.

GC/EI-MS (SC15A) $t_R = 7.9$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 502 (8) [(M-CH₃)⁺], 431 (3) [(M-CH₂N^tBu)⁺], 352 (100) [(M-SnMe₃)⁺], 268 (15) [(SiPh₂(CH₂N^tBu))⁺], 197 (31) [(SiHPh₂(CH₂))⁺], 183 (41) [(SiHPh₂)⁺], 165 (23) [(SnMe₃)⁺], 86 (22) [(CH₂^tBu)⁺].



$C_{23}H_{35}NSi$
353.63 g/mol

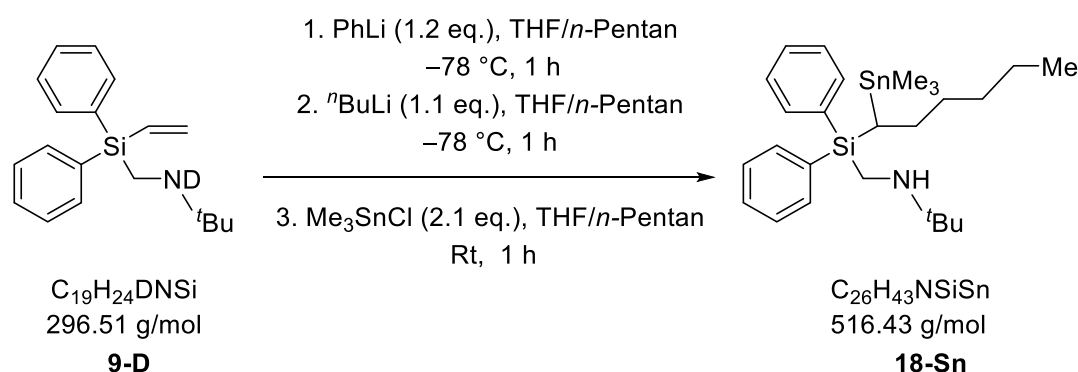
18-H

Abb. 6.5: Mit Wasserstoff abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-H**.

GC/EI-MS (SC15B) $t_R = 6.7$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 353 (1) [M⁺], 338 (19) [(M-CH₃)⁺], 296 (26) [(M-Butyl)⁺], 268 (4) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (32) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (31) [(SiPh)⁺], 86 (52) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die Charakterisierung ist in Absatz 6.2.5.1.1 zu finden.

6.2.5.1.4 Tetrahydrofuran/*n*-Pentan – Edukt deuteriert (SC17)



Zur Synthese des Eduktes **9-D** wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 1 mL (0.888 g, 24.626 mmol, 36.9 eq.) Methanol-*d*₄ vorgelegt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, dem Rückstand ein Gemisch aus 1 mL *n*-Pentan sowie 1 mL THF zugegeben und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.39 mL (0.78 mmol, 1.2 eq.) einer Phenyllithium-Lösung (1.9 mol·L⁻¹ in Bu₂O) zugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Danach wurden zu der gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 mol·L⁻¹ in Hexan) zugegeben und 1 h unter weiterer Kühlung gerührt. Es wurden zu der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung 0.29 g (1.455 mmol, 2.1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugegeben und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Im GC/EI-MS-Spektrum waren sowohl das deuterierte Produkt als auch das mit dem gewünschten Elektrophil abgefangenen Produkt zu etwa gleichen Teilen zu finden.

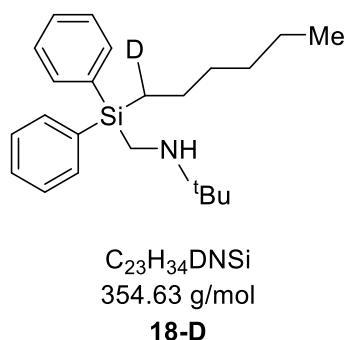
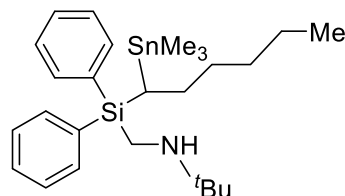


Abb. 6.6: Mit Deuterium abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-D**.

GC/EI-MS $t_R = 6.7$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 354 (1) [M⁺], 339 (22) [(M-CH₃)⁺], 297 (27) [(M-Butyl)⁺], 268 (5) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (27) [(SiHPh₂CH₂NH)⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (31) [(SiPh)⁺], 86 (49) [(CH₂NH^tBu)⁺].



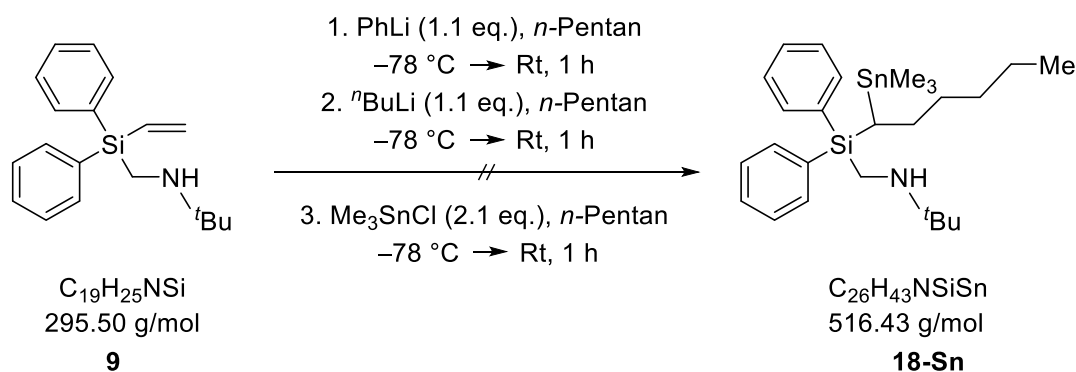
C₂₆H₄₃NSiSn
 516.43 g/mol
18-Sn

Abb. 6.7: Mit Trimethylzinnchlorid abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-Sn**.

GC/EI-MS $t_R = 7.9$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 502 (10) [(M-CH₃)⁺], 431 (2) [(M-CH₂N^tBu)⁺], 352 (100) [(M-SnMe₃)⁺], 268 (14) [(SiPh₂(CH₂N^tBu))⁺], 197 (31) [(SiHPh₂(CH₂))⁺], 183 (41) [(SiHPh₂)⁺], 165 (23) [(SnMe₃)⁺], 86 (20) [(CH₂^tBu)⁺].

6.2.5.2 Kombination aus PhLi/ⁿBuLi als Lithiumalkyl - Temperaturabhängigkeit

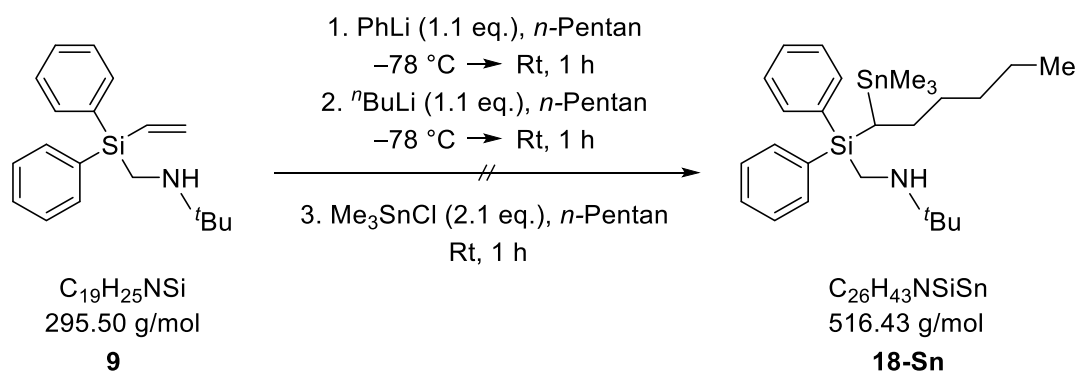
6.2.5.2.1 Zugabe aller Reagenzien bei –78 °C & Rühren bei Rt (SC27)



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.39 mL (0.741 mmol, 1.1 eq.) einer Phenyllithium-Lösung (1.9 mol·L⁻¹ in Bu₂O) zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Im Anschluss wurden zu der erneut auf –78 °C gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 mol·L⁻¹ in Hexan) gegeben, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf –78 °C wurden der Lösung 0.29 g

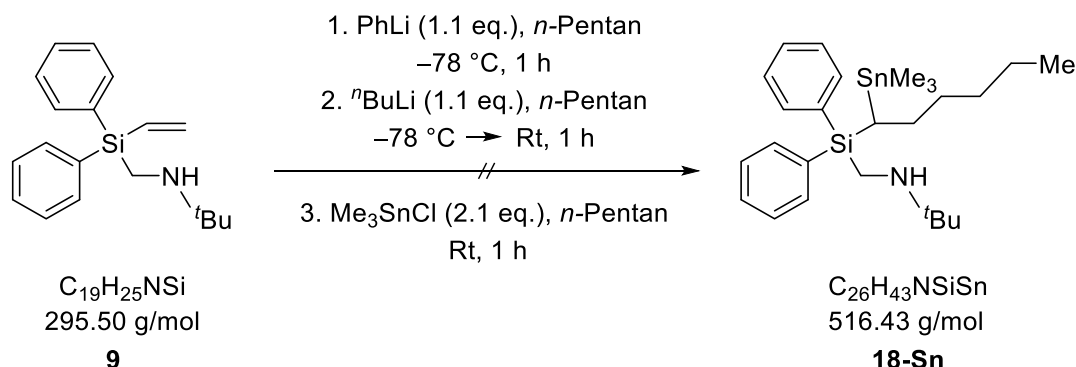
(1.455 mmol, 2.1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wurde durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Es waren viele Nebenprodukte sowie Trimethylphenylzinn im GC/EI-MS-Spektrum zu erkennen. Das Produkt konnte nicht hergestellt werden.

6.2.5.2.2 Zugabe der Lithiumalkyle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ & Rühren bei Rt (SC23)



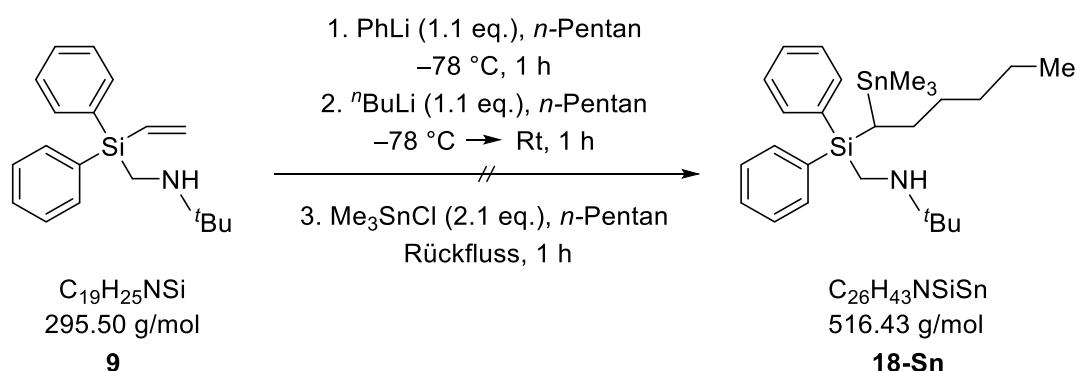
Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 0.39 mL (0.741 mmol, 1.1 eq.) einer Phenyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Bu₂O) zugegeben, das Kühlbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden zu der erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Danach wurden der Lösung bei Raumtemperatur 0.29 g (1.455 mmol, 2.1 eq.) Trimethylzinnchlorid, vorgelöst in 2 mL *n*-Pentan, zugegeben und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt war ein trübes, sehr hochviskoses Öl. Im GC/EI-MS-Spektrum war das gewünschte Produkt nicht zu erkennen. Aufgrund der sehr hohen Viskosität wurden Polymerisationsprodukte vermutet.

6.2.5.2.3 Zugabe des Phenyllithiums bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ & Rühren bei Rt (SC20)



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 0.39 mL (0.741 mmol, 1.1 eq.) einer Phenyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Bu_2O) zugegeben und 1 h gerührt. Im Anschluss wurden zu der auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Danach wurden der Lösung bei Raumtemperatur 0.29 g (1.455 mmol, 2.1 eq.) Trimethylzinnchlorid, vorgelöst in 2 mL *n*-Pentan, zugegeben und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Es war hauptsächlich Trimethylphenylzinn zu erkennen. Das Produkt konnte nicht hergestellt werden.

6.2.5.2.4 Zugabe der Lithiumalkyle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, Rühren bei Rt & anschließend 1 h Rückfluss (SC21)

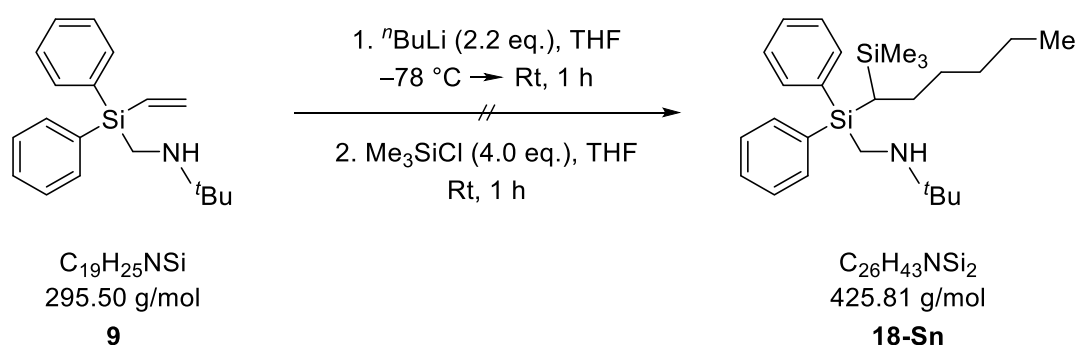


Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 0.39 mL (0.741 mmol, 1.1 eq.) einer Phenyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Bu_2O) zugegeben und 1 h gerührt. Im Anschluss wurden zu der auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Danach wurden der Lösung bei

Raumtemperatur 0.29 g (1.455 mmol, 2.1 eq.) Trimethylzinnchlorid, vorgelöst in 2 mL *n*-Pentan, zugegeben und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Es war Trimethylphenylzinn als Hauptprodukt zu erkennen. Das gewünschte Produkt konnte nur in Spuren hergestellt werden.

6.2.5.3 Variation des Lithiumalkyls

6.2.5.3.1 ⁿBuLi in THF (SC10C)



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 5 mL THF vorgelegt, die Lösung auf -78 °C gekühlt, 0.59 mL (1.475 mmol, 2.2 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 mol·L⁻¹ in Hexan) zugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Danach wurden der Lösung 0.34 mL (0.291 g, 2.679 mmol, 4.0 eq.) Trimethylsilylchlorid zugegeben, die Reaktionslösung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Das Produkt konnte nicht hergestellt werden. Jedoch konnte das Carbolithierungsprodukt, welches mit Wasserstoff abgefangen wurde, im GC/EI-MS-Spektrum gefunden werden.

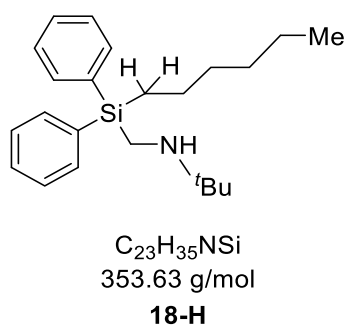
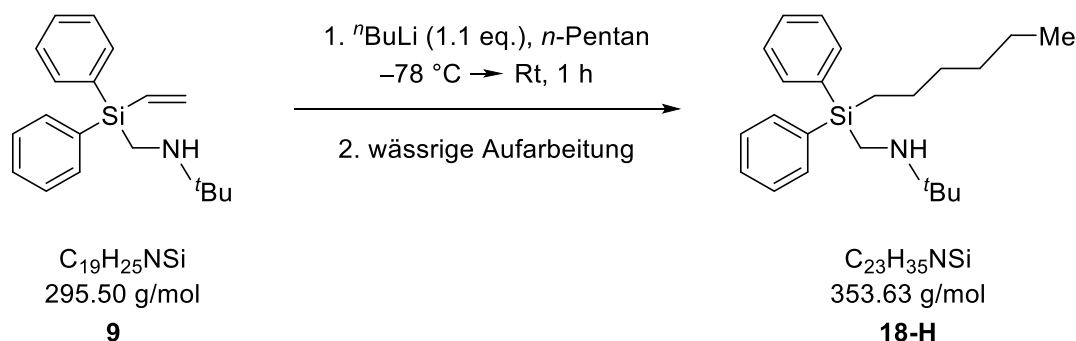


Abb. 6.8: Mit Wasserstoff abgefangenes Carbolithierungsprodukt **18-H**.

GC/EI-MS $t_R = 6.7 \text{ min}$ [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 353 (1) [M⁺], 338 (20) [(M-CH₃)⁺], 296 (26) [(M-Butyl)⁺], 268 (4) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (27) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (37) [(SiPh)⁺], 86 (54) [(CH₂NH^tBu)⁺].

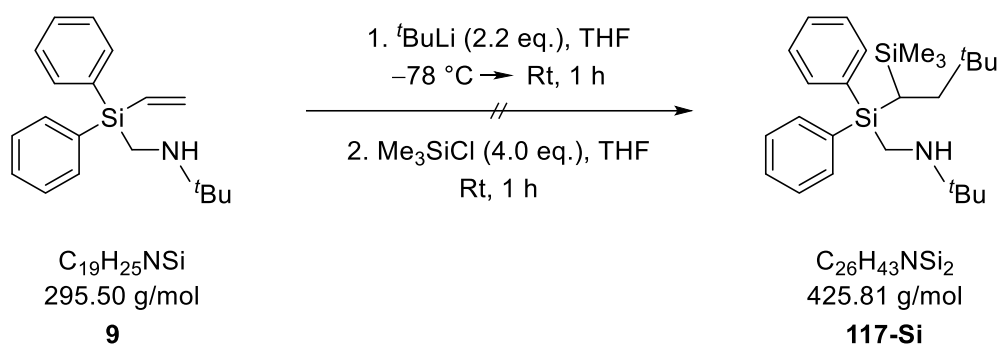
Die Charakterisierung ist in Absatz 6.2.5.1.1 zu finden.

6.2.5.3.2 ⁿBuLi in *n*-Pentan (SC32A) mit wässriger Aufarbeitung



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und 0.30 mL (0.75 mmol, 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 mol·L⁻¹ in Hexan) bei -78 °C zugegeben. Die Lösung wurde nach Entnahme des Kühlbades für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Es waren das Produkt sowie Verunreinigungen im GC-Spektrum zu erkennen. Eine Aufarbeitung mittels Kugelrohrdestillation konnte jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden.

GC/EI-MS $t_R = 6.7 \text{ min}$ [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 353 (1) [M⁺], 338 (33) [(M-CH₃)⁺], 296 (43) [(M-Butyl)⁺], 268 (6) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (38) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (27) [(SiPh)⁺], 86 (49) [(CH₂NH^tBu)⁺].

6.2.5.3.3 ^tBuLi in THF (SC10A)

Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 5 mL THF vorgelegt, die Lösung auf -78 °C gekühlt, 0.78 mL (1.482 mmol, 2.2 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) zugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Danach wurden der Lösung 0.34 mL (0.291 g, 2.679 mmol, 4.0 eq.) Trimethylsilylchlorid zugegeben, die Reaktionslösung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Das Produkt konnte nicht isoliert werden. Jedoch konnten 0.045 g (0.127 mmol, 19%) des mit Wasserstoff abgefangenen Carbolithierungsproduktes mit leichten Verunreinigungen mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C , Druck 0.6 mbar) als klares farbloses Öl isoliert werden.

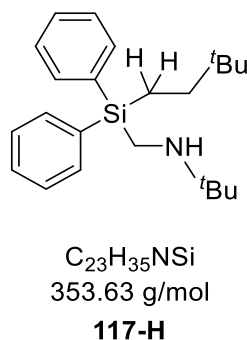


Abb. 6.9: Mit Wasserstoff abgefangenes Carbolithierungsprodukt **117-H**.

¹H-NMR

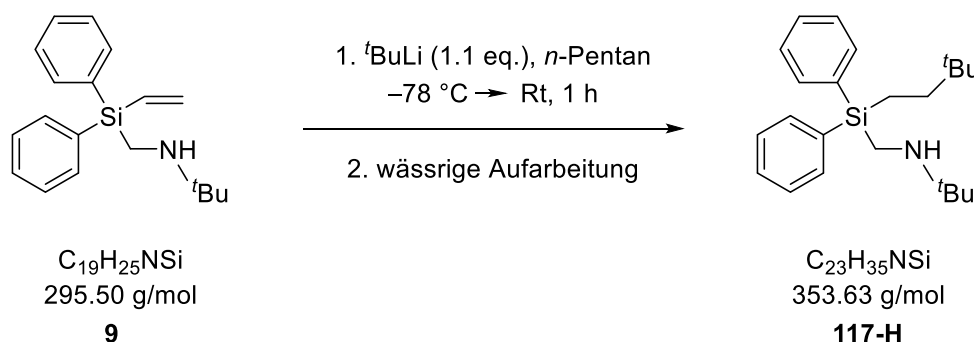
(600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.88 [s, 9H; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 1.01 [s, 9H; CH₂NHC(CH₃)₃], 1.20 [m, 2H; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 1.47 [m, 2H; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 2.66 [s, 2H; SiCH₂NC(CH₃)₃], 7.20-7.25 [m, 6H; CH_{meta+para}], 7.71-7.72 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 7.0 [1C; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 28.3 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 28.8 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 29.3 [3C; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 31.7 [1C; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 38.4 [1C; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 51.5 [1C, SiCH₂NHC(CH₃)₃], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.8 [4C; C_{ortho}], 136.4 [2C; C_{ipso}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -7.9 [1Si; SiPh₂(CH₂NHC(CH₃)₃)(C₆H₁₃)] ppm.

GC/EI-MS t_R = 6.4 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 338 (21) [(M-CH₃)⁺], 296 (30) [(M-^tBu)⁺], 268 (8) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (40) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (38) [(SiPh)⁺], 86 (61) [(CH₂NH^tBu)⁺].

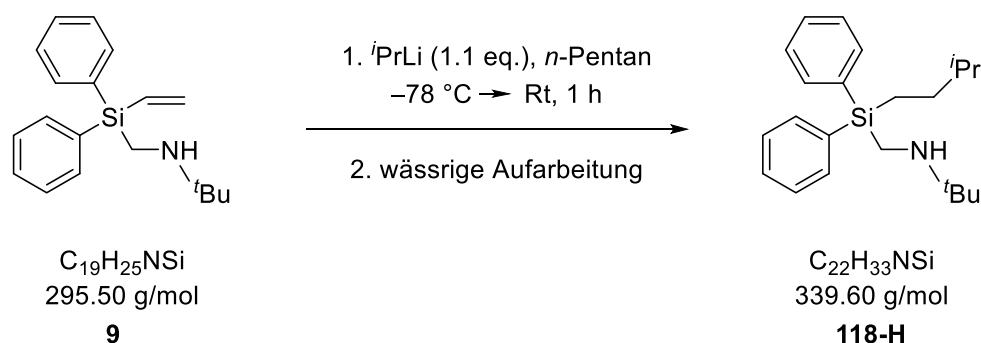
6.2.5.3.4 ^tBuLi in *n*-Pentan (SC30A) mit wässriger Aufarbeitung



Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und 0.78 mL (1.482 mmol, 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung (1.9 mol·L⁻¹ in *n*-Pentan) bei -78 °C zugegeben. Die Lösung wurde nach Entnahme des Kühlbades für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Es waren das Produkt sowie Verunreinigungen im GC/EI-MS-Spektrum zu erkennen.

GC/EI-MS t_R = 6.4 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 338 (36) [(M-CH₃)⁺], 296 (47) [(M-^tBu)⁺], 268 (11) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (42) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (26) [(SiPh)⁺], 86 (53) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Die Charakterisierung ist in Absatz 6.2.5.3.3 zu finden.

6.2.5.3.5 ^tPrLi in *n*-Pentan mit wässriger Aufarbeitung (SC30B)

Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und 1.0 mL (0.729 mmol, 1.1 eq.) einer *iso*-Propyllithium-Lösung (0.7 mol·L⁻¹ in *n*-Pentan) bei -78 °C zugegeben. Die Lösung wurde nach Entnahme des Kühlbades für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H₂O sowie 5 mL Et₂O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 155 °C, Druck 0.6 mbar) 0.096 g (0.283 mmol, 42%) (*tert*-Butylaminomethyl)(3,3-dimethylpropyl)diphenylsilan (**118-H**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

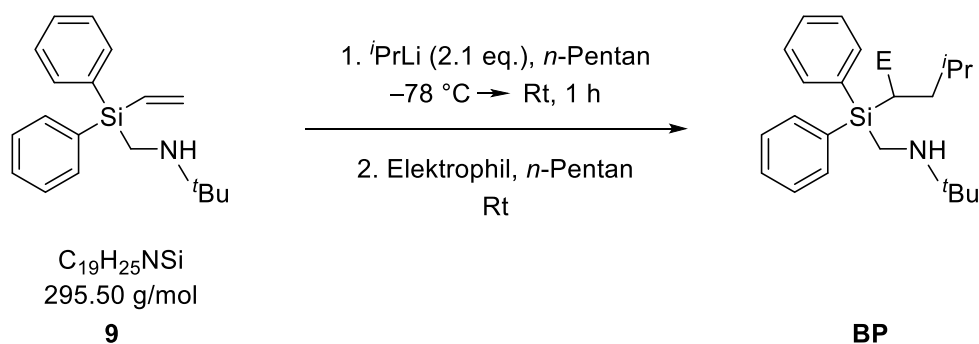
¹H-NMR (400.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.88 [d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₂], 1.01 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 1.20 [m, 2H; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₃], 1.47 [m, 3H; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₃], 2.64 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 7.21-7.23 [m, 6H; CH_{meta+para}], 7.69-7.71 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = 10.2 [1C; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₂], 22.6 [2C; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₂], 28.4 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 28.8 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 31.7 [1C; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₂], 33.5 [1C; SiCH₂CH₂C(CH₃)₃], 51.5 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.9 [4C; C_{ortho}], 136.4 [2C; C_{ipso}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -8.3 [1Si; SiPh₂(CH₂NHC(CH₃)₃)(C₅H₁₁)] ppm.

GC/EI-MS *t*_R = 6.3 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 339 (1) [M⁺], 324 (24) [(M-CH₃)⁺], 282 (36) [(M-^tBu)⁺], 268 (5) [(M-C₅H₁₁)⁺], 253 (4) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (32) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (38) [(SiPh)⁺], 86 (53) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Elementaranalyse	berechnet	C 77.81%	H 9.80%	N 4.12%
	gemessen	C 77.9%	H 9.9%	N 4.1%

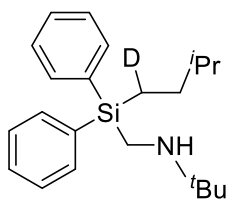
6.2.5.3.6 i PrLi in *n*-Pentan mit Elektrophil (SC40A, SC46, SC49, SC51 & SC56)

Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und 2.1 mL (1.47 mmol, 2.1 eq.) einer *iso*-Propyllithium-Lösung ($0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Die Lösung wurde nach Entnahme des Kühlbades für 1 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurden 2.2 eq., bzw. 4.4 eq. des Elektrophils zugegeben (s. Tab. 6.7) und wiederum 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 6.7 aufgeführt.

Tab. 6.7: Eingesetzte Mengen des Elektrophils, die Temperatur T bei dessen Zugabe, die Reaktionszeit nach Zugabe des Elektrophils und das Ergebnis der Synthese.

Ansatz-Nr.	Elektrophil	Temperatur T bei Zugabe E^+	Reaktionszeit	Ergebnis
SC40A	Methanol- d_4	Rt	1 h	0.091 g, 0.267 mmol, 39% Ausbeute 97% deuteriert Ofentemperatur $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $6.3\cdot 10^{-3}$ bar
	0.06 mL			
	0.053 g			
	1.469 mmol 2.2 eq.			
SC46A	Methanol- d_4	$-78 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Rt}$	1 h	97% deuteriert
	0.06 mL			
	0.053 g			
	1.469 mmol 2.2 eq.			
SC46B	Brombutan	$-78 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Rt}$	1 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz mit H^+ als Elektrophil
	0.16 mL			
	0.204 g			
	1.489 mmol 2.2 eq.			

SC46C	Me ₃ SnCl 0.30 g 1.505 mmol 2.2 eq.	-78 °C → Rt	1 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz des Eduktes; Produkt etwa mit 50% Me ₃ Sn ⁺ und 50% H ⁺ als Elektrophil
SC49A	Me ₃ SnCl 0.30 g 1.505 mmol 2.2 eq.	Rt	18 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz des Eduktes; Produkt etwa mit 50% Me ₃ Sn ⁺ und 50% H ⁺ als Elektrophil
SC56	Me ₃ SnCl 0.594 g 2.981 mmol 4.4 eq.	Rt	1 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz des Eduktes; Überwiegend Produkt mit Me ₃ Sn ⁺ und geringe Mengen mit H ⁺ als Elektrophil
SC59A	Me ₃ SnCl 0.810 g 4.065 mmol 6.0 eq.	Rt	1 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz des Eduktes; Überwiegend Produkt mit Me ₃ Sn ⁺ und geringe Mengen mit H ⁺ als Elektrophil
SC59B	Me ₃ SnCl 1.350 g 6.775 mmol 10.0 eq.	Rt	1 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz des Eduktes; Überwiegend Produkt mit Me ₃ Sn ⁺ und geringe Mengen mit H ⁺ als Elektrophil
SC46D	TMSCl 0.19 mL 0.163 g 1.50 mmol 2.2 eq.	-78 °C → Rt	1 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz mit H ⁺ als Elektrophil
SC49B	TMSCl 0.19 mL 0.163 g 1.50 mmol 2.2 eq.	Rt	18 h	GC/EI-MS Analytik: Vollständiger Umsatz mit H ⁺ als Elektrophil
SC51	Diphenyldisulfid 0.252 g 1.154 mmol 2.2 eq.	Rt	16 h	Das Produkt konnte nicht hergestellt werden.



$C_{22}H_{32}DNSi$
 340.60 g/mol
118-D

Abb. 6.10: Carbolithiierungsprodukt **118-D**, welches zu 97% deuteriert ist (SC40A).

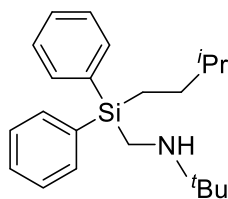
1H -NMR (SC40A) (400.2 MHz, C_6D_6): δ = 0.88 [d, $^3J(H,H) = 6.3$ Hz, 6H; SiCHDCH₂CH(CH₃)₂], 1.01 [s, 9H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 1.20 [m, 2H; SiCHDCH₂CH(CH₃)₃], 1.47 [m, 3H; SiCHDCH₂CH(CH₃)₃], 2.64 [s, 2H; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 7.21-7.23 [m, 6H; $CH_{meta+para}$], 7.69-7.71 [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (150.9 MHz, C_6D_6): δ = 9.8 [1C; SiCHDCH₂CH(CH₃)₂], 10.2 [1C; SiCH₂CH₂CH(CH₃)₂], 22.6 [2C; SiCHDCH₂CH(CH₃)₂], 28.4 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 28.8 [3C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 31.7 [1C; SiCHDCH₂CH(CH₃)₂], 33.4 [1C; SiCHDCH₂C(CH₃)₃], 51.5 [1C; SiCH₂NHC(CH₃)₃], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.9 [4C; C_{ortho}], 136.4 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ = -8.3 [1Si; SiPh₂(CH₂NHC(CH₃)₃)(C₅H₁₀D)] ppm.

GC/EI-MS (SC40A) t_R = 6.3 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 340 (1) [M⁺], 325 (35) [(M-CH₃)⁺], 283 (53) [(M-^tBu)⁺], 254 (4) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (48) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (28) [(SiPh)⁺], 86 (46) [(CH₂NH(^tBu))⁺].

Elementaranalyse	berechnet	C 77.58%	H 9.76%	N 4.11%
	(SC40A) gemessen	C 77.7%	H 10.0%	N 4.1%

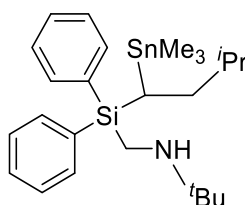


$C_{22}H_{33}NSi$
339.60 g/mol
118-H

Abb. 6.11: Mit Wasserstoff abgefangenes Carbolithierungsprodukt **118-H**.

GC/EI-MS (SC46B) $t_R = 6.3$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 339 (1) [M⁺], 324 (26) [(M-CH₃)⁺], 282 (38) [(M-^tBu)⁺], 268 (5) [(M-C₅H₁₁)⁺], 253 (4) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (34) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (37) [(SiPh)⁺], 86 (60) [(CH₂NH^tBu)⁺].

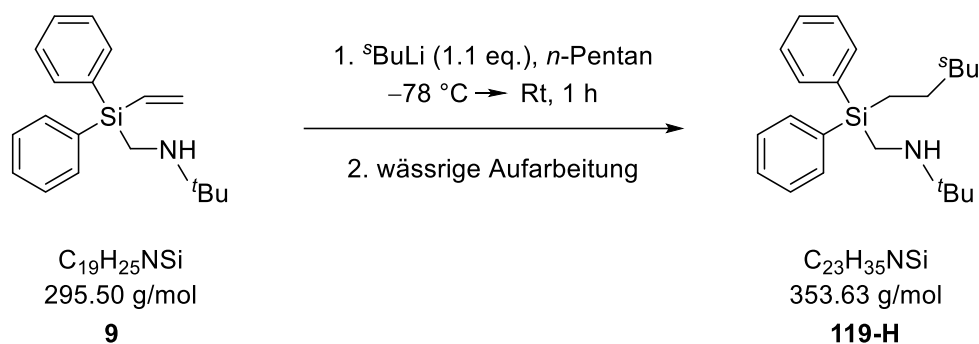
Die vollständige Charakterisierung ist in Absatz 6.2.5.3.5 zu finden.



$C_{25}H_{41}NSiSn$
502.41 g/mol
118-Sn

Abb. 6.12: Mit Trimethylzinnchlorid abgefangenes Carbolithierungsprodukt **118-Sn**.

GC/EI-MS (SC46C) $t_R = 7.2$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 488 (11) [(M-CH₃)⁺], 417 (4) [(M-CH₂N^tBu)⁺], 338 (100) [(M-SnMe₃)⁺], 268 (12) [(SiPh₂CH₂NH^tBu)⁺], 183 (30) [(SiHPh₂)⁺], 165 (16) [(SnMe₃)⁺], 86 (19) [(CH₂^tBu)⁺].

6.2.5.3.7 ^sBuLi in *n*-Pentan mit wässriger Aufarbeitung (AV0408B)

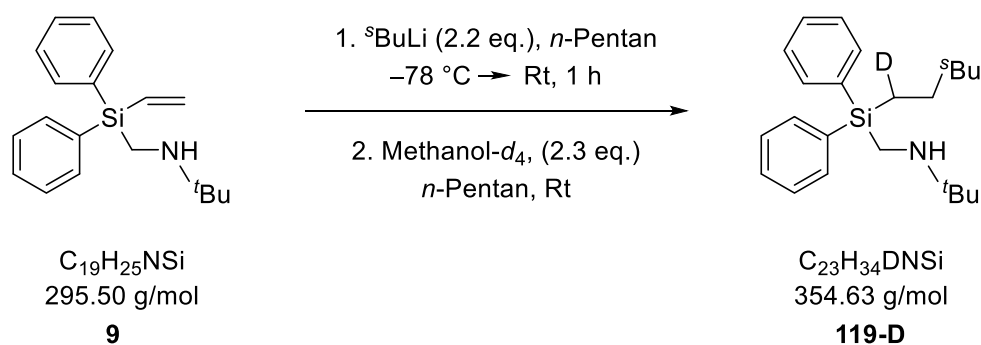
Es wurden 0.200 g (0.677 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und 0.53 mL (0.742 mmol, 1.1 eq.) einer *sec*-Butyllithium-Lösung ($1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Cyclohexan) bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Die Lösung wurde nach Entnahme des Kühlbades für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rohprodukt konnten mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $165 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck $8.6\cdot 10^{-4}$ bar) 0.047 g (0.133 mmol, 20%) (*tert*-Butylaminomethyl)(3-methyl-3-ethylpropyl)diphenylsilan (**119-H**) als klares farbloses Öl mit leichten Verunreinigungen isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.84$ [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 0.88 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 3H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$], 1.01 [s, 9H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], $1.07\text{-}1.45$ [m, 5H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], $1.53\text{-}1.62$ [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 2.65 [s, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], $7.20\text{-}7.25$ [m, 6H; $\text{CH}_{\text{meta+para}}$], $7.69\text{-}7.71$ [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-APT-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.6$ [1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 12.0 [1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 19.3 [1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$], 28.4 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 28.8 [3C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 29.4 [1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 31.0 [1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 38.0 [1C; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 51.6 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 128.6 [4C; C_{meta}], 130.0 [2C; C_{para}], 135.8 [4C; C_{ortho}], 136.4 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.2$ [1Si; $\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})$] ppm.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 6.6 \text{ min}$ [$80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270 \text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 353 (1) [M^+], 338 (40) [($\text{M}-\text{CH}_3$) $^+$], 296 (61) [($\text{M}-\text{Butyl}$) $^+$], 268 (9) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}^t\text{Bu}$) $^+$], 212 (58) [($\text{SiHPh}_2(\text{CH}_2\text{NH})$) $^+$], 183 (100) [(SiHPh_2) $^+$], 105 (23) [(SiPh) $^+$], 86 (37) [($\text{CH}_2\text{NH}^t\text{Bu}$) $^+$].

6.2.5.3.8 $^s\text{BuLi}$ in *n*-Pentan mit Elektrophil (SC40B)

Es wurden 0.160 g (0.541 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2 mL *n*-Pentan vorgelegt und 0.85 mL (1.190 mmol, 2.2 eq.) einer *sec*-Butyllithium-Lösung ($1.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Cyclohexan) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Die Lösung wurde nach Entnahme des Kühlbades für 1 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurden 0.05 mL (0.044 g, 1.220 mmol, 2.3 eq.) Methanol- d_4 zugegeben und wiederum 1 h gerührt. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $140\text{ }^\circ\text{C}$, Druck $6.3\cdot 10^{-3}$ bar) 0.076 g (0.214 mmol, 40%) 100% deuteriertes (*tert*-Butylaminomethyl)($1\text{-}^2\text{H}_1\text{-}3\text{-methyl-}3\text{-ethylpropyl}$)diphenylsilan (**119-D**) als klares, farbloses Öl gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.84$ [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3\text{ Hz}$, 3H; $\text{SiCHDCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 0.88 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5\text{ Hz}$, 3H; $\text{SiCHDCH}_2\text{CHCH}_3$], 1.01 [s, 9H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], $1.07\text{-}1.14$ [m, 1H; SiCHDCH_2], $1.26\text{-}1.44$ [m, 4H; $\text{SiCHDCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], $1.53\text{-}1.61$ [m, 1H; $\text{SiCHDCH}_2\text{CH}$], 2.65 [s, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], $7.20\text{-}7.25$ [m, 6H; $\text{CH}_{\text{meta+para}}$], $7.69\text{-}7.71$ [m, 4H; CH_{ortho}] ppm.

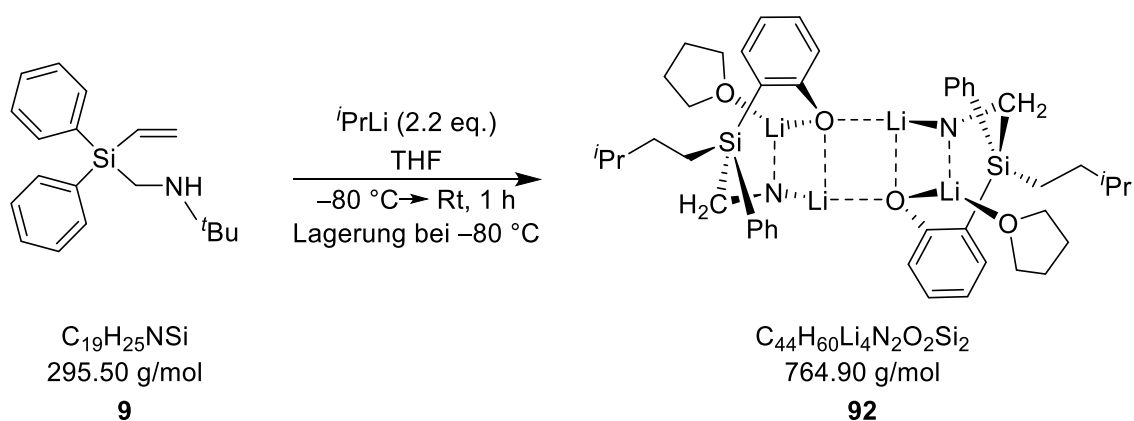
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.2$ [1C; SiCHDCH_2], 12.0 [1C; $\text{SiCHDCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 19.3 [1C; $\text{SiCHDCH}_2\text{CHCH}_3$], 28.4 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 28.8 [3C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 29.4 [1C; $\text{SiCHDCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$], 30.9 [1C; SiCHDCH_2], 38.0 [1C; $\text{SiCHDCH}_2\text{CH}$], 51.5 [1C; $\text{SiCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$], 130.0 [2C; C_{para}], 135.8 [4C; C_{ortho}], 136.4 [2C; C_{ipso}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.2$ [1Si; $\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{D})$] ppm.

GC/EI-MS $t_R = 6.6 \text{ min}$ [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 354 (1) [M⁺], 339 (25) [(M-CH₃)⁺], 297 (33) [(M-Butyl)⁺], 268 (8) [(M-CH₂NH^tBu)⁺], 212 (39) [(SiHPh₂(CH₂NH))⁺], 183 (100) [(SiHPh₂)⁺], 105 (29) [(SiPh)⁺], 86 (47) [(CH₂NH^tBu)⁺].

Elementaranalyse	berechnet	C 77.70%	H 9.93%	N 3.95%
	gemessen	C 78.0%	H 9.9%	N 3.7%

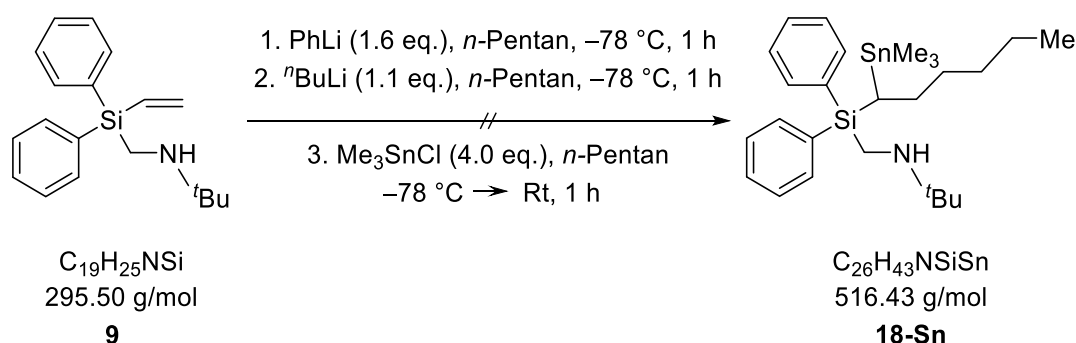
6.2.5.3.1 Carbolithiertes Silan **92** mit THF (SC47B)



Es wurden 0.2 g (0.678 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) in 2.0 mL THF vorgelegt, auf –80 °C abgekühlt und 2.1 mL (1.47 mmol, 2.2 eq.) einer *iso*-Propyllithium-Lösung (0.7 mol·L⁻¹ in *n*-Pentan) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Rt aufgetaut, für eine Stunde gerührt und anschließend bei –80 °C gelagert. Nach mehreren Monaten Lagerung bei –80 °C bildeten sich farblose Nadeln der Verbindung (**92**). Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.3.2.3 beschrieben.

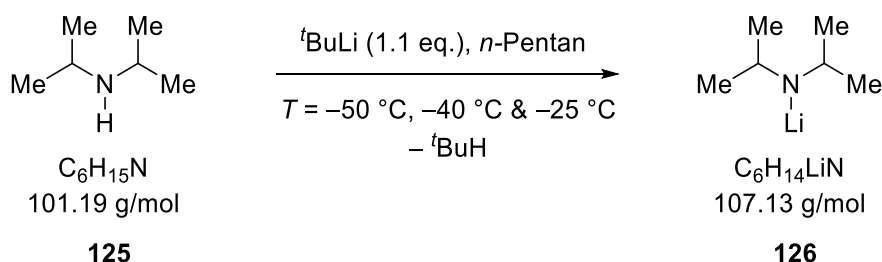
6.2.6 *In-situ*-IR-Untersuchungen

6.2.6.1 Carbolithierung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylvinylsilan (**9**) (SC14)



Es wurden 5 mL *n*-Pentane in einem Schlenkcolben vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die IR-Sonde eingetaucht und die Hintergrundmessung gestartet. Es wurden 0.4 g (1.354 mmol, 1.0 eq.) des Silans **9** und 1.1 mL (2.20 mmol, 1.6 eq.) einer PhLi-Lösung ($2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Bu_2O). Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden der Reaktionslösung 0.60 mL (1.50 mmol , 1.1 eq.) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Hexan) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h unter weiterer Kühlung gerührt. Anschließend wurden der Lösung 1.08 g (5.420 mmol , 4.0 eq.) Trimethylzinnchlorid zugegeben. Nach Zugabe von 5 mL H_2O sowie 5 mL Et_2O wurde die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels GC/EI-MS analysiert. Das Produkt konnte nicht isoliert werden. Es konnte lediglich Trimethylphenylzinn sowie das Edukt identifiziert werden. Das erhaltene IR-Spektrum ist aufgrund der vielen IR-aktiven Reaktanden zu komplex für eine Auswertung.

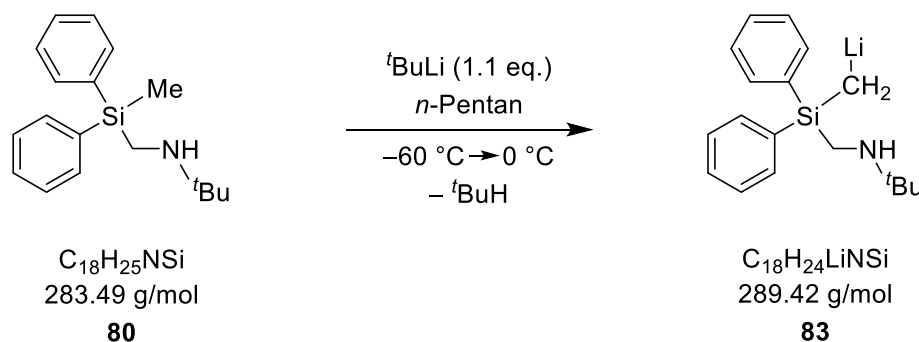
6.2.6.2 Deprotonierung von Diisopropylamin bei drei verschiedenen Temperaturen (SC48, SC50 & SC52)



Es wurde die Apparatur aufgebaut, die IR-Messsonde bei der zu messenden Temperatur ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) in dem zur Reaktion genutzten Schlenkcolben positioniert und die Hintergrundmessung gestartet. Anschließend wurde 1 mL *n*-Pentane vorgelegt und die Messung gestartet. Daraufhin wurden 2.9 mL (5.51 mmol , 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentane) und kurze Zeit später 0.7 mL (0.502 g, 4.961 mmol , 1.0 eq.) des vorgekühlten Diisopropylamins (**125**) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde

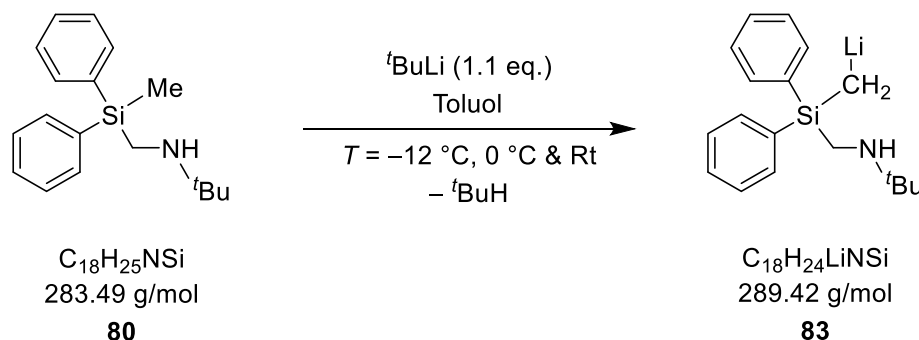
bei konstanter Temperatur anhand der IR-Messung verfolgt, bis die Intensitäten der Signale unverändert blieben. Die Kinetik der Reaktion konnte anhand der IR-Daten bestimmt werden und wird in Abschnitt 4.3.2.5.1 beschrieben.

6.2.6.3 Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylmethylsilan (**80**), Temperaturverlauf von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu Rt, *n*-Pentan (SC60)



Es wurde die Apparatur aufgebaut, die IR-Messsonde bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dem zur Reaktion genutzten Schlenkkolben positioniert und die Hintergrundmessung gestartet. Anschließend wurde 1 mL *n*-Pentan vorgelegt und die Messung gestartet. Daraufhin wurden der auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Reaktionslösung 1.0 mL (1.90 mmol, 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) und kurze Zeit später 0.5 g (1.764 mmol, 1.0 eq.) des vorgekühlten Silans **80** zugegeben. Nach 2 h wurde die Reaktionslösung langsam auf Rt aufgetaut und der Reaktionsverlauf anhand der IR-Messung weiterhin für ca. 6 h verfolgt, bis die Intensität der Signale konstant blieb. Die Deprotonierungsreaktion konnte erfolgreich anhand des erhaltenen IR-Spektrums verfolgt werden und wird in Absatz 4.3.2.5.2 diskutiert.

6.2.6.4 Deprotonierung von (*tert*-Butylaminomethyl)diphenylmethylsilan (**80**) bei drei verschiedenen Temperaturen in Toluol (AV0271, AV0272 und AV0276)

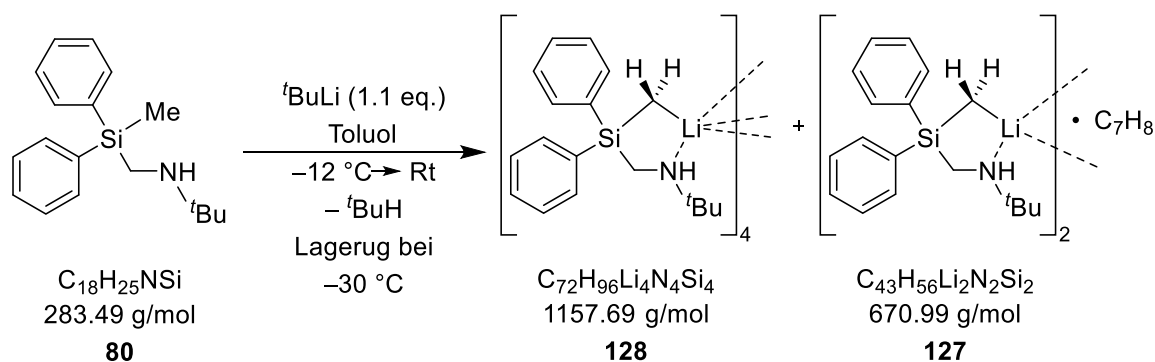


Es wurde die Apparatur aufgebaut, die IR-Messsonde bei der zu messenden Temperatur ($-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Rt) in dem zur Reaktion genutzten Schlenkkolben positioniert und die Hintergrundmessung gestartet. Anschließend wurde 1 mL Toluol vorgelegt und die Messung gestartet. Daraufhin wurden der gekühlten Reaktionslösung 1.0 mL (1.90 mmol, 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) und kurze Zeit später 0.5 g (1.764 mmol, 1.0 eq.) des vorgekühlten Silans **80** zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde

bei konstanter Temperatur anhand der IR-Messung verfolgt, bis die Intensitäten der Signale unverändert blieben. Die Kinetik der Reaktion konnte anhand der IR-Daten bestimmt werden und wird in Abschnitt 4.3.2.5.2 beschrieben.

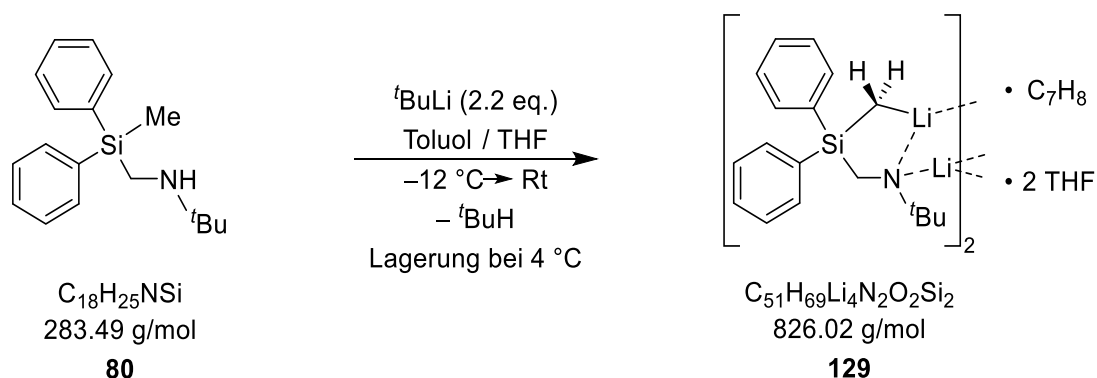
6.2.6.5 Einkristallröntgenstrukturanalysen

6.2.6.5.1 Lithiierung von Silan **80** in Toluol/*n*-Pentan (AV0271)



Zunächst wurde die Apparatur aufgebaut, die IR-Messsonde in dem zur Reaktion genutzten Schlenkcolben positioniert und bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Hintergrundmessung gestartet. Anschließend wurde 1 mL Toluol vorgelegt und die Messung gestartet. Daraufhin wurden 1.0 mL (1.9 mmol, 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung ($1.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) und kurze Zeit später 0.5 g (1.764 mmol, 1.0 eq.) des vorgekühlten Silans **80** der auf $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Reaktionslösung zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels *in-situ*-FT-IR-Messung verfolgt, bis die Intensität der Signale konstant blieb. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Rt aufgetaut, für eine Stunde weiter gerührt und anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Stunden Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildeten sich farblose Plättchen der Verbindungen **127** und **128**. Die Molekülstrukturen werden in Abschnitt 4.3.2.6.1 beschrieben.

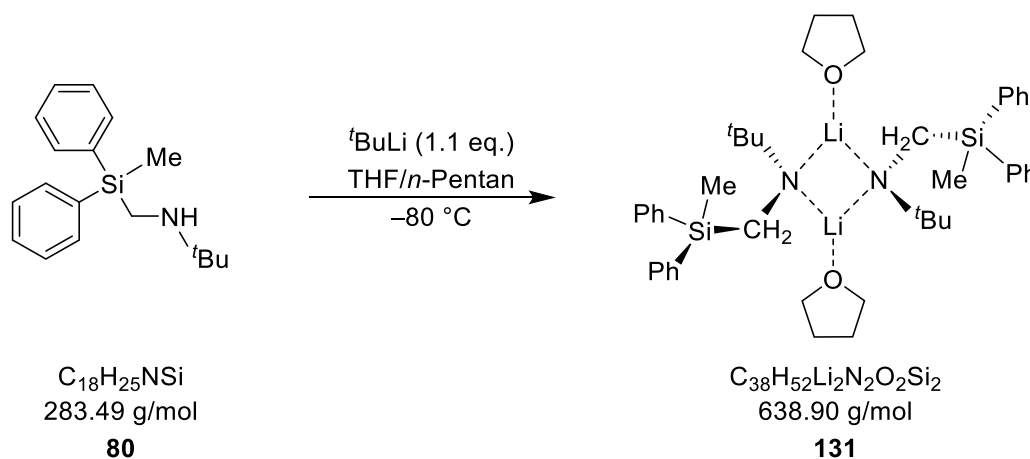
6.2.6.5.2 Lithiierung von Silan **80** in Toluol/*n*-Pentan mit anschließender Zugabe von THF (AV0276 & AV0451)



Zunächst wurde die Apparatur aufgebaut, die IR-Messsonde in dem zur Reaktion genutzten Schlenkcolben positioniert und bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Hintergrundmessung gestartet. Anschließend

wurde 1 mL Toluol vorgelegt und die Messung gestartet. Daraufhin wurden 1.0 mL (1.9 mmol, 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung (1.9 mol·L⁻¹ in Pentan) und kurze Zeit später 0.5 g (1.764 mmol, 1.0 eq.) des vorgekühlten Silans **80** der auf -12 °C gekühlten Reaktionslösung zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels *in-situ*-FT-IR-Messung verfolgt, bis die Intensität der Signale konstant blieb. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Rt aufgetaut, für eine Stunde weiter gerührt und anschließend bei 4 °C gelagert. Nach einigen Tagen Lagerung wurde die Lösung auf Rt aufgetaut und der Feststoff mit drei Tropfen THF gelöst. Nach wenigen Tagen Lagerung bei 4 °C bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **129**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.3.2.6.1 beschrieben.

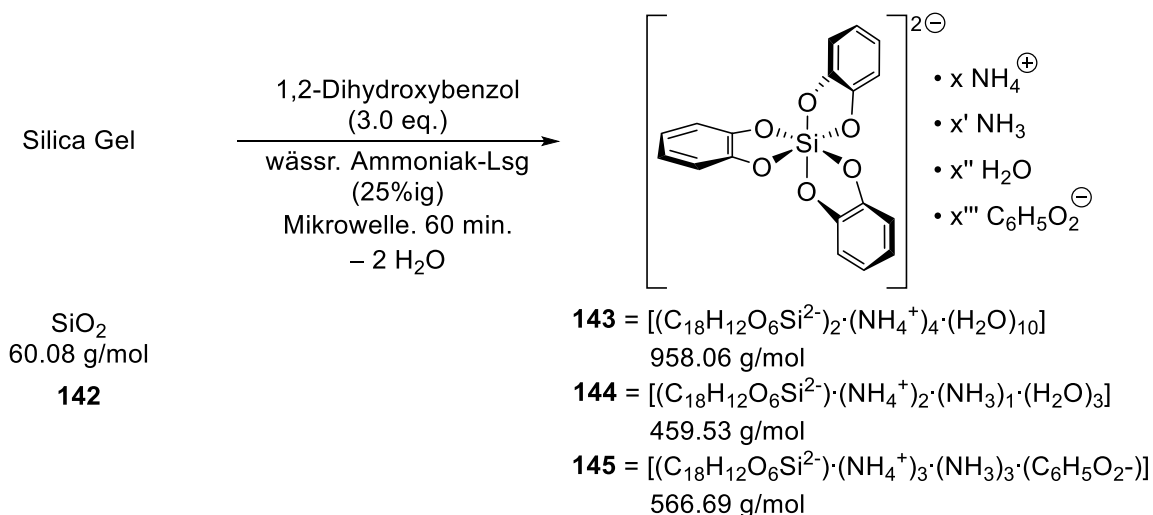
6.2.6.5.3 Deprotonierung der Aminomethyl-Gruppe des (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilans (**80**) (AV0319)



Es wurden 0.2 g (0.705 mmol, 1.0 eq.) (*tert*-Butylaminomethyl)methyldiphenylsilan (**80**) in 0.5 mL THF vorgelegt, auf -80 °C gekühlt, mit 0.5 mL *n*-Pentan überschichtet und 0.41 mL (0.776 mmol, 1.1 eq.) einer *tert*-Butyllithium-Lösung (1.9 mol·L⁻¹ in *n*-Pentan) zugegeben. Nach mehreren Stunden Lagerung bei -80 °C bildeten sich gelben Plättchen der Verbindung **131**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.3.2.6.2 beschrieben.

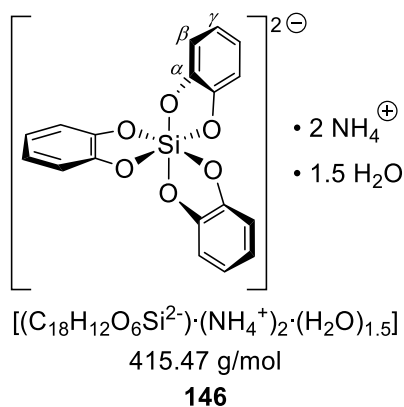
6.2.7 Synthese hexavalenter Silicate

6.2.7.1 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger Ammoniak-Lösung (AV0327B)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.100 g (9.990 mmol, 3.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol sowie 5.0 mL einer Ammoniak-Lösung (25%ig in Wasser) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (60 min, 200 Watt, 120 °C, p_{\max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Es bildeten sich farblose Blöcke sowie farblose Plättchen der Verbindungen **143**, **144** sowie **145**. Die Molekülstrukturen werden in Abschnitt 4.4.2.1 beschrieben.

Zur weiteren Analytik wurde der kristalline Feststoff zentrifugiert, drei Mal mit je 10 mL kalter, wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig) gewaschen und anschließend im Vakuum-Exsikkator für mehrere Tage getrocknet. Es konnten 4.469 g (10.756 mmol, 65%) des Silicats **146** als weißer, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Ausbeute wurde anhand der über die Elementaranalyse bestimmten Summenformel ermittelt.



¹H-NMR (AV0394) (400.3 MHz, D₂O): δ = 4.67 [s, 2H; H₂O], 6.50-6.55 [m, 12H; (C₁₈H₁₂O₆Si)²⁻], 6.70-6.81 [m, 4H; 1,2-Dihydroxybenzol] ppm.

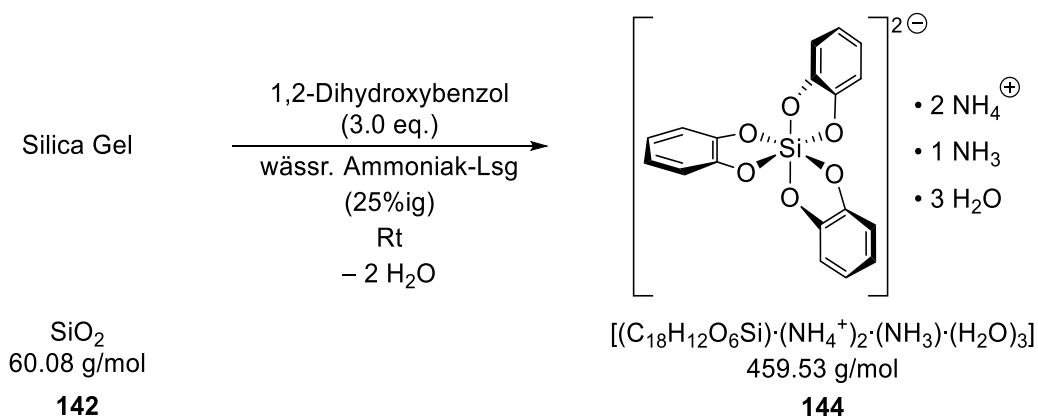
{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, D₂O): δ = 111.0 [6C; C_{beta}], 116.2 [2C; 1,2-Dihydroxybenzol, C_{beta}], 118.0 [6C; C_{gamma}], 120.8 [2C; 1,2-Dihydroxybenzol, C_{gamma}], 149.3 [6C; C_{alpha}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, D₂O): δ = -144.2 [1Si; (C₁₈H₁₂O₆Si)²⁻] ppm.

Elementaranalyse berechnet C 52.04% H 5.58% N 6.74%

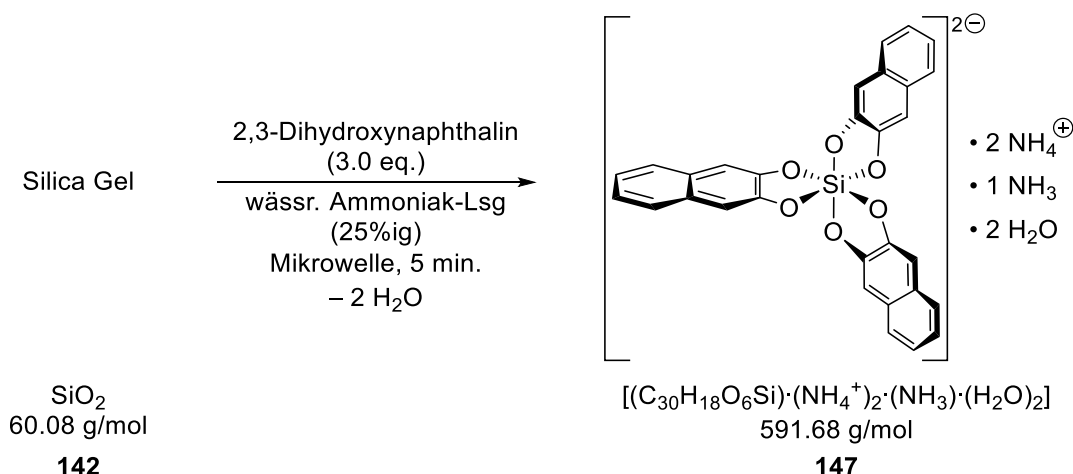
(AV0394) gemessen C 51.8% H 5.4% N 6.8%

6.2.7.2 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger Ammoniak-Lösung bei Raumtemperatur (AV0327A)



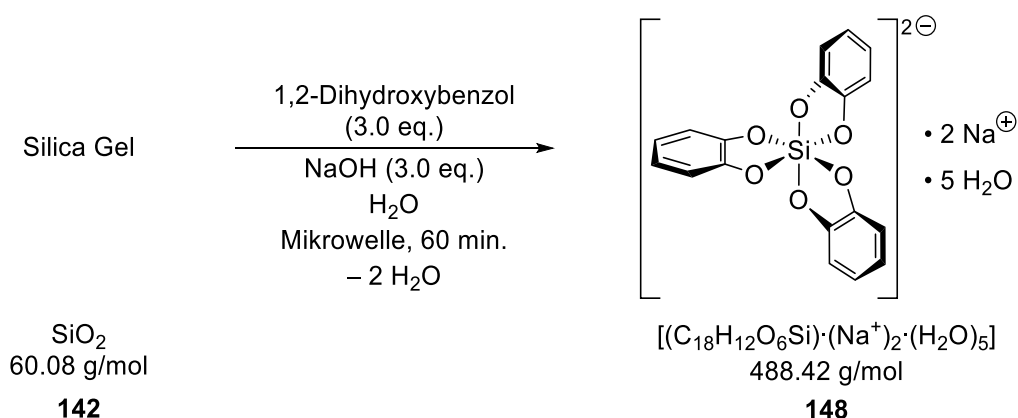
Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.100 g (9.990 mmol, 3.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol sowie 5.0 mL einer Ammoniak-Lösung (25%ig in Wasser) zugegeben und anschließend bei Rt gerührt. Nach etwa 30 Minuten bildeten sich farblose Plättchen der Verbindung **144**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.1 beschrieben.

6.2.7.3 2,3-Dihydroxynaphthalin in wässriger Ammoniak-Lösung (AV0330)

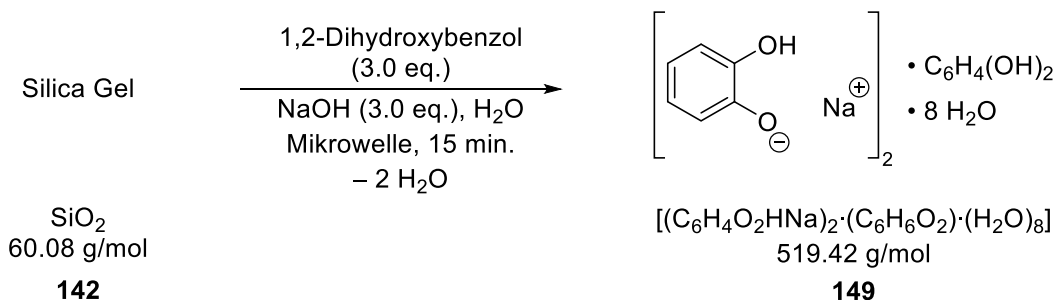


Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.599 g (9.983 mmol, 3.0 eq.) 2,3-Dihydroxynaphthalin sowie 5.0 mL einer Ammoniak-Lösung (25%ig in Wasser) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (5 min, 200 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Beim Abkühlen bildete sich ein feiner, beiger, kristalliner Feststoff. Zum Umkristallisieren wurde dieser mit 3 mL einer Ammoniak-Lösung (25%ig in Wasser) versetzt und bei etwa 90 °C gelöst. Beim Abkühlen bildeten sich gelbe Blöcke der Verbindung **147**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.2 beschrieben.

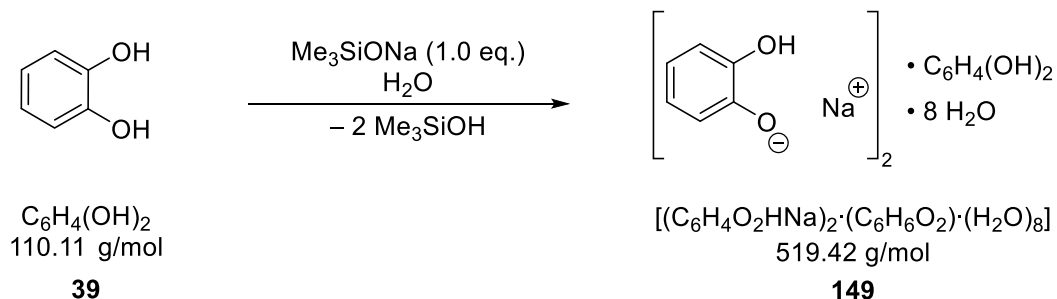
6.2.7.4 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger NaOH-Lösung (AV0346)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.100 g (9.990 mmol, 3.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol, 0.399 g (9.976 mmol, 3.0 eq.) Natriumhydroxid sowie 5.0 mL Wasser zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (60 min, 200 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Beim Abkühlen bildeten sich farblose Nadeln der Verbindung **148**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.3 beschrieben.

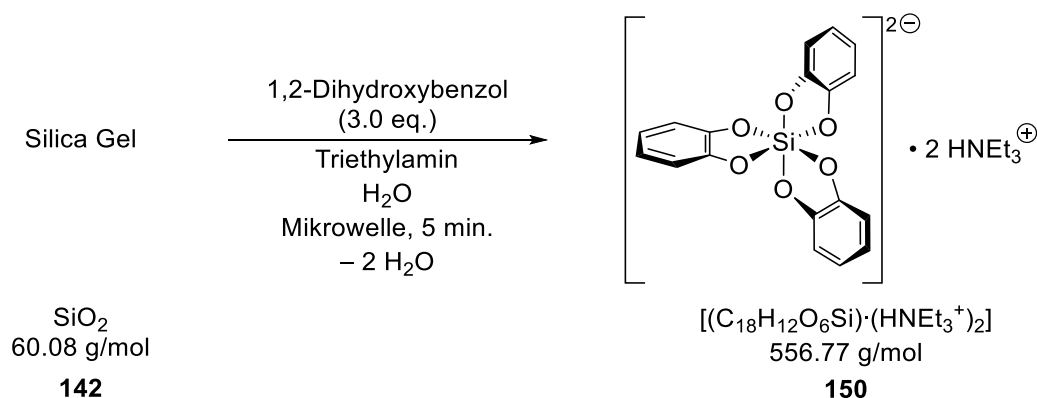
6.2.7.5 1,2-Dihydroxybenzol in wässriger NaOH-Lösung (AV0381)


Es wurden 1.0 g (16.644 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel in einem 35 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 9.183 g (83.398 mmol, 5.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol, 1.997 g (49.929 mmol, 3.0 eq.) Natriumhydroxid sowie 20.0 mL Wasser zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung 15 min, 200 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 1 h auf 0 °C gekühlt, der ausgefallene Feststoff filtriert, mit kalter, gesättigter NaOH-Lösung über einer Glasfritte gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es konnten farblose Blöcke der Verbindung **149** isoliert werden. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.3 beschrieben.

6.2.7.6 Deprotonierung von 1,2-Dihydroxybenzol mit Natriumtrimethylsilanolat (AV0444)


Es wurden 0.200 g (1.816 mmol, 1.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol vorgelegt, 0.204 g (1.816 mmol, 1.0 eq.) Natriumtrimethylsilanolat sowie 0.7 mL Wasser zugegeben und anschließend unter leichtem Erwärmen gerührt. Nach wenigen Minuten konnten ebenfalls farblose Blöcke der Verbindung **149** isoliert werden. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.3 beschrieben.

6.2.7.7 1,2-Dihydroxybenzol in Triethylamin und Wasser (AV0353)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.100 g (9.990 mmol, 3.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol, 2.5 mL (1.815 g, 17.937 mmol, 5.4 eq.) Triethylamin sowie 2.5 mL Wasser zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (5 min, 75 Watt, 120 °C, p_{\max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Es bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **150**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.4 beschrieben.

¹H-NMR (AV0393) (400.3 MHz, D₂O): δ = 1.13 [t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 18H; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 3.03 [q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 12H; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 6.51 [m, 12H; (C₁₈H₁₂O₆Si)²⁻], 6.64-6.76 [m, 4H; 1,2-Dihydroxybenzol] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, D₂O): δ = 8.2 [6C; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 46.6 [6C; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 110.9 [6C; C_{beta}], 116.0 [2C; 1,2-Dihydroxybenzol, C_{beta}], 117.9 [6C; C_{gamma}], 119.8 [2C; 1,2-Dihydroxybenzol, C_{gamma}], 149.4 [6C; C_{alpha}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, D₂O): δ = -144.2 [1Si; (C₁₈H₁₂O₆Si)²⁻] ppm.

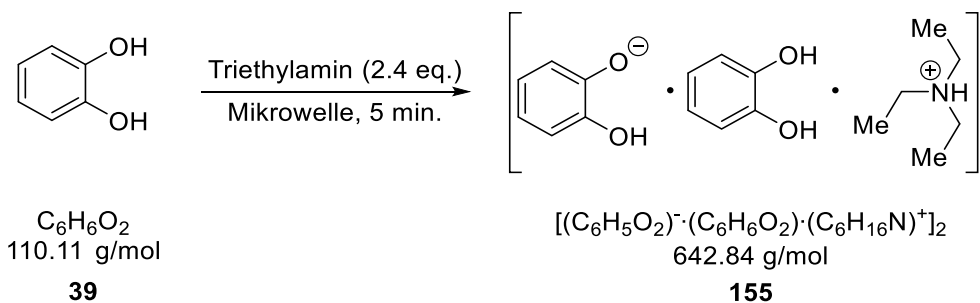
¹H-NMR (AV0393) (400.3 MHz, D₃CCN): δ = 1.17 [t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 18H; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 3.16 [q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 12H; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 6.34 [m, 12H; (C₁₈H₁₂O₆Si)²⁻] ppm.

{¹H}¹³C-APT-NMR (100.6 MHz, D₃CCN): δ = 9.2 [6C; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 47.3 [6C; ⁺NH(CH₂CH₃)₃], 110.6 [6C; C_{beta}], 117.4 [6C; C_{gamma}], 152.4 [6C; C_{alpha}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, D₃CCN): δ = -140.7 [1Si; (C₁₈H₁₂O₆Si)²⁻] ppm.

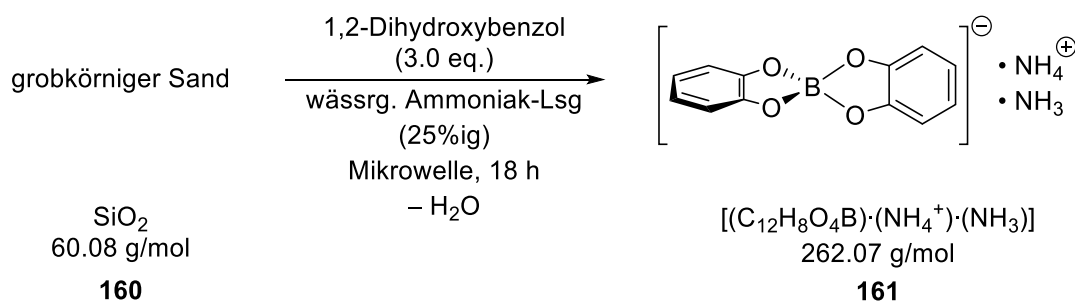
ESI (AV0379)	Fragmente [$m \cdot z^{-1}$]:	berechnet:	gemessen:
	$(C_{18}H_{13}O_6Si)^-$	353.0486	353.0479
	$(C_{13}H_{11}O_5Si)^-$	275.0381	275.0383
	$(C_{12}H_9O_5Si)^-$	261.0224	261.0227
	$(C_7H_7O_4Si)^-$	183.0119	183.0112
	$(C_6H_5O_2)^-$	109.0295	109.0282

6.2.7.8 Deprotonierung von 1,2-Dihydroxybenzol mit Triethylamin (AV0380)



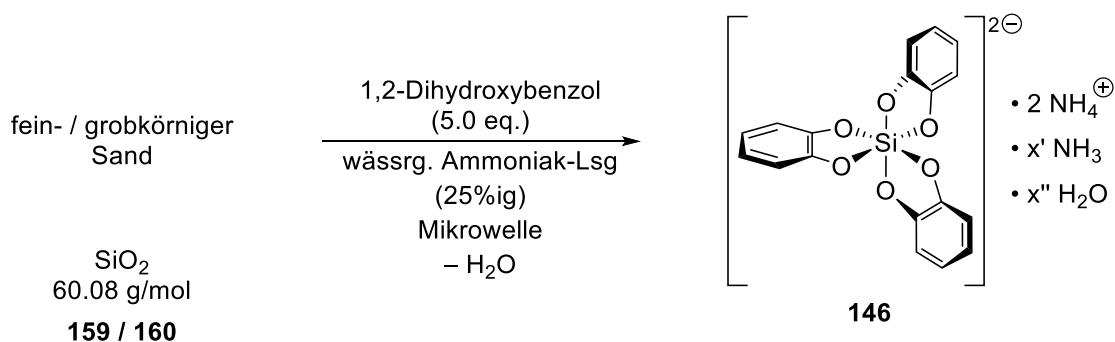
Es wurden 2.0 g (18.164 mmol, 1.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 6.0 mL (4.356 g, 43.048 mmol, 2.4 eq.) Triethylamin zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (5 min, 75 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Nach mehreren Tagen Lagerung bei Rt bildeten sich farblose Blöcke der Verbindung **155**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.5 beschrieben.

6.2.7.9 Bis[1,2-benzoldiolato(2-)]borat in wässriger Ammoniak-Lösung (AV0336)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Quarz Sand in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.100 g (9.990 mmol, 3.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol sowie 5.0 mL einer Ammoniak-Lösung (25%ig in Wasser) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (18 h, 200 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 15 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Es bildeten sich, neben den bereits bekannten farblosen Blöcken (s. Absatz 6.2.7.1), dünne Plättchen der Verbindung **161**. Die Molekülstruktur wird in Abschnitt 4.4.2.6 beschrieben.

6.2.7.10 Depolymerisation von Sand in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Sand in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.832 g (16.628 mmol, 5.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol sowie 4.0 mL einer Ammoniak-Lösung (25%ig in Wasser) zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (75 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung filtriert, mit Ammoniak-Lösung gewaschen bis das Silicat vollständig in Lösung gegangen ist und der Umsatz über die restliche Masse des Sandes bestimmt.

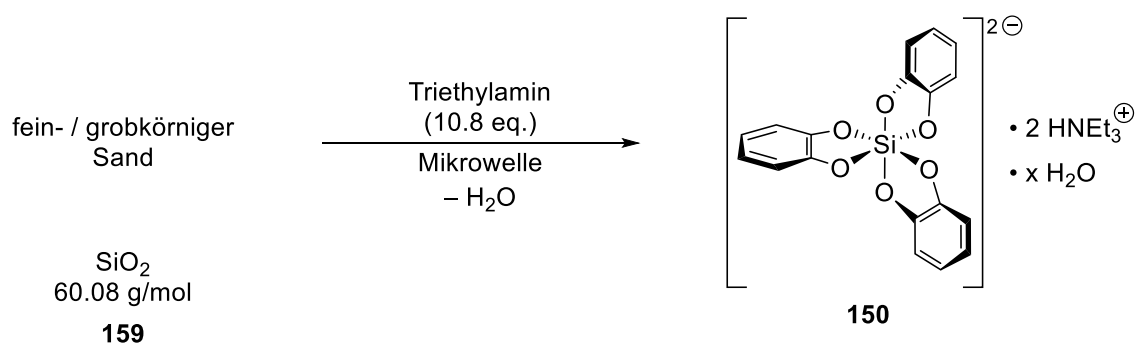
Tab. 6.8: Umsätze der Depolymerisation von Sand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in wässriger Ammoniak-Lösung (25%ig).

Reaktionszeit	feinkörniger Seesand (159)	grobkörniger Sand (160)
1 h	11%	2%
5 h	17%	4%
24 h	34% ^a - 35% ^b	8%

a: 2.0 mL einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig)

b: 6.0 mL einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%ig)

6.2.7.11 Depolymerisation von Sand in Triethylamin



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Sand in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt, 1.832 g (16.628 mmol, 5.0 eq.) 1,2-Dihydroxybenzol sowie 5.0 mL (3.630 g, 35.873 mmol, 10.8 eq.) Triethylamin zugegeben und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (75 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung filtriert, mit kaltem

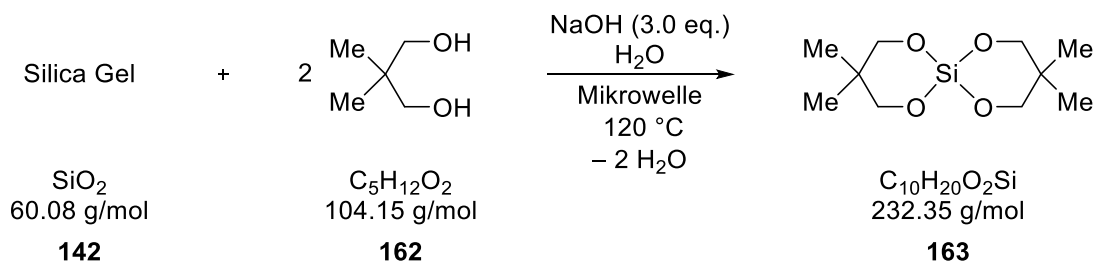
Triethylamin gewaschen bis das Silicat vollständig in Lösung gegangen ist und der Umsatz über die restliche Masse des Sandes bestimmt.

Tab. 6.9: Umsätze der Depolymerisation von Sand mit 1,2-Dihydroxybenzol (**39**) in Triethylamin.

Reaktionszeit	feinkörniger Seesand (159)
1 h	10%
5 h	12%
24 h	30%

6.2.8 Depolymerisation von Siliciumdioxid

6.2.8.1 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (AV0382) - Mikrowelle



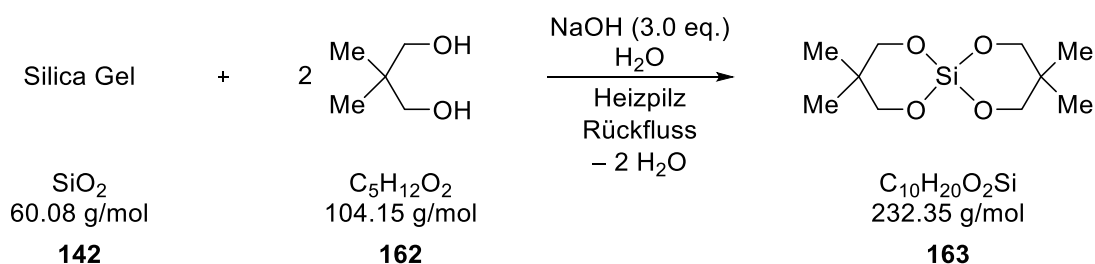
Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel, 1.733 g (16.639 mmol, 5.0 eq.) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol sowie 0.399 g (9.976 mmol, 3.0 eq.) Natriumhydroxid in 5.0 mL Wasser in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (2 Min., 200 Watt, 120 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: an) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung dreimal mit je 10 mL *n*-Heptan extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt). Die Analytik erfolgte mittels GC/EI-MS, Elementaranalyse sowie ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-Spektren. Jedoch konnten die GC/EI-MS- sowie die Elementaranalyse nicht erfolgreich durchgeführt werden.

^1H -NMR (400.3 MHz, D_2O): $\delta = 0.72$ [s, 6H; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 3.25 [s, 4H; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 4.67 [s, 2H; H_2O] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100.6 MHz, D_2O): $\delta = 20.4$ [2C; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 36.3 [1C; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 68.0 [2C; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz, D_2O): $\delta = -71.9$ [1Si; $\text{Si}(\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_{10})_2)_2$] ppm.

6.2.8.2 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (AV0383) – Heizpilz



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel, 1.733 g (16.639 mmol, 5.0 eq.) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol sowie 0.399 g (9.976 mmol, 3.0 eq.) Natriumhydroxid in 5.0 mL Wasser in einem 10 mL Rundkolben vorgelegt und für 70 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung dreimal mit je 10 mL *n*-Heptan extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (100 mbar, Rt). Die Analytik erfolgte mittels GC/EI-MS, Elementaranalyse sowie ^1H -, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -APT- und $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si -NMR-

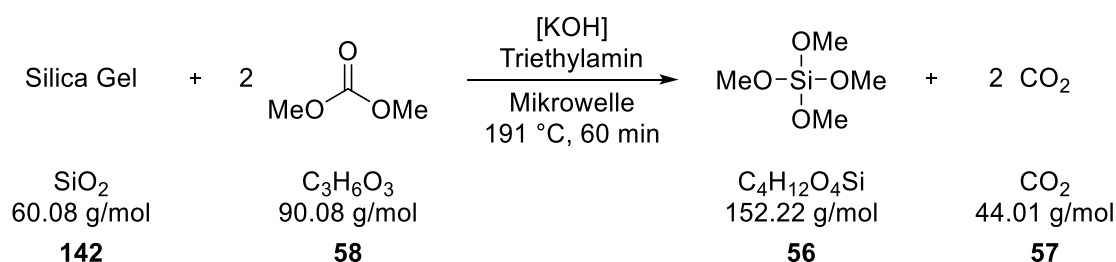
Spektren. Jedoch konnten die GC/EI-MS- sowie die Elementaranalyse nicht erfolgreich durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, D_2O): $\delta = 0.72$ [s, 6H; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 3.24 [s, 4H; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 4.67 [s, 2H; H_2O] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-APT-NMR}$ (100.6 MHz, D_2O): $\delta = 20.4$ [2C; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 36.3 [1C; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 68.0 [2C; $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, D_2O): $\delta = -71.9$ [1Si; $\text{Si}(\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_{10})_2)_2$] ppm.

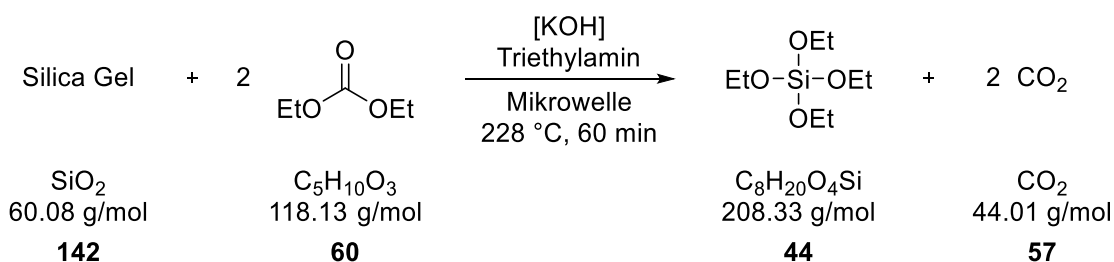
6.2.8.3 Dimethylcarbonat in Triethylamin (AV0436)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel, 1.499 g (16.641 mmol, 5.0 eq.) Dimethylcarbonat sowie 0.020 g (0.356 mmol, 0.1 eq.) Kaliumhydroxid in 5.0 mL (3.630 g, 35.873 mmol, 10.8 eq.) Triethylamin (HPLC Grade) in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (300 Watt, 191 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Isolation des Produktes konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Das Produkt Tetramethoxysilan (**56**) konnte im GC/EI-MS Spektrum nachgewiesen werden.

GC/EI-MS $t_R = 3.1$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)]; m/z (%): 152 (81) [M^+], 137 (21) [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$], 121 (100) [$(\text{M}-\text{OMe})^+$], 107 (17) [$(\text{M}-\text{Me}_3)^+$], 91 (42) [$(\text{M}-\text{Me}_2-\text{OMe})^+$], 59 (8) [$(\text{M}-\text{OMe}_3)^+$].

6.2.8.4 Diethylcarbonat in Triethylamin (AV0437)

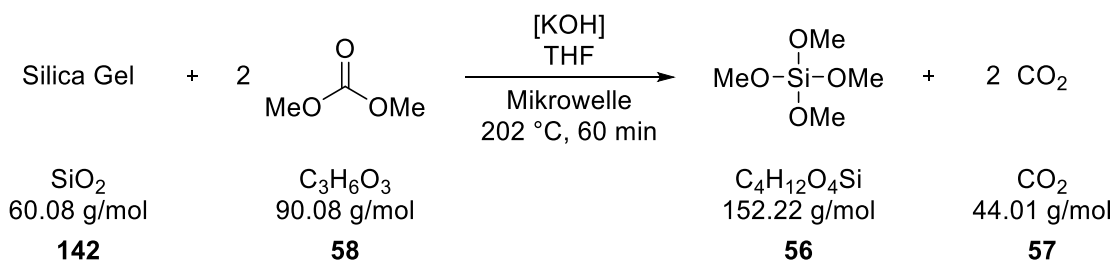


Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel, 2.02 mL (1.970 g, 16.676 mmol, 5.0 eq.) Diethylcarbonat sowie 0.020 g (0.356 mmol, 0.1 eq.) Kaliumhydroxid in 5.0 mL (3.630 g, 35.873 mmol, 10.8 eq.) Triethylamin (HPLC Grade) in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (300 Watt, 228 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Isolation des Produktes konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Das Produkt Tetraethoxysilan (**44**) konnte im GC/EI-MS Spektrum nachgewiesen werden.

GC/EI-MS

$t_{\text{R}} = 3.2 \text{ min}$ [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 119 (5) [(M-(OEt)₂)⁺], 91 (100) [(M-OEt-Et₂-CH₃)⁺], 75 (5) [(M-OEt-Et₃)⁺], 63 (36) [(SiO₂H₃)⁺], 59 (6) [(M-(OEt)₃)⁺].

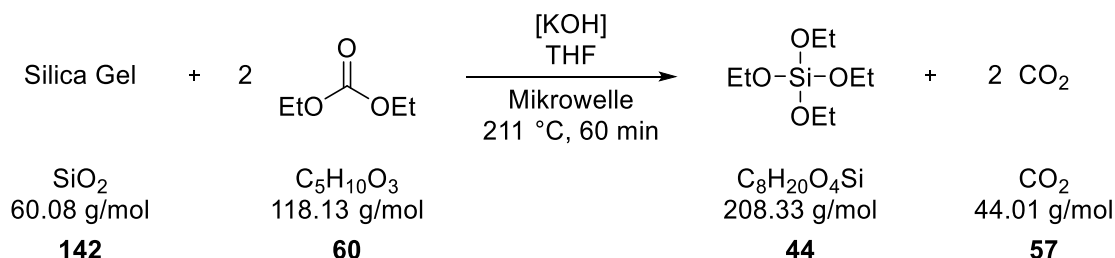
6.2.8.5 Dimethylcarbonat in Tetrahydrofuran (AV0438)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel, 1.499 g (16.641 mmol, 5.0 eq.) Dimethylcarbonat sowie 0.020 g (0.356 mmol, 0.1 eq.) Kaliumhydroxid in 5.0 mL (3.630 g, 35.873 mmol, 10.8 eq.) THF (getrocknet) in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (300 Watt, 202s °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Isolation des Produktes konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Das Produkt Tetramethoxysilan (**56**) konnte im GC/EI-MS Spektrum nachgewiesen werden.

GC/EI-MS $t_R = 3.1 \text{ min}$ [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 152 (68) [M⁺], 137 (19) [(M-CH₃)⁺], 121 (100) [(M-OMe)⁺],
 107 (15) [(M-Me₃)⁺], 91 (35) [(M-Me₂-OMe)⁺], 59 (11) [(M-(OMe)₃)⁺].

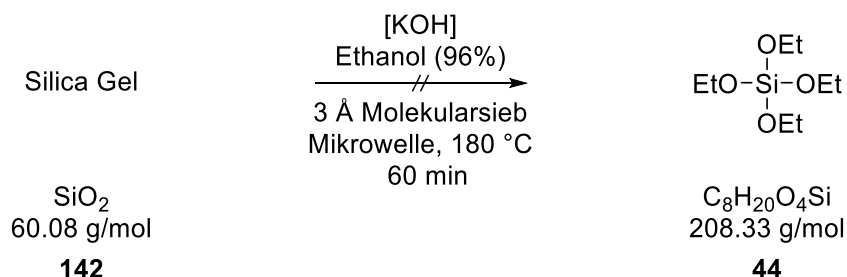
6.2.8.6 Diethylcarbonat in Tetrahydrofuran (AV0439)



Es wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel, 2.02 mL (1.970 g, 16.676 mmol, 5.0 eq.) Diethylcarbonat sowie 0.020 g (0.356 mmol, 0.1 eq.) Kaliumhydroxid in 5.0 mL (3.630 g, 35.873 mmol, 10.8 eq.) THF (getrocknet) in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und anschließend unter Mikrowelleneinstrahlung (300 Watt, 211 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Isolation des Produktes konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Das Produkt Tetraethoxysilan (**44**) konnte im GC/EI-MS Spektrum nachgewiesen werden.

GC/EI-MS $t_R = 3.2 \text{ min}$ [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min⁻¹ – 290 °C (2 min)];
 m/z (%): 119 (7) [(M-(OEt)₂)⁺], 91 (100) [(M-OEt-Et₂-CH₃)⁺], 75 (5) [(M-OEt-Et₃)⁺], 63 (36) [(SiO₂H₃)⁺], 59 (6) [(M-(OEt)₃)⁺].

6.2.8.7 Ethanol und 3 Å Molekularsieb (AV0435)



Es wurden 5 mL (3.945 g, 85.631 mmol, 25.7 eq.) Ethanol (96%ig) und 3.878 g Molekularsieb (3 Å) in einem 35 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0.2 g (3.329 mmol, 1.0 eq.) Silica Gel sowie 0.560 g (9.980 mmol, 3.0 eq.) Kaliumhydroxid hinzugegeben und unter Mikrowelleneinstrahlung (300 Watt, 180 °C, p_{max} : 17.2 bar, Rührleistung: hoch, *premix*: 60 Sekunden, *PowerMAX*: aus) zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Isolation des Produktes konnten nicht erfolgreich durchgeführt

werden. Das Produkt Tetraethoxysilan (**44**) konnte nicht im GC/EI-MS Spektrum nachgewiesen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. M. Laine, J. C. Furgal, P. Doan, D. Pan, V. Popova, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1065; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1077.
- [2] A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *196*, 160.
- [3] A. Weiss, G. Reiff, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 151.
- [4] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756.
- [5] M. B. Frampton, P. M. Zelisko, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1153.
- [6] Saarbrücker Zeitung, "Diatomeen: Die kleinen Klimaretter", zu finden unter https://www.saarbruecker-zeitung.de/sz-spezial/internet/diatomeen-die-kleinen-klimaretter_aid-1022001.
- [7] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
- [8] C. O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, *Microwaves in organic and medicinal chemistry*, 2. Aufl., Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2012**.
- [9] P. Priecl, J. A. Lopez-Sanchez, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 3.
- [10] W. Wang, J. C. Martin, R. Huang, W. Huang, A. Liu, A. Han, L. Sun, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9036.
- [11] W. S. Putro, K. Fukaya, J.-C. Choi, S. J. Choi, T. Horikoshi, K. Sato, N. Fukaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 958.
- [12] D. Adam, *Nature* **2003**, *421*, 571.
- [13] P. L. Spencer (Raytheon Manufacturing Company), US 2495429A, **1950**.
- [14] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- [15] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945.
- [16] J.-S. Schanche, *Mol. Diversity* **2003**, *7*, 293.
- [17] D. Dallinger, *Chem. Unserer Zeit* **2013**, *47*, 356.

- [18] "Discover SPD 80 - Automatisiertes Mikrowellen-Aufschluss-System", zu finden unter <https://cem.com/de/discover-sp-d-80/>, **2021**.
- [19] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.* **2004**, 6, 128.
- [20] "Elektromagnetisches Spektrum", zu finden unter <https://www.health.belgium.be/de/erlaeuterung-der-fachbegriffe>, **2022**.
- [21] CEM Corporation, *Academic Solutions. Microwave Synthesis Systems and Teaching Materials*, **2020**, Matthews, NC.
- [22] N. Auner, G. Fearon, J. Weis in *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 1–16.
- [23] C. Unkelbach, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17044.
- [24] B. C. Abele, C. Strohmann in *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 206–210.
- [25] WACKER Chemie AG, *Für Starke Verbindungen. Produktbroschüre zu organofunktionellen Silanen*, **2012**.
- [26] A. Berkefeld, C. F. Guerra, R. Bertermann, D. Troegel, J. O. Daiß, J. Stohrer, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, 33, 2721.
- [27] D. Holzmann, W. Schöfberger, D. Holzinger, T. Schmidt, G. Knör, *Monatsh. Chem.* **2011**, 142, 855.
- [28] A. A. Issa, M. El-Azazy, A. S. Luyt, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 17624.
- [29] W. Schnabel, *Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications*, 1. Aufl., John Wiley & Sons Incorporated, Hoboken, **2007**.
- [30] N. F. Lazareva, I. M. Lazarev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, 86, 2555.
- [31] R. Tacke, A. Lopex-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 851.
- [32] C. Unkelbach, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, B. Waerder, K. Wild, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2492.
- [33] C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3136; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3196.

- [34] S. G. Koller, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7991; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8102.
- [35] K. Tamao, T. Kakui, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2268.
- [36] C. Unkelbach, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [37] A. Voß, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [38] C. Däschlein, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2062.
- [39] C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4048.
- [40] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206.
- [41] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320.
- [42] S. G. Koller, U. Kroesen, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 641.
- [43] V. H. Gessner, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2009**.
- [44] T. Tricotet, P. Fleming, J. Cotter, A.-M. L. Hogan, C. Strohmann, V. H. Gessner, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3142.
- [45] A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10360.
- [46] J. Grobe, G. Heyer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 133.
- [47] J. Grobe, G. F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *433*, 157.
- [48] V. P. Colquhoun, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [49] D. Labrecque, K. T. Nwe, T. H. Chan, *Organometallics* **1994**, *13*, 332.
- [50] V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 5408.
- [51] V. P. Colquhoun, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1897.
- [52] V. P. Colquhoun, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5034.
- [53] F. Achenbach, K. Hock, *Chem. Unserer Zeit* **2020**, *54*, 44.
- [54] S.-H. Maeng, H. Lee, M. S. Park, S. Park, J. Jeong, S. Kim, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 21730.

- [55] J. M. Roberts, D. V. Eldred, D. E. Katsoulis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 1813.
- [56] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [57] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, Samiksha, G. T. Senthil Andavan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8505.
- [58] Y. Shen, P. Zhao, Q. Shao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *188*, 46.
- [59] R. Hess, *Dissertation*, ETH Zürich, Zürich, **1962**.
- [60] H. Sticher, *Dissertation*, ETH Zürich, Zürich, **1963**.
- [61] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 265.
- [62] A. Suvitha, B. Varghese, M. N. Sudheendra Rao, G. Sundararajan, B. Viswanathan, *Indian J. Chem., Sec A* **2006**, *45A*, 2193.
- [63] D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1424.
- [64] D. F. Evans, J. Parr, E. N. Coker, *Polyhedron* **1990**, *9*, 813.
- [65] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 287.
- [66] V. Jitchum, S. Chivin, S. Wongkasemjit, H. Ishida, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3997.
- [67] M. M. Salazar-Hernández, M. A. Leyva-Ramírez, J. A. Gutiérrez, *Polyhedron* **2009**, *28*, 4044.
- [68] H. Cheng, R. Tamaki, R. M. Laine, F. Babonneau, Y. Chujo, D. R. Treadwell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10063.
- [69] J. B. Lambert, G. Lu, S. R. Singer, V. M. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9611.
- [70] W. S. Putro, V. Y. Lee, K. Sato, J.-C. Choi, N. Fukaya, *ACS omega* **2021**, *6*, 35186.
- [71] N. Fukaya, S. J. Choi, T. Horikoshi, S. Kataoka, A. Endo, H. Kumai, M. Hasegawa, K. Sato, J.-C. Choi, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 2224.
- [72] E. Suzuki, M. Akiyama, Y. Ono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 136.

- [73] Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 442.
- [74] M. Akiyama, E. Suzuki, Y. Ono, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *207*, 259.
- [75] O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettliger et al. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, S. 421–508.
- [76] Z. M. Jaini, R. H. M. Rum, K. H. Boon, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *248*, 12005.
- [77] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3170.
- [78] R. Tacke, M. Pülm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2169.
- [79] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 347.
- [80] C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63.
- [81] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1.
- [82] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, *199*, 91.
- [83] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491.
- [84] A. Biller, B. Pfrommer, M. Plüm, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 468–472.
- [85] B. Theis, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4618.
- [86] M. Naoe, H. Iwashita, S. Saito, M. Koike, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1075.
- [87] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1988**, *7*, 1165.
- [88] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, N. K. Nayyar, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 159.

- [89] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, C17-C20.
- [90] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 473; *Angew. Chem.* **1986**, 98, 472.
- [91] G. Lemière, A. Millanvois, C. Ollivier, L. Fensterbank, *Chem. Rec.* **2021**, 21, 1119.
- [92] a) W. Luo, Y. Yang, Y. Fang, X. Zhang, X. Jin, G. Zhao, L. Zhang, Y. Li, W. Zhou, T. Xia et al., *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 4215; b) C. Lévêque, L. Chenneberg, V. Corcé, J.-P. Goddard, C. Ollivier, L. Fensterbank, *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 462.
- [93] H. Sicius, *Kohlenstoffgruppe. Eine Reise durch das Periodensystem*, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, **2016**.
- [94] E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**.
- [95] "GESTIS-Stoffdatenbank", zu finden unter <https://gestis.dguv.de/>, **2022**.
- [96] "CEM Introduces Next Generation Microwave Synthesizer Discover® 2.0", zu finden unter <https://www.prnewswire.com/news-releases/cem-introduces-next-generation-microwave-synthesizer-discover-2-0--301078148.html>, **2022**.
- [97] CEM Corporation, *Discover 2.0. Microwave Synthesizer*, Manual, **2021**.
- [98] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, G. Motz, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 1936.
- [99] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691.
- [100] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M.T. Olsen, T. B. Rauchfuss in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: T. B. Rauchfuss), John Wiley & Sons, Hoboken, **2010**, S. 78–91.
- [101] "System ReactIR 702L", zu finden unter <https://moodle.tu-dortmund.de/mod/quiz/report.php?id=908052&mode=overview>, **2022**.
- [102] *ChemDraw Professional 20.1*, PerkinElmer Informatics, Inc., Waltham, MA.
- [103] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3318.

- [104] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of functional groups* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester England, New York, **1989**, S. 227–303.
- [105] Bruker, *APEX3 Suite*, Bruker AxS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [106] Bruker, *APEX4 Suite*, Bruker AxS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2021**.
- [107] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A* **2015**, *71*, 3.
- [108] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section C* **2015**, *71*, 3.
- [109] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- [110] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [111] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [112] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Rev. B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [113] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel 4.32*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland).
- [114] J. M. Allen, S. L. Aprahamian, E. A. Sans, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3561.

8 Anhang

Sämtliche Daten zu den quantenchemischen Berechnungen, den durchgeführten Analysen sowie den einkristallröntgenstrukturanalytischen Studien finden sich auf dem beigefügten Datenträger.