

**Funktionalisierte Organosilane:  
Von Silylmetallverbindungen zu  
silanbasierten lumineszenten  
Cu(I)-Systemen**

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.)

Von der Fakultät Chemie und Chemische Biologie der  
Technischen Universität Dortmund genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

M.Sc. Pedro Emilio Braun Streb

geb. 21.04.1987 in Gramado

Dortmund, den 19.05.2018



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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Knorr

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Michael Knorr

Vorsitzender der Prüfungskommission: .....

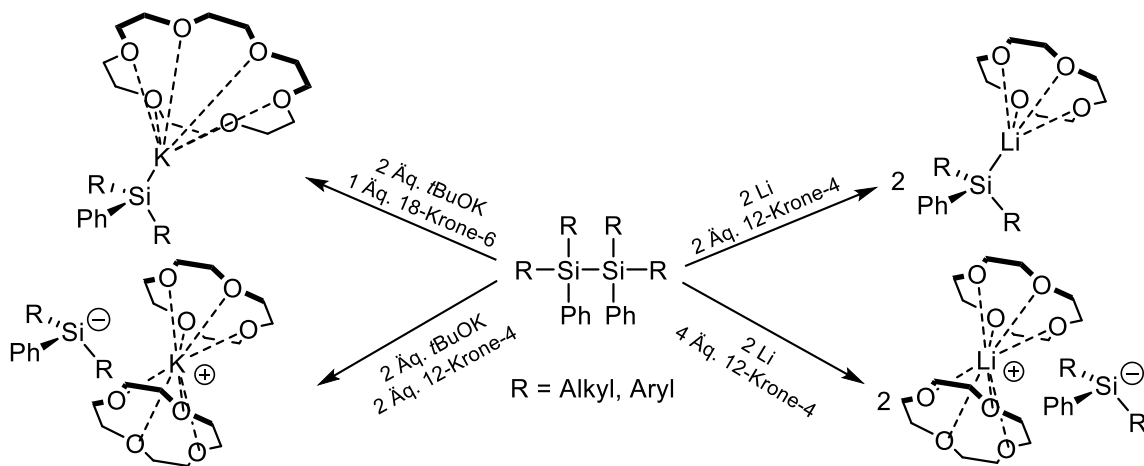
Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:.....

Doktorurkunde ausgehändigt am .....



## Kurzzusammenfassung

Im normalen Alltag begegnet man den Erzeugnissen der Siliciumchemie, z.B. den Silikonen. Silikone finden Anwendung im Bereich von Küchenhilfen, Dichtungs- und Isoliermaterialien und allerlei Kunststoffen. Auch im Synthesebereich sind siliciumbasierte metallorganische Verbindungen ein zentraler Baustein der stereoselektiven organischen Chemie. Um das Portfolio der siliciumhaltigen Einsatzgebiete zu erweitern und gegebenenfalls neue Wege zu erschließen, ist das Verständnis der elektronischen Situation um das Silicium in Verbindungen essentiell. Die vorliegende Dissertation zeigt neue Synthesen und Strukturen verschiedener Disilane, die als Ausgangsstoffe für verschiedene Metallierungsreaktionen dienen. Basierend auf experimentellen und quantenchemischen Berechnungen wurde die Umsetzung und Reaktivität verschiedener metallierter Silane und freier Silylanionen untersucht (Schema 1).



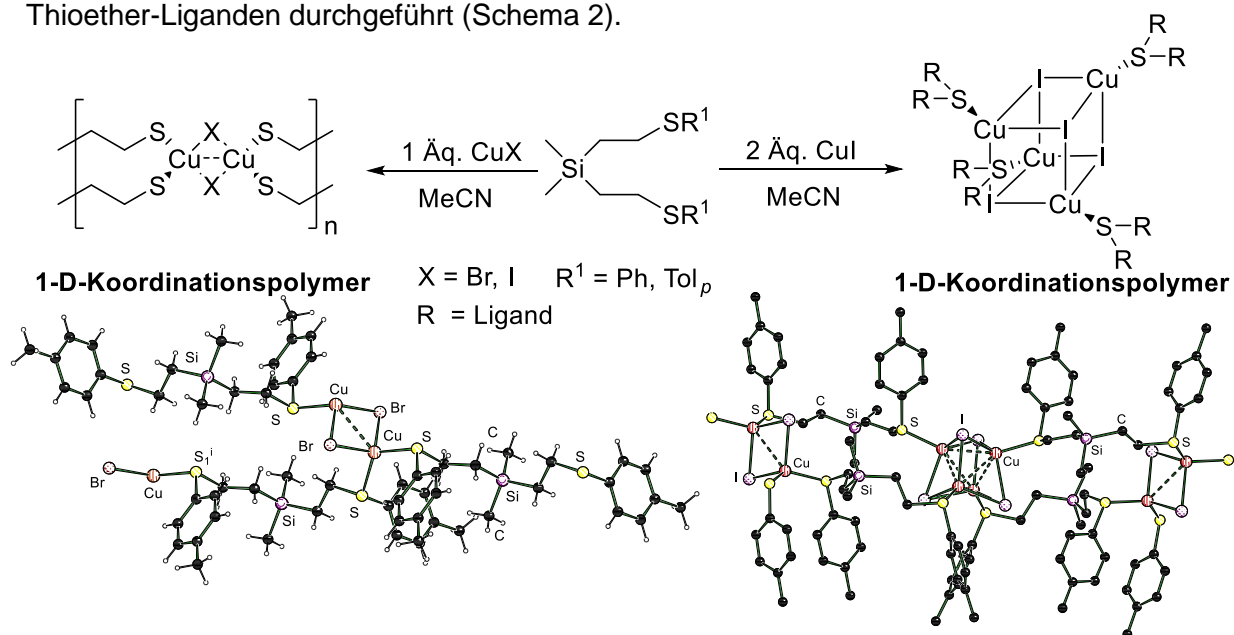
Schema 1 Im Rahmen der Arbeit dargestellte metallierte Kontaktionenpaare und freie Silylanionen.

Innerhalb dieser Dissertation wurden die experimentell erhaltenen Festkörperstrukturen der Kontakt- und separierten Paare weiterhin quantenchemisch mit verschiedenen Methoden und Basissätze berechnet. Es wurde festgestellt, dass die Kontaktionenpaare und Silylanionen von der Methode B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) am genauesten beschrieben werden.

Tabelle 1 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Summen der Winkel und Torsionswinkel des Kontaktionenpaares und des freien Silylanions.

	Exp.	Berechnete Daten	Berechnete Daten	Exp.
Summe der Winkel	305.4°	305.2°	306.7	307.7°
Torsionswinkel $\delta$	174.2° 175.3° 177.3° 176.8°	177.6° 176.7° 175.3° 176.4°	175.7° 176.7° 177.6° 178.4°	171.2° 169.0° 169.8° 169.6°

Der zweite Teil der Dissertation beschäftigte sich mit der Synthese siliciumbasierter  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thioether-Liganden und der anschließenden Koordination mit Kupfer(I)-Salzen. Die Synthesen wurden analog zu den bereits von *Knorr et al.* synthetisierten kohlenstoffbasierten Thioether-Liganden durchgeführt (Schema 2).



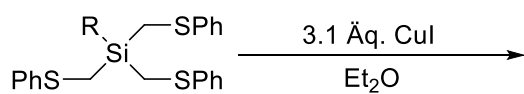
Schema 2      Darstellung der (links) 1-D-CuBr- und (rechts) lumineszenten 1-D-CuI-Koordinationspolymere.

Im Falle der  $\beta$ -Thioether-Liganden wurden durch die Umsetzung von 1 Äq. CuI/CuBr jeweils nicht lumineszierende 1-D-Koordinationspolymere mit dimeren Strukturzentren erhalten. Bei dem Einsatz von 2 Äq. CuI wurden mit disubstituierten Thioether-Liganden lumineszente 1-D-Koordinationspolymere kristallisiert. Diese besitzen ein alternierendes Dimer/Tetramer-Strukturzentren-Motiv. Je nach Substituent am aromatischen System konnte die Lumineszenzfarbe beeinflusst werden. Durch den Austausch der Phenylgruppe durch einen Toly substituenten konnte die Lumineszenz durch eine hypsochrome Verschiebung von gelb nach grün verändert werden.

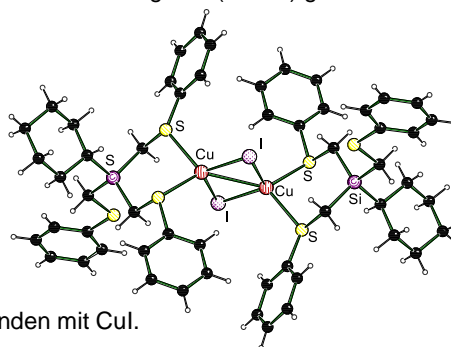


Abbildung 1      (Links) Grüne Lumineszenz der Toly-substituierten Verbindung und (rechts) gelbe Lumineszenz der Phenyl-substituierten Verbindung.

### Dimere und 1-D-Dimerkoordinationspolymere



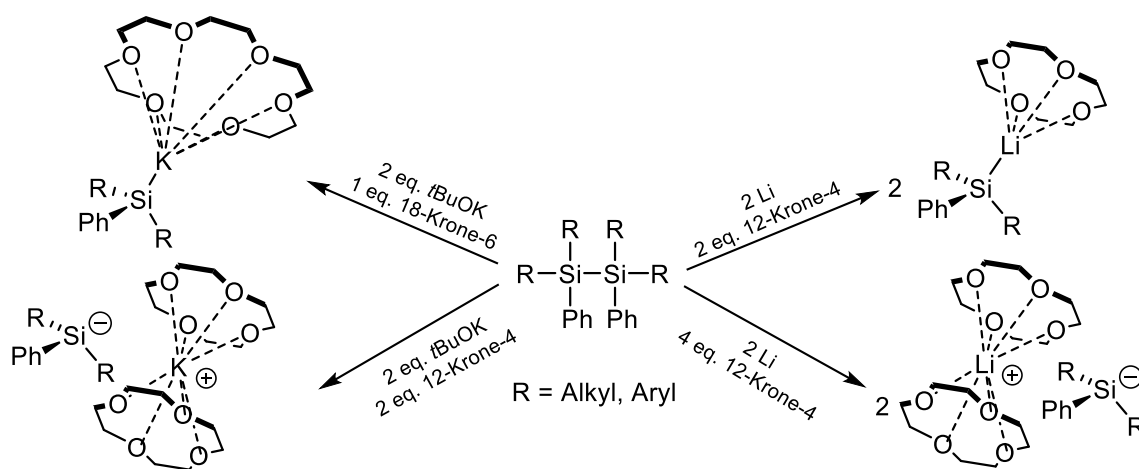
R = Alkyl, Aryl, Heteroatome



Schema 3      Koordination der trisubstituierten Thioether-Liganden mit CuI.

## Abstract

In everyday life one often encounters the products of silicon chemistry, for example the silicones. Silicones are used in kitchen appliances, sealing and insulating materials and all sorts of plastics. Silicon-based organometallic compounds are also a key component of organic chemistry in the field of stereoselective synthesis. In order to expand the portfolio of silicon-containing applications mentioned and, if necessary, to open up new synthetic ways, the understanding of the electronic situation around the silicon in compounds is essential. This thesis presents new syntheses and structures of various disilanes that serve as starting materials for various metalation reactions. Based on experimental and quantum chemical calculations, the reaction and reactivity of various metalated silanes and free silyl anions were investigated (Scheme 1).



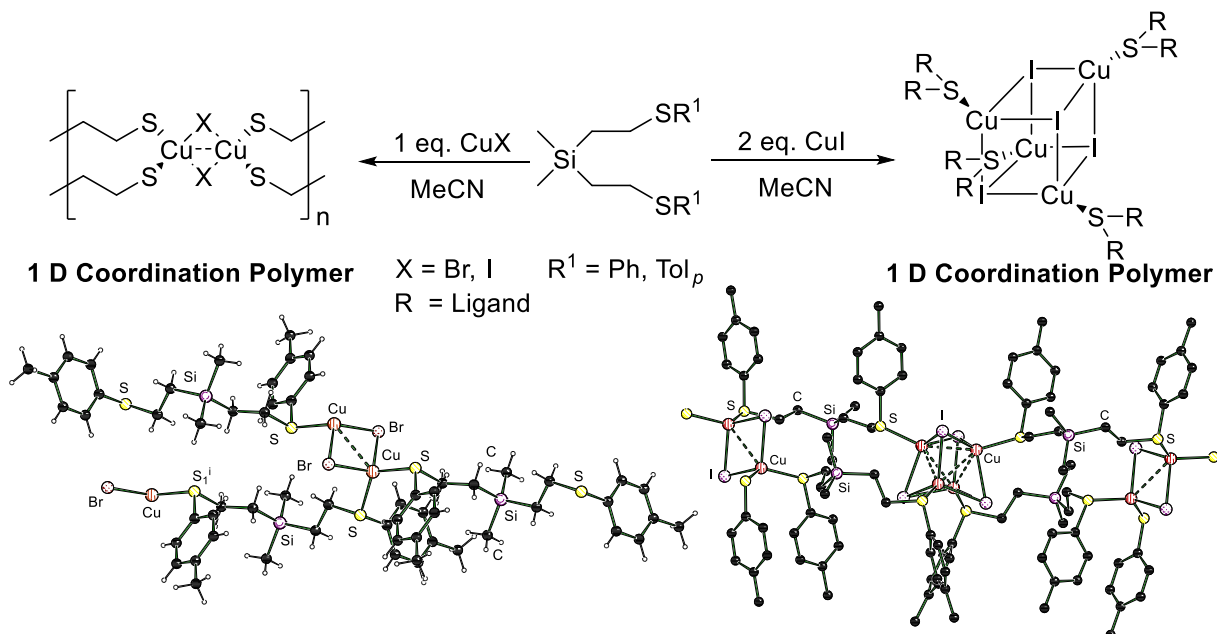
Scheme 1 Metalated contact ion pairs and free silyl anions shown in the Thesis.

Within the thesis, the experimentally obtained solid-state structures of the contact and separated pairs were further calculated quantum chemically using different methods and levels. It was found that the contact pairs and the silicon anions were most accurately described by the method B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton).

Table 1 Experimentally and quantum chemically determined sums of angles and torsion angles of the contact pair and the free silyl anion.

	Exp.	Calculated Data	Calculated Data	Exp.
Sum of the angle	305.4°	305.2°	306.7	307.7°
Torsional angle $\delta$	174.2° 175.3° 177.3° 176.8°	177.6° 176.7° 175.3° 176.4°	175.7° 176.7° 177.6° 178.4°	171.2° 169.0° 169.8° 169.6°

The second part of the thesis dealt with the synthesis of silicon-based  $\alpha$ - and  $\beta$ -thioether ligands and the subsequent coordination with copper(I)-salts. The syntheses were analogous to the synthesized carbon-based thioether ligands described by *Knorr et al.* (Scheme 2).



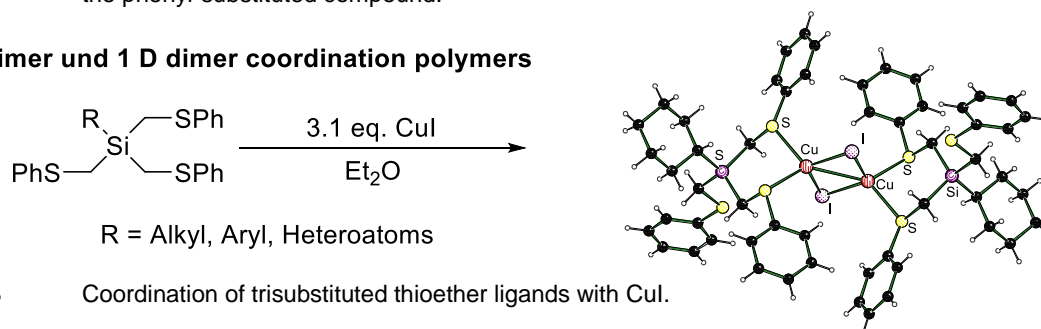
Scheme 2      Synthesis and solid-state structures of the 1-D-CuBr and luminescent 1-D-CuI coordination polymer.

In the case of  $\beta$ -thioether ligands, the reaction of 1 eq. CuI/CuBr result in non-luminescent 1-D-coordination polymers obtained with dimeric structural centers. Only with the use of 2 eq. CuI using disubstituted thioether ligands luminescent 1-D-coordination polymers were obtained. These possess an alternating dimer/tetrameric structural center motif. Depending on the substituent on the aromatic system, the luminescence color can be influenced. By replacing the phenyl group by a tolyl substituent, the luminescence obtained by a hypsochromic shift changes from yellow to green.



Illustration 1      (Left) Green luminescence of the tolyl-substituted compound and (right) yellow luminescence of the phenyl-substituted compound.

**dimer und 1 D dimer coordination polymers**



Scheme 3      Coordination of trisubstituted thioether ligands with CuI.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von *Prof. Dr. Carsten Strohmann* in der Zeit von November 2014 bis Mai 2018 an der Technischen Universität in Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

---

Die vorliegende Arbeit wäre in der hier vorliegenden Form niemals möglich gewesen, weshalb ich meinen Dank folgenden Personen aussprechen möchte:

Herrn *Prof. Dr. Carsten Strohmann* für die interessante Themenstellung, die hilfsbereite Unterstützung bei allen Fragen zu dessen Bearbeitung, Hilfestellung bei den Rechnungen, sowie für die Durchführung von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Herrn *Prof. Dr. Michael Knorr* für die Übernahme des Korreferats und die gute Zusammenarbeit innerhalb des Kooperationsprojektes.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei *Dr. Stephan Koller* für die gute Stimmung innerhalb des Büros und der ausführlichen Hilfe bei Fragen jeder Art innerhalb meiner Dissertation.

Meinen Büronachbarn *Lukas Zibula* und *Andreas Hermann* für die lustigen Gespräche im Büroalltag, die zur Verbesserung meines Gemütszustandes führten.

Meiner Labornachbarin *Helene Wall*, die über dreieinhalb Jahre die Laborarbeit mit lustigen Gesprächen interessanter gestaltet hat.

Meinen alten Bachelorpartner *Marian Hebenbrock*, der mich auch nach dem Wechsel der Universität innerhalb meiner Dissertation unterstützte und ebenfalls bei der Korrektur meiner Arbeit aushalf. Weiterhin für die Treffen im Bam Boomerang um meinen Stresspegel zu reduzieren.

*Lena Knauer* für die Messung zahlreicher Kristalle und großen Hilfe bei der Korrektur meiner Dissertation.

Ein besonderer Dank gilt meinem Bachelorstudent *Marvin Kloß* für die gute Zusammenarbeit und einer erheblichen Arbeitserleichterung innerhalb der quantenchemischen Berechnungen.

*Felix Otte, Christopher Golz und Kathrin Louven* für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und die fachliche Unterstützung bei ihrer Auswertung.

*Ulrike Kroesen* für die tolle Zeit in Australien und die Hilfe bei Mathematik.

Meinen SHKs *Anna Krupp* und *Max Jopen*, die mir tatkräftig zur Seite standen, um mir die Arbeit zu erleichtern.

*Eva Barth* für eine sehr lustige Zeit in San Francisco und China Town.

Bei unseren Laborantinnen *Jessica Wegge, Ines Kaiser* und *Michaela Schulte-Vierling* möchte ich mich für die vielen erfolgreich durchgeführten Synthesen im Labor bedanken, womit ihr mir einiges an Arbeit abgenommen habt. Außerdem danke, dass ihr unseren Laboralltag wie kleine Meinzelmännchen immer am Laufen haltet.

Meiner Azubine *Andrea Krause* für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfe im Labor.

Dem gesamten Arbeitskreis Strohmann, namentlich noch zu nennen *Lukas Brieger, Felix Langenohl, Andreas Voß, Rebecca Scheel, Johannes Kleinheider, Jonathan Wattenberg, Moritz Achternbosch, Rana Seymen, Gina Quentin, Yasin Kuzu, und Michaela Markert*, Danke ich für eine tolle Arbeitsatmosphäre und die tolle und erlebnisreiche Zeit, die ich mit euch verbringen durfte.

Bei der analytischen Abteilung, insbesondere *Markus Hufner* und *Dr. Wolf Hiller* möchte ich mich für das Messen zahlreicher Proben bedanken.

Zu guter letzte meiner Familie und besonders meiner Freundin *Hanne Petersen* die mich unterstützt, aufgebaut und abgelenkt hat, wann auch immer es nötig war.





## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrøm
Abb.	Abbildung
Ar	Aromatisch
bzw.	beziehungsweise
° C	Grad Celsius
C <sub>ipso</sub>	Kohlenstoff in <i>ipso</i> -Position
C <sub>meta</sub>	Kohlenstoff in <i>meta</i> -Position
C <sub>ortho</sub>	Kohlenstoff in <i>ortho</i> -Position
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
E <sub>A</sub>	Elektronenaffinität
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
<i>et al.</i>	und andere
eq	Äquivalente
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde(n)
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Salzsäure
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
M	mol/L
m	Multipllett
M062X	Meta GGA Hybrid HF DFT Funktional
Me	Methyl
Me <sub>2</sub> O	Dimethylether
MeLi	Methylithium
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mol	Mol
mmol	Millimol
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl

NMR	engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
Ph	Phenyl
PMDTA	Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin
ppm	engl. <i>parts per million</i>
( <i>R,R</i> )-TMCDA	( <i>R,R</i> )-Tetramethylcyclohexyldiamin
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol <sub><i>p</i></sub>	<i>para</i> -Tolyl-Rest
Tol <sub><i>m</i></sub>	<i>meta</i> -Tolyl-Rest
z.B.	zum Beispiel

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

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

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Hinführung zum Thema</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung	1
1.2	Hinführung zum Thema	4
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>6</b>
2.1	Alkalimetall-Metallierung von Silanen	6
2.2	Literaturbekannte Darstellungen von metallierten Silanen und ihre Reaktivität/Anwendung	17
2.3	Struktur und Reaktivität von Alkalimetallalkoholaten	23
2.4	Struktur metallierter Silane und Solvens-Metall-separierte Silylanionen	26
2.5	Darstellung siliciumbasierter Schwefel-Liganden	38
2.6	Reaktivität von siliciumbasierten Thioether-Liganden	42
2.7	Lumineszenz in der Metallorganischen Chemie	47
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>64</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>67</b>
4.1	Siliciumbasierte Chemie	67
4.1.1	Traditionelle Synthese von Disilanen und ihrer korrespondierenden Silylmetallverbindungen	68
4.1.2	Neuer Zugang zu monomeren Silaniden über Alkalimetallalkoxide	74
4.1.3	Strukturen der Ausgangsverbindungen, der Silanide und der Solvens-/Metall-separierten Silylanionen	95
4.1.4	Quantenchemische Berechnungen der elektronischen Situation am Siliciumzentrum	118
4.2	Ligandenbasierte Siliciumchemie	127
4.2.1	Darstellung und Anwendung von siliciumbasierten Thioether-Liganden	127
4.2.2	Koordinationsversuche mit Kupfer(I)-Salzen	150
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>175</b>
<b>6</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>189</b>
6.1	Arbeits- und Messtechnik	189
6.2	Darstellung der Thioether-Liganden	194
6.2.1	Darstellung von Trimethyl[2-(phenylthio)ethyl]silan ( <b>258</b> )	194
6.2.2	Darstellung von Dimethyl[2-(phenylthio)ethyl](phenylthio)methyl]silan ( <b>259</b> )	195
6.2.3	Darstellung von Dimethyl-bis[2-(phenylthio)ethyl]silan ( <b>260</b> )	196

6.2.4	Darstellung von Dimethyl-bis[2-(tolylthio)ethyl]silan ( <b>261</b> ) .....	197
6.2.5	Darstellung des Diphenyl-bis(phenylthio)methylsilans ( <b>266</b> ).....	197
6.2.6	Darstellung der trisubstituierten Thioether-Liganden .....	198
6.2.7	Darstellung der Tolyfunktionalisierten trisubstituierten Thioether-Liganden .....	209
6.2.8	Darstellung der cyclischen Verbindung <b>265</b> .....	211
6.2.9	Spaltungsreaktion von Verbindung <b>266</b> mittels 2 Äq. SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	212
6.2.10	Spaltungsreaktion von Verbindung <b>266</b> mittels 1 Äq. SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	213
6.2.11	Spaltungsreaktion von Verbindung <b>266</b> mittels 2 eq. <i>t</i> -BuOK .....	213
6.2.12	Spaltungsreaktion von Verbindung <b>266</b> mittels 1 eq. <i>t</i> -BuOK .....	214
6.3	Kristallisationsansätze der verschiedenen Thioether-Liganden mit CuI und CuBr .....	214
6.4	Darstellung der Chlor- und Disilane.....	215
6.4.1	Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan .....	215
6.4.2	Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan.....	216
6.4.3	Darstellung von 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan .....	216
6.4.4	Darstellung der Ausgangschlorsilane <b>166</b> , <b>167</b> , <b>168</b> und <b>169</b> .....	217
6.4.5	Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-di- <i>p</i> -tolylidisilan .....	218
6.4.6	Darstellung von 1,2-Dibenzyl-1,1,2,2-Tetraphenyldisilan.....	219
6.4.7	Darstellung von 1,2-Dibenzyl-1,1,2,2-Tetramethyldisilan.....	220
6.4.8	Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,2-Diphenyl-1,2-di- <i>p</i> -tolylidisilan.....	220
6.4.9	Darstellung des unsymmetrischen Disilans <b>176</b> .....	221
6.4.10	Darstellung des cyclischen Disilans <b>178</b> .....	222
6.4.11	Darstellung des disilanbasierten Polymers <b>AV</b> .....	222
6.5	Darstellung von metallierten Silanen und freien Silylanionen durch Spaltung mittels Alkalimetalle und Alkoholaten .....	223
6.5.1	Darstellung von [Li(12-Krone-4)SiMePh <sub>2</sub> ] und [Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SiMePh <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	223
6.5.2	Darstellung von [Li(12-Krone-4)SiMe <sub>2</sub> Ph] und [Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SiMe <sub>2</sub> Ph] <sup>-</sup> .....	224
6.5.3	Darstellung von [K(18-Krone-6)SiMePh <sub>2</sub> ].....	224
6.5.4	Darstellung von [K(18-Krone-6)SiMeTol <sub>2</sub> ].....	226
6.5.5	Darstellung von [K(12-Krone-4)SiMePh <sub>2</sub> ].....	226
6.5.6	Darstellung von [K(12-Krone-4)SiMeTol <sub>2</sub> ].....	227
6.5.7	Darstellung der metallierten Spezies von Benzyl-( <i>tert</i> -Butanolat)dimethylsilans <b>174</b> .....	227
6.6	Darstellung des Alkoxysilans <b>220</b> und nachfolgende $\alpha$ -Funktionalisierung	228

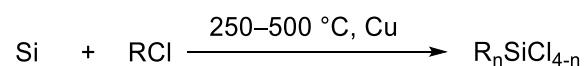
6.6.1	Darstellung von Benzyl( <i>tert</i> -butoxy)diphenylsilan ( <b>220</b> ) .....	228
6.6.2	$\alpha$ -Deprotonierung des Alkoxysilans <b>220</b> .....	229
6.7	Abfangreaktion der Disilane .....	229
6.7.1	Abfangreaktion von [K(18-Krone-6)SiMePh <sub>2</sub> ] mit TMSCl .....	229
6.7.2	Abfangreaktion von [K(18-Krone-6)SiMe <sub>2</sub> Ph] mit TMSCl.....	230
6.7.3	Darstellung von Methyl-diphenyl(trimethylgermany)silan .....	231
6.7.4	Darstellung von Methyl-diphenyl(tributylstannyl)silan .....	232
6.7.5	Darstellung von Methyl-diphenyl(triphenylstannyl)silan .....	233
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>234</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>240</b>



# 1 Einleitung und Hinführung zum Thema

## 1.1 Einleitung

Die für uns Menschen zugängliche Erdkruste besteht zu einem Viertel aus Silicium. Es ist damit das häufigste Element der Erdkruste nach dem Sauerstoff.<sup>[1]</sup> Die Darstellung von elementarem Silicium geschieht durch Reduktion von Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) mit elementarem Kohlenstoff im Elektroofen. Dies erfolgt in der Industrie im Millionen Tonnen-Maßstab. Der Großteil des Siliciums wird über die Synthese nach *Müller-Rochow* zu verschiedensten Methylchlorsilanen umgewandelt. Dabei wird zunächst das elementare Silicium mit Alkyl oder Arylhalogeniden in Gegenwart von Kupfer als Katalysator zu Methylchlorsilanen umgewandelt (Schema 4).<sup>[2]</sup>



Schema 4 Schematische Darstellung der *Müller-Rochow* Synthese.

Auch im normalen Alltag begegnet man den Erzeugnisse der Siliciumchemie, z.B. den Silikonen. Silikone finden Anwendung im Bereich von Küchenhilfen, Dichtungs- und Isoliermaterialien und allerlei Kunststoffen.<sup>[1]</sup>



Abbildung 2 Silikonbasierte alltägliche Produkte.

Weiterhin werden siliciumbasierte Verbindungen für Katalysatoren bis zum Einsatz im elektronischen Bereich eingesetzt.<sup>[3]</sup> Sogar im Bereich der Humanmedizin haben vermehrt siliciumbasierende Materialien wegen ihrer gesundheitlich unbedenklichen Eigenschaft Anwendung gefunden. Ein Beispiel dafür wäre der Einsatz von Silica-Nanopartikeln als „Träger“ für Wirkstoffe innerhalb des Körpers.<sup>[4]</sup> Auch im Synthesebereich sind siliciumbasierte metallorganische Verbindungen ein zentraler Baustein der organischen Chemie. Während kohlenstoffbasierte Verbindungen ein zentraler Punkt der Forschungen darstellt, wurden siliciumorganische Verbindungen

nicht im gleichen Umfang und Maßstab untersucht und verstanden. Um das Portfolio der erwähnten Einsatzgebiete zu erweitern und gegebenenfalls neue Wege zu erschließen, ist ein solches Verständnis essentiell. Für den Aufbau neuer Materialien und Funktionalisierungen der Silane ist die Studie der Selektivität und der Reaktivität solcher nötig. Ein großer Forschungspunkt der Siliciumchemie ist die gezielte stereoselektive Synthese von Siliciumzentren. Dies findet Anwendung in asymmetrischen Synthesen und auch bei Materialien werden vermehrt enantiomeren- bzw. diastereomere Verbindungen eingesetzt.<sup>[5]</sup> Metallierte Silane bieten hier ein gutes Werkzeug, um Funktionalität und komplexere Moleküle aufzubauen. Diese sind aber im Gegensatz zu den Kohlenstoffanaloga in der Darstellung auf bestimmte Substituenten eingeschränkt.<sup>[6]</sup> Metallierte Silane, insbesondere Lithiosilane, bieten aufgrund ihrer hohen konfigurativen Stabilität, die durch den „Hybridisierungsdefekt“ bedingt ist, ein gutes Werkzeug, solche Synthesen zu modellieren und zu erweitern.<sup>[7]</sup> Hier zeigt sich der Vorteil des Einsatzes von Silicium, denn im Vergleich ist die Synthese von metallierten, stereogenen Kohlenstoffzentren definierter Konfiguration aufgrund der geringen Inversionsbarriere sehr schwierig, da sie leicht racemisieren. Ein weiterer wichtiger Punkt, der bis dato nicht ausreichend geklärt wurde, ist der Charakter der Si–Li-Bindung. Wenn diese mit der C–Li-Bindung verglichen wird, sollte anhand der geringeren Elektronegativitätsdifferenz der kovalente Charakter der Bindung zunehmen. Entgegen diesem Effekt erhöht sich die Polarisierbarkeit, wodurch eine negative Ladung beim Silicium besser stabilisiert wird. Die Höhe des ionischen Anteils dieser Bindung ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Für die Entwicklung neuartiger stereoselektiver Synthesen werden in der Forschung oft quantenchemische Berechnungen zu Hilfe genommen, um vor langen arbeitsintensiven Experimenten Vorhersagen treffen zu können. Das quantenchemische Experiment ermöglicht die Bestimmung der Stabilität und auch weiter die Höhe der Inversionsbarriere des zu synthetisierenden Moleküls. Dadurch lässt sich bei einer stereoselektiven Synthese vorhersagen, ob die eingebaute Stereoinformation erhalten bleibt. Der allgemeine Verlauf einer Inversion des Stereozentrums eines metallierten Lithiosilan kann der Abbildung 3 entnommen werden.

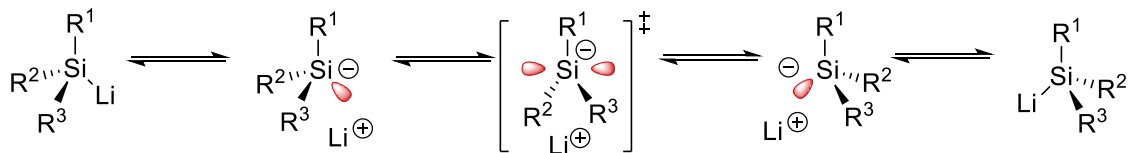


Abbildung 3 Stereochemischer Ablauf einer Inversion eines metallierten Lithiosilans.

Damit quantenchemische Berechnungen aussagekräftige und genaue Ergebnisse liefern, muss zuerst ein geeignetes Rechenmodell, welches die elektronische Situation des Si-Zentrums in einem Si–Li-Baustein möglichst genau beschreibt, gefunden werden.

Wie bereits erwähnt ist das Anwendungsgebiet siliciumbasierter Verbindungen weniger gut erforscht im Vergleich zum Kohlenstoff. Dabei bietet das Silicium, obwohl es sich nur eine Position unter dem Kohlenstoff im Periodensystem befindet, zum Teil ganz andere Eigenschaften. Ein Beispiel ist der bereits erklärte Hybridisierungsdefekt. Dieser ermöglicht im Gegensatz zum Kohlenstoff stabile Konfigurationen von z.B. metallierten Silanen. Das Siliciumatom besitzt im Gegensatz zu dem Kohlenstoff stabilisierende Effekte in  $\alpha$ - und in  $\beta$ -Position. Der erste Effekt wird der  $\alpha$ -Effekt genannt und spielt eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung einer negativen Ladung in  $\alpha$ -Position. Dies geschieht durch eine Polarisation der Elektronenhülle eines  $\alpha$ -ständigen Heteroatoms durch das Carbanion. Diese Art der Stabilisierung hängt von der Größe des Heteroatoms ab (Abbildung 4).

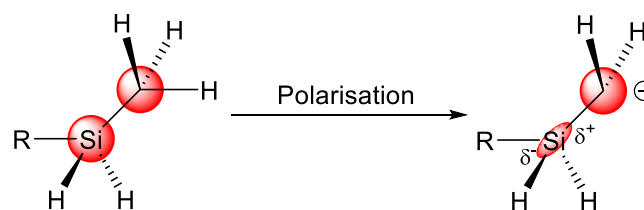
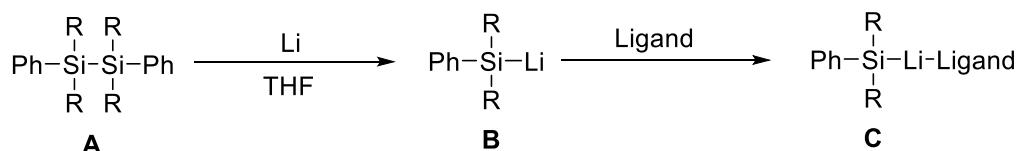


Abbildung 4 Stabilisation eines Carbanions durch Polarisation der Elektronenhülle des Siliciumatoms.

Der  $\beta$ -Effekt des Siliciums stabilisiert positive Ladungen in  $\beta$ -Position über eine Art negative Hyperkonjugation. Diese Stabilisierung erfolgt, wenn die Gruppe in  $\beta$ -Position antiperiplanar zum Silicium steht. Durch diese beiden Effekte sind Synthesen und Stabilisierungen von Verbindungen möglich, die über den Kohlenstoff nicht durchführbar wären.

## 1.2 Hinführung zum Thema

In vorangegangenen Arbeiten von *Auer* wurden im eigenen Arbeitskreis bereits einige Lithiosilane über die Spaltung von Disilanen dargestellt und isoliert. [8]



R = Alkyl, Aryl

Ligand = Kronenether, TMEDA, PMDTA,

Schemata 1 Allgemeine Synthese eines Lithiosilans über die Spaltung eines Disilans.

Die isolierten Lithiosilane wurden kristallisiert und röntgenkristallographisch untersucht. Weiterhin ist es gelungen, durch den Einsatz von 2 eq. 12-Krone-4 eine solvens- und metallseparierte Struktur zu erhalten. Zum Vergleich wurden beide experimentell erhaltenen Strukturen mit der quantenchemischen Methode B3LYP/6-31+G(d) strukturoptimiert. Nun wurde die elektronische Situation der Siliciumzentren untersucht und miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die errechneten Winkel am Silicium mit den experimentell erhaltenen nicht übereinstimmen und die Diskrepanz nach der Ablösung des Metalls größer wurde. Daraus folgt, dass die vorher berechneten Inversionsbarrieren der Silylanionen für stereoselektiven Synthesen (Abbildung 5) ebenfalls fehlerbehaftet und nicht korrekt waren. Ein Beispiel für eine fehlerbehaftete berechnete Inversionsbarriere kann in der Abbildung 5 näher betrachtet werden.

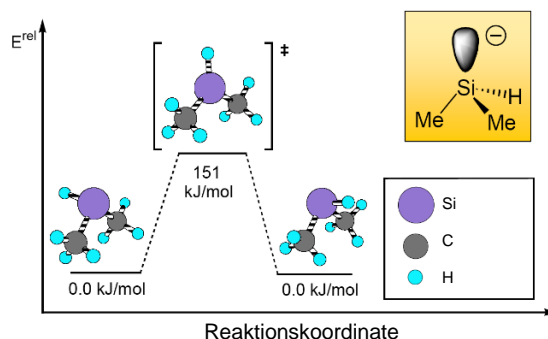


Abbildung 5 Beispielhaftes berechnetes Energiediagramm der Inversion eines  $\text{Me}_2\text{HSi}^-$ -Anions mit B3LYP/6-31+G(d).

Eine weitere Auffälligkeit, die erstmalig entdeckt wurde, ist dass der aromatische Rest bei PMDTA koordinierten Lithiosilanen von Siliciumzentrum aus „wegknickt“ (Abbildung 6).<sup>[9]</sup>

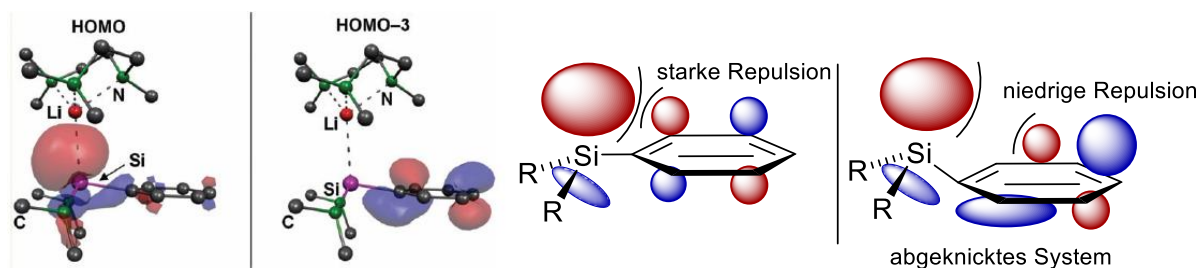


Abbildung 6 Darstellung der Molekülorbitale der Grenzorbitalen und schematische Darstellung der Pauli-Repulsion zwischen den besetzten Grenzorbitalen.<sup>[9]</sup>

Dabei betragen die Torsionswinkel des aromatischen Substituenten weniger als  $180^\circ$ . Das Wegknicken der aromatischen Substituenten wurde mit der quantenchemischen Methode B3LYP/6-31+G(d) berechnet und diese zeigen, dass der aromatische Rest durch eine Pauli-Repulsion der Elektronen in den Grenzorbitalen verursacht wird. Dieser Effekt wurde in diesem Zusammenhang aber noch nicht übergreifend auf alle koordinierten Lithiosilane untersucht.

Im Verlauf dieser Arbeit steht das Synthetisieren und Charakterisieren von metallierten Silanen und freien Silylanionen im Vordergrund. Im Anschluss sollen mit verschiedenen quantenchemischen Methoden und Niveaus „benchmarks“ erhalten werden. Durch diese soll ein geeignetes Rechenmodell, welches die dargestellten Silane korrekt beschreibt, gefunden werden. Zusätzlich wird durch den Einsatz anderer Liganden und Metallen überprüft, ob die Pauli-Repulsion in allen Ligandensystemen auftritt. Im zweiten Teil der Arbeit steht die Synthese von siliciumbasierten  $\alpha/\beta$ -Thioether-Liganden im Vordergrund. *Knorr et al.* haben bereits zahlreiche kohlenstoffbasierte  $\alpha$ -Thioether-Liganden dargestellt und mit verschiedenen Metallsalzen zu lumineszierenden Koordinationspolymeren umgesetzt.<sup>[10]</sup> Durch die stabilisierenden Effekte des Siliciums sollte ein Silicium-Atom in  $\beta$ -Position zum Schwefelatom die Liganden effizienter gestalten. Basierend auf dieser Annahme sollen analog zu *Knorr et al.* siliciumbasierte Thioether-Liganden zu lumineszierenden Koordinationspolymeren umgesetzt werden. Im Anschluss sollen die kohlenstoff- und siliciumbasierten Koordinationspolymere verglichen und vollständig charakterisiert werden.

## 2 Kenntnisstand

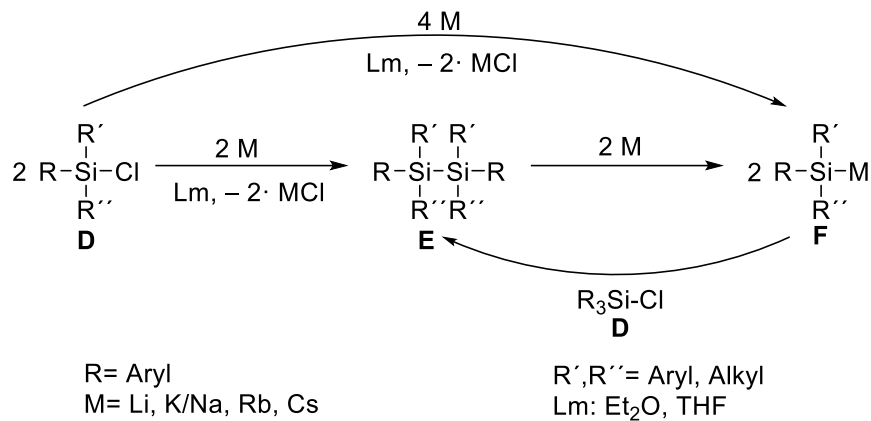
### 2.1 Alkalimetall-Metallierung von Silanen

Die Synthese und Charakterisierung von metallierten Silanen macht einen gewichtigen Teil dieser Arbeit aus. Nachfolgend werden deshalb die möglichen Synthesewege sowie deren Vor- und Nachteile vorgestellt. Die fünf typischen Methoden zur Synthese von metallierten Silanen lassen sich folgendermaßen abgrenzen:

1. Die Umsetzung von Chlorsilanen mit elementaren Metallen.
2. Bereits vorhandene Disilane werden mit elementaren Metalle, Metallbasen oder mit metallorganischen Verbindungen gespalten.
3. Transmetallierung oder Metall-Metall-Austausch.
4. Si-C Bindungspaltung mit elementaren Metallen.
5. Das Deprotonieren von Si-H Bindungen mittels Metallbasen.

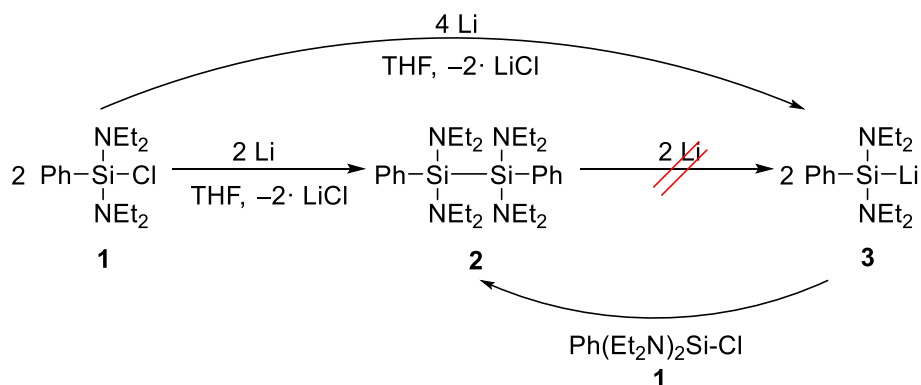
#### 2.1.1 Umsetzung von Chlorsilanen mit elementaren Metallen

Die Darstellung metallierter Silane, ausgehend von den entsprechenden Chlorsilanen, hängt stark von den Äquivalenten des eingesetzten Metalls ab. In der gezeigten Methode (Schema 5) werden zwei Äquivalente eines beliebigen Chlorsilans **D** mit vier Äquivalenten eines Metalls umgesetzt und so direkt das metallierte Silan **F** erhalten. Da die Reaktion schnell erfolgt, liegen weiterhin Chlorsilane **D** in Lösung vor. Diese reagieren wiederum mit der bereits metallierten Spezies und es entsteht das Disilan **E**. Dieses kann nun wieder durch das vorhandene Metall gespalten werden und es entsteht erneut das metallierte Silan **F**.



Schema 5 Umsetzung eines Chlorsilans mit elementaren Metallen.

Die Spaltung des Disilans durch elementare Metalle erfolgt jedoch nur dann, wenn mindestens einer der Substituenten am Silicium-Zentrum ein Aryl-Rest ist. Erste Einsichten dazu erfolgten aus den Arbeitskreis um *Tamao et al.* Diese postulierten die Annahme, dass das LUMO der rein alkyl substituierten Disilane energetisch zu hoch liegen würde, um Elektronen vom Metall aufnehmen zu können.<sup>[11]</sup> Der Vorteil dieser Methode besteht hier darin, dass verschiedene Metalle für diese Umsetzung eingesetzt (M = Li, K/Na, Rb, Cs) und auch andere Halogensilane genutzt werden können.<sup>[12]</sup> Das Vorhandensein einer Aryl-Gruppe am Silicium-Atom ermöglicht aber nicht in jedem Fall die Spaltung des Disilans. Beispiele aus dem eigenen Arbeitskreis von *Auer* zeigen, dass das Bis(diethylamino)substituierte-Chlorsilan **1** unter Standard-Bedingungen für die Metallierung bei der Umsetzung mit elementarem Lithium lediglich das Disilan **2** generiert und eine weitere Spaltung der Disilan-Bindung ausbleibt (Schema 6).<sup>[13]</sup>



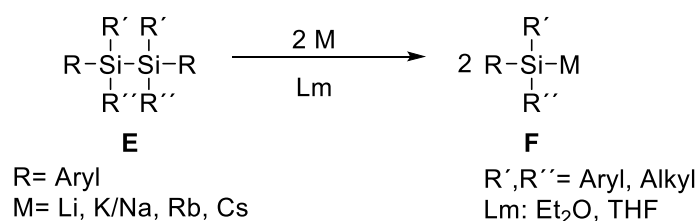
Schema 6 Reaktionsverlauf der Metallierungsreaktion von Ph(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiCl nach *Auer*.<sup>[8]</sup>

Es wurde durch weitere Untersuchungen festgestellt, dass nur bei Temperaturen unter -20 °C das gewünschte Lithiosilan **3** entsteht.

Die Nachteile der Metallierung, ausgehend von Chlorsilanen, sind zum einen die bei der Reaktion gebildeten Metallsalze, welche nachfolgende Reaktion stören können und deshalb abgetrennt werden müssen. Andererseits ist diese Reaktion auf Systeme mit mindestens einem Aryl-Substituenten limitiert.

### 2.1.2 Si–Si-Bindungspaltung ausgehend von Disilanen

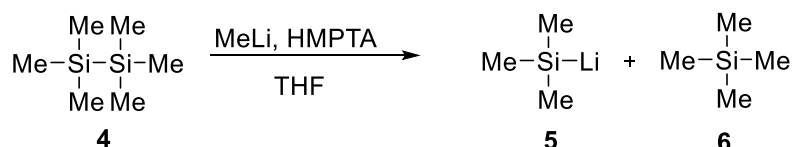
Der zweite Zugang zu metallierten Silanen ist die direkte Spaltung von Disilanen **E**. Diese sind oftmals kommerziell erhältlich oder lassen sich unkompliziert darstellen. Der Vorteil gegenüber der Methode ausgehend von Chlorsilanen ist, dass eine Metallsalz-freie Synthese durchgeführt werden kann (Schema 7).



Schema 7 Disilanspaltung mittels elementarer Metalle.

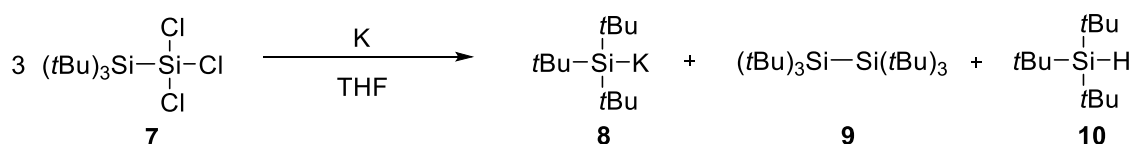
Voraussetzung für die Disilanspaltung ist der Einsatz koordinierender Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et<sub>2</sub>O) und Dimethoxyethan (DME), wobei die höchste Reaktivität unter Verwendung von THF festgestellt wurde.<sup>[14]</sup> Die Arbeitsgruppe um *Gillmann et al.* verglich die Methode der Disilanspaltung mit der Synthese ausgehend von Chlorsilanen und stellte fest, dass die Spaltung des Disilans trotz geringerer Anzahl an Schritten langsamer verläuft, als die Direktsynthese ausgehend von den Chlorsilanen.<sup>[15]</sup>

Ein weiterer Weg, Disilane zu spalten, verläuft über den Einsatz von Alkylolithiumreagenzien. Diese sind ebenfalls durch Zugabe von stark koordinierenden Reagenzien in der Lage, auch rein Alkyl-substituierte Disilane, wie Hexamethyldisilan (**3**) zu spalten und diese Methode wurde 1976 durch den Arbeitskreis um *Still et al.* etabliert (Schema 8).<sup>[16]</sup>



Schema 8 Spaltung von Hexamethyldisilan **4** durch Methyllithium in THF.

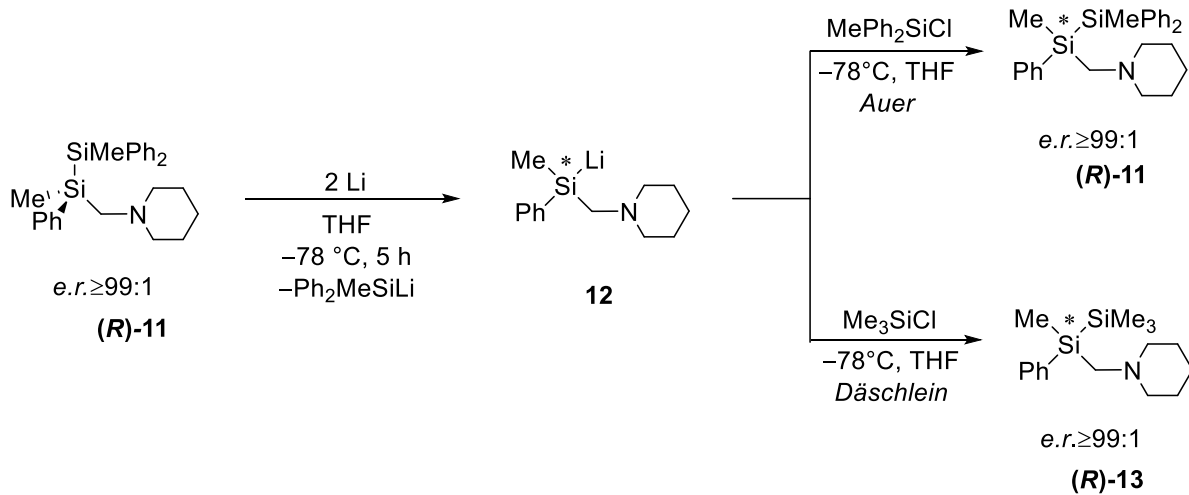
Bei der Reaktion entsteht, im Gegensatz zur Disilanspaltung mit Metallen, noch Tetramethylsilan (**6**) als Nebenprodukt. Neuere Ergebnisse aus dem Arbeitskreis um *Lerner* haben gezeigt, dass die Spaltung Alkyl-substituierter Disilane **4** auch mittels elementarem Kalium möglich ist (Schema 9).<sup>[17]</sup> Das entsprechende Disilan **9** wurde aus Tetrachlorsilan und  $\text{NaSi}(t\text{Bu})_3$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt.



Schema 9 Spaltung eines Alkyl-substituierten Disilans **7** mittels elementarem Kalium.

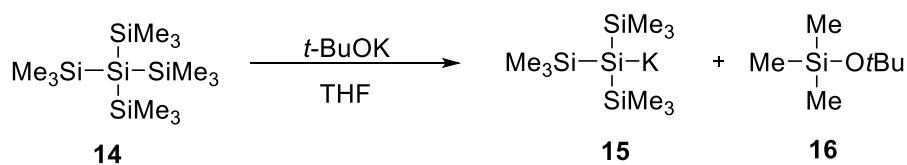
Der Nachteil der Darstellungsmethode ist, dass sie über mehrere Tage abläuft und neben dem metallierten Produkt **8** auch Disilane und das korrespondierende Silan **10** als Nebenprodukte entstehen.

Die Spaltung von Disilanen eröffnet zudem die Möglichkeit zur enantiomerenangereicherten Synthese von Lithiosilanen (Schema 10). Dies wurde im eigenen Arbeitskreis von *Auer* 2002<sup>[8]</sup> verwirklicht und das System von *Däschlein* 2007<sup>[18]</sup> auf Trimethylsilyl-Substituenten erweitert. Ausgehend von einem enantiomerenreinen Disilan (**R**)-**11** wurde dieses mit Lithium bei  $-78^\circ\text{C}$  gespalten und erstmalig das enantiomerenreine Lithiosilan **12** erhalten werden (Schema 10). Dieses wurde mit  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$  abgefangen und der Erhalt der Stereoinformation des enantiomerenreinen Disilans (**R**)-**11** in den Produkten festgestellt.



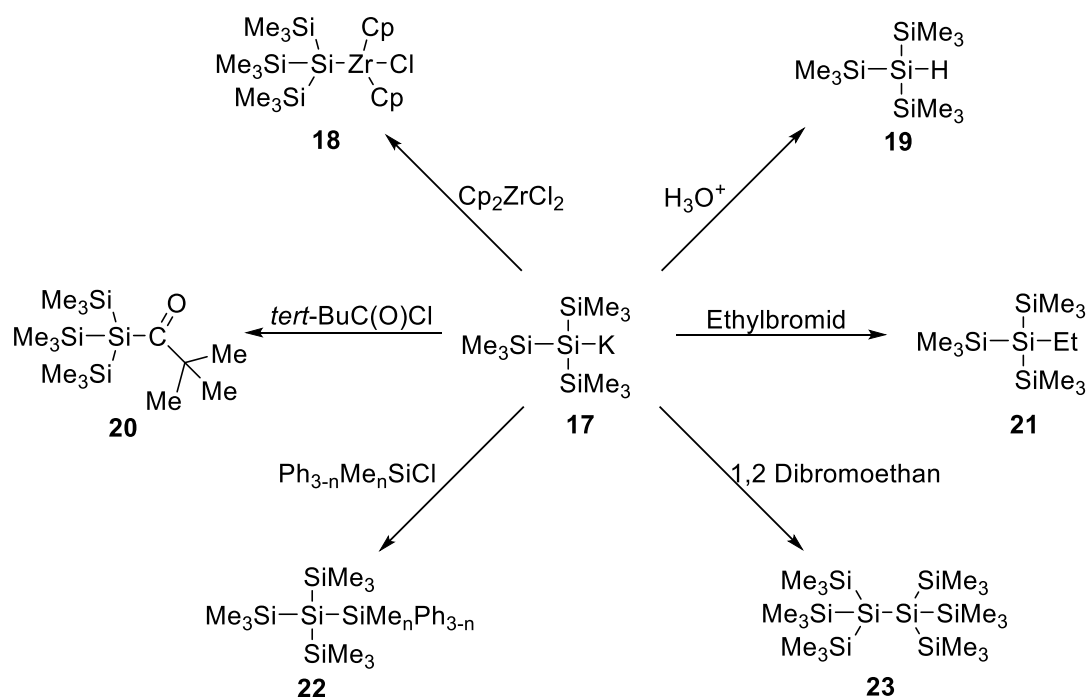
Schema 10 Stereoselektive Darstellung des enantiomerenreinen Lithosilan **12** und der enantiomerenreinen Disilane **(R)-11/13**.

Eine weitere Alternative für die Spaltung einer Si–Si-Bindung ist der Einsatz von Alkoholaten. Eine effektive Methode selektiv äußere Si–Si Bindungen, bevorzugt Me<sub>3</sub>Si-Substituenten zu spalten, ist die von *Marschner et al.* vorgestellte Studie von 1998.<sup>[19]</sup> Durch die selektive Reaktion terminaler Trimethylsilyl-Gruppen mit dem Alkoholat-Anion konnte das zentrale Silicium-Atom metalliert werden (Schema 11). Es wurde so durch den Einsatz von Kaliumtertbutanolat ein einfacher Zugang zu den kaliierten Verbindungen gefunden. Der entscheidende Vorteil hier findet sich in der kommerziellen Verfügbarkeit der Alkoholate und deren Unbedenklichkeit im Gegensatz zu dem üblichen giftigen Alternativen.<sup>[20]</sup>



Schema 11 Selektive Spaltung einer Me<sub>3</sub>Si-Einheit mittels Kaliumtertbutanolat.

Durch den Einsatz koordinierender Lösungsmittel (THF/DME) wurden quantitative Umsätze bei der Reaktion beobachtet und beim Wechsel des Lösungsmittels zu Pentan oder Toluol konnte die metallierte Spezies direkt als kristalliner Feststoff isoliert werden. Die entstandene metallierte Spezies **17** wurde weiterhin erfolgreich mit vielen Elektrophilen umgesetzt, was das Potential dieser Verbindung zeigt (Schema 12).



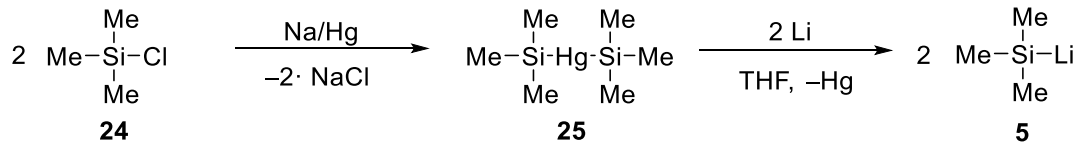
Schema 12 Umsetzung der kalierten Verbindung **17** mit verschiedenen Elektrophilen.

Weiterhin konnte der Arbeitskreis am Beispiel des Tetrakis(trimethylsilyl)silan **14** zeigen, dass durch die selektive Spaltung der Trimethylsilyl-Einheiten es möglich war, sukzessiv ein asymmetrisches Disilan aufzubauen und so zu unsymmetrischen metallierten Oligosilanen zu kommen.<sup>[21]</sup>

### 2.1.3 Transmetallierung und Metall-Metall-Austausch

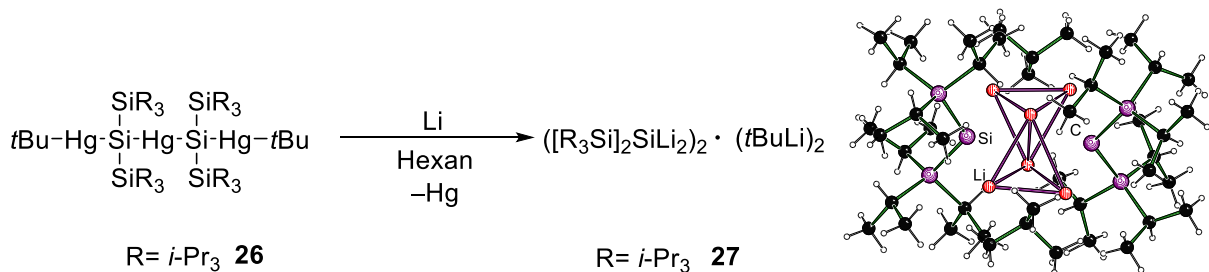
Bei diesen Methoden werden in einem ersten Schritt metallierte Eduktbausteine synthetisiert und diese dann weiter zu der gewünschten metallierten Spezies umgesetzt.

Beispielhaft für die Transmetallierungen ist die Darstellung von rein Alkyl-substituierten metallierten Silanen durch den Einsatz von Quecksilber. Eingangs werden dazu zwei Äquivalente des entsprechenden Chlorsilans **24** mit Natriumamalgam umgesetzt. In der so erhaltenen Silicium-Spezies **25** werden zwei Silyl-Einheiten durch ein zentrales Quecksilberatom verbunden. Die Spaltung in zwei separierte Silyl-Einheiten erfolgt durch elementares Lithium (Schema 13).<sup>[22]</sup>



Schema 13 Transmetallierung von Trimethylchlorosilan **24** in einer Synthesesequenz durch Natriumamalgam und Lithium.

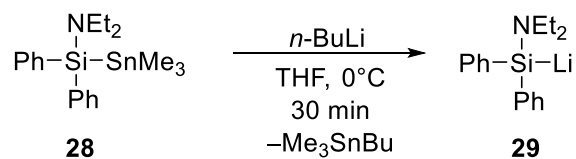
Der Vorteil der Reaktionstyp sind die hohe Reaktivität und guten Ausbeuten der Reaktion. Der offensichtliche Nachteil ist die Giftigkeit der eingesetzten Quecksilberreagenzien. Neben der bereits gezeigten Reaktion wurden durch Transmetallierung auch Oligosilane mit bis zu fünf Siliciumzentren dargestellt. Erwähnenswert ist hier die Darstellung von *gem*-Dilithiosilan-Motiven durch Transmetallierung aus dem Arbeitskreis von *Apeloig et al.* (Schema 14).<sup>[23]</sup>



Schema 14 Darstellung und Aggregation des *gem*-Dilithiosilans **26** (links) und Darstellung der Molekülstruktur im Kristall des erhaltenen Lithiumzentrums (rechts).

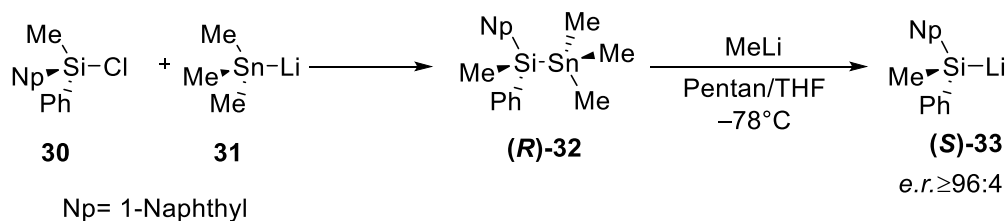
Hierbei wurden ausgehend von einem Quecksilbersilan durch Umsetzung mit Lithium in Hexan zwei *gem*-Dilithiosilane erhalten. Aus der erhalten Kristallstruktur lässt sich erkennen, dass das zentrale, verzerrte Li<sub>6</sub>-Zentrum hierbei durch die lithiierten Silane und zwei *tert*-Butyllithium-Fragmente aufgebaut wird.

Weiterhin lassen sich metallierte Silane auch effektiv durch Metall-Metall-Austauschreaktionen darstellen. Ein prominentes Beispiel bilden hier die Stannosilane. *Tamao et al.* gelang es 1997 ein diethylaminbasiertes metalliertes Silan durch einen direkten Austausch eines Trimethylzinnrestes darzustellen (Schema 15).<sup>[24]</sup>



Schema 15 Metall-Metall-Austausch eines Stannosilans **28** mit *n*-BuLi.

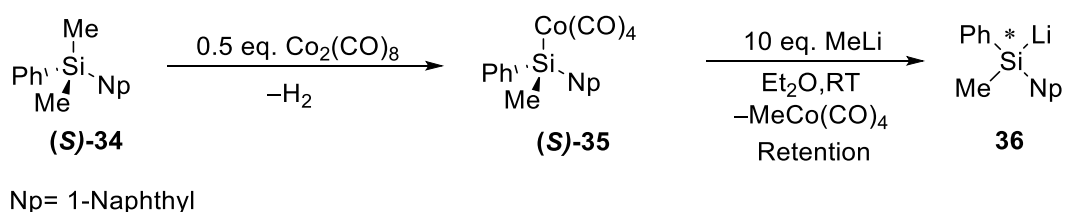
Weiterhin besteht die Möglichkeit, stereoselektive Metall-Metall-Austauschreaktionen durchzuführen. Ein Beispiel dazu liefert der Arbeitskreis um *Kawakami et al.* Ausgehend von dem *R*-konfigurierten Stannosilan (**R**)-**32** wurde dieses mit Methyllithium in einem Pentan-THF-Gemisch umgesetzt (Schema 16).<sup>[25]</sup>



Schema 16 Stereoselektive Synthese des Lithiosilans (**S**)-**33**.

Dabei wurde unter Retention der Konfiguration das optisch aktive (*S*)-konfigurierte Lithiosilan **33** mit einem Enantiomerenverhältnis von 96:4 erhalten. Die Konfiguration blieb bis zu 1 h in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  stabil. Der Nachteil der Reaktion ist die noch zu niedrige Ausbeute von 15%. Die Stabilität der Stereoinformation bei  $-78^\circ\text{C}$  erlaubt es, mit den synthetisierten Bausteinen weitere stereoselektive Synthesen durchzuführen. Beschränkt wird diese Methode lediglich dadurch, dass sie nur für Silane geeignet ist, die große, sterisch anspruchsvolle Reste besitzen, die eine schnellere Racemisierung verhindern.

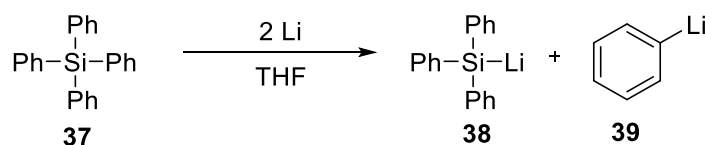
Die stereoselektive Synthese angereicherter Lithiosilane kann ebenfalls ausgehend von Cobaltverbindungen erfolgen. Bei der Umsetzung des Silans (**S**)-**34** mit Dicobaltoctacarbonyl konnte die Arbeitsgruppe um *Corriu* den Silylcobaltkomplex (**S**)-**35** erhalten. Durch Zugabe eines Überschusses Methyllithium wurde unter Retention in Diethylether das angereicherte Lithiosilan **36** dargestellt (Schema 17).<sup>[26]</sup>



Schema 17 Darstellung des Lithiosilans **36** unter Retention über einem Cobalt-Li-Austausch.

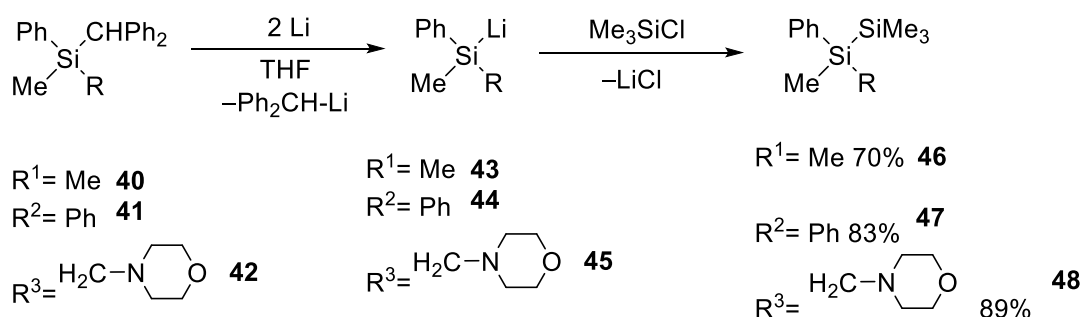
### 2.1.4 Si–C Bindungspaltung durch elementare Metalle

Im Vergleich zu den bereits vorgestellten Methoden, tritt die Si–C-Bindungspaltung eher in den Hintergrund. Dies wird dadurch bedingt, dass das Substratspektrum eher eingeschränkt ist und bei einer Si–C-Spaltung in der Regel Produktgemische erhalten werden, da eine selektive Spaltung oft nicht möglich ist. Ein Beispiel für eine selektive Reaktion ist die Si–C-Spaltung von Tetraphenylsilan,<sup>[27]</sup> da durch den symmetrischen Aufbau des Eduktes keine Produktgemische möglich sind (Schema 18).



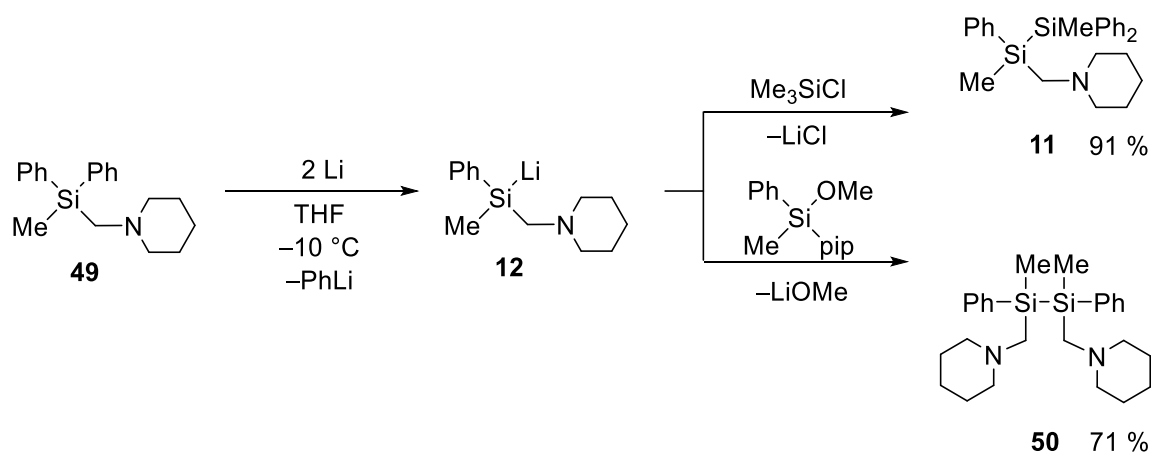
Schema 18 Spaltung der Si–C-Bindung mittels elementarem Lithium.<sup>[27]</sup>

Eine weitere der wenigen selektiven Si–C-Bindungspaltungen wurde 2004 im eigenen Arbeitskreis von *Hörnig* durchgeführt. Die eingesetzte Ausgangsverbindung war ein Phenylmethyldiphenylmethan-substituiertes Silan. Dieses wurde mit elementarem Lithium in THF umgesetzt und die entsprechenden Produkte in hohen Ausbeuten erhalten (Schema 19).<sup>[8]</sup>



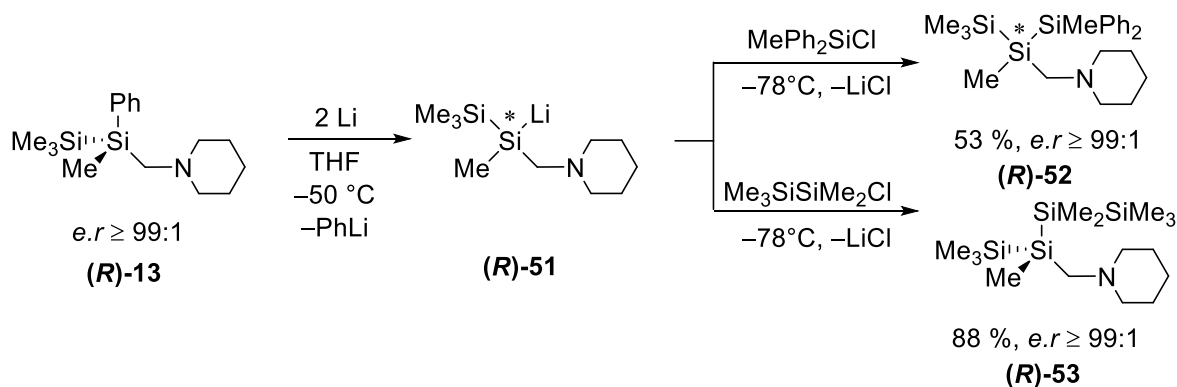
Schema 19 Selektive Si–C-Bindungspaltung eines Diphenylmethan-substituierten Silans mittels elementarem Lithium.

Weiterhin wurde im Jahr 2004 von *Auer* ebenfalls eine weitere selektive Si–C-Bindungspaltung vorgestellt. Diese basierte auf einem Piperidinomethyl-substituierten Silan **49**. Auch hier wurden die gewünschten Produkte **11** und **50** durch Umsetzung von Chlor- und Methoxysilanen mit sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 20).<sup>[28]</sup>



Schema 20 Selektive Si-C-Bindungsplaltung basierend auf Piperidinomethyl-substituierten Silanen.

Die Selektivität dieser Spaltung wird durch die Koordination der Lithium-Atome durch das Piperidin-Motiv im Übergangszustand erreicht, welche so in räumliche Nähe zu der zu spaltenden Bindung gebracht werden. Dieses Konzept wurde dann durch *Däschlein* im Rahmen seiner Diplomarbeit auf enantiomerenreine Systeme erweitert (Schema 21).<sup>[29]</sup>

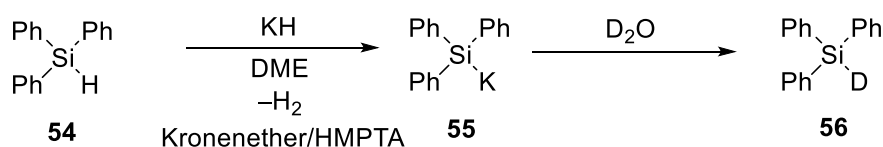


Schema 21 Darstellungen der enantiomerenreinen Verbindungen **(R)-52** und **(R)-53** unter Erhalt der Stereoinformation.

Ausgehend von dem enantiomerenreinen Disilan **(R)-13** wurde selektiv die Si-Ph-Bindung gespalten. Dabei wurde mit einer Reaktionstemperatur von unter  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gearbeitet, da sonst die Stereoinformationen verloren gingen. Das so dargestellte enantiomerenreine Lithiosilan **(R)-51** wurde erfolgreich, unter vollständigem Erhalt der Stereoinformationen zu den gewünschten Produkten **(R)-52** und **(R)-53** (Schema 21) umgesetzt.

### 2.1.5 Deprotonierung von Si–H-Bindungen durch Metallbasen

Metallierte Silane können auch über direkte Deprotonierungsreaktionen mit Metallbasen und Lithiumorganyle dargestellt werden. Die Deprotonierung mittels Metallbasen wurde erstmal von *Corriu et al.* durchgeführt.<sup>[30]</sup> Es wurden hauptsächlich Phenyl-substituierte Silane eingesetzt und diese bei Raumtemperatur umgesetzt. Zusätzlich war der Einsatz von stark koordinierenden Reagenzien wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) und Kronenether nötig (Schema 22).



Schema 22 Deprotonierung eines Silans **54** durch den Einsatz von Kaliumhydrid.

Unter diesen Bedingungen konnten Ausbeuten zwischen 85-90% erreicht werden. Die Bildung des Wasserstoffs soll hier das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschieben.<sup>[31]</sup> Die Ergebnisse wurden aber in neueren Untersuchungen von *Oestreich et al.* und *Marschner et al.* kritisch hinterfragt,<sup>[8]</sup> da bei gleichen Bedingungen keine erfolgreiche Deprotonierung bei den entsprechenden Arbeitskreisen festgestellt werden konnten. Darauf wurden von *Corriu et al.* weitere Untersuchungen zu der Deprotonierung durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass die Deprotonierung erst bei 50 °C und einer langen Reaktionszeit feststellbar war. Die vorrangigen Ergebnisse wurden darauf zurückgeführt, dass wahrscheinlich Spuren von elementarem Kalium im Kaliumhydrid enthalten waren.<sup>[32]</sup>

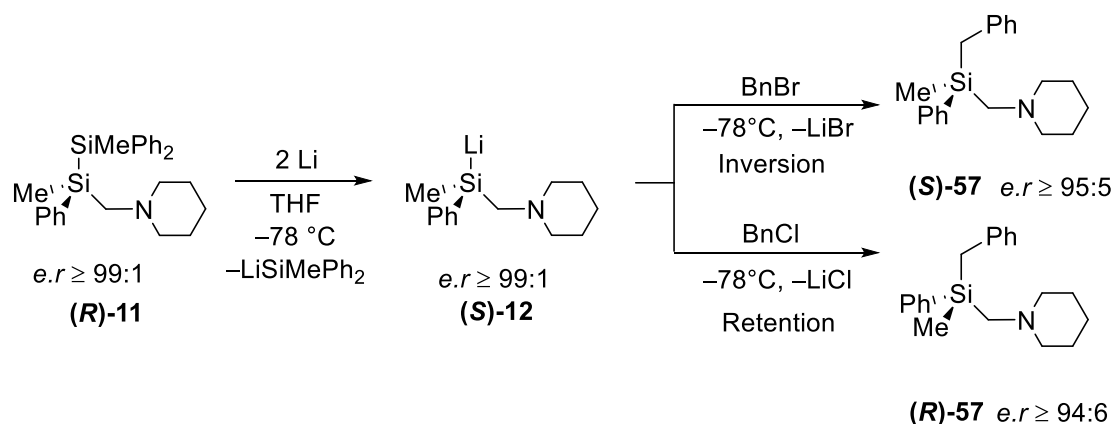
Die Komplexität dieser Methode und sehr spezifischen Reaktionsbedingungen verringern die Praktikabilität, so dass die anderen vorgestellten Strategien im Vergleich dazu einen einfacheren und milderen Zugang zu metallierten Silanen bieten.

## 2.2 Literaturbekannte Darstellungen von metallierten Silanen und ihre Reaktivität/Anwendung

Die bereits im Kapitel 1.1 vorgestellten Methoden sind weit verbreitet. In diesem Kapitel werden exemplarisch Beispiele besprochen und ihre potentielle Anwendung vorgestellt. Die Beispiele sollen das Spektrum der Reaktion aufzeigen und ihre Vielfältigkeit darlegen.

### 2.2.1 Darstellung des enantiomerenreinen Lithosilans (**S**)-12 und dessen Reaktivität gegenüber Elektrophilen

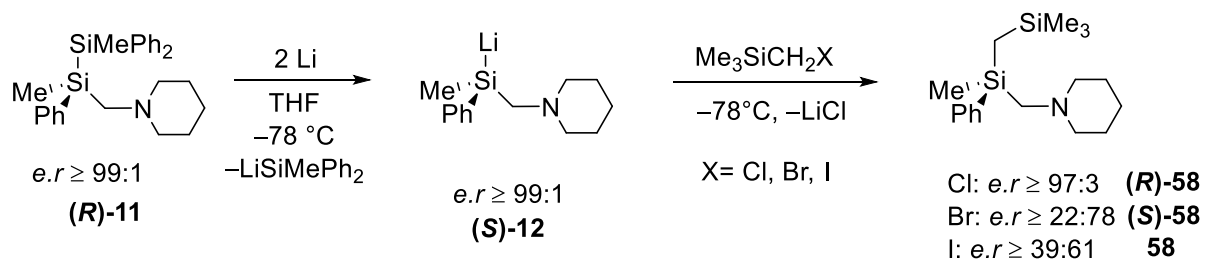
Ausgehend von der bereits vorgestellten Methode (Schema 21) wurde von *Däschlein* ein enantiomerenreines Disilan (**R**)-11 vorgestellt. Dieses diente zur Darstellung des enantiomerenreinen Lithosilans (**S**)-12 durch Spaltung der Si–Si-Bindung. Im Folgeschritt wurde dieses weiter mit unterschiedlichen Halogenalkanen umgesetzt (Schema 23).<sup>[33]</sup>



Schema 23 Stereochemie der Reaktion von Lithosilanen mit Chlor- oder Bromalkanen.

Es konnte im eigenen Arbeitskreis gezeigt werden, dass ausgehend vom S-konfigurierten Lithosilan **12** rein durch Auswahl des Elektrophils die Stereoselektivität der Substitutionsreaktion umgekehrt werden kann. Durch den Einsatz von Benzylchlorid verlief die Reaktion unter Retention und bei Benzylbromid unter Inversion der Stereochemie. Ursächlich hierfür ist, dass die beiden Reaktionen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen: Während die Reaktion mit Benzylbromid über einen ATE-Komplex verläuft, reagiert das Lithosilan mit Benzylchlorid nach

einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus.<sup>[34][35]</sup> Ebenso können nicht-benzylische Halogenalkane in dieser Reaktion eingesetzt werden (Schema 24)

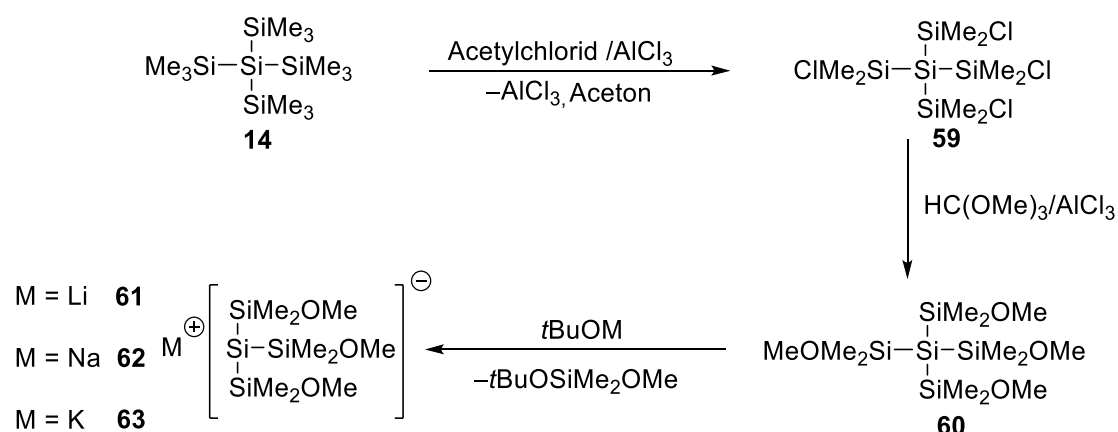


Schema 24 Stereoselektive Substitution durch verschiedene aliphatische Halogenalkane.

Es zeigte sich, dass die Stereochemie bei der Reaktion mit dem Chloralkan unter Retention der Eduktkonfiguration verläuft. Brom- und Iodalkane hingegen bringen vorrangig das Produkt mit invertierter Stereochemie hervor. Im Fall des Iodalkans fällt die Anreicherung eines Enantiomers zudem geringer aus als durch den Einsatz von Bromalkanen und die Stereoinformation des Lithiosilans geht faktisch verloren.

## 2.2.2 Darstellung der multidentaten Silylanionen durch Si–Si Bindungspaltung

Basierend auf der von *Marschner et al.* publizierten Spaltung eines Disilans mittels Kaliumtertbutanolat (*t*-BuOK)<sup>[19]</sup>, entwickelte der Arbeitskreis um *Chisholm* 2008 die Methode weiter und weitete sie auf Lithium- und Natrium-*tert*-butanolat (*t*-BuOLi und *t*-BuONa) aus. Diese synthetisierten über mehrere Schritte eine Oligosilan-Vorstufe, welche sie über Metallbasen-gestützte Si–Si-Bindungspaltung in einen multidentaten Liganden des Typs [(MeOMe<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>Si]M<sup>+</sup> überführten (Schema 25).<sup>[36]</sup>



Schema 25 Darstellung der multidentaten Liganden **61-63** [(MeOMe<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>M<sup>+</sup> (M = Li, Na, K).

Obwohl die Synthese des Liganden über mehrere Schritte erfolgt, liegen die Ausbeuten zwischen 90-95% und die Si-Si-Bindungspaltung erfolgt quasi quantitativ. Die direkte Spaltung des Oligosilans ist nicht möglich gewesen, da bei dem Einsatz von *t*-BuOLi und *t*-BuONa auch nach drei Tagen Reaktionszeit keine Bildung der Metallsilanide zu erkennen war. Erst durch den Einsatz der Methoxygruppen wurde die Elektrophilie der Siliciumzentren erhöht und die Reaktion findet zuverlässig auch bei mildereren Bedingungen statt. Überraschend ist, dass die erhaltenen Metallsilanide überaus temperaturstabil sind. So konnte in Lösung (THF) auch bei Temperaturen bis 55°C keine Zersetzung der Silanide festgestellt werden. Im festen Zustand findet ein Zersetzungsprozess erst ab einer Temperatur von 200 °C statt. Weiterhin konnte durch Kristallisation der entsprechenden Verbindungen gezeigt werden, dass in allen Komplexen die Metalle durch intramolekulare M–O-Interaktionen stabilisiert werden und sich in räumlicher Nähe des Liganden befinden (Abbildung 7).

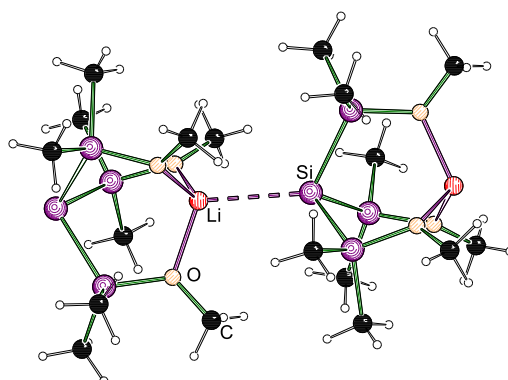
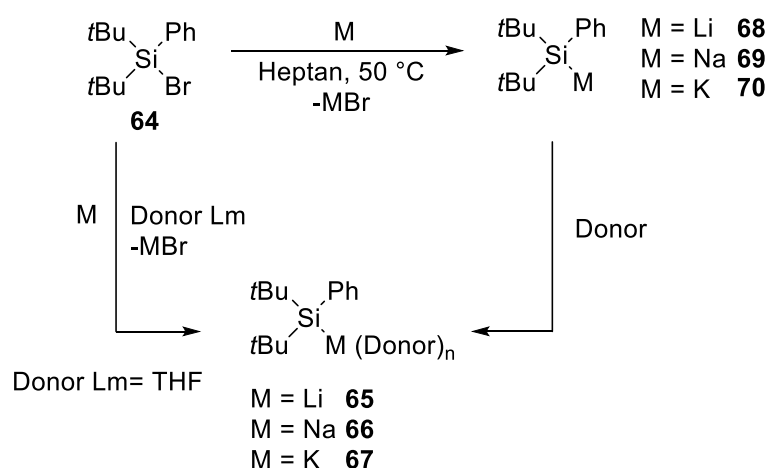


Abbildung 7 Kristallstruktur des Lithiosilans **61** mit dreifach koordinierten Lithiumionen durch die Sauerstoffatome benachbarter Methoxygruppen.

Weiterhin kann durch die Ergebnisse gezeigt werden, dass die im Kristall gebildeten, zwitterionischen Bicyclooctan-Strukturen der Li- bzw. Na-Spezies mit hoher Wahrscheinlichkeit in Lösung erhalten bleibt.

### 2.2.3 Zugang zu Di-*tert*-Butylphenylmetallsilaniden

Ein Beispiel für eine effektive Si–Si-Bindungspaltung bietet die Arbeitsgruppe um *Lerner* im Jahre 2001.<sup>[37]</sup> Ausgehend von Bromo-di-*tert*-butylphenylsilan erfolgte die Umsetzung in Heptan bei erhöhten Temperaturen mit elementarem Natrium. Im Anschluss wurde das metallierte Silan durch die Bildung von Addukten mit entsprechenden Donoren stabilisiert und isoliert. Im Jahre 2004<sup>[38]</sup> weitete die Arbeitsgruppe die Methode auf den Einsatz von Lithium und Kalium auf.



Schema 26 Darstellung der Di-*tert*-butylphenylmetallsilanide **65-70** ausgehend von Bromo-di-*tert*-butylphenylsilan **64**.

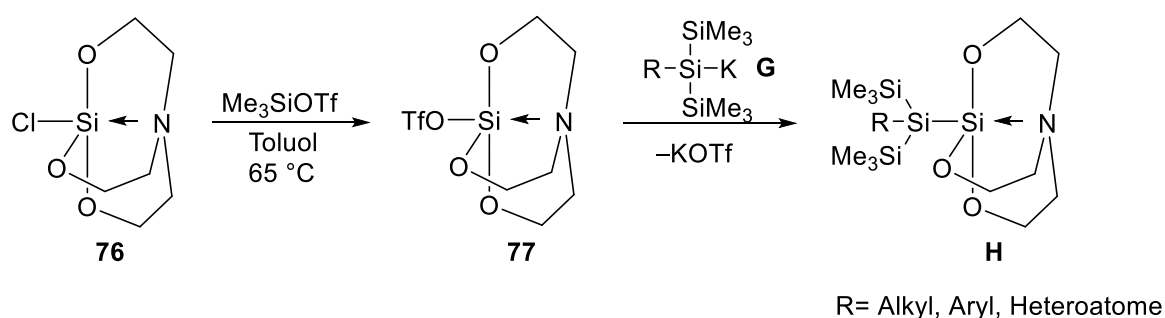
Die erhaltenen Lithium- und Natriumsilanide waren schlecht und das Kaliumsilanid in Alkanen nicht löslich. Die gewünschten Produkte fielen aus der Lösung aus und wurden in hoher Reinheit erhalten. Durch <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie wurde versucht, Indizien für die Aggregatzustände der jeweiligen Metallsilanide in Lösung zu sammeln. Dabei wurden chemische Verschiebungen im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum im Bereich von 19.7 bis 26.9 ppm detektiert (Tabelle 1).



Diese Methode bietet so den Zugang zu Siloxiden in hoher Reinheit, ohne die typischen Nebenprodukte der Oxidation, wie Silane und Disilane, zu erhalten.

## 2.2.4 Darstellung von Oligosilanylsilatrane aus metallierten Silanen

Basierend auf der im eigenen Arbeitskreis entwickelten Methode des selektiven Aufbaus von metallierten Oligosilanen, publizierten *Marschner et al.* 2015 eine weitere Umsetzung metallierter Silane zu optisch aktiven Oligosilatrane.<sup>[40]</sup> Dabei wird aus einem zuvor synthetisierten Silatranyltriflat durch Umsetzung mit einem metallierten Oligosilan ein Oligosilanylsilatran dargestellt. Das Silatranyltriflat wurde dabei durch die Reaktion des Silatranylchlorids mit Trimethylsilanyltriflat hergestellt (Schema 28).



Schema 28 Darstellung von Oligosilanylsilatrane durch Umsetzung von Silatranyltriflaten mit Oligosilaniden.

Diese Methode eröffnete so den Zugang zu Silatranyl-gebundenen Oligosilanen. Die charakteristische Si–N-Wechselwirkung konnte nicht nur in durchgeführten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen durch signifikante chemische Verschiebungen ausgemacht werden, sondern spiegelte sich auch in den kurzen Si–N Abständen (2.16 und 2.29 Å) erhaltener Kristallstrukturen wider. Gestützt werden diese Ergebnisse zudem durch die Elongation der *trans*-ständigen Si–Si-Bindung. Es war weiterhin möglich im Anschluss weitere Trimethylsilyl-Gruppen durch den Einsatz von *t*-BuOK/18-Krone-6 zu metallieren und abzufangen. Die metallierte Spezies wurde ebenfalls isoliert und kristallographisch untersucht. In der erhaltenen Struktur konnte die zuvor ausgemachte Si–N-Wechselwirkung nicht mehr festgestellt werden, so dass durch eine Metallierung die Si–N-Wechselwirkung unterdrückt wird. Analoge Beobachtungen konnten durch die Protonierung des Amins erhalten werden. Dennoch konnte gezeigt werden, dass Oligosilanylsilatrane sich gut als Bausteine für weitere Synthesen eignen.

## 2.3 Struktur und Reaktivität von Alkalimetallalkoholaten

Aufgrund der polaren Bindung zwischen einem Alkalimetall und dem Sauerstoffatom von Alkoholaten finden diese Anwendung als starke Basen<sup>[41]</sup> oder auch als Superbasen<sup>[42]</sup> in Verbindung mit Lithiumorganyle. Entgegen dieser Anwendung steht die eher untypische Verwendung von Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren in der Silylierung von C–H-Bindungen.<sup>[43]</sup> Von besonderem Interesse sind die Strukturen der Alkoholate im festen Zustand und in Lösung, welche Rückschlüsse auf die Reaktivität zulassen. Hierbei hängt die Art der Aggregation in Lösung zum einem von der Struktur und der Donorqualität des Lösemittels und zum anderen von der Struktur der Alkoholate ab.<sup>[44,45]</sup>

### 2.3.1 Struktur motive von Lithiumalkoholaten

Strukturelle Untersuchungen von Lithiumalkoholaten haben ergeben, dass die Struktur in Lösung stark vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt. Die prinzipielle tetramere Anordnung, ähnlich den Lithiumorganyle (vgl. Kapitel 2.6.2)<sup>[46]</sup>, kann durch die Wahl nicht-koordinierender Lösungsmittel in hexamere Strukturen überführt werden.<sup>[47]</sup> Solche Strukturen treten beispielsweise bei  $[\text{LiO}t\text{-Bu}]_6$  und  $[\text{LiOC}(\text{Me}_2\text{Ph})]_6$  auf (Abbildung 8).<sup>[48]</sup>

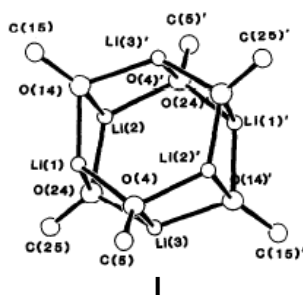
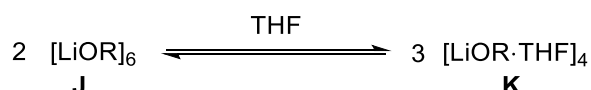


Abbildung 8 Ball-und-Stab-Modell eines  $[\text{LiOR}]_6$  Zentrums.<sup>[48]</sup>

Hierbei sind zwei hexagonale Anordnungen zu sehen, wobei die Ecken abwechselnd durch Lithium- oder Sauerstoffatome besetzt sind. Beide Hexagone stehen sich so gegenüber, dass jedes Lithiumatom von drei Sauerstoffatomen gebunden wird und umgekehrt. Die Alkoholate (OC) koordinieren dabei über  $\mu_3$ -Brücken.

Es konnte gezeigt werden, dass hexagonale Strukturen von Lithiumalkoholaten nicht nur in fester Phase<sup>[48]</sup>, sondern auch in Lösung mit aprotischen Lösemitteln<sup>[47]</sup> und sogar in der Gasphase<sup>[48,49]</sup>, existent sind.

In koordinierenden Lösemitteln hingegen liegen hexamere Strukturen **J** und tetraedrische, koordinierte Strukturen **K** im Gleichgewicht vor (Schema 29).<sup>[48]</sup>



Schema 29 Gleichgewicht von  $[\text{LiOR}]_6$  und  $[\text{LiOR} \cdot \text{THF}]_4$  in THF.

### 2.3.2 Strukturmotive von Natriumalkoholaten

Bei Natriumalkoholaten tritt im Vergleich zu anderen Alkalimetallalkoholaten eine Besonderheit auf. *Greiser* und *Weiss* konnten zeigen, dass beim Natrium-*tert*-butanolat die hexameren und nonameren Strukturen in einer Elementarzelle im gleichen Verhältnis nebeneinander vorliegen (Abbildung 9).

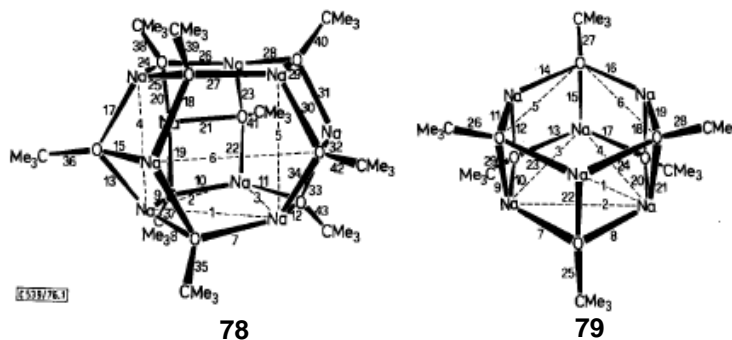


Abbildung 9 Nonamer (links) und Hexamer (rechts) von Natrium-*tert*-butanolat.<sup>[50]</sup>

Das Nonamer **78** wird dabei aus zwei koplanaren Hexagonen gebildet, die abwechselnd durch Natrium- und Sauerstoffatome besetzt sind. Zwischen diesen liegt ein verzerrtes, größeres Hexagon mit drei längeren und drei kürzeren Na–O-Bindungen. Jedes Sauerstoffatom besitzt drei Natriumatome in nächster Umgebung und ist dabei annähernd tetraedrisch umgeben.

Das Hexamer **79** wird wie bei den Lithiumalkoholaten (vgl. Kapitel 2.3.1) durch zwei zueinander parallel stehenden Hexagonen gebildet, in welchen sich Natrium- und

Sauerstoffatome entgegenstehen und jedes Natriumatom drei Kontakte zu Sauerstoffatomen besitzt.

Weitere Untersuchungen konnten jedoch zeigen, dass Nonamer-Aggregate nur in fester Phase existent sind und Hexamer in der Gasphase vorliegen.<sup>[50]</sup>

### 2.3.3 Struktur motive schwerer Alkalimetallalkoholate

Die Strukturen der schwereren Alkalimetallalkoholate unterscheiden sich im Vergleich zu denen der leichteren dadurch, dass größere Aggregate vermieden werden. So bilden Kalium-, Rubidium- und Caesiumalkoholate tetramere Strukturen der Form  $[\text{ROM}]_4$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) aus (vgl. Abbildung 10).<sup>[44,51]</sup> Diese Strukturen sind in allen drei Phasen existent.

Größere Aggregate können beobachtet werden, wenn schwerere Alkalimetalle mit leichteren, zumeist Lithiumalkoholaten, kombiniert werden.<sup>[52]</sup>

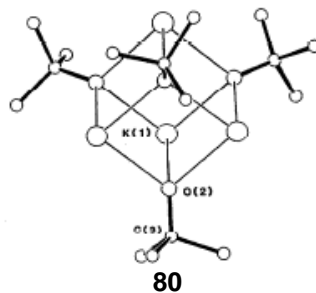


Abbildung 10 Zentrum einer  $[\text{KO}t\text{-Bu } t\text{-BuOH}]_4$ -Einheit.<sup>[44]</sup>

Die Tetramere von Kalium-, Rubidium- und Caesiumalkoholaten liegen alle in kubischer Form vor (Abbildung 10). Hierbei sind alle vier *tert*-Butoxysubstituenten äquivalent und koordinieren  $\mu_3$ -verbrückend. Sämtliche Innenwinkel des kubischen Gerüsts betragen ansatzweise  $90^\circ$  und bestätigen die kubische Struktur.<sup>[44]</sup>

## 2.4 Struktur metallierter Silane und Solvens-Metall-separierte Silylanionen

Wie in der Einleitung bereits angegeben, ist es essentiell zur Charakterisierung und zum Verständnis um die Reaktivität metallierter Silane, diese auch kristallographisch zu untersuchen. Die Auswertung der Struktur gibt dann Aufschluss über die Bindungslängen und -winkel der entsprechenden Atome und Reaktionszentren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Stereoselektivität einer Reaktion aufzuklären. Metallierte Silane werden in der Regel mit koordinierenden Liganden zur Stabilisierung isoliert. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Strukturen aus der Literatur und Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis vorgestellt. Ein besonderer Fokus soll hierbei auf Kronenether-stabilisierten Strukturen liegen, denen auch im Laufe dieser Arbeit eine besondere Bedeutung beigemessen wird.

### 2.4.1 Ligandenkoordinierte metallierte Silane

#### 2.4.1.1 Struktur motive von Kronenether Addukten mit Alkalimetallsilanen

Einer der literaturbekanntesten Beispiele lieferte *Marschner et al.*. Dieser zeigte, dass metallierte Silylspezies hervorragend mit Elektrophilen umgesetzt werden können, um verschiedene Spezies wie beispielsweise Polysilane zu erhalten.<sup>[19]</sup> Diese Verbindungen der Art  $R_3SiM$  ( $M = Li, Na, K$ ) konnten aufgrund einer sehr hohen Reaktivität gegenüber Wasser und Sauerstoff nicht in reiner Form isoliert werden.<sup>[53]</sup>

Die Isolierung dieser metallierten Spezies wurde unter anderem von *Leich et al.* berichtet. Die entsprechenden Verbindungen wurden durch die Verwendung von Kronenethern welche die Alkalimetallkationen koordinierten stabilisiert.<sup>[53]</sup>

Das isolierte Silyllithium-Addukt **81** ist durch den cyclischen Ether 12-Krone-4 in einer verzerrt pyramidalen Geometrie umgeben (Abbildung 11, links).

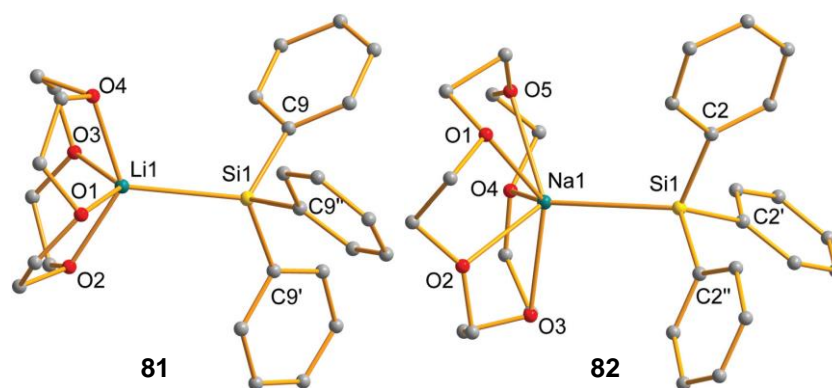


Abbildung 11 Ball and Stick Modell von  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})\text{SiPh}_3] \cdot (\text{THF})_{0.5}$  (links) und  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})\text{SiPh}_3] \cdot (\text{THF})_{0.5}$  (rechts) (im Kristall gefundenes Lösungsmittel ist in beiden Darstellungen nicht gezeigt).<sup>[53]</sup>

Das Natriumsilyl-Addukt **82** (Abbildung 11, rechts) ist verzerrt pentagonal-pyramidal vom Kronenether koordiniert. Ein halbes THF-Molekül liegt dabei zusätzlich pro Addukt vor (in Abbildung 11 zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Die Si–Na–O-Bindungswinkel bewegen sich hierbei im Bereich von etwa  $100^\circ$  bis  $125^\circ$ .

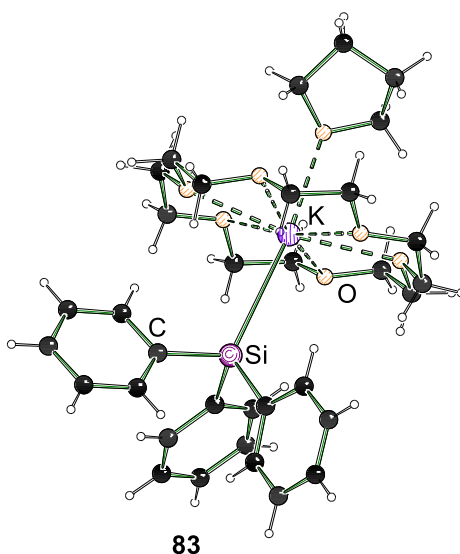
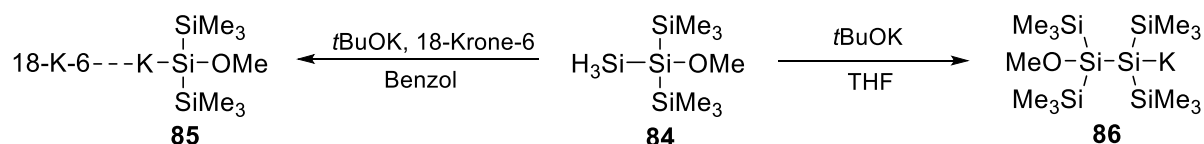


Abbildung 12 Festkörperstruktur von  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{SiPh}_3] \cdot (\text{THF})$ .<sup>[53]</sup>

Beim Kaliumsilyl-Addukt **83** (Abbildung 12) liegt eine andere Konnektivität vor, als bei den vorherigen Addukten. Aufgrund der Größe des Kaliumkations und der somit größeren Koordinationssphäre findet sich ein an das Kaliumion gebundenes THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit wieder.<sup>[53]</sup> Dieses THF-Molekül ist der entscheidende Unterschied im Vergleich zu einer Struktur ohne Donorliganden, bei denen durch die aromatischen Elektronen der Phenylringe des Silylanions Polymerketten ausgebildet werden. Dies findet durch  $\pi$ -Wechselwirkungen der

Phenylgruppe mit dem Kaliumatom statt.<sup>[54]</sup> Das THF-Molekül bricht diese polymeren Strukturen auf und sorgt für die Bildung von monomeren Einheiten.<sup>[53]</sup> Im Jahre 2004 veröffentlichte *Marschner* ebenfalls eine weitere metallierte Polysilan-Struktur. Dabei wurden aus einem Methoxypolysilan **84** durch die Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat in Benzol, in Anwesenheit von 18-Krone-6 oder in THF zwei unterschiedliche  $\alpha$ -Alkoxysilylanionen erhalten (Schema 30).<sup>[55]</sup>



Schema 30 Si-Si-Bindungspaltung mittel *t*BuOK und *t*BuOK/18-Krone-6.

Durch den Einsatz eines Kronenethers wurde hier die erhaltene metallierte Spezies **85** als Monomer stabilisiert, während die Spezies **84** in reinem THF dimerisiert. Dabei wurde das Kronenether-Addukt **85** isoliert und kristallographisch untersucht (Abbildung 13)

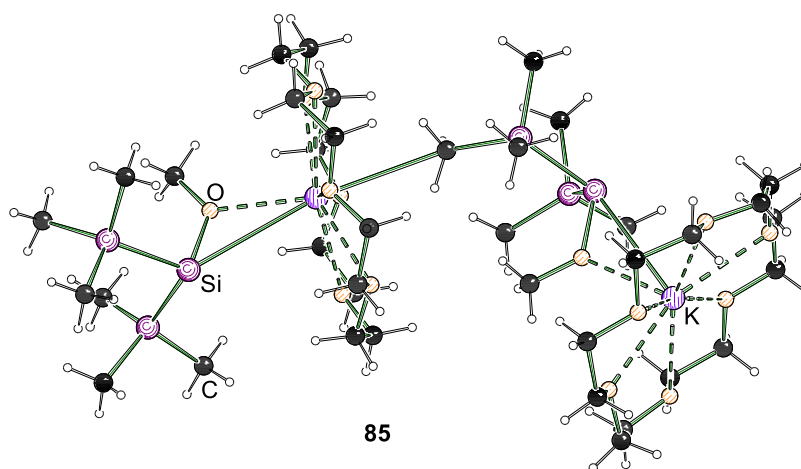
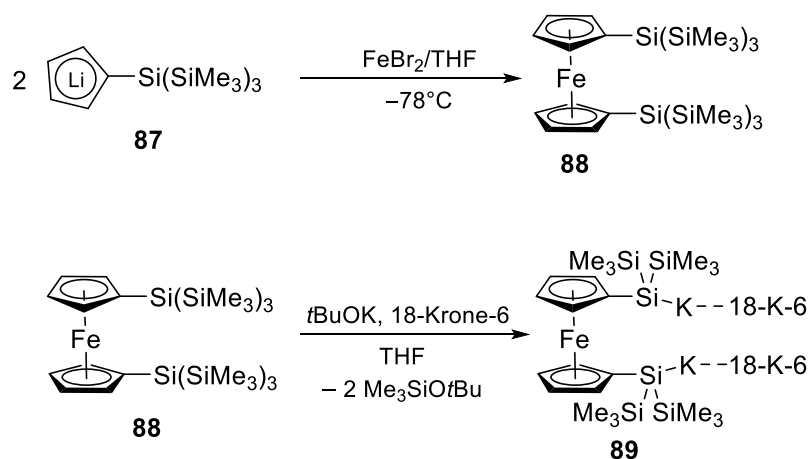


Abbildung 13 Kristallstruktur des isolierten Kronenetheraddukts **85**.

Auffällig hier ist die Koordination an das Kaliumzentrum, da dieses sowohl von dem Silylanion als auch von der Alkoxy-Gruppe koordiniert wird. Die Geometrie des Silylanion ist quasi pyramidal mit einer Winkelsumme von  $308.2^\circ$  (O-Si-Si/Si-Si-Si). Ebenfalls ungewöhnlich ist, dass eine schwache Interaktion einer Methylgruppe mit einem benachbarten Kaliumatom gefunden wurde.

Die Alkalimetall-Kronenether-Addukte sind vielseitig zur Stabilisierung entsprechender Spezies einsetzbar. Dies bewies die Arbeitsgruppe um *Marschner*, indem sie im Jahre 2007 die Darstellung von 1,1-Oligosilylferrocenen vorstellte. Ausgehend von lithiiertem Tris-(trimethylsilyl)silylcyclopentadien **87** wurde das entsprechende 1,1'-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ferrocen **88** synthetisiert. Diese Verbindung diente als Ausgangspunkt für die weitere Funktionalisierung und Koordinationsversuche.<sup>[56]</sup>



Schema 31 Darstellung des metallierten 1,1'-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ferrocens **89**.

Eine selektive Spaltung wird durch den Einsatz von zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 durchgeführt und die isolierte, metallierte Struktur kristallographisch untersucht (Abbildung 14).

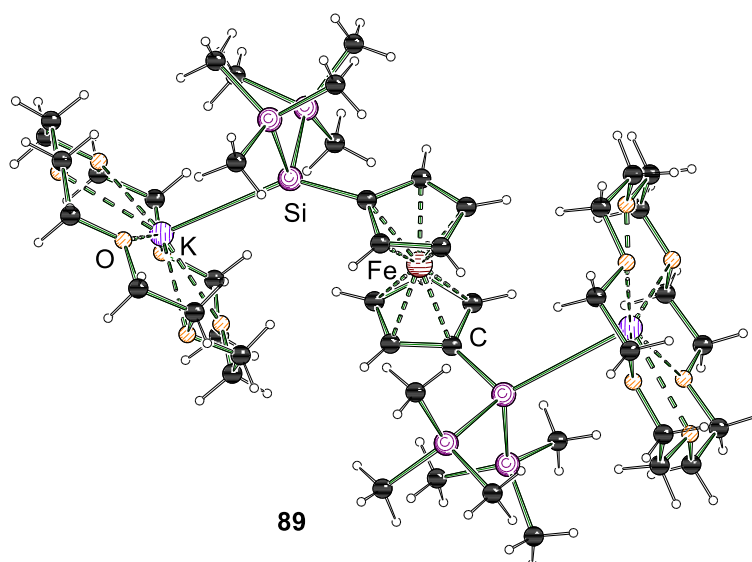


Abbildung 14 Kristallstruktur des isolierten Ferrocenylsilans **89**.

### 2.4.1.2 Struktur (–)-Sparteïn-basierter, enantiomereiner Lithiosilane

Die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen aus Lithiosilanen erfordert das Verständnis von der Struktur und Reaktivität der entsprechenden Zwischenstufen. Im Jahr 2005 wurden erstmalig im eigenen Arbeitskreis von *Däschlein* die ersten enantiomerenreinen Lithiosilane durch die Koordination mit dem chiralen Liganden (–)-Sparteïn vorgestellt. Die Lithiosilane wurden über eine Si–Si-Bindungspaltung mittels elementarem Lithium dargestellt.<sup>[57]</sup>

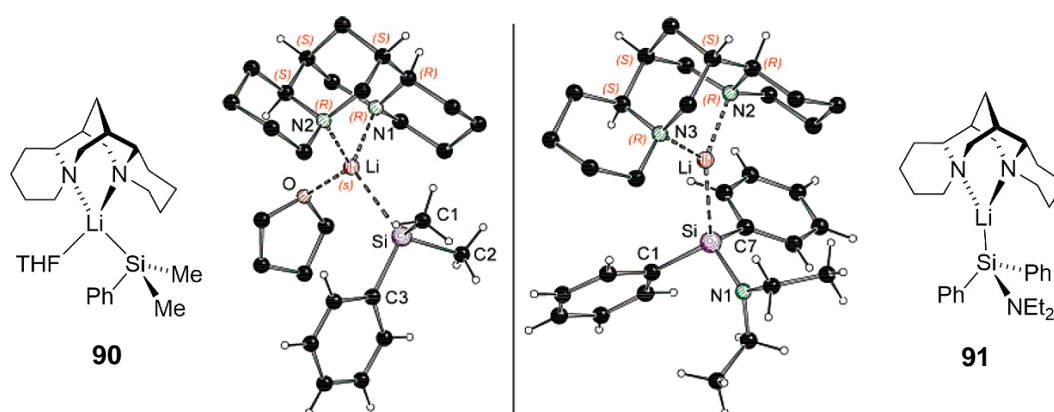


Abbildung 15 Kristallstruktur der enantiomerenreinen Lithiosilane **90/91**.<sup>[57]</sup>

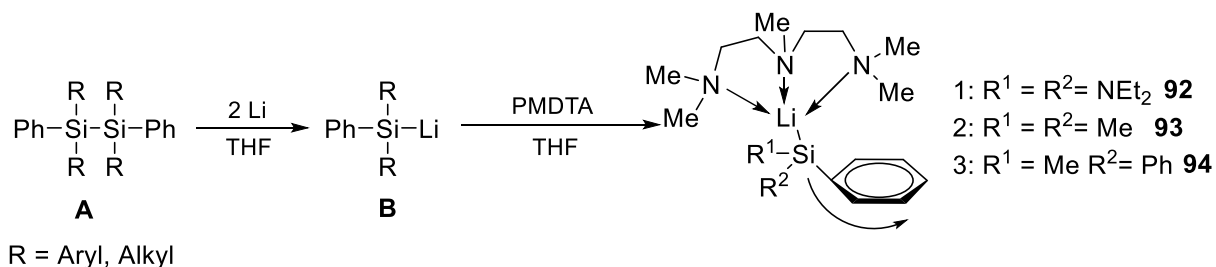
Die Chiralität wird hier durch den Einsatz von (–)-Sparteïn auf das Lithium induziert. Verbindung **90** ist aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  auskristallisiert. Das Motiv ist ein tetraedrisch koordiniertes Lithiumion mit einer Si–Li-Bindungslänge von 2.675(4) Å. Die Summe der Winkel liegt mit 303.0(3)° im Bereich der Kontaktionenpaare.<sup>[58]</sup> Durch die Koordination des Lithiumions sind beide Stickstoffatome fixiert und es entstehen so sechs stereogene Zentren am (–)-Sparteïn. Durch die sterisch wenig anspruchsvollen Methylgruppen koordiniert auch ein Lösungsmittelmolekül (THF), sodass auch das Lithiumzentrum (S)-konfiguriert vorliegt. Verbindung **91** ist ebenfalls aus Diethylether in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert. Vergleichend zu Verbindung **90** ist das Lithiumion hier dreifach koordiniert und besitzt mit 2.600(5) Å eine eher geringe Si–Li-Bindungslänge. Weiterhin ist hier die Summe der C–Si–C- und der C–Si–N-Winkel mit 310.3(4)° für ein Lithiosilan größer als bei anderen literaturbekannten Beispielen. Damit Lithiosilane Stereoinformationen an ein Elektrophil weitergeben können, muss die Si–Li-Bindung auch in Lösung intakt bleiben. Weiterhin kann

beobachtet werden, dass die sterisch anspruchsvollen Substituenten/Liganden am Silicium- und Lithiumzentrum (siehe **91**) eine Verringerung der Koordinationsstellen am Lithiumion bedingen und nicht wie angenommen ein Solvens-separiertes Paar bilden, welche die Stereoinformation verlieren würden. Bei beiden Verbindungen konnte durch NMR-Studien gezeigt werden, dass die Si–Li–Sparte-in-Bindungen auch in Lösung vorhanden sind, sodass hier es möglich sein sollte, Stereoinformationen weiterzugeben.

Im Jahre 2009 erweiterte *Däschlein* seine Untersuchungen zur Reaktivität der enantiomerenreinen Lithiosilane. Basierend auf dem chiralen Liganden (–)-Sparte-in wurde der Einfluss der sterischen Hinderung der Substituenten am Silicium-Zentrum auf die Struktur in der festen Phase untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten die Länge des Si–Li–Kontaktes zunahm, bis die Koordinationszahl von 4 auf 3 erniedrigt wurde. Durch diese Erniedrigung der Koordination und in Folge eine geringeren Ladungsverteilung werden sehr kurze Si–Li-Bindungslängen erhalten.<sup>[59]</sup> Weiterhin konnte festgestellt werden, dass durch die Erhöhung der sterischen Hinderung auch die Winkelsumme am Silicium-Zentrum zunimmt. Alle hier vorgefundenen Torsionswinkel (darunter der kleinste Winkel mit  $168.2(4)^\circ$  der aromatischen Substituenten liegen unter  $180^\circ$ . Dies wird im nachfolgenden Kapitel 4.1.3 näher erläutert.

#### **2.4.1.3 Struktur von Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin koordinierten Lithiosilanen**

Durch die Studien und Charakterisierungen von Kristallstrukturen der Lithiosilane konnte eine systematisches Abknicken der aromatischen Substituenten am lithiierten Siliciumatom beobachtet werden.<sup>[59]</sup> Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurden von *Däschlein* 2008 verschiedene Phenyl-substituierte Lithiosilane isoliert, bei denen die Koordinationssphäre um das Lithiumion durch Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin (PMDTA) abgesättigt ist (Schema 32).<sup>[9]</sup>



Schema 22 Darstellung verschiedener Lithiosilane und Koordination des Lithiumions mit PMDTA.

Eine Voraussetzung für die kristallographischen Untersuchungen war eine hohe Qualität der Kristalle, um andere Fehler auszuschließen. Weiterhin wurde ein Ethylamin-Substituent eingebaut, um den Einfluss elektronegativer Gruppen auf die elektronische Situation am Siliciumatom zu bestimmen. Folgende Kristallstrukturen wurden isoliert und untersucht (Abbildung 16).

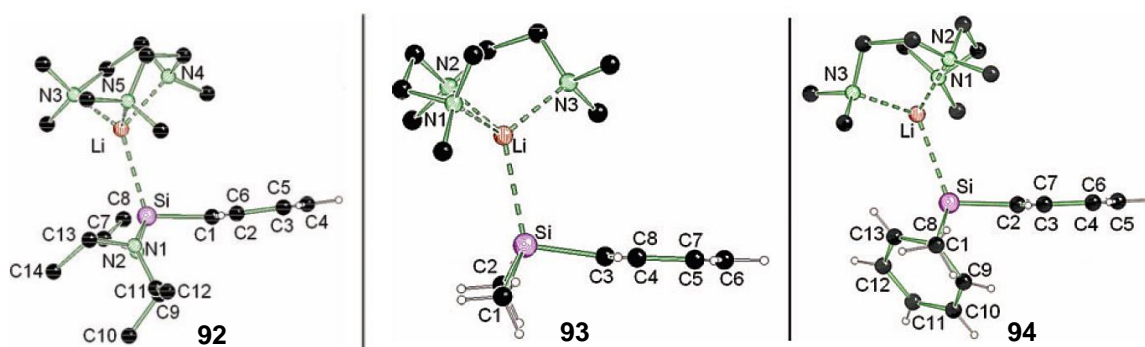


Abbildung 16 Festkörperstrukturen von (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PhSi-PMDTA (links), Me<sub>2</sub>PhSiLi-PMDTA (Mitte) und Ph<sub>2</sub>MeSiLi-PMDTA (rechts).<sup>[9]</sup>

Alle drei Strukturen weisen eine Torsion der Phenylringe auf und besitzen somit einen Torsionswinkel von kleiner als 180°. Das Abknicken des Phenylringes tritt bei Verbindung **92** mit den elektronegativen Substituenten am stärksten auf (168.2-178.5°). Verbindungen **92/93** kristallisieren beide im monoklinen und Verbindung **94** im orthorhombischen Kristallsystem. Das gemeinsame Strukturmotiv aller Verbindungen ist ein tetraedrisch koordiniertes Lithiumzentrum. Alle Winkel um das Lithiumzentrum liegen im gleichen Bereich anderer, zuvor kristallisierter Lithiosilane.<sup>[60]</sup> Weiterhin sind die vorhandenen Si-C-Bindungen (Verbindung **92** = 1.9364(13) Å, **93** = 1.918(3) Å, **94** = 1.938(3) Å und 1.946(3) Å) signifikant länger als normale Si-C-Bindungen (1.89 Å)<sup>[57]</sup>. Weitere Untersuchungen von Lithiosilanen außerhalb des eigenen Arbeitskreises zeigten ebenfalls das Abknicken der Phenylringe der am

Silicium gebundenen Aromaten. Um dieses Phänomen zu erklären, wurden quantenchemische Rechnungen mit der Methode [B3LYP/6-31+G(d)] von Modellen, basierend auf Verbindung **93** und **94** durchgeführt.<sup>[9]</sup> Vergleichend wurde das Silylanion ohne zusätzliches Lithium-Gegenion oder den Liganden PMDTA simuliert. Die quantenchemischen Berechnungen zeigten, dass in allen drei Modellen das Abknicken des aromatischen Systems auftritt. Dies verifiziert, dass weder der Ligand, noch das Lithiumion ursächlich für das Abknicken der Aromaten sind, sondern dies auf die Eigenschaften der Silylanionen zurückzuführen ist. Weitere NBO-Analysen zeigten anschließend, dass das vorhandene freie Elektronenpaar am Siliciumatom (HOMO) einen hohen *s*-Charakter besitzt und die Elektronendichte des aromatischen Systems gegenüber anderen delokalisierten Systemen deformiert ist (HOMO-3).

Ursächlich für die Deformierung der aromatischen Elektronendichte ist die starke Interaktion (Pauli-Repulsion) zwischen den delokalisierten Elektronen des Aromaten und dem kernnahen freien Elektronenpaar des Silylanions (Abbildung 17).

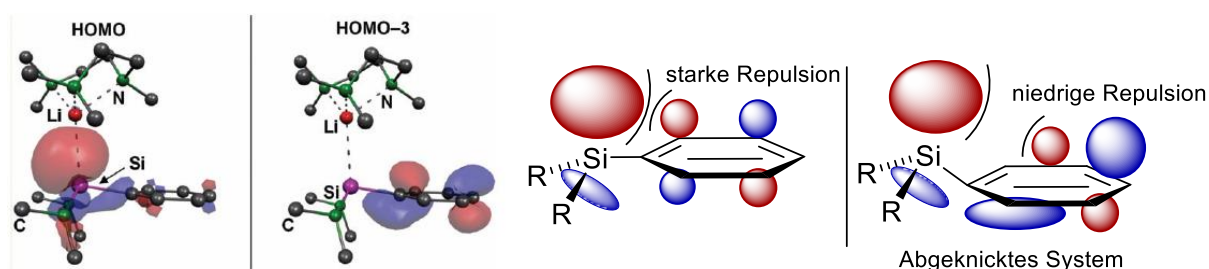


Abbildung 17 Darstellung der HOMOs der Grenzorbitalen und schematische Darstellung der Pauli-Repulsion zwischen den besetzten Grenzorbitalen.<sup>[9]</sup>

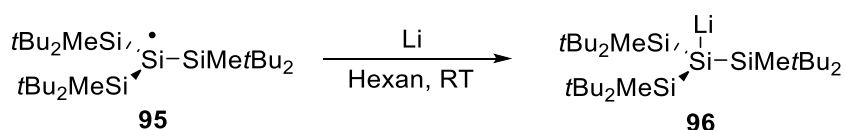
Daraus folgend wird die Pauli-Repulsion durch das Wegknicken der Aromaten und einer unsymmetrischen Verteilung der Grenzorbitale des aromatischen Systems minimiert. Große Substituenten am Siliciumatom beeinflussen in Folge dessen die Repulsion, so dass mehrere aromatische Substituenten am Siliciumatom jeweils unterschiedliche Torsionswinkel aufweisen. Wird der *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Siliciumatom durch elektronegativere Substituenten erhöht, tritt eine verstärkte Pauli-Repulsion auf und es werden kleinere Torsionswinkel wie bei Verbindung **92** erhalten.

### 2.4.1.4 Lösungsmittelfreie und Metall-separierte Silylanionen

Stereoselektive Silicium-basierte Chemie verbreitet sich immer mehr in jüngster Zeit. Dabei ist es wichtig, derartige Reaktionen zu verstehen, um diese effektiv und gezielt gestalten zu können. Damit bei einer stereoselektiven Synthese die Information erhalten bleibt, darf die Inversionsbarriere des stereogenen Atoms nicht überschritten werden, da sonst die Verbindung racemisiert. Damit im Voraus Aussagen getroffen werden können, ob eine Reaktion möglich ist und die Stereoinformation erhalten bleibt, ist es sinnvoll die Reaktion quantenchemisch im Vorhinein zu berechnen. Berechnungen von Inversionsbarrieren ergeben nur dann genaue Werte, wenn auch vorher die elektronische Situation am stereogenen Atom (hier das Siliciumatom) verstanden wurde, da sonst modellierte Systeme auf falschen Grundlagen basieren und so zweifelhafte Ergebnisse liefern. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Synthese und Charakterisierung von Silaniden nötig ist und Modelle zur Simulation von freien Silylanionen entwickelt werden müssen. Auch wenn bereits viele Zugänge zu Silaniden gefunden wurden, mangelt es an Möglichkeiten zur Darstellung und Charakterisierung von Solvens- und Metall-freien Silylanionen. Es existieren nur wenige Beispiele, in welchen das Metall separiert wurde, aber keine Beispiele von „freien“ Silylanionen. Mit dieser Problematik beschäftigt sich die Dissertation im weiteren Verlauf. Folgende Beispiele von Metall-separierten Silylanionen sind in der Literatur bereits bekannt.

### 2.4.1.5 Solvens-freie Silyl-Monomere

Ein Beispiel eines Lösungsmittel-freien Lithiosilans lieferte der Arbeitskreis um *Sekiguchi* im Jahr 2002. Als Edukt diente das Tris[di-*tert*-butyl(methyl)silyl]silyl-Radikal **95**. Dieses wurde in Hexan mit elementarem Lithium bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 33).<sup>[61]</sup>



Schema 33 Darstellung des Solvens-freien Lithiosilans **96**.

Das Solvens-freie Silylanion wurde als sehr luftempfindlicher, gelber Kristall (Abbildung 18) mit einer Ausbeute von 62% erhalten. Das Lithiosilan kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Dabei beträgt die Si–Li-Bindungslänge des lithiierten Siliciumatoms 2.531(6) Å und ist somit kürzer als die bereits berichteten Abstände bekannter Lithiosilane [vgl. 2.628(4)-2.684(2) Å].<sup>[9]</sup>

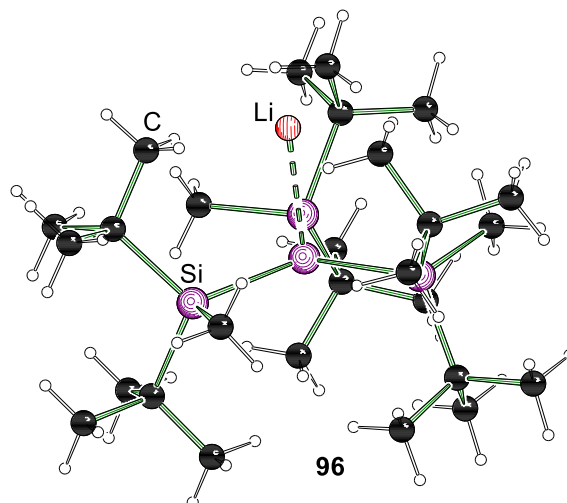
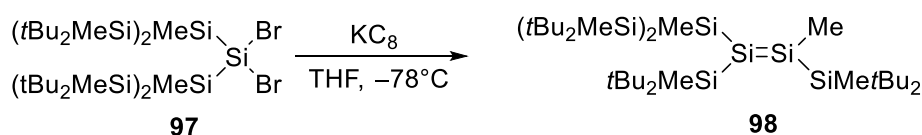


Abbildung 18 Kristallstruktur von der Solvens-freien Lithiosilans **96**.

Ein besonderes Merkmal der Struktur ist, dass das anionische Silylion nahezu planar vorliegt [ $\text{Si}(1)\text{--Si}(3)\text{--Si}(4) = 119.7(3)^\circ$ ]. Dies ist ungewöhnlich, da die Silanide eigentlich tetraedrische Geometrien bevorzugen. Weiterhin wurden in dieser Struktur sehr kurzen Si–Si-Bindungsabstände [durchschnittlich 2.3632(8) Å] erhalten [vergleichend:  $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{SiH}$ : 2.450(2) Å und  $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Si}\cdot$ : 2.4210(7) Å<sup>[61]</sup>]. Ursächlich für die hierbei nahezu planare Struktur um das zentrale Siliciumatom sind agostische Wechselwirkungen der benachbarten CH-Bindung mit dem Lithiumion. Durch die Koordination von THF geht diese Wechselwirkung verloren und geht in die tetraedrische Geometrie am zentralen Siliciumatom über.

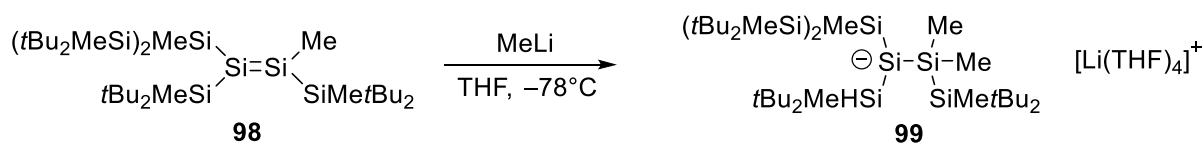
#### 2.4.1.6 Darstellung der Solvens- und Metall-freien Spezies aus Disilenen

Ein weiterer Ansatz für die Darstellung eines freien Silylanions publizierte ebenfalls die Gruppe um *Sekiguchi* im Jahr 2003. Aus einem dibromierten Polysilan wurde durch die Umsetzung mit Kaliumgraphit in THF bei tiefen Temperaturen das Disilen **98** (Schema 34) erhalten.<sup>[62]</sup>



Schema 34      Synthese des Disilens **98** in THF ausgehend von einem dibromierten Polysilan.

Durch weitere Umsetzung des Disilens mit Methyllithium wurde eine Methylgruppe an das Siliciumzentrum addiert und ein Lösungsmittel- und Metall-freies Silylanion (Schema 35) dargestellt.



Schema 35      Darstellung des Solvens- und Metall-separierten Silylanions **99**.

Weiterhin wurde das Anion als kristalliner Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 89% isoliert und konnte röntgenkristallographisch untersucht werden (Abbildung 19). Das Silylanion **99** lag dabei im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P_n$  vor.

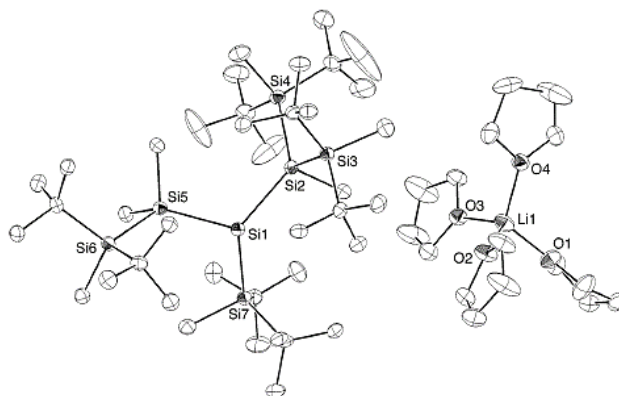


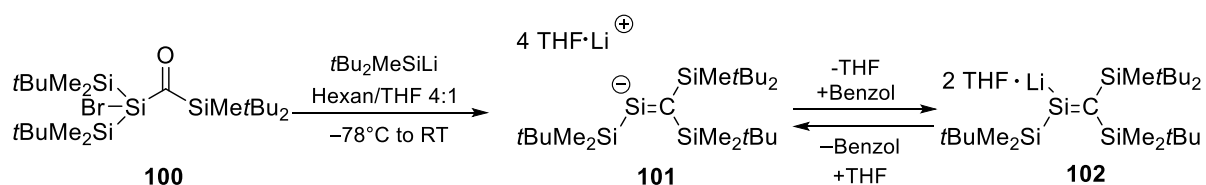
Abbildung 19      Kristallstruktur des freien Silylanions **99** und Solvens-koordinierten Lithiumionen.

Das freie Silylanion wurde durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Siliciumzentrum abgeschirmt und so stabilisiert. Die hohe Stabilität des Silylanions spielt ebenfalls bei der selektiven Addition der Methylgruppe eine große Rolle, so dass die Addition der Methylgruppe lediglich an der sterisch ungehinderten Seite des Disilens erfolgt. Im Gegensatz zu dem ersten Beispiel im Kapitel **2.4.1.5** ist das Silylanion nicht planar umgeben [ $\text{Si}(2)\text{--Si}(1)\text{--Si}(5) = 115.34(8)^\circ$ ]. Auch hier werden

teilweise sehr kurze Si–Si-Bindungsabstände beobachtet [Si(1)–Si(5)= 2.376(2) Å, durchschnittlich: 2.433(2) Å].<sup>[62]</sup>

### 2.4.1.7 Isolierung und Charakterisierung von solvensseparierten freien Silenyl-Lithium-Spezies

Es ist ebenfalls möglich, wie die Arbeitsgruppe um *Apeloig* im Jahr 2016 zeigen konnte, freie Silylanionen aus Bromoacylsilanen durch Umsetzung mit Lithiosilanen darzustellen (Schema 36). Weiterhin war es möglich, durch einen Wechsel des Lösungsmittels eine reversible Umwandlung des erhaltenen Silylanions zwischen der separierten Spezies **101** und des Kontaktionenpaars **102** zu induzieren.<sup>[63]</sup>



Schema 36 Darstellung des freien Silenyl-Anions und Wechsel zwischen Kontakt Paar **102** und Solvens-separierter Spezies **101**.

Die erste separierte Silenyl-Lithium-Spezies **101** konnte erfolgreich in Form grüner Kristalle erhalten und untersucht werden. Die auftretende Problematik bestand darin, dass die Qualität der Kristallstruktur mit einem R-Wert von ca. 12% nicht herausragend war. Trotzdem kann bei einem Si–Li-Abstand von ca. 7.17 Å von einer separierten Verbindung gesprochen werden. Durch weitere Zugabe von Benzol als Lösungsmittel verfärbte sich die Lösung rötlich-violett und es konnte das Kontakt-Ionenpaar **102** erhalten werden. Die Kristallstruktur zeigt hier, dass das Lithiumion von zwei THF Molekülen koordiniert wird (Abbildung 20, links). Der Si–Li-Abstand war deutlich kleiner als im Fall des separierten Ionen-Paares und betrug 2.713(12) Å. Die erneute Separierung des Lithiumions vom Siliciumatom konnte durch die Umsetzung mit 12-Krone-4 erreicht werden. Die so erhaltene Silenyl-Lithium-separierte Spezies konnte als blaue Kristalle mit einem R-Wert von 9% erhalten werden (Abbildung 20, rechts). Der Si–Li-Abstand betrug in dieser Spezies 7.223(1) Å, so dass beide Atome deutlich separiert voneinander vorlagen.

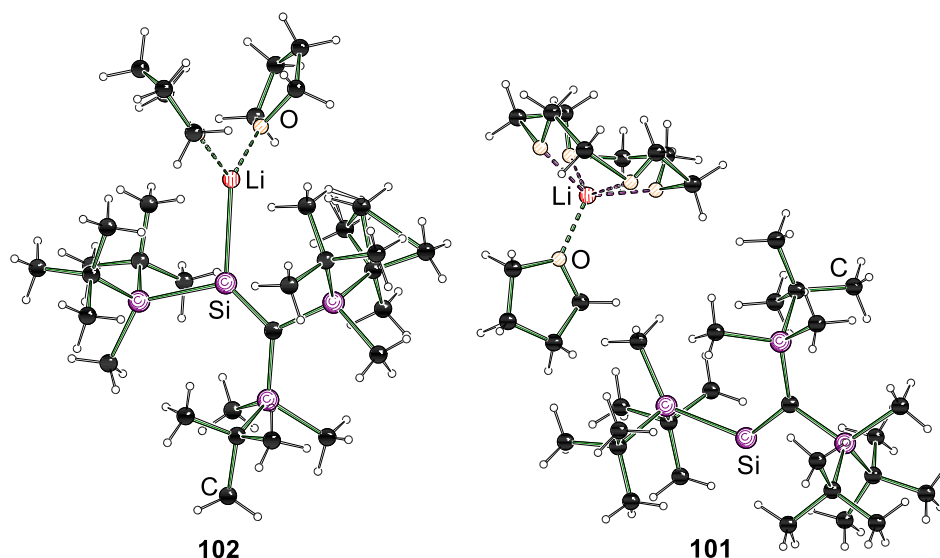


Abbildung 20 Kristallstruktur des Kontakt-Paares **102** (links) und der separierten Silenyl-Lithium-Spezies **101** (rechts).

Das Lithiumion wird nun von einem Kronenether und einem THF-Molekül komplexiert. Die Geometrie um die Si–C-Bindung in beiden Spezies ist nahezu planar. Zusätzlich ist die Länge der Bindung des Silylanions zum anliegenden Siliciumzentrum mit einer Bindungslänge von 2.486(2) Å im Bereich literaturbekannter analoger Siliciumverbindungen.<sup>[60]</sup> Die Reaktivitäten des Silylanions ist Gegenstand aktueller Forschung des Arbeitskreises.

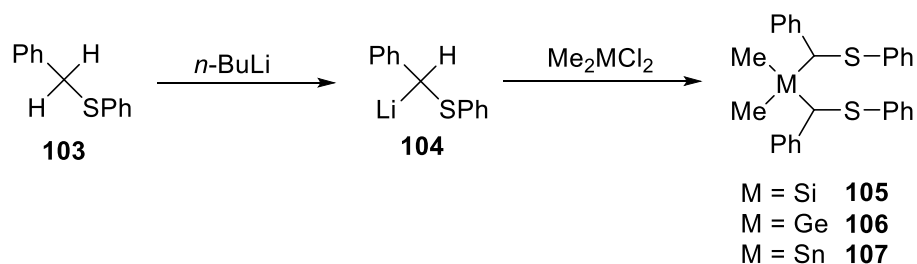
## 2.5 Darstellung siliciumbasierter Schwefel-Liganden

Schwefel ist nach dem HSAB-Prinzip ein weiches Atom und ein in der Ligandenchemie oft eingesetztes Element. Im folgenden Kapitel wird die Darstellung von Silicium-basierten Liganden näher erläutert. Dabei werden verschiedene Methoden vorgestellt, um  $\alpha$ -,  $\beta$ -Thioether-Liganden darzustellen und deren Anwendungen. Weiterhin soll auf die Reaktivitäten und spezielle Reaktionsmöglichkeiten eingegangen werden.

### 2.5.1 Darstellung $\alpha$ -Schwefel-Liganden

Eine effektive Methode  $\alpha$ -Thioether-Liganden darzustellen wurde von der Arbeitsgruppe um *Bickelhaupt* (Schema 37), basierend auf den Arbeiten von *Screttas et al.*<sup>[64]</sup> im Jahr 1988 vorgestellt. Die Arbeiten von *Screttas et al.* wiederum basierten

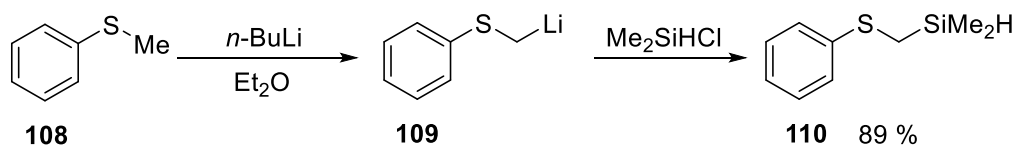
auf der ersten Lithiierung von Thioanisol mittels DABCO und *n*-BuLi gezeigt von *Corey* und *Seebach* im Jahre 1966.<sup>[65]</sup> *Screttas et al.* synthetisierten ausgehend von Benzyl(phenyl)sulfan **103** durch Zugabe von *n*-Butyllithium das entsprechende Carbanion **104**. Das lithiierte Carbanion wurde nun von *Bickelhaupt* mit verschiedenen Chloriden umgesetzt und es wurden die gewünschten  $\alpha$ -Thioether-Liganden mit schweren Kohlenstoffhomologen dargestellt (Schema 37).<sup>[66]</sup>



Schema 37 Darstellung von Di- $\alpha$ -Thioether-Liganden.

Die lithiierten Carbanionen wurden in dieser Synthese im Überschuss zugegeben und bezogen auf das Chlorsilan die Produkte in quantitativen Ausbeuten erhalten. Die Reaktion der Carbanionen mit den Chlorsilanen verlief stereounselektiv, so dass in allen Synthesen ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren beobachtet wurde. Diese konnten jedoch erfolgreich durch Kristallisation getrennt werden.

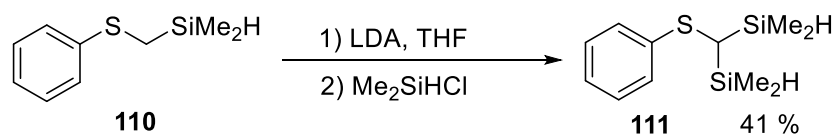
Ein weiterer, einfacher Zugang zu  $\alpha$ -Thioether Liganden lieferte der Arbeitskreis um *Nakano et al.* mit der Ausgangsverbindung Thioanisol.<sup>[67]</sup> Dieses wurde zuerst in Diethylether vorgelegt und im Anschluss mit äquimolaren Mengen *n*-Butyllithium versetzt (Schema 38). Die lithiierte Spezies wurde nachfolgend mit Dimethylchlorsilan abgefangen.



Schema 38 Zugang zu  $\alpha$ -Thioether Liganden über die Lithiierung von Thioanisol.

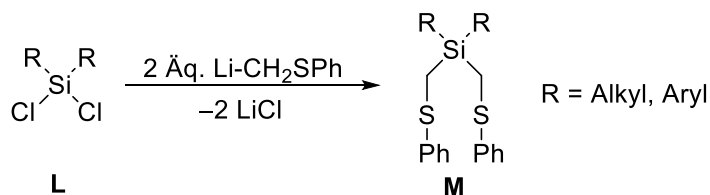
Die Synthese erfolgt bei Raumtemperatur und liefert den  $\alpha$ -Thioether Liganden sehr gute Ausbeuten. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass es möglich ist den Thioether-Liganden nach der Synthese weiter zu funktionalisieren. Dabei wurde der entstehende Ligand weiter mit Lithiumdiisopropylamin in THF umgesetzt. Es erfolgte eine Deprotonierung in  $\alpha$ -Position zum Siliciumatom und durch das Abfangen mit einem

Chlorsilan wurde das substituierte Produkt **111** mit einer Ausbeute von 41% erhalten (Schema 39)



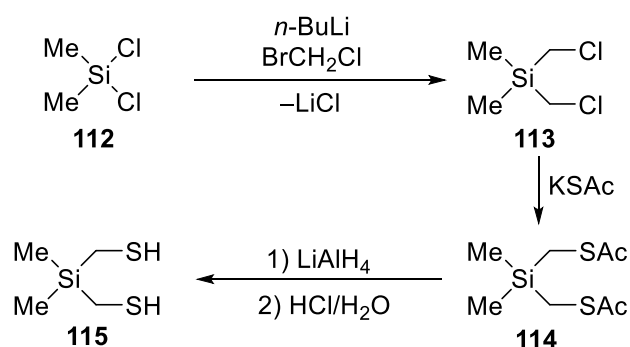
Schema 39  $\alpha$ -Funktionalisierung eines  $\alpha$ -Thioether-Liganden.

Basierend auf der Methode von *Nakano et al.* wurde 1996 im eigenen Arbeitskreis von *S. Lüdke* und *E. Wack* die Synthese eines zweifach substituierten  $\alpha$ -Thioether-Liganden vorgestellt. Es wurden verschiedene Alkyl- und Aryl-substituierte Liganden mit guten Ausbeuten dargestellt (Schema 40).<sup>[68]</sup>



Schema 40 Darstellung verschiedener Bis[(phenylthio)methyl]silane.

Eine neue Methode berichtete die Arbeitsgruppe um *Weigand et al.*. Im ersten Schritt dieser Synthese wird ein Dichlorsilan **112** zu einem Bis(chlormethyl)silan **113** mittels *in situ* hergestellten (Chlormethyl)lithium umgesetzt. Im zweiten Schritt wird das isolierte Bis(chlormethyl)silan **113** mit Kaliumthioacetat zur Reaktion gebracht und das entsprechende Acetylthiomethylsilan **114** wurde mit sehr guten Ausbeuten von 97% erhalten. Im Anschluss wurde durch die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und abschließender Behandlung mit Salzsäure das Bis(thiomethyl)silan **115** mit einer Ausbeute von 92% erhalten (Schema 41).<sup>[69]</sup>

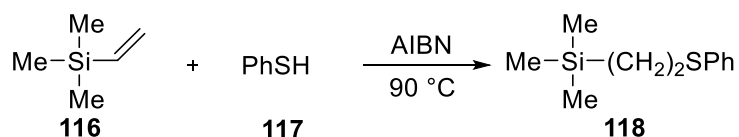


Schema 41 Synthese von Bis(thiomethyl)silan ausgehend von Dichlormethylsilan.

Die Methode erlaubt im Gegensatz zu dem bereits berichteten Methoden die Synthese von  $\alpha$ -Thioether-Liganden, in welchen die Thiol-Funktionalisierung erhalten bleibt. Weiterhin ermöglichte dieses Verfahren die Umsetzung cyclischer und ebenfalls dreifachsubstituierter Chlorsilane zu dem gewünschten Thiomethyl-Liganden in hohen Ausbeuten.

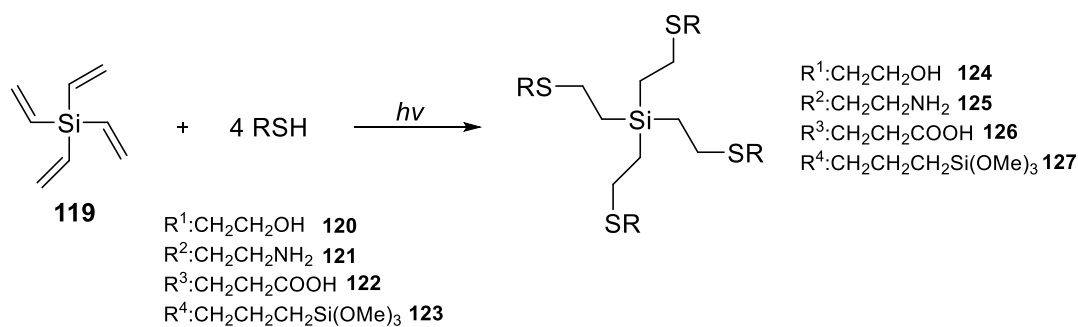
## 2.5.2 Darstellung $\beta$ -Schwefel-Liganden

Über die Darstellung von siliciumbasierten  $\beta$ -Schwefel-Liganden wird in der Literatur vergleichsweise wenig berichtet. Der allgemein genutzte Weg ist die Synthese über Vinylsilane. Diese werden mit der entsprechenden Thiol-Verbindung unter Einsatz von Radikalstartern umgesetzt. Der erste Bericht geht dabei auf die Arbeitsgruppe um *Schechter* im Jahre 1982 zurück. Diese setzten Trimethylvinylsilan (**116**) mit Thiophenol (**117**) in Anwesenheit von AIBN um. Dabei wurde das gewünschte Produkt **118** fast quantitativ (90%) erhalten (Schema 42).<sup>[70]</sup>



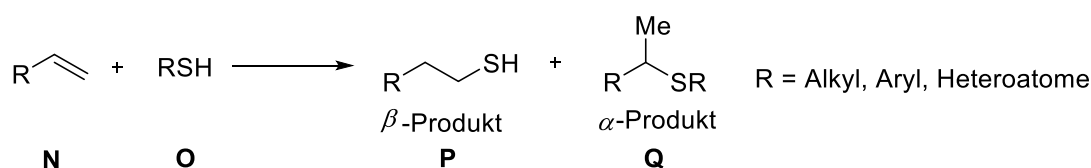
Schema 42 Erste Darstellung von  $\beta$ -Schwefel-Liganden über eine Thiol-En Reaktion mittels AIBN.

Basierend auf *Schechters* Arbeit stellten *David Son et al.* im Jahr 2008 einen besonders effektiven Zugang zu  $\beta$ -Schwefel-Liganden vor. Die Darstellung erfolgte hierbei über eine Thiol-En-Reaktion, ausgehend von kommerziell erhältlichem Tetravinylsilan (**119**). Das Tetravinylsilan wurde, abhängig vom Edukt sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln gelöst und mit dem jeweiligen Thiol zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde durch Bestrahlung bei 365 nm initiiert. Dabei erfolgte je nach Edukt der vollständige Umsatz schon nach bereits 2-4 h (Schema 43).<sup>[71]</sup>



Schema 43 Darstellung von  $\beta$ -Thioether-Liganden über eine photoinduzierte Thiol-En-Reaktion.

Die in Schema 43 gezeigten Substituenten sind nur einige Beispiele der im Arbeitskreis synthetisierten Verbindungen. Die Ausbeuten der Reaktionen rangierten hierbei zwischen 66% und 99%. Eine Besonderheit sind die milden Bedingungen der Reaktion und dass diese nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt werden muss. Ein Nachteil dieser Synthese besteht darin, dass in Abhängigkeit vom Edukt auch das  $\alpha$ -Isomer erhalten wird (Schema 44)



Schema 44 Bildung des  $\alpha$ -Isomers als Nebenprodukt bei der Thiol-En-Reaktion.

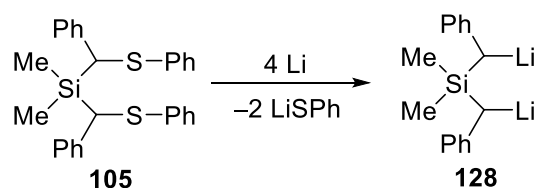
Weiterhin war es nötig in wenigen Synthesen zusätzlich Benzophenon als Photoinitiator (1 mol%) einzusetzen.

## 2.6 Reaktivität von siliciumbasierten Thioether-Liganden

### 2.6.1 Reduktive C–S-Bindungsspaltung

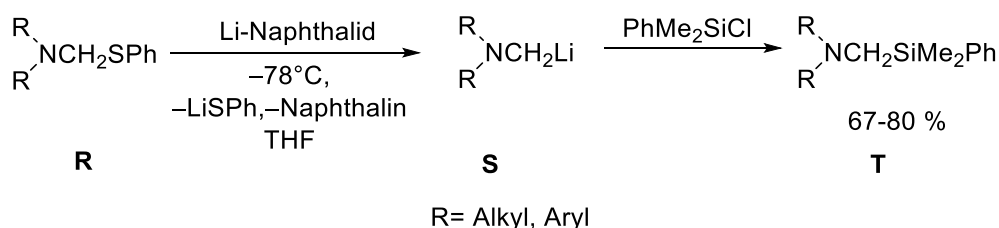
Die synthetisierten  $\alpha$ -Thioether-Liganden sind nicht nur als Liganden zur Koordination von Metallen hervorragend geeignet, sondern sie dienen auch als Vorstufen für Organosilan-Bausteine. Diese können durch die Umsetzung mit elementarem Lithium oder Lithiumreagenzien in einer reduktiven C–S-Bindungsspaltung generiert werden. Die reduktive C–S-Bindungsspaltung mittels elementarem Lithium in Silicium-basierten Systemen, wie bereits im Kapitel 1.5.2 erwähnt, wurde 1988 von *Bickelhaupt et al.* vorgestellt.<sup>[66]</sup> Basierend auf dem Konzept von *Screttas et al.* der C–S-

Bindungsspaltungen in Kohlenstoff-basierten Systemen durchführte,<sup>[64]</sup> erweiterte dieser die Synthese auf Silicium-Verbindungen (Schema 45).<sup>[66]</sup>



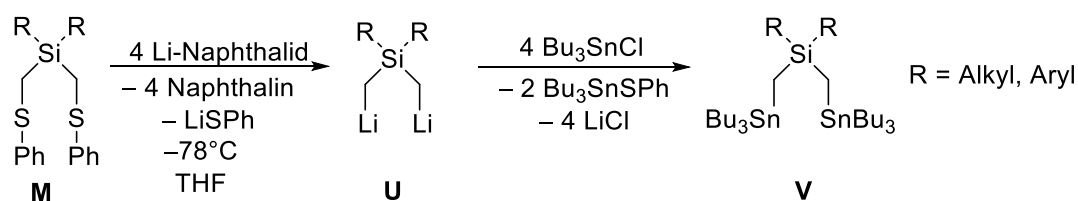
Schema 45 Reduktive C–S-Bindungsspaltung mittels elementarem Lithium.

Limitiert wurde diese Reaktion durch die Notwendigkeit von  $\pi$ -Donoren am Kohlenstoffatom der C–S-Bindung. Zu dem Zeitpunkt waren keine allgemeinen Synthesen für nicht  $\pi$ -stabilisierte Bis(lithiomethyl)silane bekannt. Der Lösungsweg führte über die C–S-Bindungsspaltung mittels einer Lithiumnaphthalid-Lösung. Dieses Konzept wurde 1996 im eigenen Arbeitskreis von *Strohm* auf Basis von Aminosystemen durchgeführt. Es wurde ein einfacher Zugang zu nicht stabilisierten (Lithiomethyl)aminen **S** gezeigt. Die in dieser Synthese benötigten Edukte wurden durch eine Ein-Topf-Synthese aus Thiophenol, Formaldehyd und sekundären Aminen dargestellt. Die synthetisierten (Phenylthiomethyl)amine **R** wurden nachfolgend mit einer Lithiumnaphthalid-Lösung umgesetzt und es konnte die selektive Bildung des (Lithiomethyl)amins **S** beobachtet werden. Dies wurde ebenfalls durch eine erneute Abfangreaktion mit Chlorsilanen bestätigt (Schema 46).<sup>[72]</sup>



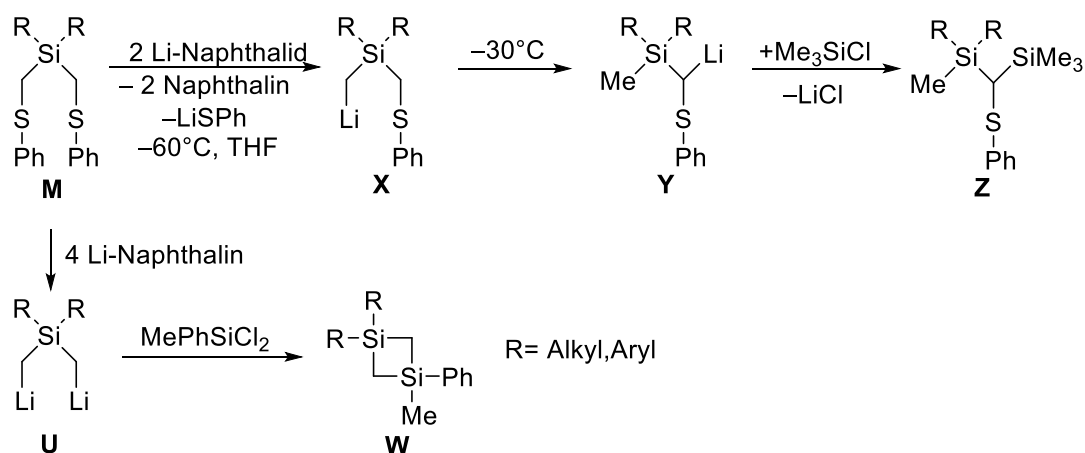
Schema 46 Selektive, reductive C–S-Bindungsspaltung bei (Phenylthiomethyl)aminen.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Konzept weiter auf Bis(phenylthiomethyl)silane im gleichen Jahr von *Lüdke* und *Wack* ebenfalls aus dem eigenen Arbeitskreis erweitert. Dies ermöglichte eine selektive Synthese von 1,3-Dilithiosilanen mit sehr guten Ausbeuten und eröffnete viel Potential für weitreichende Synthesen (Schema 47).



Schema 47 Darstellung verschiedener 1,3-Dilithiosilane und anschließende Abfangreaktion mit  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ .

Es wurde im gleichen Rahmen ohne Erfolg versucht, die analoge Kohlenstoffspezies von Verbindung **U** (1,3-Dilithiierte Spezies) darzustellen. Dies zeigt, dass das Siliciumatom für die S–C-Bindungspaltung ohne  $\pi$ -stabilisierende Substituenten essentiell ist. Es konnte gezeigt werden, dass auch beim Einsatz von zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid selektiv bei  $-60^\circ\text{C}$  eine Monolithiierung durchgeführt werden konnte. Durch die Erhöhung der Temperatur auf  $-30^\circ\text{C}$  konnte eine  $\alpha$ -Deprotonierung beobachtet und durch Abfangen mit Trimethylchlorsilan bestätigt werden (Schema 48).



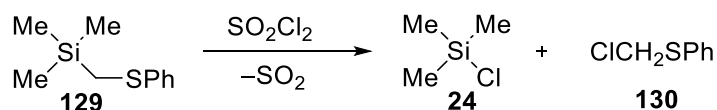
Schema 48 Selektive C–S-Bindungspaltung mittels Lithiumnaphthalid und anschließende Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan.

Die einfache Synthese zu 1,3-Dilithiosilanen durch C–S-Bindungspaltung ermöglichte im Anschluss den Zugang zu cyclischen Disilanen. Die gezielte Synthese der Lithiosilane eignete sich durch den schrittweisen Ablauf der Synthese zum Aufbau unsymmetrischer 1,3-Disilacyclobutane **W**.

## 2.6.2 Spaltung mit Sulfurylchlorid

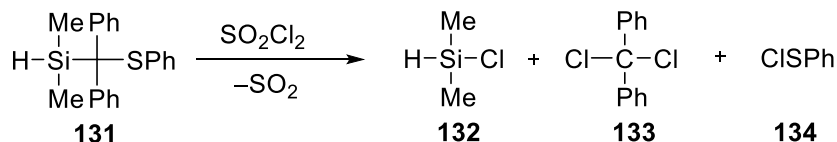
Eine weitere, im eigenen Arbeitskreis beobachtete Reaktion von Methylthiosilanen stellt die Umsetzung mit Sulfurylchlorid dar. Im Jahr 1994 wurde von *Lüdke* beobachtet,

dass durch den Einsatz von Sulfurylchlorid selektiv Si–C-Bindungsspaltungen innerhalb der Thioether-Gruppe auftraten (Schema 49).<sup>[73]</sup>



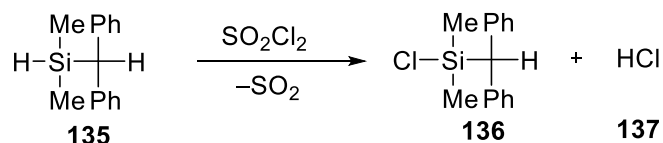
Schema 49 Selektive Si–C-Bindungsspaltung an der Thioether-Gruppe durch Sulfurylchlorid.

Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass sie nicht nur selektiv abläuft, sondern auch quantitative Ausbeuten liefert. Werden aber die Systeme auf  $\alpha$ -Stellung-substituierte Thioether-Liganden ausgeweitet, konnte durch *Frenzel-Dettweiler* ebenfalls aus dem eigenen Arbeitskreis gezeigt werden, dass nicht nur die Si–C- sondern auch eine C–S-Bindungsspaltung auftrat.<sup>[74]</sup>



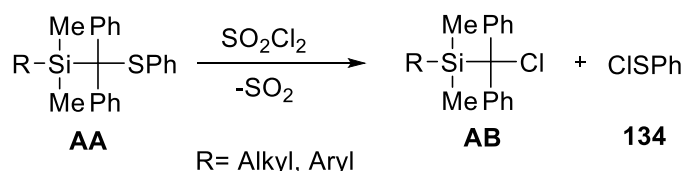
Schema 50 Spaltungsreaktion phenylsubstituierter Thioetherliganden.

Innerhalb der gleichen Arbeit wurde analog zu Verbindung **131** eine Variante der Verbindung ohne eine Thioetherfunktionalität synthetisiert und das Spaltungsverhalten untersucht (Schema 51). Dabei konnte festgestellt werden, dass entgegen der Erwartungen hier nur die Si–H-Bindung substituiert wurde.



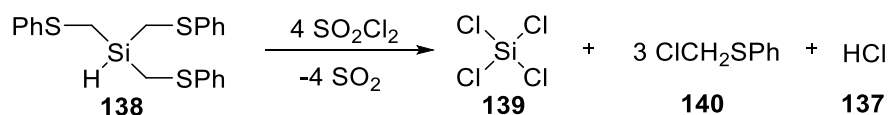
Schema 51 Selektive Si–H-Bindungsspaltung der Verbindung **135**.

In weiteren Arbeiten von *Grauvogel* wurde festgestellt, dass, wenn ein rein Alkyl-substituiertes Thioethersilan mit einem Überschuss Sulfurylchlorid umgesetzt wurde, keine Si–C-Bindungsspaltung stattfindet, sondern lediglich die Thiolat-Gruppe abgespalten wurde (Schema 52).<sup>[75]</sup>



Schema 52 Spaltungsverhalten rein Alkyl-substituierter Thioether-Liganden.

Die oben gezeigten Verbindungen wurden analog zu Sulfurylchlorid auch mit elementarem Brom umgesetzt. Dabei wurde das gleiche Spaltungsverhalten beobachtet und die bromierten Verbindungen auch in guten Ausbeuten erhalten. Nach weiterer Reaktionszeit von mehreren Tagen in der in Schema 52 gezeigten Reaktion konnte analog zu Schema 50 die Bildung des Chlorsilans beobachtet werden. Diese Methode wurde weiterhin auf Bis(thioether)silane erweitert und es konnte nachgewiesen werden, dass die disubstituierten Verbindungen sich analog zu monosubstituierten Verbindungen verhalten. Bei der Expansion der Methode auf trisubstituierte Systeme wurde ein abweichendes Reaktionsverhalten detektiert. Hier kam es nicht wie zuvor nur zum Si–C-Bindungsbruch, sondern es fand ebenfalls eine Si–H-Bindungsspaltung statt (Schema 53).



Schema 53 Spaltungsverhalten von Tris(phenylthio)methylsilanen mit Sulfurylchlorid.

Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion wurde in beiden beschriebenen Arbeiten nicht aufgeklärt. Trotzdem wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Reaktion über die Bildung eines Sulfoniumsalzes erfolgt, in welchem das [Diphenyl(phenylthio)methyl]silan resonanzstabilisiert wäre und so eine C–S-Bindungsspaltung erleichtert wäre.

Bei C–S-Spaltungen ähnlicher Verbindungen in der Literatur werden kationische oder radikalische Mechanismen vorgeschlagen. Ein radikalischer Mechanismus konnte innerhalb der Arbeit von *Grauvogel* ausgeschlossen werden, da die Reaktion der [Diphenyl(phenylthio)methyl]silane auch bei Zusatz von Inhibitoren abliefen. Weiterhin wurden die Tellurhomologe der Schwefelverbindungen synthetisiert und das Reaktionsverhalten mit Sulfurylchlorid untersucht. Bei der Umsetzung fand weder eine C–Te- noch eine Si–C-Bindungsspaltung statt. Folglich kann dieses spezifische

Spaltungsverhalten als charakteristisch für Silicium-basierte  $\beta$ -Thioether-Liganden angesehen werden. Dies wird auch durch die in Schema 51 gezeigte Reaktion deutlich. Durch die Abwesenheit der Thiolat-Gruppe findet keine Si–C- oder S–C-Bindungspaltung, sondern nur die Chlorierung des Silans statt.

## 2.7 Lumineszenz in der Metallorganischen Chemie

### 2.7.1 Photochemische Übergänge von Molekülen im Überblick

Zum näheren Verständnis von Lumineszenz sowie weiterer photoelektronischer An- bzw. Abregungsprozesse ist es lehrreich, sich ein Jabłoński Diagramm anzusehen (Abbildung 21). Dieses zeigt die möglichen strahlenden sowie strahlungslosen Übergänge von Elektronen in Molekülen.

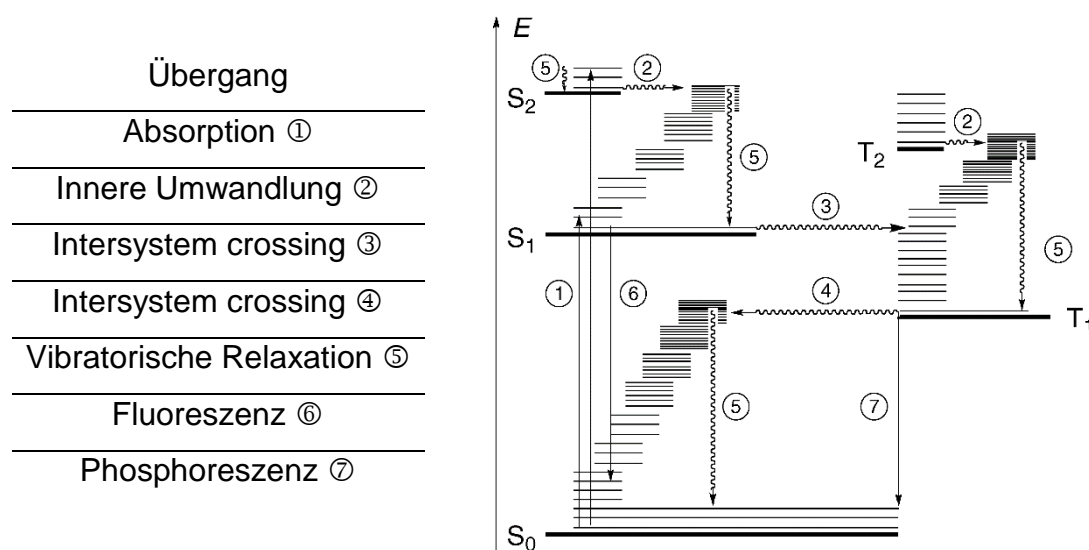


Abbildung 21 Übersicht der Prozess lumineszenter Vorgänge (Jabłoński-Diagramm) ( $S_n$ : Singulett-Zustände,  $T_1$ : Triplett-Zustand; die Linien über den jeweiligen Zuständen stellen die Schwingungszustände dar).<sup>[76]</sup>

Bei der Absorption wird ein Elektron durch Aufnahme eines Photons mit ausreichender Energie in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben. Die Anregung muss dabei nicht notwendigerweise in den Schwingungsgrundzustand erfolgen, sondern ist zwischen ähnlichen Schwingungszuständen begünstigt (Franck-Condon-Prinzip). Bei der vibratorischen Relaxation gelangt ein schwingungsangeregtes Molekül in den Schwingungsgrundzustand, durch die Abgabe von thermischer Energie. Bei der internen Konversion gelangt das Molekül aus einem Schwingungszustand eines höher gelegenen Singulett-Zustandes in den schwingungsangeregten Zustand des

nächstunteren elektronischen Zustandes. In selteneren Fällen, kann es zu einer Interkombination kommen. Hierbei durchläuft das Molekül den Wechsel zwischen Singulett- und Triplettzustand. Dieser Prozess erfordert eine Spinumkehr eines Elektrons und ist somit spinverboten. Das bedeutet, dass dieser Prozess quantenmechanisch sehr unwahrscheinlich ist. Neben diesen strahlungsfreien Übergängen existieren noch die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Hierbei handelt es sich um strahlende Übergänge und diese werden daher unter dem Begriff Lumineszenz zusammengefasst. Der Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz besteht darin, dass die Fluoreszenz den Übergang eines elektronisch angeregten Singulettzustand in einen energetisch tiefer gelegenen Singulettzustand darstellt. Dieser Prozess ist somit spinerlaubt. Im Gegensatz dazu steht die Phosphoreszenz, welche unter Spinumkehr aus einem angeregten Triplett-Zustand in einen energetisch tiefer gelegenen Singulettzustand erfolgt und somit spinverboten ist. Konkret äußert sich dieser Unterschied in der Lebensdauer der Übergänge, da diese für spinverbotene Übergänge wesentlich länger ist. In Tabelle 2 sind die durchschnittlichen Lebenszeiten der einzelnen Übergänge aufgeführt.

Tabelle 2 Durchschnittliche Lebensdauer verschiedener photochemischer Übergänge.<sup>[76]</sup>

Übergang	Dauer / s
Absorption ①	$10^{-15}$
Innere Umwandlung ②	$10^{-12} - 10^{-6}$
Intersystem crossing ③	$10^{-12} - 10^{-6}$
Intersystem crossing ④	$10^{-9} - 10^1$
Vibratorische Relaxation ⑤	$10^{-13} - 10^{-12}$
Fluoreszenz ⑥	$10^{-9} - 10^{-7}$
Phosphoreszenz ⑦	$10^{-6} - 10^{-3}$

## 2.7.2 Lumineszenz in Komplexen

Da es sich bei Übergangsmetall-medierten supramolekularen Strukturen prinzipiell um Komplexverbindungen handelt, besitzen diese häufig lumineszente Eigenschaften. Dabei bestimmen die Stellung des Metalls im Periodensystem sowie die Koordinationsgeometrie und Besetzung der *d*-Orbitale die energetische Lage der Molekülorbitale des Metallkomplexes. Je nach Lage der Molekülorbitale kann die Verbindung Licht im sichtbaren bzw. im UV-Spektrum absorbieren. Hierbei werden Elektronen des Metalls innerhalb der besetzten Molekülorbitale in ein energetisch höherliegendes Orbital angehoben. Bei der Rückkehr der Verbindung in den

energetischen Grundzustand kann die Verbindung die überschüssige Energie in Form von Strahlung abgeben. Diese emittierte Strahlung kann in Abhängigkeit von der relativen Lage von angeregtem und Grundzustand im sichtbaren Lichtspektrum liegen. Ein Beispiel für die Aufspaltung der d-Orbitale eines quadratisch-planaren Komplexes wird in Abbildung 22 gezeigt.

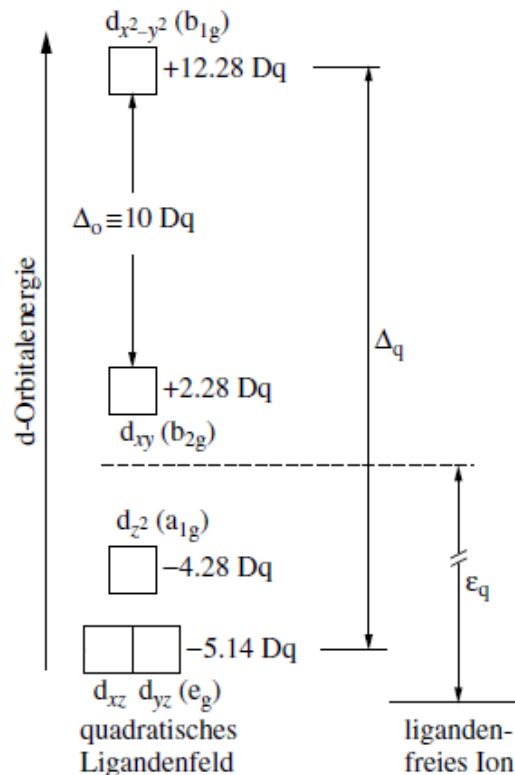


Abbildung 22 Ligandenfeld-Aufspaltung der d-Orbitale eines quadratisch-planaren Metallkomplexes.<sup>[77]</sup>

Ein Elektron kann von dem LUMO in ein höher gelegenes, leeres (bzw. halb besetztes) Orbital angehoben werden. Der energetische Abstand der beiden am Übergang beteiligten Orbitale bestimmt dabei sowohl die Energie der absorbierten Photonen, als auch die Energie der bei der Rückkehr in den Grundzustand abgegebenen Strahlung. Wie in der allgemeinen Einleitung diskutiert, kann die Abgabe der überschüssigen Energie des angeregten Zustandes in Form von Strahlung abgegeben werden. Da die Anregung und Strahlungsabgabe in diesem Fall durch die Orbitale des Metalls geschieht, wird hierbei von Metall-zentrierter Lumineszenz gesprochen.

### 2.7.2.1 Unterscheidung von Metall- und Liganden-zentrierter Lumineszenz sowie Charge-Transfer Übergängen

Neben der Metall-zentrierten Lumineszenz kann jedoch auch der Ligand selbst für die Strahlungsabgabe verantwortlich sein. Bei Liganden handelt es sich häufig um organische Verbindungen, welche unter Umständen bereits außerhalb eines Komplexes, das heißt in „freier Form“, lumineszente Eigenschaften zeigen können. Ein Beispiel einer lumineszenten organischen Verbindung ist Fluorescein (Abbildung 23).<sup>[78]</sup>

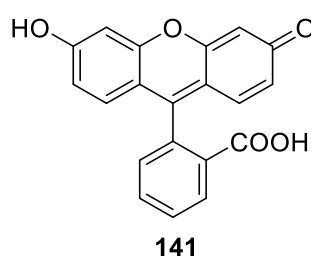


Abbildung 23 Struktur von Fluorescein.

Dieses fluoresziert bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 488 nm und emittiert Licht mit einer Wellenlänge zwischen 520 nm und 530 nm.<sup>[79]</sup> Die für die Fluoreszenz verantwortlichen Elektronen befinden sich in  $\pi$ - und n-Orbitalen. Die Anregung erfolgt meist in ein  $\pi^*$ -Orbital, da dieses energetisch in der Regel tiefer liegt als  $\sigma^*$ -Orbitale. Die Anregung eines Elektrons erfolgt aus dem energetisch höchstgelegenen, besetzten Orbital (HOMO) in das energetisch tiefste, unbesetzte Orbital (LUMO). Die energetische Lage der Orbitale kann durch Variation der Bedingungen, wie Temperatur, Lösungsmittel oder etwa dem pH-Wert der Lösung angepasst werden. Geschieht die Anregung und Fluoreszenz innerhalb der Orbitale eines Liganden, so wird dies Liganden-zentrierte Lumineszenz genannt. Insbesondere bei größeren organischen Molekülen kann jedoch neben den in Abbildung 21 gezeigten Übergängen auch die sogenannte Fluoreszenzlöschung auftreten. Hierbei gibt das Molekül die durch das absorbierte Photon aufgenommene Energie strahlungsfrei ab, etwa durch intramolekulare Elektronenübertragung oder aber durch Stoßprozesse mit anderen Molekülen in der Lösung.<sup>[80]</sup> In bestimmten Fällen können durch die Komplexbildung von Liganden mit Lewis-Säuren Prozesse, welche eine Fluoreszenzlöschung verursachen, unterbunden werden.<sup>[81]</sup> Das bedeutet, dass ein organischer Ligand erst durch Komplexbildung die Möglichkeit zur Lumineszenz

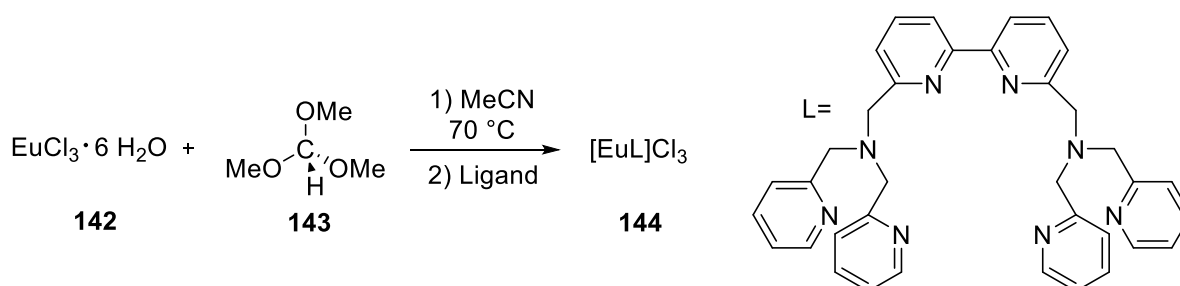
gewinnt. Eine letzte Möglichkeit zur Lumineszenz in Metallkomplexen stellen Charge-Transfer Übergänge dar. Hierbei werden bei geeigneter energetischer und räumlicher Lage von Metall- und Ligandenorbitalen entweder Elektronen des Liganden in antibindende Orbitale des Metalls übertragen oder aber Elektronen des Metalls in antibindende Orbitale des Liganden.<sup>[82]</sup>

### 2.7.3 Darstellung und Anwendung literaturbekannter lumineszierender Komplexe

Im folgenden Kapitel werden verschiedene ältere und auch aktuelle Beispiele aus der Literatur vorgestellt. Dabei wird auf die Synthese und Reaktivität eingegangen. Dieser Kapitel soll eine allgemeine Übersicht solcher Verbindungen und deren Anwendungspotential geben.

#### 2.7.3.1 Metallzentrierte Lumineszenz

Ein interessantes Beispiel für einen Komplex mit Metall-zentrierter Lumineszenz lieferte der Arbeitskreis um *Toftlund* 1997. Es wurden erfolgreich Europium(III)- und Gadolinium(III)-Ionen mit den Chelat-Polypyridin-Liganden 6,6-Bis-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-2,2-bipyridin komplexiert. Dabei wurde im ersten Schritt Europium(III)-chlorid in Acetonitril in Anwesenheit von Orthoameisensäuretrimethylester refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit dem entsprechenden Liganden umgesetzt (Schema 54).<sup>[83]</sup>



Schema 54 Synthese des Europium-Komplexes **144** und schematische Darstellung des eingesetzten Liganden.

Die Autoren beziehen sich hierbei lediglich auf eine schematische Darstellung des Komplexes, da die Kristallstruktur und somit die genaue Struktur der Koordination nicht

vorhanden ist. *Toftlund et al.* zeigte, dass durch UV-Bestrahlung in Wasser oder Methanol die Lösung starke Lumineszenz aufweist. Dabei betragen die Lumineszenz-Lebenszeiten bei 296 K in Wasser, D<sub>2</sub>O, MeOH und CD<sub>3</sub>OD jeweils 0.78, 1.28, 0.98 und 1.25 ms. Die Lumineszenz basiert in diesem Komplex auf mehreren schmalen Linien im Emissionsspektrum, korrespondierend zu den  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  Übergängen. Durch die Komplexierung des Liganden konnte im Absorptionsspektrum eine Rotverschiebung beobachtet werden (Abbildung 24).

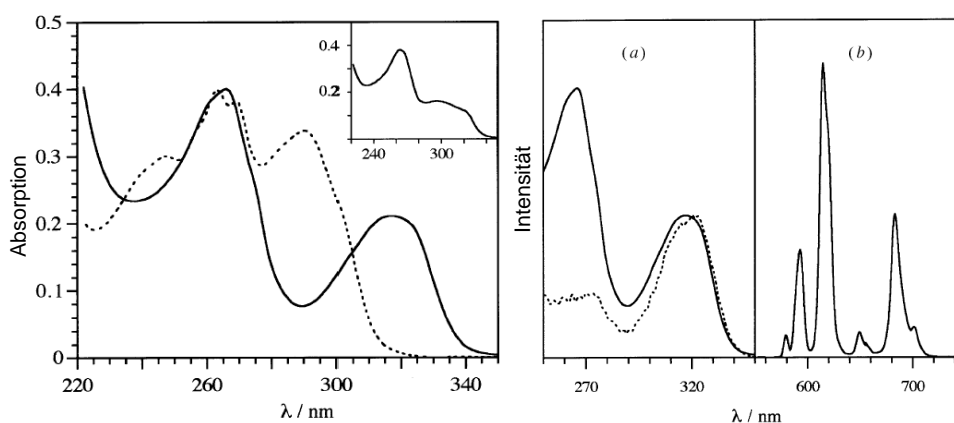
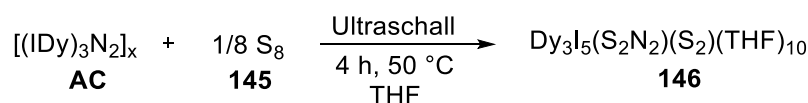


Abbildung 24 Absorptionsspektrum des Eu(III)-Komplexes (—) und des freien Liganden (···) in Methanol (links) und Excitationspektrum (—,  $\lambda_{em} = 613$  nm) des Eu(III)-Komplex in Wasser bei 296 K und Absorptionsspektrum (···) des Eu(III)-Komplexes in Methanol (rechts, a) sowie Emissionsspektrum ( $\lambda_{exc} = 320$  nm) des Eu(III)-Komplexes in Wasser bei 296 K (rechts, b).

Die beobachtete Rotverschiebung beruht auf der Verschiebung der Absorption des Bipyridin-eigenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Überganges bei 288 nm infolge der Komplexierung. Weiterhin können im Emissionsspektrum die intensiven Signale den  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (0-6) Übergängen zugewiesen werden. Es konnte eine gute Quantenausbeute von 4.6% in Wasser und 8.9% in D<sub>2</sub>O erhalten werden, was auf die effektive Abschirmung des Metallzentrums gegenüber Quencher-Moleküle durch den sterisch anspruchsvollen Liganden zurückzuführen ist.

Ein ungewöhnliches Beispiel lieferte *Bochkarev et al.* im Jahr 2016.<sup>[84]</sup> Es wurden neue, vorher nicht beobachtete Komplexe des Typs  $Ln_3I_5(S_2N_2)(S_2)(THF)_{10}$  in Reaktionen von Neodymium- und Dysprosiumnitriden mit Schwefel dargestellt. Der Arbeitskreis um *Evans* konnte bereits zeigen, dass Yttriumnitride mit elementarem Schwefel binukleare Komplexe mit Schwefel-Verbrückungen ergeben.<sup>[85]</sup> Basierend auf *Evans* Ergebnissen wurde das System auf Neodymium- und Dysprosiumionen erweitert. Der Komplex wurde durch die Umsetzung in Tetrahydrofuran mit

elementarem Schwefel synthetisiert. Nach vier Stunden im Ultraschall bei 50 °C wurde die gewünschte Spezies isoliert (Schema 55).



Schema 55 Darstellung des Dysprosium-Komplexes **146**.

Obwohl von der Verbindung keine Kristallstruktur vorliegt wurde angenommen, dass sie analog zu der Neodymium-Spezies koordiniert vorliegt (Abbildung 25)

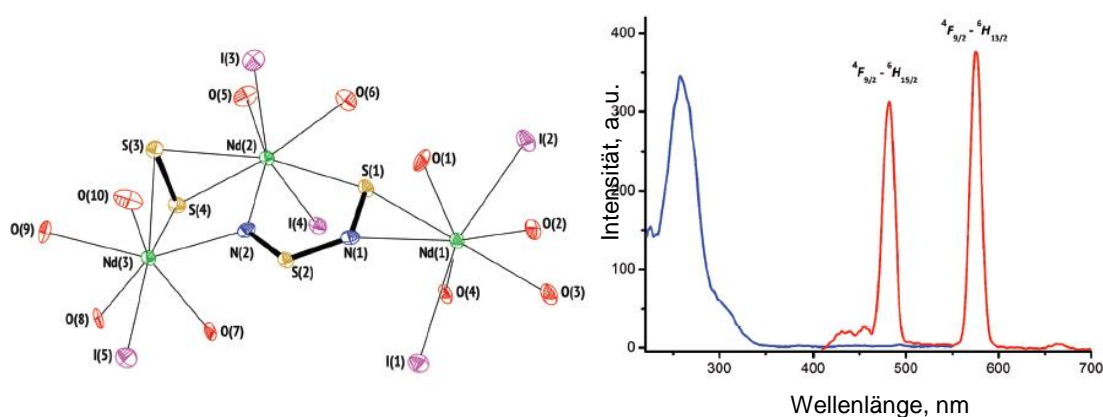


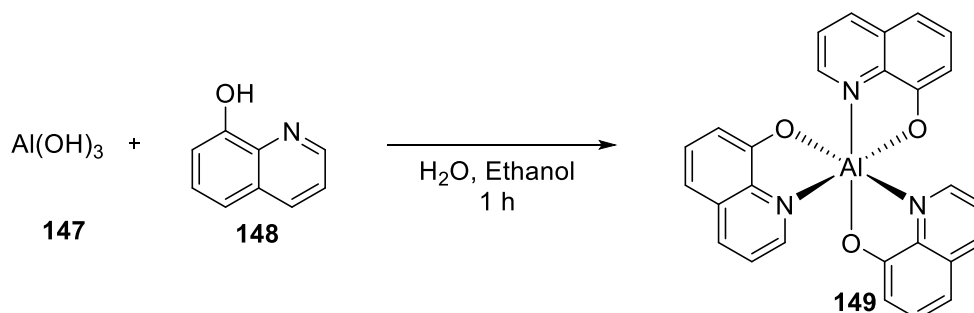
Abbildung 25 Festkörperstruktur des Neodymium-Komplexes (links) und die gemessenen Absorption- und Emissionsspektren des Dysprosium-Komplexes (rechts).

Das besondere Merkmal der Komplexe sind die in Abbildung 25 gezeigten  $\text{N}_2\text{S}_2$ -Verbrückungen. Es wurden im Anschluss die photophysikalischen Eigenschaften aller Komplexe untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass nur die Dysprosium-basierte Verbindung bei einer Exzitation im Bereich von 260 nm luminesziert. Hierbei erscheinen die zwei für Dysprosium(III)-Ionen typischen Banden bei 482 nm und 575 nm (Abbildung 25) für die Übergänge  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  und  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . Dabei wird angenommen, dass die Lumineszenz der Verbindung von den Dysprosium-Ionen des fünfgliedrigen Ringes [analog zur Abbildung 25 Nd(2)] ausgeht. Weitere Untersuchungen zu dem Ursprung der Lumineszenz werden aktuell im dem oben genannten Arbeitskreis durchgeführt.

### 2.7.3.2 Liganden-zentrierte Lumineszenz

Die Liganden-zentrierte Lumineszenz wird durch organische Verbindungen ausgelöst. Diese tritt auch in Metall-Komplexen, jedoch ohne Charge-Transfer-Prozesse auf. Ein

frühes Beispiel lieferte der Arbeitskreis um *Scandola* 1986.<sup>[86]</sup> Sie berichteten über die Synthese und Charakterisierung von 8-Quinolinol-Komplexen mit Metallen wie Al(III)-, Bi(III)-, Rh(III)-, Ir(III)- und Pt(II)-Ionen. Hierbei fungierte das eingesetzte 8-Quinolinol (**148**) als *N,O*-Chelatligand. Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe sollen am Beispiel des Aluminium(III)-Komplexes **149** näher erläutert werden (Schema 56).



Schema 56 Darstellung des Aluminium(III)-Komplexes **149** mit 8-Quinolinol.

Der Komplex wurde durch die Umsetzung von Aluminiumhydroxid und 8-Quinolinol in einem Wasser/Ethanol Gemisches erhalten und zeigt deutliche Liganden-zentrierte Lumineszenz auf. Dabei besitzt der Komplex ein Absorptionsmaximum bei 388 nm und fluoresziert im Bereich von 540 nm. Da die Orbitale des Aluminium-Ions (3s, 3p) nicht besetzt sind, findet keine Übertragung von Elektronen auf das Metall und von diesem auf den Liganden statt (kein Charge-Transfer-Prozess). Die Lumineszenz wird durch reine  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge des Liganden verursacht. Weiterhin wurde die Lumineszenz des freien Liganden untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der Ligand nur minimale lumineszente Eigenschaften vorweist. Diese werden durch photoinduzierte Photonenübertragungen gelöscht. Wird nun der Aluminium(III)-Komplex mit den analogen Übergangsmetall-Komplexen [Rh(III), Pt(II) und Ir(III)] verglichen, wurden deutliche Unterschiede ersichtlich. Während der Aluminium-Komplex im Bereich von 540 nm emittierte und eine kurze Lebenszeit der angeregten Zustände besitzt (9.9 ns, Fluoreszenz), wurde durch den Wechsel des komplexierten Metalls zu beispielsweise Iridium eine Emission im Bereich von 640 nm gemessen. Diese befindet sich nicht nur im längerwelligen Bereich, sondern die Lebenszeit der Lumineszenz betrug 2.7  $\mu\text{s}$  und wird daher als Phosphoreszenz klassifiziert. Hierin zeigt sich, dass durch die Wahl des komplexierten Metalls die Möglichkeit besteht, zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu schalten.

Ein neueres System mit ligandenbasierter Lumineszenz stellte 2016 die Arbeitsgruppe um *Yang* vor. Diese berichteten von Cd(II)-basierten Koordinationspolymeren mit bifunktionellen Tetraazolen. Der Vorteil der eingesetzten Carboxyl-funktionalisierten Tetrazol-Liganden besteht darin, dass sie mit den vorhandenen Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen viele Koordinationsmuster eingehen können. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Umsetzung von H<sub>2</sub>tza-Derivaten (H<sub>2</sub>tza: 1,5-Diacetessigsäure-1*H*-tetrazol) (Abbildung 26).

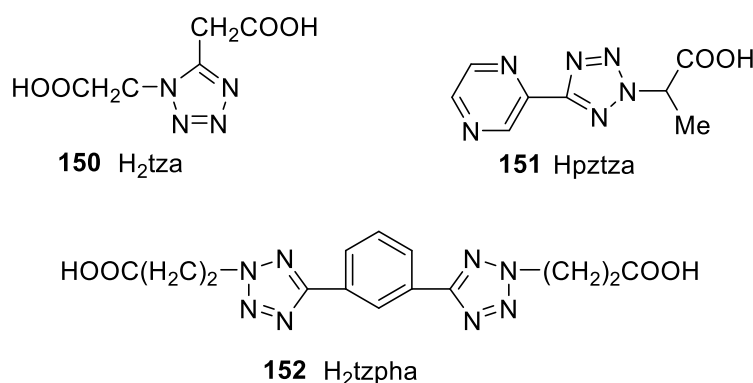


Abbildung 26 Lewisstrukturen der eingesetzten Tetrazol-substituierten Carboxyliganden.

Eine sehr gute Liganden-basierte Lumineszenz lieferte der Komplex des Hpztza-Liganden mit Cadmium(II)-Ionen. Die Darstellung erfolgte durch die Umsetzung des Liganden mit Cadmium(II)-chlorid in einem Ethanol-Wasser-Gemisch bei einem pH-Wert von 6. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C für zwei Tage gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Der Komplex wurde in Form von blauen Kristallen erhalten (Abbildung 27).

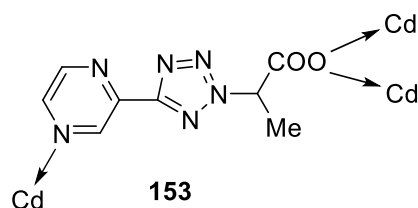


Abbildung 27 Schematische Darstellung der Koordination von Cd(II)-Ionen dem eingesetzten tetrazolbasierten Liganden Hpztza.

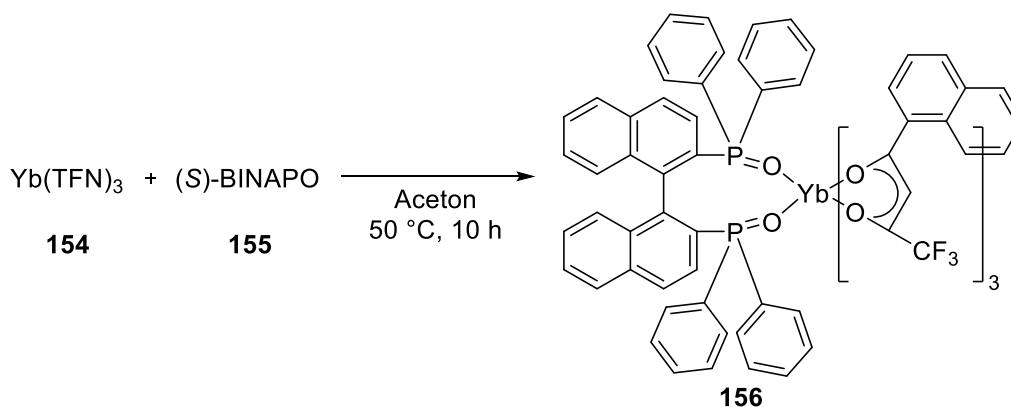
Die lumineszenten Eigenschaften der freien Liganden wurden denen der Komplexe vergleichend gegenübergestellt. Bei einer Exzitation von 325 nm wurde für den Liganden Hpztza eine Emission bei 426 nm beobachtet. Nach der Komplexierung erfährt die Verbindung X eine hypsochrome Verschiebung und emittiert bei einer Wellenlänge von 409 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 369$  nm). Dies stehe in guter Übereinstimmung zu

anderen, in der Literatur bekannten Verbindungen.<sup>[87]</sup> Die Lumineszenz basiert, wie im allgemeinen Teil erklärt auf den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen des Liganden, welche durch die Koordinierung der Cd-Ionen modifiziert werden. Eine mögliche Anwendung dieser Komplexe sei die Synthese von Materialien, welche blaues Licht emittieren.

### 2.7.3.3 Charge-Transfer Komplexe

Charge-Transfer-Komplexe bilden eine weitere Klasse der lumineszierenden Verbindungen. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Komplexen ist hier das Zusammenspiel des koordinierten Metalls und des Liganden essentiell. Dabei kann nochmal in verschiedene Unterklassen unterschieden werden: Verschiebungen von Metall-zu-Ligand (MLCT), von Ligand-zu-Metall (LMCT), von Ligand-zu-Ligand (LLCT) (bei heteroleptischen Komplexen) und von Metall-zu-Metall (MMCT) (Komplexe mit unterschiedlichen Metallen). Innerhalb dieses Kapitels werden aber nicht alle Typen behandelt, sondern es soll nur ein Charge-Transfer-Beispiel anhand von einem LMCT gezeigt werden.

Ein Beispiel für einen Komplex mit charakteristischem LMCT-Übergang berichtete der Arbeitskreis *Subhan* in Kooperation mit *Nakata et al.*<sup>[88]</sup> Es wurden Komplexe des Lanthanoids Ytterbium mit großen, sterisch anspruchsvollen  $\beta$ -Dikenato-Liganden und chiralem BINAPO (1,1'-Binaphtylphosphinoxid) dargestellt. Der (S)-BINAPO-Ligand wurde zuvor durch die Umsetzung von BINAP mit Wasserstoffperoxid hergestellt. Der Yb(TFN)<sub>3</sub>-Komplex **154** [TFN = 4,4,4,-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedion] wurde durch die Reaktion von Ytterbiumacetat mit einer ethanolischen Lösung des TFN-Liganden dargestellt. Die Komplexierung mit dem (S)-BINAPO-Liganden **155** erfolgte in Aceton bei 50°C (Schema 57).



Schema 57 Synthese des [Yb(THF)<sub>3</sub>-(S)-BINAPO]-Komplexes **156**.

Der erhaltene Komplex wurde anschließend auf seine lumineszenten Eigenschaften untersucht und ein Absorptionsspektrum in Aceton aufgenommen. Dabei wurden drei typische Banden bei 937 nm, 957 nm und 975 nm für *f-f*-Übergänge beobachtet (Abbildung 28).

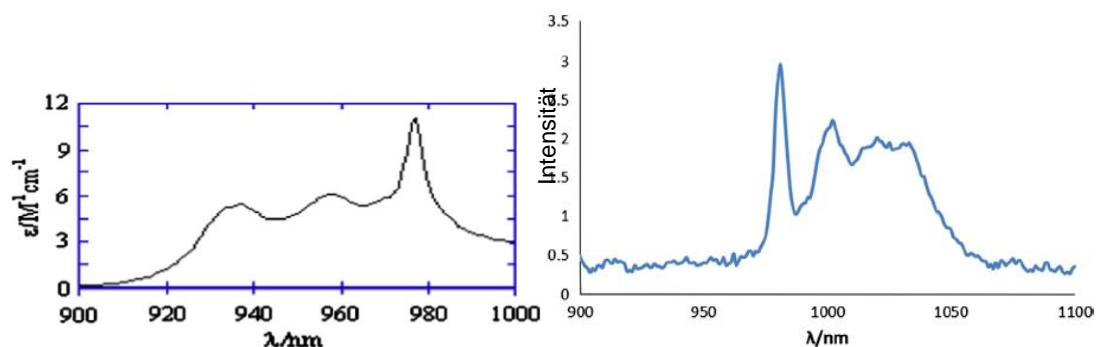


Abbildung 28 Absorptionsspektrum (links) und Emissionsspektrum (rechts) des Komplexes [Yb(THF)<sub>3</sub>-(S)-BINAPO] in Aceton bei 4 K.

Das Emissionsspektrum zeigt eine starke und scharfe NIR-Emission (NIR: Near infrared) bei 981 nm und zusätzlich bei 1000 nm, 1016 nm und 1030 nm. Weiterhin wurden bei Exzitationswellenlängen im Bereich von 390-410 nm die zugehörigen Emissionsspektren aufgenommen. Bei einer Exzitation von 390 nm konnten drei Signale bei 412 nm, 434 nm und 458 nm detektiert werden. Bei Exzitationen um 398 nm und 400 nm wurden lediglich zwei Signale bei 436 nm und 455 nm beobachtet (Abbildung 29).

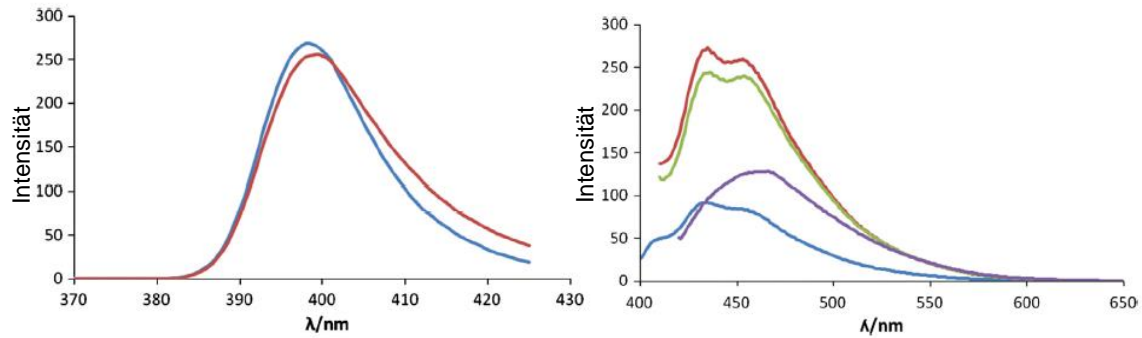


Abbildung 29 Exzitiationsspektren von  $[\text{Yb}(\text{TFN})_3(\text{S})\text{-BINAPO}]$  bei  $\lambda_{em} = 433$  nm (—) und  $454$  nm (—) (rechts) und Emissionsspektren bei  $\lambda_{exc} = 390$  nm (—),  $398$  nm (—),  $400$  nm (—) und  $410$  nm (—).

Die violett-blaue Emission bei  $412\text{-}463$  nm werden durch die Charge-Transfer-Übergänge vom Liganden zum Metall  $4f$  ( $^2F_{5/2}$  oder  $^2F_{7/2}$ ) verursacht.

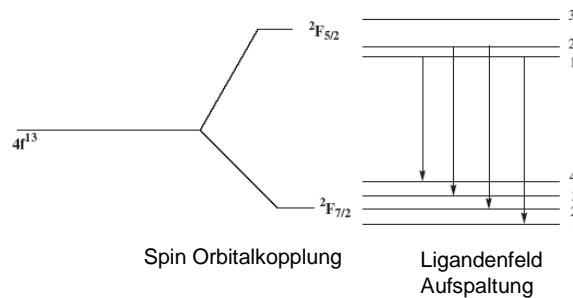


Abbildung 30 Schematische Darstellung des  $^2F_{5/2} > ^2F_{7/2}$  Überganges.

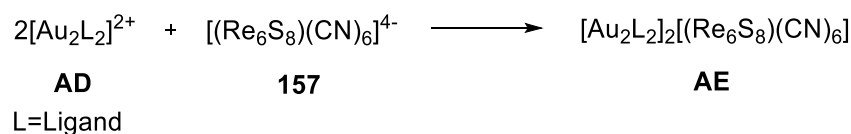
Die Autoren vermuten, dass die Charge-Transfer-Übergänge eine Reorganisation der Ladungsdichteverteilung um das Ytterbium-Ion verursachen. Diese Reorganisation bedingt eine Verlängerung der Metall–Ligand-Bindung im angeregten Zustand, welche die entsprechend große Stoke-Verschiebung und breiten Lumineszenzbanden im sichtbaren Bereich verursachen.

### 2.7.3.4 Cluster-zentrierte Lumineszenz

Ein Spezialfall der Metall-zentrierten Lumineszenz heißt Cluster-zentrierte Lumineszenz. Die Atomorbitale aller beteiligten Atome bilden Clusterorbitale, in denen Elektronen über das System delokalisiert werden. Die Übergänge finden dabei zwischen gefüllten und leeren Clusterorbitalen statt.

Ein relativ aktuelles Beispiel ist das  $\text{Au}(\text{I})\text{-PNNP}$ -System, welches mit  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{CN})_6]^{4-}$  als Gegenion eine Cluster-zentrierte Lumineszenz aufweist. Das System wurde von

*Elistratova et al.* im Jahr 2017 vorgestellt.<sup>[89]</sup> Der Arbeitskreis synthetisierte einen wasserlöslichen, kationischen binuklearen Au(I)-Komplex mit einem anionischen Rheniumcluster als Gegenion. Die supramolekulare Zusammensetzung der beiden Edukte erfolgte in Wasser. Der Goldkomplex selbst besitzt nur eine sehr geringe Lumineszenz. Bei einer Exzitation bei 350 nm emittiert die Verbindung mit einer Wellenlänge von 550 nm. Diese werden durch MMCT-Übergänge verursacht. Die geringe Intensität der Lumineszenz wird durch einen effizienten strahlungslosen Zerfall in wässriger Lösung verursacht.



Schema 58 Darstellung des Gold/Rhenium-Clusters **AE**.

Die Lumineszenz wurde bei mehreren Konzentrationsverhältnissen gemessen und gleichzeitig mit der Lumineszenz der freien Komplexe verglichen (Abbildung 31).

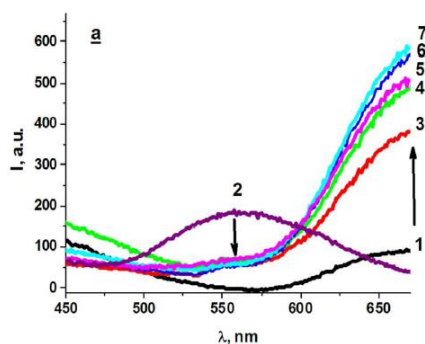
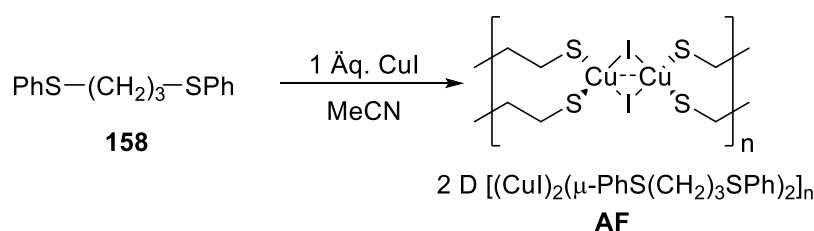


Abbildung 31 Emissionsspektren der reinen Edukte und verschiedenen Verhältnissen: (1)  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplex; (2)  $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$ -Komplex; 3-7= Konzentrationsgemische bei konstanten  $c = [(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$ - (3)= 0.02 mM, (4)=0.04 mM, (5)= 0.06 mM, (6)= 0.08 mM, (7)=0.10 mM.

Anhand der Abbildung 31 ist ersichtlich, dass durch die Cluster-Bildung die Intensität der Emission des Komplexes deutlich im Wellenlängenbereich um 670 nm zunimmt.

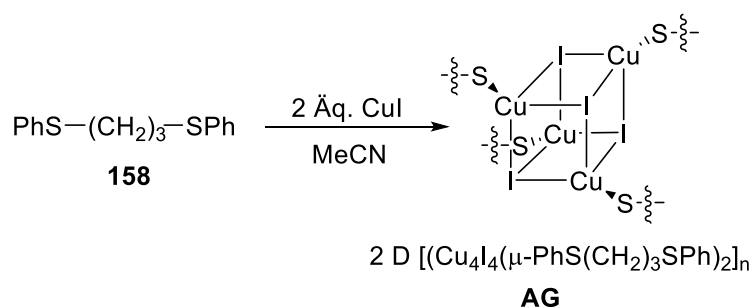
Im Jahr 2008 berichtete die Arbeitsgruppe um *Knorr* in Zusammenarbeit mit dem eigenen Arbeitskreis über die Synthese und Charakterisierung von Dithioether-basierten Cu(I)-Cluster-Komplexen mit intensiver Lumineszenz.<sup>[90]</sup> Der flexible 1,4-Bis(thiophenyl)butan-Ligand wurde in Acetonitril durch Zugabe von Kupfer(I)-iodid komplexiert. Besonders ist hierbei die Tatsache, dass kein einfacher Ligandenaustausch stattgefunden hat, bei welchem das Halogenidion durch die

Schwefelliganden verdrängt worden wäre. Auch verhalten sich die Schwefelliganden nicht wie Chelatliganden. Stattdessen entstehen Kupfer-Halogenidcluster, welche durch die Schwefelliganden zu ein- bzw. zweidimensionalen Netzwerken verbrückt werden. Die hier erhaltenen Koordinationspolymere wurden mit der Summenformel  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\mu\text{-PhS}(\text{CH}_2)_4\text{SPh})_2]_n$  ausgebildet. Der Kern des zweidimensionalen Polymers besteht aus *pseudo*-Cuban-Clustern, die durch 1,4-Bis(phenylthio)butane verbrückt sind. Bis zum Jahr 2012 erweiterten *Knorr et al.* die Systeme auch auf andere Liganden und Metallsalze. Eine intensive Studie wurde auf Basis des Bis(phenylthio)propan-Liganden **158** in Verbindung mit Kupfer(I)-iodid und Kupfer(I)-bromid durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass nicht nur die Art des Liganden und Metallsalzes die Struktur und die Lumineszenz beeinflussen, sondern auch das eingesetzte Verhältnis des Kupfersalzes zum Liganden. Bei der Umsetzung des Bis(phenylthio)propan **158** mit Kupfer(I)-iodid in Acetonitril bei einem Verhältnis von 1:1 wurde das zweidimensionale Polymer basierend auf Kupferiodid-Dimer-Einheiten erhalten (Schema 59).<sup>[10]</sup>



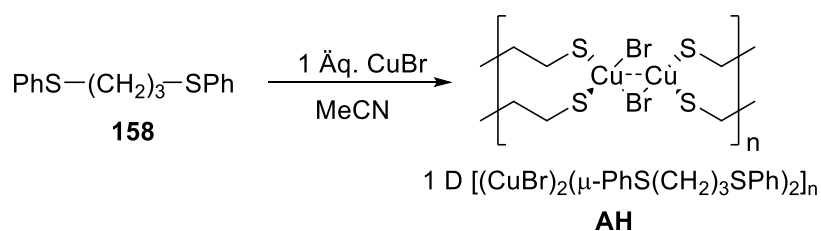
Schema 59      Synthese und Darstellung der Kernstruktur des zweidimensionalen Koordinationspolymers.

Das Gerüst besteht aus centrosymmetrischen, rhombischen  $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2$ -Einheiten welche über Thioether-Liganden untereinander verknüpft sind. Diese dimere Struktur zeigt kein deutlich lumineszentes Verhalten. Werden die Verhältnisse des Metallsalzes zum Liganden auf 2:1 erhöht, tritt eine sehr große Veränderung der Struktur auf. Es werden nun tetramere Cuban-artige  $\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_4$ -Cluster im zweidimensionalen Polymer erhalten. Dieser Strukturtyp (auch mit anderen Liganden) zeigt eine starke, Clusterzentrierte Lumineszenz (Schema 60).



Schema 60 Darstellung des zweidimensionalen Koordinationspolymers mit einem cuban-artigen  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ -Kern nach der Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Kupfersalzes.

Die bereits aufgeführten Synthesen wurden anschließend analog mit Kupfer(I)-bromid durchgeführt. Das erstaunliche Ergebnis war, dass unabhängig vom Verhältnis des eingesetzten Liganden zum Metallsalz keine lumineszierenden Tetramer-Cluster erhalten wurden. Stattdessen bildete sich konstant das bereits bekannte eindimensionale Koordinationspolymer, analog zum Kupfer(I)-iodid-Polymer (Schema 61).



Schema 61 Darstellung des eindimensionalen Koordinationspolymers mit einer Dimer-Kern-Struktur ausgehend von Kupfer(I)-bromid.

Im weiteren Verlauf wurde das System von *Knorr et al.* mit weiteren Liganden erweitert, um verschiedene Tetramer-Cluster zu generieren. Basierend auf den vorgestellten systemen, wurden im Anschluss die photophysikalischen Eigenschaften der Derivate untersucht. Nach der Exzitation des zweidimensionalen Koordinationspolymers **AG** bei 360 nm emittierte die Verbindung bei einer Wellenlänge von 520 nm. Bei gleicher Exzitation des eindimensionalen Polymers wurde hingegen eine Emission von 540 nm beobachtet (Abbildung 32).

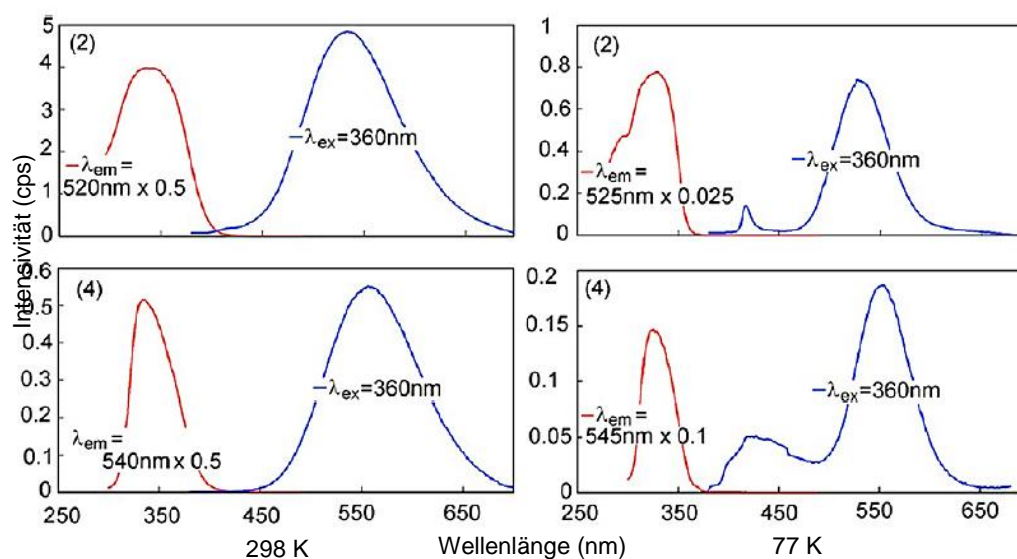
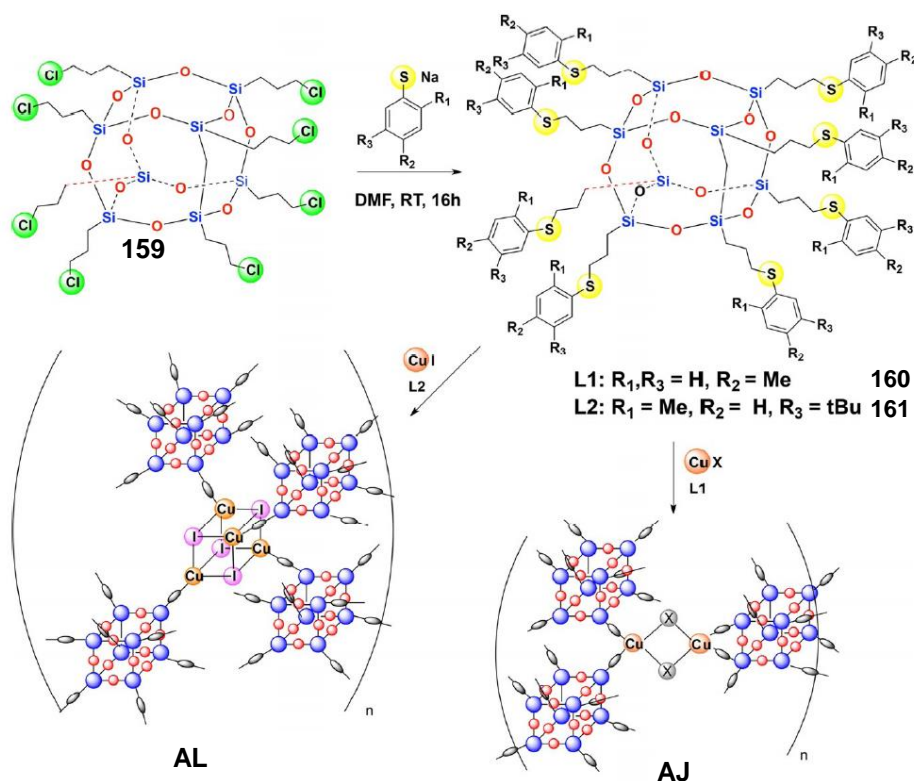


Abbildung 32 Exzitationspektren (—) und Emissionsspektren (—) der zweidimensionalen Koordinationspolymere **AF** und **AG** bei 298 K (links) und 77 K (rechts) in der Festphase.

Die Absorption <300 nm wird vermutlich durch den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des aromatischen Liganden verursacht. Die gemeinsame Absorptionsschulter beider Polymere im längerwelligen Bereich kann den Cluster-zentrierten Übergängen mit Vermischung von Halogen-zu-Ligand Charge-Transfer-Prozessen zugeordnet werden. Beide Polymere emittieren sehr stark im Bereich von 500-600 nm.<sup>[91]</sup> Das Emissionsspektrum weist nach Kühlung auf 77 K eine kleine Emissionsschulter bei 430 nm auf. Dieser Effekt ist ebenfalls typisch für Cuban-artige Cluster-zentrierte Verbindungen im angeregten Zustand.<sup>[92]</sup>

*Knorr et al.* zeigten ausführlich, dass verschiedene Thioether-Liganden stark lumineszente Koordinationspolymere aufbauen können. In Kooperation mit dem eigenen Arbeitskreis wurden erste Silicium-basierte Liganden analog zu den bereits bekannten Thioether-Liganden synthetisiert und untersucht. In neuesten Studien wurden hierzu Octasilsesquioxane eingesetzt, welche mit einer Thioether-Funktionalität ausgestattet wurden (Schema 62).<sup>[93]</sup>

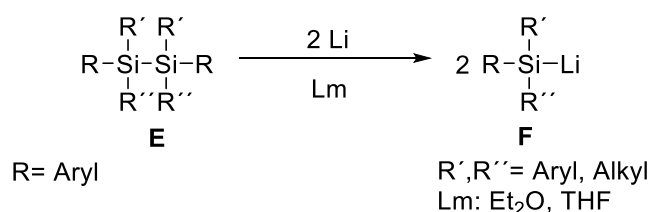


Schema 62 Funktionalisierung des Octasilsesquioxans mit Natriumthiophenolat und anschließende Umsetzung mit Kupfer(I)-salzen.

Im ersten Schritt wurde hierzu der Chlorid-Substituent des eingesetzten Octasilsesquioxans mit einem Thiophenolat umgesetzt. Die funktionalisierten Octasilsesquioxane wurden in guten Ausbeuten erhalten. Diese wurden anschließend analog zu der bereits vorgestellten Methode mit Kupfer(I)-iodid umgesetzt. Auch hier konnten durch die Wahl der Stöchiometrie des eingesetzten Metallsalzes Cuban-artige Cluster (2:1 Metallsalz:Ligand) und Strukturen mit einem dimeren Kern erhalten werden. Diese Verbindungsklasse vereint die sehr gute thermische Stabilität der Silsesquioxane und die exzellenten lumineszenten Eigenschaften der Cuban-artigen [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>]-Kerne.

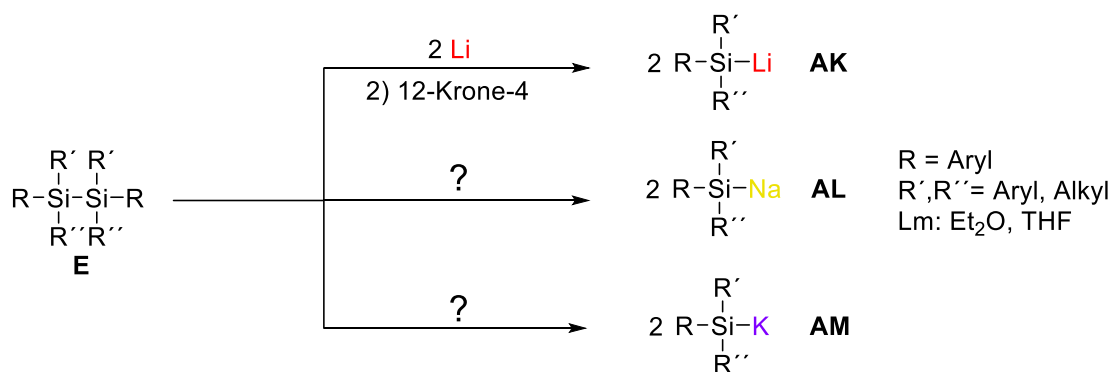
### 3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese verschiedener metallierter Silane und die gezielte Darstellung von lösungsmittel- und metallseparierten Silylanionen. Durch die Charakterisierung soll das Verständnis der elektronischen Situation um solche Siliciumzentren erweitert werden. Durch die bekannte Methode der Umsetzung von Disilanen mit elementarem Lithium sollen im ersten Schritt die gewünschten Lithiosilane kristallisiert und vollständig charakterisiert werden.



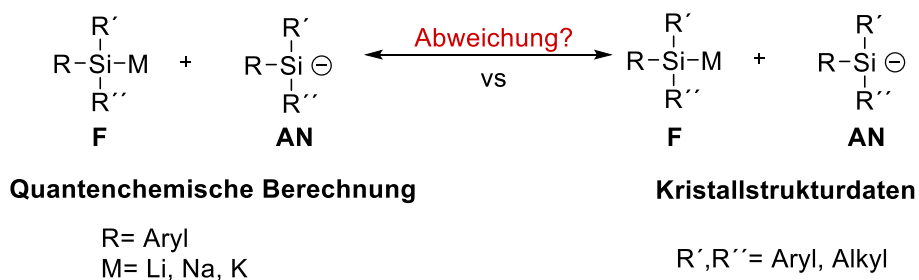
Schema 63 Darstellung von Lithiosilanen und „freien“ Silylanionen.

Der Fokus der Arbeit liegt auf der Synthese von metallierten Kontaktionenpaaren und ihrer korrespondierenden separierten Paare. Es soll die elektronische Situation vor und nach der Abtrennung des Metalls untersucht werden. Dabei sollen die Summe der Winkel und das von *Däschlein* beobachtete Abknicken der aromatischen Systeme intensiver analysiert werden. Weiterhin besteht die Frage, welchen Einfluss die Art des gebundenen Metalls auf das Siliciumzentrum besitzt. Dafür sollen lithiierte, sodiierte und kalierte Silane dargestellt und systematisch ein Vergleich aufgestellt werden. Die direkte Synthese der sodiierten und kalierten Strukturen mittels elementarem Metall ist bei Natrium nicht möglich und mittels Kalium schwerer zugänglich. Innerhalb der Arbeit soll ein neuer Zugang unter milden Bedingungen für die Metallierung gefunden werden (Schema 64).



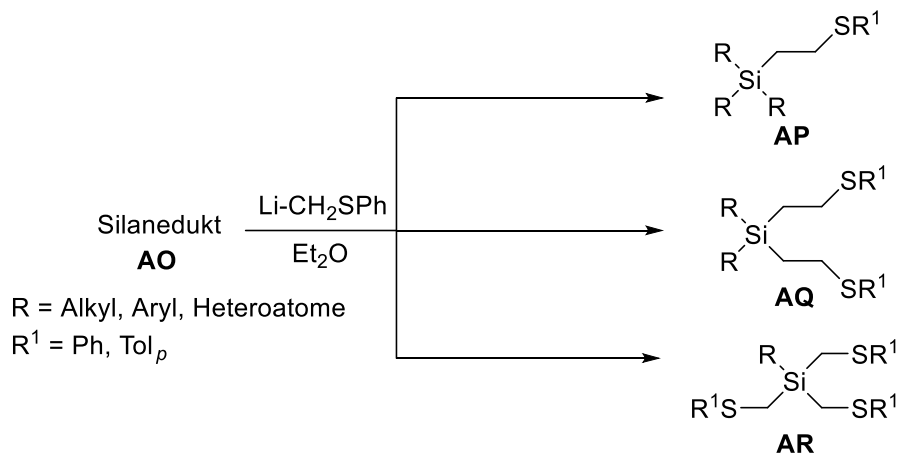
Schema 64 Darstellung der lithiierten, sodiierten und kalierten Silane.

Im Anschluss sollen die experimentell erhaltenen Daten mit quantenchemisch berechneten verglichen werden. Nach vollständiger Charakterisierung ist das Ziel, eine Geometrieoptimierung mittels quantenchemischer Berechnungen der synthetisierten Verbindungen durchzuführen. Basierend daraus soll ein quantenchemisches Modell, welches das metallierte Silan und das freie Silylanion möglichst korrekt beschreibt, gefunden werden. Dafür sollen verschiedene Methoden und Basissätze zum Einsatz kommen. Ein geeignetes Modell soll die vorherrschende Problemstellung lösen, dass die in vorangegangenen Arbeiten erhaltenen experimentellen Daten der Winkel um das Siliciumzentrum nicht mit den berechneten übereinstimmen. Dies bedingte falsch berechnete Inversionsbarrieren in stereoselektiven Synthesen.



Schema 65 Quantenchemische Berechnung vs experimentelle Daten.

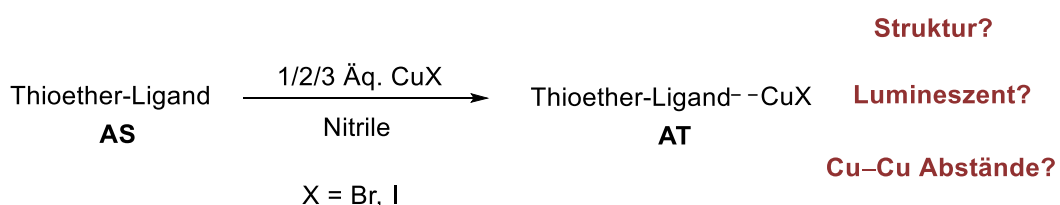
Im zweiten Teil der Dissertation soll die Ligandenchemie des Siliciums näher betrachtet und angewendet werden. Dafür sollen innerhalb eines Kooperationsprojektes mit *Knorr et al.* verschiedene mono-, di- und trisubstituierte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thioether-Liganden aus Chlor-, (Chlormethyl)- und Methoxy-silanen synthetisiert werden.



Schema 66 Darstellung von mono-, di-, trisubstituierten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thioether-Liganden.

Weiterhin soll die im eigenen Arbeitskreis bereits durchgeführte Reaktivitätsstudie der SPh-Gruppen gegenüber Spaltungsreagenzien wie  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  näher betrachtet werden. Es soll bestimmt werden, ob es möglich ist, selektiv SPh-Gruppen abzuspalten und so die Funktionalisierung als Schutzgruppe einzusetzen.

Die synthetisierten Thioether-Liganden sollen im weiteren Verlauf mit verschiedenen Kupfer(I)-Salzen umgesetzt und kristallisiert werden. Die daraus entstehenden Koordinationsverbindungen sollen auf ihre photochemische Aktivität überprüft und mit den Kohlenstoffanaloga verglichen werden.



Schema 67 Darstellung der Cu(I)X-Koordinationspolymere mit siliciumbasierten Thioether-Liganden.

Die Struktur der koordinierten Verbindungen sollen vollständig charakterisiert werden. Dabei sollen Wege gefunden werden, den Strukturaufbau der Koordinationspolymere zu steuern.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Siliciumbasierte Chemie

Zu Beginn dieser Arbeit stand die Synthese literaturbekannter und neuer Disilane im Vordergrund. Diese sollten nachfolgend in einer Metallierungsreaktion (Kapitel 4.1.1.3) mit elementaren Metallen zu den entsprechenden metallierten Silanen umgesetzt werden. Dabei sollte untersucht werden, ob sich auch weitere sinnvolle Zugänge zu metallierten Silanen eröffnen lassen. Die Kristallisation der Silane war zudem angestrebt und die Charakterisierung dieser sollte mit dem Fokus auf folgende Punkte erfolgen:

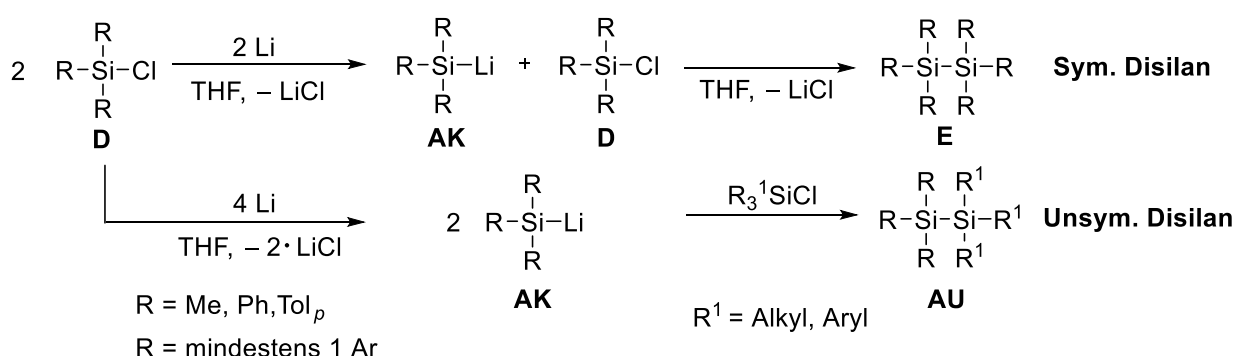
- Basierend auf den erhaltenen Festkörperstrukturen soll die elektronische Situation am Silicium-Zentrum untersucht werden. Vorrangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass diese Systeme nicht ausreichend untersucht worden sind.
- Zusätzlich soll sich des in der Einleitung angesprochenen Problems der ungenauen quantenchemischen Berechnungen und Vorhersagen der Inversionsbarrieren angenommen werden. Hierzu sollen die quantenchemischen Modelle an die experimentellen Daten angepasst und optimiert werden, um eine möglichst genaue Wiedergabe der Ergebnisse zu ermöglichen.

Erste Erkenntnisse zu diesen Untersuchungsinhalten wurden bereits von *Auer* aus dem eigenen Arbeitskreis erhalten. Dabei wurde das Kontaktionenpaar **182** und die separierte Spezies des Diphenylmethyllithiosilans **183** mittels 12-Krone-4 isoliert und kristallisiert. Da die Qualität der vorhandenen Festkörperstrukturen nicht ausreichend waren, um Anomalien auszuschließen, sollen diese erneut kristallisiert werden, um mögliche Fehler in der qualitativen Analyse auszuschließen.

#### 4.1.1 Traditionelle Synthese von Disilanen und ihrer korrespondierenden Silylmetallverbindungen

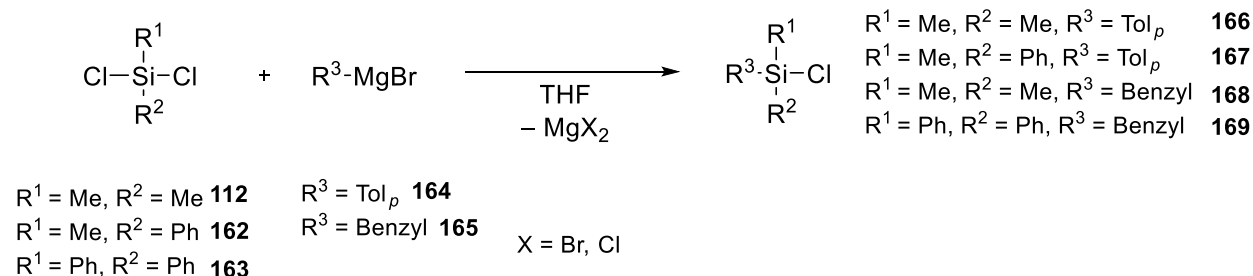
##### 4.1.1.1 Synthese der aliphatischen Disilane

Es wurde bereits früher im eigenen Arbeitskreis von der Darstellung symmetrischer und asymmetrischer, chiraler Disilane berichtet. Die allgemeine Synthese der entsprechenden Disilane erfolgte nach den in Schema 68 gezeigten Reaktionen mit elementarem Lithium.



Schema 68 Synthese der symmetrischen und unsymmetrischen Disilane mit mindestens einer Arylgruppe durch den Einsatz von elementarem Lithium.

Die Synthese der Disilane wurde ausgehend von kommerziell erhältlichen Chlorsilanen sowie mittels eigens synthetisierter Chlorsilane durchgeführt. Die Darstellung der Chlorsilane erfolgte dabei in einer Grignard-Reaktion ausgehend von den entsprechenden Dichlorsilanen (Schema 69).



Schema 69 Synthese der Chlorsilane durch eine Grignard-Reaktion der analogen Dichlorsilane.

Die synthetisierten Disilane wurden in sehr guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 3) und ermöglichten die Untersuchung einer Vielzahl unterschiedlich substituierter Disilane.

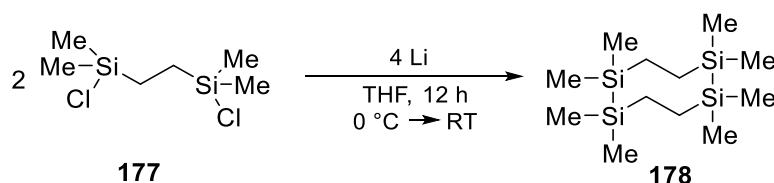
Tabelle 3 Synthetisierten symmetrischen und unsymmetrischen Disilane.

Bezeichnung	Produkte	Ausbeute	Bezeichnung	Produkte	Ausbeute
<b>170</b>		70%	<b>173</b>		59%
<b>171</b>		80%	<b>174</b>		74%
<b>47</b>		66%	<b>175</b>		50%
<b>172</b>		66%	<b>176</b>		52%

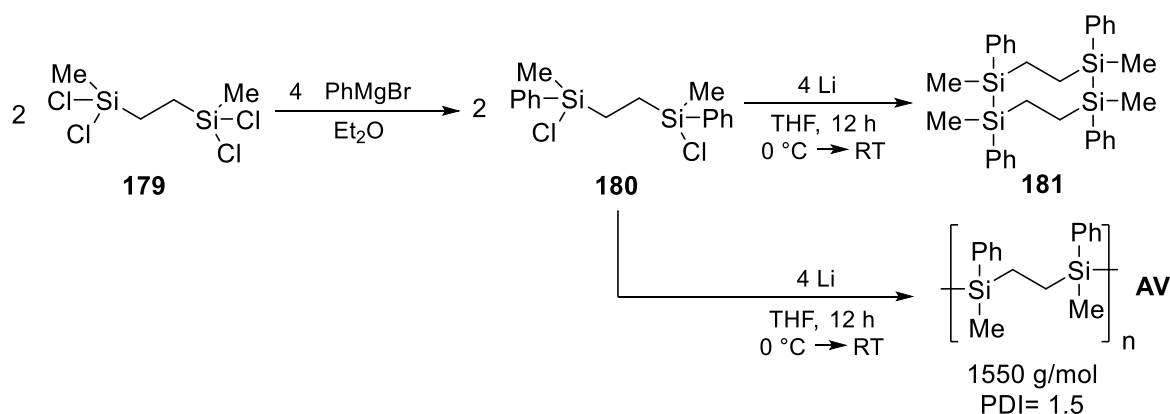
In diesem Zusammenhang wurden die Disilane **172** bis **175** erstmalig dargestellt und mittels NMR und GC/MS charakterisiert. Dabei konnte zusätzlich für das Disilan **173** die Festkörperstruktur bestimmt werden. Diese werden im Kapitel 4.1.3.1 weiter ausgewertet.

#### 4.1.1.2 Synthese von cyclischen Disilanen

Zusätzlich zu den bereits dargestellten aliphatischen wurden auch cyclische Disilane synthetisiert. Ausgehend von 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)ethan (**177**) wurde erstmalig das cyclische Disilan **178** in THF mittels vier Äquivalenten elementarem Lithium dargestellt (Schema 70).

Schema 70 Synthese des cyclischen Disilan **178**.

Das cyclische Disilan **178** wurde nach einer Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation mit einer guten Ausbeute von 60% erhalten und konnte aus Pentan kristallisiert werden. Die Nebenprodukte in dieser Reaktion sind oligomere Ketten, die entstehen, wenn das Disilan mit zwei weiteren Einheiten reagiert. Die oligomeren Ketten scheinen aber nicht begünstigt zu sein, da das erhaltene Hauptprodukt hier das cyclische Disilan darstellt. Die Verbindung nimmt eine sesselartige Konformation ein. Die Festkörperstruktur wird im weiteren Verlauf im Kapitel 4.1.3.1 untersucht. Das cyclische Disilan **178** soll den Zugang zu dimetallierten Spezies ermöglichen. Durch Umsetzung mit elementarem Lithium wurde aber auch nach einer Reaktionszeit von einem Tag keine Reaktion beobachtet. Trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur führte diese Prozedur zu keinem Erfolg. Wie bereits vorgestellt, ist für eine Spaltung mittels Lithium mindestens ein aromatischer Substituent nötig. Dies könnte in diesem Fall ursächlich für einen negativen Reaktionsverlauf sein. Daraus folgend wurde eine Vorstufe des Chlorsilans mittels einer Grignard-Reaktion dargestellt, welche jeweils eine Phenyl-Gruppe jeweils pro Siliciumatom trägt (Schema 71).



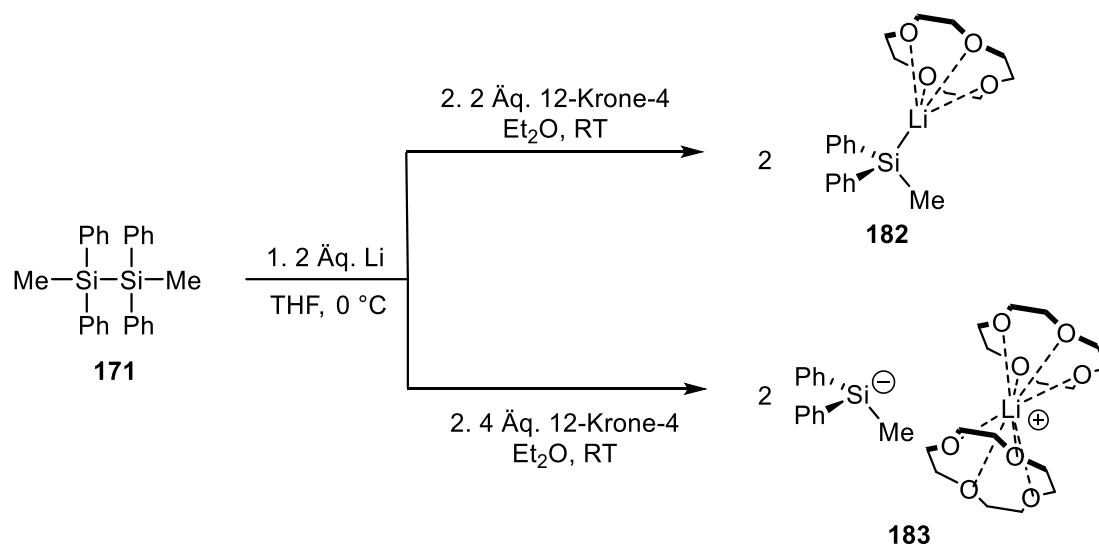
Schema 71 Darstellung der Phenyl-substituierten Verbindung **180** und anschließende Reaktion mit elementarem Lithium.

Nach einer GC/MS-Untersuchung wurden zwar Zerfallsmassen der gewünschten Verbindung **181** beobachtet, konnte aber durch Kugelrohrdestillation nicht isoliert werden. Durch die stark viskosen Eigenschaften des Produktes lag die Vermutung nahe, dass hier im Gegensatz zu der rein methylierten Verbindung **178** nur Oligomere/polymerartige Ketten gebildet wurden. Die Vermutung wurde durch die Molmassenverteilung des Produktgemisches bestätigt. Nach der Analyse durch Gel-permeationschromatographie (GPC) stellte sich heraus, dass mit einer durchschnittlichen Masse von 1550 g/mol fast hauptsächlich polymere Ketten

entstanden sind. Eine Überraschung war, dass eine Polydispersität mit einem PDI von 1.5 erhalten wurde. Die Molmassen der so erhaltenen Polymere waren damit in einem definierten Rahmen, so dass diese Reaktion einen guten Zugang zu Disilan-Polymeren bilden könnte. Es wäre hier ebenfalls möglich, die Substituenten zu variieren, was zur Entstehung chiraler Siliciumzentren führen würden. Die unterschiedliche Produktbildung bei rein alkyl- und arylsubstituierten basiert auf den höheren sterischen Anspruch der Phenylgruppe, welches eine Ringbildung nicht begünstigt. Weiterhin kann angenommen werden, dass durch den Einbau der Aryl-Gruppe nun auch Nebenreaktionen auftreten können: Die Bildung des Disilans erfolgt nicht hinreichend schnell, sodass hier nun das nicht abreagierte elementare Lithium mit den bereits gebildeten Disilanen reagiert und diese erneut gespalten werden. Das würde dazu führen, dass bereits entstandene Ringe mit höherer Wahrscheinlichkeit an mindestens einer Seite wieder gespalten werden und es so zu Reaktionen an den Kettenenden kommt. Die Tatsache, dass das gewünschte cyclische Disilan detektierbar war, sollte die Möglichkeit aufzeigen, durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen die Produktbildung zur Seite des cyclischen Disilans verschieben zu können.

#### 4.1.1.3 Spaltung der Disilane durch elementares Lithium und Koordination mit Kronenether

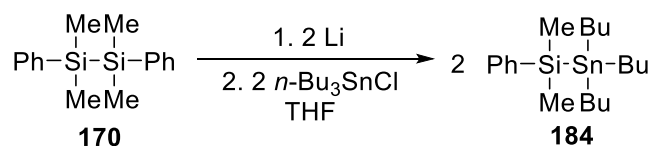
Ausgehend von den zuvor dargestellten Disilanen konnte im Folgenden die Spaltung der Disilane und Isolierung der entsprechenden metallierten und separierten Spezies vorgenommen werden. Im eigenen Arbeitskreis wurden bereits von *Auer* die ersten Spaltungen der Disilane untersucht.<sup>[94]</sup> Es wurde erfolgreich mittels elementarem Lithium das symmetrische Diphenylmethyldisilan gespalten und im Rahmen dieser Arbeit durch die Koordination von 12-Krone-4 das Kontaktionenpaar **182** und erstmalig eine Lösungsmittel/Metall-separierte, monomere Silyllithium-Verbindung **183** isoliert und kristallisiert (Schema 72). Alle erhaltenen metallierten und separierten Strukturen werden im folgenden Strukturkapitel 4.1.3 gezeigt und ausgewertet.



Schema 72 Spaltung und Isolierung der Kontakt-Ionen- und separierten Silyllithium-Spezies **182** und **183**.

Anhand der erhaltenen Strukturen war ersichtlich, dass die im Kristall beobachteten Winkel um das Siliciumatom nicht mit den vorher berechneten Winkeln übereinstimmten. Die Folge ist, dass die auf Basis dieser Winkel bestimmten Energien und Inversionsbarrieren nicht korrekt waren. Die Korrektur dieser Berechnungen war jedoch nicht letztendlich auf Basis der Festkörperstrukturen möglich, da die Qualität der bisher erhaltenen Strukturen nicht ausreichend war, um eine Anomalie als Ursache für die erhaltenen Winkel auszuschließen. Es war daher nötig, die bereits dargestellten Verbindungen in guter Qualität zu kristallisieren und weiterhin das Substanzspektrum zu erweitern, um einen Vergleich mit weiteren Strukturen durchzuführen.

Basierend auf der gezeigten Methode (Schema 73) wurden alle synthetisierten Disilane mittels elementarem Lithium in THF gespalten und die Lithiumionen durch Zugabe von 12-Krone-4 koordiniert. Die Spaltung wurde erfolgreich mit allen synthetisierten Disilanen durchgeführt, was an einer rapiden Verfärbung der Lösung erkennbar war. Beispielhaft wurde zur Bestätigung der erfolgten Spaltung das Lithiosilan mit Tributylzinnchlorid abgefangen (Schema 73).



Schema 73 Spaltung des Disilans **170** und Abfangen mit Tributylzinnchlorid.

Am Beispiel des Diphenylmethyldisilans wurde die dargestellte Zinnverbindung nach erfolgter Disilanspaltung mit sehr guten Ausbeuten von 80% erhalten. Bei allen anderen Spaltungen wurde im Anschluss durch GC/MS das gewünschte Produkt detektiert und identifiziert. Das Ziel der Spaltungen war die Isolierung der Kontakt-Ionen-Paare und der separierten Spezies. Alle mit 12-Krone-4 versetzten Lösungen wurden über 1-3 Tage bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Dabei wurde zum einen die bereits von *Auer* berichtete Struktur in guter Qualität erhalten. Weiterhin konnte erstmalig das Dimethylphenylsilyllithium-Ion als Kontakt-Ionen-Paar und als separierte Spezies erhalten werden und ein Vergleich auf Basis der erhaltenen Festkörperstruktur vorgenommen werden (Abbildung 33).

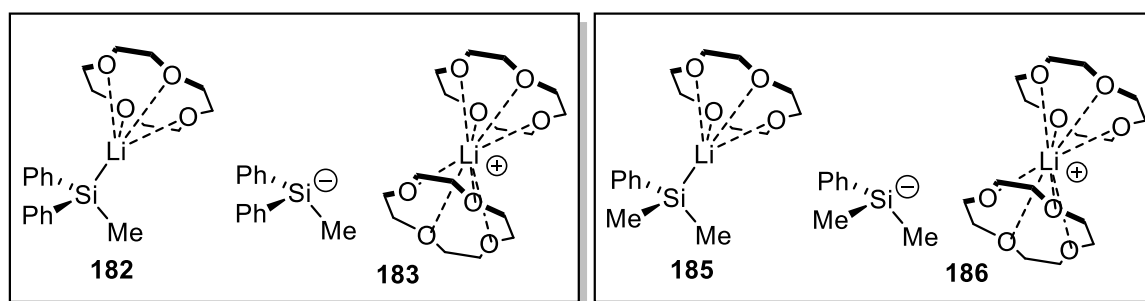


Abbildung 33 Kontakt-Ionen-Paar und separierte Spezies der isolierten Silyllithium-Paare.

Beide Kontakt-Ionen-Paare und Lösungsmittel/Metall-separierten Spezies zeigen ähnliche geometrische Parameter und weisen auch einen abgeknickten Phenylring auf (Pauli-Repulsion besetzter Orbitale lithierter Silane, siehe 2.4.1). Die genaue Diskussion erfolgt entsprechend im Kapitel 4.1.3.. Weiterhin wurde in weiteren Synthesen das eingesetzte Metall variiert, um zu klären, welchen Einfluss das Alkalimetall auf die elektronische Struktur besitzt. Dafür sollten dementsprechend das Natrium- und Kalium-Analogon der oben erhaltenen Strukturen synthetisiert werden. In den ersten Versuchen wurde elementares Natrium zur Spaltung der Disilane eingesetzt. Dabei konnte auch nach mehreren Tagen keine Reaktion beobachtet werden. Auch bei Erhöhung der Temperatur konnte die metallierte Spezies nicht erhalten werden. Im Abgleich mit der Literatur fand sich kein Beispiel einer erfolgreichen Disilan-Spaltung mittels elementarem Natrium. Lediglich Spaltungen unter Einsatz einer Natrium-/Kalium-Legierung sind bekannt und werden bei teils erhöhten Temperaturen durchgeführt.<sup>[95]</sup> Jedoch wurde in diesen Synthesen vorrangig das Kalium-Analogon erhalten, welches auch zur Darstellung der kaliierten Verbindungen bereits erfolgreich eingesetzt wurde. Da elementares Kalium aber sehr

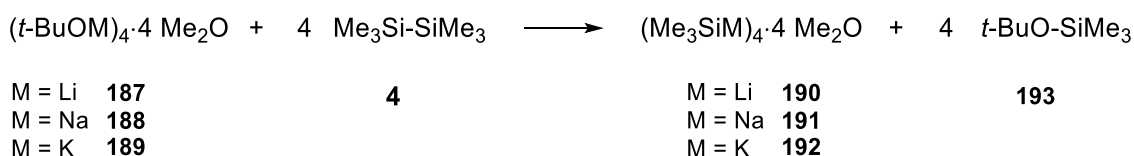
empfindlich gegenüber den Reaktionsbedingungen ist, wurde versucht, einen einfacheren Weg zur Darstellung der kaliierten Spezies zu eröffnen. Anhand der Ergebnisse von *Marschner et al.*, die erfolgreich und selektiv  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen in Polysilanen durch den Einsatz von Alkalimetallalkoxiden spaltete, wurde versucht, die Methode auch auf Disilane auszuweiten und so metallierte Monosilane zu erhalten.<sup>[19]</sup> Der entscheidende Vorteil dieser Reaktion wäre die sehr einfache Handhabung im Vergleich zu den elementaren Metallen und dass die entsprechenden Alkalimetallalkoxide bereits als Lösungen in THF kommerziell erhältlich sind. Im folgenden Kapitel soll die Realisierbarkeit der Reaktion mittels quantenchemischer Berechnungen überprüft und im Anschluss die zugehörigen experimentellen Ergebnisse präsentiert und evaluiert werden.

#### **4.1.2 Neuer Zugang zu monomeren Silaniden über Alkalimetallalkoxide**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in den quantenchemischen Berechnungen eingesetzten Strukturen modelliert und die Energien berechnet. Diese werden im Anhang aufgeführt. Die entsprechenden Reaktionsenthalpien lassen sich in Folge dessen aus den einzelnen Komponenten bestimmen. Alle Systeme wurden auf Basis des quantenchemischen Niveaus M062X/6-31+G(d) simuliert. Alle berechneten Moleküle und Reaktionen, die nicht im Ergebnissteil aufgeführt wurden, können im Anhang näher betrachtet werden.

##### **4.1.2.1 Untersuchung der Thermodynamik in etherischen Lösungsmitteln**

Zur Untersuchung der Reaktivität der Alkalimetallalkoholat-Aggregate wurde überprüft, ob eine Umsetzung der Disilane unter Spaltung der Si–Si-Bindung thermodynamisch begünstigt ist. Hierzu wurden zunächst die tetrameren Strukturen der Alkoholate untersucht und die Energie-Differenz der Produkt- und Edukt-Seite als Maßstab genutzt. Die isodesmische Reaktion wurde wie folgt angenommen (Schema 74).



Schema 74 Allgemeine Reaktionsgleichung der thermodynamischen Untersuchung der Aggregatspaltung für *tert*-Butanolate.

Es ist zu sehen, dass keine der Reaktionen unter diesen Bedingungen ablaufen würde (Abbildung 34). Im Falle des Lithium-*tert*-butanols beträgt die Energiedifferenz  $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro Moleküleinheit. Die Reaktion mit Natrium-*tert*-butanolat ergibt eine Differenz von  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und beim Kalium-*tert*-butanolat immerhin noch eine Differenz von  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

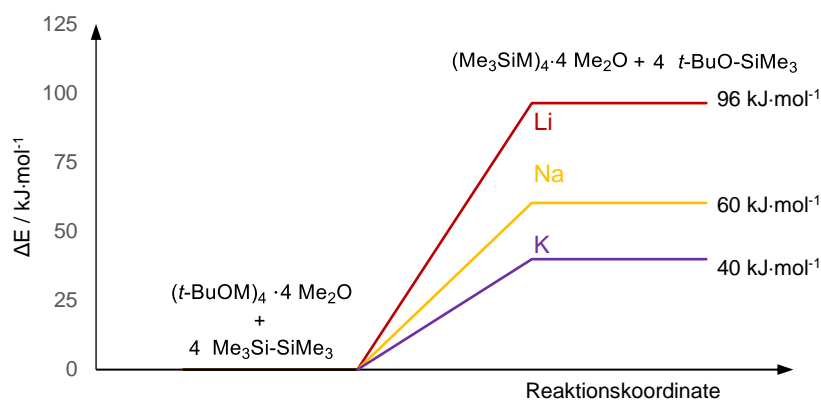


Abbildung 34 Energiediagramm der Reaktion der Metall-*tert*-butanolat-Tetramere mit Hexamethyldisilan (Lithium rot, Natrium gelb, Kalium violett).

Die Berechnungen zeigen zudem, dass die Stabilität der Aggregate zu den schwereren Alkalimetallalkoholaten hin abnimmt.

Weitere Untersuchungen mit Aggregaten, welche einen oder mehrere Phenylsubstituenten beinhalten, wurden aufgrund des großen Rechenaufwandes nicht getätigt. Der Effekt der Phenylgruppe auf die Reaktion eines Alkoholats wurde im weiteren Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht.

### 4.1.2.2 Aufspaltung der Alkalimetall-Polyeder durch Kronenether

Nachdem die ersten quantenchemischen Untersuchungen gezeigt haben, dass eine Reaktion der Alkalimetallalkoholat-Polyeder mit Hexamethyldisilanen nicht abläuft, wurde die Reaktion unter Zugabe von stark koordinierenden Additiven untersucht. Dazu wurde jeweils der Kronenether gewählt, welcher am besten das jeweilige Metallkation komplexiert. Dabei handelt es sich um 12-Krone-4 (Abbildung 35, links) für Lithium-, 15-Krone-5 für Natrium- (Abbildung 35, mitte) und 18-Krone-6 (Abbildung 35, rechts) für Kaliumkationen.

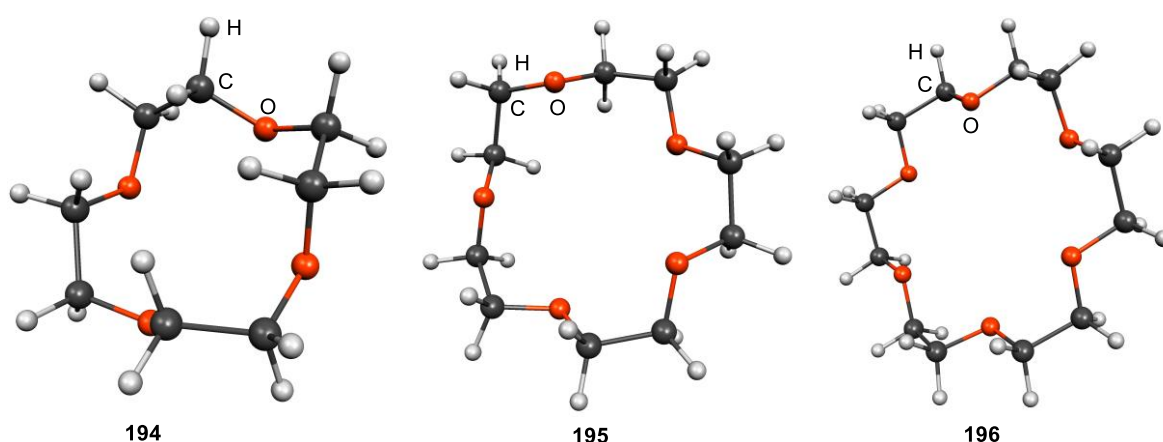
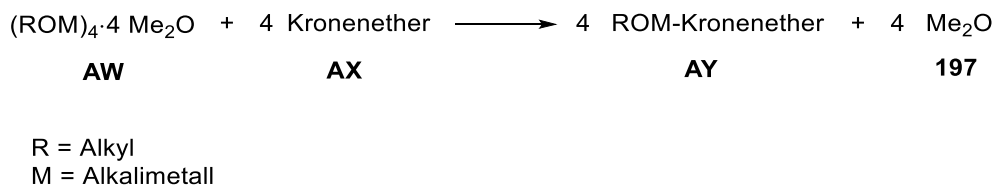


Abbildung 35 Darstellung der optimierten Molekülstrukturen von 12-Krone-4 (links), 15-Krone-5 (mitte) und 18-Krone-6 (rechts).

Die isodesmische Reaktion der Aufspaltung der Alkoholataggregate wurde mit Methanolaten, *iso*-Propylaten und *tert*-Butanolaten untersucht (Schema 75).



Schema 75 Isodesmische Reaktion der Spaltung der Alkalimetallalkoholat-Tetramere durch Kronenether.

Die verwendeten Reagenzien sind unter Angabe der Reste und Alkalimetallatome mit den für die Reaktion bestimmten Energiedifferenzen zwischen den Produkten und Edukten in Tabelle 4 aufgeführt. Die Differenzen beziehen sich dabei immer auf eine Moleküleinheit (Ergebnisse wurden durch vier geteilt).

Tabelle 4 Energien der untersuchten Reaktionen unter Angabe der Metallatome, Reste und Energie pro Moleküleinheit auf M062x/6-31+G(d)-Niveau.

M	R	$\Delta E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Li	Me	-110
Li	<i>i</i> -Pr	-119
Li	<i>t</i> -Bu	-136
Na	Me	-194
Na	<i>i</i> -Pr	-199
Na	<i>t</i> -Bu	-202
K	Me	-208
K	<i>i</i> -Pr	-227
K	<i>t</i> -Bu	-213

Durch die erhaltenen Ergebnisse lässt sich zeigen, dass das Aufbrechen der Aggregate zu Monomereinheiten thermodynamisch begünstigt ist. Entropisch ergibt sich durch das Freisetzen der koordinierenden Solvenzien ebenso eine Begünstigung der Produktseite für das Aufbrechen der Aggregate.

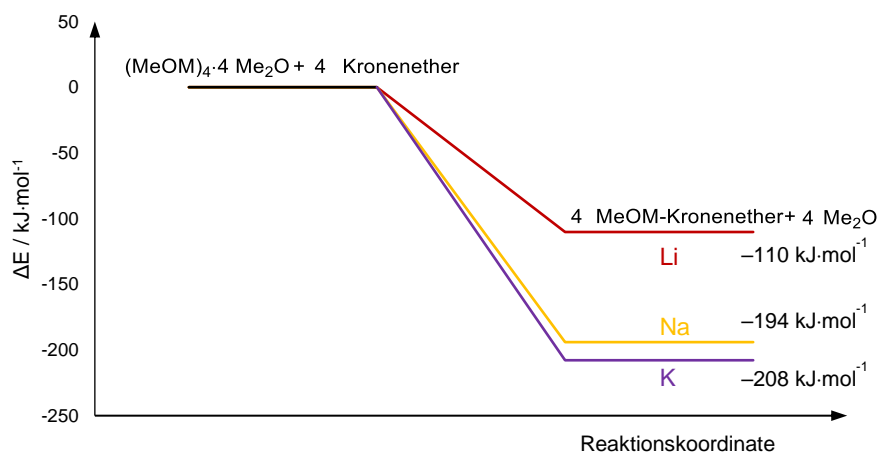


Abbildung 36 Energiediagramm der Deaggregation der Metallmethanolat-Tetramere durch Kronenether (Lithium rot, Natrium gelb, Kalium violett).

Hierbei ergibt sich, dass die freiwerdende Energie bei der Aufspaltung der Aggregate von den Methanolaten (Abbildung 36) über die *iso*-Propylate (Abbildung 37) zu den *tert*-Butanolaten (Abbildung 38) hin zunimmt.

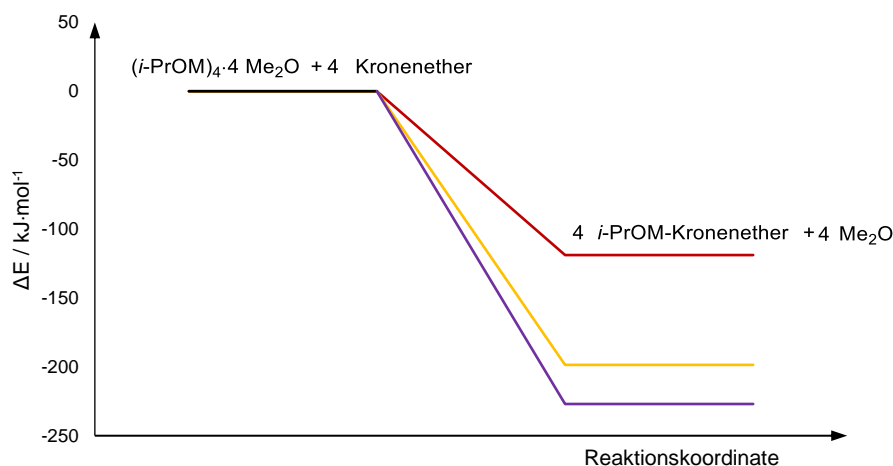


Abbildung 37 Energiediagramm der Deaggregation der Metall-*iso*-propylat-Tetramere durch Kronenether (Lithium rot, Natrium gelb, Kalium violett).

Die einzige Ausnahme ergibt sich beim Kalium-*iso*-propylat, bei dem bei der Spaltung eines tetrameren Aggregats mehr Energie frei wird als bei einer Spaltung des *tert*-Butanolataggregates.

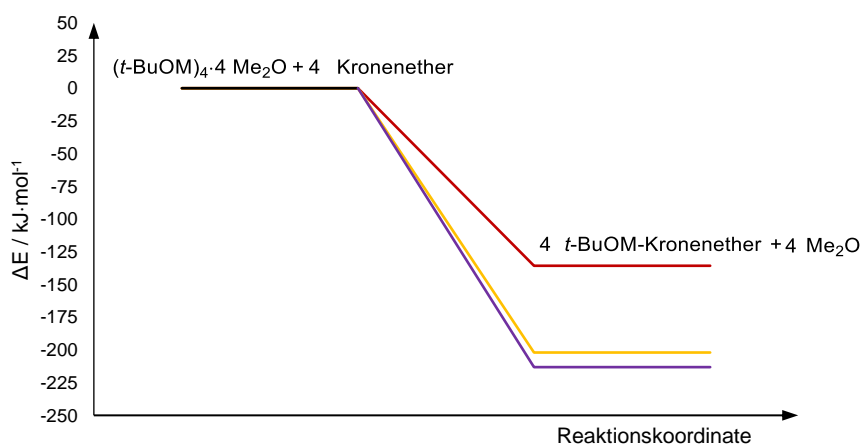


Abbildung 38 Energiediagramm der Deaggregation der Metall-*tert*-butanolat-Tetramere durch Kronenether (Lithium rot, Natrium gelb, Kalium lila).

Dass die Tendenz hier nicht bestätigt wird, liegt womöglich daran, dass eine tetramere Struktur das Kalium-*iso*-propylat in Lösung nicht hinreichend gut beschreibt. Hierbei wurden bekannte Molekülstrukturen von anderen Alkoholaten herangezogen, um ein

Modell abzuleiten, da für das Kalium-*iso*-propylat keine Strukturen in der Literatur gefunden werden konnten.

Lithium- und Natrium-*tert*-Butanolate liegen in Lösung nicht nur in tetrameren Aggregaten, sondern ebenfalls als Hexamere und Nonamere vor. Darausfolgend wurde auch eine Spaltungsreaktion von größeren Aggregaten für Lithium- und Natrium-*tert*-butanolat untersucht (Tabelle 5).

Tabelle 5 Energien der Spaltungen großer Aggregate durch Kronenether.

Strukturformel	$\Delta E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$(t\text{-BuOLi})_6$	9
$(t\text{-BuONa})_6$	-21
$(t\text{-BuONa})_9$	-20

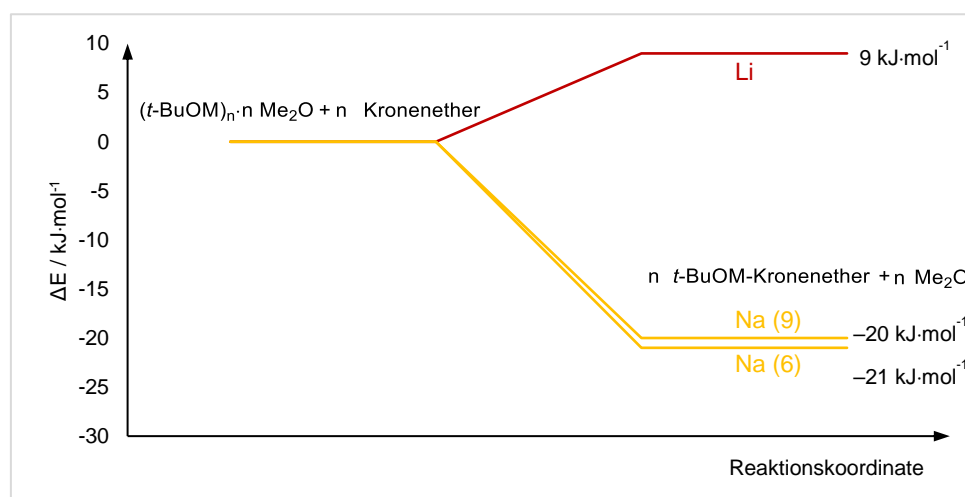
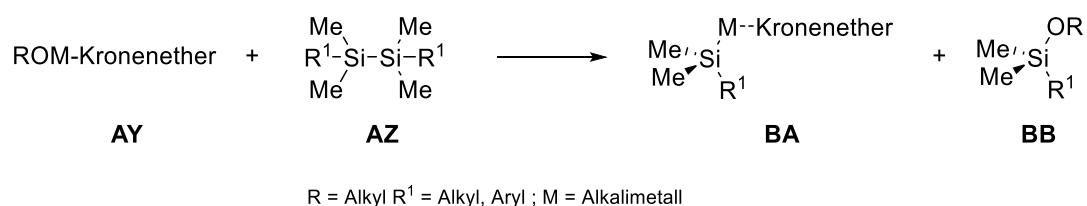


Abbildung 39 Energiediagramm der Deaggregation der Metall-*tert*-butanolat-Tetramere durch Kronenether (Lithium rot  $n = 6$ , Natrium gelb  $N = 6$  und  $9$ ).

Dabei wird ersichtlich, dass der Energiegewinn pro Formeleinheit (bezogen auf jeweils nur eine Einheit) im Vergleich zu den Tetrameren deutlich kleiner ist. Im Falle des Lithium-*tert*-butanolat-Hexamers kehrt sich die Thermodynamik sogar um. Somit lässt sich sagen, dass eine Aufspaltung der größeren Aggregate zu Monomereinheiten für Natriumalkoholate möglich ist, für die des Lithiums jedoch nicht.

### 4.1.2.3 Quantenchemische Berechnungen der Reaktion von komplexierten Alkalimetallalkoxid-Monomeren mit Disilanen

Zunächst wurden Reaktionen der Monomereinheiten mit symmetrischen Disilanen untersucht. Dazu wurde eine Umsetzung mit Hexamethyldisilan und 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan quantenchemisch berechnet, um die Effekte von Phenylgruppen auf die Spaltung zu untersuchen (Schema 76).



Schema 76 Allgemeines Reaktionsschema der Disilanspaltung mit Alkalimetallalkoholat-Monomeren.

Die betrachtete Reaktion sowie die sich aus den Produkten und Edukten ergebenden Energiedifferenzen wurden in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Energien der untersuchten Reaktionen der Alkoholat-Monomereinheiten mit symmetrischen Disilanen.

Eintrag	M	R	R <sup>1</sup>	$\Delta E_{\text{Reaktion}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	Li	Me	Me	1
2	Li	<i>i</i> -Pr	Me	3
3	Li	<i>t</i> -Bu	Me	21
4	Li	Me	Ph	-5
5	Li	<i>i</i> -Pr	Ph	-3
6	Li	<i>t</i> -Bu	Ph	-8
7	Na	Me	Me	16
8	Na	<i>i</i> -Pr	Me	19
9	Na	<i>t</i> -Bu	Me	85
10	Na	Me	Ph	-8
11	Na	<i>i</i> -Pr	Ph	-6
12	Na	<i>t</i> -Bu	Ph	-14
13	K	Me	Me	-5
14	K	<i>i</i> -Pr	Me	1
15	K	<i>t</i> -Bu	Me	-3
16	K	Me	Ph	-12
17	K	<i>i</i> -Pr	Ph	-7
18	K	<i>t</i> -Bu	Ph	-39

Aus den Berechnungen ist ersichtlich, dass bei Betrachtung der Thermodynamik der Reaktion die Spaltung rein Alkyl-substituierter Disilane von den Methanolaten bis zu den *tert*-Butanolaten ungünstiger wird. Werden nun Aryl-substituierte Disilane betrachtet, ändert sich der Trend. Die *iso*-Propylate sind am wenigsten und die *tert*-Butanolaten am stärksten begünstigt. Die Ergebnisse bei den Trimethylsilyl-Natrium-Einheiten innerhalb von rein Alkyl-substituierten Disilanen (Eintrag 7-9) weichen stärker ab. Dies könnte auf eine unzureichende Beschreibung des Systems hindeuten. Werden die unterschiedlichen *tert*-Butanolate verglichen, kann gezeigt werden, dass die freiwerdende Energie hin zu den schwereren Alkoholaten zunimmt (Abbildung 40).

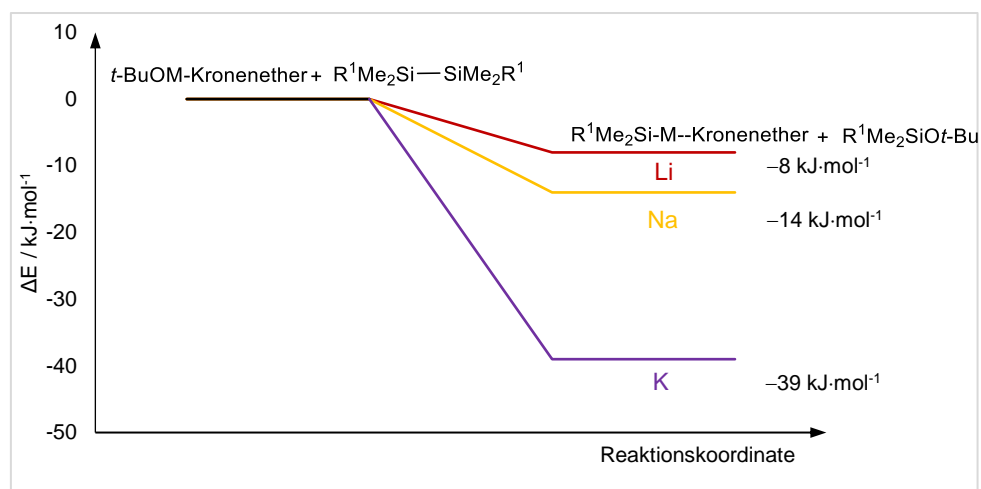


Abbildung 40 Energiediagramm der Umsetzung der Metall-*tert*-butanolat-Monomere mit 1,1,2,2-Methyl-1,2-diphenyldisilan (Lithium rot, Natrium gelb, Kalium violett).

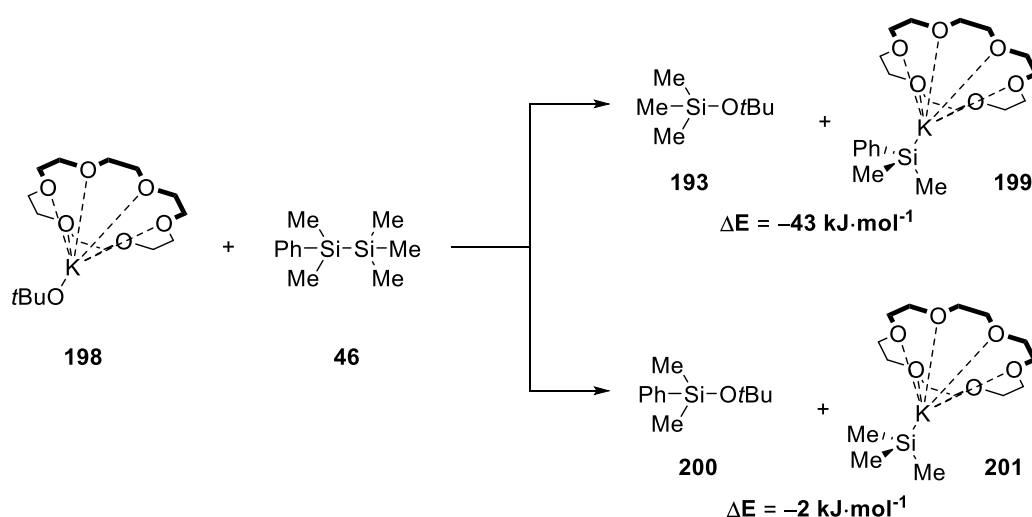
Zu beobachten ist, dass sich die Anwesenheit einer Phenylgruppe positiv auf die Energiebilanz der Reaktion auswirkt. Dies ist dadurch bedingt, dass die Phenylgruppe im Silylanion die Ladung über Polarisierungseffekte besser stabilisieren als Alkyl-Substituenten. Bei den *tert*-Butanolaten sind die größten Energiegewinne von teilweise mehr als  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei einer zusätzlichen Phenylgruppe pro Siliciumatom zu beobachten (vgl. Tabelle 6, Eintrag 18).

Die Zunahme der freiwerdenden Energie zu den schwereren Alkoholaten könnte von zwei Faktoren bestimmt sein. Zum einen muss im ersten Schritt die Sauerstoff-Metall-Bindung gespalten werden. Lithium ist ein kleines hartes Kation und besitzt eine stärkere und kürzere Bindungslänge zum Sauerstoff. Die Größe der Kationen und auch die Bindungslänge nehmen über Natrium zum Kalium zu. Somit ist die Bindung leichter zugänglich und weiterhin leichter zu spalten. Der zweite auftretende Effekt ist eine mögliche Stabilisierung der koordinierten Metalle durch das aromatische System. Wie bereits von *Brieger* aus den eigenen Arbeitskreis gezeigt, bevorzugt Lithium eine Umgebung mit einer stabilisierenden Ladung, während das Natrium- und besonders Kaliumzentren bevorzugt durch mehrere Ladungen stabilisiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen Aromaten und Metallzentrum stattfindet. Diese Stabilisierung nimmt von Lithium zum Kalium zu.

Um die Selektivität der Spaltung zu überprüfen, wurden die stabilisierenden Effekte durch Phenylgruppen weiter untersucht. Hierzu wurden verschiedene unsymmetrische Disilane strukturoptimiert und die Reaktion von diesen mit den Kalium-*tert*-butanolat-

Monomeren untersucht. In der Literatur ist bekannt, dass das Alkoholat an das Siliciumatom bindet, welches die wenigsten Phenylsubstituenten trägt<sup>[53]</sup>, es wird jedoch nicht dargelegt, woher diese Selektivität rührt.

Zuerst wurde dazu die Reaktion der Kalium-Monomereinheit **198** mit 1,1,1,2,2-Pentamethyl-2-phenyldisilan (**46**) untersucht.

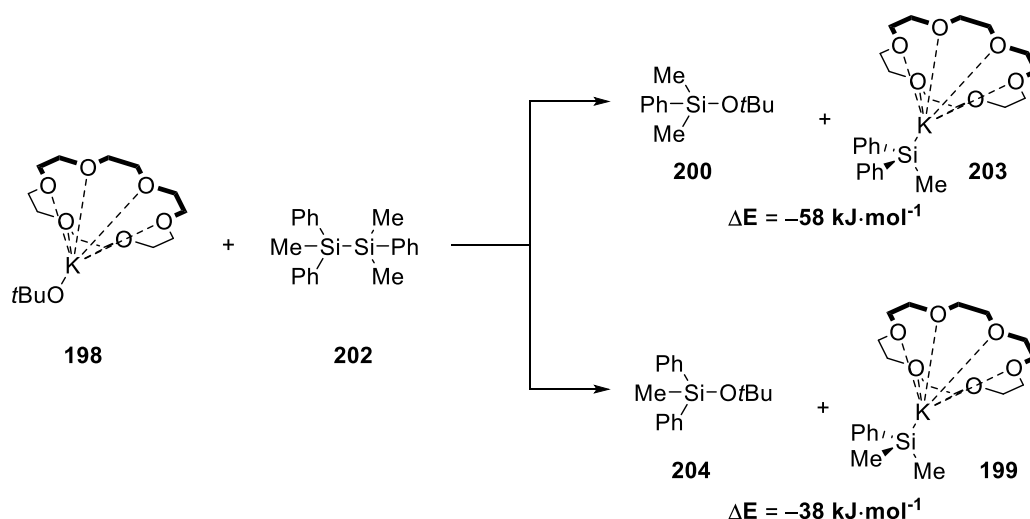


Schema 77 Berechnung der relativen Energien der Reaktion von Monomereinheit **198** mit Disilan **46** mittels des Funktionalis M062X unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d).

Dabei kann, zumindest theoretisch, ein nucleophiler Angriff des *tert*-Butanolats an das Siliciumatom des Disilans ohne Phenylgruppe (Schema 77, oben) oder an das Siliciumatom mit Phenylgruppe (Schema 77, unten) erfolgen. Die Thermodynamik beider Reaktionen wurde untersucht.

Bei der Reaktion zum *tert*-Butoxytrimethylsilan (**193**) ergibt sich eine Energiedifferenz von  $-43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Der zweite Pfad ergibt lediglich eine Differenz von  $-2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Bildung des Kaliumdimethyl(phenyl)silylats (**199**) ist demnach thermodynamisch stark bevorzugt.

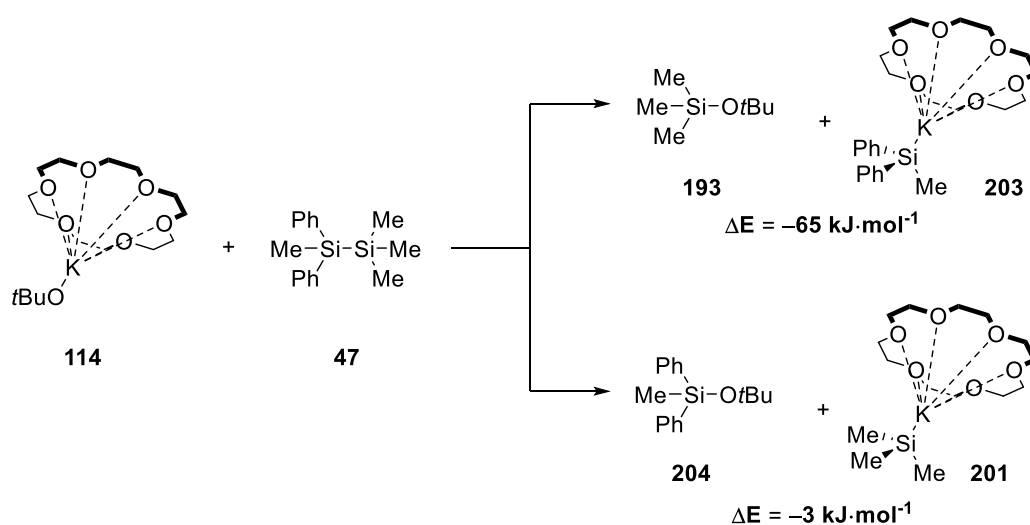
Zur weiteren Untersuchung wurde anschließend eine Umsetzung von **198** mit 1,1,2-Trimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (**120**) (Schema 78) überprüft.



Schema 78 Berechnung der relativen Energien der Reaktion von Monomereinheit **198** mit Disilan **202** mittels des Funktional M062X unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d).

Dabei ist die Energiedifferenz bei der Reaktion zum Diphenyl-substituierten, metallierten Silylanion **203** mit  $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegenüber der Bildung des Diphenyl-substituierten *tert*-Butoxysilans **204** ( $-38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) größer. Auch die zweite Testreaktion zeigt, dass ein Diphenyl-substituiertes Silylanion thermodynamisch bevorzugt gebildet wird.

Als letzte Reaktion wurde die Umsetzung der Monomereinheit **198** mit 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenylsilan (**47**) untersucht (Schema 79).



Schema 79 Berechnung der relativen Energien der Reaktion von Monomereinheit **198** mit Disilan **47** mittels des Funktional M062X unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d).

Auch bei der letzten Testreaktion zeigt sich der bereits diskutierte Trend. Die Reaktion unter Bildung des Diphenyl-substituierten metallierten Silylanions **203** ergibt eine Energiedifferenz von  $-65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , welche deutlich höher ist als die Differenz von  $-3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei der Bildung des Trimethyl-substituierten metallierten Silylanions **201**.

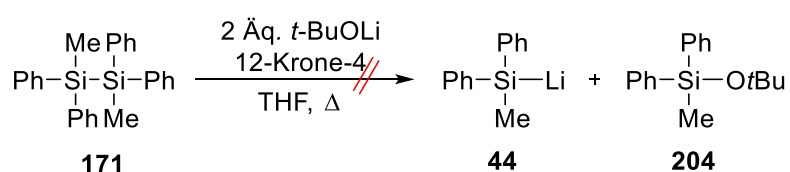
Die Berechnungen zeigen, dass sich ein zusätzlicher Phenylsubstituent am Silylanion thermodynamisch günstig auf die Reaktionsführung auswirkt. Eine zusätzliche Phenylgruppe am Silylanion bewirkt im Schnitt einen Energiegewinn von  $20 - 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt, wenn nur eines der Siliciumatome im Disilan einen Phenylsubstituenten trägt. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass gänzlich das Phenyl-substituierte Silylanion gebildet wird. Diese Reaktion wird dann thermodynamisch stark favorisiert. Der Effekt lässt sich durch weitere Phenylsubstituenten weiter steigern. Tragen beide Siliciumatome des Disilans Phenylsubstituenten, so wird das Produkt bevorzugt gebildet, welches mehr aromatische Substituenten besitzt.

Es lässt sich also sagen, dass ein zusätzlicher Phenylsubstituent am Silylanion stabilisierend auf diesen wirkt. Dies lässt sich durch stabilisierende Effekte des Phenylrings mittels Polarisation erklären. Dabei kommt es zu einer Ladungsverschiebung innerhalb des Rings, wodurch die negative Ladung in Richtung des *para*-Kohlenstoffatoms verschoben wird. Es kommt zu einer Dipolbildung und einer positiven Partialladung am *ipso*-Kohlenstoffatom. Diese positive Partialladung stabilisiert dann die negative Ladung des Silylanions.

Die negative Ladung wird umso besser stabilisiert, je mehr Phenylsubstituenten das Silylanion trägt, da jeder Phenylring polarisiert werden kann und somit mehrere positive Partialladungen der negativen Ladung des Silylanions gegenüberstehen. Diese thermodynamischen Überlegungen legen einen produktnahen Übergangszustand nahe, welcher im Experiment überprüft wurde.

#### 4.1.2.4 Darstellung Lithium-basierter Silylspezies unter Transformation von Disilanen mit Lithium-*tert*-butanolat

Basierend auf den berechneten Ergebnissen sollten Lithiumalkoholate das vorhandenen Disilan nicht spalten. Diphenylmethyldisilan und Dimethylphenyldisilan wurden in THF vorgelegt und im Anschluss Lithium-*tert*-butanolat und 12-Krone-4 zugegeben (Schema 80). Für eine schnelle und vollständige Spaltung der Disilane wurden in den nachfolgenden Experimenten jeweils 2 Äquivalente des Alkalimetallalkoholats eingesetzt.



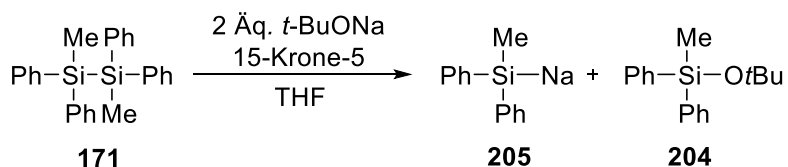
Schema 80 Experimentelle Spaltung von Disilanen mittels Lithium-*tert*-butanolat und 12-Krone-4.

Nach mehreren Stunden Reaktionszeit wurde keine Verfärbung der Lösung festgestellt. Durch Erhitzen bis zum Siedepunkt wurde ebenfalls keine Reaktion beobachtet. Im Anschluss wurde zusätzlich Trimethylchlorsilan zugegeben, um etwaige gebildete Lithiosilane abzufangen. Das Gemisch wurde dann gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch untersucht. Im GC/MS-Chromatogramm konnte nur das eingesetzte Disilan und der 12-Krone-4 gefunden werden. Somit hat keine Spaltung des Disilans stattgefunden, wodurch die Ergebnisse aus den quantenchemischen Berechnungen bestätigt werden.

#### 4.1.2.5 Darstellung Natrium-basierter Silylspezies unter Transformation von Disilanen mit Natrium-*tert*-butanolat

Im Gegensatz zu den Spaltungen mit Lithiumalkoholaten zeigen die quantenchemischen Berechnungen, dass eine Spaltung mit Natriumalkoholaten durchführbar ist. Unter analogen Synthesebedingungen verglichen mit den Experimenten mit Lithiumalkoholaten wurde nun Diphenylmethyldisilan in THF mit Natrium-*tert*-butanolat und 15-Krone-5 umgesetzt (Schema 81). Es wurden insgesamt zwei Versuche durchgeführt. Im ersten Versuch wurde das Disilan für 5 h nur mit Natrium-*tert*-butanolat umgesetzt und es konnte eine leichte Farbänderung der Lösung

erkannt werden. Durch Abfangen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  konnte festgestellt werden, dass die Spaltung nur in geringen Maße erfolgt ist. Erstmals konnte so gezeigt werden, dass eine Spaltung auch ohne koordinierende Reagenzien möglich ist. Im zweiten Versuch wurde neben Natrium-*tert*-butanolat auch 15-Krone-5 zugeben. Die Farbänderung erfolgte nach wenigen Minuten.

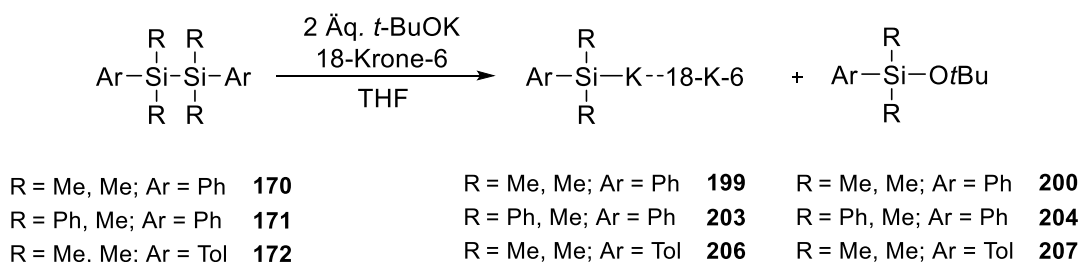


Schema 81 Experimentelle Spaltung von Disilanen mittels Natrium-*tert*-butanolat und 15-Krone-5.

Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wurde auch hier Trimethylchlorsilan zugegeben und die Reaktionsmischung mittels GC/MS untersucht. Es konnte hier eine quantitative Spaltung des Disilans **171** bestimmt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten variierten jedoch je nach eingesetztem Disilan. Je höher die Anzahl der aromatischen Substituenten am Siliciumatom war, desto schneller setzt die Spaltung des Disilans ein. Dies steht in einer Linie mit den berechneten Ergebnissen. Die koordinierte Spezies konnte hier zwar als hellgelber Feststoff isoliert werden, aber eine Kristallisation der gewünschten Verbindung blieb aus.

#### 4.1.2.6 Darstellung Kalium-basierter Silylspezies unter Transformation von Disilanen mit Kalium-*tert*-butanolat

Ausgehend von den quantenchemischen Berechnungen sollte nun die Transformation mit Kalium-*tert*-butanolat die effektivste der drei Variationen sein. Auch hier wurden analog zu den zwei vorher durchgeführten Bedingungen verschiedenen Disilane umgesetzt (Schema 82).



Schema 82 Experimentelle Spaltung von Disilanen mittels Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6.



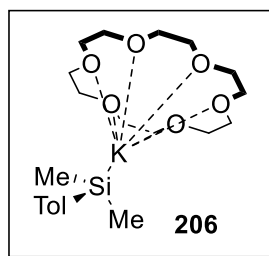


Abbildung 41 Lewisformel der isolierten Festkörperstruktur des Kontaktionenpaars **206**.

Die Kristallisation weiterer kalierter Spezies war durch den Einsatz von 18-Krone-6 nicht möglich. Ursächlich hierfür könnte der hohe sterische Anspruch des Kronenethers sein. Der Einsatz des nächstkleineren Kronenethers 12-Krone-4 ermöglichte erstmalig die Kristallisation und Charakterisierung der weiteren gezeigten drei Silylanionen (Abbildung 41).

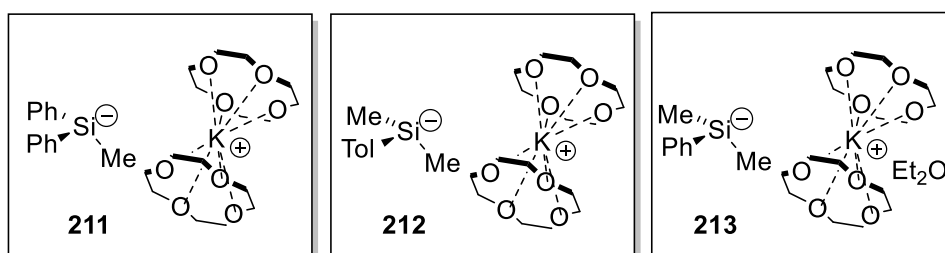


Abbildung 42 Isolierte und kristallisierte metallseparierte Silylanionen **211**, **212** und **213**.

Erstmalig wurde das Diphenylmethylsilylanion **211** und das Dimethyltoluylsilylanion **212** Lösungsmittel- und Metall-frei erfolgreich isoliert und charakterisiert. Das Dimethylphenylsilylanion **213** wurde erstmalig mit Diethylether kokristallisiert. Die erhaltenen Strukturen kristallisierten in vergleichbaren Strukturmustern zu den entsprechenden Lithiumanaloga. Dies legt die Vermutung nahe, dass der sterische Anspruch des 18-Krone-6 für die vollständige Ablösung zu hoch ist.

#### 4.1.2.7 Selektive $\alpha$ -Deprotonierung von benzylsubstituierten Alkoxysilanen

Im Rahmen der Untersuchung zur Spaltung von Disilanen wurde untersucht, wie Benzyl-substituierte Disilane sich bei einer Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat verhalten. Eine mögliche Konkurrenzreaktion ergibt sich hierbei aus der dualen Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat, welche in einem Fall die Spaltung des Disilans ermöglicht, im anderen Fall jedoch auch als starke Base fungieren kann und so das

Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zum Silan deprotonieren kann. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurde das Dimethylbenzylidisilan analog zu den obigen Versuchen mit Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 umgesetzt (Schema 83). Nach Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat wurde die typische rötliche Verfärbung der Lösung beobachtet. Nach Koordinierung mit 18-Krone-6 und Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte eine neue Verbindung in Form grüner Nadeln isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 43).

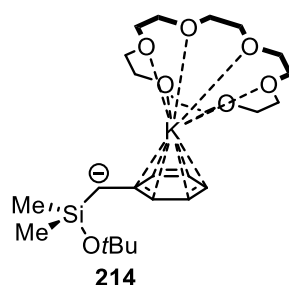
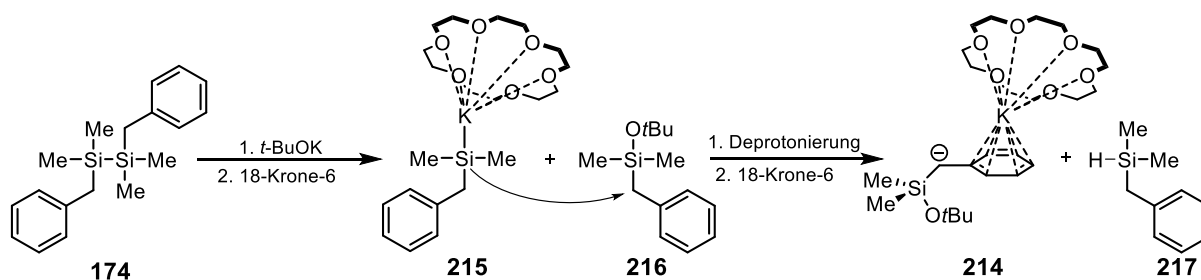


Abbildung 43 Festkörperstruktur der Spaltung von Dimethylbenzylidisilan **174** und anschließender Koordination des Kaliumions durch 18-Krone-6.

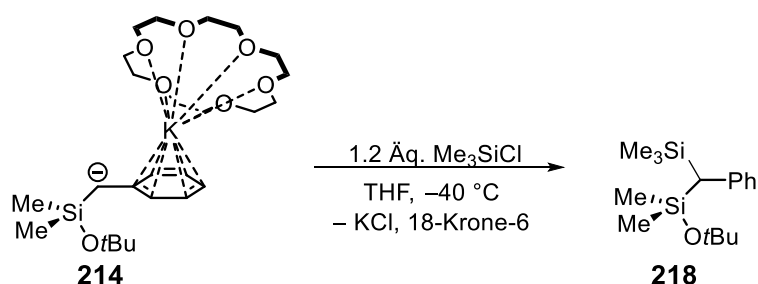
Entgegen der Erwartung, entweder die reine  $\alpha$ -Deprotonierung oder die Metallierung des Disilans **174** zu erhalten, wurde die  $\alpha$ -Deprotonierung des Alkoxysilan-Nebenproduktes beobachtet. Es ist anzunehmen, dass im ersten Schritt das Disilan, wie bereits beobachtet, durch das Kalium-*tert*-butanolat gespalten wird. Im Anschluss deprotoniert das metallierte Silan das Alkoxysilan und die deprotonierte Spezies wird durch die Koordination des Kaliumions durch 18-Krone-6 stabilisiert (Schema 84).



Schema 84 Spaltung des Disilans **174** und anschließende  $\alpha$ -Deprotonierung des Alkoxysilans **214**.

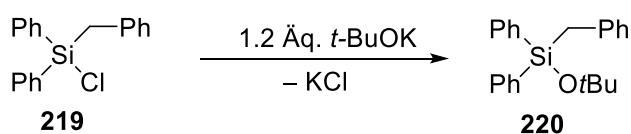
Das Besondere der Verbindung **214** ist, dass Silane mit Carbanionen in  $\alpha$ -Stellung mit zusätzlicher Abgangsgruppe (*t*-BuO) im Normalfall zu einer Dimerisierung führen und so das cyclische Disila-Produkt entstehen sollte. Diese Gegebenheit tritt hier nicht auf, so dass das in  $\alpha$ -Stellung deprotonierte Alkoxysilan **214** isoliert werden kann. Im Anschluss wurde die Verbindung **214** mit Trimethylchlorsilan umgesetzt und die

$\alpha$ -deprotonierte Spezies abgefangen. Verbindung **218** konnte erstmalig synthetisiert und mittels GC/MS nachgewiesen werden.



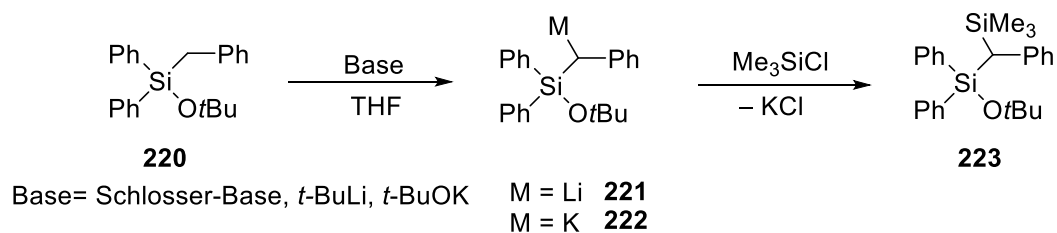
Schema 85 Umsetzung der deprotonierten Spezies **214** mit Me<sub>3</sub>SiCl.

Die Möglichkeit zur Darstellung und Isolierung der Verbindung **214** zeigt dabei einen sehr interessanten Zugang zu  $\alpha$ -funktionalisierten Silanen auf. Neben der Reaktion mit Chlorsilanen sollte es weiterhin möglich sein, nach der erfolgreichen Deprotonierung auch weitere Funktionalisierungen des Silans durchzuführen. Das auftretende Problem ist die Reinheit und die Selektivität des Ausgangsproduktes. Durch die hohe Stabilität des Silans **214** sollte es möglich sein, die Ausgangsverbindung direkt zu synthetisieren und durch anschließende Zugabe einer starken Base die Deprotonierung selektiv durchzuführen. Dies wurde am Beispiel des Diphenylbenzylchlorsilans **219** getestet. In einem ersten Schritt wurde dieses hierzu mit Kalium-*tert*-butanolat in THF umgesetzt und das analoge Alkoxysilan **220** quantitativ erhalten (Schema 86).



Schema 86 Synthese des Alkoxysilans **220** durch Umsetzung von Kalium-*tert*-butanolat in THF.

Innerhalb dieser Reaktion wurde keine Deprotonierung beobachtet, da die Substitution des Chlors stark bevorzugt scheint. Der Alkoxysilan **220** wurde im Anschluss mit verschiedenen starken Basen umgesetzt, um eine gezielte Deprotonierung zu erreichen. Verbindung **220** wurde entsprechend jeweils mit der Schlosser-Base (*t*-BuLi/*t*-BuOK), *t*-BuLi und *t*-BuOK umgesetzt. Die erfolgte Deprotonierung wurde durch das Abfangen mit Trimethylchlorsilan verifiziert (Schema 87).



Schema 87 Deprotonierung und anschließende Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan von Alkoxysilan **220**.

In allen drei Fällen konnte anhand der massenspektrometrischen Analyse eine erfolgreiche Deprotonierung festgestellt werden. Anhand des GC-Chromatogramms bei der Umsetzung des Alkoxysilans **220** mit der Schlosser-Base konnte zum einen ein positiver Reaktionsverlauf hinsichtlich der Deprotonierung ausgemacht werden, jedoch konnte auch das Vorhandensein mehrerer nicht identifizierbarer Nebenprodukte detektiert werden (Abbildung 44).

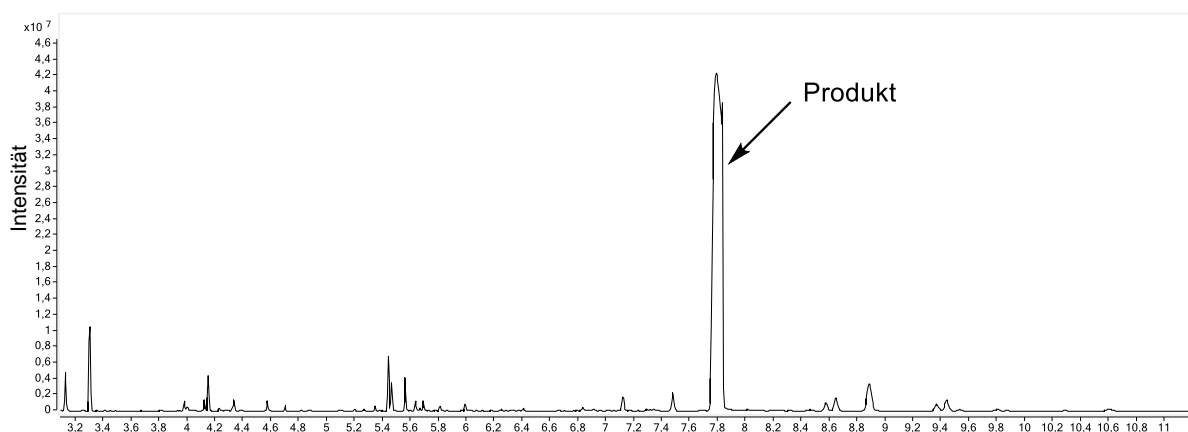


Abbildung 44 Gas Chromatogramm der Deprotonierung von der Verbindung **220** mit einem Schlosser-Basen-Gemisch und anschließendes Abfangen mit TMSCl.

Die Aufreinigung war aufgrund der Komplexität des Produktgemisches nicht sinnvoll, so dass auch die Produktbildung nicht quantifiziert wurde. Daraus folgend wurde die Base *t*-BuLi eingesetzt. Diese sollte weniger reaktiv sein und selektiver reagieren, als die vorher eingesetzte Schlosser-Base. Nach Zugabe der Base verfärbte sich auch die Lösung nach wenigen Minuten rötlich. Nach anschließender Reaktion mit Trimethylchlorsilan konnte auch eine Deprotonierung festgestellt werden. Das gewünschte Rohprodukt **223** wurde erstmalig isoliert (Abbildung 45). Zusätzlich konnte diese Verbindung erstmalig über diese Syntheseroute aus Pentan kristallisiert werden. Die Struktur wird im Kapitel 4.1.3.4 näher erläutert.

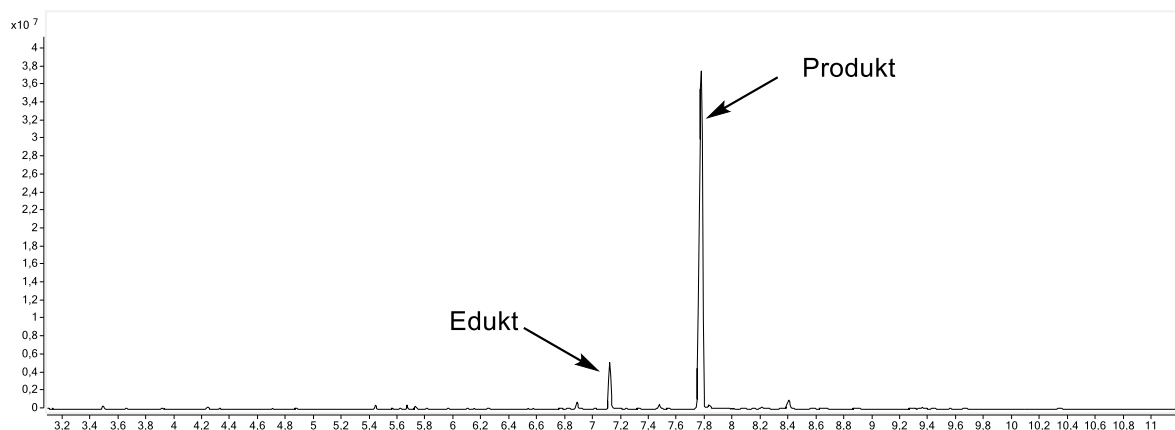


Abbildung 45 Gas Chromatogramm der Deprotonierung von der Verbindung **220** mit *t*-BuLi und anschließendes Abfangen mit TMSCl.

Im letzten Versuchsdurchgang wurde die weniger reaktive Base *t*-BuOK eingesetzt. Hier wurde zwar ebenfalls die Deprotonierung festgestellt, jedoch war auch nach einer Reaktionszeit von drei Stunden kein vollständiger Umsatz detektierbar (Abbildung 46). Im Vergleich zu der Umsetzung des Chlorsilans **219** besitzt die Verbindung **220** keine reaktive Abgangsgruppe und wird somit mit einem Überschuss von *t*-BuOK deprotoniert.

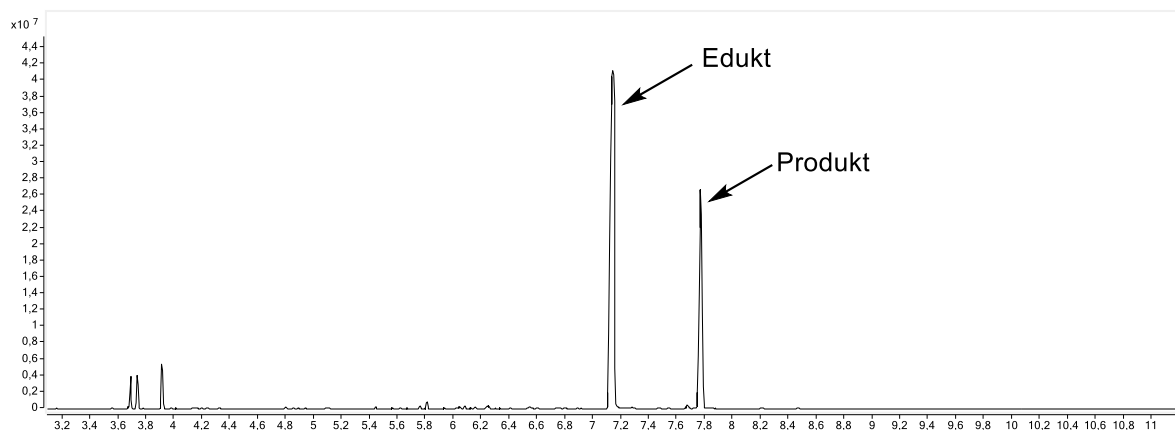


Abbildung 46 Gas Chromatogramm der Deprotonierung von der Verbindung **220** mit *t*-BuOK und anschließendes Abfangen mit TMSCl.

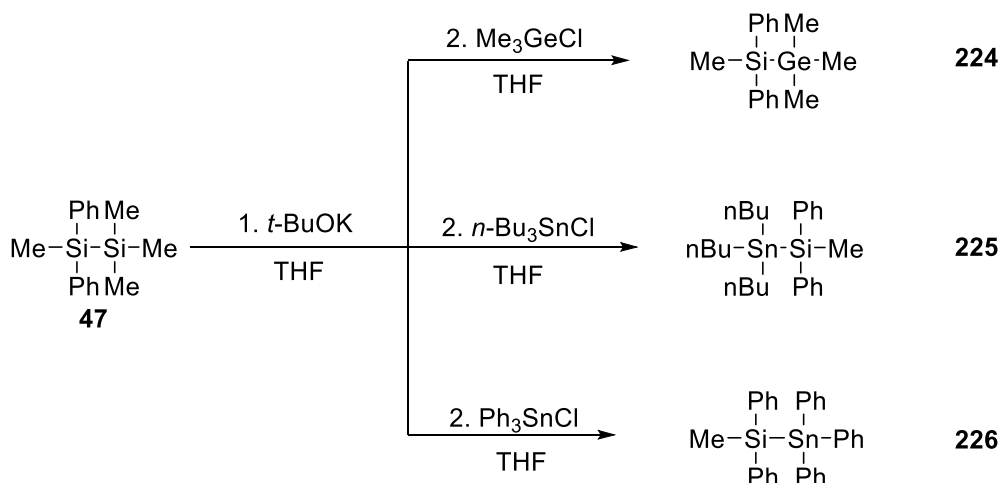
Im Fazit konnte gezeigt werden, dass eine selektive  $\alpha$ -Deprotonierung von Benzylalkoxysilanen mittels *t*-BuLi möglich ist. Das Potential dieser Verbindung liegt in der Möglichkeit, die Alkoholat-Abgangsgruppe nach erfolgter  $\alpha$ -Funktionalisierung dazu zu nutzen, sukzessiv das Silan weiter funktionalisieren zu können. Diese einfache und selektive Methode sollte den Zugang zu unsymmetrischen Silanen ermöglichen.

#### 4.1.2.8 Abfangreaktionen von metallierten Silylspezies

Die Flexibilität der Methode sollte durch die Verwendung weiterer Abfangreagenzien gezeigt und so nochmal bestätigt werden, dass bei unsymmetrischen Disilanen lediglich die Aryl-stabilisierte Silaneinheit metalliert wird.

Dazu wurde zunächst Disilan **47** in THF vorgelegt und eine Kalium-*tert*-butanolat-Lösung zugegeben. Um eine größtmögliche Umsetzung zu erreichen, wurde das Gemisch über fünf Stunden gerührt. Nach der Umsetzung mit einem der Abfangreagenzien entfärbte sich die dunkelrote Lösung (Schema 88).

Die Rohprodukte von **224**, **225** und **226** wurden isoliert und charakterisiert.



Schema 88 Spaltung des Disilans **47** und anschließendes Abfangen mit verschiedenen Reagenzien. Abfangreaktion von Disilan **47** durch Trimethylgermaniumchlorid (oben), Tributylzinnchlorid (Mitte) und Triphenylzinnchlorid (unten).

Entsprechend der GC/MS- und NMR-Untersuchungen konnte das erfolgreiche Abfangen der Verbindungen und die Eignung für eine Ligandensynthese gezeigt werden. Alle synthetisierten Rohprodukte sind literaturbekannt und wurden nicht weiter aufgereinigt.

### 4.1.3 Strukturen der Ausgangsverbindungen, der Silanide und der Solvens-/Metall-separierten Silylanionen

In diesem Kapitel werden die Strukturen und die daraus abgeleiteten Eigenschaften der zuvor angesprochenen Festkörperstrukturen der Kontakt-Ionen-Paare und separierten Silylanionen gezeigt und diskutiert. Dabei wird auf die Besonderheiten der Strukturen eingegangen und im Anschluss anhand der experimentellen Daten quantenchemische Modelle untersucht, die das Silylanion-System beschreiben. Hierzu werden die erhaltenen Strukturen mit verschiedenen Methoden und Basissätzen strukturoptimiert und verglichen.

#### 4.1.3.1 Strukturen der symmetrischen und cyclischen Disilanen

Im weiteren Verlauf wurden die Disilane zur Kristallisation bei  $-30\text{ °C}$  und bei  $-80\text{ °C}$  gelagert. Dabei wurden das Disilan **173** aus Pentan kristallisiert (Abbildung 47)

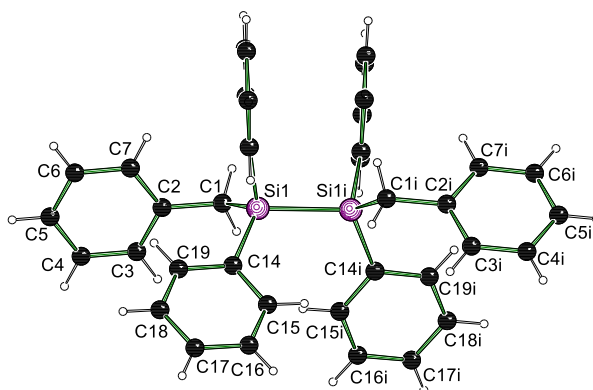


Abbildung 47 Molekülstruktur des Disilans **173** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und weiterer Phenylringe verzichtet. Weiterhin wurde die Symmetrieoperation 1-X, 1-Y, 1-Z angewandt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (Rechts) Si(1)–Si(1)<sup>i</sup> 2.355(9), Si(1)–C(1) 1.898(17), Si(1)–C(8) 1.879(16), Si(1)–C(14) 1.876(16); C(8)–Si(1)–Si(1)<sup>i</sup> 102.9(5), C(8)–Si(1)–C(1) 110.6(7), C(14)–Si(1)–Si(1)<sup>i</sup> 114.2(5), C(14)–Si(1)–C(8) 108.2(7), C(14)–Si(1)–C(1) 112.4(7), C(1)–Si(1)–Si(1)<sup>i</sup> 108.1(5).

Das Disilan **173** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  als farblose Nadeln aus. Die Si–Si-Bindungslänge ist mit 2.355(9) Å etwas kürzer als analoge Verbindungen in der Literatur. Beispielfhaft besitzt das Hexaphenyldisilan eine Si–Si-Bindungslänge von 2.462(9) Å.<sup>[96]</sup> In der Kristallgeometrie sitzt das Silan verdreht auf der Bindungsachse zueinander, um die Wechselwirkungen der aromatischen

Substituenten zu minimieren. Alle Winkel um das Silicium sind mit 108.7(4) bis 109.9(6)° nahezu tetraedrisch.

Tabelle 7 Kristallographische Daten des Disilans **173**.

Verbindung	<b>173</b>
Empirische Formel	$C_{38}H_{34}Si_2$
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	546.83
Temperatur/K	100.01
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a/\text{Å}$	15.6397(13)
$b/\text{Å}$	11.0687(8)
$c/\text{Å}$	18.1163(15)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	110.824(3)
$\gamma/^\circ$	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2931.3(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.239
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.147
F(000)	1160.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.651 × 0.321 × 0.22
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.616 bis 63.998
Indexbereiche	$-24 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	5034
Unabhängige Reflexe	5034 [ $R_{\text{int}} = 0.0665, R_{\text{sigma}} = 0.0362$ ]
Daten / Restraints / Parameter	5034/0/181
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.104
Endgültige $R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0567, wR_2 = 0.1264$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0743, wR_2 = 0.1338$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.60/−0.40

In der Versuchsreihe der cyclischen Disilane wurde dementsprechend das Tetrasilocan **178** ebenfalls kristallin erhalten (Abbildung 48).

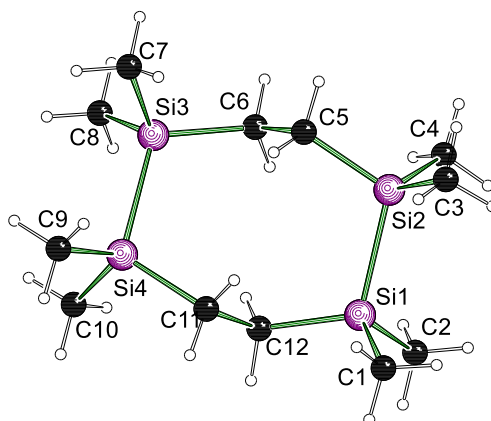


Abbildung 48 Molekülstruktur des cyclischen Disilans **178** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (Links) Si(1)–Si(2) 2.359(10), Si(3)–Si(4) 2.357(11), Si(1)–C(12) 1.881(13), Si(2)–C(5) 1.881(13), Si(3)–C(6) 1.886(12), Si(4)–C(11) 1.883(13); C(2)–Si(1)–Si(2) 109.5(4), C(2)–Si(1)–C(12) 108.3(5), C(2)–Si(1)–C(1) 109.1(6), C(12)–Si(1)–Si(2) 111.5(4), C(1)–Si(1)–Si(2) 109.8(5), C(1)–Si(1)–C(12) 108.6(6).

Das cyclische Disilan **178** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  als farblose Nadeln aus. Beide Si–Si-Bindungslängen befinden sich mit Si(1)–Si(2) 2.359(10) Å und Si(3)–Si(4) 2.357(11) Å im literaturbekannten Bereich.<sup>[96]</sup> Das Disilan nimmt dabei eine kronenartige Konformation ein. Die Winkel um die Silicium-Zentren betragen zwischen 108.3(5) und 111.7(6)°. Dies zeigt, dass durch den Ringschluss die elektronische Situation um das Silicium-Zentrum nicht verändert wird.

Tabelle 8 Kristallographische Daten des cyclischen Disilans **178**.

Verbindung	<b>178</b>
Empirische Formel	$C_{12}H_{32}Si_4$
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	288.73
Temperatur/K	99.99
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	7.745(3)
$b/\text{Å}$	13.265(4)
$c/\text{Å}$	18.210(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	97.992(17)
$\gamma/^\circ$	90
Zellvolumen [ $\text{Å}^3$ ]	1852.6(11)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.035
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.302
F(000)	640.0
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.225 × 0.08 × 0.065
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	5.462 bis 59.348
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 18, -25 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	50596
Unabhängige Reflexe	5236 [ $R_{\text{int}} = 0.0438, R_{\text{sigma}} = 0.0269$ ]
Daten / Restraints / Parameter	5236/0/154
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.069
Endgültige $R$ -Werte [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0641$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0433, wR_2 = 0.0687$
Restelektronendichte [ $e\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	0.40/−0.19

#### 4.1.3.2 Strukturen der Lithiosilane und deren zugehörige separierte Ionenpaare

Im Verlauf der Disilan-Spaltung mit elementarem Lithium und anschließender Koordinierung mit 12-Krone-4 wurden zwei Kontakt-Ionen-Paare und zwei separierte Silylanionen isoliert und kristallisiert. Das folgende Kontaktionenpaar **182** (Abbildung 49) und die zugehörige separierte Spezies **183** (Abbildung 54) des Diphenylmethylsilylanions wurden erhalten.

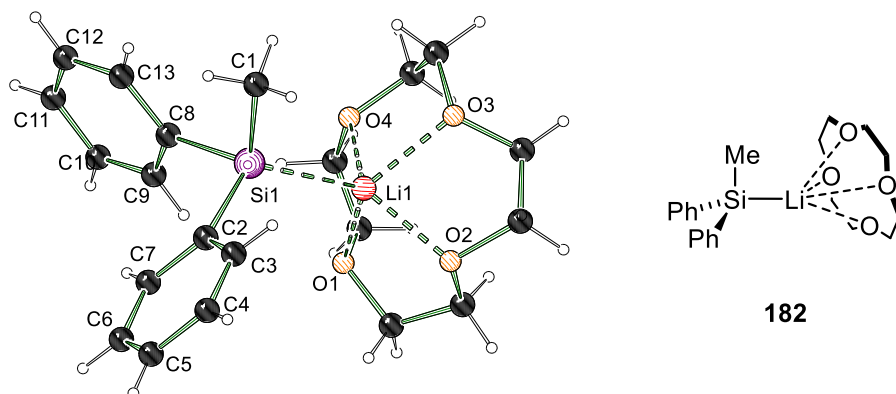


Abbildung 49 Molekülstruktur des Diphenylmethylsilylanions **182** mit 12-Krone-4 im Kristall (Schakal-Darstellung). Das Lithium-Ion des Silylanions wird dabei durch den Ether koordiniert. Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und-winkel [°]: Li(1)-Si(1) 2.683(5), C(1)-Si(1) 1.930, C(2)-Si(1) 1.931, C(8)-Si(1) 1.931; C(1)-Si(1)-C(8) 103.0(16), C(2)-Si(1)-C(8) 101.0(16), C(1)-Si(1)-C(2) 101.3(17).

Das Silylanion **182** kristallisierte aus Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als gelbliche Plättchen aus. Das Kontakt-Ionen-Paar liegt mit einer Si(1)–Li(1)-Bindungslänge von 2.683(5) Å im erwarteten literaturbekannten Bereich.<sup>[18]</sup> Das Lithiumion ist zusätzlich durch die vier Sauerstoffatome des Kronenethers koordiniert. In der asymmetrischen Einheit kann eine Fehlordnung des 12-Krone-4 beobachtet werden. Das Abknicken der Winkel am Phenylring kann hier analog zu den von *Däschlein* beobachteten Ergebnissen bestätigt werden. Die Torsionswinkel der Phenylringe betragen für Si(1)–C(8)–C(9)–C(10) 177.3(8)°, Si(1)–C(2)–C(7)–C(6) 174.8(9)°, Si(1)–C(2)–C(3)–C(4) 175.3(8)° und Si(1)–C(8)–C(13)–C(12) 178.1(9)°. Somit betragen alle Torsionswinkel der aromatischen Substituenten weniger als 180°. Weiterhin beträgt die Summe der Winkel um das Silicium 305.4°. Somit lässt sich auch hier die bereits in Kapitel 1.2 diskutierte Pauli-Repulsion des Silylanions und der Elektronendichte im Phenylring beobachten.

Tabelle 9 Kristallographische Daten des Kontaktionenpaares **182**.

Verbindung	<b>182</b>
Empirische Formel	$C_{25}H_{37}LiO_6Si$
Molekülmasse/g·mol <sup>-1</sup>	468.58
Temperatur/K	173.15
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/Å	9.753(2)
b/Å	11.549(4)
c/Å	12.572(4)
$\alpha/^\circ$	112.51(4)
$\beta/^\circ$	90.65(4)
$\gamma/^\circ$	96.62(4)
Zellenvolumen/Å <sup>3</sup>	1297.2(7)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.200
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.126
F(000)	504
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.100 × 0.308 × 0.384
Strahlungsquelle	MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.22 bis 48
Index-Bereiche	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	11098
Unabhängige Reflexe	3839 [ $R_{\text{int}} = 0.0719, R_{\text{sigma}} = 0.0759$ ]
Daten / Restraints / Parameter	3839/0/403
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.008
Endgültige $R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0661, wR_2 = 0.1779$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0959, wR_2 = 0.1938$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.58/-0.37

Das zugehörige separierte Paar wurde ebenfalls aus Diethylether kristallisiert (Abbildung 50).

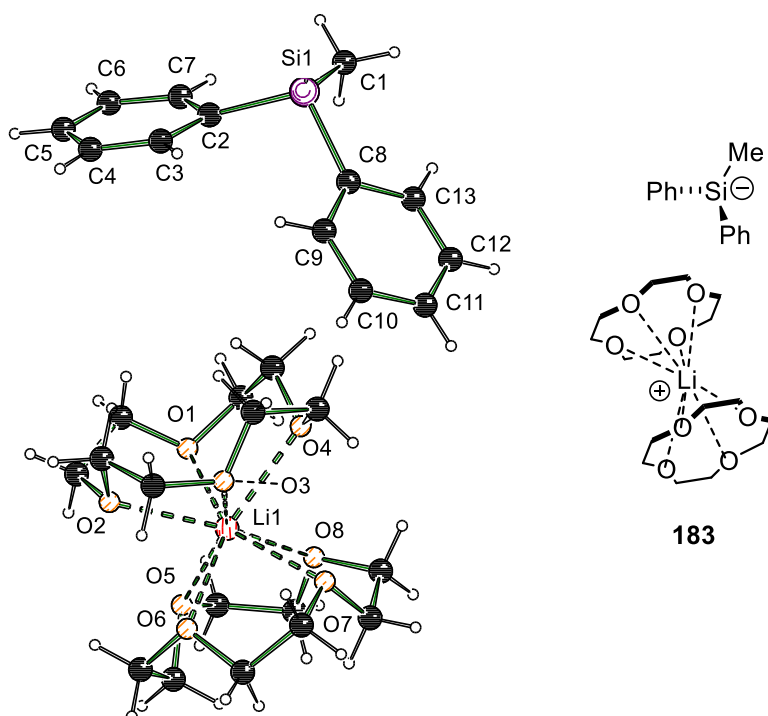


Abbildung 50

Molekülstruktur des separierten Silylanions **183** im Kristall (Schakal-Darstellung). Das Lithium-Ion des Silylanions wird dabei durch zwei 12-Krone-4 koordiniert. Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und-winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.925(17), C(2)–Si(1) 1.927, C(8)–Si(1) 1.915; C(1)–Si(1)–C(8) 101.5(7), C(2)–Si(1)–C(8) 104.0(6), C(1)–Si(1)–C(2) 102.0(8).

Das separierte Paar **183** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  als dunkelgelbe Plättchen aus. Der Si(1)–Li(1)-Abstand von 13.479(19) Å bestätigt die Abtrennung des Lithiumions vom Siliciumzentrum. Das Lithiumion wird in dieser Struktur von zwei 12-Krone-4-Einheiten umgeben und von acht Sauerstoffatomen koordiniert. Die Bindungslängen der Sauerstoffatome zum Lithiumion betragen im Mittel 2.366(11) Å und befinden sich damit im Bereich der Koordination von Lithiumionen durch Kronenether. Analog zum Kontakt-Ionen-Paar ist auch hier eine der Kronenether-Einheiten fehlgeordnet. Die Torsionswinkel der Phenylringe betragen für Si(1)–C(8)–C(9)–C(10) 169.3(10)°, Si(1)–C(2)–C(7)–C(6) 169.0(11)°, Si(1)–C(2)–C(3)–C(4) 171.0(10)° und Si(1)–C(8)–C(13)–C(12) 169.4(10)°. In der separierten Spezies sind ebenfalls alle Torsionswinkel kleiner als 180°. Eine zusätzliche Beobachtung ist die Abnahme der Torsionswinkel gegenüber des Kontaktionenpaares **182**. Das Abknicken der Phenylringe fällt in der separierten Spezies deutlich stärker aus und die anliegenden Winkel steigen um 6.7°. Daraus folgend kann gesagt werden, dass durch das Separieren des Lithiumions vom

Siliciumzentrum eine erhöhte Ladungsdichte am Siliciumatom auftritt. Diese bewirkt eine stärkere Pauli-Repulsion und somit ein stärkeres Abknicken der aromatischen Substituenten. Zusätzlich erfährt das Siliciumzentrum eine Aufweitung der Winkel zu den anliegenden Substituenten. Die Summe der Winkel um das Siliciumatom betragen in der separierten Spezies 307.7°.

Tabelle 10 Kristallographische Daten des Silylanions **183**.

Verbindung	<b>183</b>
Empirische Formel	C <sub>29</sub> H <sub>45</sub> O <sub>8</sub> SiLi
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	556.68
Temperatur/K	173.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	14.1383(7)
<i>b</i> /Å	14.2845(4)
<i>c</i> /Å	16.5723(7)
$\alpha$ /°	90.00
$\beta$ /°	115.056(5)
$\gamma$ /°	90.00
Zellenvolumen/Å <sup>3</sup>	3032.0(2)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.220
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.123
F(000)	1200
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.205 × 0.194 × 0.212
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.28 bis 52
Indexbereiche	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	61357
Independent reflections	5951 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0495, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0254]
Daten / Restraints / Parameter	5951/0/461
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.082
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0405, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1003
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0566, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1097
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.44/-0.25

Das zugehörige Kontakt-Ionen-Paar konnte zwar kristallisiert werden, aber durch die schlechte Qualität der Kristalle nicht vermessen werden. Im Rahmen der Versuche wurde das analoge Kontaktionenpaar **90** des Dimethylphenyldisilan-Anions von

*Däschlein* zum Vergleich herangezogen. Das Koordinierungsreagenz sollte in diesem Fall die elektronische Situation des Siliciumatoms nicht beeinflussen. Die (–)-Sparteinkoordinierte Lithiosilanspezies **90** wurde aus Tetrahydrofuran kristallisiert und untersucht (Abbildung 51).

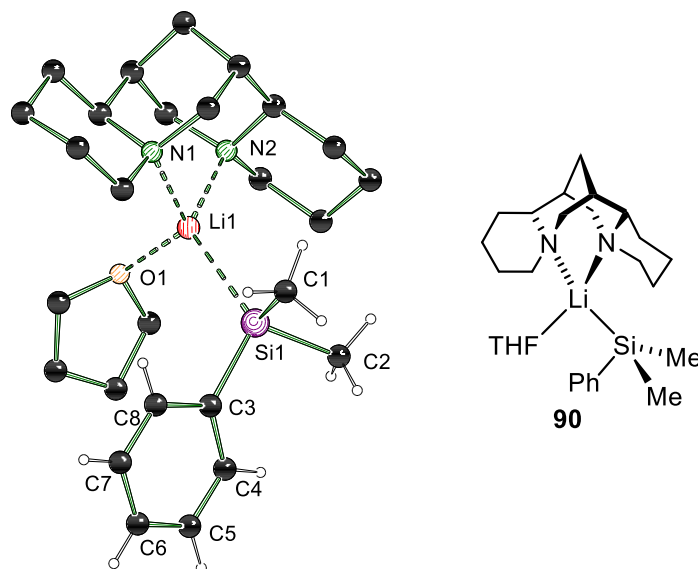


Abbildung 51 Molekülstruktur des Lithiosilans **90** im Kristall (Schakal-Darstellung). Das Lithiumion wird hier durch (–)-Sparteins und THF koordiniert. Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und des (–)-Sparteins verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und-winkel [°]: Si(1)–Li(1) 2.675(4), C(1)–Si(1) 1.948(3), C(2)–Si(1) 1.932(3), C(3)–Si(1) 1.932(3), Li(1)–O(1) 2.045(3), Li(1)–N(1) 2.113(4), Li(1)–N(2) 2.098(4), C(2)–Si(1)–C(1) 100.0(8)°, C(3)–Si(1)–C(1) 101.0(7)°, C(2)–Si(1)–C(3) 101.8(8)°.

Das Kontaktionenpaar **90** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1$ . Der Si(1)–Li(1)-Bindungsabstand ist mit 2.675(4) Å konform mit dem Kontaktionenpaar **182** [vgl. Abbildung 49, Si(1)–Li(1): 2.683(5)]. Dies zeigt, dass auch die Spartein-koordinierte Spezies für einen Vergleich der beiden Verbindungen herangezogen werden kann. Die Si–C-Bindungslängen befinden sich mit 1.932- bis 1.948 Å ebenfalls im gleichen Bereich des Lithiosilans **182**. Die Summe der Winkel um das Siliciumzentrum beträgt 303.0(4)°. Die Torsionswinkel des Phenylringes betragen hier für Si(1)–C(3)–C(8)–C(7) 176.9(8)° und Si(1)–C(1)–C(2)–C(3) 177.1(9)°. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die bei Verbindung **182** erhaltenen Torsionswinkel keine Anomalität bedingt durch die kristallisierte Struktur darstellen.

Tabelle 11 Kristallographische Daten des Silylanions **90**.

Verbindung	<b>90</b>
Empirische Formel	$C_{27}H_{45}ON_2SiLi$
Molekülmasse/g·mol <sup>-1</sup>	448.68
Temperatur/K	173.15
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a/Å	8.4403(15)
b/Å	18.274(2)
c/Å	9.4574(13)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	113.178(18)
$\gamma/^\circ$	90.00
Volumen/Å <sup>3</sup>	1340.9(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.111
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.108
F(000)	492
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 × 0.2 × 0.1
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	4.46 bis 52
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10, -22 \leq k \leq 22, -11 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	9739
Independent reflections	5119 [ $R_{int} = 0.0390, R_{sigma} = 0.0432$ ]
Daten / Restraints / Parameter	5119/1/291
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.069
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0468, wR_2 = 0.1218$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0540, wR_2 = 0.1266$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.38/−0.21
Flack parameter	−0.01(13)

Das zugehörige lösungsmittel- und metallseparierte Paar **186** wurde analog zu Verbindung **183** aus Diethylether kristallisiert (Abbildung 52).

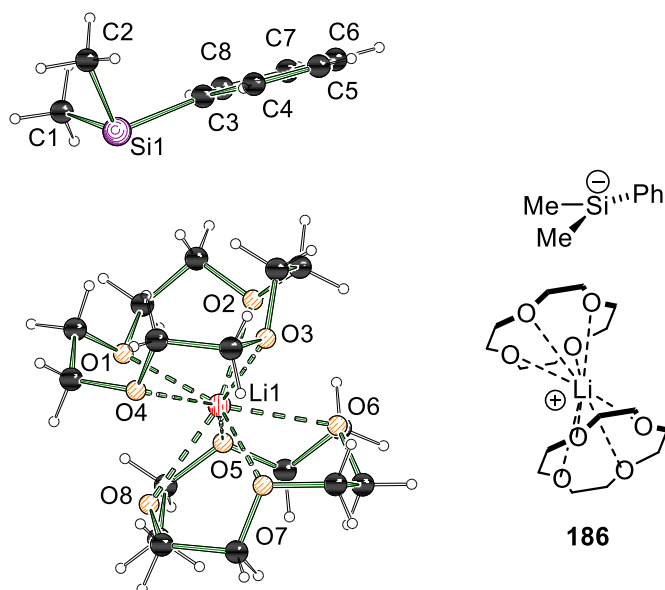


Abbildung 52 Molekülstruktur des Silylanions **186** im Kristall (Schakal -Darstellung). Das Lithium-Ion des Silylanions wird dabei durch zwei 12-Krone-4 koordiniert. Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffatome der Kronenether verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.925(17), C(2)–Si(1) 1.927, C(8)–Si(1) 1.915; C(1)–Si(1)–C(8) 101.5(7), C(2)–Si(1)–C(8) 104.0(6), C(1)–Si(1)–C(2) 102.0(8).

Das hier auftretende separierte Dimethylphenylsilylanion **186** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P1$  als orangefarbene Plättchen aus. Der weite Atomabstand Si(1)–Li(1) von 5.90(9)Å zeigt auch hier, dass keine Wechselwirkungen zwischen dem Siliciumatom und Lithiumion vorliegen und das Lithiumion vollständig separiert wurde. Dieses wird durch zwei 12-Krone-4-Einheiten koordiniert. Alle Bindungen befinden sich im gleichen Rahmen des vorher charakterisierten Silylanions **183**. Die Torsionswinkel der abgebildeten Phenylringe betragen für Si(1)–C(3)–C(8)–C(7) 171.7(10)° und Si(1)–C(2)–C(3)–C(4) 172.5(11)°. Die Torsionswinkel der zweiten Einheit befinden sich mit 172.0(10)° und 170.6(10)° ebenfalls unter 180°. Das Abknicken der aromatischen Substituenten setzt sich auch in dieser Spezies fort. Die Summe der Winkel um das Siliciumatom beträgt in der abgebildeten Einheit 300.4(8)° und in der zweiten 299.4(8)°.

Tabelle 12 Kristallographische Daten des Silylanions **186**.

Verbindung	<b>186</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> O <sub>8</sub> SiLi
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	494.63
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	9.6115(5)
<i>b</i> /Å	12.2337(8)
<i>c</i> /Å	13.0170(7)
$\alpha$ /°	70.218(5)
$\beta$ /°	73.686(5)
$\gamma$ /°	75.079(5)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	1359.73(14)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.2080
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.129
F(000)	536.5
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.134 × 0.140 × 0.158
Strahlungsquelle	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.48 bis 52
Indexbereiche	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	30530
Unabhängige Reflexe	10650 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0429, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0699]
Daten / Restraints / Parameter	10650/0/616
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.030
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0530, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1202
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0721, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1318
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.63/-0.33
Flack parameter	0.43(5)

#### 4.1.3.3 Strukturen der Kaliosilane und deren zugehörige separierte Ionenpaare

Die bisherigen Untersuchungen beschäftigten sich mit der Fragestellung, ob die elektronische Situation um das Siliciumatom und das Abknicken der aromatischen Substituenten systematisch auftreten. Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen wurde im Anschluss überprüft, welchen Einfluss das gebundene Metallion auf die Struktur besitzt und ob die bisher erhaltenen empirischen Daten eine Anomalie der

Lithiumionen-basierten Strukturen darstellen. Für diesen Zweck wurden wie im Kapitel 4.1.2.6 beschrieben verschiedene Disilane mittels Kalium-*tert*-butanolat gespalten und mit Kronenether koordiniert. In Rahmen dieser Untersuchungen wurde erstmalig das Dimethyltolylsilylanion **206** aus Diethylether kristallisiert (Abbildung 53).

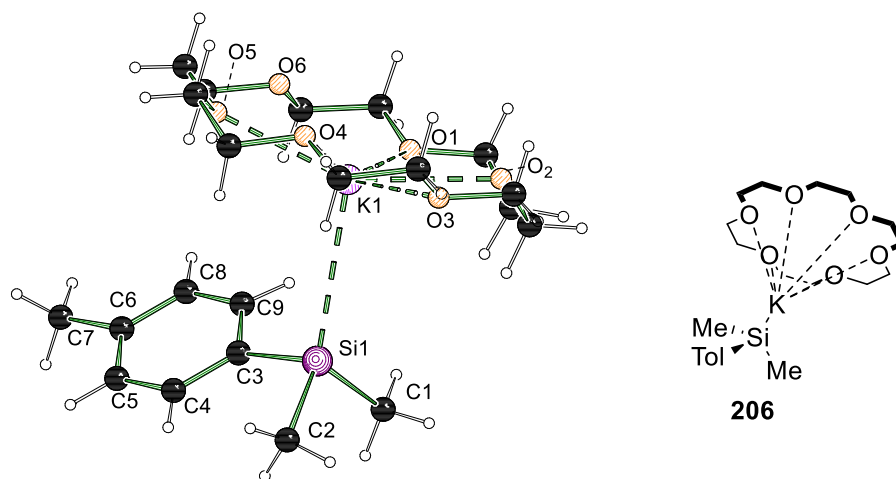


Abbildung 53 Molekülstruktur des Kontaktionenpaar **206** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffe des Kronenethers verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K(1)–Si(1) 3.498(10), C(1)–Si(1) 1.915(3), C(2)–Si(1) 1.922(3), C(3)–Si(1) 1.919(3); C(1)–Si(1)–C(3) 98.3(12), C(2)–Si(1)–C(3) 101.1(13), C(1)–Si(1)–C(2) 99.72(15).

Das Silylanion **206** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  als monomere Verbindung als dunkelgelbe Plättchen aus. Die Bindungslänge des Kaliumions zum Siliciumatom ist aufgrund des größeren Ionenradius mit 3.498(10) Å länger als die bisher diskutierten Si–Li-Bindungen. Die Bindungslänge ist aber konform mit der ähnlichen Triphenylsilylanion-Struktur von *Leich et al.*<sup>[97]</sup> Gleichsam der Lithiumionen der Lithiosilane ist hier das Kaliumion durch eine 18-Krone-6-Einheit koordiniert. Die Koordinierung erfolgt dabei durch alle sechs Sauerstoffatome mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 2.8809(17) Å. Im Gegensatz zu der Struktur von *Leich* wurde durch den Wechsel von Tetrahydrofuran auf Diethylether keine Koordination eines THF-Moleküls beobachtet. Es wurde das gewünschte Lösungsmittel-freie Kontakt-Ionen-Paar erhalten. Analog zu den Lithiosilanen sind die Torsionswinkel am aromatischen Substituenten kleiner als 180°. Sie betragen für den Toluol-Substituenten Si(1)–C(3)–C(9)–C(8) 176.1(10)° und Si(1)–C(3)–C(4)–C(5) 175.7(11)°. Die Summe der Winkel um das Siliciumzentrum betragen ebenfalls 299.2(3)°.

Tabelle 13 Kristallographische Daten des Silylanions **206**.

Verbindung	<b>206</b>
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> KO <sub>6</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	452.71
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	14.0962(14)
<i>b</i> /Å	8.6752(10)
<i>c</i> /Å	21.207(2)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	108.730(4)
$\gamma$ /°	90
Zellenvolumen/Å <sup>3</sup>	2456.0(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.2242
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.623
F(000)	981.5
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.384 × 0.308 × 0.100
Strahlungsquelle	Cu K $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	6.68 bis 134.9
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	10929
Unabhängige Reflexe	4185 [R <sub>int</sub> = 0.0404, R <sub>sigma</sub> = 0.0444]
Daten / Restraints / Parameter	4185/0/376
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.055
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0421, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1049
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0568, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1138
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.94/-0.49

Somit befinden sich die Torsionswinkel und die Summe der Winkel im gleichen Rahmen wie die vorher charakterisierten Kontakt-Ionen-Paare der Lithiosilane. Dies deutet darauf hin, dass die Art des gebundenen Metalls hier die elektronische Situation am Siliciumatom wenig oder sogar überhaupt nicht beeinflusst. Das zugehörige separierte Paar **212** wurde durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten 12-Krone-4 und anschließender Kristallisation aus Diethylether erhalten (Abbildung 54).

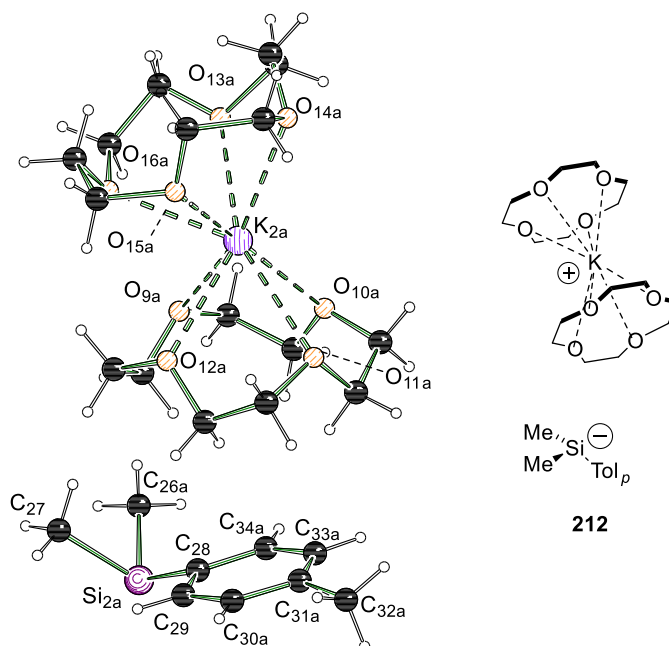


Abbildung 54 Molekülstruktur von Silylanion **212** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffe des Kronenethers verzichtet. Weiterhin wurde nur eine Einheit der asymmetrischen Zelle gezeigt und die Fehlordnung nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(27)–Si(2a) 1.916(2), C(26a)–Si(2a) 1.891(8), C(28)–Si(2a) 1.930(3); C(27)–Si(2a)–C(28) 100.2(11), C(26a)–Si(2a)–C(27) 102.3(3), C(26a)–Si(2a)–C(28) 101.4(3).

Die Kalium-separierte Struktur **212** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als orangefarbene Plättchen aus. Die separierte Spezies kristallisiert in einem ungewöhnlichen Muster, das von den bisherigen Ergebnissen abweicht. Eine Abweichung der bekannten Systeme ist das 12-Krone-4, welches eher für das koordinieren von Lithiumatomen von der Größe her bestimmt ist, hier das Kaliumatom ebenfalls mit zwei Einheiten vergleichbar mit einer Sandwichstruktur koordiniert. Weiterhin ist zu bemerken, dass in den vorherigen Strukturen beide 12-Krone-4-Einheiten symmetrisch das Kation koordinierten. Bei der erhaltenen Struktur kann eine leichte Verschiebung des Kronenethers beobachtet werden, welches auch dazu führen kann, dass zusätzliche Lösungsmittelmoleküle koordinieren könnten. Anhand der Bindungslängen zwischen K(1) und den Sauerstoffatome kann gezeigt werden, dass das Kaliumatom hier nicht symmetrisch zwischen beiden 12-Krone-4-Einheiten sitzt. Die Bindungslängen variieren von 2.686(11) bis 2.847(11) Å. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Kaliumatom vermutlich zu groß für eine optimale Koordination ist. Der Abstand zwischen dem K(1) und Si(1) beträgt in dieser Struktur 8.07(11) Å. Die Summe der Winkel um das Silicium beträgt 303.9°(6). Die

Torsionswinkel betragen für den Tollylsubstituent jeweils Si(2a)–C(28)–C(34a)–C(33a) 168.1(13)° und Si(2a)–C(28)–C(29)–C(30a) 168.8(11)°.

Tabelle 14 Kristallographische Daten des Silylanions **212**.

Verbindung	<b>212</b>
Empirische Formel	C <sub>50</sub> H <sub>90</sub> K <sub>2</sub> O <sub>16</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	1081.59
Temperatur/K	100.02
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
a/Å	13.5291(15)
b/Å	15.1604(18)
c/Å	17.614(2)
α/°	65.435(4)
β/°	67.856(3)
γ/°	69.528(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2962.3(6)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.213
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.261
F(000)	1168.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.405 × 0.296 × 0.281
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.63 bis 64
Indexbereiche	–20 ≤ h ≤ 20, –22 ≤ k ≤ 22, –26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	104638
Unabhängige Reflexe	20564 [R <sub>int</sub> = 0.0361, R <sub>sigma</sub> = 0.0296]
Daten / Restraints / Parameter	20564/36/995
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.024
Endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0577, wR <sub>2</sub> = 0.1418
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0768, wR <sub>2</sub> = 0.1561
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.92/–0.55

Das vorher gezeigte separierte Silylanion **186** wurde ebenfalls als separierte Spezies mit Kalium in Diethylether kristallisiert. Durch diese Kristallisation sollte ein direkter Vergleich beider Verbindungen möglich sein (Abbildung 55).

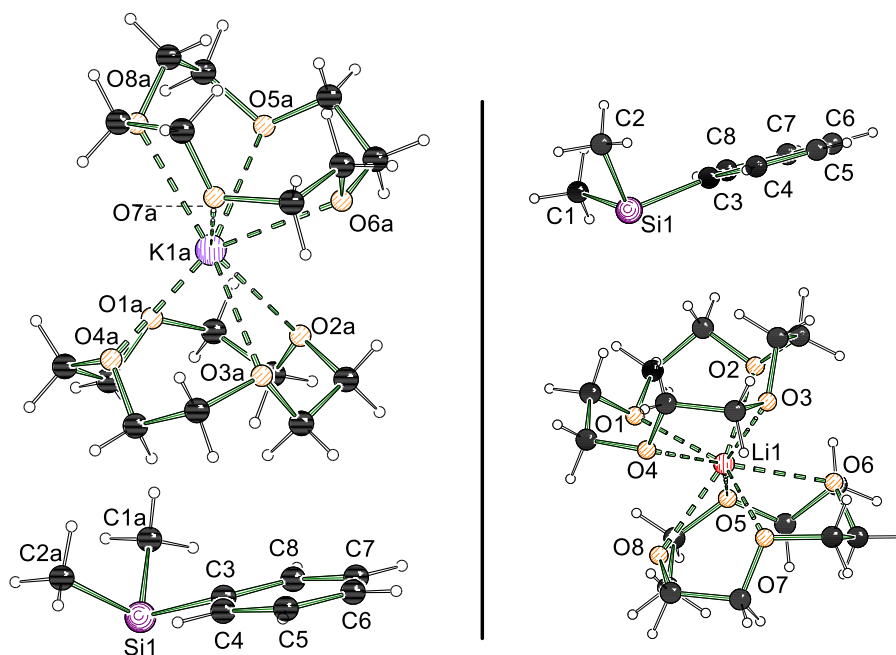


Abbildung 55 Molekülstruktur von (links) Silylanion **213** im Kristall (Schakal-Darstellung) und (rechts) Vergleichsstruktur Silylanion **186**. Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffe des Kronenethers verzichtet. Weiterhin wurde nur eine Einheit der asymmetrischen Zelle gezeigt und die Fehlordnung nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.923(6), C(2)–Si(1) 1.926(5), C(3)–Si(1) 1.915(5); C(1)–Si(1)–C(3) 100.6(2), C(2)–Si(1)–C(3) 101.5(2), C(1)–Si(1)–C(2) 99.1(3).

Das Dimethylphenylsilylanion **213** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als gelbliche Plättchen aus. Der Si(1)–K(1)-Abstand beträgt 7.78 Å und ist somit fast 2 Å länger als bei der analogen Lithiumstruktur. Das Strukturmuster befindet sich im Einklang mit den bereits gemessenen Kaliumstrukturen. Durch den direkten Vergleich ist deutlich erkennbar, dass die 12-Krone-4-Einheiten unsymmetrisch an das Kaliumatom koordinieren. Die Summe der Winkel um das Siliciumzentrum beträgt  $301.2(6)^\circ$  und liegt ebenfalls [Vergleich  $300.4(4)^\circ$ ] im gleichen Bereich. Die Torsionswinkel betragen jeweils für Si(1)–C(3)–C(8)–C(7)  $168.6(15)^\circ$  und Si(1)–C(3)–C(4)–C(5)  $169.1(18)^\circ$ . Alle kristallisierten Verbindungen wiesen das gleiche oder sehr ähnliche Strukturmuster auf.

Tabelle 15 Kristallographische Daten des Silylanions **213**.<sup>1</sup>

Verbindung	<b>213</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> KO <sub>8</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	526.77
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> /Å	13.5031(13)
<i>b</i> /Å	12.9833(18)
<i>c</i> /Å	16.9867(16)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	107.757(4)
<i>γ</i> /°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2836.1(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.234
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.271
F(000)	1136.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.305 × 0.296 × 0.311
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.458 bis 51.998
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	5545
Unabhängige Reflexe	5545 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0687, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0518]
Daten / Restraints / Parameter	5545/0/310
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.127
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0831, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2042
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1030, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2194
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.94/-0.43

Bei der Kristallisation des Diphenylmethylsilylanions **211** mit Kaliumionen als Gegenion wurde eine abweichende Festkörperstruktur in Diethylether beobachtet (Abbildung 56).

<sup>1</sup> Verfeinerung mit hkl5-Daten, BASF = 0.509(2), Zwillingmatrix (-0.6, 0, -0.8; 0, -1.0; -0.8, 0, 0.6).

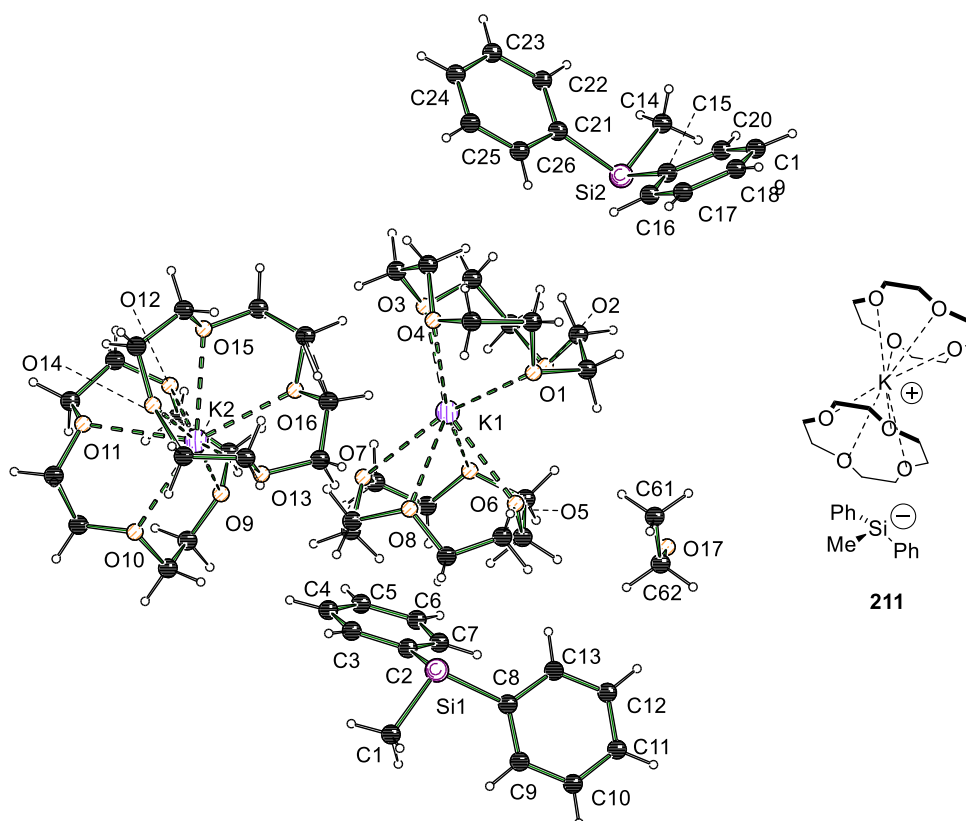


Abbildung 56

Molekülstruktur von Silylanion **211** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffe der Kronenether verzichtet. Weiterhin wurde nur eine Einheit der asymmetrischen Zelle gezeigt und die Fehlordnung nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.921(17), C(2)–Si(1) 1.923(17), C(8)–Si(1) 1.927(18), Si(2)–C(14) 1.931(2), Si(2)–C(15) 1.935(19), Si(2)–C(21) 1.927(17); C(1)–Si(1)–C(8) 102.3(8), C(2)–Si(1)–C(8) 102.9(7), C(1)–Si(1)–C(2) 101.1(8), C(14)–Si(2)–C(15) 99.0(8), C(21)–Si(2)–C(14) 101.2(8), C(21)–Si(2)–C(15) 101.4(7).

Die Kristallisation erfolgte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als grüne Plättchen. Die typische verzerrte „Sandwich“-Struktur kann ebenfalls beobachtet werden. Im Vergleich zu den anderen separierten Strukturen wurden nicht zwei gleiche Strukturen in einer asymmetrischen Einheit erhalten. Hier kristallisieren beide Silylanionen über der gleichen 12-Krone-4-Einheit. Die zweite Einheit befindet sich weiterhin gekippt neben der Erstigen. Obwohl von einer metallfreien und lösungsmittelseparierten Spezies gesprochen wird, ist ein halbes Diethylether-Molekül in der Nähe des Kaliumatoms kokristallisiert. Der Si(1)–K(1)- und der Si(2)–K(2)-Atomabstand beträgt jeweils 6.547 Å und 12.047 Å.

Tabelle 16 Kristallographische Daten des Silylanions **211**.

Verbindung	<b>211</b>
Empirische Formel	$C_{60}H_{95}K_2O_{16.5}Si_2$
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	1214.73
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	14.472(6)
<i>b</i> /Å	15.076(7)
<i>c</i> /Å	17.736(8)
$\alpha$ /°	104.881(14)
$\beta$ /°	106.431(12)
$\gamma$ /°	109.553(11)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3222(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.252
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.249
F(000)	1306.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.229 × 0.331 × 1.049
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.912 bis 56.854
Indexbereiche	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	104305
Unabhängige Reflexe	16101 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0510, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0378]
Daten / Restraints / Parameter	16101/12/1089
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.023
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0438, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0966
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0695, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1084
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.46/-0.44

Die Summen der Winkel betragen für das Si(1)-Atom 306.3(17)° und für das Si(2)-Atom 301.6(13)°. Weiterhin wurden folgende Torsionswinkel beobachtet (Tabelle 17).

Tabelle 17 Torsionswinkel der aromatischen Substituenten von Silylanion **211**.

Atome	Torsionswinkel in °
S(1)–C(2)–C(7)–C(6)	171.7(4)
Si(1)–C(2)–C(3)–C(4)	174.6(17)
Si(1)–C(8)–C(9)–C(10)	171.8(5)
S(1)–C(8)–C(13)–C(12)	173.2(2)
Si(2)–C(15)–C(20)–C(19)	178.7(4)
Si(2)–C(15)–C(16)–C(17)	179.7(11)
Si(2)–C(21)–C(22)–C(23)	171.7(4)
Si(2)–C(21)–C(26)–C(25)	173.1(3)

Die Torsionswinkel befinden sich mit Ausnahme eines Phenylringes alle deutlich unter  $180^\circ$ .

#### 4.1.3.4 Kristallstruktur des benzylsubstituierten Silans **214**

Wie bereits im Kapitel 4.1.2.7 gezeigt wurde, konnte eine selektive  $\alpha$ -Deprotonierung des benzylsubstituierten Silans durchgeführt werden. Bei der Spaltung des benzylsubstituierten Disilans **174** wurde durch die Folgereaktion das in  $\alpha$ -Stellung deprotonierte Silan isoliert und erfolgreich kristallisiert (Abbildung 57).

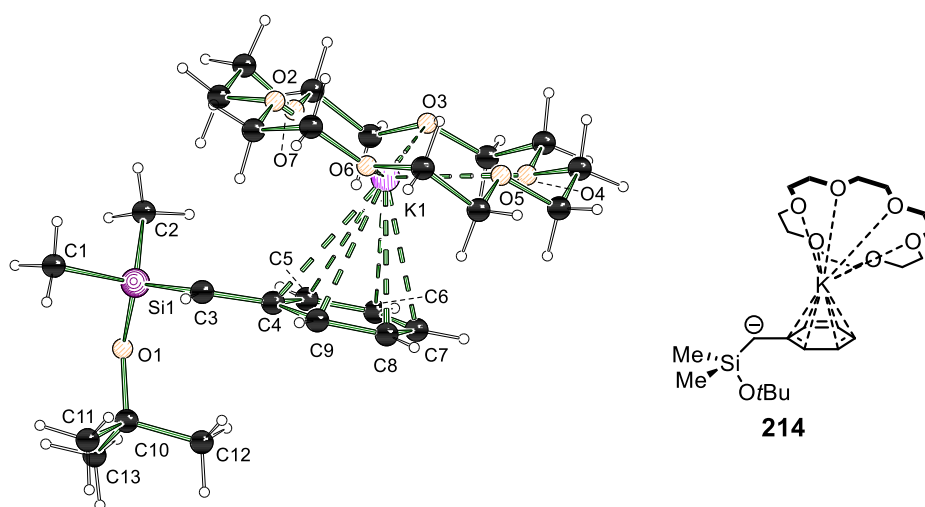


Abbildung 57 Molekülstruktur von Silylanion **214** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und der Kohlenstoffe der Kronenether verzichtet. Weiterhin wurde ein halber Fehlgeordneter Kronenether-Rest nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(1) 1.887(3), Si(1)–C(2) 1.881(3), Si(1)–C(3) 1.795(2), Si(1)–O(1) 1.686(16); O(1)–Si(1)–C(1) 109.1(11), O(1)–Si(1)–C(2) 98.41(11), O(1)–Si(1)–C(3) 117.4(10), C(2)–Si(1)–C(1) 106.5(16), C(3)–Si(1)–C(1) 106.9(13), C(3)–Si(1)–C(2) 117.8(12).

Die deprotonierte Spezies **214** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als rötliche Plättchen aus. Die erfolgreiche Deprotonierung kann anhand der verkürzten Si(1)–C(3)-Bindungslänge beobachtet werden [1.795(2) Å]. Das ungewöhnliche an dieser Verbindung ist, dass das Kaliumatom nicht wie gewohnt an oder in räumlicher Nähe des deprotonierten Carbanions vorzufinden ist, sondern über eine  $\eta_6$ -Verknüpfung an das aromatische System koordiniert. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der eingesetzte 18-Krone-6 sterisch zu anspruchsvoll ist, um eine direkte Koordination des Kaliums mit dem Carbanion zu ermöglichen. Dies ist auch weiterhin durch relativ große K(1)–C(5,6,7,8,9)-Bindungslängen von 3.109(3) bis

3.309(2) Å zu erkennen. Weiterhin besitzt Kalium einen viel größeren Atomradius als das vorher eingesetzte Lithium. Die Folge daraus ist, dass das Kaliumatom besser durch mehrere Ladungen gleichzeitig stabilisiert wird.

Tabelle 18 Kristallographische Daten der  $\alpha$ -deprotonierten Spezies **214**.

Verbindung	<b>214</b>
Empirische Formel	$C_{31}H_{57}KO_{10}Si$
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	656.95
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	12.5390(17)
$b/\text{Å}$	8.8758(17)
$c/\text{Å}$	32.323(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	100.387(6)
$\gamma/^\circ$	90
Zellvolumen [ $\text{Å}^3$ ]	3538.4(10)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.233
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.235
F(000)	1424.0
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.26 × 0.16 × 0.11
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\Theta$ [ $^\circ$ ]	4.764 bis 51.992
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 15, -10 \leq k \leq 10, -39 \leq l \leq 39$
Gemessene Reflexe	62371
Unabhängige Reflexe	6937 [ $R_{\text{int}} = 0.0707, R_{\text{sigma}} = 0.0335$ ]
Daten / Restraints / Parameter	6937/2/456
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.046
Endgültige $R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0490, wR_2 = 0.1109$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0666, wR_2 = 0.1188$
Restelektronendichte [ $e\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	0.60/−0.41

Im Anschluss wurde gezielt das Benzyl(*tert*-butoxy)diphenylsilan in  $\alpha$ -Stellung mit *t*-BuLi deprotoniert und beispielhaft eine  $\alpha$ -Funktionalisierung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  durchgeführt. (Abbildung 58).

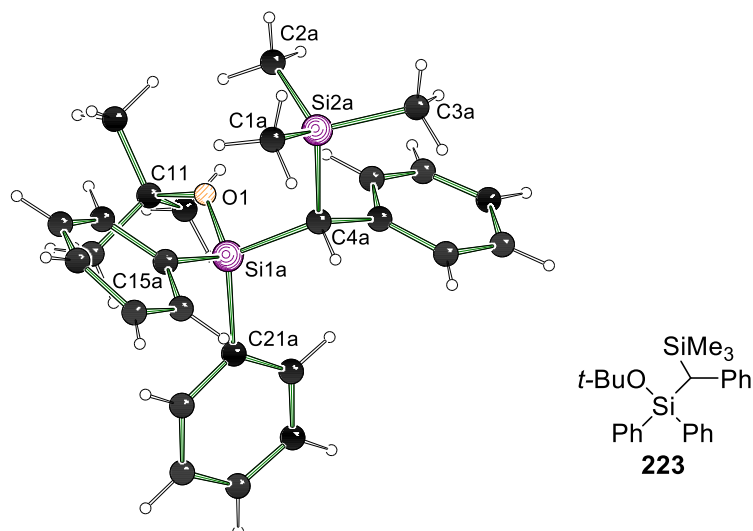


Abbildung 58 Molekülstruktur von der  $\alpha$ -funktionalisierten Spezies **223** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffe verzichtet. Weiterhin wurde nur eine Einheit der asymmetrischen Zelle dargestellt und Fehlorderungen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1a)–C(4a) 1.874(8)(3), Si(1a)–C(15a) 1.859(8), Si(1a)–C(21a) 1.950(3), Si(1a)–O(1) 1.665(2), Si(2a)–C(4a) 1.949(15); O(1)–Si(1)–C(4a) 102.6(2), O(1)–Si(1a)–C(15a) 115.7(3), O(1)–Si(1a)–C(21a) 109.9(14), C(4a)–Si(1a)–C(21a) 113.0(10), C(15a)–Si(1a)–C(4a) 107.5(4), C(15a)–Si(1a)–C(21a) 108.2(7).

Die  $\alpha$ -funktionalisierte Spezies kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P1$  als farblose Plättchen aus. Die Si(1a)–C(4a)-Bindung liegt bei der abgefangenen Spezies mit 1.874(8) Å im literaturbekannten Bereich. Der direkte Vergleich mit der Si(1)–C(3)-Bindung der Verbindung **214**, mit einer Länge von 1.795(2) Å, bestätigt, dass die vorher vorgefundene Verkürzung der Bindung durch die Deprotonierung verursacht wurde. Weiterhin ist zu bemerken, dass die Si(2a)–C(4a)-Bindung mit 1.949(15) Å länger als die typische Si–C-Bindung ist. Dies wird vermutlich dadurch bedingt, dass die Wechselwirkung mit dem benachbarten aromatischen System minimiert werden soll.

Tabelle 19 Kristallographische Daten der  $\alpha$ -funktionalisierten Spezies **223**.

Verbindung	<b>223</b>
Empirische Formel	$C_{26}H_{34}OSi_2$
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	418.71
Temperatur/K	99.98
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	9.7206(7)
<i>b</i> /Å	14.1266(11)
<i>c</i> /Å	19.7104(15)
$\alpha$ /°	105.639(2)
$\beta$ /°	97.374(3)
$\gamma$ /°	105.065(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2458.9(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.131
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.158
F(000)	904.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.369 × 0.318 × 0.083
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.372 bis 55.998
Indexbereiche	$-12 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 18, -26 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	88014
Unabhängige Reflexe	11800 [ $R_{int} = 0.0359, R_{sigma} = 0.0253$ ]
Daten / Restraints / Parameter	11800/447/868
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.101
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0414, wR_2 = 0.0951$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0552, wR_2 = 0.1011$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.31/−0.37

#### 4.1.4 Quantenchemische Berechnungen der elektronischen Situation am Siliciumzentrum

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der bereits erwähnten Fragestellung der korrekten quantenchemischen Darstellung von metallierten Silanen mit besonderem Fokus auf metall- und lösungsmittelseparierten Silylanionen. Es werden die experimentellen Ergebnisse mit den durch verschiedene quantenchemische Methoden und Basissätze erhaltenen Daten verglichen, um ein Modell zu finden, welches das metallierte Silan und das Silylanion mit seinen strukturellen Eigenschaften optimal darstellt. Weiterhin

wurde zur Vereinfachung der Rechnungen jeweils nur das Silylanion berechnet (ohne Kronenether). Die erste Untersuchung befasste sich mit dem Kontaktionenpaar des Silylanions **182** (Abbildung 59).

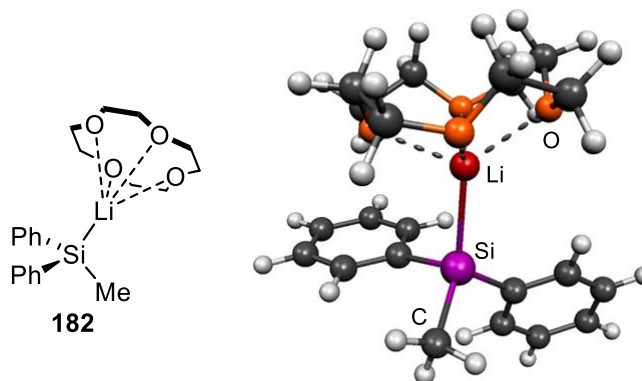


Abbildung 59 Lewisformel des Silylanion **182** (links) und Molekel-Darstellung der optimierten Struktur mit MP2/6-31+G(d) (rechts).

Tabelle 20 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Summen der Winkel und Torsionswinkel des Kontaktionenpaares **182**.

	Exp.	MP2 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton	M062x 6-31+G(d)	M062x 6-31+G(d) PCM: Aceton
Summe der Winkel	305.4°	304.7°	307.4°	306.7	305.7°	302.4°
Torsions- winkel $\delta$	174.2° 175.3° 176.8° 177.3°	174.7° 175.4° 177.3° 178.1°	172.4° 172.7° 177.5° 177.8°	175.7° 176.7° 177.6° 178.4°	170.9° 170.6° 178.6° 178.5°	171.9° 172.2° 177.9° 178.1°

Basierend auf den erhaltenen berechneten Daten scheint für die Kontaktionenpaare die Berechnung mit den MP2, M062X und B3LYP (PCM = Aceton) Methoden mit dem Basissatz 6-31+G(d) die elektronische Situation am besten zu beschreiben. Es ergeben sich geringe Abweichungen. Um das System vollständig zu beschreiben, muss das zugehörige Silylanion **183** ebenfalls mit den verschiedenen Methoden berechnet werden. (Abbildung 60).

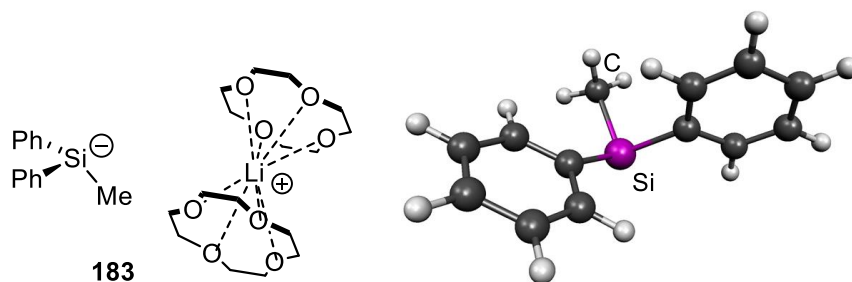


Abbildung 60 Lewisstruktur des Silylanions **183** (links) und Molekel-Darstellung der optimierten Struktur mit B3LYP/6-31+G(d) (rechts).

Die quantenchemischen Strukturoptimierungen wurden im ersten Schritt mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31+G(d) durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten eine Diskrepanz in der Summe der Winkel von  $5.7^\circ$  und bei den Torsionswinkeln  $2.3^\circ$  bis zu  $8.6^\circ$ . Die teils hohe Differenz der berechneten Winkel könnte auf ein zu niedriges Niveau der Methode hindeuten. Daraufhin wurden die höheren Methoden MP2/6-31+G(d), M062X/6-31+G(d) und die Coupled-Cluster-Methode CCSDT/6-31+G(d) eingesetzt. Die höheren Methoden erfordern zwar einen hohen Zeit- und Rechenaufwand, die erhaltenen Ergebnisse sollten aber genauer werden. Entgegen der Erwartungen wurden die erhaltenen Daten schlechter. Bei MP2 erhöhte sich die Differenz von der Summe der Winkel sogar auf  $15.4^\circ$  und die Abweichungen der Torsionswinkel erhöhten sich ebenfalls. Im Gegensatz zu B3LYP beschreibt MP2 Dispersionseffekte. Nach Ablösung des Metalls scheint MP2 die Phenyl-Gruppen falsch zu beschreiben. Ähnlich schlechte Ergebnisse wurde bei der CCSDT Methode erhalten. Alle erhaltenen Winkel sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Eine weitere Veränderung der Basissätze führte zu keiner Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Tabelle 21 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Winkelsummen und Torsionswinkel des Silylanions **183**.

	Exp.	MP2 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	M062X 6-31+G(d)	CCSDT 6-31+G(d)
Summe der Winkel	307.7°	292.3°	302.0°	296.8°	293.0°
Torsions- winkel $\delta$	171.2° 169.0° 169.8° 169.6°	176.2° 177.6° 176.2° 176.8°	173.5° 174.8° 176.3° 177.6°	175.4° 176.6° 178.5° 179.6°	175.6° 176.4° 176.7° 176.7°
	Exp.	B2PLYPD 6-31+G(d)	B3LYP 6- 311++G(2d,p)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton	HF6- 311++G(2d,p)
Summe der Winkel	307.7°	297.5°	303.4°	305.2°	298.9°
Torsions- winkel $\delta$	171.2° 169.0° 169.8° 169.6°	175.3° 176.4° 179.2° 178.2°	177.3° 176.2° 173.6° 174.9°	177.6° 176.7° 175.3° 176.4°	174.9° 175.6° 177.7° 177.9°
	Exp.	M062X 6- 311++G(2d,p)	MP2 6- 311++G(2d,p)	B3LYP 6-31+G(d) (Gd3)	
Summe der Winkel	307.7°	296.8°	291.2°	300.4°	
Torsions- winkel $\delta$	171.2° 169.0° 169.8° 169.6°	179.6° 178.5° 175.4° 176.6°	177.1° 177.3° 176.7° 177.5°	174.6° 175.8° 178.0° 176.9°	

Die Synopse der erhaltenen Ergebnisse zeigte, dass sich die Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G(d) (PCM = Aceton) für das Silylanion als die geeignetste Methode herausstellte. Die Torsionswinkel weisen aber weiterhin hohe Abweichungen auf. Die

MP2 und M062X Methoden, die für das Kontaktionenpaar sehr gute Ergebnisse lieferten, weisen nun bei den Silylanion **183** teils sehr hohe Abweichungen auf. Um diese These zu stützen, wurden alle Kontakt- und separierten Silane, die im Kapitel 4.1.3 charakterisiert wurden, ebenfalls quantenchemisch berechnet und verglichen. Das nächste untersuchte Paar war das Dimethylphenyllithiosilan (**90/185**) und das zugehörige separierte Silylanion **186** (Abbildung 61).

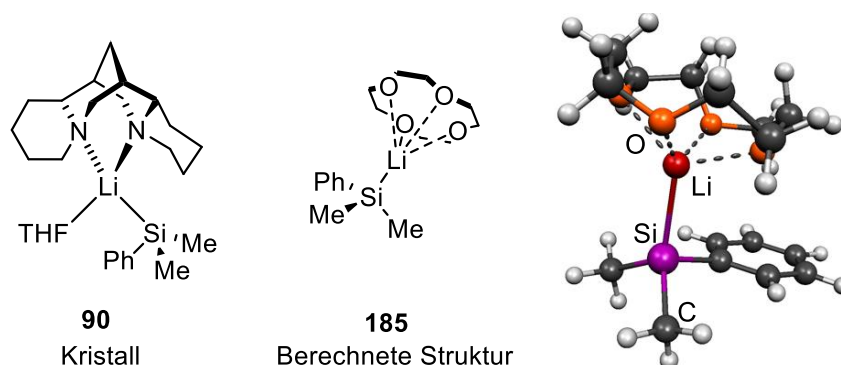


Abbildung 61 Kristallstruktur der bezogenen experimentellen Daten (links), Lewisstruktur der berechneten Struktur **185** (Mitte) und Molekel-Darstellung der optimierten Struktur mit B3LYP/6-31+G(d) (rechts).

Tabelle 22 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Winkelsummen und Torsionswinkel des Silylanions **185**.

	Exp.	MP2 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	M062X 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton
Summe der Winkel	302.8°	304.5	307.2°	304.7°	303.3°
Torsionswinkel $\delta$	176.9° 177.1°	173.5	173.7° 174.0°	172.7° 173.3°	175.9° 176.2°

Abweichend zu den Diphenylmethylsilylanionen **182** beschreibt hier die B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) die Struktur genauer als die MP2 und M062X Methoden. Die hier genutzten experimentellen Daten entstammen erneut der (-)-Sparteinkoordinierten Struktur als Vergleich, da keine Kristallisation des Kontaktionenpaares erfolgte. Die vorher beobachteten Differenzen der Winkel setzen sich ebenfalls in dieser Verbindung fort. Das zugehörige separierte Ionenpaar wurde im Anschluss untersucht (Abbildung 62).

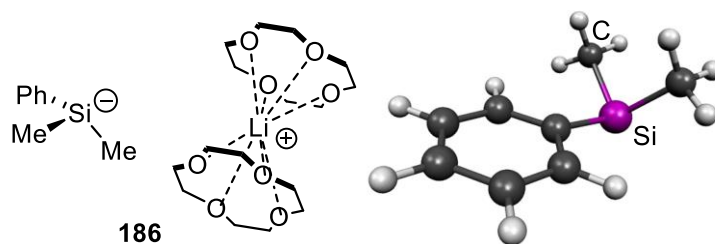


Abbildung 62 Lewisstruktur des Silylanions **186** (links) und Molekel-Darstellung der optimierten Struktur mit B3LYP/6-31+G(d) (rechts).

Tabelle 23 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Winkelsummen und Torsionswinkel des Silylanions **186**.

	Exp.	MP2 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) (Gd3)	B3LYP 6- 311++G(2d,p)
Summe der Winkel	300.4° 299.4°	295.4°	298.2°	296.2°	299.7°
Torsions- winkel $\delta$	170.5° 172.0° 171.7° 172.5°	175.4° 175.4°	174.2° 174.7°	175.2° 175.7°	174.2° 174.2°
	Exp.	HF 6-31+G(d)	MP2 6- 311++G(2d,p)	CCSD (Conver=5) 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton
Summe der Winkel	300.4° 299.4°	297.3°	293.1°	295.1°	302.1°
Torsions- winkel $\delta$	170.5° 172.0° 171.7° 172.5°	176.3° 176.9°	176.1° 176.1°	175.3° 175.3°	175.3° 175.9°

Die Auswertung der zweiten separierten Verbindung **186** zeigte, dass die starke Abweichung der berechneten Silylanionen kein einmaliger Fehler oder Anomalie des ersten Silylanions **183** ist. Dabei werden die Summen der Winkel hier von allen eingesetzten Methoden im Vergleich zum Silylanion **183** besser beschrieben. Die Torsionswinkel weichen aber weiterhin stark von den experimentell erhaltenen Daten ab. Das Funktional B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) beschreibt im Gegensatz zu dem ersten untersuchten Silylanion **183**, das Silylanion **186** schlechter als B3LYP/6-

311++G(2d,p). Die Abweichung beträgt in diesem Fall 1.7°. Nichtsdestotrotz beschreibt B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) aber beide Verbindungen ausreichend gut für die Berechnung der Inversionsbarriere. Durch den Vergleich beider Silylanionen kann erkannt werden, dass der Einfluss der aromatischen Systeme auf die Winkel um das Silicium von den eingesetzten Methoden schlechter beschrieben werden als die der Methyl-Substituenten.

Im weiteren Verlauf wurden zum Vergleich und um den Einfluss der Art des gebundenen Metalles zu bestimmen, kalierte Silane analog zu den lithiierten Spezies charakterisiert und quantenchemisch untersucht. In diesem Rahmen konnte das Dimethyltolyl-Kontakt- **206** und separierte Paar **212** vollständig isoliert und verglichen werden (Abbildung 63).

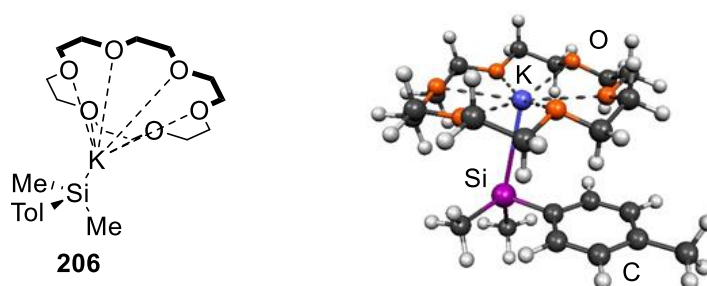


Abbildung 63 (Links) Lewisstruktur des Kontaktionspaars **206** und (rechts) berechnete Moleküldarstellung der optimierten Struktur mit B3LYP/6-31+G(d).

Tabelle 24 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Summen der Winkel und Torsionswinkel des Kontaktionspaars **206**.

	Exp.	M062X 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) (Gd3)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton
Summe der Winkel	299.2°	298.7°	302.9°	301.7°	301.5°
Torsions- winkel $\delta$	175.7° 176.1°	177.5° 178.4°	175.7° 176.1°	177.9° 178.7°	177.2° 177.9°

Im Fall des Kalium-Kontaktionspaares wird die Summe der Winkel von M062X/6-31+G(d) sehr gut und von B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) gut

beschrieben. Die erhaltenen Torsionswinkel sind aber analog zu der lithiierten Spezies mit einer Abweichung zwischen 1.5 bis 2.7° zu hoch.

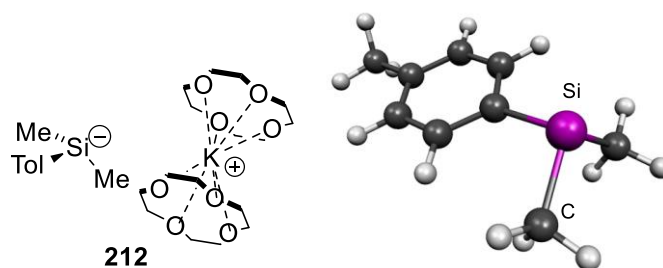


Abbildung 64 (Links) Lewisstruktur des Kontaktionenpaars **212** und (rechts) berechnete Moleküldarstellung der optimierten Struktur mit B3LYP/6-31+G(d).

Die separierte Spezies wurde im folgenden Abschnitt nun ebenfalls untersucht (Tabelle 25).

Tabelle 25 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Summen der Winkel und Torsionswinkel des Kontaktionenpaars **212**.

	Exp.	M062X 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6- 311++G(2d,p)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton
Summe der Winkel	303.8°	292.5°	298.3°	299.3°	301.8°
Torsions- winkel $\delta$	168.1° 168.8°	176.1° 176.9°	174.5° 175.2°	174.3° 175.0°	175.6° 176.3°

Analog zu den bereits erhaltenen Ergebnissen liefert die Methode M062X, welche das Kontaktionenpaar **206** gut beschrieb, sehr ungenaue Daten. Vergleichsweise zum Silylanion **186** erhöht sich die Abweichung der Summe der Winkel. Dies bedingt das der Methyl-Substituent des Toluols die Problematik der Beschreibung der aromatischen Systeme erhöht. Das separierte Silylanion **212** wird erneut durch die Methode B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) besser beschrieben. Im Vergleich zu der Dimethylphenylspezies **186** werden in den Berechnungen, wie erwartet, ähnliche Werte erhalten. Die Summe der Winkel weicht aber stärker von den experimentellen Daten ab. Die Torsionswinkel weichen ebenfalls im Bereich von 5.5 bis 6.9° ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass MP2/6-31+G(d) und M062X//6-31+G(d) die Summe der Winkel und Torsionswinkel innerhalb der Kontaktionenpaare gut beschreibt. Die Limitierung der genannten Methoden ist die falsche Beschreibung der Phenyl-Substituenten innerhalb der separierten Silylanionen. Dies bedingt, dass die Methoden für die Berechnung der Inversionsbarrieren von Silylanionen nicht geeignet sind. Werden die Methoden im Hinblick auf die Berechnung der Inversionsbarrieren betrachtet, besitzt die genaue Beschreibung der Summe der Winkel um das Siliciumzentrum einen höheren Stellenwert. Obwohl B3LYP 6-31+G(d) (PCM = Aceton) teilweise schlechtere Daten für die Torsionswinkel liefert, beschreibt die Methode die erhaltenen Summen der Winkel in den Verbindungen **182**, **186**, **206** gut und für Verbindung **183**, **185** bzw. **212** besser als andere Methoden. Die höheren eingesetzten Methoden erzielten in der Versuchsreihe keine besseren Ergebnisse und ergaben teilweise höhere Abweichungen. Die abweichenden berechneten Daten sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass Packungseffekte im Kristall auftreten, die nicht korrekt durch die Berechnungen beschrieben werden können. Weiterhin muss für ein genaues Ergebnis das freie Elektronenpaar des Silylanions korrekt beschrieben werden. Abgesehen von einigen Abweichungen sollte B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) für die Berechnung der Inversionsbarrieren gute Ergebnisse liefern. Für das Silylanion **186** beschreibt abweichend die B3LYP/6-311++G(2d,p) die Summe der Winkel am besten. Nichtsdestotrotz sollte die Berechnung der Inversionsbarrieren in diesem Fall mittels B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) ein besseres Ergebnis liefern als bisher eingesetzte Methoden. B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) beschreibt die Situation genauer als die bisher benutzten Methoden, da diese die Problematik der Beschreibung der positiven Ladung im Kristall (Packungseffekte) im Gegensatz zu Berechnungen in der Gasphase simulieren kann. Für die korrekte Berechnung der Inversionsbarrieren ist die genaue Darstellung aller Winkel um das Siliciumzentrum in jedem Schritt einer Inversion essentiell. Die Folge ist, dass die Berechnungen der Stabilität der Konfiguration innerhalb der Synthesen mit B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) deutlich genauer werden aber aufgrund kleinerer Abweichungen mit Vorsicht zu behandeln sind. Es besteht weiterhin die Notwendigkeit die vorhandenen eingesetzten Methoden weiterzuentwickeln.

## 4.2 Ligandenbasierte Siliciumchemie

Der zweite Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese von siliciumbasierten Liganden und ihre Anwendung für Koordinationsreaktionen. Der Fokus liegt auf schwefelbasierten Silicium-Liganden. Nach erfolgreicher Synthese wurden die dargestellten Verbindungen zur Koordination verschiedener Metallsalze eingesetzt und die photochemischen Eigenschaften der Verbindungen untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf Kupfer(I)-Salze gelegt.

### 4.2.1 Darstellung und Anwendung von siliciumbasierten Thioether-Liganden

#### 4.2.1.1 Quantenchemische Rechnungen zu $\alpha$ - und $\beta$ -Thioether-Liganden

Koordinierungen mit kohlenstoffbasierten  $\alpha$ -Thioether-Liganden wurden bereits eindrucksvoll von *Knorr et al.* beschrieben und im Kenntnistand dieser Arbeit aufgeführt. Ausgehend von den bereits durchgeführten Versuchen sollen analoge siliciumbasierte Liganden synthetisiert werden. Diese Liganden sollten basierend auf theoretischen Erwägungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Effekts des Siliciumatoms die Koordination der Schwefelatome in  $\beta$ -Stellung effektiver gestalten. Innerhalb des Kooperationsprojektes mit *Knorr et al.* konnte über quantenchemische Berechnungen gezeigt werden, dass schwefelhaltige Ligandensysteme, welche in  $\beta$ -Stellung ein Siliciumatom tragen, eine erhöhte  $\sigma$ -Donorfähigkeit aufweisen. Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen sind in Abbildung 65 dargestellt.<sup>[98]</sup>

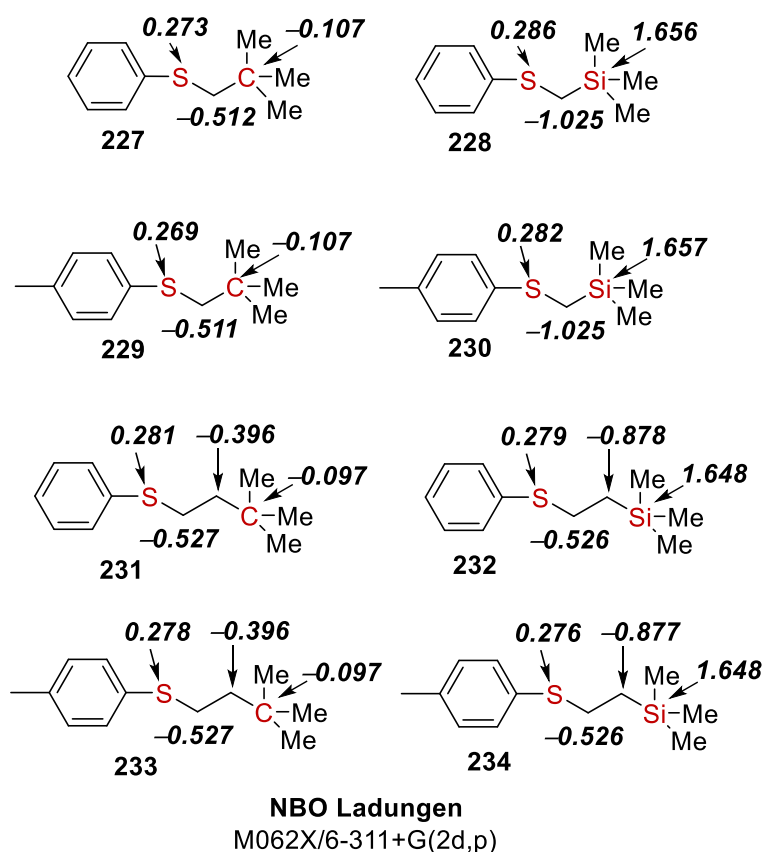
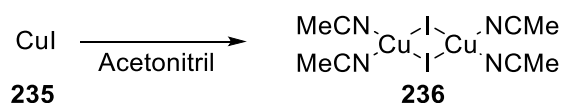


Abbildung 65 Ergebnisse der quantenchemischen NBO-Berechnungen zur Ermittlung der  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Thioetherliganden.<sup>[98]</sup>

Anhand der NBO-Berechnungen kann erkannt werden, dass es durch die Anwesenheit eines Silicium-Zentrums in  $\beta$ -Stellung zum Schwefel zu einer deutlichen Ladungserhöhung in  $\alpha$ -Stellung kommt. Diese wird durch den  $\alpha$ -Effekt des Siliciums stabilisiert. Es ist zu beobachten, dass die berechnete Ladungsdichte am Schwefel-Zentrum nicht zunimmt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die NBO-Berechnung die Ladungsdichte des Schwefel-Zentrums nicht vollständig korrekt darstellt. Durch die hohe benachbarte Ladungsdichte des Kohlenstoffs sollte auch das Schwefel hier eine höhere Ladungsdichte erfahren. Nach anschließender Koordination des Kupfers sollte das Silicium in der Lage sein, durch den  $\beta$ -Effekt die erhöhte positive Ladung am Schwefel besser als das Kohlenstoffanalogon zu stabilisieren. Weiterhin kann gesehen werden, dass sich die Ladungsdichte am Schwefelatome durch das Einführen einer Methylgruppe an das aromatische System erhöht.

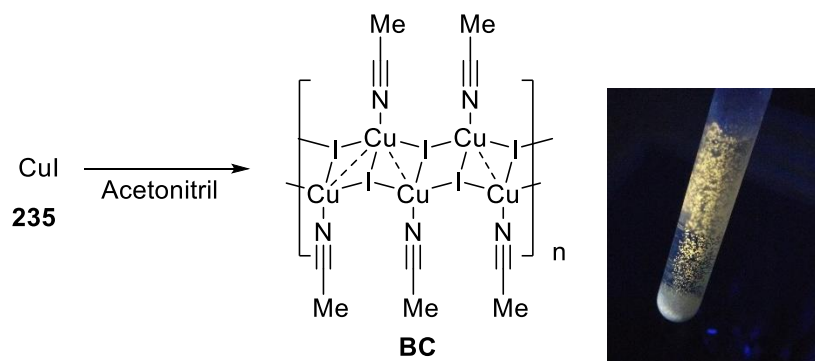
### 4.2.1.2 Strukturtypen der Reaktion von Lösungsmittel mit CuI

Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass der Austausch des Kohlenstoffatoms durch ein Siliciumzentrum für die Koordination von Vorteil ist. Im nächsten Schritt der Untersuchungen wurde die Wechselwirkung der Metallsalze mit den in den Reaktionen eingesetzten Lösungsmitteln untersucht. Die Untersuchung soll aufklären, in welcher Form das Lösungsmittel und das zu koordinierende Metallsalz vor der Ligandenzugabe vorliegen, denn auch die eingesetzten Lösungsmittel gehen Koordinationen mit den Metallsalzen ein. Je nach entstehender Struktur kann es zu größeren Reaktivitätsveränderungen kommen. Dieser Effekt könnte soweit reichen, dass je nach eingesetztem Lösungsmittel der Ligand nicht mehr in der Lage ist, das Metallsalz zu koordinieren. In Zusammenarbeit mit *Knorr et al.* wurde innerhalb des eigenen Arbeitskreises in diesen Zusammenhang Kupfer(I)-iodid mit Acetonitril isoliert und kristallisiert. Die Kristallisation erfolgte nach der allgemeinen von *Knorr et al.* entwickelten Kristallisationsmethode (Schema 89).<sup>[99]</sup>



Schema 89 Darstellung der Koordinationsverbindung von Kupfer(I)-iodid durch Acetonitril.

In der Arbeitsgruppe um *Holt* wurde 1984 erstmalig ein eindimensionales Koordinationspolymer von Kupfer(I)-iodid und Acetonitril isoliert (Schema 90).



Schema 90 Schematische Darstellung des 1-D-Koordinationspolymers **BC** aus CuI und MeCN (links) und Lumineszenz des Koordinationspolymers unter UV-Strahlung (rechts).

Im Gegensatz zu den erhaltenen Koordinationspolymeren weisen die reinen dimeren Strukturen (Schema 89) wenig bis keine Lumineszenz auf. Die Koordinationspolymere



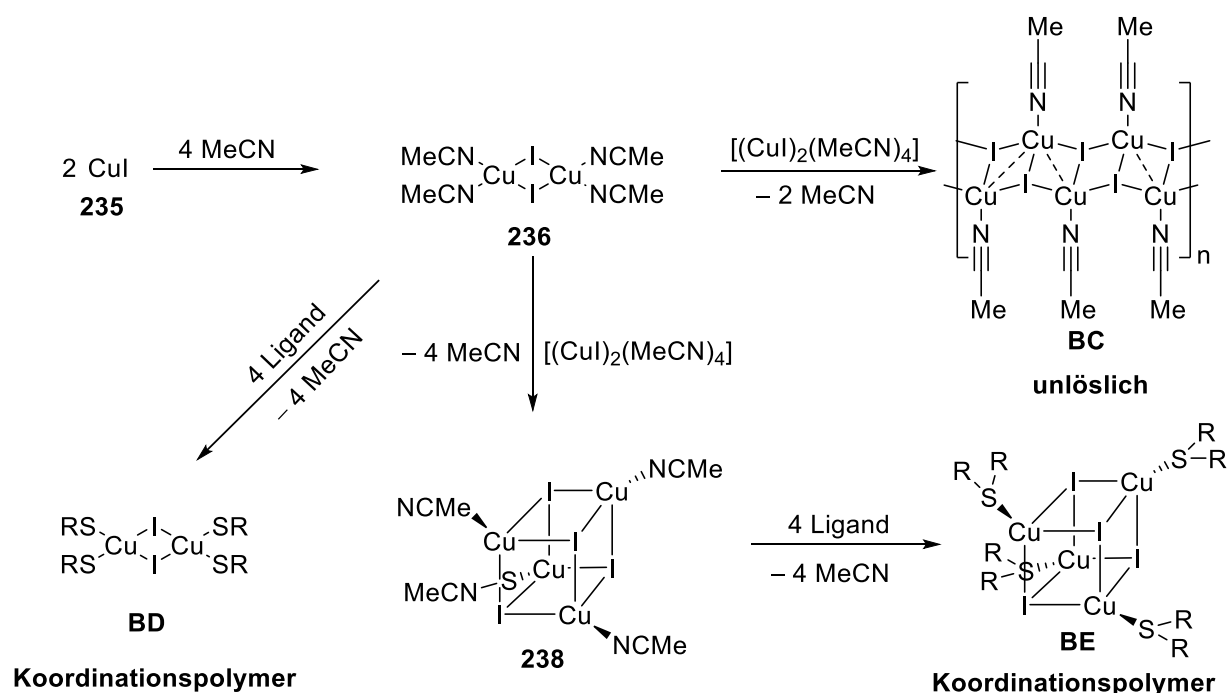
Tabelle 26 Kristallographische Daten der CuI/Butyronitril-Struktur **237**.

Verbindung	<b>237</b>
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>8</sub> I <sub>8</sub> N <sub>8</sub>
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	2076.36
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	15.4142(11)
<i>b</i> /Å	20.3538(14)
<i>c</i> /Å	18.2637(14)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	91.689(3)
<i>γ</i> /°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5727.5(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.408
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.252
F(000)	3840.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.301 × 0.236 × 0.118
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.582 bis 66
Indexbereiche	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	178480
Unabhängige Reflexe	21555 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0468, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0259]
Daten / Restraints / Parameter	21555/0/514
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.191
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0333, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0677
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0409, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0697
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.87/-0.98

Die Koordinationsverbindung **237** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* als farblose Plättchen aus. Entgegen der Erwartung, erneut Koordinationspolymere zu erhalten, konnte beobachtet werden, dass die Kupfer- und Iodatome eine *pseudo*-Cuban-Geometrie ausbilden, analog zu den von *Knorr et al.* bereits kristallisierten Strukturen. Anstelle der Schwefelliganden koordinieren die Butyronitril-Moleküle die Kupferatome. Die Kupfer-Kupfer-Abstände variieren zwischen 2.68(7) und 2.76(7) Å und sind damit vergleichbar mit dem Abstand der in Acetonitril erhaltenen Lösungsmittelstruktur **236** von 2.75(5) Å. Die Kupferwinkel sind mit 59.5(7) bis 60.1(7)° ebenfalls im literaturbekannten Rahmen.<sup>[90]</sup> Die Koordinations-

versuche erfolgen im Kapitel 4.2.2 in Acetonitril, Propionitril und Butyronitril. Da eine Koordination des Lösungsmittels hier gezeigt werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass je nach Koordinationstyp größere Schwefelliganden durch ihren erhöhten sterischen Anspruch schlechter die Vorkoordination des Lösungsmittels „aufbrechen“ könnten.

Basierend auf den erhaltenen Daten sieht der allgemeine Aufbau solcher Koordinationspolymere wie folgt aus (Schema 91).



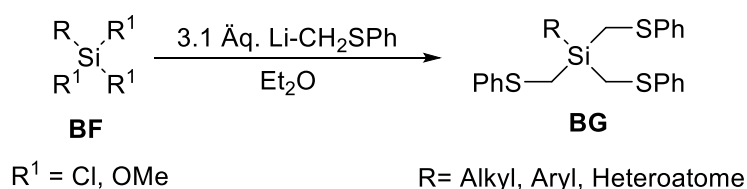
Schema 91 Möglicher Ablauf der Ausbildung von Acetonitril/Kupfer(I)iodid-Koordinationspolymeren und anschließende Koordinations durch Liganden.

Im ersten Schritt werden dimere Strukturen mit dem Lösungsmittel ausgebildet. Drei mögliche Folgereaktionen können erfolgen. Die erste Möglichkeit besteht aus der weiteren Reaktion mit weiteren dimeren Strukturen, bis das gebildete Lösungsmittel-Koordinationspolymer **BC** unlöslich wird und ausfällt. Die zweite Möglichkeit ist dementsprechend der klassische Austausch eines Liganden mit einem anderen Liganden. In diesem Zuge entstehen die auch in dieser Arbeit isolierten Koordinationspolymere des Typs **BD** mit dimeren Strukturzentren. Wird nun angenommen, dass Acetonitril sich analog zu Butyronitril verhält, sollte dieses ebenfalls in Lösung tetramere Strukturmodule aufbauen. Ausgehend von der angenommenen Struktur findet erneut ein Austausch der Liganden statt und es werden die Koordinationspolymere des Typs **BE** mit tetrameren Zentren ausgebildet. Somit bietet die Butyronitril-Struktur einen sehr interessanten Zugang zu den tetrameren

Strukturen. Durch eine vorrangigere Isolierung der bereits entstandenen tetrameren Struktur, könnte durch einen Ligandenaustausch nun direkt das Tetramer selektiv gebildet werden. Aus Zeitgründen konnte diese Vermutung aber nicht bestätigt werden.

#### 4.2.1.3 Synthese der $\alpha$ -Thioethersilane

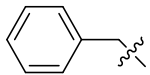
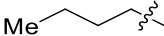
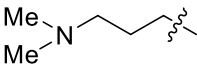
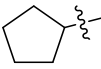
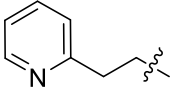
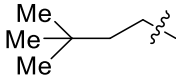


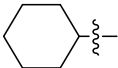
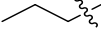
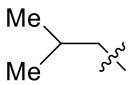
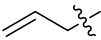
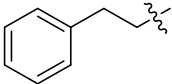
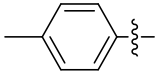
Die Synthese der Thioethersilane stellt die Basis für die in Kapitel 4.2.2 durchgeführten Koordinationsreaktionen dar. Im ersten Teil der Arbeit wurden die trisubstituierten Liganden mittels des im Kenntnistand bereits vorgestellten Weges der direkten Umsetzung von Dichlorsilanen mit lithiiertem Thioanisol in Diethylether dargestellt (Schema 92).



Schema 92 Darstellung der trisubstituierten  $\alpha$ -Thioether Liganden.

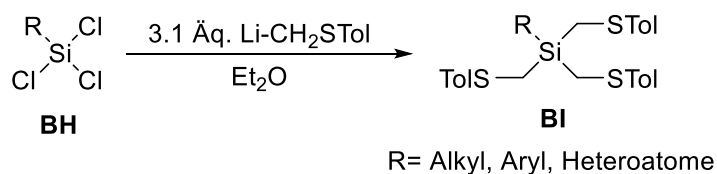
Die Edukte des **BF**-Typs werden im Kapitel 6.2 aufgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 27 sind alle trisubstituierten Silicium-basierten Schwefel-Liganden mit den zugehörigen Ausbeuten dargestellt.

Tabelle 27 Auflistung der trisubstituierten  $\alpha$ -Thioetherliganden mit Ausbeuten.

Bezeichnung	Produkte Rest R	Ausbeute	Bezeichnung	Produkte Rest R	Ausbeute
<b>239</b>		71%	<b>246</b>		70%
<b>240</b>		81%	<b>247</b>		58%
<b>241</b>		69%	<b>248</b>		75%
<b>242</b>		66%	<b>249</b>		65%
<b>243</b>		58%	<b>250</b>		50%
<b>244</b>		63%	<b>251</b>		65%
<b>245</b>		70%	<b>252</b>		74%

Mit Ausnahme von den Verbindungen **239** und **249** wurden alle trisubstituierten Verbindungen erstmalig synthetisiert. Zusätzlich wurde außer Verbindung **239** und **247** alle Thioether-Liganden vollständig charakterisiert. Innerhalb der Charakterisierung mittels  $^1\text{H-NMR}$  wurde für die Ethyl-verbrückten  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein abweichendes Aufspaltungsmuster beobachtet.<sup>11</sup> Dieses wurde im experimentellen Teil als Multiplet betitelt. Weiterhin wurden Tolyfunktionalisierte trisubstituierte Thioether-Liganden dargestellt (Schema 93).



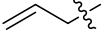
<sup>11</sup> Die Signale können in den entsprechenden NMR-Daten im Anhang näher betrachtet werden.



Schema 93      Synthese der tolyl-funktionalisierten trisubstituierte Thioether-Liganden.

Die Edukte des **BH**-Typs werden im Kapitel 6.2 aufgeführt.

Tabelle 28      Auflistung der tolyl-funktionalisierten trisubstituierten  $\alpha$ -Thioetherliganden mit Ausbeuten.

Bezeichnung	Produkte Rest R	Ausbeute	Bezeichnung	Produkte Rest R	Ausbeute
<b>253</b>		50%	<b>255</b>		86%
<b>254</b>		81%			

Die Tolyfunktionalisierten Thioether-Liganden wurden alle erstmalig synthetisiert und mittels NMR und GC/MS charakterisiert. Einige der synthetisierten Verbindungen enthalten geringe Mengen nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Die trisubstituierten Verbindungen wurden in guten Ausbeuten isoliert. Weiterhin wurden die Liganden **242**, **243**, **244**, **245**, **248**, **249** und **252** erstmalig aus Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert und charakterisiert (Abbildung 67).

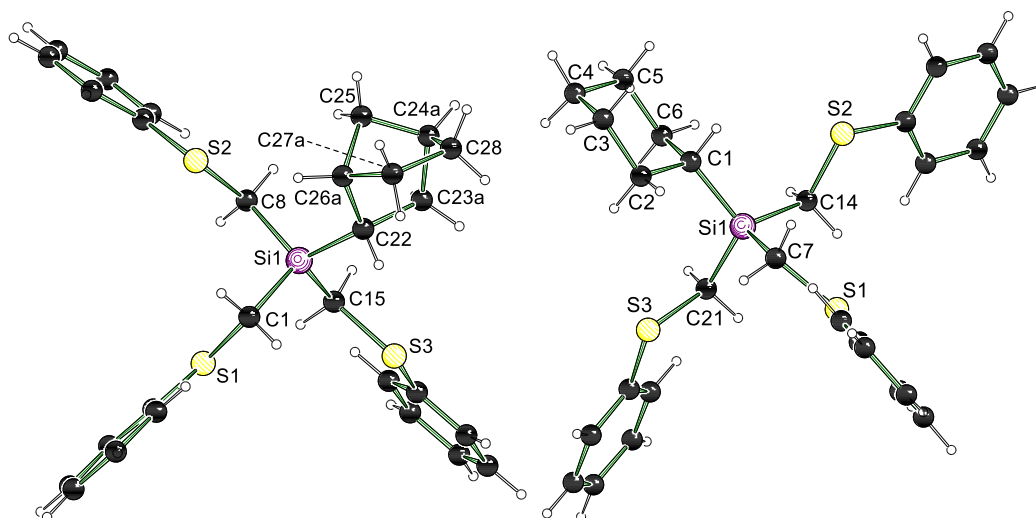


Abbildung 67 Molekülstruktur der Thioether-Liganden **242** und **243** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und einiger Kohlenstoffe der aromatischen Substituenten verzichtet. Weiterhin wurden die Fehlorderungen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und-winkel [°]: (Links) Thioethersilan **242**: Si(1)–C(1) 1.890(2), Si(1)–C(8) 1.883(2), Si(1)–C(15) 1.883(3), Si(1)–C(22) 1.877(3), C(8)–Si(1)–C(1) 108.88(11), C(8)–Si(1)–C(15) 102.18(11), C(15)–Si(1)–C(1) 110.09(11), C(22)–Si(1)–C(1) 109.42(11), C(22)–Si(1)–C(8) 115.98(11), C(22)–Si(1)–C(15) 110.04(11); (Rechts) Thioethersilan **243**: Si(1)–C(7) 1.888(9), Si(1)–C(14) 1.886(9), Si(1)–C(21) 1.884(9), Si(1)–C(1) 1.868(9), C(14)–Si(1)–C(7) 109.24(4), C(21)–Si(1)–C(7) 110.08(4), C(21)–Si(1)–C(14) 102.56(4), C(1)–Si(1)–C(7) 109.95(4), C(1)–Si(1)–C(14) 110.90(4), C(1)–Si(1)–C(21) 113.84(4).

Beide Verbindungen kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pca2_1$  als farblose Plättchen aus. Die Si–C-Bindungslängen befinden sich mit 1.877(8) bis 1.890(8) Å und die C–S-Bindungslängen mit 1.764(6) bis 1.797(7) Å im literaturbekannten Bereich.<sup>[75]</sup> In beiden Verbindungen werden Winkel beobachtet, die stärker vom tetraedrischen Winkel mit jeweils C(8)–Si(1)–C(15) 102.2(11)° (**242**) und C(21)–Si(1)–C(14) 102.6(4)° (**243**) abweichen. Dies scheint systematisch bei einem der Winkel aufzutreten, da die eingebauten sterisch anspruchsvollen Reste je nach Orientierung einer der Thioethereinheiten diese leicht wegnicken lässt.

Tabelle 29 Kristallographische Daten der  $\alpha$ -Thioether-Liganden **242** und **243**.

Verbindung	<b>242</b>	<b>243</b>
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> S <sub>3</sub> Si	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> S <sub>3</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	492.80	480.79
Temperatur/K	99.99	100.01
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
a/Å	26.1500(19)	26.7128(13)
b/Å	9.0781(6)	9.0936(5)
c/Å	10.8051(8)	10.6092(6)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	90	90
$\gamma$ /°	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2565.0(3)	2577.1(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.276	1.239
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.351	0.347
F(000)	1048.0	1024.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.744 × 0.58 × 0.46	0.218 × 0.228 × 0.173
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.75 bis 53.992	4.48 bis 69.998
Indexbereiche	-33 ≤ h ≤ 33, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13	-43 ≤ h ≤ 43, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	36391	123091
Unabhängige Reflexe	5529 [R <sub>int</sub> = 0.0305, R <sub>sigma</sub> = 0.0221]	11323 [R <sub>int</sub> = 0.0235, R <sub>sigma</sub> = 0.0142]
Daten / Restraints / Parameter	5529/1/325	11323/1/280
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.041	1.109
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0274, wR <sub>2</sub> = 0.0674	R <sub>1</sub> = 0.0195, wR <sub>2</sub> = 0.0569
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0286, wR <sub>2</sub> = 0.0681	R <sub>1</sub> = 0.0197, wR <sub>2</sub> = 0.0570
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.44/-0.29	0.52/-0.29
Flack parameter	0.011(15)	-0.009(5)

Folgende weitere  $\alpha$ -Thioether-Liganden wurden charakterisiert (Abbildung 68).

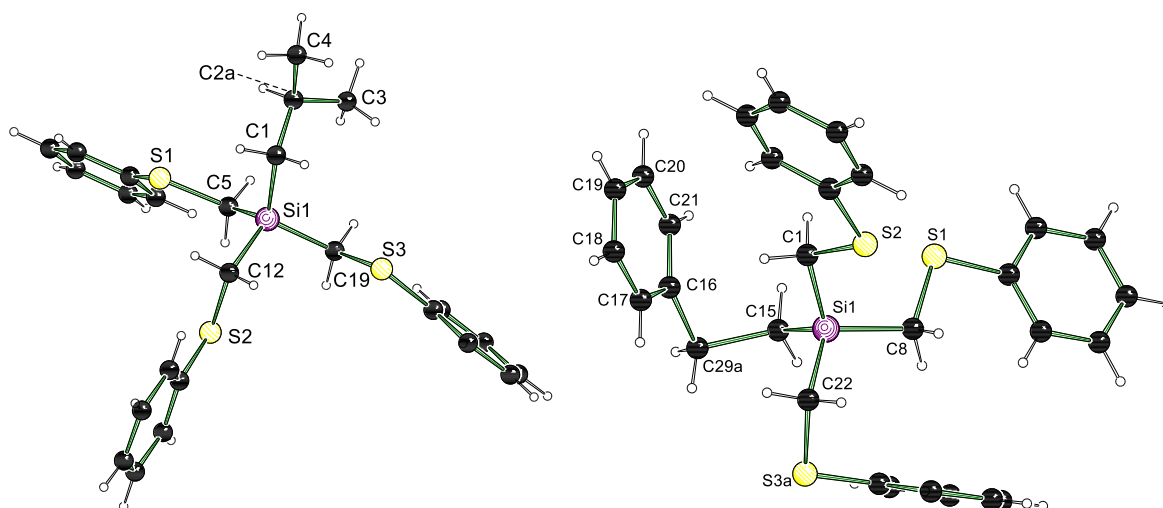


Abbildung 68 Molekülstruktur der Thioether-Liganden **244** und **245** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und einiger Kohlenstoffe der aromatischen Substituenten verzichtet. Weiterhin wurden die Fehlorderungen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (links) Thioethersilan **244**: S(1)–C(5) 1.880(18), Si(1)–C(12) 1.886(18), Si(1)–C(1) 1.868(2), Si(1)–C(19) 1.878(18), C(5)–Si(1)–C(12) 110.1(8), C(1)–Si(1)–C(5) 114.8(9), C(1)–Si(1)–C(12) 106.5(9), C(1)–Si(1)–C(19) 114.6(8), C(19)–Si(1)–C(5) 102.0(8), C(19)–Si(1)–C(12) 108.7(9); (Rechts) Thioethersilan **245**: Si(1)–C(1) 1.886(2), Si(1)–C(8) 1.882(2), Si(1)–C(15) 1.970(2), Si(1)–C(22) 1.878(2); C(22)–Si(1)–C(1) 107.9(10), C(22)–Si(1)–C(8) 109.3(10), C(15)–Si(1)–C(22) 111.4(11), C(15)–Si(1)–C(1) 110.2(10), C(15)–Si(1)–C(8) 108.7(10), C(8)–Si(1)–C(1) 109.2(10).

Verbindung **244** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pca2_1$  als farbloses Plättchen aus. Der Thioetherligand **245** kristallisierte ebenfalls im orthorhombischen Kristallsystem aber in der Raumgruppe  $Pna2_1$ . Die Si–C-Bindungslängen befinden sich mit 1.868(8) bis 1.888(8) Å und die C–S-Bindungslängen mit 1.769(16) bis 1.795(18) Å ebenfalls im literaturbekannten Bereich.<sup>[75]</sup>

Tabelle 30 Kristallographische Daten der  $\alpha$ -Thioether-Liganden **244** und **245**.

Verbindung	<b>244</b>	<b>245</b>
Empirische Formel	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> S <sub>3</sub> Si	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> S <sub>3</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	454.76	502.80
Temperatur/K	100.01	100.01
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	26.4697(12)	26.9256(10)
<i>b</i> /Å	8.8872(4)	12.1490(5)
<i>c</i> /Å	10.5333(5)	8.0170(3)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	90	90
$\gamma$ /°	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2477.9(2)	2622.51(18)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.219	1.273
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.357	0.344
F(000)	968.0	1064.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.368 × 0.304 × 0.182	0.297 × 0.192 × 0.064
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.584 bis 68	4.516 bis 59.158
Indexbereiche	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 41, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	74876	84652
Unabhängige Reflexe	10071 [R <sub>int</sub> = 0.0314, R <sub>sigma</sub> = 0.0211]	7341 [R <sub>int</sub> = 0.0333, R <sub>sigma</sub> = 0.0170]
Daten / Restraints / Parameter	10071/1/274	7341/1/298
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.133	1.137
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0360, wR <sub>2</sub> = 0.0923	R <sub>1</sub> = 0.0344, wR <sub>2</sub> = 0.0887
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0368, wR <sub>2</sub> = 0.0928	R <sub>1</sub> = 0.0368, wR <sub>2</sub> = 0.0905
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.90/-0.47	0.57/-0.19
Flack parameter	0.014(10)	0.012(13)

Der *tert*-Butyl- und der Aryl-substituierte Thioether-Ligand **248** und **249** wurden jeweils bei -80°C aus Pentan kristallisiert. Folgende Strukturen wurden erhalten (Abbildung 69).

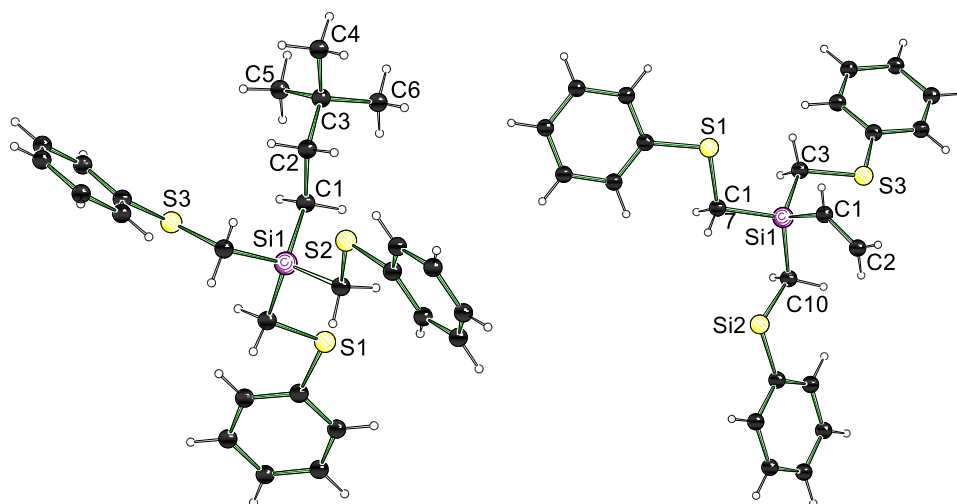


Abbildung 69 Molekülstruktur der Thioether-Liganden **248** und **249** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und einiger Kohlenstoffe der aromatischen Substituenten verzichtet. Weiterhin wurden die Fehlordnungen und Lösungsmittel-Moleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (Links) Thioethersilan **248**: S(1)–C(21) 1.879(17), Si(1)–C(1) 1.866(17), Si(1)–C(14) 1.880(17), Si(1)–C(7) 1.883(17); C(21)–Si(1)–C(14) 107.7(7), C(21)–Si(1)–C(7) 106.5(8), C(1)–Si(1)–C(21) 111.2(8), C(1)–Si(1)–C(14) 112.7(8), C(1)–Si(1)–C(7) 109.4(8), C(14)–Si(1)–C(7) 1009.2(8); (rechts) Thioethersilan **249**: Si(1)–C(1) 1.861(16), Si(1)–C(17) 1.882(15), Si(1)–C(10) 1.883(14), Si(1)–C(3) 1.884(14); C(17)–Si(1)–C(3) 108.3(6), C(10)–Si(1)–C(17) 108.5(5), C(10)–Si(1)–C(3) 107.6(6), C(1)–Si(1)–C(17) 111.9(7), C(1)–Si(1)–C(10) 109.8(7), C(1)–Si(1)–C(3) 110.9(6).

Beide Thioether-Liganden **248** und **249** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  als farblose Plättchen aus. Die Si–C-Bindungslängen befinden sich mit 1.861(11) bis 1.884(11) Å und die C–S-Bindungslängen mit 1.764(15) bis 1.809(16) Å ebenfalls im literaturbekannten Bereich.<sup>[75]</sup> Bei der Bestimmung der Winkel wurden keine sonstigen Abweichungen beobachtet.

Tabelle 31 Kristallographische Daten der  $\alpha$ -Thioether-Liganden **248** und **249**.

Verbindung	<b>248</b>	<b>249</b>
Empirische Formel	C <sub>29.5</sub> H <sub>39.5</sub> S <sub>3</sub> Si	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	518.38	424.69
Temperatur/K	100.01	100.03
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	12.8420(18)	14.283(4)
<i>b</i> /Å	12.2526(12)	11.4160(18)
<i>c</i> /Å	19.678(3)	14.347(2)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	104.340(4)	107.175(11)
$\gamma$ /°	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2999.8(7)	2235.0(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.148	1.262
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.303	0.391
F(000)	1114.0	896.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.264 × 0.126 × 0.113	0.209 × 0.157 × 0.106
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.272 bis 63.994	4.644 bis 72.542
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	17450	35066
Unabhängige Reflexe	10418 [R <sub>int</sub> = 0.2208, R <sub>sigma</sub> = 0.2419]	10752 [R <sub>int</sub> = 0.0437, R <sub>sigma</sub> = 0.0549]
Daten / Restraints / Parameter	10418/0/311	10752/0/244
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.019	1.012
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0488, wR <sub>2</sub> = 0.0936	R <sub>1</sub> = 0.0496, wR <sub>2</sub> = 0.1065
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0882, wR <sub>2</sub> = 0.1107	R <sub>1</sub> = 0.0866, wR <sub>2</sub> = 0.1223
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.36/-0.38	0.50/-0.37

Der Toly-substituierte Thioether-Ligand **252** wurde aus einem Pentan/Et<sub>2</sub>O-Gemisch kristallisiert (Abbildung 70).

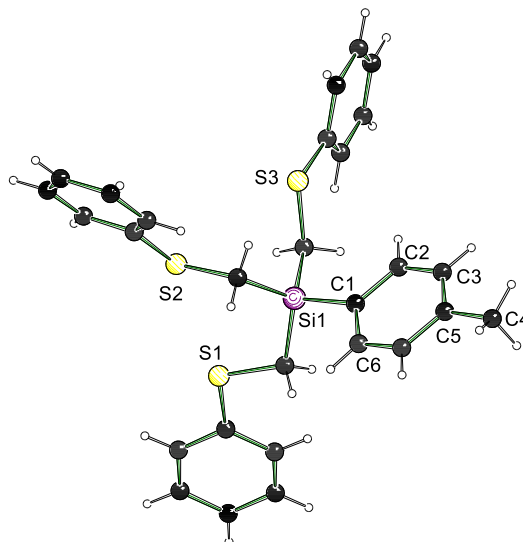


Abbildung 70 Molekülstruktur des Thioether-Liganden **252** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und einiger Kohlenstoffe der aromatischen Substituenten verzichtet. Weiterhin wurden die Fehlorderungen und Lösungsmittel-Moleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S(1)–C(22) 1.872(6), Si(1)–C(1) 1.872(5), Si(1)–C(15) 1.897(6), Si(1)–C(8) 1.870(7); C(22)–Si(1)–C(15) 114.2(2), C(22)–Si(1)–C(8) 108.3(3), C(1)–Si(1)–C(22) 106.9(2), C(1)–Si(1)–C(15) 105.8(3), C(1)–Si(1)–C(8) 111.1(2), C(15)–Si(1)–C(8) 110.4(3).

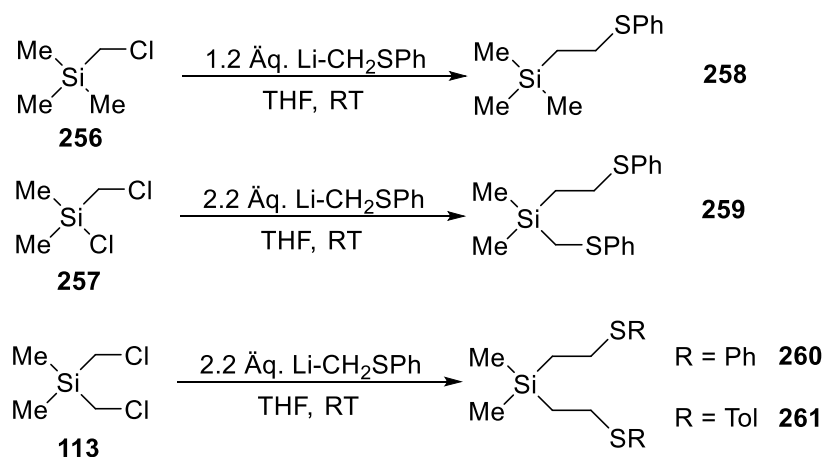
Der Thioether-Ligand **252** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als farbloses Plättchen aus. Die Si–C-Bindungslängen befinden sich mit 1.870(6) bis 1.897(6) Å und die C–S-Bindungslängen mit 1.760(6) bis 1.802(6) Å ebenfalls im literaturbekannten Bereich.<sup>[75]</sup> Bei der Bestimmung der Winkel wurde keine sonstigen Abweichungen beobachtet.

Tabelle 32 Kristallographische Daten des  $\alpha$ -Thioether-Ligandes **252**.

Verbindung	<b>252</b>
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> S <sub>3</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	488.77
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	11.7652(2)
<i>b</i> /Å	20.4523(4)
<i>c</i> /Å	10.9348(2)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	103.8320(10)
$\gamma$ /°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2554.89(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.271
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.352
F(000)	1032.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.333 × 0.15 × 0.098
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.322 bis 72.684
Indexbereiche	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	182440
Unabhängige Reflexe	12402 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0407, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0170]
Daten / Restraints / Parameter	12402/0/290
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.053
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0334, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0886
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0420, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0946
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.01/-0.76

#### 4.2.1.4 Einfacher Zugang zu $\beta$ -Thioethersilanen

Die zweite eingesetzte Verbindungsklasse waren die  $\beta$ -Thioethersilane. Diese wurden erstmalig über die direkte Umsetzung von (Chlormethyl)silanen mit lithiiertem Thioanisol in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur dargestellt (Schema 94).



Schema 94 Darstellung der  $\beta$ -Thioetherliganden über die direkte Umsetzung von (Chlormethyl)silanen.

Erstmalig konnte gezeigt werden, dass eine direkte Umsetzung von (Chlormethyl)silanen mit lithiiertem Thioanisol möglich ist. Die Umsätze dieser Reaktionen waren vollständig und es wurden die gewünschten Produkte in sehr guten Ausbeuten erhalten. Der limitierende Faktor dieser Synthese ist die Reinheit der (Chlormethyl)silane. Diese enthalten, auch wenn sie kommerziell bezogen wurden, immer Chlorsilane als Nebenprodukte. Diese Chlorsilane werden ebenfalls umgesetzt und erniedrigen die Ausbeute. Weiterhin lassen sich beide Verbindungen nur bedingt voneinander trennen, da diese vergleichbare chemische Eigenschaften besitzen. Nichtsdestotrotz bietet die direkte Synthese eine sehr gute und leichter durchführbare Alternative zu der bereits im Kenntnissstand gezeigten Darstellung von  $\beta$ -Thioetherliganden über das Thiol-En-Verfahren. Basierend auf der neu aufgestellten Synthese wurden auch symmetrische und unsymmetrische disubstituierte Thioether-Liganden dargestellt. Alle synthetisierten Produkte wurden erstmalig synthetisiert und mit Ausnahme von **261** vollständig charakterisiert (Abbildung 71). Innerhalb der Charakterisierung mittels  $^1\text{H-NMR}$  wurde für die Ethyl-verbrückten  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein abweichendes Aufspaltungsmuster beobachtet. Dieses wurde im experimentellen Teil als Multiplet betitelt.

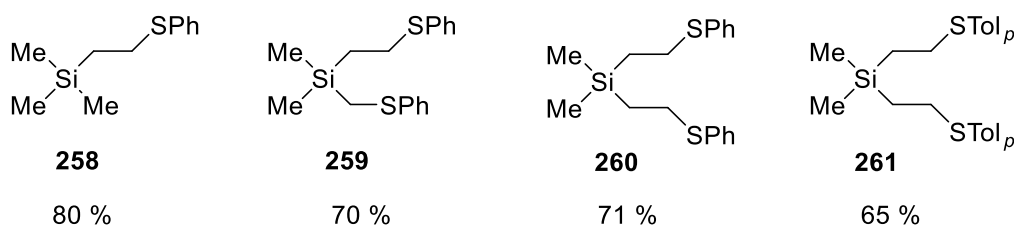
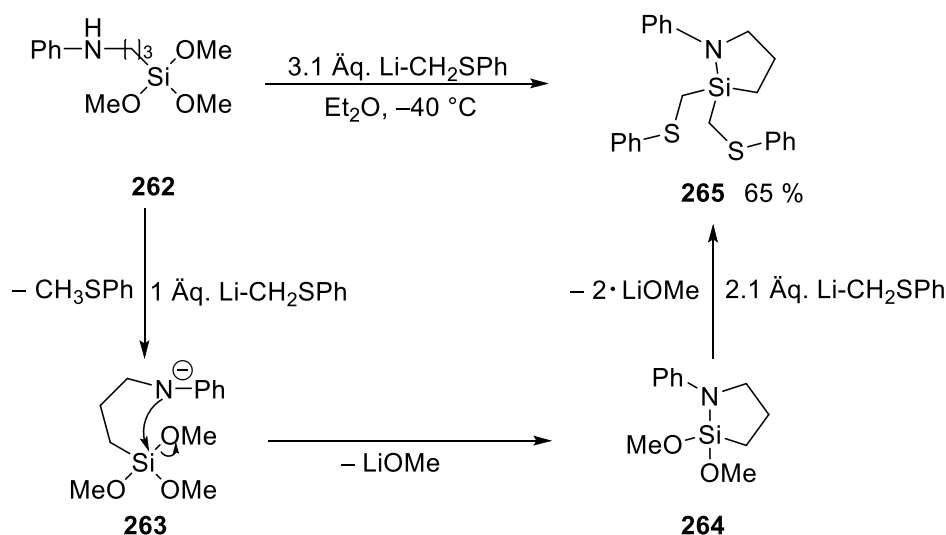


Abbildung 71 Siliciumbasierte  $\beta$ -Thioether-Liganden.

#### 4.2.1.5 Zugang zu cyclischen disubstituierten Thioether-Liganden

Im Zuge der Synthese der trisubstituierten  $\alpha$ -Thioether-Liganden wurde eine neue Reaktion beobachtet. Durch die Umsetzung von *N*-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-anilin (**262**) mit drei Äquivalenten  $\text{LiCH}_2\text{SPh}$  in Diethylether wurde das disubstituierte, cyclische  $\alpha$ -Thioethersilan **265** erhalten (Schema 95).

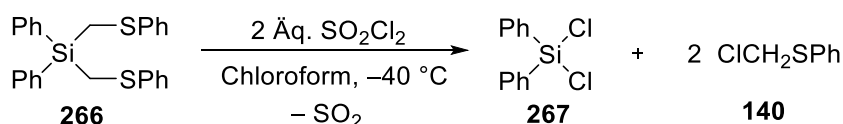


Schema 95 Darstellung und möglicher Mechanismus der Synthese vom cyclischen Thioether-Liganden **265**.

In dieser Reaktion konkurrieren zwei mögliche Reaktionstypen. Im ersten Fall können die drei Äquivalente lithiiertes Thioanisol direkt an das Siliciumzentrum addieren und so die erwartete trisubstituierte Spezies ausbilden. Im zweiten Fall fungiert das lithiierte Thioanisol als Base und deprotoniert das Amin (Schema 95). Im Anschluss findet eine intramolekulare Substitution am Siliciumzentrum statt. Hierbei wird Lithiummethanolat gebildet. Mit einer nicht optimierten Synthese wurde das cyclische Produkt **265** erstmalig in einer guten Ausbeute von 65% erhalten. Das Produkt wurde mittels NMR und GC/MS erfolgreich charakterisiert. Dies zeigt, dass die Deprotonierung und der anschließende Ringschluss schneller verlaufen als die Addition des Thioanisols. Aus zeitlichen Gründen wurde diese Synthese nicht weiter optimiert, es sollte aber möglich sein, die Ausbeute zu steigern und auf weitere Silane zu übertragen. Dieser Syntheseweg wurde erstmalig durchgeführt und eignet sich hervorragend, um funktionalisierte cyclische Thioether-Liganden effizient zu synthetisieren.

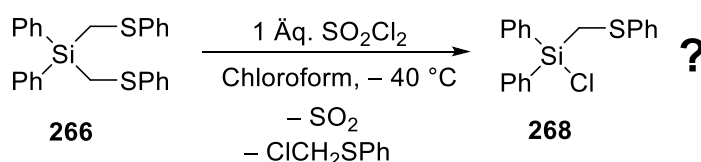
#### 4.2.1.6 Reaktivitätsverhalten der Spaltungsreaktion mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *t*-BuOK

Anfängliche Untersuchungen der Reaktivität von CH<sub>2</sub>SPh-Gruppen gegenüber SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden von *Grauvogel* und *Dettweiler* aus dem eigenen Arbeitskreis durchgeführt. Diese zeigten, dass bei der Umsetzung einer Thioethergruppe mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Chloroform eine quantitative Spaltung der Si–C-Bindung auftritt (Schema 96).



Schema 96 Spaltung der CH<sub>2</sub>SPh Funktionalisierungen mittels SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Untersuchungen wurden direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt und es wurde jeweils der Umsatz ohne Aufarbeitung bestimmt. In Rahmen dieser Dissertation wurde diese Synthese im kleineren Maßstab mit Aufarbeitung im Kolben durchgeführt und weiterhin wurde das Spaltungsverhalten näher untersucht. Es sollte bestimmt werden, ob selektiv eine der CH<sub>2</sub>SPh-Funktionalisierungen mittels SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gespalten werden kann. Dies würde eine sukzessive Spaltung und anschließende Funktionalisierung ermöglichen. (Schema 97)



Schema 97 Mögliche selektive Spaltung einer CH<sub>2</sub>SPh-Gruppe mittels 1 Äq. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Reaktion wurde in Chloroform mit einem und zwei Äquivalenten SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt und mittels GC/MS nach der Reaktion bestimmt, ob selektiv eine Gruppe abgespalten wurde. (Abbildung 72)

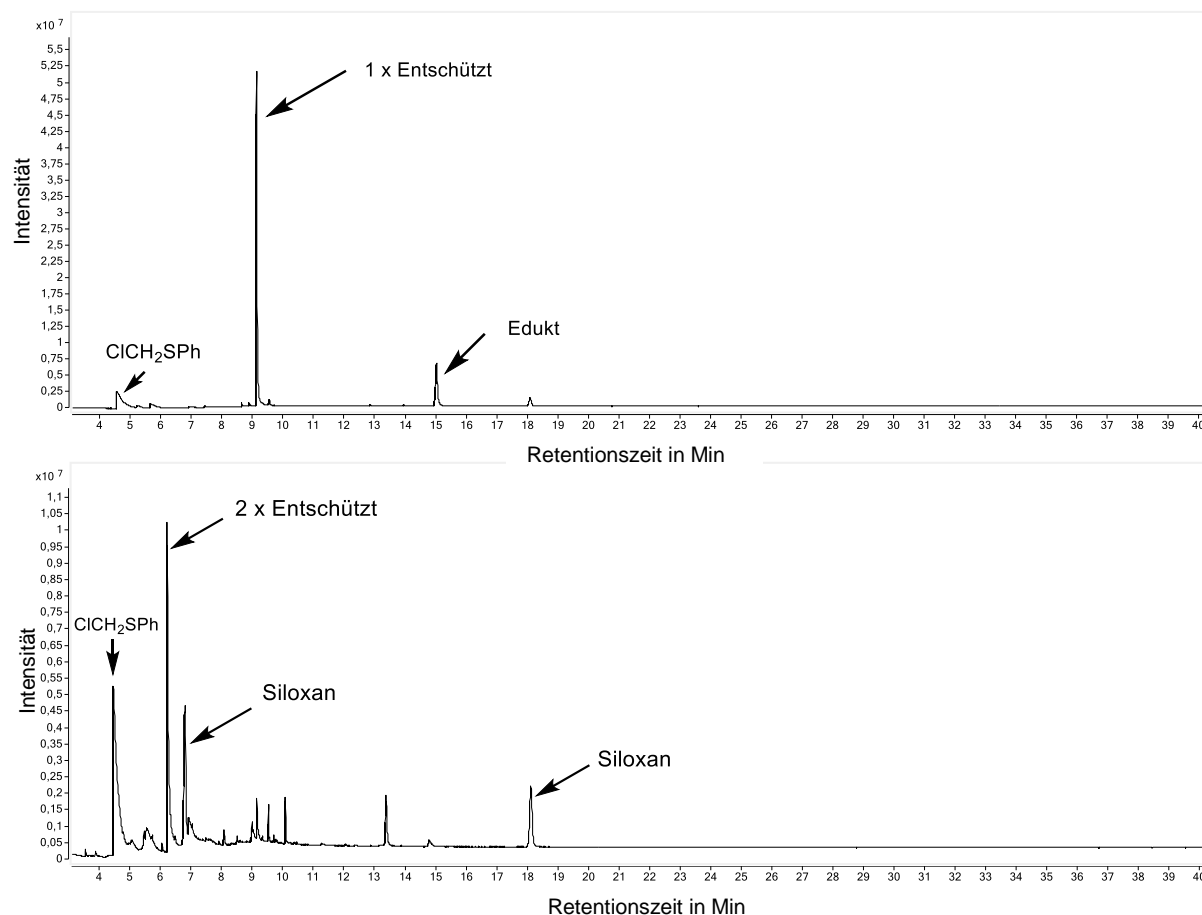
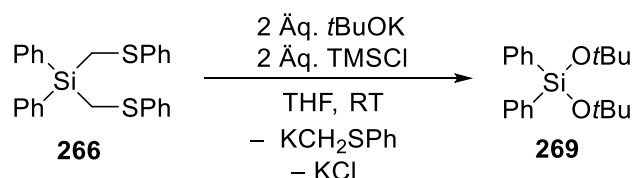


Abbildung 72 Selektive Spaltungsreaktion von SPh-Funktionalisierungen mittels 1 Äq. (oben) und 2 Äq. (unten)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

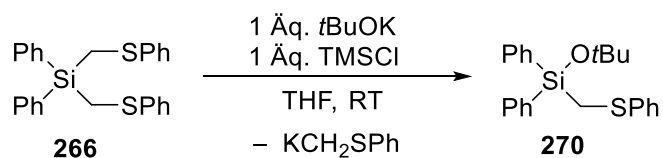
Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Sulfurylchlorid wurden nur drei Signale im Gas-Chromatogramm beobachtet. Dabei handelt es sich um das restliche, nicht abreagierte Edukt **266**, das gewünschte mono-entschützte Produkt **268** und die chlorierte Abgangsgruppe  $\text{ClCH}_2\text{SPh}$ . Dies zeigt, dass eine selektive sukzessive Abspaltung der SPh-Gruppen möglich ist. Bei einer Umsetzung von zwei Äquivalenten wird hauptsächlich das vollständig entschützte Diphenyldichlorsilan gebildet. Weiterhin sind die Abgangsgruppe und weitere Nebenprodukte zu erkennen. Die hier vorgefundenen Nebenprodukte sind Folgeprodukte des Diphenyldichlorsilans, welches an der Luft und auch während der Messung abreagierten.

Im weiteren Verlauf der Dissertation wurden Experimente durchgeführt, die das Reaktionsverhalten von *t*-BuOK gegenüber der  $\text{CH}_2\text{SPh}$ -Funktionalisierung untersuchen sollten. Dabei konnte erstmalig gezeigt werden, dass keine Deprotonierung stattfindet, sondern ein Si–C-Bindungsbruch erfolgt. Es wurde eine Substitution der  $\text{CH}_2\text{SPh}$ -Gruppe gegen eine *tert*-Butanolat-Gruppe beobachtet. (Schema 98)



Schema 98 Umsetzung von Thioether-Liganden mit Kalium-*tert*-butanolat in THF.

Mittels GC/MS konnte das zweifach substituierte Produkt **269** detektiert werden. Die Umsetzung der Reaktion erfolgte über sechs Stunden in THF bei Raumtemperatur. Die Ausbeute der Reaktion wurde nicht bestimmt. Nichtsdestrotz kann anhand des GC/MS-Chromatogramms gesagt werden, dass ein fast vollständiger Umsatz des Eduktes erfolgte. Es wurde in nachfolgenden Versuchen analog der Umsetzung von Sulfurylchlorid versucht, selektiv mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-butanolat eine Gruppe abzuspalten.



Schema 99 Selektive Spaltung der CH<sub>2</sub>SPh-Funktionalisierung mittels Kalium-*tert*-butanolat.

Die Umsetzung der Reaktion erfolgte über sechs Stunden in THF bei Raumtemperatur. Im Anschluss wurde mit Trimethylchlorsilan (TMSCl) abgefangen, um mögliche Deprotonierungen zu beobachten. Die Ausbeute der Reaktion wurde nicht bestimmt. Nichtsdestrotz kann anhand des GCMS-Chromatogramms gesagt werden, dass ein fast vollständiger Umsatz erfolgte. Mittels GC/MS konnte erstmalig gezeigt werden, dass ein selektives Abspalten der Thioethergruppen möglich ist. Es wurden aber nur geringe Mengen des gewünschten einfach substituierten Produktes **270** vorgefunden.

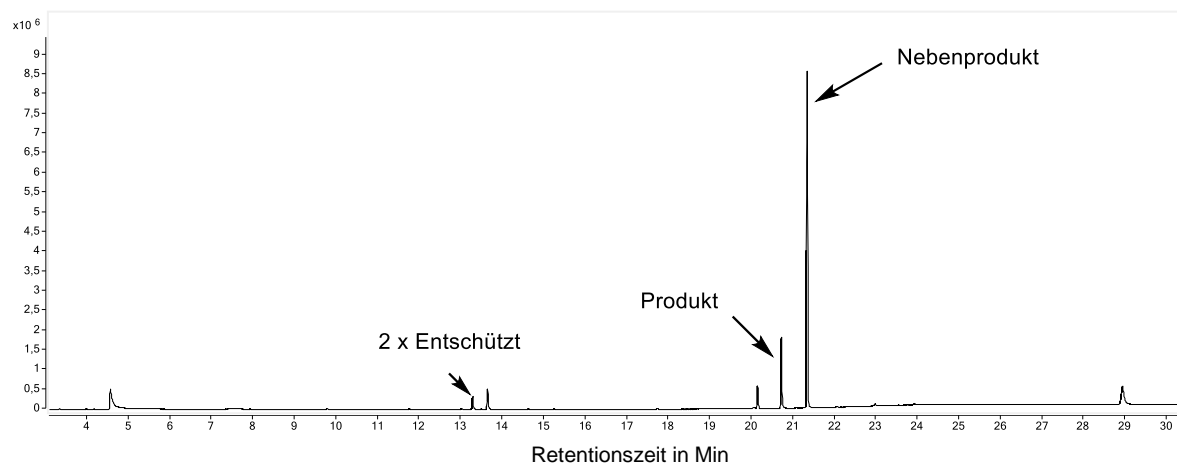
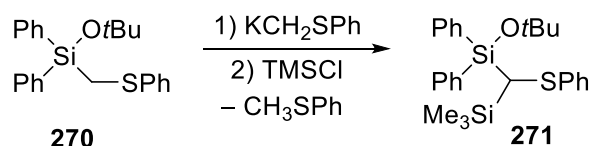


Abbildung 73 Gas-Chromatogramm der Spaltungsreaktion von Thioether-Liganden **266** mittels *t*-BuOK.

Desweiteren wurde nicht wie erwartet das einfach entschützte gewünschte Produkt **270** gefunden, sondern eine Verbindung mit einer Masse von 450.2 g/mol beobachtet. Diese Masse wurde folgender Verbindung zugeordnet (Schema 100).



Schema 100 Anschließende Deprotonierung und Abfangen mit TMSCl der Verbindung **270**.

Da im GC/MS-Chromatogramm kein Edukt vorgefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das gesamte Edukt erfolgreich umgesetzt wurde. Da *t*-BuOK vollständig umgesetzt wurde, kann daraus geschlossen werden, dass die reaktive Abgangsgruppe  $\text{KCH}_2\text{SPh}$  für die Deprotonierung verantwortlich ist. Für eine selektive Abspaltung müsste diese Reaktion nach erfolgter Spaltung mit einem Reagenz gequenchet werden. Die Selektivität beruht vermutlich auf dem höheren sterischen Anspruch der *tert*-Butanolat-Gruppe. Diese bewirkt, dass die zweite Substitution langsamer erfolgt als das Abspalten der ersten Thioether-Gruppe. Dieser Reaktionsweg sollte das sukzessive Funktionalisieren des Silans und den Aufbau unsymmetrischer Silane ermöglichen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass eine selektive  $\alpha$ -Funktionalisierung möglich ist.

## 4.2.2 Koordinationsversuche mit Kupfer(I)-Salzen

Basierend auf den von *Knorr et al.* publizierten Ergebnissen wurden im letzten Teil dieser Dissertation die synthetisierten siliciumbasierten Thioether-Liganden mit verschiedenen Kupfer(I)-Salzen umgesetzt. Analog zu den bekannten Kohlenstoff-Spezies sollten lumineszente Koordinationspolymere gebildet und charakterisiert werden. Ein zusätzliches Merkmal, welches in der Charakterisierung der dimeren und Koordinationspolymere auftrat, ist dass durch die Koordination der Schwefelatome an das Kupfer-Zentrum größere und auch kleine Ringe gebildet wurden. Die Ringgröße beträgt bei den Ethyl-Verbrückten disubstituierten Verbindungen zwanzig und bei den trisubstituierten Verbindungen wurden Ringe mit einer Größe von sechs erhalten. Diese Ringe führen dazu, dass die gebildeten Systemen rigide werden und die Drehbarkeit eingeschränkt wird. Bei näherer Betrachtung der koordinierenden Schwefelatome kann erkannt werden, dass sie mit drei unterschiedlichen Substituenten und den „lone pair“ Stereozentren ausbilden. Durch die Bildung unterschiedlicher Stereozentren besitzen die an das Schwefel-Zentrum gebundenen aromatischen Systeme unterschiedliche Ausrichtungen im Koordinationsraum (Abbildung 74).

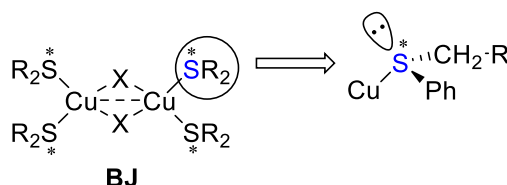
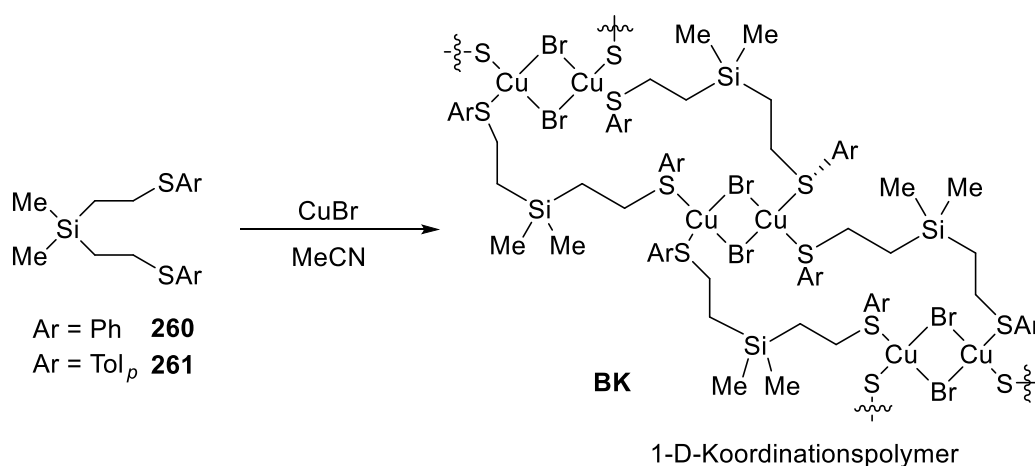


Abbildung 74 Schematische Darstellung der Schwefel-Stereozentren in den gebildeten dimeren und tetrameren Strukturzentren der Koordinationsverbindungen.

In diesen Zusammenhang scheinen bestimmte Konfigurationsisomere nicht systematisch bevorzugt zu werden. Dies bedeutet, dass alle Koordinationspolymere und trisubstituierten Dimere in verschiedenen „Ausrichtungen“ kristallisieren können. Für die nachfolgenden isolierten und kristallisierten Verbindungen wurde jeweils die vorliegenden Konfigurationen der Strukturzentren bestimmt.

### 4.2.2.1 Koordination von Kupfer(I)-bromid

Die ersten Koordinationsversuche wurden mittels Kupfer(I)-bromid inert in wasserfreiem Acetonitril durchgeführt. Es wurden jeweils 0.33, 0.5 und 1 Äquivalente Kupfer(I)-bromid in Acetonitril vorgelegt und jeweils der entsprechende Thioether-Ligand zugegeben. Nach einer Stunde wurde der entstandene Feststoff in der Hitze gelöst und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (Schema 101).



Schema 101 Umsetzung der Thioether-Liganden **260** und **261** mit Kupfer(I)-bromid in Acetonitril unter inerten Bedingungen.

Beide disubstituierten Spezies **260** und **261** bildeten eine Koordination mit dem Kupfer(I)-bromid aus. Beide Verbindungen zeigen aber kein lumineszentes Verhalten. Dies ist mit vorangegangenen Ergebnissen von *Knorr* im Einklang. Beide Koordinationsverbindungen wurden als farblose Kristalle erhalten und charakterisiert (Abbildung 75).

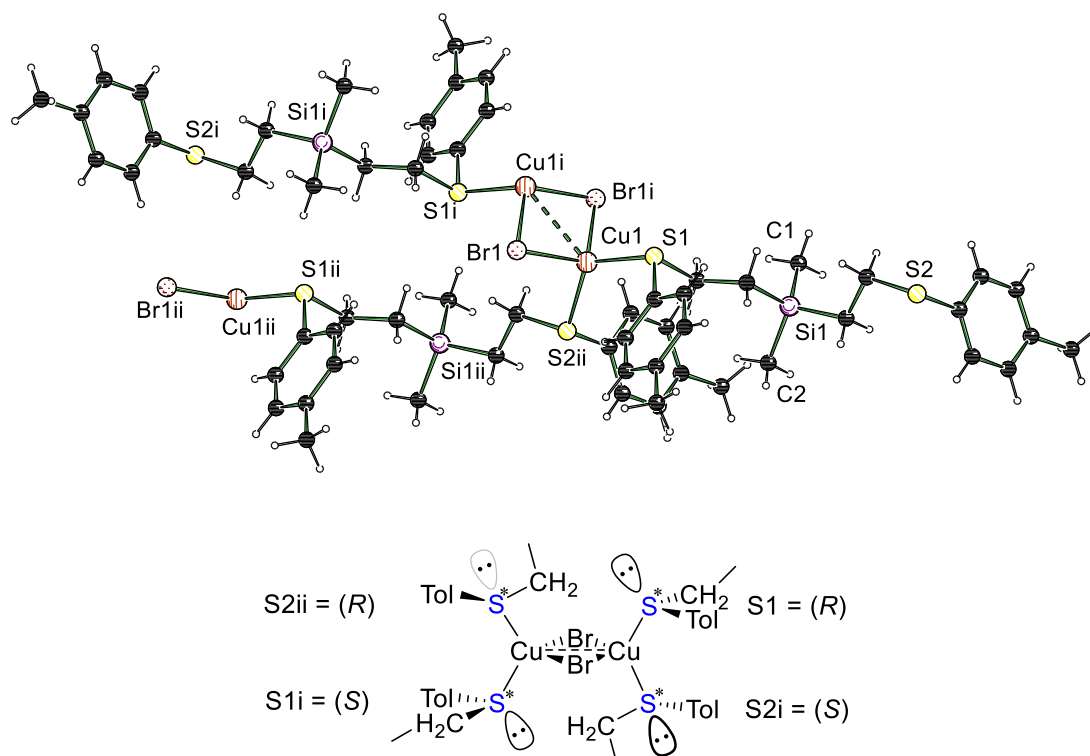


Abbildung 75 Molekülstruktur des Koordinationspolymers **272** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde die Symmetrie mit 2-X, 2-Y, 2-Z (i) und X, 1+Y, Z (ii) erweitert. Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 2.800(7), Cu(1)–Br(1)<sup>i</sup> 2.482(7), Cu(1)–Br(1) 2.467(7), Cu(1)–S(1) 2.288(8); Si(1)–C(1) 1.861(2), Si(1)–C(2) 1.870(2); Cu(1)–Br(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 68.9(14), Br(1)–Cu(1)–Br(1)<sup>i</sup> 111.1(15), Br(1)<sup>i</sup>–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 55.3(19), Br(1)–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 55.8(14), S(1)–Cu(1)–Br(1) 112.1(19), S(1)–Cu(1)–S(2)<sup>ii</sup> 120.7(2).

Es ist zu erkennen, dass es sich um eine rhomboedrische, planare Struktur analog zu von *Knorr et al.* erhaltenen Kohlenstoff-Analoga handelt.<sup>[10]</sup> Dies ist wenig überraschend, da alle bisher gefundenen Brom-verbrückten Kupfer(I)-Cluster diese Geometrie aufweisen. Das System kristallisierte weiterhin im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als farbloses Plättchen aus. Der Kupfer–Kupfer-Abstand ist mit 2.800(7) Å verglichen mit der Literatur etwas kürzer, die Abstände hierbei variieren zwischen 2.790(8) und 3.080(7) Å. Die Schwefel-Stereozentren sind in den dimeren Strukturmotiven jeweils S1(R), S2i(R), S1i(S) und für das S2ii(S) konfiguriert.

Tabelle 33 Kristallographische Daten des Koordinationspolymers **272**.

Verbindung	<b>272</b>
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> BrCuS <sub>2</sub> Si
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	504.08
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	10.166(3)
<i>b</i> /Å	10.532(3)
<i>c</i> /Å	12.786(4)
$\alpha$ /°	84.268(7)
$\beta$ /°	70.013(10)
$\gamma$ /°	65.373(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1168.1(6)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.433
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.877
F(000)	516.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.324 × 0.198 × 0.052
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.868 bis 59.998
Indexbereiche	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	21575
Unabhängige Reflexe	6782 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0333, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0365]
Daten / Restraints / Parameter	6782/0/230
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.017
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0288, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0625
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0400, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0665
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.92/-0.57

Das zweite erhaltene 1-D-Koordinationspolymer **273** wurde ebenfalls aus MeCN bei -30 °C kristallisiert (Abbildung 76).

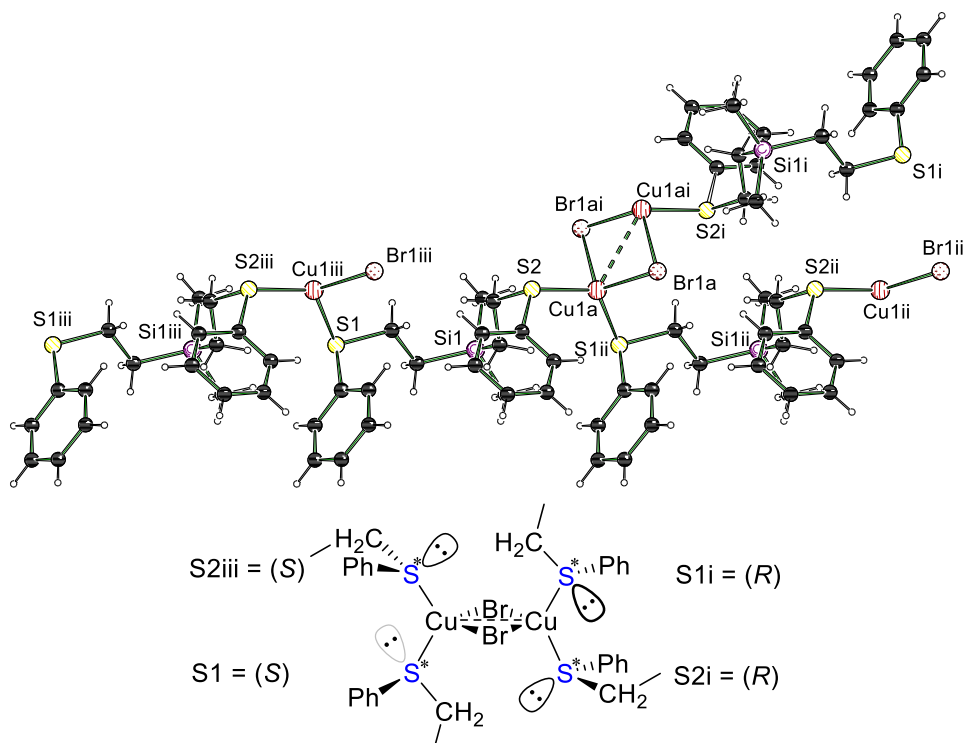


Abbildung 76 Molekülstruktur des Koordinationspolymeren **273** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde die Symmetrie mit 2-X, 1-Y, 2-Z (i), 1+X, Y, Z (ii) und -1+X, Y, Z (iii) erweitert. Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslänge [Å] und Winkel [°]: Cu(1a)–Cu(1a)<sup>i</sup> 2.876(7), Cu(1a)–Br(1a)<sup>i</sup> 2.532(3), Cu(1a)–Br(1a) 2.462(2), Cu(1a)–S(2) 2.288(4); Si(1)–C(1) 1.868(12), Si(1)–C(2) 1.865(12); Cu(1a)–Br(1a)–Cu(1a)<sup>i</sup> 70.3(2), Br(1a)–Cu(1a)–Br(1a)<sup>i</sup> 109.7(2), Br(1)<sup>i</sup>–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 53.7(10), Br(1)–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 55.9(14), S(2)–Cu(1a)–Br(1a) 108.1(14), S(1)<sup>ii</sup>–Cu(1a)–S(2) 123.7(2).

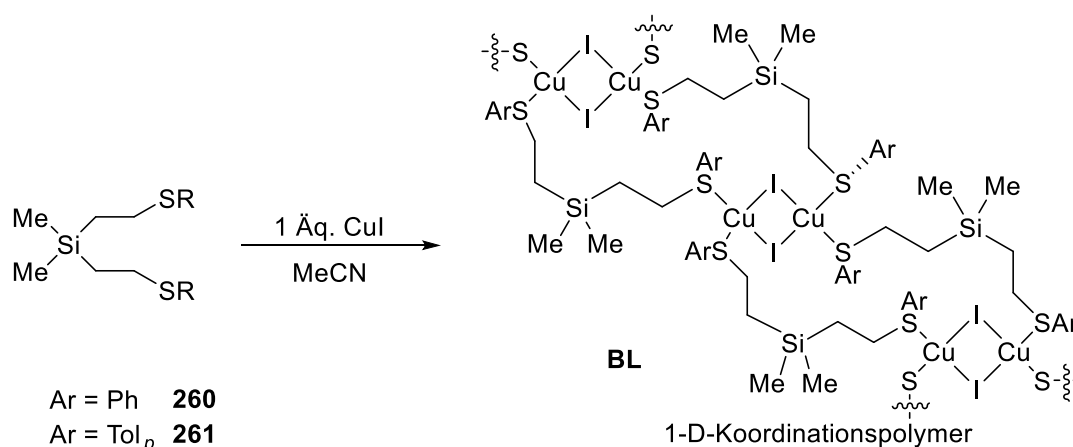
Das zweite erhaltene Koordinationspolymer **273** kristallisierte analog zum Koordinationspolymer **272** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als farbloses Plättchen aus. Der Cu–Cu-Abstand ist mit 2.876(7) Å etwas länger als in Verbindung **272**, befindet sich aber ebenfalls im literaturbekannten Bereich. Durch die längere Bindung wird ein aufgeweiteter Cu(1a)–Br(1a)–Cu(1a)<sup>i</sup>-Winkel von 70.3(2)° erhalten. Die Schwefel-Stereozentren sind in den dimeren Strukturmotiven jeweils S1i(R), S2i(R), S1(S) und für das S2ii(S) konfiguriert, so dass sich im Vergleich zu **272** Formal ein anderes Stereoisomer bildet.

Tabelle 34 Kristallographische Daten der CuBr koordinierten Verbindung **273**.

Verbindung	<b>273</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> BrCuS <sub>2</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	476.03
Temperatur/K	100.03
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	8.8269(4)
<i>b</i> /Å	9.6191(5)
<i>c</i> /Å	13.8140(7)
<i>α</i> /°	90.087(2)
<i>β</i> /°	106.249(2)
<i>γ</i> /°	115.722(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1004.17(9)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.574
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	3.341
F(000)	484.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.109 × 0.142 × 0.173
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.748 bis 74.998
Indexbereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	21840
Unabhängige Reflexe	10485 [R <sub>int</sub> = 0.0232, R <sub>sigma</sub> = 0.0365]
Daten / Restraints / Parameter	10485/0/229
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.065
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0275, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0676
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0350, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0700
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.38/-0.69

#### 4.2.2.2 Koordination von Kupfer(I)-iodid

Gleichsam wurden nun die verschiedenen Thioetherliganden mit Kupfer(I)-iodid in Acetonitril umgesetzt. Diese Koordinationsversuche sollten nach bekannten Ergebnissen nun Dimere und auch lumineszente tetramere Verbindungen ausbilden. In der ersten Versuchsreihe wurden die disubstituierten Thioether eingesetzt.



Schema 102 Umsetzung der Thioether-Liganden **260** und **261** mit 1 Äq. Kupfer(I)-iodid.

Bei den stöchiometrischen Umsetzungen wurden farblose, nicht lumineszente Kristalle bei der Verwendung von Verbindung **260** erhalten. Diese Koordinationsverbindung besteht analog zum Kupfer(I)-bromid (Abbildung 75) aus dimeren Struktur-Zentren (Abbildung 77).

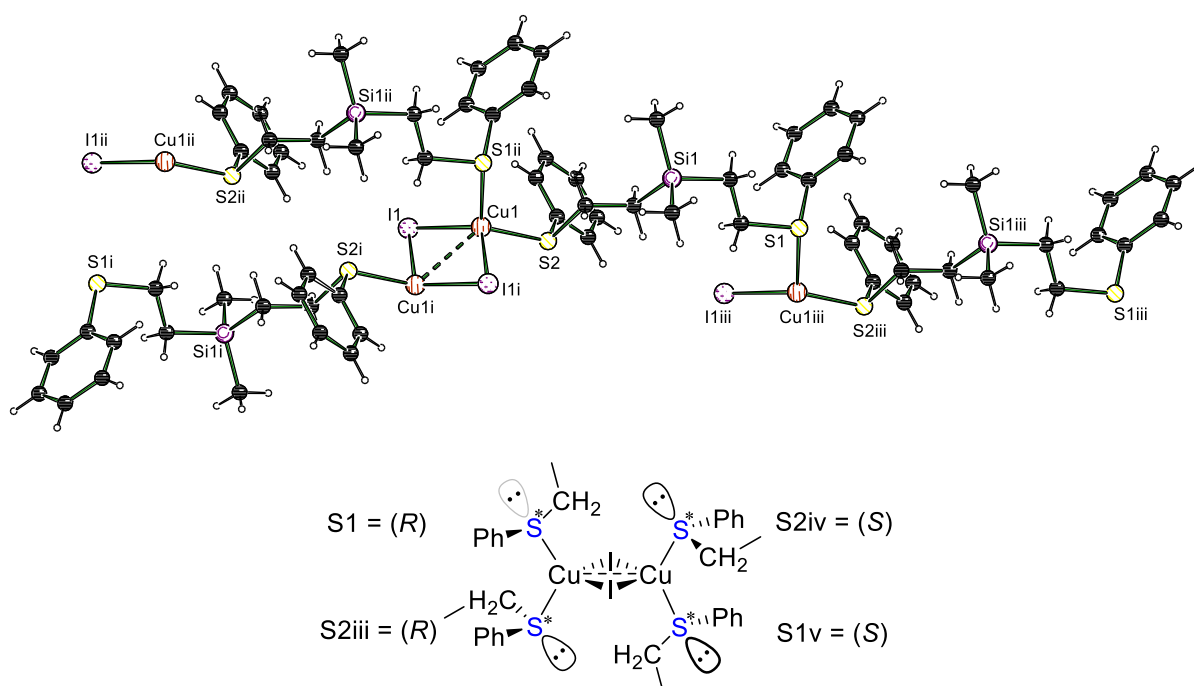


Abbildung 77 Molekülstruktur des Koordinationspolymers **274** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde die Symmetrie mit  $-1+X, Y, Z$  (i) und  $1+X, Y, Z$  (ii) und  $1+X, Y, Z$  (iii) erweitert. Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 2.731(11), Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 2.723(6), Cu(1)–I(1) 2.584(6), Cu(1)–S(1)<sup>i</sup> 2.344(11), Cu(1)–S(2) 2.286(12), Si(1)–C(1) 1.858(5), Si(1)–C(2) 1.864(5); Cu(1)–I(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 61.9(2), I(1)–Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 118.1(2), I(1)<sup>i</sup>–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 56.6(2), I(1)–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 61.5(3), S(1)<sup>ii</sup>–Cu(1)–I(1) 109.9(3), S(1)<sup>ii</sup>–Cu(1)–S(2) 112.4(4).

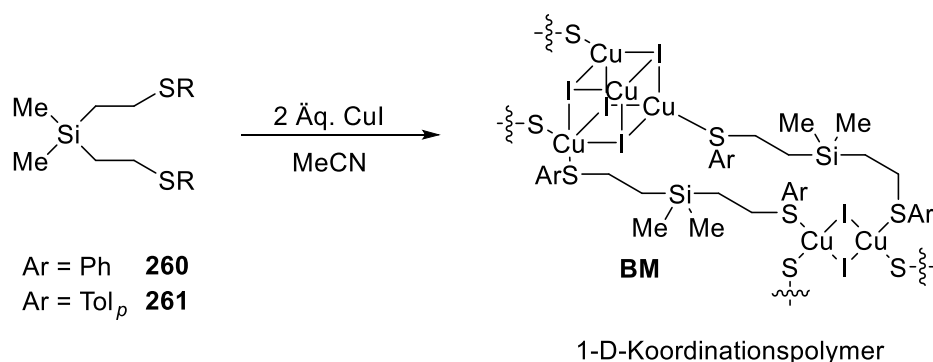
Tabelle 35 Kristallographische Daten der mit Kupfer(I)-iodid koordinierten Struktur **274**.

Verbindung	<b>274</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> CuIS <sub>2</sub> Si
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	523.02
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	10.0077(6)
<i>b</i> /Å	11.4191(7)
<i>c</i> /Å	18.6866(12)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	100.073(3)
<i>γ</i> /°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2102.6(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.652
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	15.355
F(000)	1040.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.294 × 0.194 × 0.169
Strahlungsquelle	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	9.114 bis 153.932
Indexbereiche	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	24154
Unabhängige Reflexe	4438 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0597, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0395]
Daten / Restraints / Parameter	4438/0/210
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.057
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0452, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1199
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0463, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1209
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.78/-1.13

Das Koordinationspolymer **274** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* als farbloses Plättchen aus. Die auftretende Geometrie ist analog zu der aus den Kupfer(I)-bromid enthaltenden Strukturen. Das zweidimensionale Koordinationspolymer wird durch die Cu–S-Verbrückungen aufgebaut. Der Cu(1)–Cu(1)<sup>*i*</sup> Abstand ist mit 2.731(11) Å kürzer als die vorher gezeigte Kupfer(I)-bromid-Struktur **272**. Literaturbekannte vergleichbare Kupfer(I)-iodid-koordinierte Strukturen weisen durchschnittlich mit 2.808(12) bis 2.826(10) Å deutlich längere Bindungen auf.<sup>[10]</sup> Es muss aber erwähnt werden, dass die Cu–Cu-Abstände

sehr variabel ausfallen können. Knorr *et al.* berichtete von einem Dithioether-funktionalisierten Komplex, welcher mit 2.647(15) Å einen sehr kurzen Cu–Cu-Abstand aufwies.<sup>[90]</sup> Die Bindungswinkel der Kupfer-Iod-Zentren befinden sich ebenfalls im literaturbekannten Bereich. Wird die Verbindung mit der Kupfer(I)-bromid-basierten Struktur verglichen, kann festgestellt werden, dass aufgrund des größeren Iodatoms sich der Cu-Halogen-Cu-Winkel auf 61.9(2)° verkleinert, dafür der Halogen-Cu-Halogen-Winkel sich auf 118.1(2)° aufweitet. Die Schwefel-Stereozentren sind in den dimeren Strukturmotiven jeweils S1(R), S2iii(R), S2iv(S) und S1v(S) für das konfiguriert, so dass sich im Vergleich zu **272** und **273** Formal das dritte mögliche Stereoisomer bildet.

Nach der Isolierung der dimeren Strukturen wurden weitere Reaktionen mit einem Überschuss an Kupfer(I)-iodid (1:2 Ligand:CuI) in Acetonitril durchgeführt (Schema 103).



Schema 103 Umsetzung von disubstituierten Thioether-Liganden mit 2 Äq. Kupfer(I)-iodid.

In dieser Versuchsreihe wurden weiße kristalline Feststoffe erhalten. Diese Feststoffe wurden umkristallisiert und als farblose, lumineszente Kristalle isoliert. Diese weisen dabei eine grüne bis grün-gelbliche Lumineszenz auf. In diesen Zusammenhang wurde das Koordinationspolymer **275** mit Kupfer(I)-iodid erstmalig kristallisiert und charakterisiert (Abbildung 78).

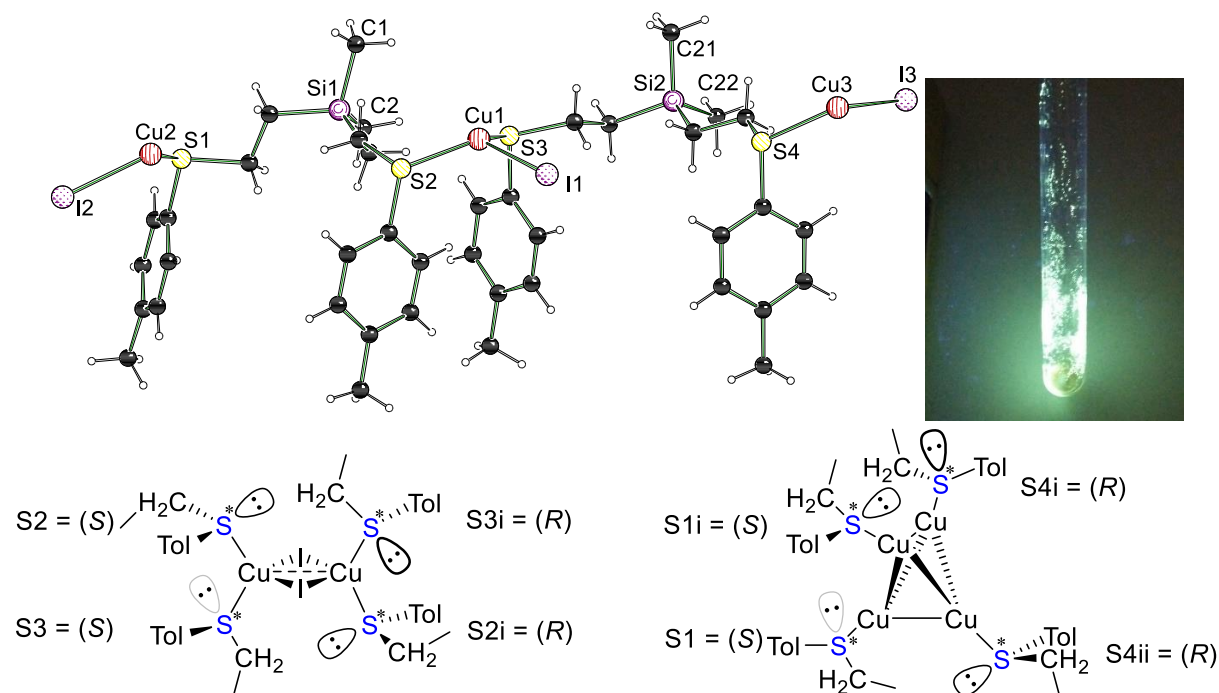


Abbildung 78 Molekülstruktur des Koordinationspolymers **275** im Kristall (Schakal-Darstellung). Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1)–I(1) 2.619(5), Cu(2)–I(2) 2.638(5), Cu(3)–I(3) 2.628(5), Cu(1)–S(2) 2.294(10), Cu(1)–S(3) 2.344(10), Cu(2)–S(1) 2.304(9), Cu(3)–S(4) 2.298(10), Si(1)–C(1) 1.861(4), Si(1)–C(2) 1.862(4); S(2)–Cu(1)–I(1) 111.7(3), S(3)–Cu(1)–I(1) 110.6, S(1)–Cu(2)–I(2) 111.7(3), S(4)–Cu(3)–I(3) 119.8(3).

Das gebildete 1-D-Koordinationspolymer **275** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  als farbloses Plättchen aus. Die oben dargestellte Festkörperstruktur (Abbildung 78) stellt die asymmetrische Einheit dar. Durch den Einsatz der Symmetrieoperationen  $1-X, +Y, 3/2-Z$ ;  $2^{1/2}+X, 3/2-Y, 1/2+Z$ ;  $3-1/2+X, 3/2-Y, -1/2+Z$ ;  $4-X, +Y, 1/2-Z$ ;  $5^{1/2}-X, 3/2-Y, 1-Z$  wurde das Koordinationspolymer dargestellt (Abbildung 79).

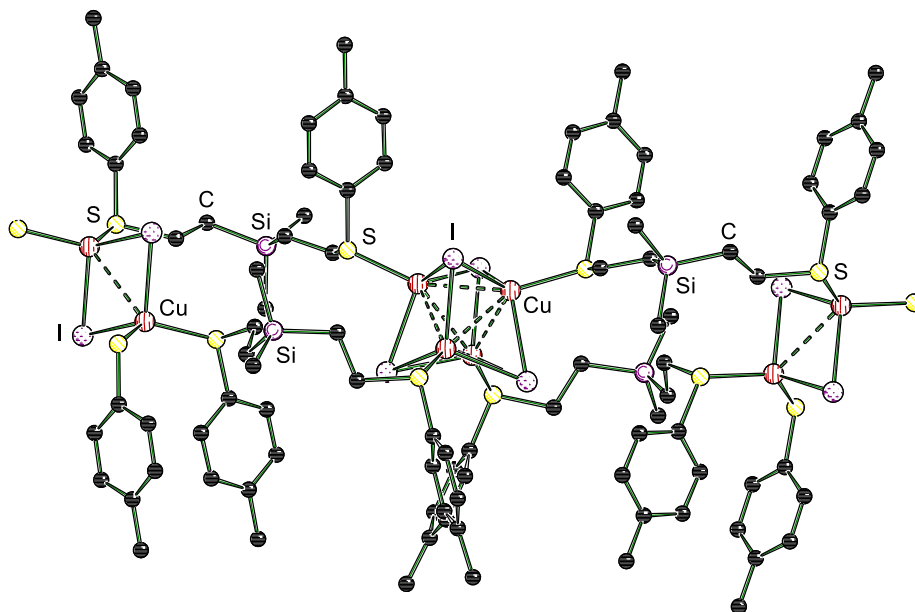


Abbildung 79 Erweiterte Darstellung des Koordinationspolymers **275**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und mehrere Teile des Koordinationspolymers nicht dargestellt.

Im Gegensatz zu den kohlenstoffbasierten Koordinationspolymeren zeigt das siliciumbasierte eine alternierende Struktur aus dimeren Zentren und analog zu den in den literaturbekannten Verbindungen tetramere Zentren auf.<sup>[10]</sup> Die Kupfer-Zentren in den dimeren Strukturmotiven werden analog zu den bereits bekannten Verbindungen durch jeweils zwei Schwefelatome aus zwei verschiedenen Thioether-Liganden koordiniert. In den tetrameren Strukturmotiven werden die Kupfer-Zentren jeweils von einem Schwefelatom verbrückt. Weiterhin zeigen die aromatischen Substituenten von der Koordinationsebene weg. Die Cu–Cu-Abstände betragen für das tetramere Zentrum zwischen 2.656(6) und 2.789(9) Å und für das dimere Zentrum 2.981(9) Å. Die Cu–Cu-Abstände in den literaturbekannten Verbindungen betragen 2.707(12) bis 2.767(12).<sup>[10]</sup> Somit liegen die Werte in dem erwarteten Bereich. Die unterschiedlichen Cu–Cu-Abstände zeigen auf, dass das cuban-artige tetramere Zentrum leicht verzerrt vorliegt. Der Cu–Cu-Abstand des dimeren Zentrums ist im Vergleich zu den analogen reinen Dimerstrukturen verlängert. Die Cu–S-Bindungslängen betragen zwischen 2.298(10) und 2.344(10) Å und befinden sich ebenfalls im literaturbekannten Bereich.<sup>[10]</sup> Die Schwefel-Stereozentren sind in den dimeren Strukturmotiven jeweils S2(*S*), S3(*S*), S2i(*R*) und für das S3i(*R*) konfiguriert. Zusätzlich besitzen die tetramere Struktur-Zentren folgende Konfiguration S1(*S*), S1i(*S*), S4i(*R*) und S4ii(*R*).

Tabelle 36 Kristallographische Daten des Koordinationspolymers **275**.

Verbindung	<b>275</b>
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>3</sub> l <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	1292.58
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a/Å	39.415(3)
b/Å	12.8432(8)
c/Å	19.1938(11)
α/°	90
β/°	99.632(3)
γ/°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	9579.3(10)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.793
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	3.505
F(000)	5072.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.298 × 0.238 × 0.05
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.304 bis 66
Indexbereiche	-60 ≤ h ≤ 56, -19 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	70966
Unabhängige Reflexe	18053 [R <sub>int</sub> = 0.0421, R <sub>sigma</sub> = 0.0444]
Daten / Restraints / Parameter	18053/0/477
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.014
Endgültige R-Werte [ I  ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0414, wR <sub>2</sub> = 0.0899
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0643, wR <sub>2</sub> = 0.0993
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.04/-2.62

Das zweite kristallisierte Koordinationspolymer **276** wurde ebenfalls aus MeCN isoliert (Abbildung 80).

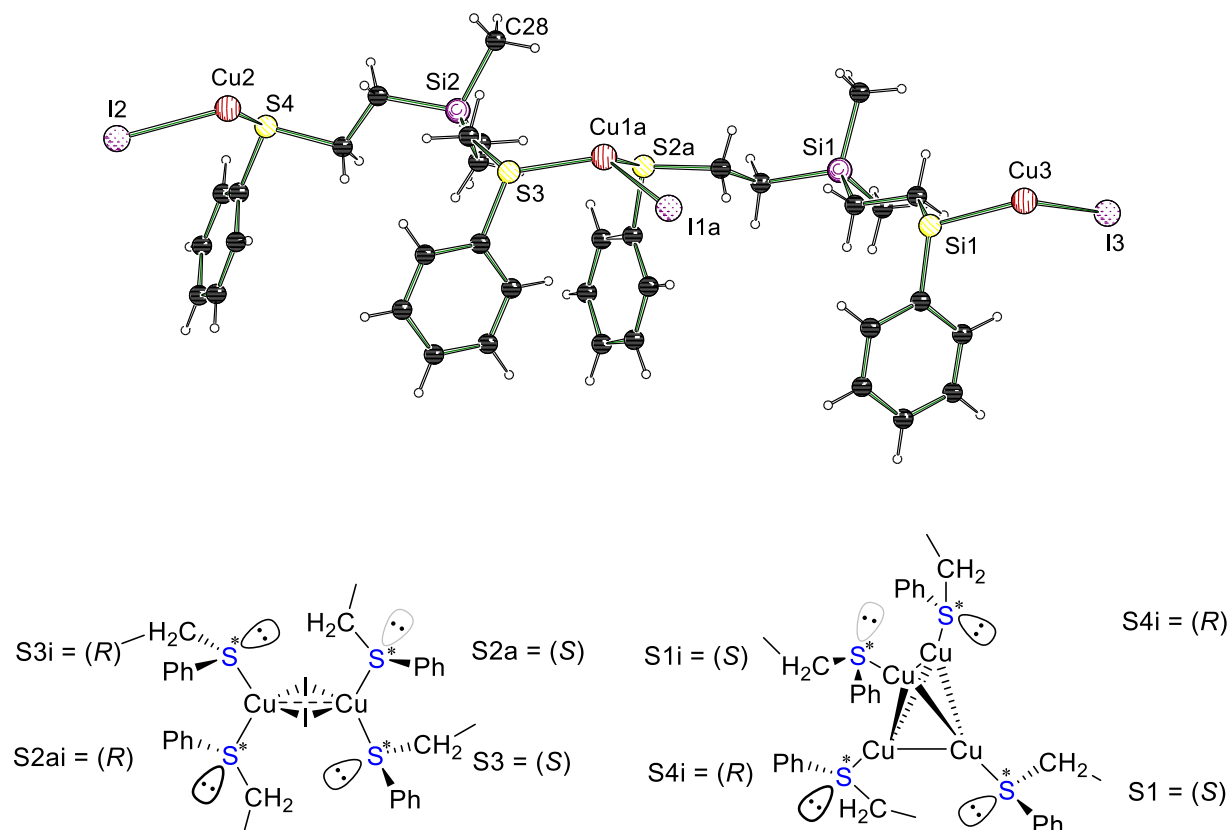


Abbildung 80 Molekülstruktur des Koordinationspolymers **276** im Kristall (Schakal-Darstellung). Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1a)–Cu(1a)<sup>i</sup> 2.930(2), Cu(2)–Cu(2)<sup>i</sup> 2.756(16), Cu(2)–Cu(3)<sup>i</sup> 2.833(13), Cu(2)–Cu(3)<sup>i</sup> 2.667(12), Cu(1a)–I(1a) 2.608(12), Cu(2)–I(2) 2.647(9), Cu(3)–I(3) 2.263(10), Cu(1a)–S(2a) 2.311(10), Cu(2)–S(4) 2.304(18), Cu(3)–S(1) 2.301(2), Si(1)–C(1) 1.866(10), Si(1)–C(2) 1.847(8); S(2a)–Cu(1a)–I(1a) 111.0(4), Cu(1a)<sup>i</sup>–I(1a)–Cu(1a) 68.6(4), S(3)–Cu(1a)–S(2a) 122.8(5), Cu(2)–I(2)–Cu(2)<sup>i</sup> 62.0(3), Cu(2)–I(2)–Cu(3)<sup>i</sup> 63.1(3).

Das 1-D-Koordinationspolymer **276** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* als farbloses Plättchen aus. Die oben dargestellte Festkörperstruktur stellt die asymmetrische Einheit dar. Wird die Ansicht des Koordinationspolymers erweitert, kann ebenfalls ein alternierendes dimeres/tetrameres Zentralstrukturmotiv analog zum Koordinationspolymer **275** beobachtet werden. Der Cu–Cu-Abstand beträgt für die dimere Einheit 2.930(2) Å und ist somit der längste gemessenen Cu–Cu-Abstand bisher. Die Cu–Cu-Abstände bei der tetrameren Einheit betragen zwischen 2.667(16) Å und 2.833(13) Å und liegen im literaturbekannten Bereich. Die Cu–S-Bindungslängen liegen, analog zur Verbindung **275**, im Bereich von 2.301(10) bis 2.311(10) Å. Die Schwefel-Stereozentren sind in den dimeren Strukturmotiven jeweils S2a(S), S3(S), S3i(R) und für das S2ai(R)

konfiguriert. Zusätzlich besitzen die tetrameren Struktur-Zentren folgende Konfiguration S1(S), S1i(S), S4i(R) und S4ii(R).

Tabelle 37 Kristallographische Daten des Koordinationspolymers **276**.

Verbindung	<b>276</b>
Empirische Formel	$C_{36}H_{48}Cu_3I_3S_4Si_2$
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	1236.87
Temperatur/K	150.12
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a/Å	39.987(3)
b/Å	11.6188(8)
c/Å	19.5228(13)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	100.115(4)
$\gamma/^\circ$	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8929.4(11)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.840
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.756
F(000)	4818.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.202 × 0.178 × 0.064
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.682 bis 58.758
Indexbereiche	$-54 \leq h \leq 54, -16 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	58741
Unabhängige Reflexe	12247 [ $R_{\text{int}} = 0.0389, R_{\text{sigma}} = 0.0351$ ]
Daten / Restraints / Parameter	12247/72/525
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.403
Endgültige R-Werte [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0650, wR_2 = 0.1266$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0779, wR_2 = 0.1296$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.68/–1.60

Werden beide Koordinationspolymere verglichen, kann beobachtet werden, dass der Einbau der Toly-Einheit im Vergleich zu der Phenyl-Spezies **275** eine hypsochrome Verschiebung in der Lumineszenz bewirkt. Der Toly-Rest ist durch die Methyl-Gruppe, welche zusätzlich Elektronendichte in das aromatische System schiebt, ein besserer Donor. Dies stimmt mit den quantenchemischen Berechnungen überein. Durch die

kleine Veränderung des Restes am Schwefelatom ist es also möglich, die Farbe der Lumineszenz zu verändern. In diesem Fall wechselt die Farbe von Hellgelb zu Grün (Abbildung 81).



Abbildung 81 (Links) Grüne Lumineszenz der Toly-substituierten Verbindung **276** und (rechts) gelbe Lumineszenz der Phenyl-substituierten Verbindung **275**.

Im Verlauf des Kooperationsprojektes wurden auch die trisubstituierten Thioether-Liganden mit CuI umgesetzt. Dabei konnte erstmalig von *Knorr et al.* über einen Ethyl-funktionalisierten, trisubstituierten Thioether-Liganden ein lumineszentes 3-D-Koordinationspolymer dargestellt werden, welches abweichend von den bisherigen Beobachtungen eine rote Lumineszenz aufwies.<sup>[100]</sup> Innerhalb des Projektes sollten nun weitere trisubstituierte Koordinationspolymere dargestellt und charakterisiert werden. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde die Cyclohexyl-substituierte Koordinationsverbindung **277** aus einem Ethanol/Pentan-Gemisch kristallisiert (Abbildung 82).

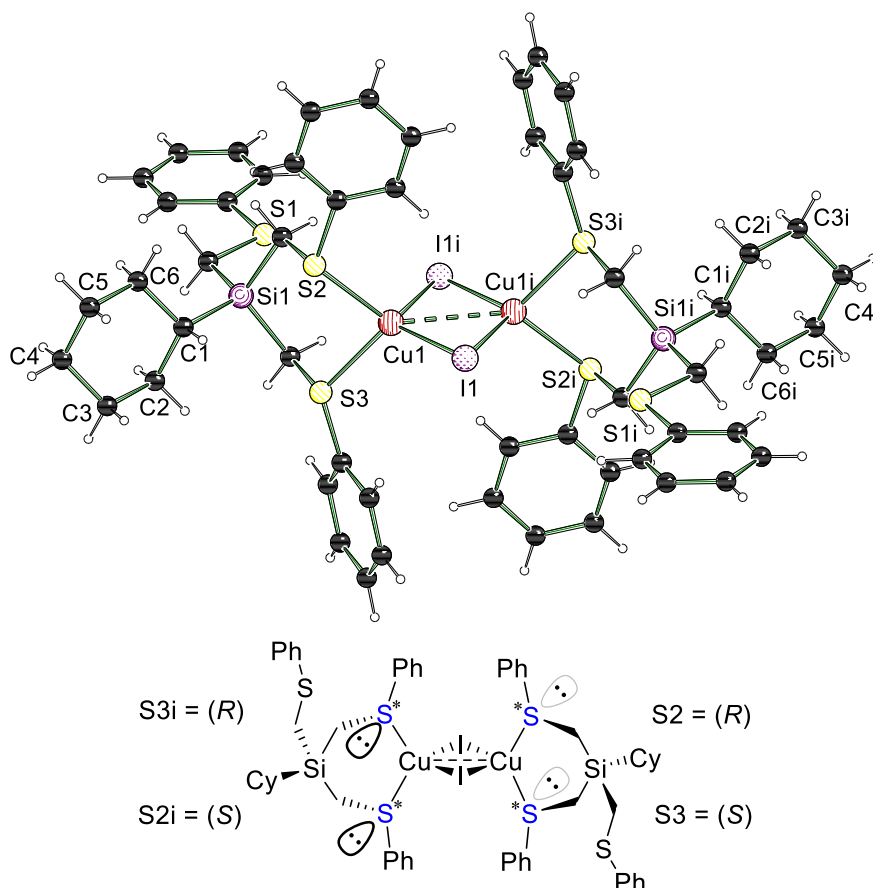


Abbildung 82 Molekülstruktur der Koordinationsverbindung **277** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde die Symmetrie mit 1-X, 1-Y, -Z (i) erweitert. Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 2.869(4), Cu(1)–I(1) 2.569(3), Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 2.648(2), Cu(1)<sup>i</sup>–I(1) 2.648(2), Cu(1)–S(2) 2.349(4), Cu(1)–S(3) 2.396(4), Si(1)–C(1) 1.875(12), Si(1)–C(13) 1.877(13); Si(1)–C(7) 1.889(12), Si(1)–C(20) 1.890(12); Cu(1)–I(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 66.7(7), I(1)–Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 113.29(7), I(1)–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 57.9(6), I(1)<sup>i</sup>–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 55.3(7), S(2)–Cu(1)–S(3) 88.6(12).

Die Koordinationsverbindung **277** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als farbloses Plättchen aus. Zwei Schwefelatome der gleichen Einheit koordinieren an das Cu1, während die dritte Einheit nicht koordiniert. Im Vergleich zu den vorherigen kristallisierten Dimeren entsteht kein Koordinationspolymer, sondern eine rein dimere Struktur. Die Verbindung weist, wie alle vorher erhaltenen koordinierten Spezies mit dimeren Zentren, keine Lumineszenz auf. Der Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup>-Abstand beträgt 2.869(4) Å und ist somit länger als vergleichbare Strukturen [2.808(12) bis 2.826(10) Å].<sup>[10]</sup> Der größere Cu–Cu-Abstand bedingt auch, dass der Cu–I–Cu-Winkel mit 66.7(7)° im Vergleich zu anderen Dimeren [Verbindung **273** = 61.9(2)°] sich ebenfalls aufweitet. Die Schwefel-Stereozentren sind im Dimer jeweils S2(R), S3(S), S3i(R) und für das S2i(S) konfiguriert.

Tabelle 38 Kristallographische Daten der Koordinationsverbindung **277**.

Verbindung	<b>277</b>
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	1342.47
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	10.5244(6)
<i>b</i> /Å	27.907(2)
<i>c</i> /Å	9.6529(7)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	103.913(2)
<i>γ</i> /°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2751.9(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.620
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	2.202
F(000)	1352.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.207 × 0.119 × 0.034
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.246 bis 69.998
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -45 ≤ <i>k</i> ≤ 45, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	150286
Unabhängige Reflexe	12110 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0375, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0175]
Daten / Restraints / Parameter	12110/0/298
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.075
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0241, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0463
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0322, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0493
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.57/-0.74

Ein weiteres Beispiel für die Koordinationsgeometrie liefert die Umsetzung von Thioether-Ligand **248** mit 2 Äq. CuI (Abbildung 83).

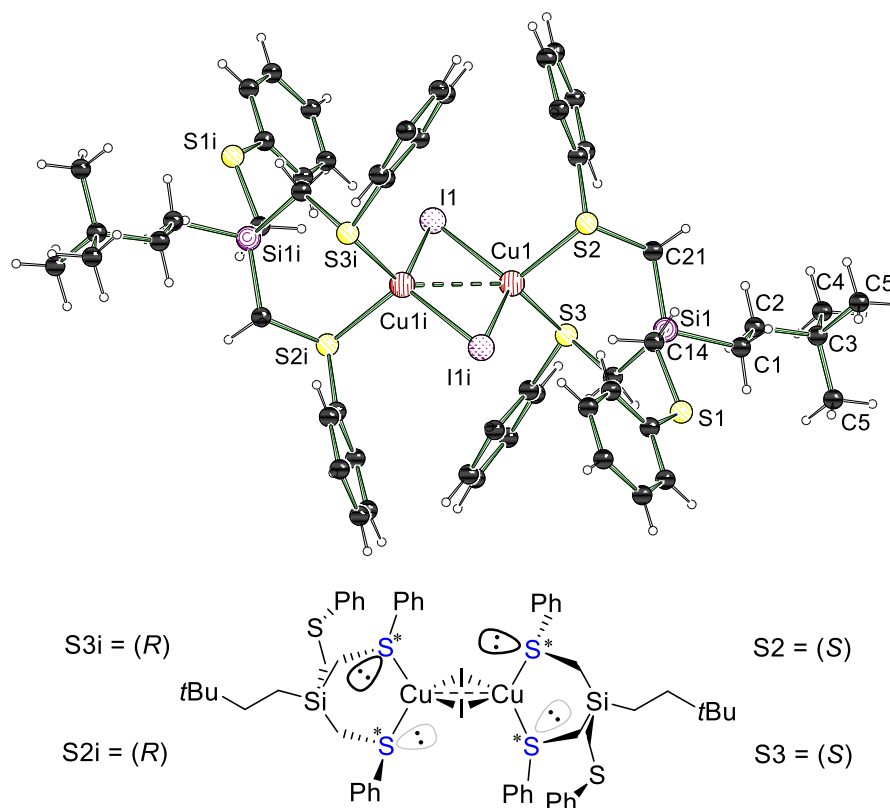


Abbildung 83 Molekülstruktur der Koordinationsverbindung **278** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde die Symmetrie mit 1-X, 1-Y, 2-Z (i) erweitert. Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 2.717(3), Cu(1)–I(1) 2.585(19), Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 2.628(19), Cu(1)–I(1) 2.628(19), Cu(1)–S(2) 2.376(3), Cu(1)–S(3) 2.333(3), Si(1)–C(1) 1.868(9), Si(1)–C(14) 1.897(10); Si(1)–C(7) 1.876(9), Si(1)–C(21) 1.890(10); Cu(1)–I(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 62.8(5), I(1)–Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 117.2(5), I(1)–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 59.4(6), I(1)<sup>i</sup>–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 57.8(7), S(2)–Cu(1)–S(3) 97.7(12).

Die Koordinationsverbindung **278** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als farbloses Plättchen aus einem Benzylcyanid- und Ethanol-Gemisch aus. Analog zu Verbindung **277** sind nur zwei Schwefelatome an das Kupfer koordiniert. Der Cu–Cu-Abstand ist mit 2.717(3) Å etwas kürzer, befindet sich aber im literaturbekannten Bereich. Durch den verkürzten Bindungsabstand sind auch die Cu–I–Cu Winkel mit 62.8(5)° verkleinert. Die Schwefel-Stereozentren sind im Dimer jeweils S2(S), S3(S), S2i(R) und für das S3i(R) konfiguriert.

Tabelle 39 Kristallographische Daten der Koordinationsverbindung **278**.

Verbindung	<b>278</b>
Empirische Formel	$C_{27}H_{34}CuIS_3Si$
Formelmass/g·mol <sup>-1</sup>	673.25
Temperatur/K	99.99
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	10.6316(7)
<i>b</i> /Å	11.3265(7)
<i>c</i> /Å	13.0730(7)
$\alpha$ /°	100.222(2)
$\beta$ /°	107.400(2)
$\gamma$ /°	101.744(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1422.09(15)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.572
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.130
F(000)	680.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.553 × 0.359 × 0.304
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.392 bis 84.998
Indexbereiche	$-20 \leq h \leq 20, -21 \leq k \leq 21, -24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	112179
Unabhängige Reflexe	20382 [ $R_{int} = 0.0301, R_{sigma} = 0.0217$ ]
Daten / Restraints / Parameter	20382/0/302
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.150
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0255, wR_2 = 0.0550$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0321, wR_2 = 0.0599$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.58/−1.58

In dieser Versuchsreihe wurde desweiteren der TolyI-substituierte Thioether-Ligand **242** mit zwei Äquivalenten CuI umgesetzt und die Koordinationsverbindung **279** aus Acetonitril kristallisiert (Abbildung 84).

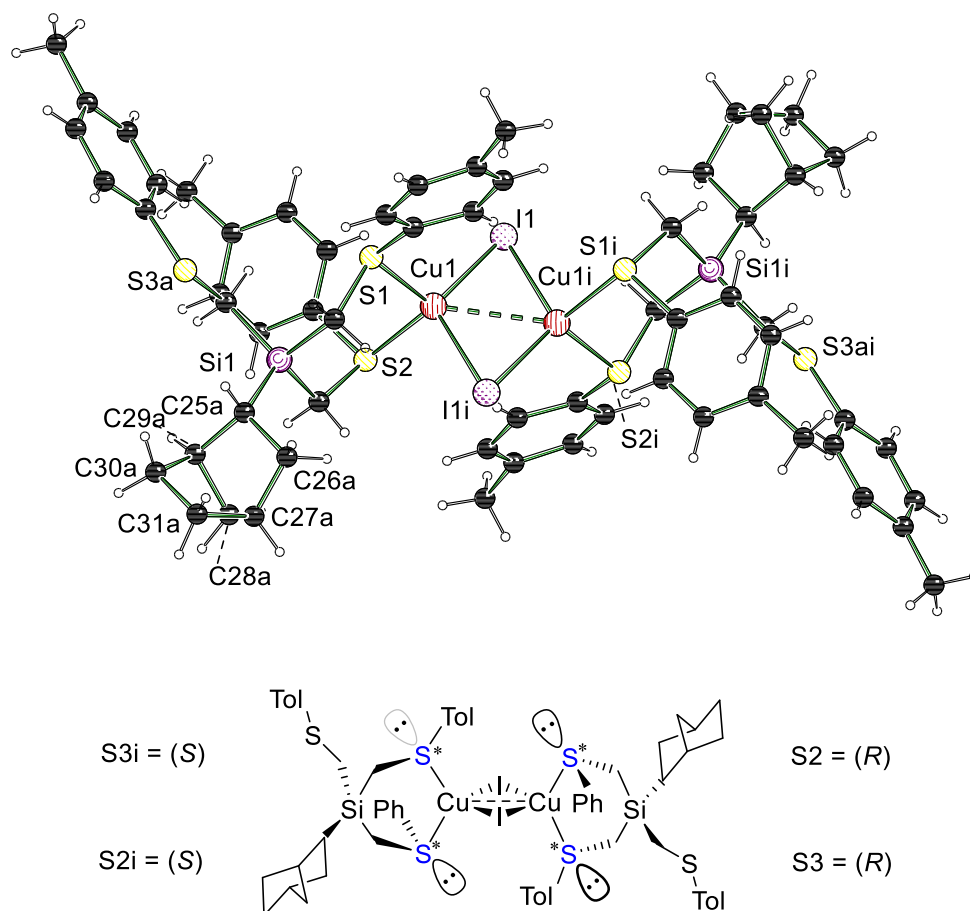


Abbildung 84 Molekülstruktur der Koordinationsverbindung **279** im Kristall (Schakal-Darstellung). Zur besseren Übersicht wurde die Symmetrie mit 1-X, 1-Y, 1-Z (i) erweitert. Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 2.778(9), Cu(1)–I(1) 2.598(5), Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 2.649(5), Cu(1)<sup>i</sup>–I(1) 2.649(5), Cu(1)–S(2) 2.327(11), Cu(1)–S(1) 2.339(11), Si(1)–C(1) 1.881(4), Si(1)–C(9) 1.876(4); Si(1)–C(17) 1.875(4), Si(1)–C(25a) 1.941(10); Cu(1)–I(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 63.9(17), I(1)–Cu(1)–I(1)<sup>i</sup> 116.1(17), I(1)–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 58.9(16), I(1)<sup>i</sup>–Cu(1)–Cu(1)<sup>i</sup> 57.1(3), S(2)–Cu(1)–S(1) 102.9(4).

Die Koordinationsverbindung **279** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als farbloses Plättchen in Acetonitril aus. Analog zu den bisherigen koordinierten Dimeren sind nur zwei Schwefelatome an das Kupfer koordiniert. Aufgrund hoher Fehlerraten im Kristall wurden keine Bindungslängen und -Winkel diskutiert. Die Schwefel-Stereozentren sind im Dimer jeweils S2(R), S3(R), S2i(S) und für das S3i(S) konfiguriert.

Tabelle 40 Kristallographische Daten der Koordinationsverbindung **279**.

Verbindung	<b>279</b>
Empirische Formel	$C_{31}H_{38}CuIS_3Si$
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	725.32
Temperatur/K	100.01
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	17.0947(7)
$b/\text{Å}$	13.9563(6)
$c/\text{Å}$	14.0326(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	111.137(2)
$\gamma/^\circ$	90
Zellvolumen [ $\text{Å}^3$ ]	3122.6(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.543
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.947
F(000)	1472.0
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.154 × 0.054 × 0.036
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\Theta$ [ $^\circ$ ]	4.266 to 54.366
Indexbereiche	$-19 \leq h \leq 21, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	47855
Unabhängige Reflexe	6893 [ $R_{\text{int}} = 0.0871, R_{\text{sigma}} = 0.0549$ ]
Daten / Restraints / Parameter	6893/1/406
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.038
Endgültige $R$ -Werte [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0383, wR_2 = 0.0731$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0657, wR_2 = 0.0813$
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	0.62/−0.48

Eine besondere Koordinationsgeometrie wurde innerhalb der Kooperation mit *Knorr et al.* bei der Umsetzung des Vinyl-funktionalisierten Thioether-Liganden **249** mit 3 eq. CuI erhalten (Abbildung 85).

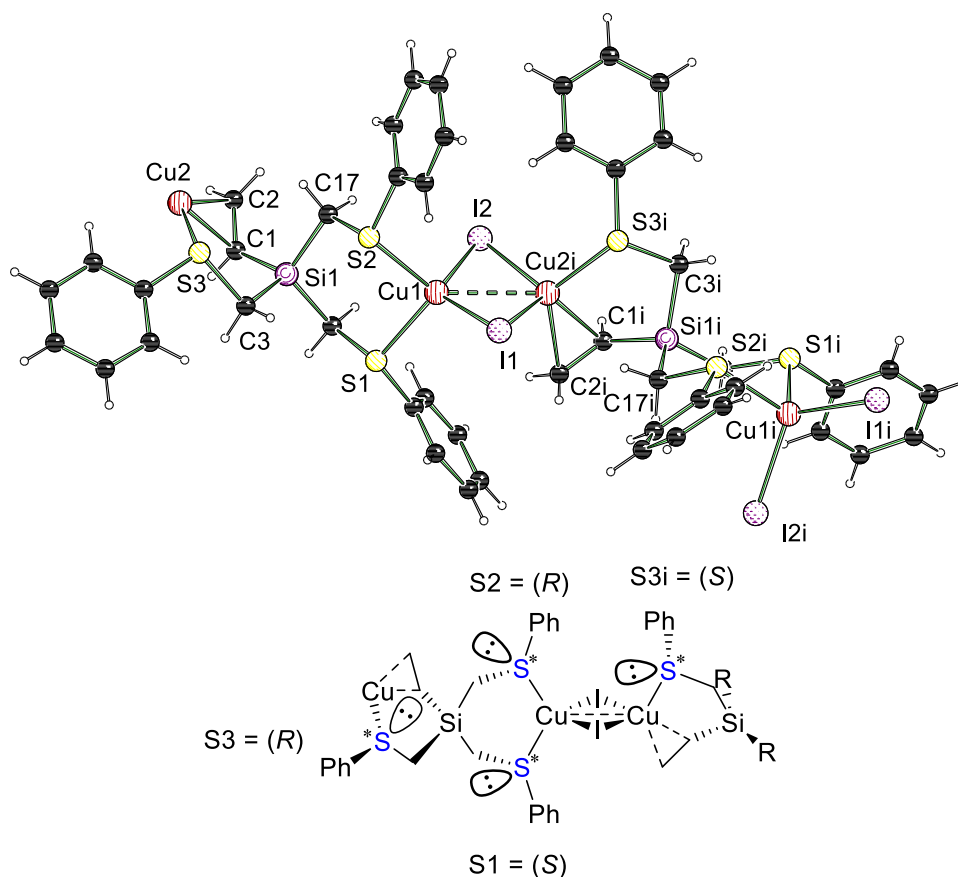
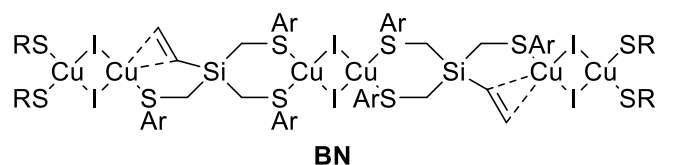


Abbildung 85 Molekülstruktur des Koordinationspolymers **280** im Kristall (Schakal-Darstellung). Weiterhin wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome und mehrerer Kohlenstoffatome verzichtet. Die Darstellung wurde mit der Symmetrieoperation  $X, 3/2-Y, -1/2+Z$  erweitert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Cu(1)–Cu(2)<sup>i</sup> 2.732(3), Cu(2)–C(1) 2.177(13), Cu(2)–C(2) 2.227(14), Cu(1)–I(1) 2.575(2), Cu(1)–I(2) 2.596(2), Cu(2)–I(1) 2.669(2), Cu(2)<sup>i</sup>–I(2) 2.662(2), Cu(1)–S(1) 2.348(4), Cu(1)–S(2) 2.334(4), Si(1)–C(1) 1.847(16), Si(1)–C(3) 1.880(13); Si(1)–C(10) 1.883(13), Si(1)–C(17) 1.886(13); Cu(1)–I(1)–Cu(2)<sup>i</sup> 62.7(6), I(1)–Cu(1)–I(2) 119.2(8), I(1)–Cu(1)–Cu(2) 60.3(7), I(2)–Cu(1)–Cu(2) 59.9(7), S(2)–Cu(1)–S(1) 95.6(13).

Das Koordinationspolymer **280** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als farbloses Plättchen aus. Die Verbindung bildet aus dimeren Zentren ein 1-D-Koordinationspolymer aus (Schema 104).



Ar = Ph, Tol<sub>p</sub>

R = Thioether-Ligand

1-D-Koordinationspolymer

Schema 104 Lewisstruktur des isolierten 1-D-Koordinationspolymers **280**.

Im Gegensatz zu bisherigen isolierten Verbindungen zeigt das Koordinationspolymer **280** ein abweichendes Koordinationsverhalten. An einer Seite des CuI-Dimer-Zentrums wird das Kupfer, wie bisher beobachtet, durch zwei Schwefelatome koordiniert.

Tabelle 41 Kristallographische Daten des Koordinationspolymers **280**.

Verbindung	<b>280</b>
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si
Formelmasse/g·mol <sup>-1</sup>	805.57
Temperatur/K	99.99
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	10.0455(5)
<i>b</i> /Å	14.7381(6)
<i>c</i> /Å	18.1997(10)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	90.104(2)
<i>γ</i> /°	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2694.5(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.986
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	4.157
F(000)	1552.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.323 × 0.184 × 0.087
Strahlungsquelle	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	4.476 bis 76
Indexbereiche	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	52943
Unabhängige Reflexe	14622 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0286, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0307]
Daten / Restraints / Parameter	14622/0/292
Goodness-of-fit auf <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0232, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0469
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0319, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0506
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.94/-0.75

Die zweite Seite aber wird durch die Vinyl-Funktionalisierung, in diesem Fall das C(1)/C(2), koordiniert. Der Cu(1)–Cu(2)<sup>i</sup>-Abstand ist in dieser Verbindung mit 2.732(3) Å kürzer als Abstände in bisher isolierte Koordinationspolymeren. Die

Koordinationsbindungs­länge der C(1)- und C(2)-Atome an das Kupfer betragen jeweils 2.117(13) Å und 2.227(14) Å. Durch die Verkürzung des Cu–Cu-Abstandes verkleinert sich darauffolgend der Cu(1)–I(1)–Cu(2)-Winkel auf 62.7(6)°. Durch die zusätzliche Koordination des Vinyl-Restes wird vermutlich die Flexibilität der möglichen unterschiedlichen Anordnungen verringert und so die Möglichkeit, ein höheres Koordinationspolymer auszubilden, eingeschränkt. Durch die zusätzliche Koordination des Vinyl-Restes wurden Dimerstruktur-Zentren erhalten, welche alternierend um 90° zueinander verdreht auftreten. Weiterhin wurde festgestellt, dass entgegen der vorher in allen Strukturen erhaltenen planaren Strukturzentren, die Iodid-Atome über der Ebene des Kupfers koordiniert sind. Weiterhin sind die Schwefel-Stereozentren im Dimer jeweils S1(S), S2(R), S3(R) und für das S3i(S) konfiguriert.

Werden die erhaltenen Stereoinformationen und Strukturen der Koordinationspolymeren und der trisubstituierten dimeren nochmals näher betrachtet, kann bestätigt werden, dass die Orientierung der aromatischen Systeme im direkten Zusammenhang zu den Stereozentren stehen. Für die dimeren Kupferzentren bestehen vier mögliche Anordnungen (Tabelle 42).

Tabelle 42 Struktur­motive der Schwefel-Stereozentren in den isolierten Koordinationsverbindungen.

Struktur­motiv	1	2	3	4
Konfiguration	(R), (S)	(R), (R)	(S), (S)	(S), (R), (R),
Verbindungen	<b>272, 277</b>	<b>273, 279</b>	<b>274, 275,</b> <b>276, 278</b>	<b>280</b>

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Konfigurationen der dimeren Zentren, besitzen Verbindungen **275** und **276** tetramere Zentren. In Verbindung **275** besitzt das tetramere Zentrum das Struktur­motiv eins und Verbindung **276** das Struktur­motiv zwei. Ein weiterer Faktor der die unterschiedlichen Konfigurationsisomere steuert sind die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Aromaten untereinander im Molekül und die Wechselwirkung der Aromaten zur nächsten Kristallisationsebene. Dabei wurden „off center parallel“ zur nächsten Ebene und „edge to face“ Überlagerungen innerhalb der Moleküle beobachtet.<sup>[101]</sup> Weiterhin ist zu bemerken, dass die „edge to face“-Überlagerungen

---

teilweise auch zur nächsten Ebene gefunden wurden. Die Entdeckung, dass die Ausrichtungen des Moleküls abhängig von den Stereozentren sind, könnte für die gezielte Steuerung des Aufbaus der Koordinationspolymere eingesetzt werden. Dies basiert auf dem Fakt, dass die gebildeten Ringe die Rotation der Zentren verhindert. Dies würde die Möglichkeit bieten, durch geschickte Wahl sterisch anspruchsvoller Substituenten am Silicium-Zentrum, die räumliche Ausrichtung der Verbrückungen zum Kupfer zu beeinflussen. Durch die räumliche Änderung der Verbrückungen würden auch bestimmte Konfigurationen am Schwefel-Zentrum bevorzugt werden. Sollten bestimmte Konfigurationen die Bildung eines höher dimensionalen Koordinationspolymer verhindern, würde so die Möglichkeit bestehen, dies zu steuern.

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation zeigt neue Synthesen und Strukturen verschiedener Disilane, die als Ausgangsstoffe für verschiedene Metallierungsreaktionen dienen. Basierend auf experimentellen und quantenchemischen Berechnungen wurde die Umsetzung, Reaktivität und Struktur metallierter Silane untersucht. Die erhaltenen Molekülstrukturen wurden weiterhin gezielt eingesetzt, um das Verständnis der elektronischen Situation an Siliciumzentren zu erweitern. Daraus folgend wurde ein geeignetes quantenchemisches Modell bestimmt, um möglichst genaue Reaktionsvorhersagen zu ermöglichen. Der zweite Teil der Dissertation basiert auf der Synthese und Koordination verschiedener siliciumbasierter Thioether-Liganden mit Kupfersalzen. Die daraus entstehenden lumineszenten Koordinationsverbindungen wurden isoliert und vollständig charakterisiert. Somit lassen sich die Ergebnisse in zwei große Bereiche aufteilen:

### 1) Siliciumbasierte Chemie:

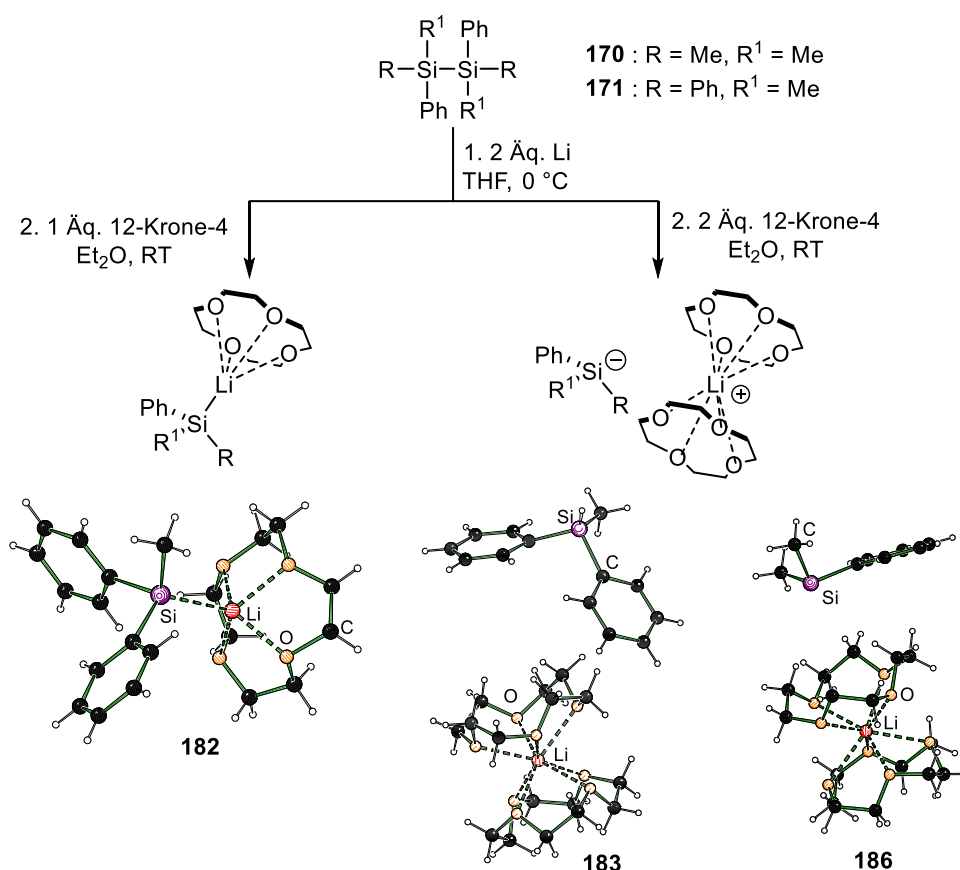
- Studien zur Synthese, Struktur und Reaktivität metallierter Silane und deren korrespondierenden Silylanionen
- Quantenchemische Studien zur Bestimmung einer theoretischen Methode, welche die elektronische Situation metallierter und metallseparierter Siliciumzentren korrekt beschreibt

### 2) Ligandenbasierte Chemie:

- Darstellung und Charakterisierung verschiedener neuer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thioether-Liganden
- Synthese und Charakterisierung neuer lumineszierender Koordinationsverbindungen basierend auf der Koordination der Thioether-Liganden mit verschiedenen Kupfer(I)-Salzen

## 5.1 Studien zur Synthese, Struktur und Reaktivität metallierter Silane und deren korrespondierenden metallseparierten Silylanionen

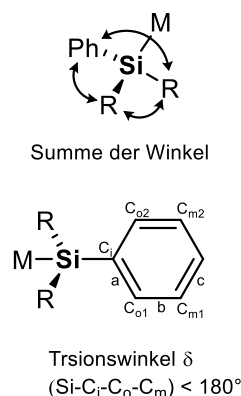
Stereoselektive Synthesen über metallierte Silane gewinnen immer mehr an Bedeutung in der modernen Chemie. Daher ist die Synthese und das Verständnis der elektronischen Situation von Silylanionen essentiell. Zur Beschreibung der elektronischen Situation wurden besonders zwei strukturelle Parameter betrachtet. Zum einen die Summe der Winkel um das Siliciumzentrum und zum anderen die Torsionswinkel der aromatischen Systeme. Über die bekannte Methode der Spaltung von Disilanen mittels elementarem Lithium und anschließender Koordination von 12-Krone-4-ether wurde selektiv das Kontaktionen-Paar **182** und die zwei metallseparierten Silylanionen **183** bzw. **186** kristallisiert (Schema 105).<sup>[8]</sup>



Schema 105 Synthese und Molekülstrukturen im Kristall des isolierten Kontaktionenpaares **182** und der separierten Silylanionen **183** bzw. **186**.

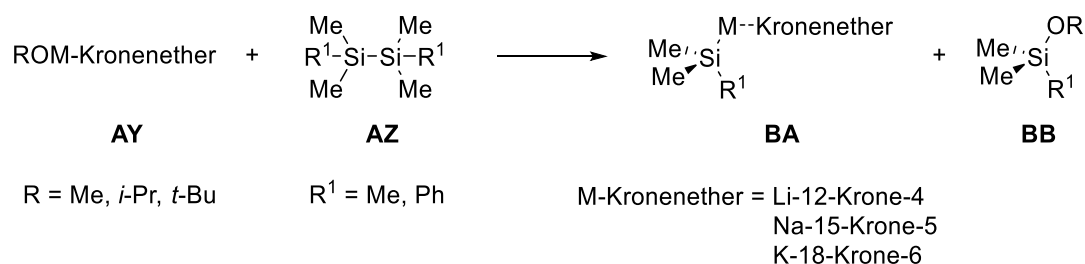
Tabelle 43 Tabellarische Auführung der Summe der Winkel um das Silicium und der Torsionswinkel der aromatischen Systeme.

Verbindung	182	183	186
Summe der Winkel	305.4°	307.7°	300.4°
Torsionswinkel $\delta$	174.2°	171.2°	170.5°
	175.3°	169.0°	172.0°
	177.3°	169.8°	
	176.8°	169.6°	



Die Summe der Winkel um das Silicium in Verbindung **183** ist nach der Ablösung des Metalls aufgeweitet. Weiterhin wurde systematisch in allen synthetisierten Verbindungen ein Torsionswinkel kleiner als  $180^\circ$  beobachtet. Nach abschließender Separierung des Metalls durch zwei Äquivalente 12-Krone-4 tritt die Verkleinerung der Torsionswinkel verstärkt auf. Beide Effekte sind dadurch bedingt, dass das Silicium mehr Ladung trägt und das „lone pair“ des Siliciums eine größere Pauli-Repulsion auf die aromatischen Systeme bewirkt.

Für weitere Alkalimetalle musste ein anderer Syntheseweg gefunden werden, da im Gegensatz zu Lithium elementares Natrium Disilane nicht spaltet und Kalium erst unter erhöhten Temperaturen.<sup>[19]</sup> In der Literatur ist der alternative Syntheseweg der Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten durch Alkalimetallalkoholate in Gegenwart von Kronenethern beschrieben.<sup>[19]</sup> Um die Triebkraft dieser Reaktion zu verstehen, wurde die Thermodynamik (Schema 106) der Disilanspaltung berechnet.



Schema 106 Allgemeines Reaktionsschema der Disilanspaltung mit Alkalimetallalkoholat-Monomeren.

Einer dieser mittels B3LYP/6-31+G(d) berechneten Reaktionen kann in Abbildung 86 beispielhaft betrachtet werden.

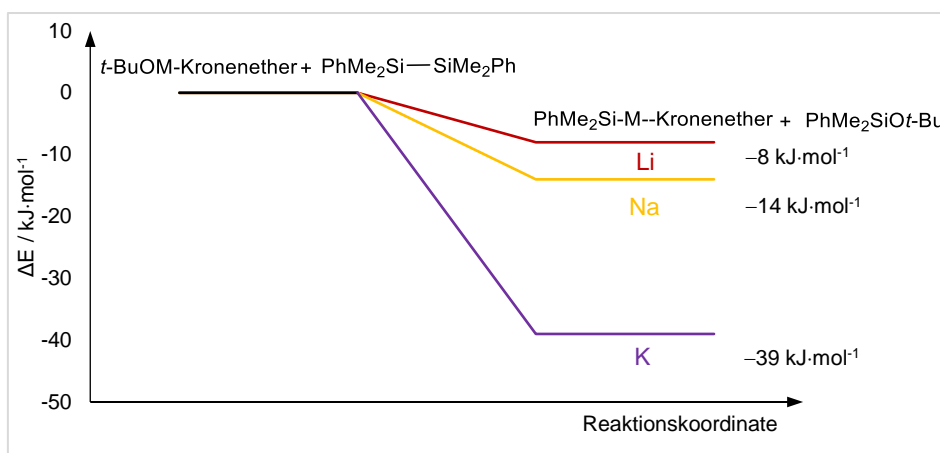
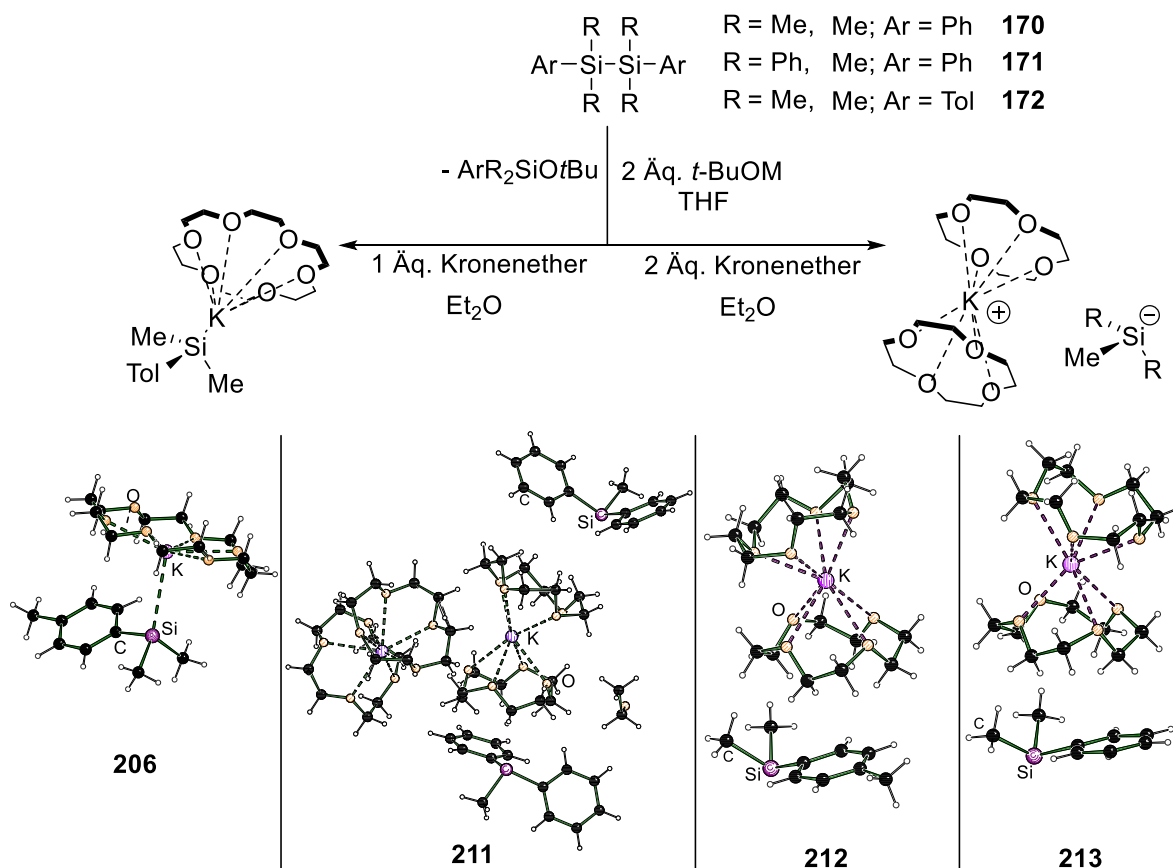


Abbildung 86 Energiediagramm der Umsetzung der Metall-*tert*-butanolat-Monomere mit 1,1,2,2-Methyl-1,2-diphenyldisilan [Lithium rot, Natrium gelb, Kalium violett, Berechnung mittels B3LYP/6-31+G(d)].

Zusammenfassend zeigen die Berechnungen, dass bei Betrachtung der Thermodynamik der Reaktion die Spaltung mit *iso*-Propylaten am wenigsten und mit *tert*-Butanolaten am stärksten begünstigt ist. Dabei nimmt die frei werdende Energie hin zu den schwereren Alkalimetallalkoholaten zu (Abbildung 86). Im Anschluss wurden die entsprechenden Spaltungsversuche mittels der *tert*-Butanolate experimentell durchgeführt. Übereinstimmend konnten die Phenyl- bzw. Toly-substituierte Disilane **47**, **170**, **171** und **172** selektiv mittels Natrium- als auch Kalium-*tert*-Butanolat erfolgreich gespalten und abgefangen werden. Obwohl hier das Lithium-*tert*-butanolat ebenfalls das Disilan spalten sollte ( $\Delta H = -8 \text{ kJ/mol}$ ), wurde keine Reaktion beobachtet. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden die Spaltungen der Disilane ebenfalls ohne Zusätze von Kronenether durchzuführen. Durch die neue Methode wurden vier kalierte Verbindung kristallisiert und charakterisiert (Schema 107).



Schema 107 Synthese und Kristallstrukturen der isolierten Kontaktionenpaare und der korrespondierenden separierten Silylanionen.

Folgende Daten wurden durch die Charakterisierung der Festkörperstrukturen erhalten (Tabelle 44). Erstmals wurde beobachtet dass die Spaltung ohne Kronenether durchführbar ist.

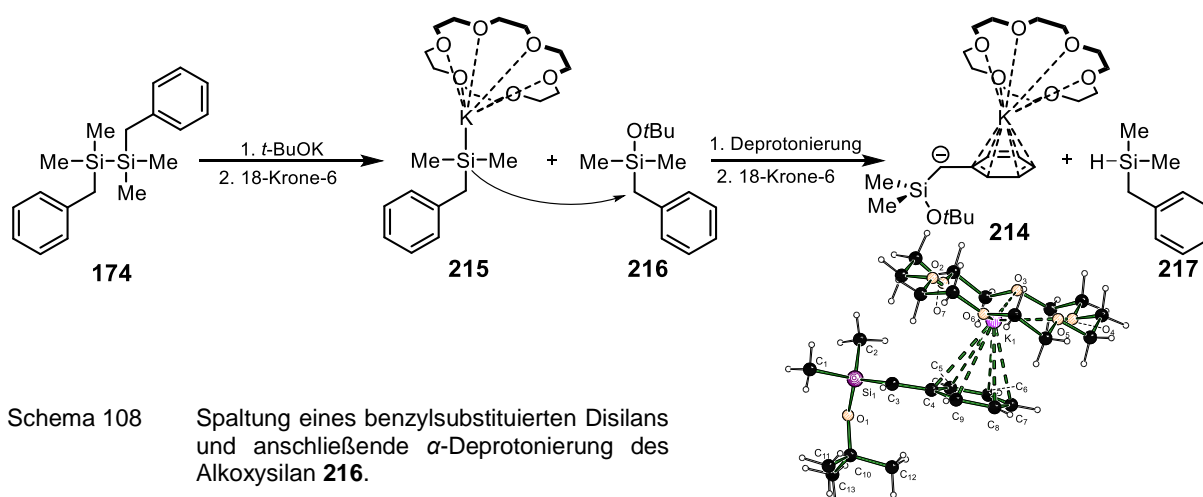
Tabelle 44 Tabellarische Auführung der Summe der Winkel um das Silicium und der Torsionswinkel der aromatischen Systeme.

Verbindung	<b>206</b>	<b>211</b>	<b>212</b>	<b>213</b>
Summe der Winkel	299.2°	301.6°	303.9°	301.2°
Torsionswinkel $\delta$	176.1° 175.7°	171.7°, 174.6° 171.8°, 173.2°	168.1° 168.8°	168.6° 169.1°

Als besonders effektiv für die Kristallisation entsprechender kaliierter Verbindungen hat sich die Spaltung mit reinen Alkalimetallalkoholaten (Na, K) und anschließender Zugabe von Kronenether erwiesen. Aufgrund unzureichender Daten konnte kein direkter Vergleich der Kontaktionenpaare aufgestellt werden, da z.B. Packungseffekte nicht ausgeschlossen werden können. Werden die Torsionswinkel der kalierten und lithiierten Strukturen verglichen, befinden sich alle Winkel im gleichen Bereich deutlich unter 180°. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Art des gebundenen Metalls nur geringen Einfluss auf die elektronische Situation des Siliciums

hat. Der Trend, dass die Torsionswinkel systematisch kleiner nach der Ablösung der Metalle (Li, K) werden, wurde in allen Verbindungen beobachtet. Innerhalb der Versuchsreihe wurden ebenfalls benzylsubstituierte Disilane mit Kalium-*tert*-Butanolat umgesetzt, wobei die Spaltung der Si–Si-Bindung und die  $\alpha$ -Deprotonierung in Konkurrenz zueinanderstehen. Es erfolgt zunächst die Spaltung des Disilans **174** und anschließend eine Deprotonierung des Alkoxysilan-Nebenproduktes **216**. Im zweiten Schritt wurde **216** von der metallierten Silanspezies **215** selektiv in  $\alpha$ -Stellung deprotoniert und es konnte ein über 18-Krone-6-ether stabilisiertes Intermediat **214** kristallisiert werden (

Schema 108).



Schema 108 Spaltung eines benzylsubstituierten Disilans und anschließende  $\alpha$ -Deprotonierung des Alkoxysilans **216**.

Weiterhin konnte eine direkte Deprotonierung des zu **216** analogen Diphenylsubstituierten Alkoxysilans **220** mittels *t*-BuLi durchgeführt werden.

## 5.2 Quantenchemische Studien zu metallierten Silanen und „freien“ Silylanionen

Für eine Berechnung der Struktur von Silylanionen ist eine korrekte quantenchemische Beschreibung der metallierten Silane und der Silylanionen essentiell. Hierfür wurden die experimentell dargestellten Verbindungen **182**, **183**, **185**, **186**, **206** und **212** mittels unterschiedlicher Methoden und Basissätze nochmals quantenchemisch geometrieoptimiert und mit den erhaltenen Kristallstrukturdaten verglichen. Die jeweiligen Strukturen wurden mit B3LYP, MP2, M062X, Coupled-Cluster Methoden und unterschiedlichen Basissätze berechnet. Da die erhaltenen berechneten Daten analog in allen berechneten Strukturen sind, wird als Modellsystem das

Diphenylmethyl-Kontaktionenpaar **182** und die separierte Spezies **183** näher betrachtet.

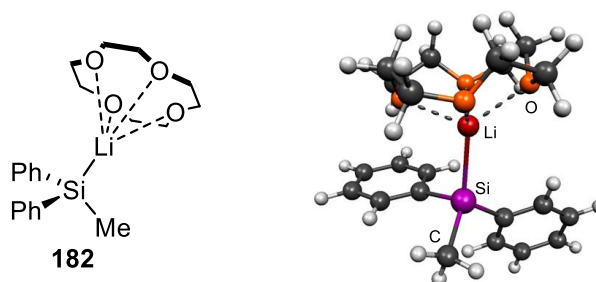


Abbildung 87 (Links) Lewisformel des Silylanions **182** und (rechts) Molekel-Darstellung der energieoptimierten Struktur [B3LYP/6-31+G(d)].

Tabelle 45 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Summen der Winkel und Torsionswinkel des Kontaktionenpaares **182**.

	Exp.	MP2 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) PCM:Aceton	M062x 6-31+G(d)	M062x 6-31+G(d) PCM:Aceton
Summe der Winkel	305.4°	304.7°	307.4°	306.7	305.7°	302.4°
Torsionswinkel $\delta$	174.2° 175.3° 176.8° 177.3°	174.7° 175.4° 177.3° 178.1°	172.4° 172.7° 177.5° 177.8°	175.7° 176.7° 177.6° 178.4°	170.9° 170.6° 178.6° 178.5°	171.9° 172.2° 177.9° 178.1°

Die erhaltenen berechneten Daten (Tabelle 45) aller Methoden sind für die Si–Li- und Si–K-Kontaktionenpaare übereinstimmend. Dabei beschreiben die Methoden MP2, M062X und B3LYP (PCM = Aceton) mit dem Basissatz 6-31+G(d) die elektronische Situation am genauesten. Nichtsdestotrotz sind geringe Abweichungen in der Summe der Si–C-Winkel und auch in den Torsionswinkel vorhanden. Im Anschluss wurde das korrespondierende Silylanion betrachtet (Abbildung 88).

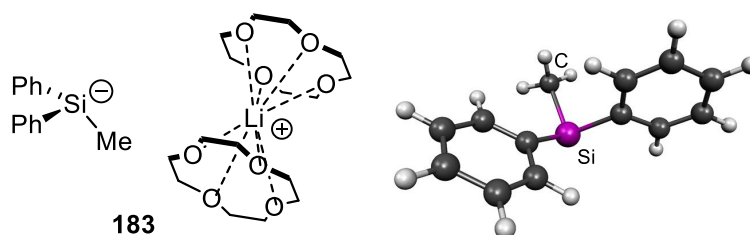


Abbildung 88 (Links) Lewisformel des Silylanions **182** und (rechts) Molekel-Darstellung der energieoptimierten Struktur mit [B3LYP/6-31+G(d)], (Es wurde zur Vereinfachung nur das Silylanion berechnet).

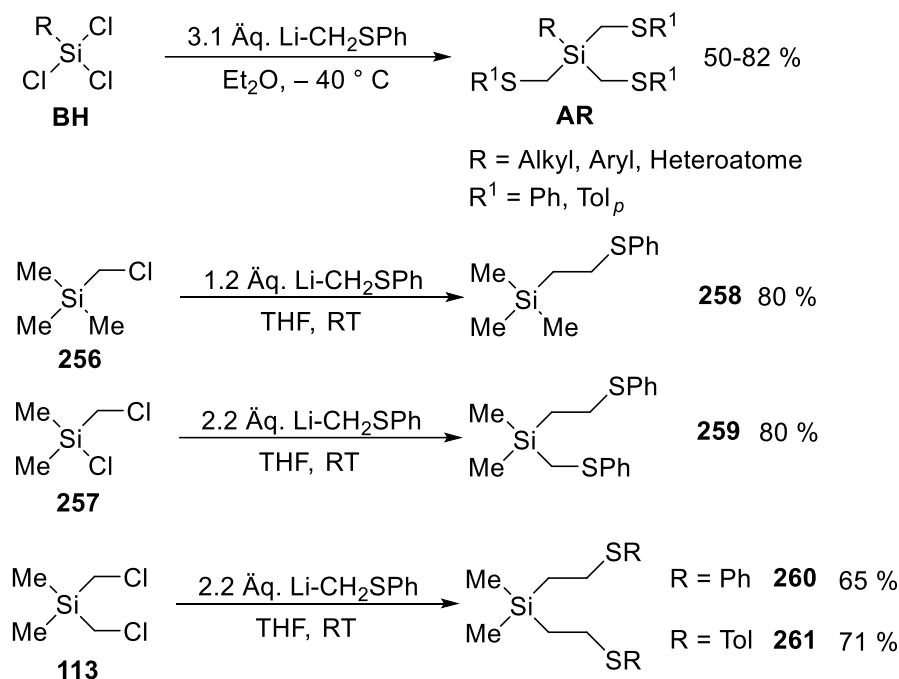
Tabelle 46 Experimentell und quantenchemisch bestimmte Summen der Winkel und Torsionswinkel des Silylanions **183**.

	Exp.	MP2 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-31+G(d) PCM: Aceton	M062X 6-31+G(d)
Summe der Winkel	307.7°	292.3°	302.0°	305.2°	296.8°
Torsionswinkel $\delta$	171.2°	176.2°	173.5°	177.6°	175.4°
	169.0°	177.6°	174.8°	176.7°	176.6°
	169.8°	176.2°	176.3°	175.3°	178.5°
	169.6°	176.8°	177.6°	176.4°	179.6°

Anhand der erhaltenen Daten kann erkannt werden, dass die eingesetzten Methoden mit Ausnahme von B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton) das Silylanion **183** unzureichend beschreiben. Die Limitierung der Methoden ist die falsche Beschreibung möglicher Packungseffekte und des „lone pairs“ des Siliciums innerhalb der separierten Silylanionen. Diese Gegebenheit wird bei dem Diphenylsubstituierten Silylanion **183** besonders deutlich beobachtet. Die vermutete Problematik ist die fehlerhafte Beschreibung des Einflusses der positiven Ladung auf das Silylanion. Dieser Effekt ist besonders bei aromatischen Substituenten ausgeprägt. Durch den Einsatz eines Lösungsmittelmodells B3LYP/6-31+G(d) (PCM = Aceton), welches den Einfluss der Ladungen im Festkörper simuliert, werden die besten Ergebnisse erhalten.

### 5.3 Darstellung und Charakterisierung verschiedener neuer $\alpha$ - und $\beta$ -Thioether-Liganden

Basierend auf der direkten Methode der Umsetzung von lithiiertem Thioanisol mit Chlor- bzw. (Chlormethyl)-silanen wurden erstmalig zweiundzwanzig mono-, di- und trisubstituierte siliciumbasierte  $\alpha$ - b.z.w.  $\beta$ -Thioether-Liganden synthetisiert und charakterisiert (Schema 109).



Schema 109 Darstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thioether-Liganden.

Alle Thioether-Liganden wurden mit guten Ausbeuten von 50-82 % erhalten.

## 5.4 Synthese und Charakterisierung neuer lumineszierender Koordinationsverbindungen basierend auf der Koordination der Thioether-Liganden mit verschiedenen Kupfer(I)-Salzen

Basierend auf den bereits von *Knorr et al.* publizierten Ergebnissen der Koordination von kohlenstoffbasierten Thioether-Liganden mit verschiedenen Metallsalzen wurden innerhalb dieser Dissertation im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit *Knorr et al.* die bereits synthetisierten siliciumbasierten Thioether-Liganden analog mit Kupfer(I)-Salzen in MeCN umgesetzt.<sup>[90]</sup> Durch die stabilisierenden Effekte des Siliciums wurde erwartet, dass ein Siliciumzentrum den Liganden effizienter gestalten würde. Der Vorteil des Einsatzes von Acetonitril als Lösungsmittel beruht darauf, dass CuX-Salze mit Acetonitril lösliche Dimerstrukturen aufbauen und die Bildung von Koordinationsverbindungen begünstigen. Im Rahmen der Koordinationsversuche mit Acetonitril, Propionitril und Butyronitril wurde eine mögliche Schlüsselverbindung des Butyronitrils kristallisiert und charakterisiert (Abbildung 89).

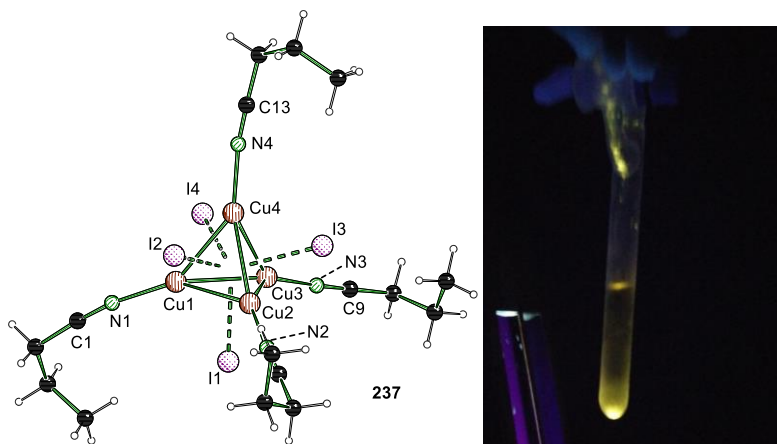
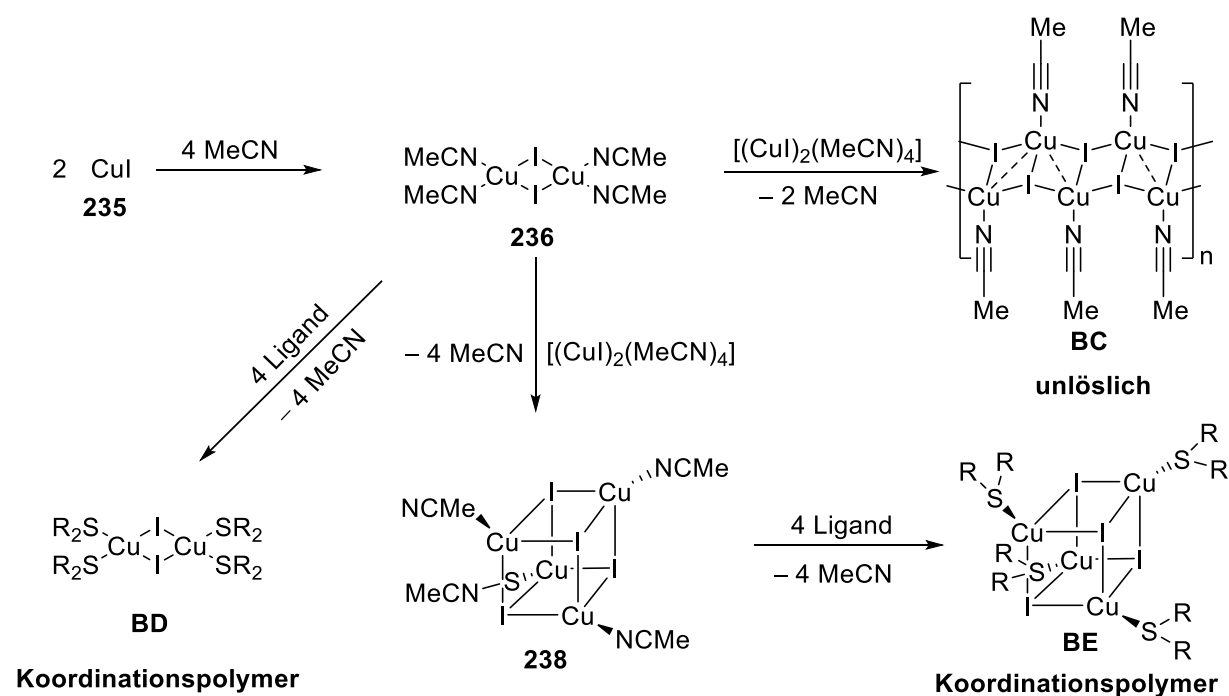


Abbildung 89 (Links) Molekülstruktur der Kupfer(I)iodid- und Butyronitril-Koordination **237** im Kristall. (Rechts) Abbildung der Lumineszenz unter UV-Strahlung.

Überraschenderweise besitzt die tetramere Butyronitrilstruktur eine starke gelbe Lumineszenz. Die Isolierung der tetrameren Butyronitril-Struktur deutet auf das Vorhandensein einer tetrameren Acetonitrilstruktur hin. Dies würde die Vermutung stützen, dass das Lösungsmittel/CuI-Aggregat vor der Reaktion die Bildung dimerer oder tetramerer Strukturzentren innerhalb der Koordination über einen klassischen Austausch der Lösungsmittel-Moleküle steuert. Somit bietet Butyronitril durch eine vorab Bildung einer tetrameren Struktur, einen möglichen gezielten Aufbau tetramerer Koordinationspolymere. Basierend auf den erhaltenen Daten sieht der allgemeine Aufbau solcher Koordinationspolymere wie folgt aus (Schema 91).



Schema 110 Möglicher Ablauf der Ausbildung von Acetonitril/Kupfer(I)iodid-Koordinationspolymeren und anschließender Koordination durch Liganden.

Bei näherer Betrachtung der koordinierenden Schwefelzentren wurde festgestellt, dass diese innerhalb der Koordinationsverbindungen Stereozentren ausbilden. Durch die Bildung unterschiedlicher Stereozentren besitzen die an das Schwefel-Zentrum gebundenen aromatischen Systeme unterschiedliche Ausrichtungen im Koordinationsraum (Abbildung 90).

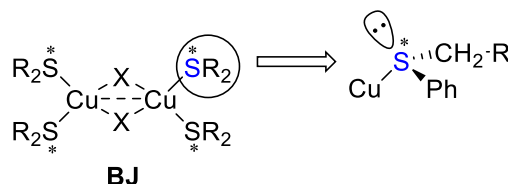


Abbildung 90 Schematische Darstellung der Schwefel-Stereozentren in den gebildeten dimeren und tetrameren Strukturzentren der Koordinationsverbindungen.

In diesen Zusammenhang scheinen bestimmte Konfigurationsisomere nicht systematisch bevorzugt zu werden. Dies bedeutet, dass alle Koordinationspolymere und trisubstituierten Dimere in verschiedenen „Ausrichtungen“ kristallisieren können. Bei den kristallisierten Verbindungen wurden folgende Konfigurationen festgestellt (Tabelle 47).

Tabelle 47 Struktur motive der Schwefel-Stereozentren in den kristallisierten Koordinationsverbindungen.

Strukturmotiv	1	2	3	4
Konfiguration	(R), (S)	(R), (R)	(S), (S)	(S), (R), (R),

Ein weiterer Faktor, der die unterschiedlichen Konfigurationsisomere steuert, sind die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Aromaten untereinander im Molekül und die Wechselwirkung der Aromaten zur nächsten Kristallisationsebene. Dabei wurden „off center parallel“-zur nächsten Ebene und „edge to face“-Überlagerungen innerhalb der Moleküle beobachtet.<sup>[101]</sup> Weiterhin ist zu bemerken, dass die „edge to face“-Überlagerungen teilweise auch zur nächsten Ebene gefunden wurden. Die Beobachtung, dass die Ausrichtungen des Moleküls abhängig von den Stereozentren sind, könnte für die gezielte Steuerung des Aufbaus der Koordinationspolymere eingesetzt werden.

Innerhalb der Versuchsreihe wurden die dargestellten trisubstituierten Thioether-Liganden mit CuI umgesetzt. Dabei wurden drei dimere Koordinationsstrukturen mit den Thioether-Liganden **243**, **248** und **253** kristallisiert (Abbildung 91).

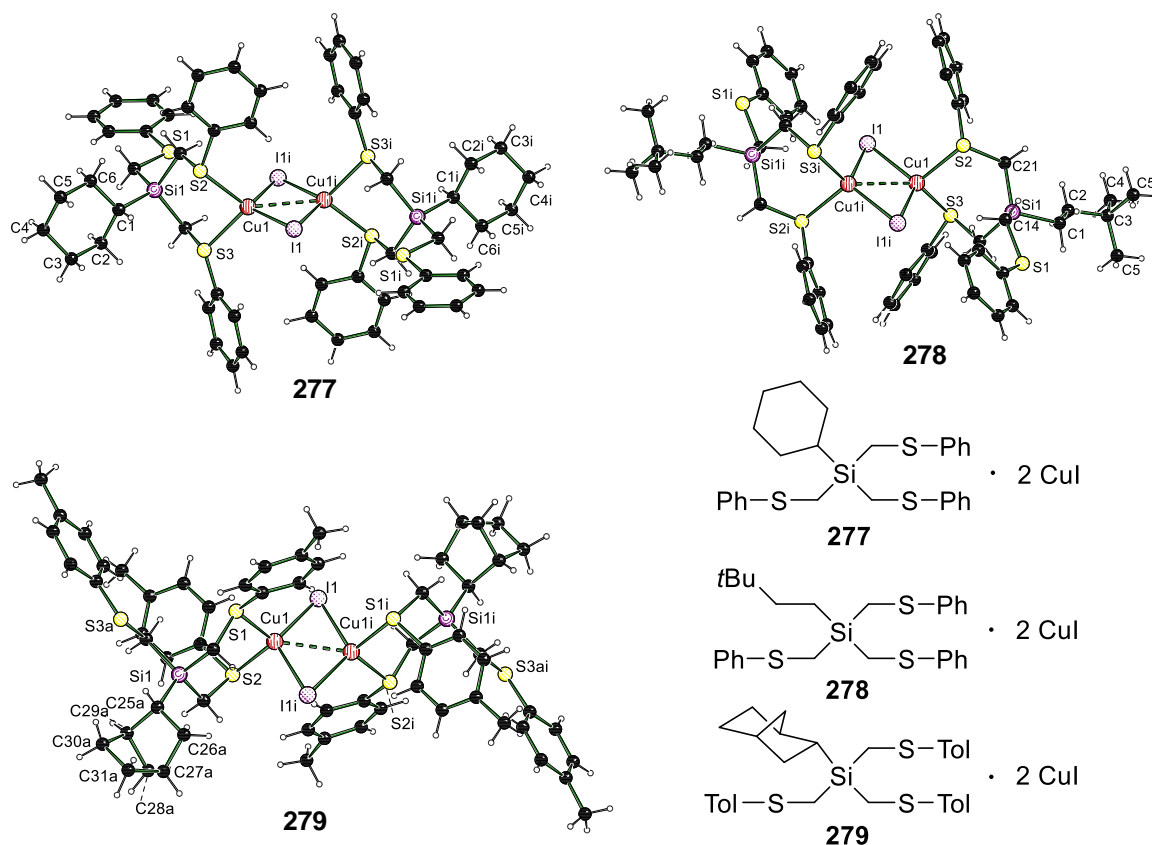
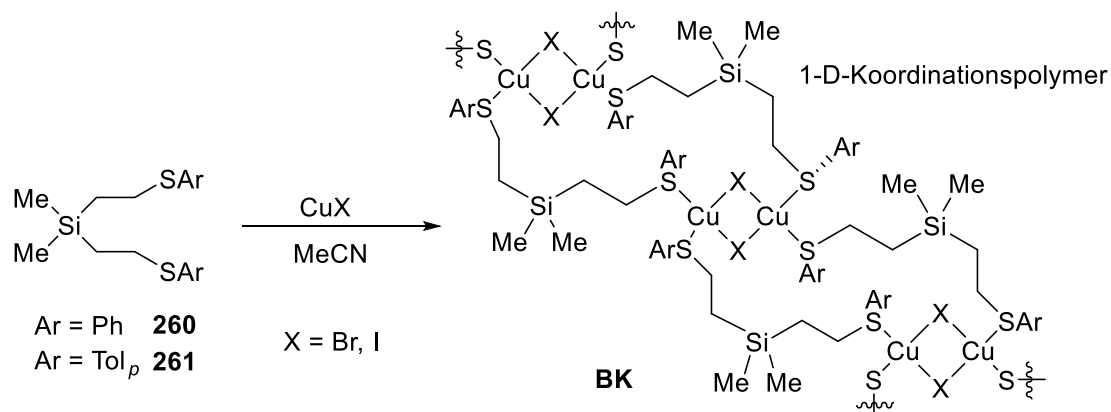


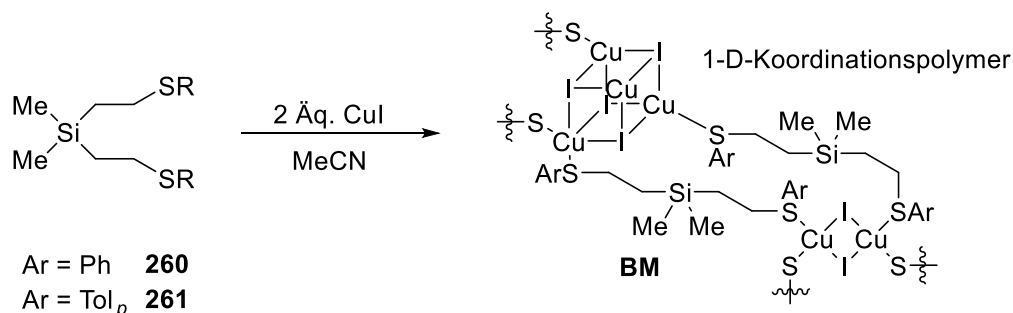
Abbildung 91 Festkörperstrukturen der dimeren Koordinationsverbindungen **277**, **278** und **279**.

Innerhalb der Molekülstrukturen koordinieren nur zwei der drei vorhandenen Schwefelatome. Somit werden nicht wie erwartet Koordinationspolymere, sondern Dimere erhalten. Die kristallisierten Verbindungen weisen keine Lumineszenz auf. Weiterhin wurden innerhalb der Versuchsreihe die dargestellten disubstituierten Thioether-Liganden mit CuBr und CuI stöchiometrisch in MeCN umgesetzt. Dabei konnten erstmalig die disubstituierten  $\beta$ -Thioether-Liganden **260** und **261** erfolgreich an Kupfersalze koordiniert werden (Schema 111).



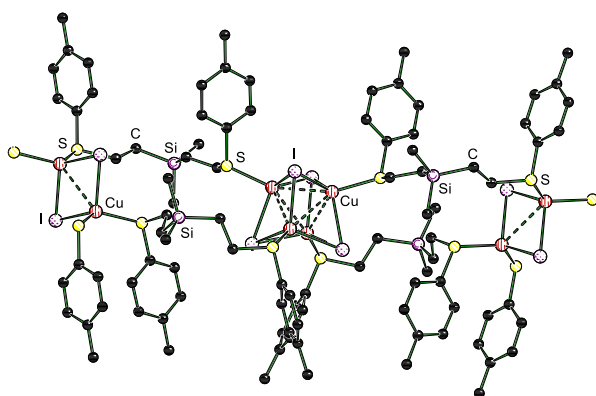
Schema 111 Darstellung und Festkörperstrukturen im Kristall der CuX Koordinationspolymere **272**, **273**, **274**.

Es wurden zwei mit CuBr und ein 1-D-Koordinationspolymer mit CuI erhalten. Die Polymere bestehen aus dimeren CuX-Zentren, welche jeweils über zwei Schwefelatome verbrückt werden. In der dritten Versuchsreihe wurden nun bei der Umsetzung von zwei und drei Äq. CuI zwei lumineszente Koordinationspolymere erfolgreich kristallisiert (Schema 112).



Schema 112 Umsetzung der disubstituierten Thioether-Liganden **260** und **261** mit 2 und 3 Äq. CuI.

Durch die Umsetzung des Phenyl-disubstituierten Thioether-Liganden **260** mit 2 Äq. CuI wurde ein 1-D-Koordinationspolymer erhalten. Abweichend von den Kohlenstoffanaloga besteht das Koordinationspolymer aus alternierenden dimeren (Schema 111) und tetrameren Strukturzentren. Das Material zeigt unter UV-Strahlung eine gelbe Lumineszenz. Der Tolyldisubstituierte Thioether-Ligand **261** bildete ebenfalls ein 1-D-Koordinationspolymer aus alternierenden tetrameren und dimeren Strukturzentren. Die Verbindung wies dabei eine starke grüne Lumineszenz auf (Abbildung 92). Das Einbauen der Methyl-Gruppe an den Schwefelrest zeigt, dass schon eine geringe strukturelle Veränderung Einfluss auf das Lumineszenz-Verhalten hat. Durch den Tolyl-Rest erfährt das Koordinationspolymer eine hypsochrome Verschiebung und emittiert im kürzerwelligen Bereich.



Phenyl-substituiert

Abbildung 92 Erweiterte Darstellung der Festkörperstruktur im Kristall der Verbindung **275** (links) und Lumineszenz der Koordinationspolymere **275/276** (rechts). Zur besseren Übersicht wurden keine Wasserstoffatome und nicht das vollständige Koordinationspolymer dargestellt.



## 6 Experimentalteil

### 6.1 Arbeits- und Messtechnik

#### 6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

##### 6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien (Natrium- oder Kaliumalkoholate, sowie elementares Lithium) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösemitteln unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit solchen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt.

##### 6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktion von Metallalkoholaten verwendeten Lösemittel Diethylether, *n*-Pentan, Toluol und THF wurden nach dem Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

##### 6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit dies nicht weiter angegeben ist, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma-Aldrich GmbH*. Das für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  war ein Produkt der Firma *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetal GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

#### 6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Verwendet wurden die Kugelrohrverdampfer B-580, B-858 und GKR-51 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

### 6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

#### 6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

##### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (400 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d* (CCl<sub>3</sub>H,  $\delta = 7.27$ ); Tetrahydrofuran-*d* (D7-THF,  $\delta = 3.58$ ), Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden z.T. durch COSY-, HSQC- und HMBC-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

##### *<sup>13</sup>C-NMR-Spektren*

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (101 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d* (CCl<sub>3</sub>D,  $\delta = 77.0$ ); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden z.T. durch DEPT135-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt (<sup>1</sup>H)} aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

##### *<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren*

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (79 MHz). Locksubstanzen: Chloroform-*d*, externer Standard: Tetramethylsilan [SiMe<sub>4</sub>,  $\delta = 0.0$ ]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt (<sup>1</sup>H)} aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

### <sup>129</sup>Sn-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (149 MHz). Locksubstanzen: Chloroform-*d*, externer Standard: Tetramethylsilan [ $\text{SnMe}_4$ ,  $\delta = 0.0$ ]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt (<sup>1</sup>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  $\delta$ -Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, m = Multiplett.

Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C<sub>ipso</sub> = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C<sub>ortho</sub> = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C<sub>meta</sub> = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C<sub>para</sub> = Kohlenstoffatom in *para*-Position.

#### 6.1.2.2 Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmenten liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (<sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>29</sup>Si, <sup>74</sup>Ge, <sup>120</sup>Sn).

#### 6.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle  $1\mu\text{S}$  Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die folgenden Programme benutzt:

*APEX3 Suite* (v2015.9-RC6) und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*, die Strukturverfeinerung mit *SHELXS*.<sup>[102]</sup> Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX2*.<sup>[103]</sup>

Die Einkristalle der metallierten Spezies wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei  $-100\text{ °C}$  im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*<sup>[104,105,105]</sup> unter einem Polarisationsmikroskop. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf einem *MicroMount*, bzw. *MicroLoop* der Firma *Nikon Metrology* montiert, anschließend zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und gemessen.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack-Parameter*).

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von *Prof. Dr. C. Strohmann, C. Golz, K. Louven, Lena Knauer* und *Felix Otte* durchgeführt.

Die übrigen Wasserstoffatome der gemessenen Verbindungen wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde jeweils durchgeführt.

### 6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface *Chem3D Ultra V. 12.0* (Firma *Cambridge Soft*, 2010) erstellt und teilweise mit den integrierten Methoden angepasst. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d), 6-311++G(2d,p) und weiterhin erweitert durch PCM (Aceton und Wasser) angefertigt. Genutzt wurde die Version G09, Revision E.02, mit dem Methoden HF6, B2PLYPD, B3LYP, M062X, MP2 und CCSDT.<sup>[106,107,107,108,108]</sup>

Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden mit und ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, wenn nicht anders angegeben.

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.*<sup>[109]</sup>

Die Berechnungen der Alkalimetallakoholate und der Thermodynamik der Reaktion wurden von *M. Kloß* durchgeführt. Die quantechemischen Strukturoptimierungen der Kontaktionenpaare und der separierten Spezies wurden von *C. Strohmann* und *Anna Krupp* durchgeführt.

#### Farblegende für Molekeldarstellungen

 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)	 Lithium (0.7/0/0)
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Natrium (0.9/0.6/0)
 Sauerstoff (1/0.2/0)	 Kalium (0.3/0.3/1)
 Silicium (0.6/0/0.6)	

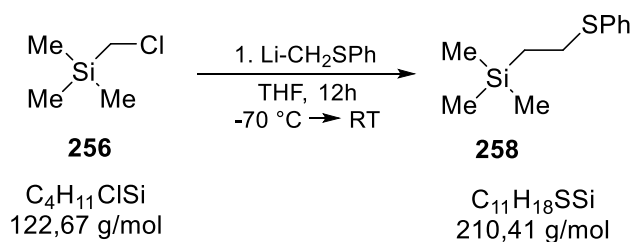
RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

#### 6.1.4 Synthese von lithiierten Thioanisol und Methyl(*p*-tolyl)sulfan

Das lithiierte Thioanisol/Methyl(*p*-tolyl)sulfan wurde nach der literaturbekannten Methode umgesetzt. Im ersten Schritt wird Thioanisol/Methyl(*p*-tolyl)sulfane in  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt. Im Anschluss wurden 1 eq. *n*-BuLi langsam zugegeben und über Nacht gerührt. Das lithiierte Reaktionsgemisch wurde zu den entsprechenden Reaktionen zugegeben.

## 6.2 Darstellung der Thioether-Liganden

### 6.2.1 Darstellung von Trimethyl[2-(phenylthio)ethyl]silan (258)



Zu einer Lösung aus 1 g Methyldiphenyl(chlormethyl)silan (8.1 mmol) in THF wird bei RT 1.5 eq. LiCH<sub>2</sub>SPh (12.1 mmol) in Et<sub>2</sub>O langsam zugetropft und für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produktgemisch wieder in Pentan resuspendiert. Weiterhin wurde gefiltert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation (Druck: 10<sup>-3</sup> mbar, Ofentemperatur 90 °C) gereinigt und als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit (1.20 g, 5.7 mmol, 70 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.00 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.87-0.92 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 2.90-2.95 (m, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 7.10-7.14 (m, 1 H, CH<sub>para</sub>), 7.20-7.28 (m, 4 H, CH<sub>meta/ortho</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.8 (3 C, SiCH<sub>3</sub>), 16.8 (1 C, SCH<sub>2</sub>), 29.5 (1 C, SCH<sub>2</sub>), 125.6 (1 C, C<sub>para</sub>), 128.8 (2 C, C<sub>meta</sub>), 128.9 (2 C, C<sub>ortho</sub>), 137.2 (1 C, C<sub>ipso-S</sub>).

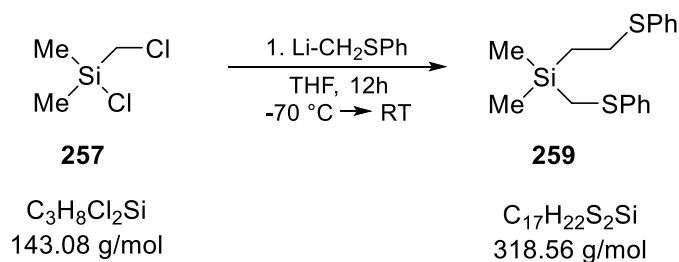
{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5.

GC/EI-MS t<sub>R</sub> = 4.62 min [80 °C (1 min) - 20 °C·min<sup>-1</sup> - 290 °C (2 min)]; m/z (%): 210 (18, [M]<sup>+</sup>), 182 (37, [M - Me - Me + 2 x {H}]<sup>+</sup>), 167 (52, [M - Me - Me - Me + 2 x {H}]<sup>+</sup>), 73 (100, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse Berechnet: C: 62.79 H: 8.62

Gemessen: C: 62.4 H: 8.5

## 6.2.2 Darstellung von Dimethyl[2-(phenylthio)ethyl](phenylthio)methyl]silan (259)



Zu einer Lösung aus 1 g Dimethyl(chlormethyl)chlorosilan (6.9 mmol) in THF wird bei  $-40^\circ\text{C}$  2.2 eq.  $\text{LiCH}_2\text{SPh}$  (15.2 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugetropft und für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produktgemisch wieder in Pentan resuspendiert. Weiterhin wurde gefiltert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation (Druck:  $10^{-3}$  mbar, Ofentemperatur  $125^\circ\text{C}$ ) gereinigt und als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit (1.78 g, 5.5 mmol, 80 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.00$  (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.89-0.93 (m, 2 H,  $\text{Si-CH}_2$ ), 2.03 (s, 2 H,  $\text{Si-CH}_2\text{-S}$ ), 2.82-2.86 (m, 2 H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 6.90-6.99 (m, 2 H,  $\text{CH}_{para}$ ), 7.05-7.15 (m, 8 H,  $\text{CH}_{meta,ortho}$ ).

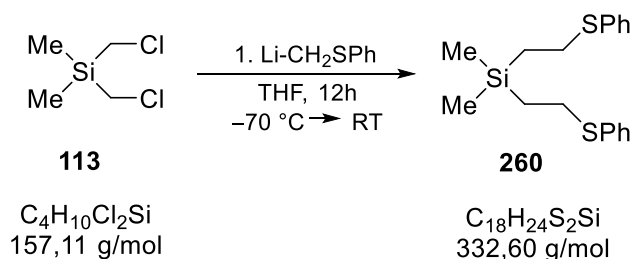
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.3$  (2 C,  $\text{SiCH}_3$ ), 15.4 (1 C,  $\text{Si-CH}_2$ ), 17.0 (1 C,  $\text{Si-CH}_2\text{-S}$ ), 29.1 ( $\text{S-CH}_2$ ), 124.8 (2 C,  $\text{C}_{para}$ ), 126.2 (4 C,  $\text{C}_{meta}$ ), 128.7 (4 C,  $\text{C}_{ortho}$ ), 139.8 (2 C,  $\text{C}_{ipso-S}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.5$ .

GC/EI-MS  $t_R = 8.04$  min [ $80^\circ\text{C}$  (1 min) -  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  -  $290^\circ\text{C}$  (2 min)];  $m/z$  (%): 318 (4,  $[\text{M}]^+$ ), 195 (24,  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 181 (5,  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 167 (100,  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SPh}-\text{Me}+\text{H}]^+$ ).

Elementaranalyse Berechnet: C: 64.10 H: 6.96  
Gemessen: C: 64.2 H: 6.9

### 6.2.3 Darstellung von Dimethyl-bis[2-(phenylthio)ethyl]silan (260)



Zu einer Lösung aus 1 g Bis(chlormethyl)dimethylsilan **113** (6.3 mmol) in THF wird bei RT 2 eq. LiCH<sub>2</sub>SPh (12.6 mmol) in Et<sub>2</sub>O langsam zugetropft und für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produktgemisch wieder in Pentan resuspendiert. Weiterhin wurde gefiltert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation (Druck: 10<sup>-3</sup> mbar, Ofentemperatur 140 °C) gereinigt und als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit (1.50 g, 4.5 mmol, 71 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.00 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.88-0.93 (m, 4 H, Si-CH<sub>2</sub>), 2.85-2.89 (m, 4 H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 7.08-7.12 (m, 1 H, CH<sub>para</sub>) 7.09-7.22 (m, 4 H, CH<sub>meta,ortho</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -3.5 (2 C, SiCH<sub>3</sub>), 15.4 (2 C, Si-CH<sub>2</sub>), 29.1 (2 C, S-CH<sub>2</sub>), 125.8 (1 C, C<sub>para</sub>) 128.8 (2 C, C<sub>meta</sub>) 129.1 (2 C, C<sub>ortho</sub>) 136.8 (1 C, C<sub>ipso</sub>-S).

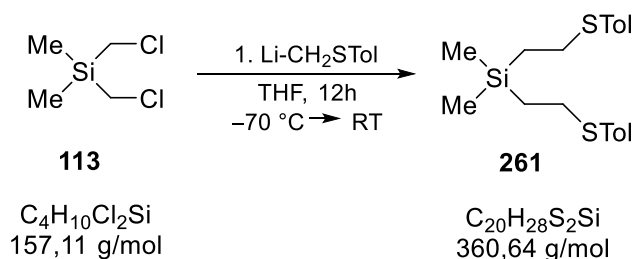
{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.2.

GC/EI-MS t<sub>R</sub> = 8.62 min [80 °C (1 min) - 20 °C·min<sup>-1</sup> - 290 °C (2 min)]; m/z (%): 332 (8, [M]<sup>+</sup>), 223 (1, [M - SPh]<sup>+</sup>), 195 (15, [M - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SPh]<sup>+</sup>), 167 (100, [M - [2x CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SPh] + SPh]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse Berechnet: C: 65.00 H: 7.27

Gemessen: C: 65.0 H: 7.3

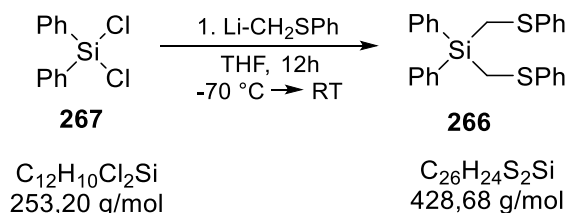
### 6.2.4 Darstellung von Dimethyl-bis[2-(tolylthio)ethyl]silan (**261**)



Die Synthese des Toly-substituierten Ligandes **261** wurde analog zum Thioether-Ligand **260** durchgeführt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation (Druck:  $10^{-3}$  mbar, Ofentemperatur  $150$  °C) gereinigt und als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit (1.50 g, 4.1 mmol, 65 %) erhalten.

GC/EI-MS  $t_R = 21.64$  min [ $80$  °C (1 min) -  $20$  °C·min $^{-1}$  -  $290$  °C (2 min)];  
 m/z (%): 360 (16, [M] $^+$ ), 237 (5, [M - STol] $^+$ ), 209 (19, [M - CH $_2$ -CH $_2$ -STol] $^+$ ), 167 (100, [M - [2x CH $_2$ -CH $_2$ -STol] + STol] $^+$ ).

### 6.2.5 Darstellung des Diphenyl-bis(phenylthio)methylsilans (**266**)



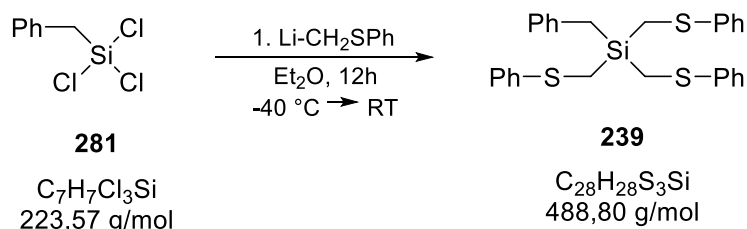
Der Thioether-Ligand **266** wurde nach der Literaturbekannten Methode synthetisiert. Zu einer Lösung aus 2 g Dichlordiphenylsilan (7.9 mmol) in THF wurde bei  $-70$ °C. 2 eq. LiCH $_2$ SPh (16 mmol) langsam zugetropft und für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produktgemisch wieder in Pentan resuspendiert. Weiterhin wurde gefiltert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation (Druck:  $10^{-5}$  mbar, Ofentemperatur  $190$  °C) gereinigt und als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit (2.03 g, 6.3 mmol, 60 %) erhalten.

GC/EI-MS  $t_R = 28.1$  min [ $80$  °C (1 min) -  $10$  °C·min $^{-1}$  -  $300$  °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 428 (8, [M] $^+$ ).

## 6.2.6 Darstellung der trisubstituierten Thioether-Liganden

40 mmol Thioanisol wurden in 180 ml trockenem Diethylether gelöst. Anschließend wurde bei RT 40 mmol (1eq.) *n*-BuLi zugegeben und für 14 h gerührt. Zu der entstandenen weißen Suspension wurde langsam bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  12.5 mmol des entsprechenden Trichloro/trimethoxysilans zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Die entstandenen Salze wurden mit Wasser extrahiert und die verbliebene Ether-Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (das Thioanisol wurde bei einem Druck von  $10^{-3}$  und einer Temperatur von  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  entfernt) und das Rohprodukt (Sumpf) als farblose bis leicht gelbliche viskose Flüssigkeiten erhalten. Dabei ist zu bemerken, dass teils noch immer nicht identifizierbare Verunreinigungen in den Produkten enthalten sind.

### Verbindung 239



Ausbeute: 4.34 g, 8.87 mmol, 71 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.39$  (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 2.54 (s, 2 H,  $\text{Si-CH}_2\text{-Ph}$ ), 7.09-7.26 (m, 20 H, 3 x [SPh], -Ph).

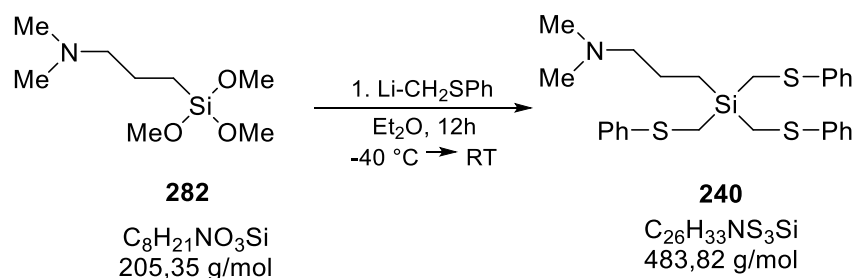
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$ , 13.7 (3 C,  $\text{Si-CH}_2\text{-S}$ ), 20.8 (1 C,  $\text{Si-CH}_2$ ), 125.0 (1 C,  $\text{C}_{para}\text{-Ph}$ ), 125.3 (3 C,  $\text{C}_{para}\text{-SPh}$ ), 126.7 (2 C,  $\text{C}_{meta}\text{-Ph}$ ), 126.9 (6 C,  $\text{C}_{meta}\text{-SPh}$ ), 128.3 (2 C,  $\text{C}_{ortho}\text{-Ph}$ ), 128.8 (6 C,  $\text{C}_{ortho}\text{-SPh}$ ), 130.1 (1 C,  $\text{C}_{ipso}\text{-Ph}$ ), 138.7 (3 C,  $\text{C}_{ipso}\text{-S}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$ .

GC/EI-MS  $t_R = 26.15$  min [ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 min) -  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  -  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 min)];  $m/z$  (%): 488 (49,  $[\text{M}]^+$ ), 397 (5,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-Ph}]^+$ ), 365 (24,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-S}]^+$ ).

SPh]<sup>+</sup>), 287 (58, [M – CH<sub>2</sub>-SPh – Ph – H]<sup>+</sup>), 255 (74, [M – CH<sub>2</sub>-SPh – SPh – H]<sup>+</sup>), 91 (100, [M – Si – 3x[CH<sub>2</sub>-SPh]]<sup>+</sup>).

### Verbindung 240



Ausbeute: 4.89 g, 10.12 mmol, 81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90-0.94 (m, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.83-1.91 (m, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 6 H, Si-CH<sub>2</sub>-S), 2.52 (s, 6 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.68-2.71 (m, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 7.08-7.11 (m, 3 H, CH<sub>para</sub>), 7.21-7.26 (m, 12 H, CH<sub>meta,ortho</sub>).

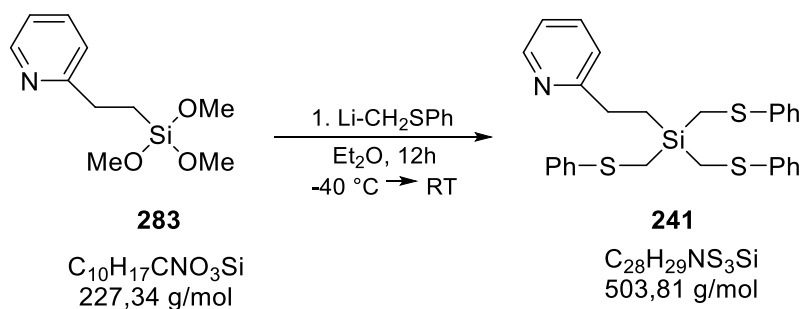
{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.2 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.4 (3 C, Si-CH<sub>2</sub>-S), 19.4 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 43.6 (2 C, N-CH<sub>3</sub>), 60.9 (1 C, N-CH<sub>2</sub>), 125.5 (3 C, C<sub>para</sub>-SPh) 126.9 (6 C, C<sub>meta</sub>-SPh) 128.9 (6 C, C<sub>ortho</sub>-SPh) 138.4 (3 C, C<sub>ipso</sub>-S).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.4.

GC/EI-MS t<sub>R</sub> = 19.87 min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (2 min)]; m/z (%): 360 (100, [M – CH<sub>2</sub>SPh]<sup>+</sup>), 273 (1, [M – CH<sub>2</sub>SPh – CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub> – H]<sup>+</sup>), 58 (70, [M – 3x[CH<sub>2</sub>SPh] – CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse	Berechnet:	C: 64.55	H: 6.88	N: 2.90
	Gemessen:	C: 64.7	H: 6.9	N: 2.8

## Verbindung 241



Ausbeute: 3.84 g, 7.62 mmol, 61 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47\text{-}1.51$  (m,  $J = 2.69, 2.81$  Hz, 2 H,  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.52 (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 3.06-3.10 (m,  $J = 2.69, 2.81$  Hz, 2 H,  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 7.08-7.26 (m, 6 H,  $\text{CH}_{ortho}$ ), 7.26-7.34 (m, 11 H,  $[\text{CH}_{meta,para}\text{-SPh}], [\text{CH}_{ortho,para}\text{-Pyridin}]$ ), 7.56-7.60 (m, 1 H,  $\text{C-CH-CH-Pyridin}$ ), 8.53-8.54 (d,  $J = 3.91$  Hz, 1 H,  $\text{N-CH}$ ).

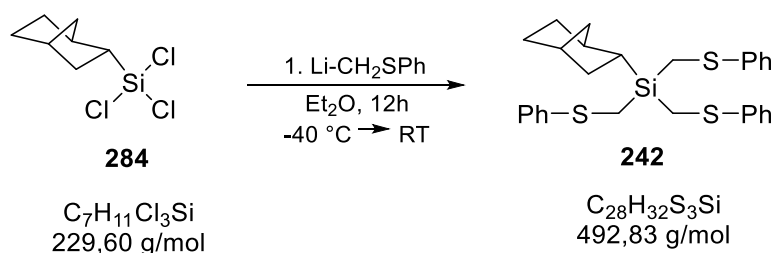
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.9$  (1 C,  $\text{Si-CH}_2$ ), 14.4 (3 C,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 31.8 (1 C,  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 121.1 (1 C,  $\text{C}_{para}\text{-Pyridin}$ ), 122.2 (1 C,  $\text{C}_{ortho}\text{-Pyridin}$ ), 125.1 (3 C,  $\text{C}_{para}\text{-SPh}$ ), 126.7 (6 C,  $\text{C}_{meta}\text{-SPh}$ ), 128.7 (6 C,  $\text{C}_{ortho}\text{-SPh}$ ), 136.3 (1 C,  $\text{C}_{meta}\text{-Pyridin}$ ), 138.9 (3 C,  $\text{C}_{ipso}\text{-S}$ ), 149.0 (1 C,  $\text{N-CH}$ ), 162.6 (1 C,  $\text{N-C}_{ipso}\text{-CH}_2$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.5$ .

GC/EI-MS  $t_R = 32.88$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$  - 300 °C (5 min)];  
 $m/z$  (%): 380 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 270 (10,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} - \text{H}]^+$ ), 256 (10,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{H}]^+$ ), 134 (15,  $[\text{M} - 3x[\text{CH}_2\text{-SPh}]]^+$ ), 106 (9,  $[\text{M} - \text{Si} - 3x[\text{CH}_2\text{-SPh}]]^+$ ).

Elementaranalyse	Berechnet:	C: 66.75	H: 5.80	N: 2.78
	Gemessen:	C: 66.5	H: 5.9	N: 2.8

## Verbindung 242



Ausbeute: 4.06 g, 8.25 mmol, 66 %.

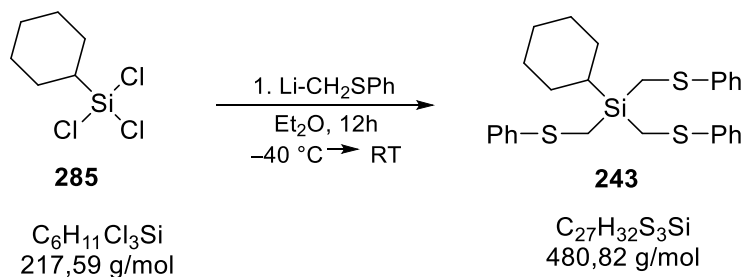
$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00\text{-}1.4$  (t, 1 H, Bicyklus), 1.15-1.30 (m, 4 H, Bicyklus), 1.45-1.60 (m, 5 H, Bicyklus), 2.24-2.26 (m, 1 H, Bicyklus), 2.41 (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 7.04-7.08 (m, 3 H,  $\text{CH}_{para}$ ), 7.18-7.25 (m, 12 H,  $\text{CH}_{meta,ortho}$ )

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$ , 13.9 (3 C, Si- $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 26.3 (1 C, Si-CH), 28.5 (1 C,  $\text{C}_{para}\text{H}_2\text{-Bicyklus}$ ), 32.9 (1 C,  $\text{C}_{meta}\text{H}_2\text{-Bicyklus}$ ), 34.0 (1 C,  $\text{C}_{ortho}\text{H-Bicyklus}$ ), 36.8 (1 C,  $\text{C}_{ortho}\text{H}_2\text{-Bicyklus}$ ), 38.1 (1 C,  $\text{C}_{meta}\text{H-Bicyklus}$ ), 38.7 (1 C,  $\text{CH}_2\text{-Bicyklusspitze}$ ), 125.2 (3 C,  $\text{C}_{para}\text{-SPh}$ ), 126.7 (6 C,  $\text{C}_{ortho}\text{-SPh}$ ), 128.8 (6 C,  $\text{C}_{meta}\text{-SPh}$ ), 139.3 (3 C,  $\text{C}_{ipso}\text{-S}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$ .

GC/EI-MS  $t_R = 26.03$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$  - 300 °C (10 min)];  
 m/z (%): 492 (31,  $[\text{M}]^+$ ), 369 (50,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 273 (13,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{Bicyklus} - \text{H}]^+$ ), 259 (63,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} - \text{H}]^+$ ), 165 (100,  $[\text{M} - 2\text{x}[\text{CH}_2\text{SPh}] - \text{Bicyklus}]^+$ ).

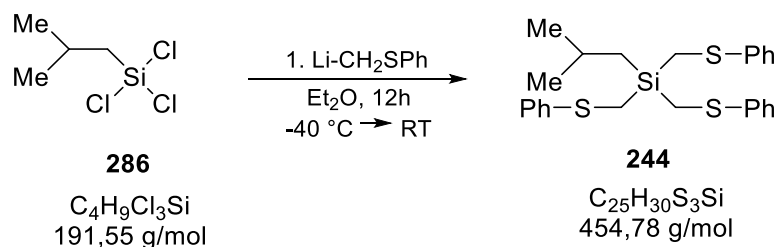
## Verbindung 243



Ausbeute: 3.48 g, 7.25 mmol, 58 %.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.09\text{-}1.41$ (m, 7 H, $\text{CH}_{\text{para,ipso,ortho}}$ ), 1.65-1.88 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 2.43 (s, 6 H, $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 7.06-7.08 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.18-7.26 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{meta,ortho}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 13.3$ (3 C, $\text{Si-CH}_2\text{-S}$ ), 23.6 (1 C, $\text{Si-CH}$ ), 26.5 (1 C, $\text{C}_{\text{para-Cyclohexyl}}$ ), 27.4 (2 C, $\text{C}_{\text{meta-Cyclohexyl}}$ ), 27.8 (2 C, $\text{C}_{\text{ortho-Cyclohexyl}}$ ), 125.1 (3 C, $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ), 126.6 (6 C, $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ), 128.7 (6 C, $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ), 139.2 (3 C, $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.8$ .
GC/EI-MS	$t_R = 23.55$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (10 min)]; m/z (%): 480 (37, $[\text{M}]^+$ ), 357 (52, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 273 (10, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{Cyclohexyl}]^+$ ), 247 (59, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} - \text{H}]^+$ ), 165 (100, $[\text{M} - 2\text{x}[\text{CH}_2\text{SPh}] - \text{Cyclohexyl}]^+$ ).
Elementaranalyse	Berechnet: C: 67.45      H: 7.10 Gemessen: C: 67.8      H: 7.3

### Verbindung 244



Ausbeute: 3.58 g, 7.87 mmol, 63 %.

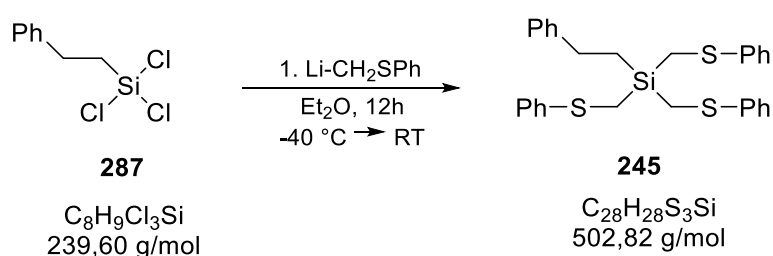
$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.07\text{-}1.12$ (m, 8 H, $\text{Si-CH}_2/\text{CH-CH}_3$ ), 2.04-2.13 (m, 1 H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}$ ), 2.57 (s, 6 H, $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 7.18-7.22 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.32-7.40 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{meta,ortho}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 15.0$ (3 C, $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 22.2 (1 C, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}$ ), 24.5 (1 C, $\text{Si-CH}_2$ ), 26.3 (2 C, $\text{CH-CH}_3$ ), 125.2 (3 C, $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ), 126.7 (6 C, $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ), 128.7 (6 C, $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ), 139.0 (3 C, $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.7$ .

GC/EI-MS  $t_R = 15.84$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (5 min)];  
 m/z (%): 454 (36, [M]<sup>+</sup>), 331 (48, [M - CH<sub>2</sub>-SPh]<sup>+</sup>), 273 (15, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> - H]<sup>+</sup>), 221 (35, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - SPh - H]<sup>+</sup>), 165 (100, [M - CH<sub>2</sub>SPh - SPh - CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse Berechnet: C: 66.03 H: 6.65

Gemessen: C: 65.9 H: 6.9

### Verbindung 245



Ausbeute: 4.39 g, 8.75 mmol, 70 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3 (m, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 6 H, Si-CH<sub>2</sub>-S), 2.78 (m, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>), 7.05-7.24 (m, 20 H, -Ph).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.9 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>), 14.4 (3 C, Si-CH<sub>2</sub>-S), 29.4 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 125.3 (3 C, C<sub>para</sub>-SPh) 125.9 (1 C, C<sub>para</sub>-Ph), 126.8 (6 C, C<sub>meta</sub>-SPh), 127.87 (2 C, C<sub>meta</sub>-Ph), 128.4 (2 C, C<sub>ortho</sub>-Ph) 128.8 (6 C, C<sub>ortho</sub>-SPh), 138.8 (3 C, C<sub>ipso</sub>-S), 143.7 (1 C, C<sub>ipso</sub>-CH<sub>2</sub>).

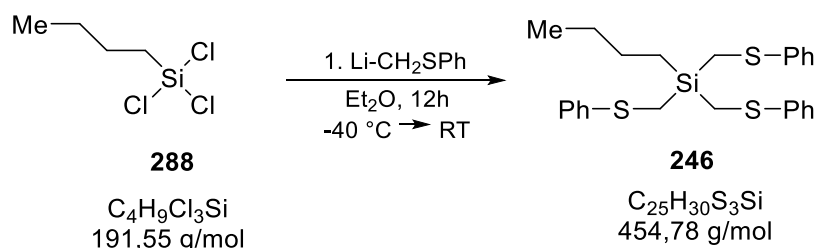
{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.3.

GC/EI-MS  $t_R = 31.81$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (2 min)];  
 m/z (%): 502 (29, [M]<sup>+</sup>), 379 (15, [M - CH<sub>2</sub>-SPh]), 269 (63, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - SPh - H]<sup>+</sup>), 241 (100, [M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph - Ph - Ph - H]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse Berechnet: C: 69.27 H: 6.01

Gemessen: C: 69.3 H: 6.2

## Verbindung 246



Ausbeute: 4.09 g, 9.00 mmol, 72 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.93 (m, 5 H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29-1.45 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>-S) 7.05-7.09 (m, 3 H, CH<sub>para</sub>), 7.19-7.26 (m, 12 H, CH<sub>meta,ortho</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.6 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>), 13.6 (1 C, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 14.3 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-S), 25.4 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 26.3 (1 C, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 125.1 (3 C, C<sub>para</sub>-SPh) 126.6 (6 C, C<sub>meta</sub>-SPh) 128.7 (6 C, C<sub>ortho</sub>-SPh) 138.9 (3 C, C<sub>ipso</sub>-S).

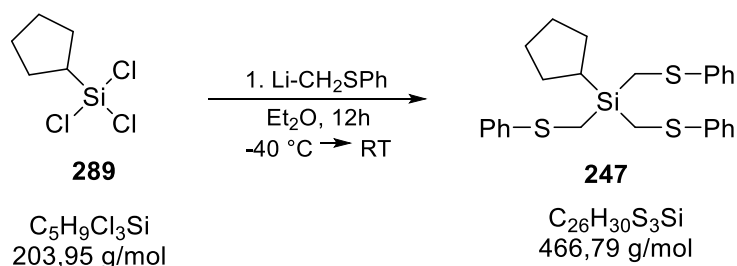
{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.5.

GC/EI-MS  $t_R$  = 16.52 min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (10 min)];  
 m/z (%): 454 (45, [M]<sup>+</sup>), 331 (57, [M - CH<sub>2</sub>-SPh]<sup>+</sup>), 273 (7, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> - H]<sup>+</sup>), 221 (79, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - SPh - H]<sup>+</sup>), 165 (100, [M - 2x[CH<sub>2</sub>SPh] - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse Berechnet: C: 66.03 H: 6.65

Gemessen: C: 66.0 H: 6.8

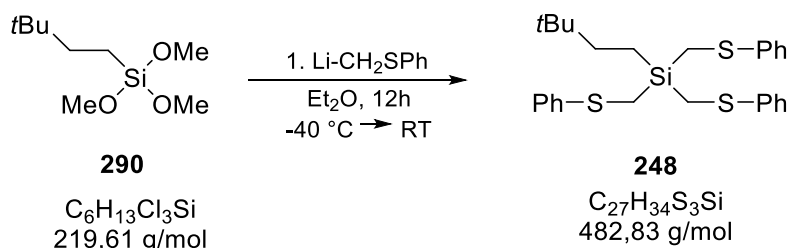
## Verbindung 247



Ausbeute: 3.38 g, 7.25 mmol, 58 %.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.28\text{-}1.35$ (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{ipso}}$ ), 1.45-1.68 (m, 8 H, $\text{CH}_{2\text{ortho,meta}}$ ), 2.44 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 7.05-7.09 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{para-Ph}}$ ), 7.19-7.26 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{ortho,meta}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 13.9$ (3 C, $\text{Si-CH}_2\text{-S}$ ), 23.3 (1 C, $\text{Si-CH}_{\text{ipso}}$ ), 26.8 (1 C, $\text{C}_{\text{ortho-Cyclopentyl}}$ ), 28.3 (2 C, $\text{C}_{\text{meta-Cyclopentyl}}$ ), 125.1 (3 C, $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ) 126.6 (6 C, $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ) 128.7 (6 C, $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ) 139.2 (3 C, $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.7$ .
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 21.02$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (10 min)]; m/z (%): 466.2 (36, $[\text{M}]^+$ ), 343.1 (49, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 273.0 (10, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{Cyclopentyl}]^+$ ), 233.1 (70, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} - \text{H}]^+$ ), 165.0 (100, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{SPh} - \text{SPh} - \text{Cyclopentyl}]^+$ ).

### Verbindung 248

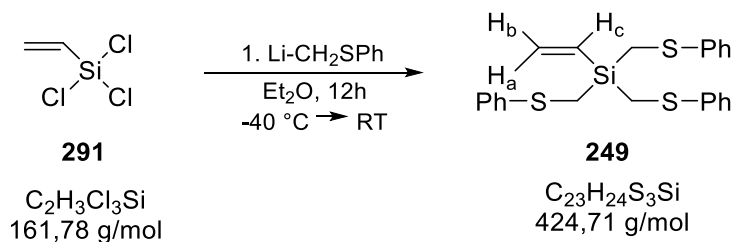


Ausbeute: 4.52 g, 9.37 mmol, 75 %.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.79\text{-}0.85$ (m, [9 H, $\text{C-CH}_3$ ], [2 H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ]), 1.26-1.29 (m, 2 H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.41 (s, 6 H, $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 7.06-7.11 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.20-7.26 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{meta,ortho}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 6.2$ (1 C, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 14.3 (3 C, $\text{Si-CH}_2\text{-S}$ ), 28.7 (3 C, $\text{C-CH}_3$ ), 31.3 (1 C, $\text{C-CH}_3$ ), 36.9 (1 C, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 125.2 (3 C, $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ) 126.8 (6 C, $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ) 128.8 (6 C, $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ) 139.1 (3 C, $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 3.5$ .
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 17.15$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (10 min)]; m/z (%): 482 (40, $[\text{M}]^+$ ), 359 (52, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 273 (14, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_3 - \text{H}]^+$ ), 249 (67, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} - \text{H}]^+$ ), 165 (100, $[\text{M} - 2\text{x}[\text{CH}_2\text{SPh}] - \text{CH}_2\text{-C-CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_3]^+$ ).

Elementaranalyse	Berechnet:	C: 67.17	H: 7.10
	Gemessen:	C: 67.3	H: 7.1

### Verbindung 249



Ausbeute: 3.45 g, 8.12 mmol, 65 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz, THF-d8):  $\delta$  = 2.58 (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 6.09-6.15 (dd  $^2J_{\text{Ha-b}}$  = 5.9 Hz,  $^3J_{\text{Ha-c}}$  = 17.97 Hz, 1 H, Si-CH=CH<sub>2</sub>), 6.19-6.22 (dd  $^2J_{\text{Hb-a}}$  = 5.9 Hz,  $^3J_{\text{Hb-c}}$  = 14.8 Hz, 1 H, Si-CH=CH<sub>2</sub>), 6.22-6.30 (dd  $^3J_{\text{Hc-b}}$  = 14.8 Hz, 1 H, Si-CH=CH<sub>2</sub>), 7.07-7.12 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.22-7.27 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.30-7.33 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ).

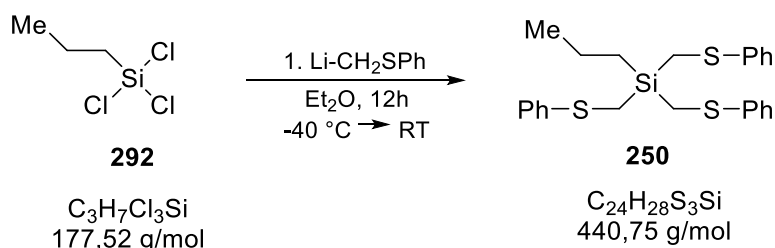
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.4 (3 C, Si-CH<sub>2</sub>-S), 125.3 (3 C,  $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ), 126.9 (6 C,  $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ), 128.8 (6 C,  $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ), 130.8 (1 C, CH=CH<sub>2</sub>), 137.1 (1 C, Si-CH), 138.8 (3 C,  $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = - 8.3.

GC/EI-MS  $t_{\text{R}}$  = 14.68 min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (10 min)];  
 m/z (%): 424 (28, [M]<sup>+</sup>), 273 (100, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - CH<sub>2</sub>=CH - H]<sup>+</sup>),  
 91 (66, [M = Toluol]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse	Berechnet:	C: 65.05	H: 5.70
	Gemessen:	C: 64.7	H: 5.6

## Verbindung 250



Ausbeute: 2.75 g, 6.25 mmol, 50 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz, THF-D8):  $\delta = 0.93\text{-}1.02$  (m, 5 H, Si-CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.52-1.60 (m, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>-S), 7.05-7.10 (m, 3 H, CH<sub>para</sub>-Ph), 7.18-7.31 (m, 12 H, CH<sub>ortho,meta</sub>).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.3$  (3 C, Si-CH<sub>2</sub>-S), 14.4 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 17.0 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.1 (1 C, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 125.1 (3 C, C<sub>para</sub>-SPh), 126.6 (6 C, C<sub>meta</sub>-SPh), 128.7 (6 C, C<sub>ortho</sub>-SPh), 138.9 (3 C, C<sub>ipso</sub>-S).

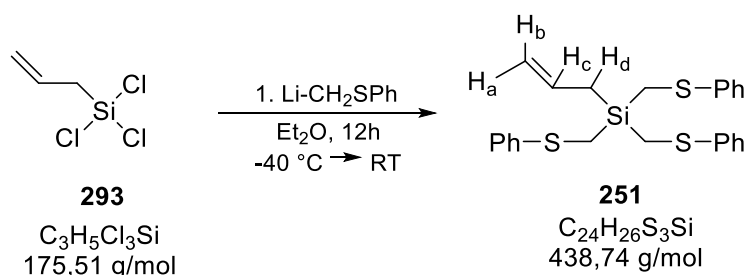
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.1$ .

GC/EI-MS  $t_R = 15.46$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (10 min)];  
 m/z (%): 440 (41, [M]<sup>+</sup>), 317 (50, [M - CH<sub>2</sub>-SPh]<sup>+</sup>), 273 (7, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> - H]<sup>+</sup>), 207 (100, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - SPh - H]<sup>+</sup>), 165 (78, [M - 2x[CH<sub>2</sub>SPh] - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse Berechnet: C: 65.40 H: 6.40

Gemessen: C: 64.0 H: 6.7

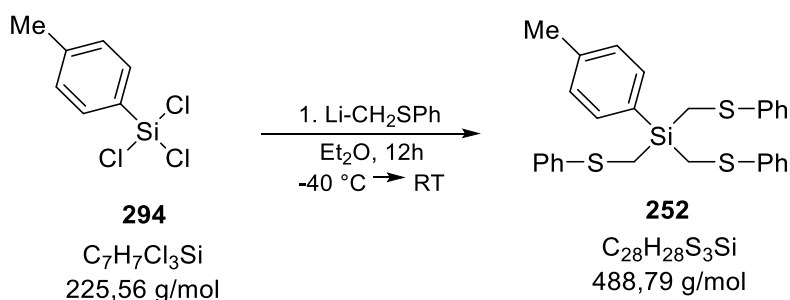
## Verbindung 251



Ausbeute: 3.38 g, 8.75 mmol, 70 %.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.92$ (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ -CH), 2.42 (s, 6 H, $\text{CH}_2$ -S), 4.93 (AB, $^2J_{\text{Hb-a}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{Hb-c}} = 10.3$ Hz, 1 H, Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.01 (AB, $^2J_{\text{Ha-b}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{Ha-c}} = 16.6$ Hz, 1 H, Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.82 (AB, $^2J_{\text{Hc-b}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{Hc-a}} = 16.6$ Hz, $^3J_{\text{Hc-d}} = 7.8$ Hz, 1 H, Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.07-7.10 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.16-7.26 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{meta,ortho}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 13.9$ (3 C, Si- $\text{CH}_2$ -S), 18.9 (1 C, Si- $\text{CH}_2$ ), 115.8 (1 C, Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 125.3 (3 C, $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ), 126.9 (6 C, $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ), 128.8 (6 C, $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ), 132.0 (1 C, $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 137.1 (1 C, Si-CH), 138.8 (3 C, $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.4$
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 28.40$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 438 (35, $[\text{M}]^+$ ), 397 (7, $[\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2]^+$ ), 287 (61, $[\text{M} - \text{CH}_2 - \text{SPh} - \text{CH}=\text{CH}_2 - \text{H}]^+$ ), 273 (82, $[\text{M} - \text{CH}_2 - \text{SPh} - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}_2 - \text{H}]^+$ ), 91 (100, $[\text{M} - \text{unbekannt}]^+$ ).
Elementaranalyse	Berechnet: C: 65.70      H: 5.97 Gemessen: C: 64.5      H: 6.0

### Verbindung 252



Ausbeute: 4.39 g, 9.25 mmol, 74 %.

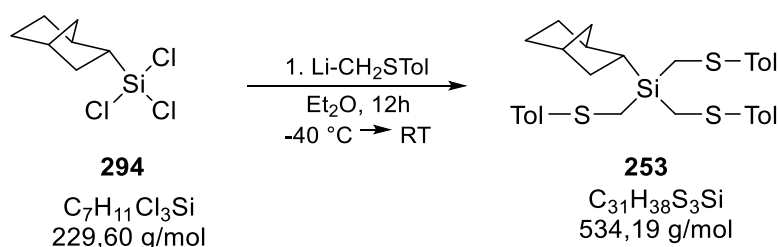
$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.32$ (s, 3 H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 2.67 (s, 6 H, $\text{CH}_2$ -S), 7.05-7.09 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.17-7.29 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{meta-Alle}}$ , $\text{CH}_{\text{ortho-SPh}}$ ), 7.59-7.60 (m, 2 H, $\text{CH-Ph}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 14.7$ (3 C, Si- $\text{CH}_2$ ), 21.6 (1 C, Ph- $\text{CH}_3$ ), 125.2 (3 C, $\text{C}_{\text{para-SPh}}$ ), 126.8 (6 C, $\text{C}_{\text{meta-SPh}}$ ), 127.7 (2 C, $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ), 128.7 (6 C, $\text{C}_{\text{ortho-SPh}}$ ), 129.1 (2 C, $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ), 134.4 (1 C, $\text{C}_{\text{ipso-Si}}$ ), 138.9 (3 C, $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ ), 140.8 (1 C, $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.4$ .

GC/EI-MS  $t_{\text{R}} = 26.60$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (5 min)];  
 m/z (%): 488 (18,  $[\text{M}]^+$ ), 273 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{Toluol} - \text{H}]^+$ ),  
 165 (9,  $[\text{M} - 2 \times [\text{CH}_2\text{SPh}] - \text{Toluol}]^+$ ), 91 (56,  $[\text{M} - 3 \times [\text{CH}_2\text{-SPh}] - \text{Si}]^+$ ).

## 6.2.7 Darstellung der Tolyfunktionalisierten trisubstituierten Thioether-Liganden

### Verbindung 253



Ausbeute: 3.33 g, 6.25 mmol, 50 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20\text{-}1.37$  (m, 5 H, Bicyklus), 1.54-1.65 (m, 6 H, Bicyklus), 2.31 (s, 9 H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 7.08-7.10 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.18-7.26 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$ , 14.7 (3 C, Si- $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 20.9 (3 C, Ph- $\text{CH}_3$ ), 26.3 (1 C, Si-C), 28.5 (1 C,  $\text{C}_{\text{para}}\text{H}_2\text{-Bicyklus}$ ), 32.8 (1 C,  $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}_2\text{-Bicyklus}$ ), 34.0 (1 C,  $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H-Bicyklus}$ ), 36.8 (1 C,  $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}_2\text{-Bicyklus}$ ), 38.1 (1 C,  $\text{C}_{\text{meta}}\text{H-Bicyklus}$ ), 38.7 (1 C,  $\text{CH}_2\text{-Bicyklusspitze}$ ), 127.3 (6 C,  $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-SPh}$ ), 129.5 (6 C,  $\text{C}_{\text{meta}}\text{-SPh}$ ), 131.8 (3 C, C-S), 135.1 (3 C, C- $\text{CH}_3$ ).

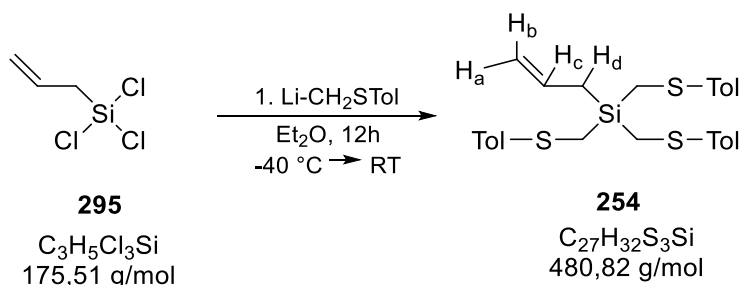
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.8$ .

GC/EI-MS  $t_{\text{R}} = 31.11$  min [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (2 min)];  
 m/z (%): 534 (4,  $[\text{M}]^+$ ), 397 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{STol}]^+$ ), 259 (66  $[\text{M} - 2 \times \text{CH}_2\text{STol} - \text{H}]^+$ ).

Elementaranalyse Berechnet: C: 69.61 H: 7.16

Gemessen: C: 69.5 H: 7.2

## Verbindung 254



Ausbeute: 4.86 g, 10.12 mmol, 81 %.

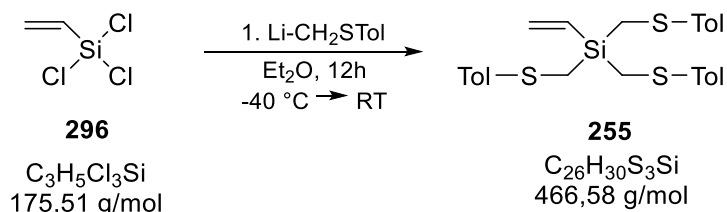
$^1H$ -NMR (400.3 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.96-1.97 (ddd,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 1.3 Hz,  $J$  = 0.9 Hz, 2 H, Si- $CH_2$ ), 2.33 (s, 9 H, Ph- $CH_3$ ), 2.44 (s, 6 H, Si- $CH_2$ -S), 4.99 (AB,  $^2J_{Hb-a}$  = 1.8 Hz,  $^3J_{Hb-c}$  = 10.1 Hz,  $^4J_{Hb-d}$  = 0.9 Hz, 1 H, Si- $CH=CH_2$ ), 5.07 (AB,  $^2J_{Ha-b}$  = 1.8 Hz,  $^3J_{Ha-c}$  = 17.1 Hz,  $^4J_{Ha-d}$  = 1.3 Hz, 1 H, Si- $CH=CH_2$ ), 5.89 (AB,  $^2J_{Hc-b}$  = 10.1 Hz,  $^3J_{Hc-a}$  = 17.1 Hz,  $^3J_{Hc-d}$  = 8.1 Hz, 1 H, Si- $CH_2-CH=CH_2$ ), 7.10-7.12 (m, 6 H,  $CH_{meta}$ ), 7.23-7.26 (m, 6 H,  $CH_{ortho}$ ).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.8 (3 C, Si- $CH_2$ -S), 19.2 (1 C, Si- $CH_2$ ), 21.1 (3 C, Ph- $CH_3$ ), 115.7 (1 C,  $CH=CH_2$ ), 127.7 (6 C,  $C_{meta}$ -SPh), 129.8 (6 C,  $C_{ortho}$ -SPh), 132.5 (3 C,  $C_{ipso}$ -S), 135.4 (1 C,  $CH=CH_2$ ), 135.5 (3 C,  $C_{para}$ -SPh).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.1.

GC/EI-MS  $t_R$  = 21.00 min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$  - 300 °C (5 min)];  $m/z$  (%): 480 (38,  $[M]^+$ ), 439 (7,  $[M - CH_2-CH=CH_2]^+$ ), 315 (51,  $[M - CH_2-SPh - CH=CH_2 - H]^+$ ), 301 (71,  $[M - CH_2-SPh - CH_2-CH=CH_2 - H]^+$ ), 105 (100,  $[M\text{-unbekannt}]^+$ ).

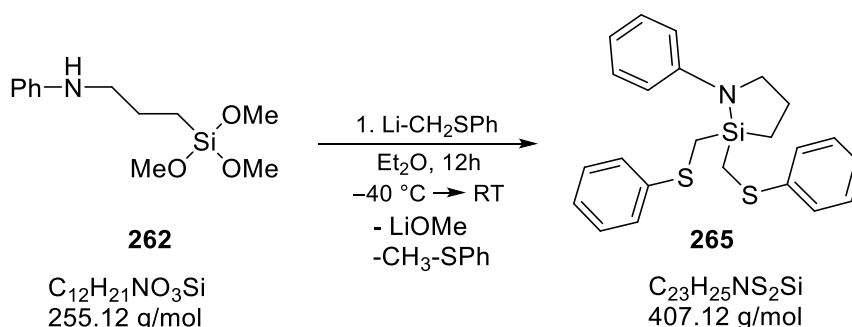
## Verbindung 255



Ausbeute: 5.01 g, 10.75 mmol, 86 %.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.33$ (s, 9 H), 2.51 (s, 6 H, Si- $\text{CH}_2$ -S), 6.06-6.12 (AB = nicht aufgelöst, 1 H, Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.21-6.27 (Ab= nicht aufgelöst, 2 H, Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.09-7.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 6 H), 7.24-7.25 (d, $J = 8.1$ Hz, 6 H).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 15.0$ (3 C, Si- $\text{CH}_2$ -S), 20.9 (3 C, Ph- $\text{CH}_3$ ), 127.5 (6 C, $C_{\text{meta}}$ -SPh), 129.5 (6 C, $C_{\text{ortho}}$ -SPh), 131.1 (1 C, $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 135.2 (3 C, $C_{\text{ipso}}$ -S), 135.3 (3 C, $C_{\text{para}}$ -SPh), 136.8 (1 C, $\text{CH}_2$ -CH).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -8.7$ .
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 19.38$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 466 (37, $[\text{M}]^+$ ), 301 (100, $[\text{M} - \text{CH}=\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{STol} - \text{H}]^+$ ), 207 (80, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} + \text{H}]^-$ ), 105 (92, $[\text{M} - \text{unbekannt}]^+$ ).

### 6.2.8 Darstellung der cyclischen Verbindung 265

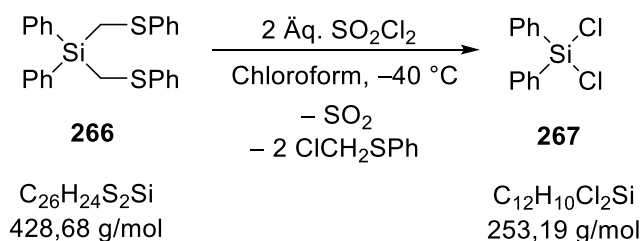


5 g (40 mmol, 1 eq.) Thioanisol wurden in 180 ml trockenem Diethylether gelöst. Anschließend wurde bei RT 16.1 ml (40 mmol, 1 eq.) *n*-BuLi zugegeben und für 14 h gerührt. Zu der entstandenen weißen Suspension wurde langsam bei  $-40$  °C 3.21 g N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]anilin (12.5 mmol, 0.31 eq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produktgemisch wieder in Pentan resuspendiert. Weiterhin wurde gefiltert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (restlichen Thioanisol entfernt). Das Produkt wurde als leicht gelbliches hoch viskoses Öl (3.71 g, 9.12 mmol, 73 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.11$ -1.15 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ ), 2.05-2.12 ( <i>pseudo</i> -quintett, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 2.61 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ -S), 2.63 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ -S), 3.28-3.31 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ), 6.76-6.79 (m, 3 H, N-Ph $_{\text{ortho}}$ , N-Ph $_{\text{para}}$ ), 7.08-7.12 (m, 2 H, CH $_{\text{para}}$ -SPh), 7.18-7.26 (m, 10 H, $2 \times [\text{CH}_{\text{meta,ortho}}], [\text{CH}_{\text{meta}}\text{-Ph}]$ ).
------------------	--

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 9.5$ (1 C, Si- $\text{CH}_2$ ), 16.5 (2 C, Si- $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 23.2 (1 C, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 49.5 (1 C, N- $\text{CH}_2$ ), 115.2 (2 C, N- $\text{Ph}_{ortho}$ ), 118.3 (2 C, N- $\text{Ph}_{meta}$ ), 125.2 (1 C, N- $\text{Ph}_{para}$ ), 126.9 (2 C, $\text{C}_{para}\text{-SPh}$ ), 128.8 (4 C, $\text{C}_{meta}\text{-SPh}$ ), 129.3 (4 C, $\text{C}_{ortho}\text{-SPh}$ ), 138.8 (2 C, $\text{C}_{ipso}\text{-S}$ ), 147.6 (1 C, $\text{C}_{ipso}\text{-N}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 8.9$ .
GC/EI-MS	$t_R = 14.03$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (10 min)]; m/z (%): 407 (36, $[\text{M}]^+$ ), 284 (100, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh}]^+$ ), 242 (8, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{SPh} - \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2]^+$ ), 174 (17, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-SPh} - \text{SPh} - \text{H}]^+$ ).
Elementaranalyse	Berechnet: C: 67.62      H: 6.05      N: 3.44 Gemessen: C: 67.0      H: 6.5      N: 3.3

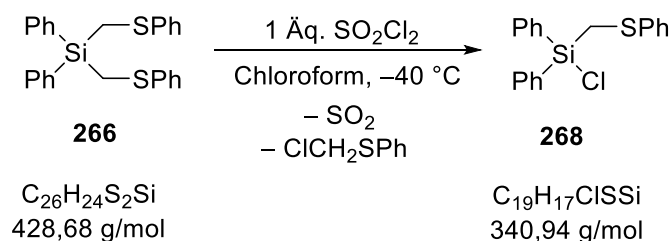
### 6.2.9 Spaltungsreaktion von Verbindung 266 mittels 2 Äq. $\text{SO}_2\text{Cl}_2$



Zu einer Lösung aus 7 mL Chloroform und 0.2 g Diphenyl[bis((phenylthio)methyl)silan (4.66 mmol, 1 eq.) wurde bei  $-40$  °C 0.075 mL  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (9.32 mmol, 2 eq.) zugegeben und über Nacht gerührt. Das Produktgemisch wurde über GC/MS bestimmt.

GC/EI-MS	$t_R = 6.20$ min [80 °C (1 min) - 30 °C·min $^{-1}$ - 300 °C (10 min)]; m/z (%): 253 (24, $[\text{M}]^+$ ), 216 (11, $[\text{M} - \text{Cl} - \text{H}]^+$ ), 174 (34, $[\text{M} - \text{Ph}]^+$ ), 150 (100, $[\text{M} - \text{Unbekannt}]^+$ ).
----------	--

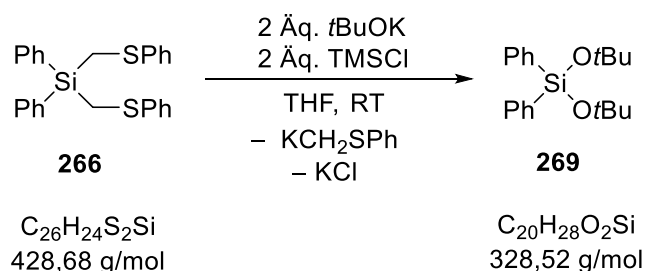
### 6.2.10 Spaltungsreaktion von Verbindung 266 mittels 1 Äq. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Zu einer Lösung aus 7 mL Chloroform und 0.2 g Diphenyl[bis((phenylthio)methyl)silan (4.66 mmol, 1 eq.) wurde bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  0.037 mL SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4.66 mmol, 1 eq.) zugegeben und über Nacht gerührt. Das Produktgemisch wurde über GC/MS bestimmt.

GC/EI-MS  $t_R = 9.11\text{ min}$  [ $80\text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) -  $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  -  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (10 min)];  
 m/z (%): 340 (70, [M]<sup>+</sup>), 217 (100, [M - CH<sub>2</sub>-SPh]<sup>+</sup>), 181 (29, [M - CH<sub>2</sub>SPh - Cl - H]<sup>+</sup>).

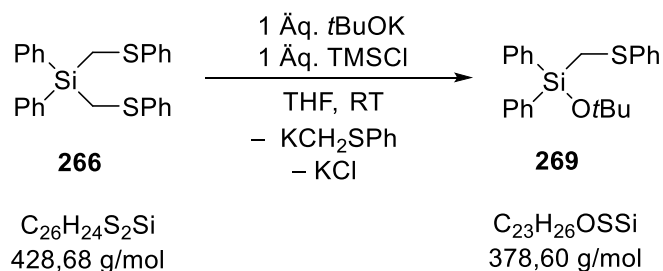
### 6.2.11 Spaltungsreaktion von Verbindung 266 mittels 2 eq. *t*-BuOK



Zu einer Lösung aus 7 mL THF und 0.2 g Diphenyl[bis((phenylthio)methyl)silan (4.66 mmol, 1 eq.) wurde bei RT 0.933 mL *t*-BuOK (9.32 mmol, 2 eq.) zugegeben und für 4 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit 0.11 mL (9.32 mmol, 2 eq.) TMSCl abgefangen. Das Produktgemisch wurde über GC/MS bestimmt.

GC/EI-MS  $t_R = 13.65\text{ min}$  [ $80\text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) -  $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  -  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (10 min)];  
 m/z (%): 328 (1, [M]<sup>+</sup>), 313 (60, [M - Me]<sup>+</sup>), 255 (14, [M - *t*-BuO]<sup>+</sup>), 199 (100, [M - *t*-BuO + H]<sup>+</sup>).

### 6.2.12 Spaltungsreaktion von Verbindung 266 mittels 1 eq. *t*-BuOK



Zu einer Lösung aus 7 ml THF mL und 0.2 g Diphenyl[bis((phenylthio)methyl)silan (4.66 mmol, 1 eq.) wurde bei RT 0.466 mL *t*-BuOK (1 eq.) zugegeben und für 4 h Gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit 0.055 mL (4.66 mmol, 1 eq.) TMSCl abgefangen. Das Produktgemisch wurde über GC/MS bestimmt.

GC/EI-MS:  $t_R = 20.70 \text{ min}$  [80 °C (1 min) - 30 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (10 min)];  
 m/z (%): 378 (13, [M]<sup>+</sup>), 305 (2, [M - *t*-BuO]<sup>+</sup>), 255 (12, [M - CH<sub>2</sub>-SPh]<sup>+</sup>), 199 (100, [M - *t*-BuO - CH<sub>2</sub>-SPh + H]<sup>+</sup>).

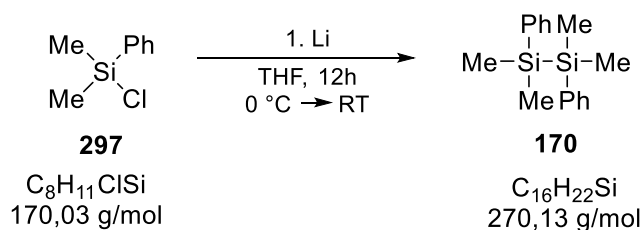
### 6.3 Kristallisationsansätze der verschiedenen Thioether-Liganden mit CuI und CuBr

Die Kristallisationsansätze wurden analog zu der von *Knorr et al.* publizierten Methode durchgeführt. Dabei wurden 1 mmol CuI oder CuBr in 7-9 ml MeCN oder Butyronitril über 10 min vollständig gelöst. Nun wurden jeweils 0.33/0.5/1 eq. des zu koordinierenden Liganden zugegeben und für 1 h gerührt. Der entstehende Niederschlag wurde erneut in der Hitze gelöst und die Reaktionsmischung über Nacht stehen gelassen. Das koordinierte Produkt fiel als weiße bis gelbliche Kristalle aus. Diese wurden weiterhin kristallographisch gemessen und charakterisiert. Es wurden von den erhaltenen Kristallen keine Schmelzpunkte, Elementanalyse oder Ausbeuten bestimmt.

## 6.4 Darstellung der Chlor- und Disilane

### 6.4.1 Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan

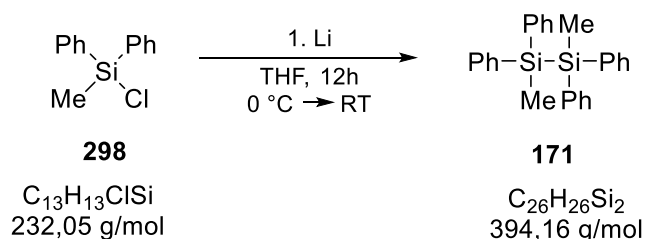
Alle Disilane wurden nach der im Arbeitskreis bekannten allgemeinen Vorschrift von *Dominik Auer* synthetisiert.<sup>[8]</sup>



Zu 30 mL THF und 406.5 mg (57.9 mmol, 1.0 eq) Lithium wurde bei 0 °C 9.6 mL (9.8 g, 1.0 eq) Dimethyl(phenyl)chlorsilan gegeben. Anschließend wurde für 12 h bei Raumtemperatur weitergerührt. THF wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und anschließend mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-3</sup> mbar, Ofentemperatur: 175 °C). Es wurde 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (5.45 g, 12.4 mmol, 70 %) als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup> H-NMR	(400.3 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 0.46 (s, 6 H, SiCH <sub>3</sub> ), 7.40-7.53; 7.66-7.69 (m, 10 H, 2x[Ph]).
{ <sup>1</sup> H} <sup>13</sup> C-NMR	(100.6 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = -3.9 (2 C, SiCH <sub>3</sub> ), 127.7 (1 C, C <sub>meta</sub> ) 128.4 (2 C, C <sub>para</sub> ) 133.8 (4 C, C <sub>ortho</sub> ) 138.9 (1 C, C <sub>ipso</sub> -S).
{ <sup>1</sup> H} <sup>29</sup> Si-NMR	(79.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = -21.4.
GC/EI-MS	t <sub>R</sub> = 5.2 min [80 °C (1 min) - 20 °C·min <sup>-1</sup> - 290 °C (2 min)]; m/z (%): 270 (20, [M] <sup>+</sup> ).

### 6.4.2 Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan



Zu 30 mL THF und 447 mg (64.5 mmol, 1.0 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 13.59 mL (15 g, 64.5 mmol, 1.0 eq.) Methylphenylchlorosilan gegeben und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde für 12 h bei Raumtemperatur weitergerührt. THF wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend eingeeengt. 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (3.36 g, 8.5 mmol, 43 %) wurde als weiße bis leicht gelbliche kristalline Substanz durch Kristallisation aus siedendem Toluol erhalten.

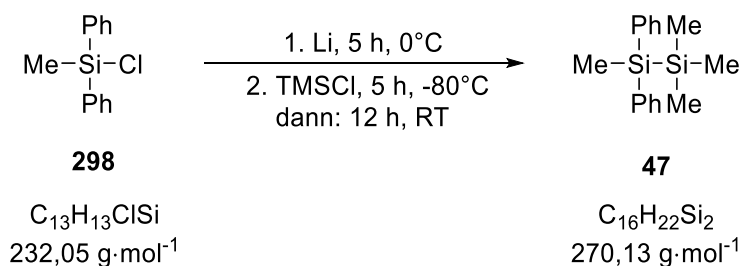
<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.67 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), 7.23-7.40 (m, 20 H, 4x[Ph]).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.1 (2 C; CH<sub>3</sub>), 127.8 (8 C; C<sub>meta</sub>), 128.9 (4 C; C<sub>para</sub>), 135.2 (8 C; C<sub>ortho</sub>), 136.5 (4 C; C<sub>ipso</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -23.0.

GC/EI-MS: t<sub>R</sub> = 9.71 min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 394 (17, [M]<sup>+</sup>), 191 (100 [M - SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

### 6.4.3 Darstellung von 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan

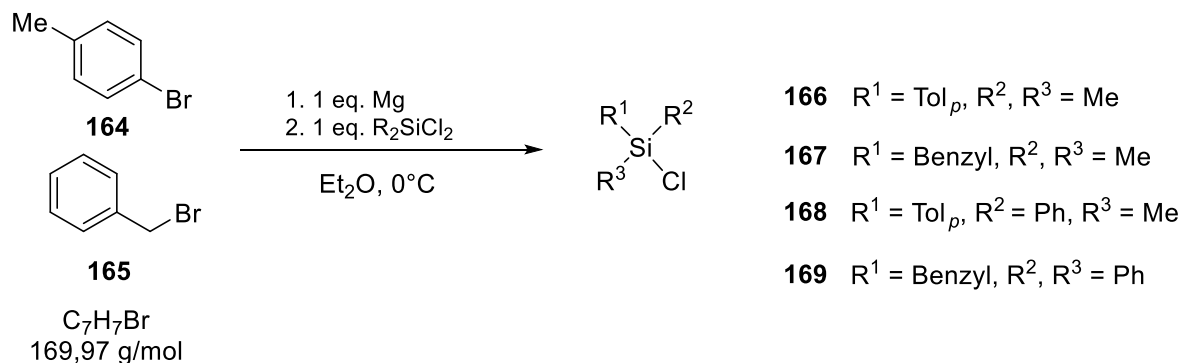


Zu 30 mL THF und 1.21 g (172.6 mmol, 4.0 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 9 mL (10 g, 43.1 mmol, 1.0 eq.) Methylphenylchlorosilan gegeben und für 5 h gerührt. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das nicht abreagierte Lithium abgetrennt. Die erhaltene rote Suspension wurde anschließend bei -80 °C zu einer Lösung aus

13.7 mL (11.7 g, 107,8 mmol, 2.5 eq.) TMSCl in THF getropft und für weitere 15 h bis RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden am Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck:  $10^{-2}$  mbar, Ofentemperatur: 170 °C). Das Produkt (3.86 g, 14.3 mmol, 66.3 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.08$ [s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.53 (s, 3 H; $\text{SiCH}_3$ ), 7.26 – 7.24 (m, 6 H; $\text{CH}_{\text{meta}}$ , $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.43 – 7.41 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -1.7$ [3 C; $\text{SiCH}_3$ ], 127.8 (4 C; $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 128.7 (2 C; $\text{C}_{\text{para}}$ ), 134.8 (4 C; $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 137.4 (2 C; $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -22.0$ ( $\text{SiMePh}_2$ ), $-18.9$ ( $\text{SiMe}_3$ ) ppm.
GC/EI-MS:	$t_{\text{R}} = 5.28$ min [80 °C (1 min) - 10 °C·min $^{-1}$ - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 270 (21, $[\text{M}]^+$ ), 197 (8, $[\text{M-SiMe}_3]^+$ ), 73 (9, $[\text{SiMe}_3]^+$ ).

#### 6.4.4 Darstellung der Ausgangschlorsilane 166, 167, 168 und 169



Die Chlorsilane wurden nach bekannter Methode aus der Literatur synthetisiert.<sup>[110]</sup>

3 g des jeweiligen Halogeneduktes wurde in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  im Tropftrichter vorgelegt. Das verdünnte Halogenedukt wurde nun langsam auf 1 eq Mg, suspendiert in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde nochmal für 20 min refluxiert. Im Anschluss wurde in einen zweiten Kolben 1 Äq. Dimethyldichlorosilan in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und bei 0°C langsam der frisch hergestellte Grignard dazugeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und nochmals für 1 h refluxiert. Das  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch in Pentan resuspendiert. Die Salze wurden inert abgetrennt und das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestille gereinigt.

Verbindung **166**

GC/EI-MS  $t_R = 3.46$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 184 (23, [M]<sup>+</sup>), 169 (100, [M - Me]<sup>+</sup>), 149 (3, [M - Cl]<sup>+</sup>).

Verbindung **167**

GC/EI-MS  $t_R = 3.77$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 184 (24, [M]<sup>+</sup>), 91 (100, [M - Me<sub>2</sub>SiCl]<sup>+</sup>).

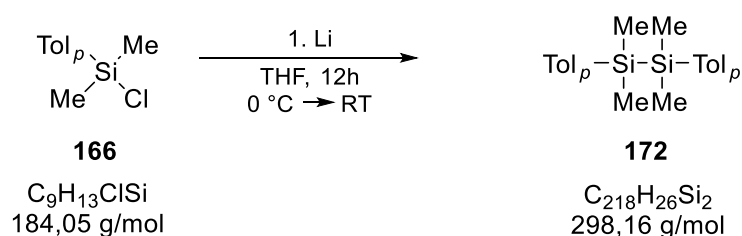
Verbindung **168**

GC/EI-MS  $t_R = 5.43$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 246 (29, [M]<sup>+</sup>), 231 (100, [M - Me]<sup>+</sup>), 155 (5, [M - Tol]<sup>+</sup>),  
 91 (13 [M = Tol]<sup>+</sup>).

Verbindung **169**

GC/EI-MS  $t_R = 6.81$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 308 (11, [M]<sup>+</sup>), 217 (100, [M - Benzyl]<sup>+</sup>), 181 (14, [M - Benzyl - Cl - H]<sup>+</sup>).

### 6.4.5 Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-di-*p*-tolylidisilan

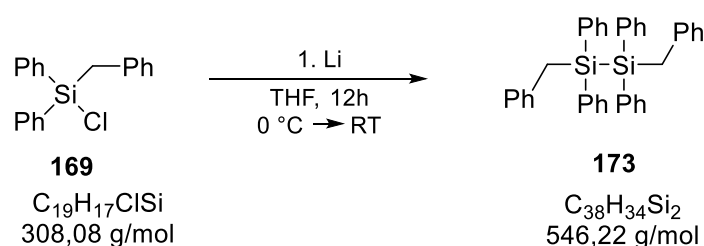


Zu 30 mL THF und 250 mg (36 mmol, 1 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 6.63 g (36 mmol, 1.0 eq.) Dimethyl-*para*-tolylchlorosilan gegeben. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das nicht abreagierte Lithium abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden am Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-3</sup> mbar, Ofentemperatur: 180 °C). Das Produkt (3.54 g, 23.7 mmol, 66 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.31 (s, 12 H; Si-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6 H; C-CH<sub>3</sub>), 7.13-7.20 (m, 4 H, CH<sub>meta</sub>), 7.30-7.32 (m, 4 H, CH<sub>ortho</sub>).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -3.7$ (4 C, Si- $\text{CH}_3$ ), 21.4 (2 C, C- $\text{CH}_3$ ), 128.6 (4 C, $C_{\text{meta}}\text{H-CH-C-Si}$ ), 133.9 (4 C, $C_{\text{ortho}}\text{H-C-Si}$ ), 135.3 (2 C, C-Si), 138.1 (2 C, $C_{\text{para}}\text{-CH}_3$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	-22.2.
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 7.00$ min [80 °C (1 min) - 10 °C·min <sup>-1</sup> - 300 °C (7.5 min)]; m/z (%): 298 (31, $[\text{M}]^+$ ), 283 (7, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 149 (100, $[\text{M} - \text{SiMe}_2\text{Tol}]^+$ ).

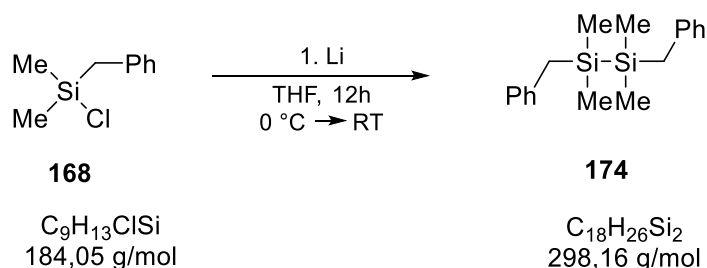
#### 6.4.6 Darstellung von 1,2-Dibenzyl-1,1,2,2-Tetraphenyldisilan



Zu 30 mL THF und 200 mg (28.8 mmol, 1 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 8.87 g (28.8 mmol, 1.0 eq.) Benzyl-diphenylchlorosilan gegeben. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das nicht abreagierte Lithium abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-5</sup> mbar, Ofentemperatur: 155 °C). Das Produkt (4.71 g, 17.2 mmol, 60 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$	(400.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.70$ (s, 4 H; Si- $\text{CH}_2$ ), 6.70-6.73 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{meta}}\text{-Benzyl}$ ), 7.03-7.05 (m, 6 H, $\text{CH}_{\text{ortho,para}}\text{-Benzyl}$ ), 7.22-7.24 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{meta,para}}\text{-Ph}$ ), 7.33-7.37 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 23.2$ (2 C, C- $\text{CH}_2$ ), 124.5 (2 C, $C_{\text{para}}\text{H-Benzyl}$ ), 127.6 (8 C, $C_{\text{meta}}\text{H-Ph}$ ), 127.6 (2 C, $C_{\text{meta}}\text{-Benzyl}$ ), 128.0 (2 C, $C_{\text{ortho}}\text{-Benzyl}$ ), 129.1 (4 C, $C_{\text{para}}\text{-Ph}$ ), 134.7 (4 C, $C_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ), 136.3 (8 C, $C_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ), 138.8 (2 C, $C_{\text{ipso}}\text{-Benzyl}$ ).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	-19.9.
GC/EI-MS	$t_{\text{R}} = 22.74$ min [80 °C (1 min) - 10 °C·min <sup>-1</sup> - 300 °C (7.5 min)]; m/z (%): 455 (100, $[\text{M} - \text{Benzyl}]^+$ ), 377 (43, $[\text{M} - \text{Benzyl} - \text{Ph} - \text{H}]^+$ ), 273 (54, $[\text{M} - \text{SiPh}_2 - \text{Benzyl}]^+$ ).

### 6.4.7 Darstellung von 1,2-Dibenzyl-1,1,2,2-Tetramethyldisilan



Zu 30 mL THF und 250 mg (36 mmol, 1 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 6.63 g (36 mmol, 1.0 eq.) Benzyltrimethylchlorosilan gegeben. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das nicht abreagierte Lithium abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingengt und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-5</sup> mbar, Ofentemperatur: 115 °C). Das Produkt (3.96 g, 26.6 mmol, 74 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

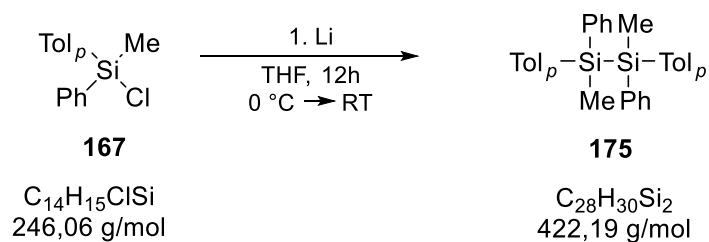
<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.00 (s, 12 H; Si-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 4 H; Si-CH<sub>2</sub>), 6.97-6.99 (m, 4 H, CH<sub>meta</sub>), 7.07-7.11 (m, 2 H, CH<sub>para</sub>), 7.22-7.25 (m, 4 H, CH<sub>ortho</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.1 (4 C, Si-CH<sub>3</sub>), 24.8 (2 C, Si-CH<sub>2</sub>), 124.0 (2 C, C<sub>para</sub>H), 128.1 (4 C, C<sub>meta</sub>H-C-Si), 128.2 (4 C, C<sub>ortho</sub>H), 140.3 (2 C, C<sub>ipso</sub>-Si).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR -16.8.

GC/EI-MS t<sub>R</sub> = 7.26 min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 298 (0.3 [M]<sup>+</sup>), 283 (3, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 207 (100, [M - Benzyl]<sup>+</sup>), 191 (25, [M - Benzyl - Me - H]<sup>+</sup>), 149 (22, [M - SiMe<sub>2</sub> - Benzyl]<sup>+</sup>).

### 6.4.8 Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,2-Diphenyl-1,2-di-*p*-tolylidisilan



Zu 30 mL THF und 200 mg (28.8 mmol, 1 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 7.09 g (28.8 mmol, 1.0 eq.) Methylphenyl-*para*-tolylchlorosilan gegeben. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das nicht abreagierte Lithium abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-5</sup> mbar, Ofentemperatur: 170 °C). Das Produkt (6.08 g, 14.4 mmol, 50 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

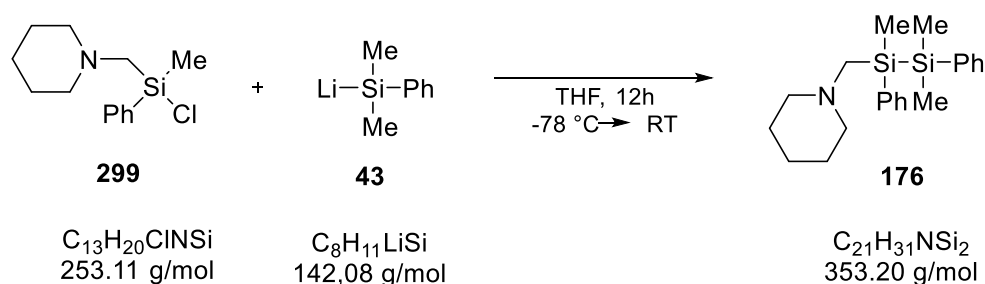
<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.67 (s, 6 H; Si-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6 H; C-CH<sub>3</sub>), 7.15-7.21 (m, 8 H, CH<sub>meta</sub>), 7.27-7.42 (m, 10 H, CH<sub>ortho,para</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.1 (2 C, Si-CH<sub>3</sub>), 21.4 (2 C, C-CH<sub>3</sub>), 127.6 (2 C, C<sub>meta</sub>-Tol), 127.7 (2 C, C<sub>meta</sub>-Ph), 128.8 (2 C, Si-C<sub>ipso</sub>-Tol), 129.7 (2 C, C<sub>para</sub>-Ph), 135.2 (4 C, C<sub>ortho</sub>), 135.9 (2 C, C<sub>ipso</sub>-Ph), 136.9 (2 C, C<sub>para</sub>-Ph).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR -23.5.

GC/EI-MS: t<sub>R</sub> = 10.03 [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 422 g/mol (23, [M]<sup>+</sup>), 407 (1, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 211 (100, [M - SiPhMeTol]<sup>+</sup>).

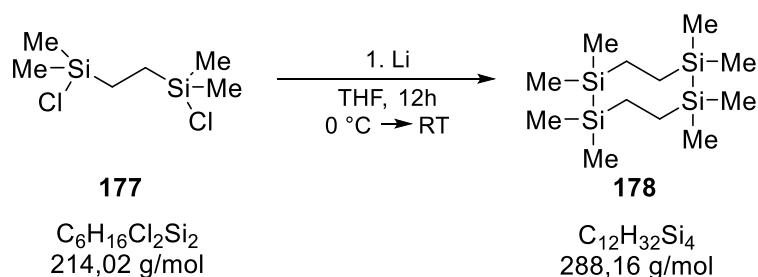
#### 6.4.9 Darstellung des unsymmetrischen Disilans 176



Das unsymmetrische Disilan **176** wurde nach bekannter Synthese Vorschrift von *Auer* synthetisiert und isoliert.<sup>[111]</sup>

GC/EI-MS: t<sub>R</sub> = 11.08 [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 353 g/mol (9, [M]<sup>+</sup>), 348 (11, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 255 (100, [M - CH<sub>2</sub>-Piperidin]<sup>+</sup>).

### 6.4.10 Darstellung des cyclischen Disilans 178



Zu einer Suspension aus 30 mL THF und 100 mg (14.4 mmol, 1 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 3.08 g (14.4 mmol, 1.0 eq.) 1,2-bis(Chlorodimethylsilyl)ethan gegeben. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das Lithium abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-5</sup> mbar, Ofentemperatur: 125 °C). Das Produkt (1.24 g, 8.64 mmol, 60 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

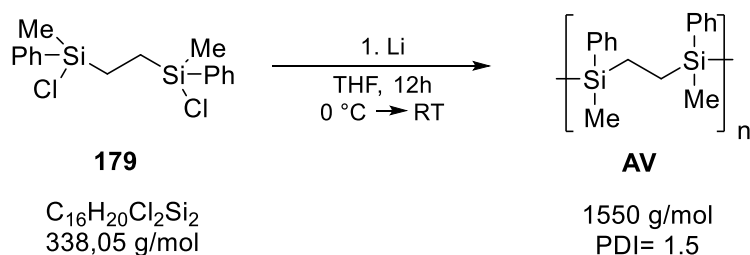
<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.06 (s, 24 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.71 (s, 8 H, Si-CH<sub>2</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.8 (8 C, Si-CH<sub>3</sub>), 8.9 (4 C, Si-CH<sub>2</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR -15.1.

GC/EI-MS  $t_R = 4.59$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 288 (25, [M]<sup>+</sup>), 273 (7, [M - Me]<sup>+</sup>), 260 (9, [M - Ethyl]<sup>+</sup>),  
 245 (8, [M - Ethyl - Me]<sup>+</sup>), 116 (73, [M = Me<sub>2</sub>Si-SiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 73 (100,  
 [M = SiMe<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>).

### 6.4.11 Darstellung des disilanbasierten Polymers AV



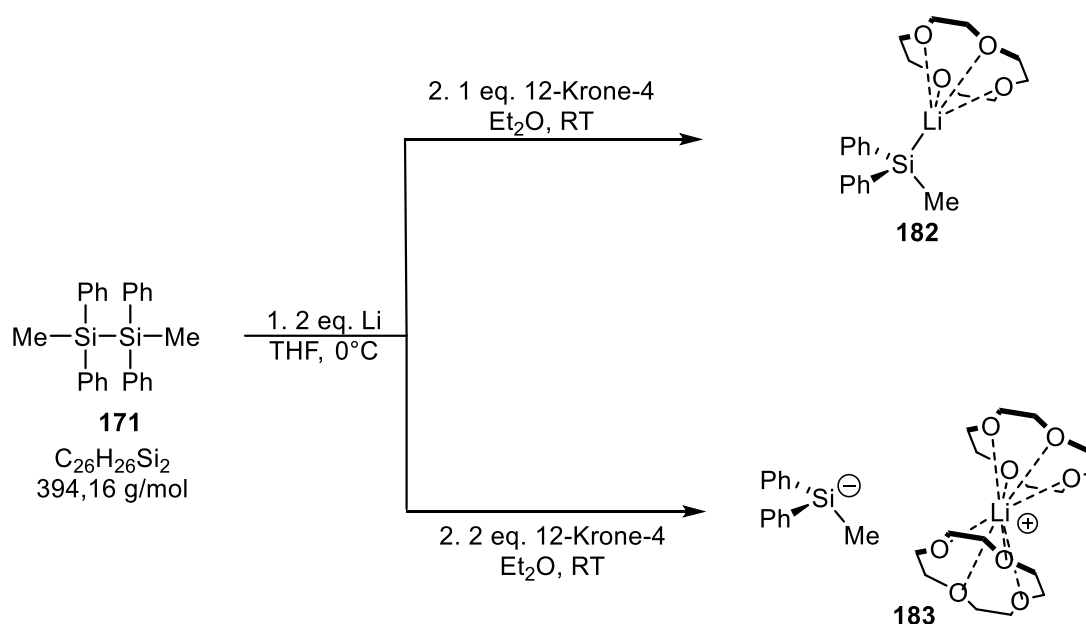
Zu einer Suspension aus 30 mL THF und 100 mg (14.4 mmol, 1 eq.) Lithium wurde bei 0 °C 4.87 g (14.4 mmol, 1.0 eq.) 1,2-bis[Chloro(methyl)(phenyl)silyl]ethan gegeben. Dann wurde weitere 12 h bei RT gerührt und weiterhin das Lithium

abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde als weiß-gelblicher Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde nicht aufgereinigt und es wurde keine Ausbeute bestimmt.

GPC: 1550 g/mol; PDI: 1.5

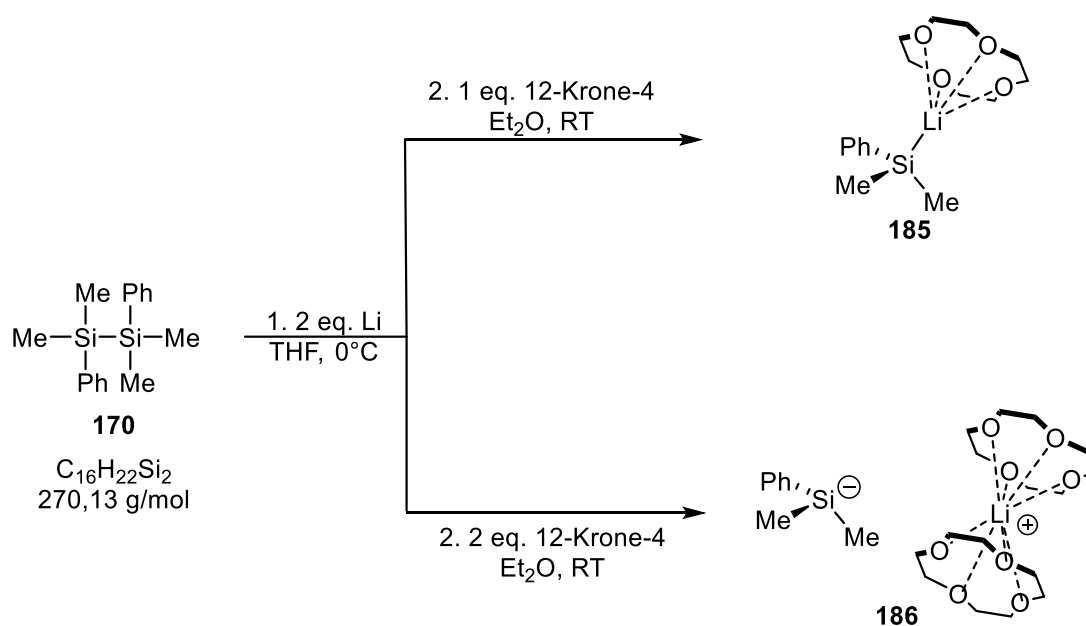
## 6.5 Darstellung von metallierten Silanen und freien Silylanionen durch Spaltung mittels Alkalimetalle und Alkoholaten

### 6.5.1 Darstellung von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})\text{SiMePh}_2]$ und $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+ [\text{SiMePh}_2]^-$



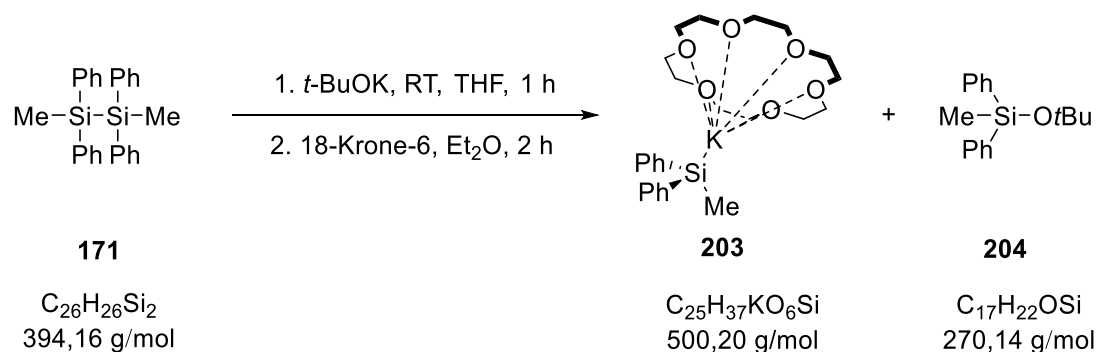
Zu einer Lösung aus 2 ml THF und 250 mg (0.634 mmol, 1.0 eq.) Methyldiphenyldisilan wurde bei RT 8.8 mg (1.26 mmol, 2 eq.) Lithium zugegeben und für 4 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das THF im Vakuum entfernt und das Produktgemisch erneut in Et<sub>2</sub>O resuspendiert. Nun wurde langsam 111 mg (0.634 mmol, 1 eq.) bzw. 222 mg (1.26 mmol, 2eq.) 12-Krone-4 hinzugegeben und dann die Verbindung zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Die Verbindung wurde als hell gelbe bis dunkel orangene Kristalle erhalten.

### 6.5.2 Darstellung von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})\text{SiMe}_2\text{Ph}]$ und $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+ [\text{SiMe}_2\text{Ph}]^-$



Zu einer Lösung aus 2 ml THF und 250 mg (0.925 mmol, 1.0 eq.) Dimethylphenyldisilan wurde bei RT 13 mg (1.85 mmol, 2 eq.) Lithium zugegeben und für 4 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das THF im Vakuum entfernt und das Produktgemisch erneut in Et<sub>2</sub>O resuspendiert. Nun wurde langsam 163 mg (0.925 mmol, 1 eq.) bzw. 326 mg (1.85 mmol, 2 eq.) 12-Krone-4 hinzugegeben und dann die Verbindung zur Kristallisation bei –30°C gelagert. Die Verbindung wurde als hell gelbe bis dunkel orangene Kristalle erhalten.

### 6.5.3 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{SiMePh}_2]$

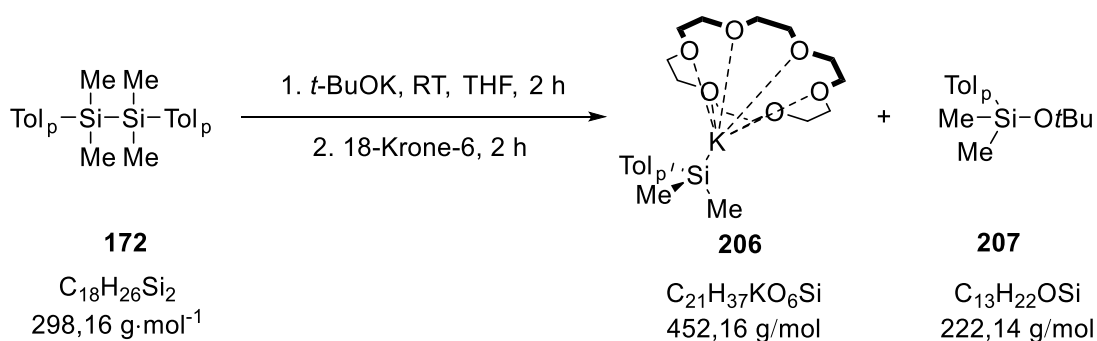


Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 300 mg (0.506 mmol, 1.0 eq.) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan wurde bei RT 0.46 mL (0.9 eq) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. Anschließend wurden 134 mg

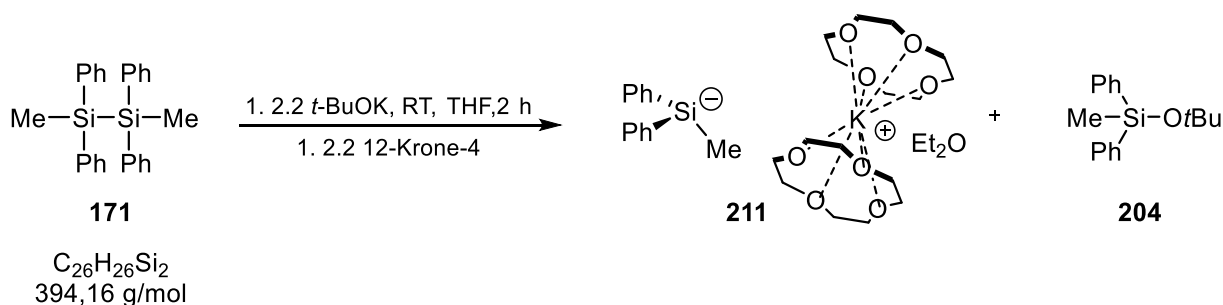
(0.506 mmol, 1.0 eq.) 18-Krone-6 zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als viskoses orangenes bis rotes Öl erhalten und in wenigen mL eines Lösemittels (Tabelle 6.1) aufgenommen. Die Kristallisation wurde bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle 6.1) durchgeführt. Die Kristalle waren nicht messbar.

Tabelle 6.1 Ergebnisse der Kristallisation unter Nennung der untersuchten Bedingungen.

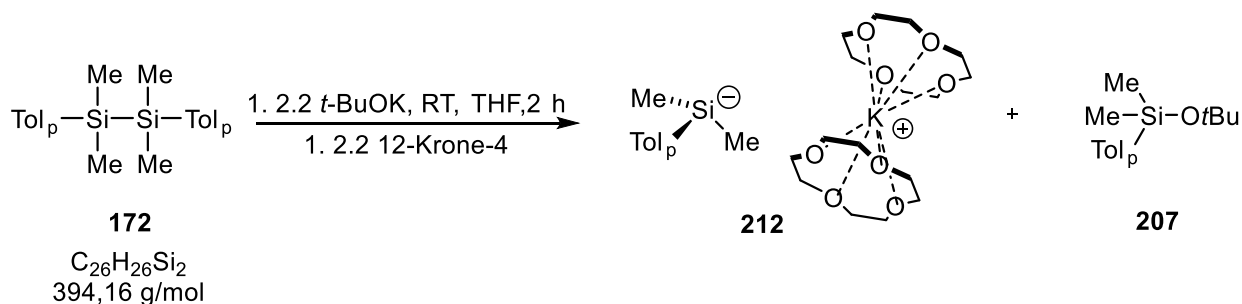
<b>Lösemittel</b>	<b>Temperatur / °C</b>	<b>Ergebnis</b>
Et <sub>2</sub> O	-30	Bildung kleiner hellgelber Kristalle
Wenig Et <sub>2</sub> O	-30	Bildung kleiner hellgelber Kristalle
Et <sub>2</sub> O + <i>n</i> -Pentan	-30	Keine Bildung von Kristallen
THF	-30 / -80	Keine Bildung von Kristallen
THF + Et <sub>2</sub> O	-80	Keine Bildung von Kristallen
THF + Cyclohexan	-80	Keine Bildung von Kristallen
Toluol	-80	Bildung kleiner hellgelber Kristalle
Toluol + Et <sub>2</sub> O	-80	Keine Bildung von Kristallen
Toluol + THF	-80	Keine Bildung von Kristallen

6.5.4 Darstellung von [K(18-Krone-6)SiMeTol<sub>2</sub>]

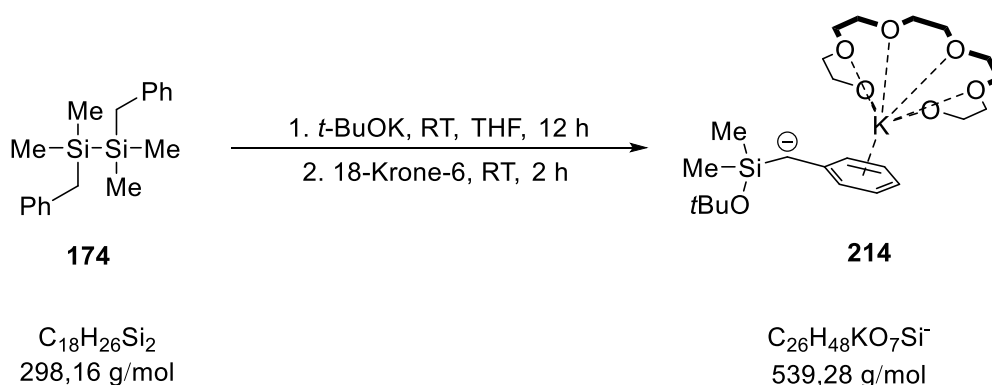
Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 150 mg (0.503 mmol, 1.0 eq.) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-ditolylsilan wurde bei RT 0.25 mL (1.1 mmol, 1.1 eq.) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. THF wurde im Vakuum entfernt. Dann wurden 4 mL Et<sub>2</sub>O und 0,09 mL (0.55 mmol, 1.1 eq.) 12-Krone-4 zugegeben und dann die Verbindung zur Kristallisation bei –30°C gelagert. Die Verbindung wurde als hell gelbe bis dunkel orangene Kristalle erhalten.

6.5.5 Darstellung von [K(12-Krone-4)SiMePh<sub>2</sub>]

Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 100 mg (0.253 mmol, 1.0 eq.) 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-diphenyldisilane wurde bei RT 0.77 mL (2.2 eq, 0.556 mmol) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. THF wurde im Vakuum entfernt. Die Reaktionsmischung wurde in 8-10 mL Et<sub>2</sub>O erneut gelöst und 0,127 ml (0.556 mmol, 2.2 eq.) 12-Krone-4 zugegeben und dann zum auskristallisieren 12 h bei –30 °C gelagert. Das Produkt wurde als dunkel grüne Nadeln erhalten.

6.5.6 Darstellung von [K(12-Krone-4)SiMeTol<sub>p</sub>]<sup>-</sup>

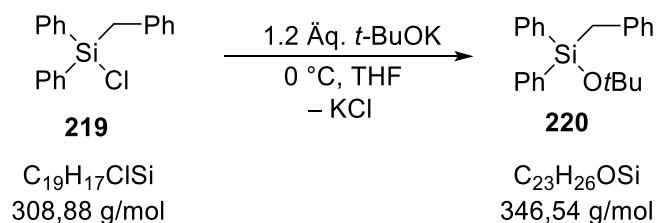
Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 150 mg (0.503 mmol, 1.0 eq.) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-ditolylsilan wurde bei RT 0.50 mL (1.1 mmol, 2.2 eq) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. THF wurde im Vakuum entfernt. Dann wurden 8 mL Et<sub>2</sub>O und 0,18 mL (1.1 mmol, 2.2 eq.) 12-Krone-4 zugegeben und dann die Verbindung zur Kristallisation bei -30°C gelagert. Die Verbindung wurde als hell gelbe bis dunkel orangene Kristalle erhalten.

6.5.7 Darstellung der metallierten Spezies von Benzyl-(*tert*-Butanolat)dimethylsilans 174

Zu einer Lösung aus 2 mL trockenem THF und 300 mg (1.01 mmol, 1 eq.) 1,2-Dibenzyl-1,1,2,2-tetramethylsilan wurde bei RT 1.01 mL einer 1 M *t*-BuOK (1 eq.) und 12 h gerührt. Dann wurden 240.27 mg 18-Krone-6 (0.91 mmol, 0.9 eq.) zugegeben und weitere 2 h gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 2 mL Et<sub>2</sub>O gegeben. Die rötliche Lösung wurde bei -30 °C gelagert. Das Produkt wurde als dunkelgelbe Kristalle erhalten.

## 6.6 Darstellung des Alkoxysilans 220 und nachfolgende $\alpha$ -Funktionalisierung

### 6.6.1 Darstellung von Benzyl(*tert*-butoxy)diphenylsilan (220)



Zu einer Lösung aus 30 mL trockenem THF und 2 g (6.50 mmol, 1 eq.) Benzylchlorodiphenylsilan wurde bei 0°C 0.87 g (7.8 mmol, 1 eq.) *t*-BuOK zugegeben und 12 h gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurde Pentan zugegeben und die Salze über eine Filtration entfernt. Das Produkt wurde nicht weiter aufgereinigt. Das Produkt (2.14 g, 6.17 mmol, 95 %) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

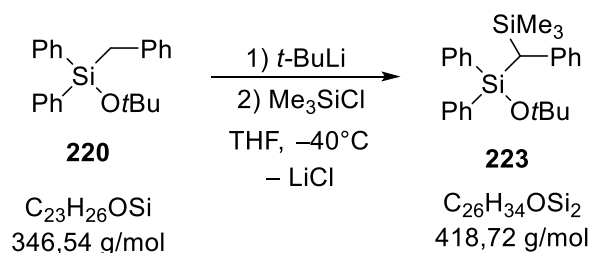
$^1\text{H-NMR}$  (400.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (s, 9 H; C- $\text{CH}_3$ ), 2.62 (s, 2 H; C- $\text{CH}_3$ ), 6.85-6.87 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ -Benzyl), 6.94-6.96 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{para}}$ -Benzyl), 7.00-7.03 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ -Benzyl), 7.23-7.26 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ -Ph), 7.30-7.34 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{para}}$ -Ph), 7.46-7.48 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ -Ph).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.2$  (1 C, Si- $\text{CH}_2$ ), 39.9 (3 C, C- $\text{CH}_3$ ), 73.7 (1 C, C- $\text{CH}_3$ ), 124.1 (1 C,  $\text{C}_{\text{para}}$ -Benzyl), 127.5 (4 C,  $\text{C}_{\text{meta}}$ -Benzyl,  $\text{C}_{\text{para}}$ -Ph), 127.7 (2 C,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ -Benzyl), 129.2 (4 C,  $\text{C}_{\text{meta}}$ -Ph), 129.5 (4 C,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ -Ph), 134.6 (1 C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Benzyl), 138.3 (1 C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Ph).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  -17.0.

GC/EI-MS  $t_{\text{R}} = 4.59$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min $^{-1}$  - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 288 (25,  $[\text{M}]^+$ ), 273 (7,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ), 260 (9,  $[\text{M} - \text{Ethyl}]^+$ ),  
 245 (8,  $[\text{M} - \text{Ethyl} - \text{Me}]^+$ ), 116 (73,  $[\text{M} = \text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2]^+$ ), 73 (100,  
 $[\text{M} = \text{SiMe}_3 + \text{H}]^+$ ).

## 6.6.2 $\alpha$ -Deprotonierung des Alkoxysilans 220

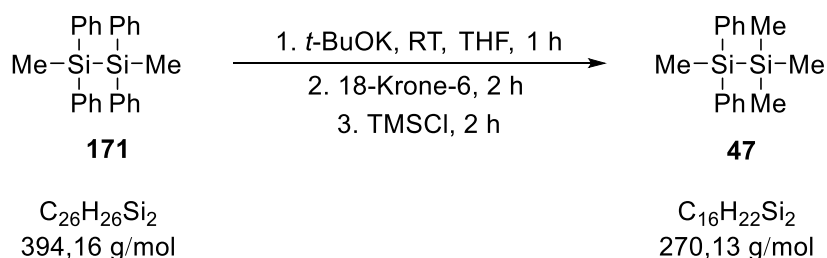


Zu einer Lösung aus 15 mL trockenem THF und 500 mg (1.63 mmol, 1 eq.) Benzyl(*tert*-butoxy)diphenylsilan wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  0.759 ml 1.9 M *t*-BuLi (1.63 mmol, 1 eq.) zugegeben und 1 h gerührt. Im Anschluss wurde mit 0.186 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.95 mmol, 1.2 eq.) zugegeben und für 12 h Gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurde Pentan zugegeben und die Salze über eine Filtration entfernt. Das Rohprodukt wurde nicht weiter aufgereinigt. Das Rohprodukt (438 mg, 1.3 mmol, 80 %) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

GC/EI-MS  $t_R = 7.77$  min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 418 (1, [M]<sup>+</sup>), 255 (30, [M - CH<sub>2</sub>-SPh - SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 199 (100, [M - *t*-BuO - CH<sub>2</sub>-SPh - SiMe<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>), 73 (4, [M = SiMe<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>).

## 6.7 Abfangreaktion der Disilane

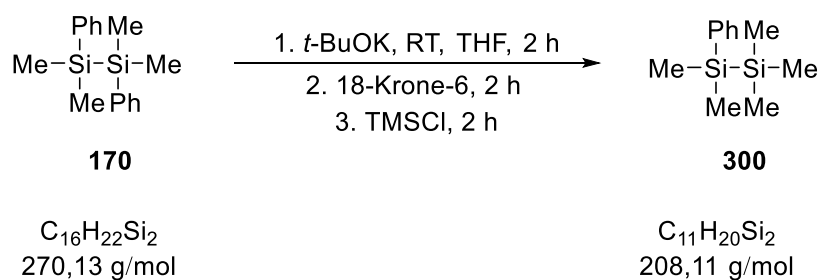
### 6.7.1 Abfangreaktion von [K(18-Krone-6)SiMePh<sub>2</sub>] mit TMSCl



Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 300 mg (0.506 mmol, 1.0 eq.) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan wurde bei RT 0.46 mL (0.9 eq) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. Anschließend wurden 134 mg (0.506 mmol, 1.0 eq.) 18-Krone-6 zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Dann wurden 0.06 mL TMSCl (0.506 mmol, 1.0 eq) dazugegeben und nochmals 2 h gerührt.

GC/EI-MS:  $t_R = 5.17$  min; [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 271.1 (5, [M + H]<sup>+</sup>), 255 (58, [M – Me]<sup>+</sup>), 199 (100, [M – TMS]<sup>+</sup>), 105(7, [Si-Ph]<sup>+</sup>), 77 (7, [Ph]<sup>+</sup>).

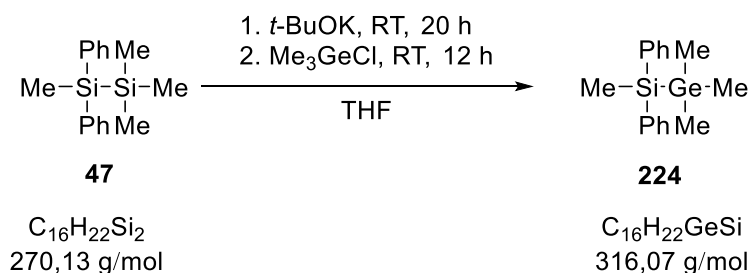
### 6.7.2 Abfangreaktion von [K(18-Krone-6)SiMe<sub>2</sub>Ph] mit TMSCl



Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 300 mg (1.11 mmol, 1.0 eq.) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan wurde bei RT 1.0 mL (0.9 eq) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. Dann wurden 293 mg (0.506 mmol, 1.0 eq.) 18-Krone-6 zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Anschließend wurden 0.14 mL TMSCl (1.11 mmol, 1.0 eq) dazugegeben und nochmals 2 h gerührt.

GC/EI-MS  $t_R = 3.61$  min; [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 250 °C (5.5 min)]; m/z (%): 208 (7, [M]<sup>+</sup>), 193 (46, [M – Me]<sup>+</sup>), 135 (100, [M – TMS]<sup>+</sup>), 105 (11, [Si-Ph]<sup>+</sup>), 73 (12, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

### 6.7.3 Darstellung von Methyl-diphenyl(trimethylgermanyl)silan



Zu einer Lösung aus 2 mL trockenem THF und 200 mg (0.741 mmol, 1.0 eq) 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan wurde bei RT 0.67 mL (75.1 mg, 0.67 mmol, 0.9 eq.) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung gegeben und für 20 h gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum bei 60 °C entfernt. Anschließend wurden 114 mg (1 eq, 0.741 mmol) Trimethylgermaniumchlorid zugegeben und 12 h gerührt. Erneut wurden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (Druck: 10<sup>-2</sup> mbar, Ofentemperatur: 220 °C). Ein Produktgemisch wurde als viskoses, gelbliches Öl erhalten. Es wurde keine Ausbeute bestimmt.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.01-0.02 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), 0.27 (s, 9 H; GeCH<sub>3</sub>), 7.24-7.30 (m, 6 H; CH<sub>meta</sub>, CH<sub>para</sub>), 7.43-7.44 (m, 4 H; CH<sub>ortho</sub>),

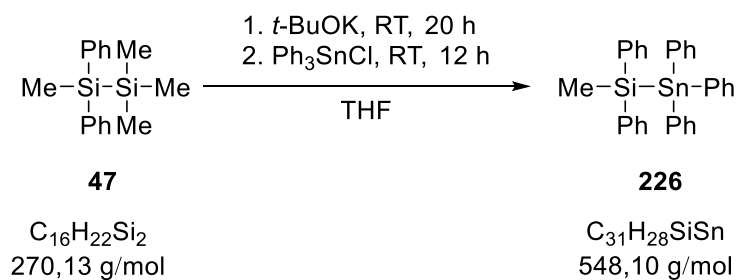
{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (1 C; SiCH<sub>3</sub>), 3.0 (3 C; CH<sub>3</sub>Ge), 127.6 (4 C; C<sub>meta</sub>), 127.8 (2 C; C<sub>para</sub>), 134.0 (4 C; C<sub>ortho</sub>), 135.3 (2 C; C<sub>ipso</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -11.0.

GC/EI-MS t<sub>R</sub> = 19.46 min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 317 (94, [M + H]<sup>-</sup>), 239 (8, [M - Ph]<sup>+</sup>), 197 (100, [M - GeMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 119 (14, [M - SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).



### 6.7.5 Darstellung von Methyl-diphenyl(triphenylstannyl)silan



Zu einer Lösung aus 2 mL trockenem THF und 200 mg (0.741 mmol, 1.0 eq) 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan wurde bei RT 0.67 mL (75.1 mg, 0.67 mmol, 0.9 eq.) einer 1 M *t*-BuOK-Lösung gegeben und für 20 h gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum bei 60 °C entfernt. Anschließend wurden 286 mg (1 eq, 0.741 mmol) Triphenylzinnchlorid zugegeben und 12 h gerührt. Erneut wurden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Ein Produktgemisch wurde als hochviskoses, weißes Öl erhalten. Es wurde keine Ausbeute bestimmt.

<sup>1</sup>H-NMR (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.55 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), 7.24-7.43 (m, 6 H; SiCH<sub>meta,para</sub>), 7.54-7.71 (m, 19 H; SnCH<sub>ortho,meta,para</sub>, SiCH<sub>ortho</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.6 (s, 1 C; SiCH<sub>3</sub>), 128.8 (m, 9 C; SnC<sub>para</sub>), 129.9 (s, 2 C; SiC<sub>meta</sub>), 134.1 (s, 4 C; SiC<sub>ortho</sub>), 136.3 (m, 6 C; SnC<sub>ortho</sub>), 138.7 (s, 3 C; SnC<sub>ipso</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -10.9.

{<sup>1</sup>H}<sup>119</sup>Sn-NMR (149.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -102.8.

GC/EI-MS *t*<sub>R</sub> = 27.67 min [80 °C (1 min) - 10 °C·min<sup>-1</sup> - 300 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 470 (18, [M-Ph]<sup>+</sup>), 455 (100, [M-Ph-Me]<sup>+</sup>), 197 (27, [M-SnPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

## 7. Literatur

- [1] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, E. Buchholz, E. Kölling, D. Rehorek, *Anorganische Chemie. Ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim [etc.], **1992**.
- [3] K. Su, T. D. Tilley, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3459–3468.
- [4] *Europäisches Arzneibuch (Pharmacopoea Europaea)*, 6. Aufl., Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart, **2008**.
- [5] M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688–1691.
- [6] C. Däschlein, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2007**.
- [7] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286.
- [8] D. Auer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2004**.
- [9] C. Strohmann, C. Däschlein, *Chem. Commun.* **2008**, 2791–2793.
- [10] M. Knorr, F. Guyon, A. Khatyr, C. Strohmann, M. Allain, S. M. Aly, A. Lapprand, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9917–9934.
- [11] A. K. K. Tamao, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58.
- [12] P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *175*, 75–124.
- [13] C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *4*, 1013–1018.
- [14] M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3288–3291.
- [15] H. Gilman, D. J. Peterson, D. Wittenberg, *Chem. ind.* **1958**, 11479–11480.
- [16] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.
- [17] A. Herrmann, I. Sängler, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 1484–1489.
- [18] C. Däschlein, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2009**.
- [19] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *2*, 221–226.
- [20] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777.
- [21] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023–1030.
- [22] C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc.* **1967**, 2188–2191.
- [23] D. Bravo-Zhivotovskii, G. Molev, V. Kravchenko, M. Botoshansky, A. Schmidt, Y. Apeloig, *Organometallics* **2006**, *25*, 4719–4721.

- [24] A. Kawachi, K. Tamao, *BCSJ* **1997**, *70*, 945–955.
- [25] M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 20–25.
- [26] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Chem. Soc.* **1976**, 176–177.
- [27] M. Porchia, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, G. Rossetto, P. Zanella, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *4*, 677–681.
- [28] C. Strohmann, D. Schilbach, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7968–7969.
- [29] C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864–4866.
- [30] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *4*, 168–169.
- [31] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. Kolani, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 973–979.
- [32] J. L. Brefort, R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 9–15.
- [33] C. Däschlein, S. O. Bauer, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *9*, 1454–1465.
- [34] Y.-R. Fang, Y. Gao, P. Ryberg, J. Eriksson, M. Kołodziejska-Huben, A. Dybała-Defratyka, S. Madhavan, R. Danielsson, P. Paneth, O. Matsson, *Chemistry* **2003**, *9*, 2696–2709.
- [35] M. Müller, M. Brönstrup, O. Knopff, V. Schulze, R. W. Hoffmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2931–2937.
- [36] C. Krempner, M. H. Chisholm, J. Gallucci, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 416–420.
- [37] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1638–1642.
- [38] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 443–451.
- [39] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Organometallics* **2002**, *21*, 3827–3830.
- [40] M. Aghazadeh Meshgi, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2015**, *34*, 3721–3731.
- [41] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie. Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [42] W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482–7489.
- [43] A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84.

- [44] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337–345.
- [45] J. H. Exner, E. C. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1782–1787.
- [46] P. G. Williard, G. J. MacEwan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7671–7672.
- [47] V. Halaška, L. Lochmann, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 3245–3253.
- [48] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 805–810.
- [49] J. D. Kahn, A. Haag, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 212–220.
- [50] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3388–3396.
- [51] a) E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3777–3786; b) J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B:* **1982**, *38*, 2251–2253.
- [52] W. Clegg, S. T. Liddle, A. M. Drummond, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570.
- [53] V. Leich, K. Lamberts, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14315–14321.
- [54] C. Kleeberg, C. Borner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *15*, 2799–2806.
- [55] P. R. Likhar, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.* **2004**, 1764–1765.
- [56] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1762–1770.
- [57] C. Strohmam, C. Däschlein, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 704–705.
- [58] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, *12*, 580–582.
- [59] C. Däschlein, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *1*, 43–52.
- [60] A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11–45.
- [61] M. Nakamoto, T. Fukawa, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15160–15161.
- [62] M. Ichinohe, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2003**, *22*, 4621–4623.
- [63] D. Pinchuk, J. Mathew, A. Kaushansky, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10258–10262.
- [64] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 713–719.
- [65] E. J. Corey, D. Seebach, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4097–4099.
- [66] O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 159–168.

- [67] J. Yoshida, H. Tsujishima, K. Nakano, S. Isoe, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 129–135.
- [68] C. Strohmann, S. Lüdtkke, E. Wack, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 799–805.
- [69] U.-P. Apfel, D. Troegel, Y. Halpin, S. Tschierlei, U. Uhlemann, H. Görls, M. Schmitt, J. Popp, P. Dunne, M. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10117–10132.
- [70] C.-N. Hsiao, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1963–1966.
- [71] C. Rissing, D. Y. Son, *Organometallics* **2008**, *27*, 5394–5397.
- [72] C. Strohmann, B. C. Abele, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2514–2516.
- [73] S. Lüdtkke, *Staatsexamen*, Universität Saarbrücken, **1994**.
- [74] J. Frenzel-Dettweiler, *Staatsexamen*, Universität Saarbrücken, **1995**.
- [75] K. Grauvogel, *Staatsexamen*, Universität Saarbrücken, **1995**.
- [76] P. Klán, J. Wirz (Hrsg.) *Postgraduate chemistry series*, Wiley, Chichester, U.K., **2009**.
- [77] A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, **2007**, 1361.
- [78] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, *4*, 555–558.
- [79] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, L7–L21.
- [80] E. J. Bowen, K. West, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4394–4395.
- [81] P. V. Bernhardt, B. M. Flanagan, M. J. Riley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3579–3584.
- [82] A. Vogler, H. Kunkely in *Top. Curr. Chem.*, Vol. 213, Springer, Berlin, Heidelberg, **2001**, 143–182.
- [83] A. Døssing, H. Toftlund, A. Hazell, J. Bourassa, P. C. Ford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 335–340.
- [84] A. A. Fagin, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. F. Shestakov, A. P. Pushkarev, T. V. Balashova, A. A. Maleev, M. N. Bochkarev, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4558–4562.
- [85] W. J. Evans, M. Fang, G. Zucchi, F. Furche, J. W. Ziller, R. M. Hoekstra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11195–11202.
- [86] R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3858–3865.
- [87] S. S. Kidambi, D.-K. Lee, A. Ramamoorthy, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3142–3151.
- [88] M. A. Subhan, H. Nakata, *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *130*, 37–40.

- [89] J. Elistratova, I. Strel'nik, K. Brylev, M. A. Shestopalov, T. Gerasimova, V. Babaev, K. Kholin, A. Dobrynin, E. Musina, S. Katsyuba, *J. Lumin.* **2018**, *196*, 485–491.
- [90] M. Knorr, F. Guyon, A. Khatyr, C. Däschlein, C. Strohmänn, S. M. Aly, A. S. Abd-El-Aziz, D. Fortin, P. D. Harvey, *Dalton Trans.* **2009**, 948–955.
- [91] P. D. Harvey, M. Knorr, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 808–826.
- [92] F. de Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10576–10584.
- [93] A. Raghuvanshi, C. Strohmänn, J.-B. Tissot, S. Clément, A. Mehdi, S. Richeter, L. Viau, M. Knorr, *Chemistry* **2017**, *23*, 16479–16483.
- [94] C. Däschlein, *Synthese und Spaltung von Diphenylmethyldisilan mittels Lithium*. Nicht veröffentlichte Ergebnisse, **2009**.
- [95] H. Gilman, T. C. Wu, *J. Org. Chem.* **1963**, 763.
- [96] T. Bernert, B. Winkler, Y. Krysiak, L. Fink, M. Berger, E. Alig, L. Bayarjargal, V. Milman, L. Ehm, P. W. Stephens, *CCDC 1010277*. Cambridge Crystallographic Data Centre, **2014**.
- [97] V. Leich, K. Lamberts, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14315–14321.
- [98] C. Strohmänn, M. Knorr, *AAPG ANR* **2017**, 1–20.
- [99] E. R. Barth, C. Golz, M. Knorr, C. Strohmänn, *Acta Crystallogr. Section E*, **2015**, *71*, m189–90.
- [100] M. Knorr, *Darstellung trisubstituierter Koordinationspolymere*, Persönliche Mitteilung, **2017**, Dortmund.
- [101] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [102] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [103] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [104] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [105] D. Leußner, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2002**.
- [106] V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmänn, A.-M. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2996–3004.
- [107] O. Schmitz-Dumont, D. Merten, D. Eiding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 362–374.

- [108] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.02*, Gaussian, Inc., Wallingfort CT, **2009**.
- [109] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [110] L. Liu, Y. Zang, S. Hadano, T. Aoki, M. Teraguchi, T. Kaneko, T. Namikoshi, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9268.

## **8 Anhang**

Der Anhang befindet sich in der beiliegenden CD.