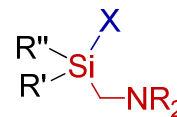


## Abstract der Dissertation von Christian Däschlein

Die vorliegende Dissertation befasste sich mit der **Synthese und Struktur**, sowie der **Erweiterung des grundlegenden Verständnisses der Reaktivität siliciumorganischer Verbindungen** in ihren verschiedensten Formen. Von besonderem Interesse waren dabei das Wechselspiel zwischen **Experiment** und **Theorie**, sowie das detaillierte Studium von Molekülstrukturen mittels **Einkristallröntgenstrukturanalyse** und das Verständnis spezieller **stereochemischer** Fragen. Basierend auf dem zentralen Element der durchgeführten Studien – der (Aminomethyl)silyleinheit (Abb. 1) – lassen sich die Ergebnisse in die folgenden drei großen Bereiche unterteilen:

Untersuchtes  
Reaktivitätszentrum



Aminomethyl-  
silyleinheit

Abb. 1 Zentrale Einheit der Dissertation.

### A) Studien zur Struktur, Synthese und Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane

Der große Vorteil lithierter Siliciumzentren (Lithiosilane) zu lithierten Kohlenstoffzentren (Lithiumorganyle) besteht in ihrer deutlich höheren konfigurativen Stabilität, welche stereoselektive Reaktionsführungen ermöglicht. Basierend hierauf wurde im Rahmen der Dissertation durch eine systematische Studie zur Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogenelektrophilen das bislang sehr limitierte Wissen durch eine Vielzahl von Abfangreaktionen entscheidend erweitert. Sowohl die Bestimmung von e.r.-Werten, als auch der absoluten Konfigurationen involvierter Systeme trugen dabei zur deutlichen Erweiterung des grundlegenden Verständnisses ablaufender Prozesse und Selektivitäten bei, wobei sich zeigte, dass sowohl Produktausbeute, als auch ablaufender Mechanismus stark vom jeweiligen Abfangreagenz abhängen (Abb. 2). Darüber hinaus wurden die ersten systematischen Studien zur Reaktivität von Oligosilanen mit elementarem Lithium (zur Synthese der Lithiosilane) durchgeführt und im Detail auf die Gründe des jeweils eingeschlagenen Reaktionspfades untersucht.

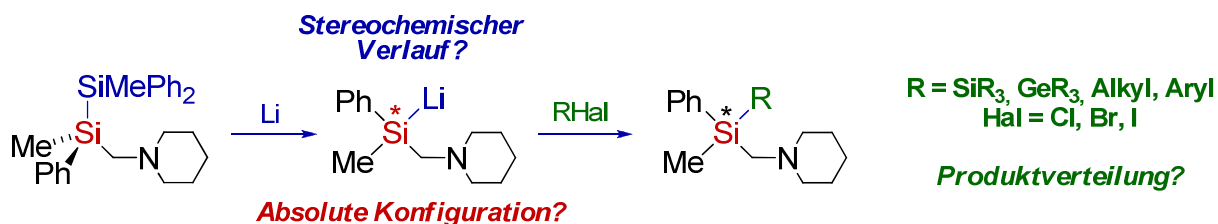


Abb. 2 Zentrales Schema zu den Studien der Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane mit Elektrophilen.

## B) Selektive $\alpha$ -Lithiierung von Silanen: Potentes Werkzeug zu einer Vielzahl funktionalisierter Systeme

Aufgrund zu geringer Acidität lässt sich die in der synthetischen Chemie bedeutende direkte Deprotonierung von Methylgruppen an rein alkylsubstituierten Silanen nicht verwirklichen. Der (Aminomethyl)henkel der in der Dissertation verwendeten, funktionalisierten Silane ermöglicht hingegen diese Reaktion durch den *complex-induced-proximity effect*. Die sog. *side-arm complexation* des Lithiums am metallierten Kohlenstoff lässt darüber hinaus ansonsten nicht mögliche, stereogene Transformationen der Kohlenstoffzentren zu. Unter Anwendung dieser aktivierenden Henkel konnte so einerseits auf Basis experimenteller Elektronendichte die Reaktivität stereogener Kohlenstoffzentren mit Zinnelektrophilen nicht nur aufgeklärt, sondern vielmehr erstmals verstanden werden. Weiterhin konnte diese synthetisch so wichtige Reaktion auch erstmals (alternativ zur Route über Lithiosilane) zur Synthese enantiomerenreiner Oligosilane präparativ genutzt werden.

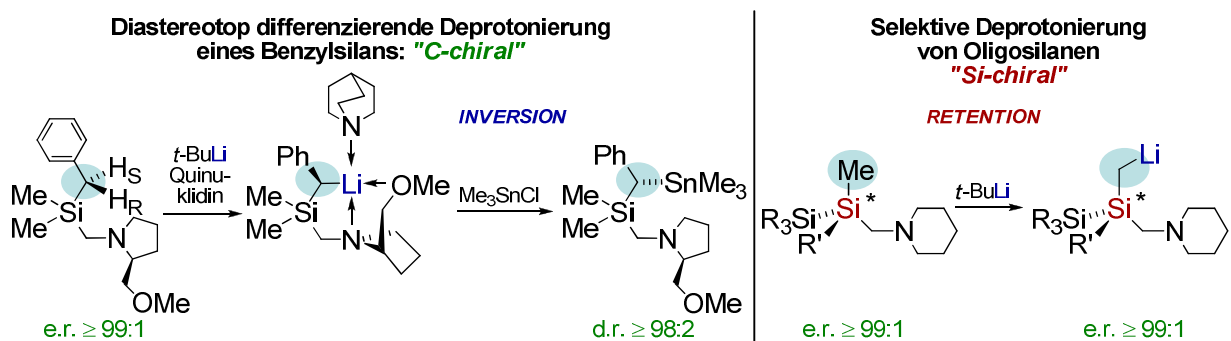
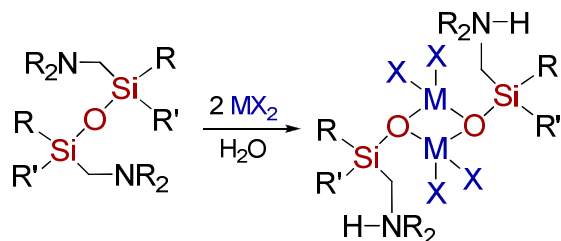


Abb. 3 Untersuchte Bereiche der selektiven  $\alpha$ -Lithiierung (aminomethyl)substituierter Silane.

## C) Von der selektiven Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen zu den ersten hydrolysestabilen Metallasilanolanen

Viele Prozesse der siliciumorganischen Chemie – insbesondere auch in der chemischen Industrie – werden bestimmt von sowohl der chemischen, als auch der physikalischen Inertheit der Si–O–Si-Einheit in funktionalisierten Siliconen. Dennoch wird in den letzten Jahren aufgrund zunehmender Diskussionen über Nachhaltigkeit und Recycling vermehrt nach milden Abbaumethoden der starken und wenig reaktiven Siloxaneinheit gesucht. Der dritte Teilbereich der Dissertation beschäftigte sich daher mit der grundlegenden Frage, wie sich die Si–O–



Schema 1 Selektive, Metallsalz-induzierte Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen.

Si-Einheit von Disiloxanen (als einfaches Modellsystem für höher polymere Spezies) unter milden – und physiologisch vergleichbaren – Bedingungen spalten lässt. So zeigte sich, dass diese grundlegende, doch bis dahin unbekannte Spaltungsreaktion durch die Behandlung von funktionalisierten Disiloxanen mit einfachen Metallsalzen des Typs  $\text{MX}_2$  [bspw.  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{Zn(OAc)}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  usw.] im wässrigen Milieu unter Ausbildung zwitterionischer Verbindungen zu verwirklichen ist. Darauf basierend gelang es in der Folge die erste Serie hydrolysestabiler Metallasilanolate zu synthetisieren, welche bislang in Gegenwart von Wasser als instabil galten. Weder die Substituenten am Silicium oder das jeweilige Amin, noch das Metallsalz änderten die Ausbildung dieses neuen, grundlegenden Strukturmotivs der siliciumorganischen Chemie. Die Existenz dieser molekularen Verbindungen wurde bisher nicht berücksichtigt, könnte aber dazu beitragen, eine Vielzahl bislang unbekannter Mechanismen bei Reaktionen von Siloxanen in Gegenwart von Aminen und Wasser zu verstehen.