

Zur Chemie
polyedrischer Silsesquioxane und
Metallasiloxane

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Jörn-Oliver Nolte

aus Bielefeld

Bielefeld 2003

- | | |
|---------------|--------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. P. Jutzi |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. L. Weber |

Tag der mündlichen Prüfung: 9. April 2003

*There is no sadder sight in the world than to see a
beautiful theory killed by a brutal fact.*

Thomas Henry Huxley (1825-95), brit. Zoologe

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1998 bis Januar 2003 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, danke ich aufrichtig für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und für das fortwährende Interesse an meiner Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich für seine vorbehaltlos gewährte finanzielle und ideelle Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank

- Herrn K.-P. Mester für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren
- Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Dr. M. Letzel und Herrn E. Westermeier für die massenspektrometrischen Untersuchungen
- Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen
- Herrn S. Altmaier (AK Prof. Dr. P. Behrens, Universität Hannover) für die Unterstützung bei der Untersuchung mesoporöser Materialien
- Herrn Dr. M. Bolten für die Durchführung der dynamischen Streulichtspektroskopie
- Herrn PD Dr. A. Hütten, Herrn K. Wojczykowski, Frau D. Sudfeld für die Übernahme von magnetischen und elektronenmikroskopischen Messungen
- Frau Dr. W. Hachmann für die Aufnahme von TEM-Bildern
- Herrn J. Izundu für die im Rahmen seines Blockpraktikums geleisteten Arbeiten
- Frau H. Niermann für alle organisatorischen Angelegenheiten
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises AC III für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Sandra für die Unterstützung und die Geduld, die sie aufgebracht haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
AGM	Alternating Gradient Magnetometry
ber.	berechnet
Bnz	Benzyl, PhCH ₂
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl, C ₄ H ₉
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl, C(CH ₃) ₃
CMC	kritische Micellkonzentration
Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, C ₅ (CH ₃) ₅
Cp ^R	ringsubstituiertes Cp-System
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid, (C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ NBr
Cy	Cyclohexyl
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DHU	Dicyclohexylharnstoff
Δ	Hitze
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
El	Element
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Fa.	Firma
Fl	Fluorenyl, C ₁₃ H ₈
gef.	gefunden
η	Haptizität
h	Stunde(n)
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kelvin
KZ	Koordinationszahl
M	Metall
MAS	Magic Angle Spinning
mbar	Millibar
Me	Methyl, CH ₃
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethyl-phenyl
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
Oe	Oerstedt (1 Oe = 79.577 A/m)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
pm	Picometer
ⁱ Pr	Isopropyl
Py	Pyridin
R	Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SBU	secondary building unit
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt

S _N 2	Nukleophile Substitution 2. Ordnung
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
THF	Tetrahydrofuran
TMPA	1,1,4,4-Tetramethylpiperazinium
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid
UHP	Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt
VE	Valenzelektronen
X	Halogen
Zers.	Zersetzung

Spektroskopische Symbole

a) Massenspektren

CI	chemische Ionisation
EI	Elektronenstoß-Ionisation
M ⁺	Molekülion
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis

b) NMR-Spektren

br	breit
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sep	Septett
t	Triplett
ω _{1/2}	Halbwertsbreite

c) IR-Spektren

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
(br)	verbreitert
(m)	mittel-stark
(s)	stark
(sh)	Schulter
(vs)	sehr stark
(w)	schwach

Inhaltsverzeichnis

Einführung und Problemstellung	1
---	---

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

1.1 Einleitung	5
1.2 Bisheriger Kenntnisstand.....	6
1.3 Ergebnisse und Diskussion	13
1.3.1 Darstellung und Eigenschaften fluorenylsubstituierter Silantriole.....	13
1.3.2 Reaktion von Silantriolen mit Al-Organylen	28
1.3.3 Reaktion von Silantriolen mit Organosiliciumverbindungen.....	31
1.3.4 Reaktion von Silantriolen mit Ti-Alkoxiden	34
1.3.5 Katalytische Eigenschaften von Titanasiloxanen	51
1.4 Experimenteller Teil.....	57
1.4.1 Darstellung fluorenylsubstituierter Silantriole	58
1.4.2. Reaktion von Silantriolen mit Al-Organylen	65
1.4.3. Reaktion von Silantriolen mit Organosiliciumverbindungen.....	66
1.4.4. Reaktion von Silantriolen mit Ti-Alkoxiden	67
1.4.5 Katalyse von Titanasiloxanen	71
1.5 Literatur und Anmerkungen.....	73

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

2.1 Einleitung	77
2.2 Bisheriger Kenntnisstand.....	78
2.3 Ergebnisse und Diskussion	84
2.3.1 Darstellung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane.....	84
2.3.2 Reaktionen hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane.....	87
2.4 Experimenteller Teil.....	88
2.4.1 Darstellung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane.....	92
2.4.2 Reaktionen hydroxylaminosubstituierter Silsesquioxane	94
2.5 Literatur und Anmerkungen.....	99

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

3.1 Einleitung	102
3.2 Bisheriger Kenntnisstand.....	103
3.3 Ergebnisse und Diskussion	107
3.3.1 Untersuchungen saurer D4R-Silicatlösungen.....	110
3.3.2 Mesoporöse Materialien aus sauren D4R-Silicatlösungen.....	116
3.4 Experimenteller Teil.....	127
3.5 Literatur und Anmerkungen.....	131

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

4.1 Einleitung	134
4.2 Bisheriger Kenntnisstand.....	135
4.3 Ergebnisse und Diskussion	140
4.3.1 Thermolyse von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	140
4.3.2 Darstellung kolloidaler Lösungen von Cobalt-Nanopartikeln.....	148
4.4 Experimenteller Teil.....	151
4.5 Literatur und Anmerkungen.....	154

Zusammenfassung und Ausblick

157

Anhang

164

Informationen zur Erzeugung der Kugel-Stab- und van der Waals-Modelle..... 164

Röntgenstrukturdaten..... 165

${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISiCl}_3$ (**1.4**) 166

${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**1.7**) 170

${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**1.9**)..... 176

$({}^t\text{Bu}_2\text{HFI})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**1.11**)..... 180

$[{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{Al}\cdot\text{THF}]_4$ (**1.12**)..... 186

$[{}^t\text{Bu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}{}^t\text{Bu}]_4$ (**1.19**) 191

Ergebnisse der BET Auswertung aus Kapitel 3 198

Einführung und Problemstellung

Sauerstoff und Silicium stellen die zwei Elemente des Periodensystems dar, die ihrem Gewichtsanteil entsprechend am häufigsten auf der Erde vorkommen (48.9 % bzw. 26.3 %).^[1] Zusammen bilden sie in Form von gesteinsbildenden Silicat-Mineralien 75 % der Erdkruste.^[2] So ist es nicht verwunderlich, dass sich auch die belebte Natur, trotz der schlechten Löslichkeit silicatischer Materialien in Wasser, die vielfältigen Eigenschaften von Si-O-Systemen zu Nutzen macht. Vor allem zum Schutz („Fraßschutz“) und zur Stabilisierung ihrer äußeren Form werden Silicate von Pflanzen (z.B. Nesselgewächse, Gräser, Schachtelhalme), Kieselalgen (Diatomeen) und Meeresschwämmen in die äußeren Zellschichten eingebaut.^[3] Die Gruppe der Diatomeen ist besonders formenreich (Abb. 1) und, wie Kieselgur-Ablagerungen belegen, sehr alt.^[4]

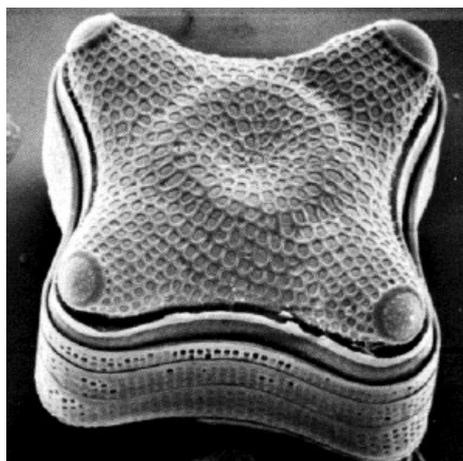


Abb. 1: REM Aufnahme einer Zelle der Diatomeenart *Amphitetras antediluviana*.^[4]

So lassen sich zusammen mit fossilen Funden 15 000-20 000 verschiedene Spezies finden.^[5] Auch der Mensch weiß die Vielfalt und die damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten silicatischer Materialien schon sehr lange sinnvoll zu nutzen. Keramik z.B. ist der älteste künstliche Werkstoff der Menschheit und wurde schon vor ca. 10 000 Jahren zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln und zum Kochen benutzt, da der benötigte Rohstoff Ton überall zu finden ist.^[6] Heute werden natürlich vorkommende Silicate in allen Bereichen der Industrie zur Herstellung verschiedenster Produkte benötigt (z.B. Glas, Emaille, Zement, Wasserglas etc.).

Ein großes Ziel der Chemie ist es, die von der Natur verwendeten Reaktionswege und Prinzipien zu ergründen und im Labor nachzuvollziehen. Dies bringt den Chemiker in die Lage, natürlich vorkommende Materialien in beliebiger Menge verfügbar zu machen. Darüber hinaus eröffnet sich die Möglichkeit, auf diesem Wissen aufbauend neue Materialien zu entwickeln, die den verschiedensten technischen Anforderungen optimal angepasst werden können. L. Pauling konnte beispielsweise 1930 den strukturellen Aufbau der Zeolithe, einer wichtigen Klasse von Alumosilicaten, aufklären.^[7] Er erkannte, dass diese Verbindungsklasse aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut ist, die dreidimensional über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Mit diesem Wissen gelang es R. M. Barrer, eine Synthese für diese Materialien zu entwickeln, die

Einführung und Problemstellung

auch heute noch als *Hydrothermalsynthese* zur Darstellung einer Vielzahl von Mineralien und neuen Materialien dient.^[8]

Die von R. Müller und E. G. Rochow gefundene und nach ihnen benannte Synthese organisch substituierter Chlorsilane ermöglicht einen industriellen Zugang zu Verbindungen mit Si-C-Bindungen, die in der Natur selbst unbekannt sind.^[9] Die Hydrolyse dieser Verbindungen führt zu Siliconen^[10] (syst. Bez. Polyorganosiloxane), die von großer technischer Bedeutung sind (jährliche Produktion (1991) von 600 000 t)^[2]. Einen weiteren Meilenstein in der Organosiliciumchemie stellt die Entdeckung der Hydrosilylierungs-Reaktion (oxidative Addition von Si-H-Funktionen an Kohlenstoff-Mehrfachbindungen) dar, womit eine fast unbegrenzte Variabilität bezüglich der organischen Funktionalitäten am Silicium zu erreichen ist.^[11] Durch diese Möglichkeiten ist der Chemiker in der Lage, mit Hilfe maßgeschneiderter Precursoren polymere und oligomere Polysiloxane aufzubauen. Das gezielte Design von Festkörpern und die Kontrolle der Eigenschaften auf molekularer Ebene ist hierbei das Ziel. Zwei verschiedene Ansätze lassen sich für diesen Zweck finden. In Anlehnung an die Bildungsmechanismen in der Natur kann versucht werden, die Kondensation kleiner Baueinheiten R_nSiX_{4-n} ($X = \text{Hal}, \text{OR}$) zu kontrollieren. Dies geschieht in der Natur mit Hilfe maßgeschneiderter Proteine (Abb. 2).

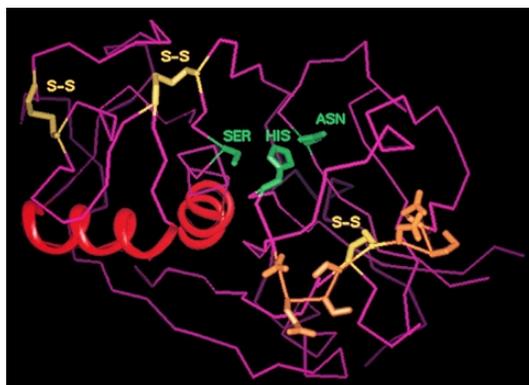


Abb. 2: Proteinstruktur von Silicatein, welches für den Aufbau der Silicatstruktur in Diatomeen verantwortlich ist.^[12]

Der Chemiker dagegen nutzt anorganische oder organische Moleküle, die als struktur-dirigierende Agenzien (SDA) oder Template einen kontrollierten Aufbau polymerer Festkörper gewährleisten. Bei komplexeren Strukturen stößt dieses Vorgehen allerdings schnell an seine Grenzen, da die Mittel der Chemie bei weitem noch nicht an die Komplexität der belebten Natur heranreichen.

Ein zweiter Ansatz zur gezielten Darstellung spezifischer Siloxan- und Metallasiloxanstrukturen geht von größeren, definierten Si-O- oder Si-O-M-Gerüsten als „secondary building units“ (SBU) aus. Diese könnten dann in einer gezielten Folgereaktion zu komplexen Materialien zusammengesetzt werden. Struktureinheiten der Basismoleküle finden sich somit in der spezifischen Architektur des Endproduktes wieder. Aus diesem Grund werden z.B. kubusförmige Silsesquioxane und Metallasilsesquioxane als Bausteine für den gezielten Aufbau von Zeolithen nach dem Baukastenprinzip diskutiert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Aspekten und Problemstellungen, die sich aus diesem Ansatz ergeben.

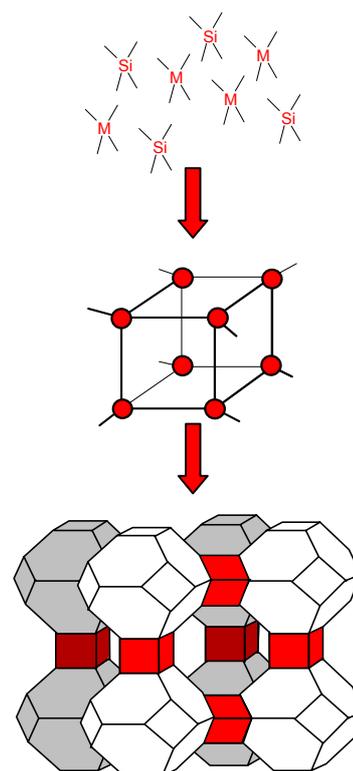


Abb.3: Strategie zum Aufbau von Siloxanmaterialien.

In **Kapitel 1** werden Strategien zum gezielten Aufbau von Si-O- und Si-O-M-Gerüsten vorgestellt. Die Wahl der organischen Reste ist dabei auf eine mögliche Weiterreaktion als SBU ausgerichtet. Die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Metallasiloxane werden ebenfalls näher untersucht.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit Reaktionsmöglichkeiten an Octasilsesquioxan-Gerüsten. Vor allem die Möglichkeit einer Substitution am Silicium steht hierbei im Vordergrund. Somit wären ausgehend von definierten Gerüst-Systemen eine Vielzahl substituierter Silsesquioxane zugänglich, die ebenfalls als SBU eingesetzt werden könnten.

In **Kapitel 3** wird das Kondensationsverhalten von Octasilsesquioxanen näher untersucht. Oktakis(tetramethylammonium)octasilsesquioxan dient hier als SBU und wird mit Hilfe eines strukturdirektierenden Agens zu einem nanoporösen Material umgesetzt.

In **Kapitel 4** wird die Thermolysereaktion eines cobaltsubstituierten Octasilsesquioxans näher beleuchtet. Hierbei dient das Silsesquioxan als Ausgangsmaterial für die Bildung magnetischer Nanopartikel.

Literatur und Anmerkungen

- [1] R. Faust, G. Knaus, U. Siemeling *Chemie Rekorde*, Wiley-VCH **1997**.
- [2] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kap. 1.1, Sixth Edition, **2001**
Electronic Release.
- [3] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B.G. Teubner Stuttgart, **1995**.
- [4] R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197.
- [5] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kap.3.2, Sixth Edition, **2001**
Electronic Release.
- [6] *Deutsches Museum*, Einführung zur Ausstellung Keramik **2002**.
- [7] a) L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1930**, *16*, 453.
b) L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 213.
- [8] a) R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2158.
b) A. Dyer in *Encyclopedia of Inorganic Compounds* (Hrsg.: R.B. King) Vol. 8,
Wiley, Chichester, **1994**.
- [9] a) E.G. Rochow - General Electric, *US-Pat.* Nr. 2,380,995, **1941**.
b) R. Müller - VEB Silikonchemie, *Patent*, DD-5448, **1942**.
- [10] Die Bez. „Silicone“ wurde von engl.: silicon ketone abgeleitet, da eine Formeleinheit einer einfachen linearen Verbindung R_2SiO als Baueinheit einem Keton der allg. Formel $R_2C=O$ entspricht. Diese Analogie ist jedoch rein formal, da eine Si–O-Doppelbindung im Gegensatz zur C–O-Doppelbindung nicht stabil ist.
- [11] a) L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1881.
b) J.C. Speyer, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *74*, 974.
- [12] K. Shimizu, J. Cha, G.D. Stucky, D.E. Morse, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1998**, *95*, 6234.

Kapitel 1

Polyedrische Metallasiloxane

1.1 Einleitung

Metallasiloxane stehen bereits seit langer Zeit im Blickpunkt der Forschung. Mitte des 18. Jahrhunderts finden sich erste Berichte über die Entdeckung einer weitverbreiteten Klasse von Alumosilicaten, die aufgrund ihrer Eigenschaft, beim Erhitzen Wasser zu verlieren, als Zeolitheⁱ bezeichnet werden.^[1] Die ersten molekularen Verbindungen auf diesem Gebiet konnten jedoch erst Mitte des 20. Jahrhunderts synthetisiert werden.^[2] Gerade in den letzten 10 Jahren ist das Interesse an Metallasiloxanen stark gewachsen, was u.a. anhand der zahlreich erschienenen Übersichtsartikel zu diesem Thema festgemacht werden kann.^[3-6]

Die Kombination silicatischer Eigenschaften (s. Einführung) mit den spezifischen Merkmalen verschiedenster Metalle ergibt eine vielversprechende Mischung, die zu neuartigen Anwendungsmöglichkeiten führt. Metallasiloxane werden daher auf vielen Gebieten eingesetzt. Alumosiloxane werden u.a. als Ionentauscher zum Enthärten des Wassers in der Waschmittelindustrie und als Molekularsiebe benutzt, während Titanasiloxane hauptsächlich als Katalysatoren bei Epoxidierungsreaktionen (jährlich mehr als 1 Mio. t Propylenoxid) dienen.^[7]

Verschiedene Methoden zur Darstellung definiert strukturierter Metallasiloxane sind bereits bekannt. Im Hinblick auf die große Variabilität der Verbindungsklasse sind somit ideale Voraussetzungen gegeben, um den Schritt von der Molekülchemie zum definierten Festkörper (s. Einführung) zu unternehmen. Grundlage hierfür ist vor allem das Design maßgeschneiderter Strukturelemente mit funktionellen Gruppen, die eine gezielte Weiterreaktion ermöglichen.

Silantriole stellen besonders geeignete Startsubstanzen zur Darstellung definiert strukturierter Metallasiloxane dar. Zum einen besteht hier die Möglichkeit, die organischen Substituenten in Bezug auf spätere Funktionalisierungen in geeigneter Weise anzupassen. Zum anderen können in Cokondensationsreaktionen mit unterschiedlichsten Metallverbindungen polyedrische Systeme aufgebaut werden.

ⁱ Aus dem griechischen abgeleiteter Begriff (Zein = sieden und lithos = Stein).

1.2 Bisheriger Kenntnisstand

Die Chemie der Organosilantriole $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ist, verglichen mit den gut untersuchten Mono- und Disilanolen, relativ neu. Während Et_3SiOH als erstes Silanol schon 1871 von A. Ladenburg^[8] hergestellt wurde, konnte das erste stabile Silantriol, $\text{PhSi}(\text{OH})_3$, erst im Jahre 1955 von D. J. Tyler^[9] synthetisiert werden. Zu Beginn der neunziger Jahre wuchs das wissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungen, da sie als vielversprechende Ausgangsmaterialien für den Aufbau von Metallasiloxanen Verwendung fanden.^[5] Der Grund für die späte Entwicklung dieser Chemie ist vor allem in der ausgeprägten Neigung der Silantriole zur Homokondensation zu suchen. Unter Eliminierung von Wassermolekülen wird die Bildung von Si-O-Si-Einheiten durch Spuren von Säure oder Base, sowie durch thermische Belastung katalysiert. Auch der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Netzwerken kommt in diesem Zusammenhang eine Bedeutung zu, da die Silanolfunktionen durch ihren ambidenten sauren und basischen Charakter selbst die Kondensationsreaktion katalysieren können (Abb. 1-1).^[10]

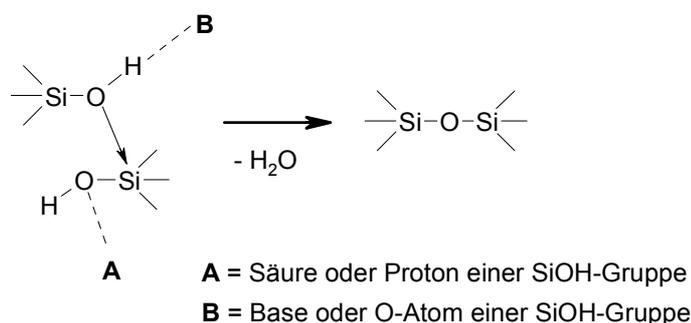


Abb. 1-1: Mechanismus der Homokondensation von Silanolen.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Stabilität und Reaktivität eines Silantrioles beeinflusst, ist die Gestalt des organischen Restes. Ein Vergleich literaturbekannter Verbindungen zeigt, dass ein ausgewogenes Verhältnis von sterischen und elektronischen Faktoren zur Stabilisierung der Moleküle notwendig ist.

Zur Darstellung von Silantriole sind verschiedene Syntheserouten entwickelt worden, die jedoch alle auf folgenden Grundprinzipien zur Vermeidung von Kondensationsreaktionen beruhen:

- Verdünnungsprinzip
- möglichst neutrale Reaktionsbedingungen
- möglichst niedrige Temperaturen

Zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze stehen zur Darstellung von Silantriolen zur Verfügung. Zum einen die Umsetzung hydrolysierbarer Verbindungen mit Wasser und zum anderen die Oxidation von Si-H-Bindungen. Die kontrollierte Hydrolyse von Halogensilanen stellt dabei die am häufigsten verwendete Methode dar. Der bei dieser Reaktion entstehende Halogenwasserstoff kann mittels einer Hilfsbase neutralisiert werden, wobei sich nach einer von T. J. Takiguchi^[11] entwickelten Synthese Anilin besonders bewährt hat. Die Reaktivität der Halogenverbindungen nimmt dabei in der Reihenfolge Cl<Br<<I zu. Aus diesem Grund hat sich die Hydrolyse von Iodsilanen, die zusätzlich noch durch Zugabe eines Silbersalzes beschleunigt werden kann, als gute Darstellungsmethode für sterisch stark abgeschirmte Silantriöle erwiesen.^[12] Arylsubstituierte Silantriöle lassen sich auch aus Aryl(trialkoxo)silanen^[9] mit Hilfe katalytischer Mengen Essigsäure oder aus Aryl(triacetoxy)silanen^[13] durch Umsetzung mit Wasser darstellen. Zur Synthese von Übergangsmetallfragmentsubstituierten Silantriolen hat sich die milde Oxidation der entsprechenden Hydridosilane bewährt. Als Oxidationsmittel kann hier sowohl Dimethyldioxiran als auch ein Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt (UHP) mit katalytischen Mengen MeReO_3 eingesetzt werden (Abb. 1-2).^[14]

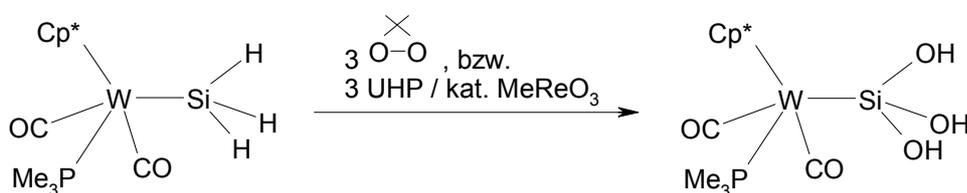


Abb. 1-2: Darstellung eines Wolframsilantriols mittels milder Oxidation.^[14a]

Die Röntgenstrukturanalyse von Silantriolen belegt die große Tendenz der Moleküle zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Netzwerken. Die sogenannte Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Anordnung führt zur Ausbildung hydrophober (organische Substituenten) und hydrophiler Domänen (Silanolfunktionen). Als übergeordnete Strukturprinzipien sind hierbei Doppelschichten, Röhren und diskrete oligomere Einheiten zu beobachten (Abb. 1-3). Mit Ausnahme von $(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{ClOs}[\text{Si}(\text{OH})_3]$, das keine intermolekularen O-H \cdots O Wechselwirkungen zeigt, lassen sich alle bisher untersuchten Festkörperstrukturen in die drei genannten Kategorien einordnen.

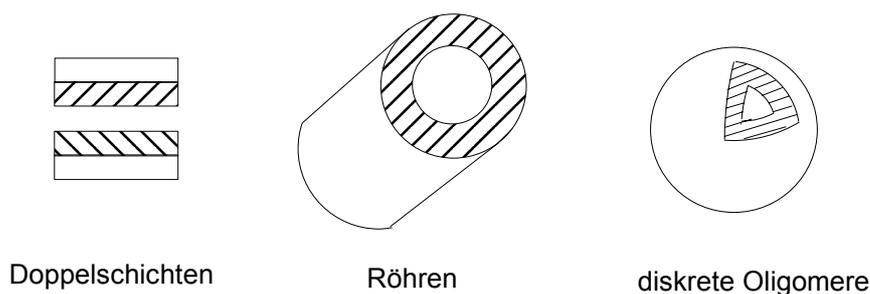


Abb. 1-3. Anordnungsmöglichkeiten der Wasserstoffbrücken-Netzwerke von Silantriolen.

Der Zusammenhang zwischen der sich bildenden Wasserstoffbrücken-Netzwerkstruktur und der Gestalt der Silantriolen konnte bisher noch nicht geklärt werden. Anhand der Untersuchungen von MeFISi(OH)_3 konnte jedoch gezeigt werden, dass auch durch Cokristallisation mit Wasser- oder Alkoholmolekülen Einfluss auf die Struktur des gebildeten Netzwerkes genommen werden kann.^[15,16] So bildet $\text{MeFISi(OH)}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eine Doppelschichtstruktur aus, während man für $\text{MeFISi(OH)}_3 \cdot 2 \text{MeOH}$ eine röhrenförmige Anordnung findet.

Die Chemie der Silantriolen lässt sich in drei Bereiche gliedern:

- Derivatisierung unter Erhalt des Monomers
- Homokondensation
- Cokondensation

Reaktionen zur Derivatisierung der Silanolfunktionen können analog zu den gut untersuchten Silanolen und Silandiolen durchgeführt werden.^[12] Silylierungen, Stannylierung, Carboxylierung etc. verlaufen meist quantitativ, wobei auch partielle Substitutionsreaktionen möglich sind.

H. W. Roesky et al. konnten zeigen, dass auch die Homokondensation von Silantriolen mit wasserfreiem Hydrazin als dehydratisierendem Agens schrittweise erfolgen kann, wobei dann je nach Reaktionsführung Disiloxane oder Cyclotrisiloxane erhalten werden.^[17] Die vollständige Kondensation aller Si-OH-Funktionen zu Silsesquioxanen^[18] gelang M. Unno et al. unter Verwendung von DCC in siedendem DMSO (Abb. 1-4).^[19]

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

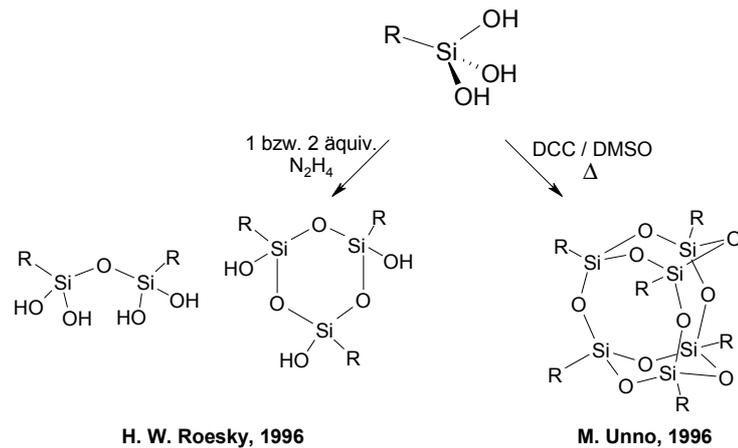


Abb. 1-4: Homokondensationsreaktionen von Silantriolen.

Durch Cokondensationsreaktionen mit Silantriolen konnte bisher eine Vielzahl von Heterosilsesquioxanen dargestellt werden. Dabei wurden die verschiedensten Elemente wie Aluminium, Gallium, Indium, Titan, Zirkonium, Tantal, Zinn und Rhenium in Metallasiloxangerüste eingebaut. Eine umfassende Übersicht über das Synthesepotential von Silantriolen wird in der Literatur von H. W. Roesky et al. gegeben.^[5]

Durch die hohe Reaktivität der Si-OH-Gruppen bei Kondensationsreaktionen steht der Aufbau dreidimensionaler Siloxanstrukturen im Vordergrund. Dennoch gibt es auch einige wenige Beispiele, in denen es nur zu Teilkondensationsreaktionen kommt und somit in den Reaktionsprodukten freie Si-OH-Gruppen vorhanden bleiben (Abb. 1-5).

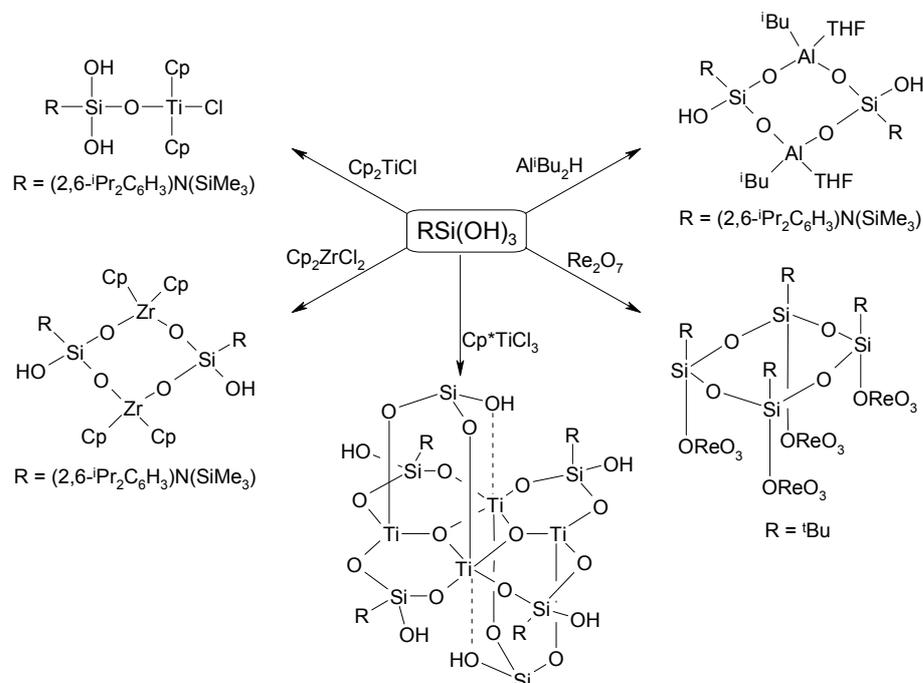


Abb. 1-5: Reaktionen von Silantriolen mit unvollständigen Cokondensationschritten.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Bei der Umsetzung von ${}^t\text{BuSi}(\text{OH})_3$ mit Re_2O_7 ist zu beobachten, dass die zwischenzeitlich entstehenden freien Si-OH-Gruppen intermolekular weiterkondensieren und sich auf diese Weise ein Cyclotetrasiloxan bildet.^[20] Im Falle der Cokondensationsreaktionen mit R_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) wären neben den beobachteten Silanolverbindungen auch dreidimensionale Gerüststrukturen denkbar, in denen Titan und Zirkonium kantenverbrückende Positionen einnehmen.

Bei der Bildung von dreidimensional strukturierten Metallasiloxanen zeigt die würfelförmige Struktur der Octamettallasilsesquioxane eine besonders hohe Bildungstendenz. Je nach eingesetzter Metallverbindung sind drei verschiedene Anordnungen möglich (Abb. 1-6).

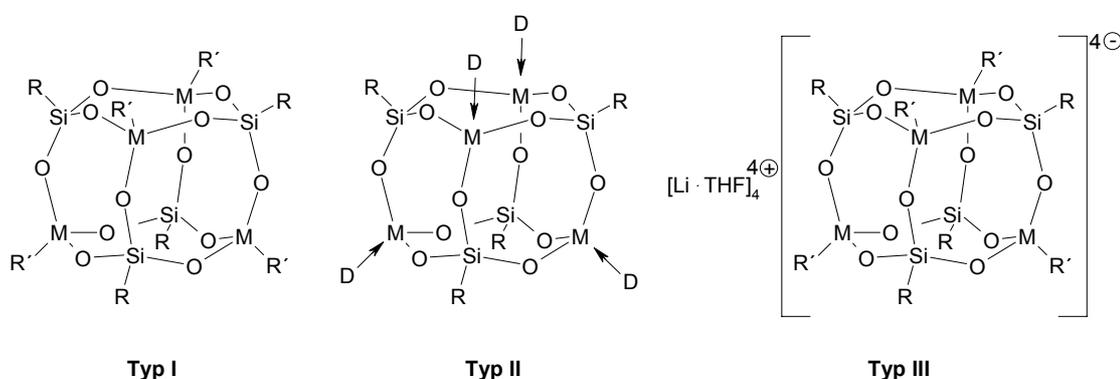


Abb. 1-6: Verschiedene Strukturtypen von Octamettallasilsesquioxanen.

Cokondensationsreaktionen mit den Elementen Ti ^[21] und Sn ^[22] ergeben Würfelstrukturen vom **Typ I**. Umsetzungen mit Triorganylverbindungen der Elemente Aluminium^[23,24,25], Gallium^[26] und Indium^[27] führen zu Gerüsten, in denen die Metallatomecken mit je einem Donormolekül überkappt sind (**Typ II**). Der Einsatz von ionischen Verbindungen der dritten Hauptgruppe (LiAlH_4 ^[23], LiGaMe_4 ^[26], LiInMe_4 ^[27]) führt zu Käfigstrukturen vom **Typ III**.

Bisher konnten nur wenige polyhedrale Metallasiloxane erhalten werden, die sich von der Würfelstruktur unterscheiden. Roesky et al. konnten zeigen, dass es bei Reaktionen von Silantriohlen mit Elementorganyle der dritten Hauptgruppe zur Ausbildung einer weiteren Käfigstruktur kommt. Durch Variation des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte wird eine Struktur ausgebildet, die aus zwei μ_3 -Sauerstoff verknüpften SiM_2O_3 -Sechsringen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) besteht (Abb. 1-7).

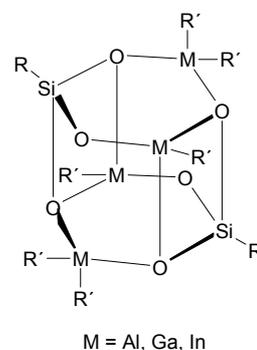


Abb. 1-7

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Bei der Umsetzung von Silantriolen mit unterschiedlichen Titanalkoxiden $Ti(OR)_4$ konnten lange Zeit nur Octatitanasilsesquioxane des Typs I (Abb. 1-6) isoliert werden.^[28] Erst die Umsetzungen mit $TiCl_4 \cdot 2 \text{ THF}$ bzw. mit $[Cp^*TiMe(\mu_2-O)]_3$ ergaben von der Würfelstruktur abweichend strukturierte Titanasiloxane (Abb. 1-8). Während bei der Cp^* -Verbindung die Struktur des Produktes schon durch den TiO -Sechsring des Substrates vorgegeben ist, erscheint die Ausbildung des Cokondensationsproduktes mit $TiCl_4$ sehr überraschend. Besonders die μ_2 -verbrückenden Chloratome und das μ_3 -Sauerstoffatom, das eine Würfecke ersetzt, erscheinen hier erwähnenswert.

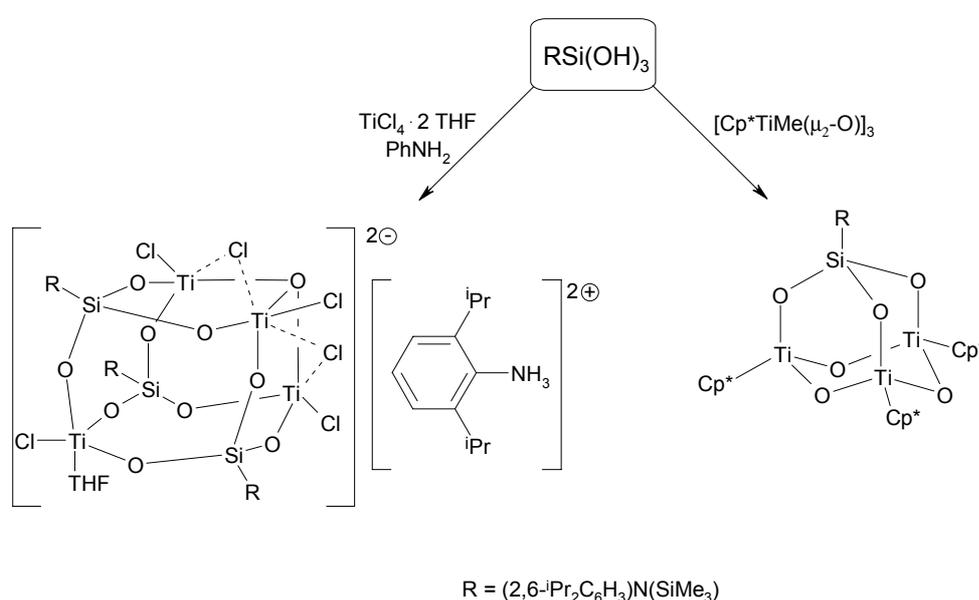


Abb. 1-8: Darstellung von Titanasiloxanen, deren Aufbau nicht der gängigen Würfelstruktur (**Typ I**) entspricht.

P. Jutzi et al.^[29,30] und M. Schneider^[15] konnten zeigen, dass Cokondensationsreaktionen zwischen Silantriolen und Titanalkoxiden sowohl zu Octatitanasilsesquioxanen als auch zu neuartigen Strukturen führen. Durch Variation der organischen Substituenten am Silicium und am Titanalkoxid wird beim Aufbau der Metallasiloxane Einfluss auf die sich bildende Struktur genommen. In Abb. 1-9 sind die entsprechenden Reaktionen zusammengestellt. Die Titanasiloxanstrukturen sind zur besseren Übersichtlichkeit schematisch dargestellt.^[31]

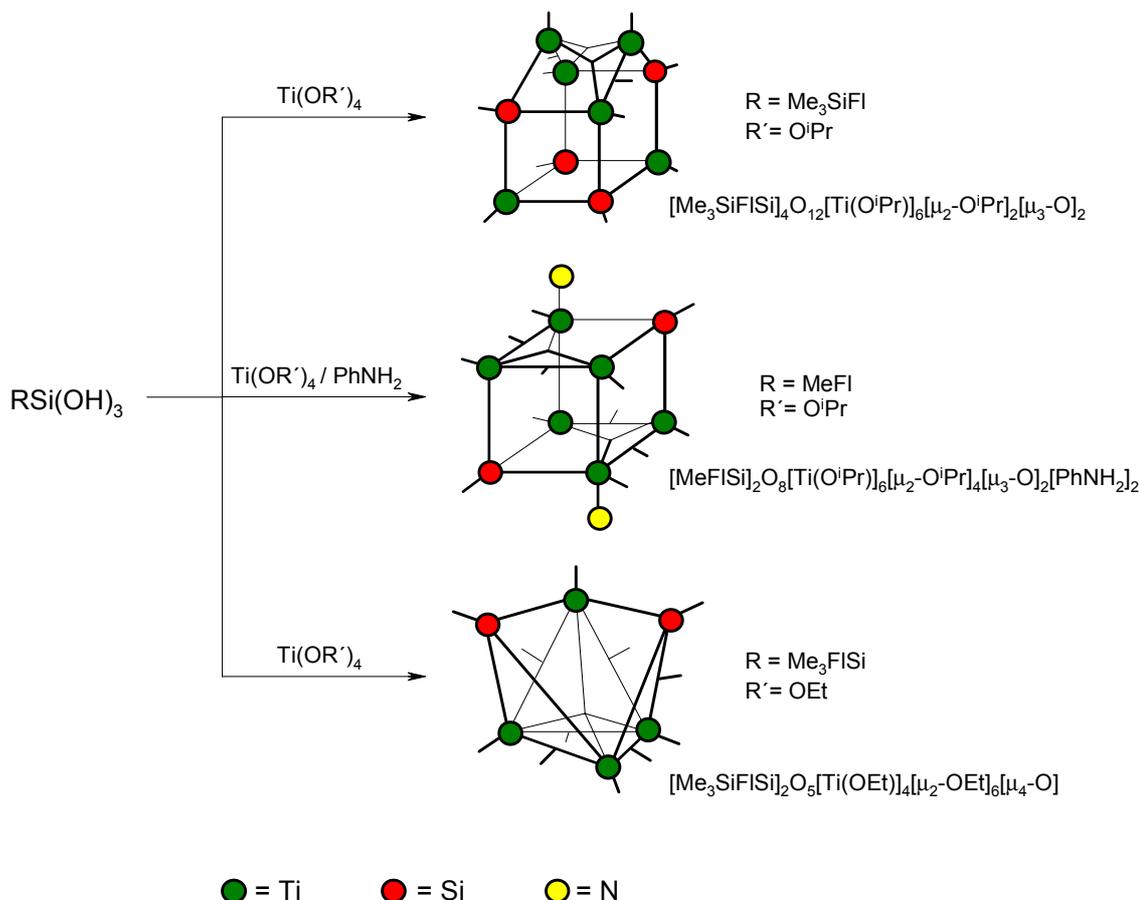


Abb. 1-9: Schematisierte Darstellung bisher bekannter Titanasiloxane, die von der kubischen Silsesquioxanstruktur abweichen.

Insgesamt erweist sich die Cokondensation von Silantriolen mit entsprechend reaktiven Metallverbindungen als eine sehr effiziente Methode zur Darstellung von Metallasilsesquioxanen. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch der Edukte und der sich ausbildenden Produktstruktur noch nicht geklärt. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zu Cokondensationsreaktionen fluorenylsubstituierter Silantrirole vorgestellt werden. Die Verwendung dieser organischen Reste am Silantriol erscheint aus mehreren Gründen sinnvoll. Zum einen bestehen Modifizierungsmöglichkeiten am Fluorenylsubstituenten, die es ermöglichen, den sterischen Anspruch des Silantriols zu variieren (Abb. 1-10).

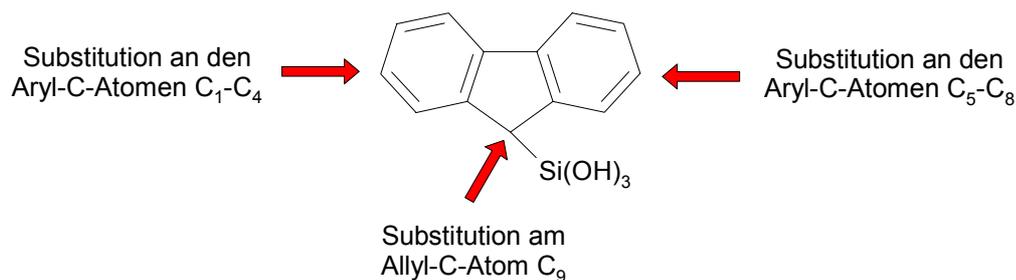


Abb. 1-10: Substitutionsmöglichkeiten am Fluorenylsilantriol.

Zum anderen können Fluorenylsubstituenten als Cp^R-Derivate angesehen werden, deren hervorragender Abgangsgruppencharakter in der Literatur bereits beschrieben ist.^[32] Somit ergeben sich beste Voraussetzungen für weiterführende Reaktionen an den sich bildenden Metallasiloxangerüsten.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

1.3.1 Darstellung und Eigenschaften fluorenylsubstituierter Silantriole

2,7-Di-tert-butyl-fluorenyl-substituierte Trichlorsilane

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Fluorenylsilantriole mit unterschiedlichem sterischen Anspruch dargestellt werden. Hierzu wird das bereits literaturbekannte 2,7-Di-tert-butyl-fluoren^[33], ^tBu₂FlH₂, als Ausgangssubstanz verwendet (Abb. 1-11).

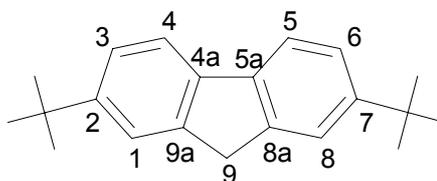


Abb. 1-11: Strukturformel von ^tBu₂FlH₂.^[34]

Durch Umsetzung des lithiierten Fluorens mit den Halogenverbindungen MeI, BnzCl oder Me₃SiCl wird eine Substitution am Fluorenylring in 9-Stellung vorgenommen (Abb. 1-12).

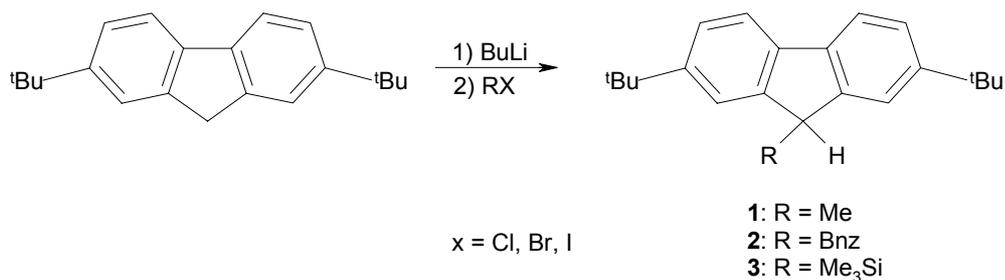


Abb. 1-12: Darstellung der Fluorenylverbindungen **1-3**.

Die Reaktion der lithiierten Verbindungen **1-3** mit Tetrachlorsilan führt zu den Trichlorsilanen 2,7-Di-*tert*-butyl-9-methyl-fluorenyl-trichlorsilan (^tBu₂(Me)FISiCl₃, **4**), 2,7-Di-*tert*-butyl-9-benzyl-fluorenyl-trichlorsilan (^tBu₂BnzFISiCl₃, **5**) und 2,7-Di-*tert*-butyl-9-(trimethylsilyl)-fluorenyl-trichlorsilan (^tBu₂(Me₃Si)FISiCl₃, **6**) (Abb. 1-13).

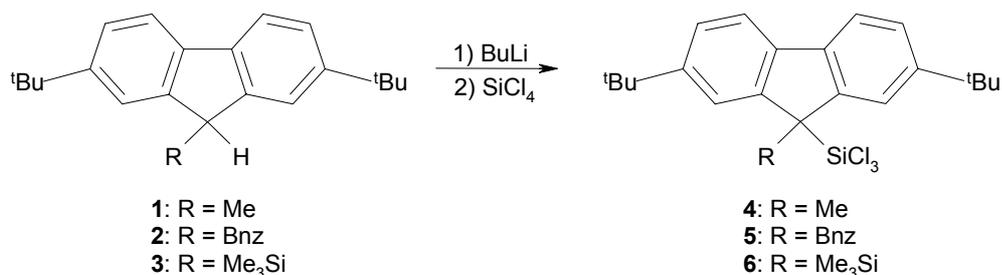


Abb. 1-13: Darstellung der Trichlorsilane **4-6**.

Die Verbindungen **4-6** können als farblose kristalline Feststoffe erhalten werden. Sie sind in allen gängigen polaren Solvenzien sehr gut löslich, während die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln in der Reihenfolge **5** < **4** < **6** zunimmt. Gegenüber Atmosphären sind sie im Gegensatz zu vielen anderen Trichlorsilanen für kurze Zeit stabil.

Die ¹H-NMR-Resonanzen der Verbindungen **4-6** unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der Edukte. Im ¹³C-NMR-Spektrum lässt sich für die allylischen C₉-Atome des Fluorenylringes eine Verschiebung der Signale um 5.3-12.9 ppm zu tieferem Feld beobachten, was durch den elektronenziehenden Effekt des SiCl₃-Substituenten zu erklären ist. Die ²⁹Si-NMR-Signale liegen mit 5.0-6.6 ppm in einem engen Bereich, dessen Lage für Fluorenyltrichlorsilane typisch ist.^[15]

Kristalle von **4**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer Lösung in Hexan bei -40 °C erhalten werden. ^tBu₂(Me)FISiCl₃ (**4**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$, wobei sich zwei Moleküle in der Elementarzelle befinden. Ein Kugel-Stab-Modell^[35] der ermittelten Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 1-14

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

wiedergegeben (nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist dargestellt), charakteristische Strukturdaten finden sich in Tab. 1-1.

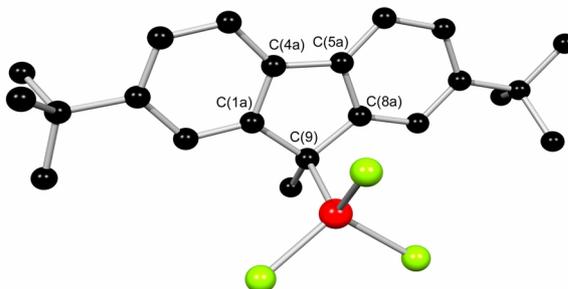


Abb. 1-14: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISiCl}_3$ (**4**) im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, Cl=grün; auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet).

d(Si-Cl)	2.0240(6)-2.0436(6) 2.0264(6)-2.0409(6)
d(Si-C ₉)	1.876(2) 1.877(2)
$\angle(\text{C}_{\text{Me}}\text{-C}_9\text{-Si})$	111.3(1) 111.1(1)
$\angle(\text{C}_{\text{Fl}}\text{-C}_9\text{-C}_{\text{Fl}})$	101.8(1) 101.9(1)
$\angle(\text{Cl-Si-Cl})$	106.26(3)-108.23(3) 106.32(3)-108.15(3)
$\angle(\text{C}_9\text{-Si-Cl})$	111.13(5)-111.94(5) 110.73(5)-111.94(5)

Tab. 1-1: Ausgewählte Bindungslängen d [Å] und -winkel \angle [°] von **4** (die Werte für die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle sind in der Tabelle untereinander aufgeführt).

Der Fluorenylring besteht aus zwei planaren Sechsringen (Winkelsumme 720°) und einem planaren Fünfring (Winkelsumme 540°), die über die Atome C_{1a} , C_{8a} , C_{4a} und C_{5a} verknüpft sind. An allen Verknüpfungsstellen beträgt die Winkelsumme 360° , so dass das gesamte aromatische System völlig planar aufgebaut ist. Die Winkel am allylischen C_9 -Atom des Fluorenylringes weichen von der idealen tetraedrischen Anordnung (109.5°) stark ab. Während der Winkel $\text{C}_{\text{Fl}}\text{-C}_9\text{-C}_{\text{Fl}}$ stark gestaucht ist, ist der Winkel $\text{C}_{\text{Me}}\text{-C}_9\text{-Si}$ stark aufgeweitet. Betrachtet man die Winkel am Siliciumatom, so zeigt sich ebenfalls eine signifikante Abweichung von der idealen Tetraeder-Geometrie. Alle $\text{C}_9\text{-Si-Cl}$ -Winkel sind hier stark aufgeweitet, so dass entsprechend die Cl-Si-Cl -Winkel

gestaucht sind. Als Ursache hierfür kann der hohe sterische Anspruch des Fluorenylsubstituenten angeführt werden.

2,7-Di-tert-butyl-fluorenyl-substituierte Silantriole

Die Verbindungen **4-6** werden in einer kontrollierten Hydrolyse nach der Methode von Takiguchi^[11] umgesetzt. Auf diese Weise können die gewünschten Silantriole 2,7-Di-tert-butyl-9-methyl-fluorenyl-silantriol (${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISi}(\text{OH})_3$, **7**), 2,7-Di-tert-butyl-9-benzyl-fluorenyl-silantriol (${}^t\text{Bu}_2\text{BnzFISi}(\text{OH})_3$, **8**) und 2,7-Di-tert-butyl-9-(trimethylsilyl)-fluorenyl-silantriol (${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISiCl}_3$, **9**) erhalten werden (Abb. 1-15).

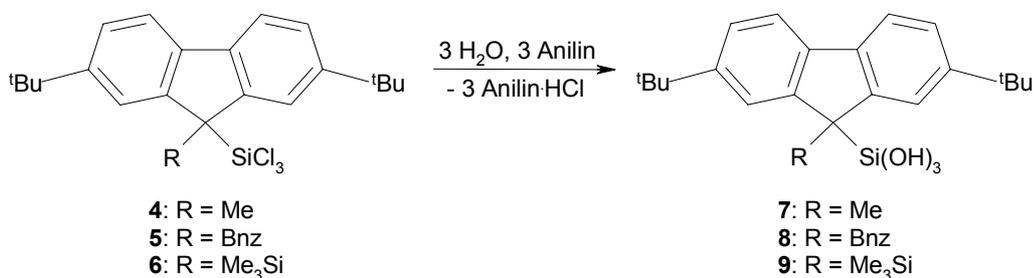


Abb. 1-15: Darstellung der Silantriole **7-9**.

Die Verbindungen **7-9** fallen als farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten an (87-93%). In polaren organischen Lösungsmitteln sind alle Silantriole gut löslich. ${}^t\text{Bu}_2(\text{MeSi})_3\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**9**) ist als einziges Silantriol auch in unpolaren Solvenzien, wie z.B. Hexan, sehr gut löslich. Gegenüber Atmosphärien weisen alle Verbindungen eine hohe Stabilität auf.

Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum der Silantriole ergibt sich für die Signale der allylischen Kohlenstoffatome im Vergleich zu den Edukten eine Verschiebung zu höherem Feld um 4.9-5.6 ppm. Die ²⁹Si-Resonanzen der Verbindungen **7-9** weisen mit -45.7 bis -47.0 ppm ebenfalls einen Hochfeldshift auf. Im Vergleich zu den entsprechenden Trichlorsilanen **4-6** beträgt diese Verschiebung 52-53 ppm, was mit den bisher bekannten Literaturdaten im Einklang steht.^[15]

Die IR-Daten der Silantriole **7-9** weisen starke OH-Streckschwingungsbanden auf. Dabei handelt es sich jeweils um eine sehr breite Bande bei 3350 cm⁻¹, die nur im Falle von **7** teilweise in 2 Signale aufgelöst werden kann und um eine schmalere Bande im Bereich um 3550 cm⁻¹. Die Position der Banden lässt auf das Vorhandensein intermolekular assoziierter OH-Gruppen schließen.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**9**) können aus Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ röntgenfähige Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass **9** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, wobei sich zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Zelle befinden. Die Molekülstruktur des Silantriols im Festkörper ist in Abb. 1-16 gezeigt (nur eines der kristallographisch unabhängigen Moleküle ist dargestellt), eine tabellarische Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel findet sich in Tab. 1-2.

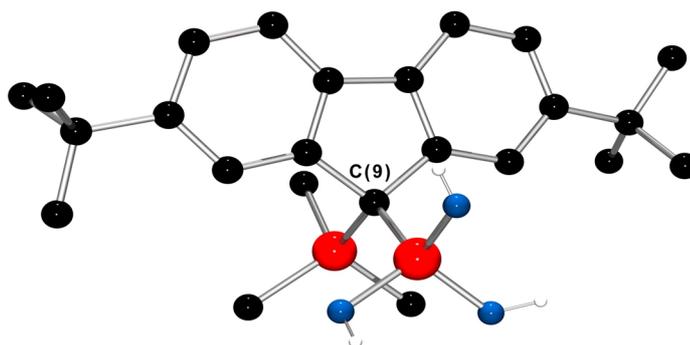


Abb. 1-16: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**9**) im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, H=weiß; auf die Abbildung der Fluorenyl-Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet).

$d(\text{Si}_\text{O}-\text{O})$	1.619(1)-1.644(1) 1.628(1)-1.635(1)
$d(\text{Si}_\text{O}-\text{C}_9)$	1.862(1) 1.867(1)
$d(\text{Si}_\text{Me}-\text{C}_\text{Me})$	1.865(2)-1.867(2) 1.863(2)-1.870(1)
$d(\text{Si}_\text{Me}-\text{C}_9)$	1.921(1) 1.921(1)
$\angle(\text{Si}_\text{O}-\text{C}_9-\text{Si}_\text{C})$	117.15(7) 114.21(6)
$\angle(\text{C}_\text{Fl}-\text{C}_9-\text{C}_\text{Fl})$	101.5(1) 101.6(1)
$\angle(\text{O}-\text{Si}_\text{O}-\text{O})$	106.63(5)-110.69(6) 104.44(5)-112.87(6)
$\angle(\text{C}_9-\text{Si}_\text{O}-\text{O})$	107.17(6)-114.77(6) 104.89(6)-114.09(6)
$\angle(\text{C}_\text{Me}-\text{Si}_\text{Me}-\text{C}_\text{Me})$	109.18(8)-110.16(9) 108.43(8)-108.92(7)
$\angle(\text{C}_9-\text{Si}_\text{Me}-\text{C}_\text{Me})$	105.69(7)-111.21(6) 108.90(6)-111.21(6)

Tab. 1-2: Ausgewählte Bindungslängen d [\AA] und -winkel \angle [$^\circ$] von **9** (Werte für die kristallographisch unabhängigen Moleküle sind untereinander aufgeführt).

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Wie bei der Diskussion der Molekülstruktur von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FSiCl}_3$ (**4**) gezeigt, findet sich auch in Verbindung **9** ein völlig planarer Fluorenylring. Ein Vergleich der Si-C₉-Abstände zeigt zunehmende Bindungslängen in der Reihenfolge $\text{Si}(\text{OH})_3 \cong \text{SiCl}_3 < \text{SiMe}_3$. Diese Beobachtung ist auf die elektronische Situation in den Molekülfragmenten zurückzuführen und steht im Einklang mit der Bent'schen Regel.^[36] Hieraus geht hervor, dass der p-Orbitalcharakter einer chemischen Bindung und damit ihre Länge als Folge einer zunehmenden Elektronegativität der restlichen Substituenten abnimmt.

Die Bindungssituation am Allyl-Kohlenstoffatom ist verzerrt tetraedisch. Während der Bindungswinkel zu den Fünfringatomen einen deutlich kleineren Wert als 109.5° aufweist, ist der Winkel zu den Siliciumatomen gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet. Ein Grund hierfür liegt im sterischen Anspruch der Trimethylsilylgruppe in 9-Stellung des Fluorens, dem das Molekül durch Aufweitung des $\text{Si}_{\text{Me}}\text{-C}_9\text{-Si}_\text{O}$ -Winkels ausweicht. Erwähnenswert ist weiterhin der signifikante Unterschied (2.9°) zwischen den $\text{Si}_\text{O}\text{-C}_9\text{-Si}_\text{C}$ -Winkeln der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle. Diese Beobachtung ist offensichtlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Die Bindungswinkel am Siliciumatom der Silantriol-Gruppierung sind ebenfalls stark verzerrt. Auch hier fällt ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Molekülen der Elementarzelle auf. Im Gegensatz hierzu weist die Trimethylsilylgruppe eine Anordnung auf, die der idealen Tetraedersymmetrie deutlich näher kommt.

Im Festkörper finden sich intermolekulare O-O-Abstände im Bereich von 2.69-2.83 Å, was das Vorhandensein starker Wasserstoffbrücken-Bindungen belegt.^[12] Wie Abb. 1-17 zeigt, sind diese auf vier Moleküle bzw. zwei asymmetrische Einheiten begrenzt.

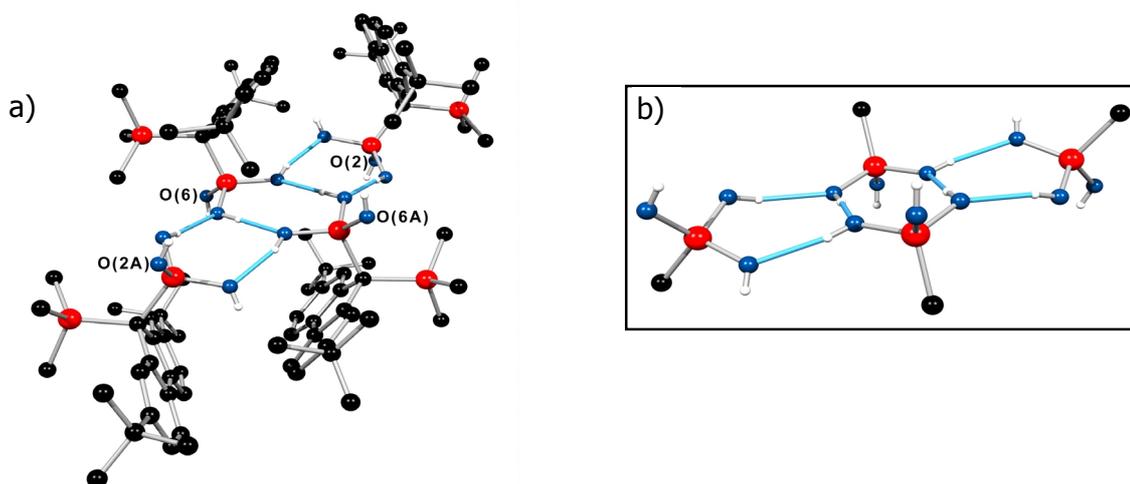


Abb. 1-17: Wasserstoffbrücken-Netzwerk der Moleküle von **9** im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, H=weiß, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau);
a) Abbildung ohne Fluorenyl-Wasserstoffatome; b) Fluorenylgruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome beschränkt.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

An jeder Siliciumeinheit befindet sich eine OH-Gruppe, die keine Brückenbindungen ausbildet (O_2 und O_6 bzw. O_{2A} und O_{6A}). Der Grund für diese ungewöhnliche Anordnung ist in dem hohen Platzbedarf der Fluorenylgruppen zu suchen. Hierdurch wird zudem die Ausbildung eines ausgedehnten Netzwerkes verhindert, da die tetrameren Einheiten von den organischen Substituenten zu allen Seiten hin vollständig abgeschirmt werden. Ein größerer Ausschnitt (18 Moleküleinheiten) aus der Festkörperstruktur von **9** verdeutlicht diese Tatsache (Abb. 1-18).

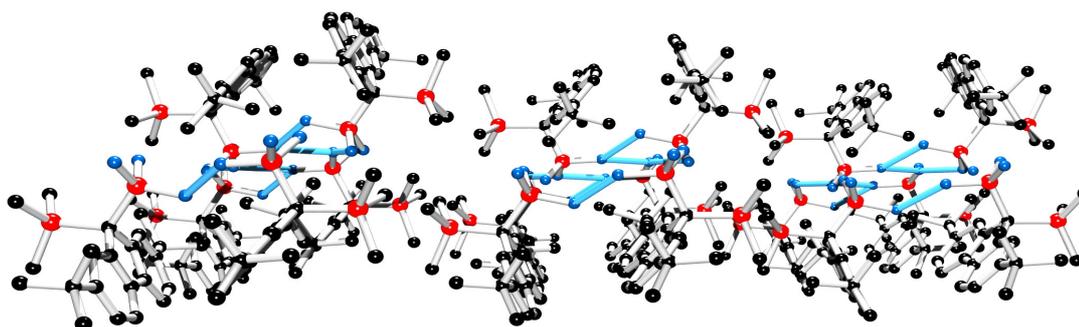


Abb. 1-18: Anordnung von 18 Moleküleinheiten **9** im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau; Abbildung ohne Wasserstoffatome).

Die obere Reihe ist aus 6 Moleküleinheiten zusammengesetzt, wobei sich die Fluorenylreste jeweils um ca. 90° gekippt gegenüberstehen. Zusätzlich stehen sich abwechselnd zwei Silantriolgruppen bzw. zwei Trimethylsilylgruppen gegenüber. Die untere Schicht zeigt dasselbe Bild, nur dass hier zwei Moleküllagen (12 Moleküle) hintereinander abgebildet sind. Durch die sich gegenüberstehenden Trimethylsilyleinheiten ergibt sich eine Unterbrechung der Schichtstruktur, was zur Ausbildung diskreter Wasserstoffbrücken-Netzwerkeinheiten führt. Abb. 1-19 zeigt die Anordnung der 18 Moleküle von **9** um 90° gedreht.

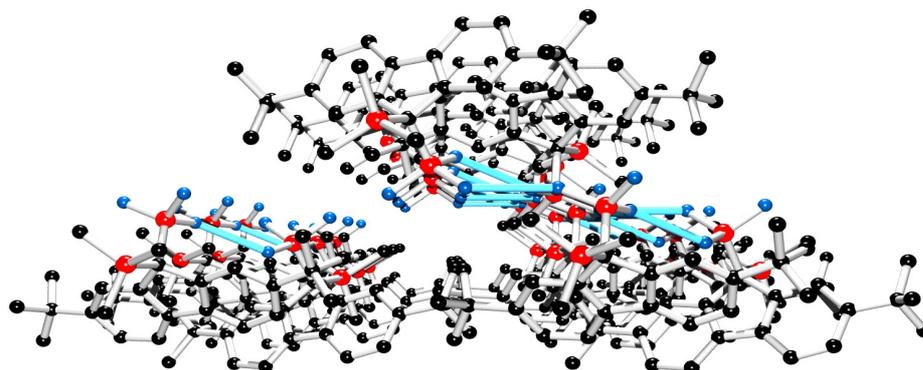


Abb. 1-19: Aufsicht auf die Anordnung von 18 Moleküleinheiten **9** im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau; Abbildung ohne Wasserstoffatome).

Dieser Ausschnitt aus der Festkörperstruktur lässt sich in 3 Blöcke einteilen. Jeder Block besteht aus 6 hintereinanderliegenden Silantriolmolekülen. Zwei Blöcke bilden die untere Schicht und weisen mit ihren Si-OH-Gruppen auf die Silantriolmoleküle des dritten Blocks, der die obere Schicht bildet. Somit entstehen Doppelschichten, die Innen eine hydrophile Umgebung aufweisen und nach Außen hin mit den organischen Resten eine hydrophobe Hülle bilden. Die Schichtstruktur wird in dieser Blickrichtung durch die *tert*-Butylgruppen der Fluorenylreste unterbrochen.

Das hier beschriebene Strukturprinzip eines Tetramers mit isolierten OH-Gruppen ist bisher noch nicht bekannt. Insgesamt gibt es in der Literatur nur einen Fall, in dem eine Silantriol-Anordnung von tetrameren Einheiten beschrieben wird. So bildet die Verbindung $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{Si}(\text{OH})_3$ im Festkörper eine käfigartige Netzwerkstruktur aus (Abb. 1-20).^[12]

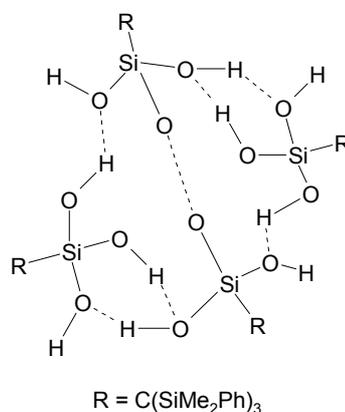


Abb. 1-20: Wasserstoffbrücken-Netzwerk von $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{Si}(\text{OH})_3$ im Festkörper (zwei Silanol-Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden).^[12]

In diesem Fall sind alle Silanolgruppen an der Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen beteiligt, so dass das Netzwerk hier dreidimensional ausgeprägt ist.

Die literaturbekannten Festkörperstrukturen^[16] von in 2,7-Position unsubstituierten Fluorenylsilantrien ($\text{MeFISi}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeFISi}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{MeOH}$ und $\text{MeFISi}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$) können nur mit kokristallisierenden Donormolekülen erhalten werden. Hierbei bilden sich ausgedehnte Röhren- und Schichtstrukturen. Um der Frage nachzugehen, inwieweit auch die Silantriole **7-9** weitere Wasserstoffbrücken-Bildner in die Netzwerkstrukturen einbinden können, werden Kristallisationsversuche mit zusätzlichen Anteilen von H_2O , EtOH , MeOH , oder PHNH_2 durchgeführt.

Im Fall von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**7**) können aus einem $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch bei 0°C röntgenfähige Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass vier Moleküle **7** zusammen mit vier Molekülen Diethylether in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Des Weiteren ist die Position eines Et_2O -Moleküls im Festkörper zu 22 % durch ein Wasser- und ein Benzolmolekül besetzt. Auf die graphische Darstellung dieser Fehlordnung wird im Folgenden zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Die Bindungsabstände und -winkel von **7** sind denen des Silantriois **9** (s. Abb. 1-16 u. Tab. 1-2) sehr ähnlich, so dass hierauf nicht näher eingegangen werden soll. Abb. 1-21 zeigt die asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von $[\mathbf{7} \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ mit den entsprechenden Wasserstoffbrücken-Bindungen (intermolekulare O-O-Abstände liegen im Bereich von 2.69-2.94 Å).

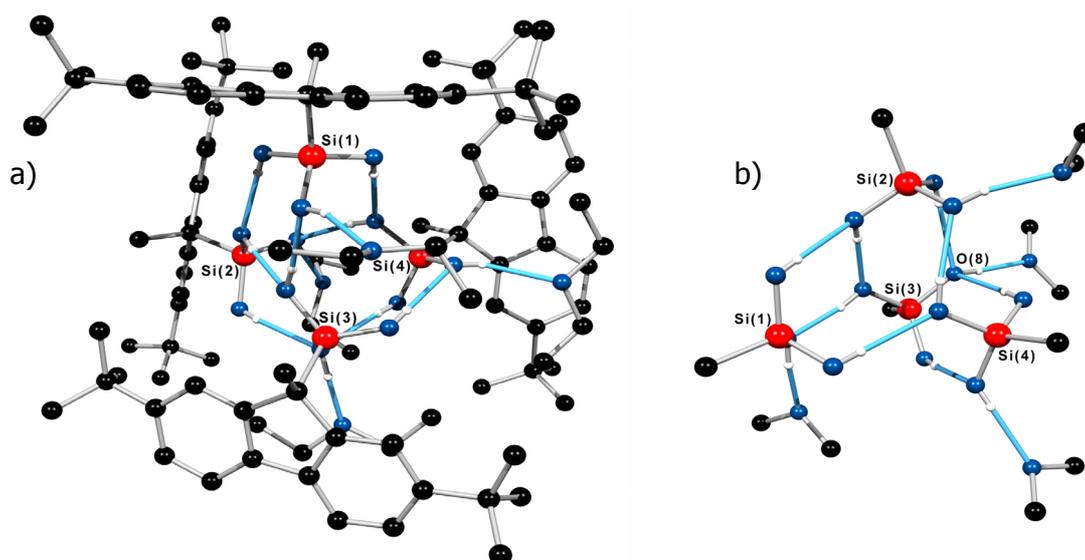


Abb. 1-21 Wasserstoffbrücken-Netzwerk der asymmetrischen Einheit von $[\mathbf{7} \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ (C=schwarz, Si=rot, O=blau, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau); a) Abbildung ohne Fluorenyl-Wasserstoffatome; b) Fluorenylgruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome beschränkt.

Analog der Festkörperstruktur von **9** kommt es auch bei ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**7**) zur Ausbildung einer tetrameren Netzwerkeinheit. In diesem Fall bilden jedoch alle Silanolgruppen Wasserstoffbrücken zu benachbarten Atomen aus, so dass hier ein dreidimensionales Gerüst gebildet wird. Zusätzlich werden weitere Lücken mit jeweils einem donierenden Ethermolekül geschlossen. Die zentrale Einheit bildet dabei ein Tetraeder aus vier Siliciumatomen. Offensichtlich wird diese Anordnung durch die Verwendung einer sterisch weniger anspruchsvollen Methylgruppe in 9-Stellung des Fluorenylsubstituenten ermöglicht. Die Netzwerkeinheit wird ähnlich Verbindung **9** nach außen hin vollständig durch die organische Hülle abgeschirmt. Dies ist der Grund, warum auch in diesem Fall trotz der zusätzlich cokrystallisierenden Moleküle (Et_2O und H_2O) keine ausgedehnten Wasserstoffbrücken-Strukturen entstehen. Abb. 1-22 zeigt die Anordnung von 10 asymmetrischen Einheiten.

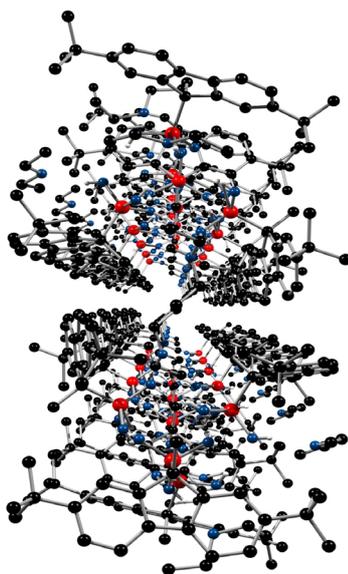


Abb. 1-22: Anordnung von 40 Molekülen [**7** · Et_2O] im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, Abbildung ohne Wasserstoffatome).

Der abgebildete Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von [**7** · Et_2O] besteht aus 2 übereinanderliegenden Blöcken, die wiederum aus jeweils 5 hintereinanderliegenden tetrameren Einheiten zusammengesetzt sind. Hier zeigt sich deutlich, dass die Ausbildung eines ausgedehnten Netzwerkes zwischen den beiden Blöcken durch die sperrigen Fluorenylreste verhindert wird. Abb. 1-23 gibt diese Anordnung von der Seite wieder.

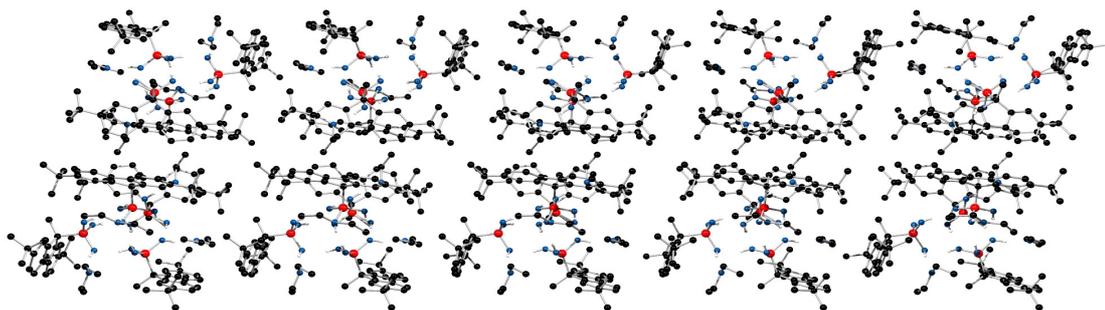


Abb. 1-23: Seitliche Anordnung von 40 Molekülen $[7 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, Abbildung ohne Wasserstoffatome).

Auch hier wird deutlich, dass die organischen Substituenten die hydrophilen Einheiten vollständig voneinander abschirmen.

Der Aufbau der tetrameren Einheit von $[7 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ (Abb. 1-21) weist im Vergleich mit der ebenfalls dreidimensionalen Netzwerkstruktur von $(\text{PhMe}_2)_3\text{SiSi}(\text{OH})_3$ (Abb. 1-20) deutliche Unterschiede auf. Diese sind vor allem durch die kokristallisierenden Ethermoleküle bedingt. Somit kann im Rahmen dieser Arbeit eine weitere neue Silantriol-Netzwerkstruktur vorgestellt werden.

Insgesamt sind bisher nur drei Silantrirole beschrieben worden, die diskrete oligomere Netzwerkeinheiten im Festkörper ausbilden. Zusätzlich zu dem in Abb. 1-20 gezeigten tetrameren Aufbau findet man bei $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSi}(\text{OH})_3$ ^[37] und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{OH})_3$ ^[38] eine hexamere Anordnung. Zusammen mit den hier erhaltenen Ergebnissen wird deutlich, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch der organischen Reste am Silantriol und der Ausbildung lokal begrenzter Wasserstoffbrücken-Netzwerke besteht.

Versuch der Darstellung 9-H-substituierter 2,7-Di-tert-butyl-fluorenyl-silantrirole

Betrachtet man das Substituentenmuster der bisher vorgestellten Verbindungen **7-9**, so liegt es nahe, ein Fluorenylsilantriol darzustellen, welches keinen zusätzlichen organischen Substituenten in 9-Stellung trägt. Somit wäre im Vergleich zu den entsprechenden Me-, Bnz- und Me_3Si -Gruppen von **7-9** ein minimaler sterischer Anspruch in dieser Position gewährleistet. Der Syntheseweg über eine einfache Substitution des Fluorenylringes in 9-Stellung mit SiCl_4 führt jedoch nicht zum Erfolg. Trotz Verwendung eines Überschusses an Tetrachlorsilan und Einsatz verdünnter Lösungen kann das gewünschte 2,7-Di-tert-butyl-9-H-fluorenyl-trichlorsilan

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

(${}^t\text{Bu}_2\text{HfSiCl}_3$) nicht isoliert werden. Stattdessen wird Bis(2,7-di-*tert*-butyl-9-H-fluorenyl)-dichlorsilan ((${}^t\text{Bu}_2\text{HfI}$) $_2\text{SiCl}_2$, **10**), erhalten (Abb. 1-24).

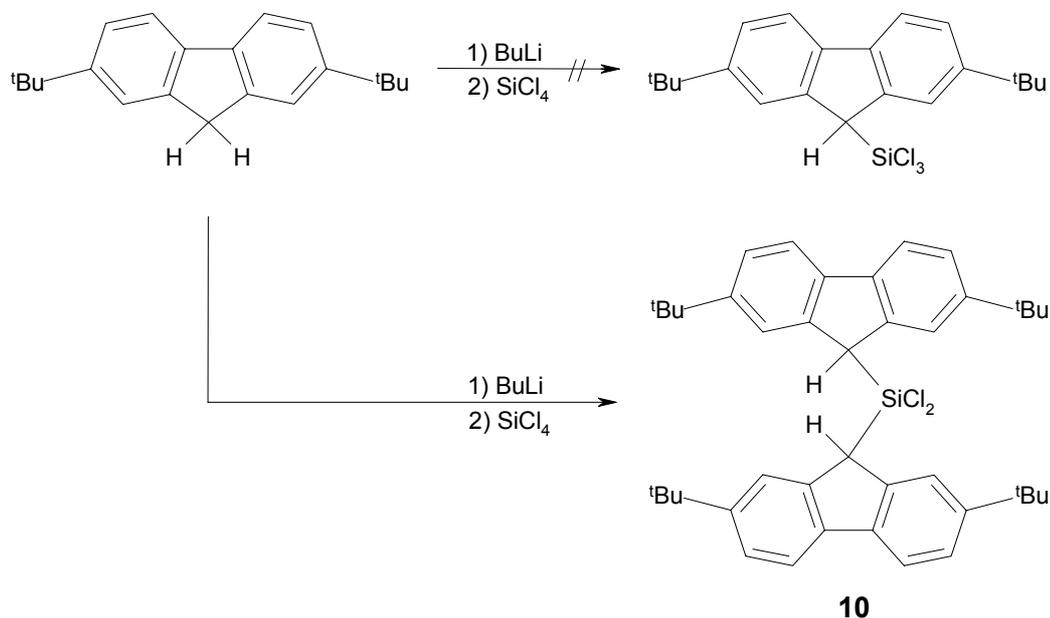


Abb. 1-24: Versuch zur Synthese von 2,7-Di-*tert*-butyl-9-H-fluorenyl-trichlorsilan.

Offensichtlich ist der nucleophile Angriff an einem fluorenylsubstituierten Trichlorsilan gegenüber einer Reaktion am Tetrachlorsilan bevorzugt.

Die Hydrolyse von (${}^t\text{Bu}_2\text{HfI}$) $_2\text{SiCl}_2$ (**10**) führt unter Verwendung von Anilin in guten Ausbeuten zu Bis(2,7-di-*tert*-butyl-9-H-fluorenyl)-silandiol ((${}^t\text{Bu}_2\text{HfI}$) $_2\text{Si(OH)}_2$, **11**) (Abb. 1-25).

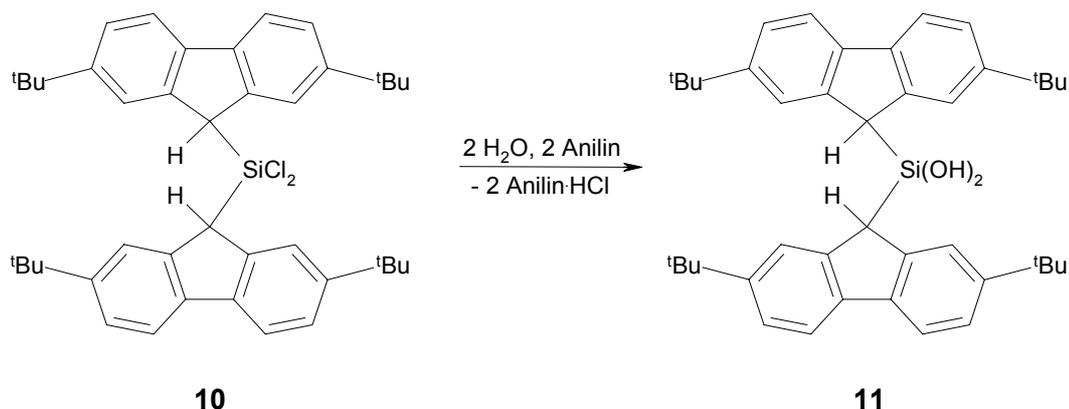


Abb. 1-25: Hydrolyse von (${}^t\text{Bu}_2\text{HfI}$) $_2\text{SiCl}_2$ (**10**).

Man erhält Verbindung **11** in Form eines farblosen Feststoffes, der in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich ist. Die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit der erwarteten Struktur überein. Im ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum lässt sich ein Signal bei -20.0 ppm finden,

welches in einem für Silandiole typischen Bereich liegt. Die beobachtete Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den bisher besprochenen Silantrien resultiert aus der Einführung eines weiteren organischen Substituenten am Silicium.

Es können keine röntgenfähige Kristalle von reinem $({}^t\text{Bu}_2\text{HfI})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**11**) erhalten werden, jedoch gelingt die Strukturaufklärung durch Cokristallisation mit Anilin. Das Molekül (**11** · 1.5 Anilin) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen **11** und drei Molekülen Anilin. Die Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Silandiole ist in Abb. 1-26 dargestellt, eine Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel findet sich in Tab. 1-3.

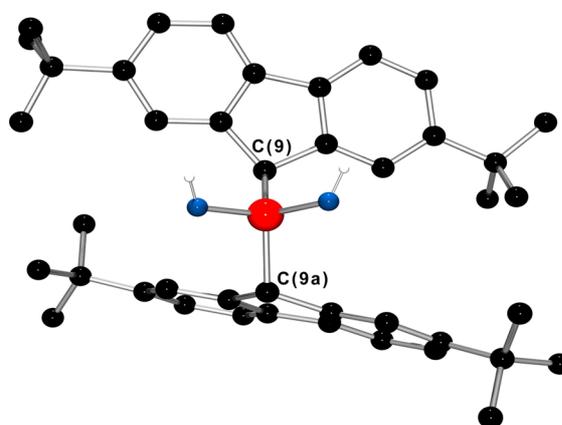


Abb. 1-26: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von **11** in der Festkörperstruktur von $[({}^t\text{Bu}_2\text{HfI})_2\text{Si}(\text{OH})_2 \cdot 1.5 \text{ Anilin}]$ (C=schwarz, Si=rot, O=blau, H=weiß; Abbildung ohne Fluorenyl-Wasserstoffatome).

$d(\text{Si}_\text{O}-\text{O})$	1.618(2), 1.630(2) 1.620(2), 1.623(2)
$d(\text{Si}_\text{O}-\text{C}_{9/9a})$	1.884(2), 1.902(2) 1.893(2), 1.900(2)
$\angle(\text{C}_\text{Fl}-\text{C}_{9/9a}-\text{C}_\text{Fl})$	102.4(2), 102.4(2) 102.4(2), 102.4(2)
$\angle(\text{O}-\text{Si}_\text{O}-\text{O})$	111.23(9) 113.9(1)
$\angle(\text{C}_{9/9a}-\text{Si}_\text{O}-\text{O})$	105.7(1)-111.09(9) 103.3(1)-112.0(1)
$\angle(\text{C}_9-\text{Si}_\text{O}-\text{C}_{9a})$	112.2(1) 110.4(1)

Tab. 1-3: Ausgewählte Bindungslängen d [Å] und -winkel \angle [°] von [**11** · 1.5 Anilin] (die Werte für die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle sind in der Tabelle untereinander aufgeführt).

Ein Vergleich der Molekülstrukturen im Festkörper von **11** und **9** zeigt ähnlich verzerrt tetraedrische Bindungsverhältnisse am Silicium und am Kohlenstoffatom in 9-Stellung des Fluorenylringes. Auch bei Verbindung **11** fallen die unterschiedlichen Bindungswinkel (Abweichung ca. 2 \AA) am Silicium für die beiden unabhängigen Moleküleinheiten in der Elementarzelle auf, was auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist. Betrachtet man den $C_9\text{-Si-O-C}_{9a}$ -Winkel, so zeigt sich, dass dieser im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel um bis zu 2.7° aufgeweitet ist. Dies bewirkt einen möglichst großen Abstand der beiden Fluorenylreste voneinander. Dennoch beträgt der Abstand der beiden allylischen Kohlenstoffatome trotz dieser Aufweitung nur 3.14 \AA . Hierin liegt möglicherweise eine Ursache der unterschiedlichen Reaktionsfolgen, die für die verschieden substituierten Fluorenylverbindungen **4-6** und **10** beobachtet worden sind, begründet. Eine Zweitsubstitution durch einen weiteren Fluorenmolekül am Silicium ist nur mit einem Wasserstoffatom in 9-Stellung des Restes möglich. Für größere Substituenten, die z.B. bei den bereits diskutierten Silantrien eingesetzt wurden, ist eine vergleichbare Anordnung räumlich nicht möglich, so dass in diesen Fällen nur eine Monosubstitution beobachtet wird. Diese Ergebnisse zeigen besonders deutlich, dass dem allylischen Substituenten im Hinblick auf die Darstellbarkeit und Stabilität der bisher beschriebenen fluorenylsubstituierten Trichlorsilane bzw. Silantriole eine wichtige Bedeutung zukommt. Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk des Silandiols **11** ist auf die asymmetrische Einheit beschränkt (Abb. 1-27).

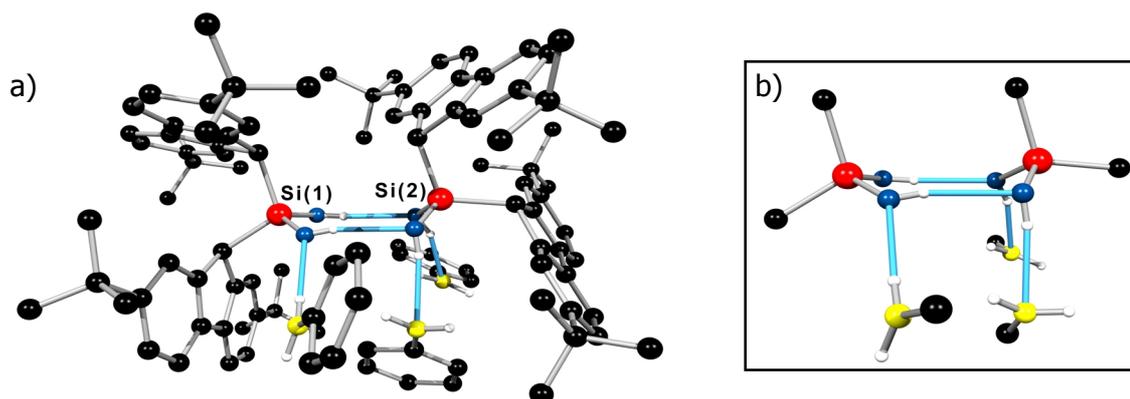


Abb. 1-27: Wasserstoffbrücken-Netzwerk der asymmetrischen Einheit von **[11 · 1.5 Anilin]** (C=schwarz, Si=rot, O=blau, N=gelb, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau); a) Abbildung ohne Fluorenyl-Wasserstoffatome; b) Anilin und Fluorenylgruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome beschränkt.

Die beiden Silanolgruppen stehen sich gegenüber und werden nach unten hin durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zu drei Anilinmolekülen abgeschirmt. Ein viertes

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Anilinmolekül findet am Si_1 -Atom aufgrund der leichten Abwinkelung der Fluorenylreste keinen Platz, so dass es zu der gezeigten unsymmetrischen Anordnung kommt. Insgesamt kann sich auch hier aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der organischen Reste, analog der Festkörperstrukturen der Silandriole **7** und **9**, kein ausgedehntes Netzwerk ausbilden. Die Anordnung mehrerer asymmetrischer Einheiten im Festkörper belegt dies (Abb. 1-28 und Abb. 1-29).

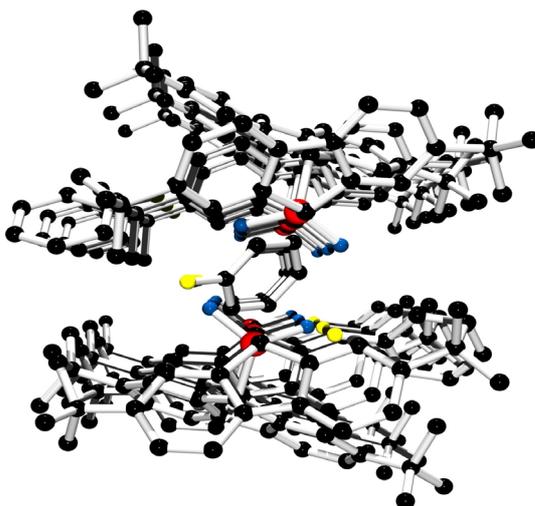


Abb. 1-28: Anordnung von drei hintereinanderliegenden asymmetrischen Einheiten von $[\mathbf{11} \cdot 1.5 \text{ Anilin}]$ im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, N=gelb, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau).

Anhand Abb. 1-28 wird deutlich, dass die Silandrioleinheiten von den Fluorenylresten zu beiden Seiten vollständig abgeschirmt werden. Wird diese Anordnung um 90° gedreht, erkennt man, dass neben den Fluorenylresten auch die drei Anilinmoleküle weitere Wechselwirkungen der Silandriole untereinander verhindern (Abb. 1-29).

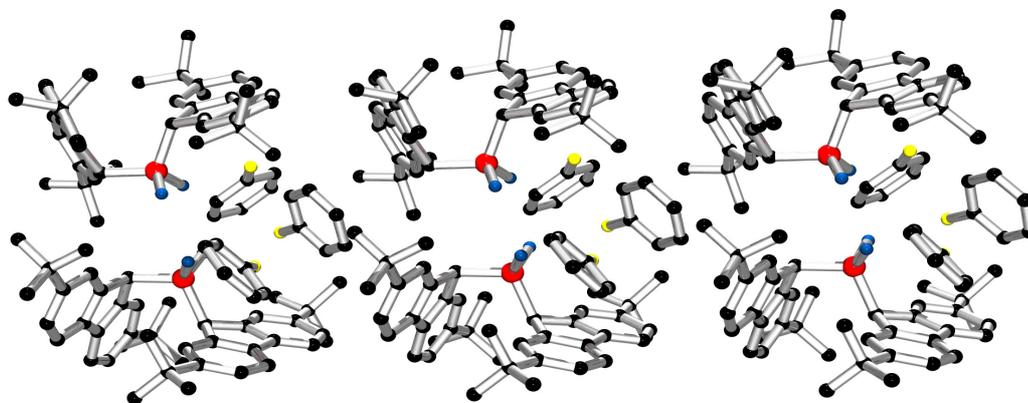


Abb. 1-29: Anordnung von drei nebeneinanderliegenden asymmetrischen Einheiten von $[\mathbf{11} \cdot 1.5 \text{ Anilin}]$ im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, O=blau, N=gelb, Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau).

1.3.2 Reaktion von Silantrien mit Al-Organen

Roesky et al. konnten zeigen, dass (Silylamino)silantriole $R(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSi}(\text{OH})_3$ mit AlMe_3 zu würfelförmigen Alumosilsesquioxanen reagieren.^[39] Im Rahmen dieser Arbeit soll nun der Frage nachgegangen werden, inwieweit das im vorherigen Abschnitt beschriebene sterisch anspruchsvolle Substituentenmuster der Silantriole die Produktstruktur beeinflusst.

Die Umsetzung des Silantriols ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**9**) mit AlMe_3 in THF führt zur Isolierung des kubischen Alumosilsesquioxans $[{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{Al}\cdot\text{THF}]_4$ (**12**) (Abb. 1-30).

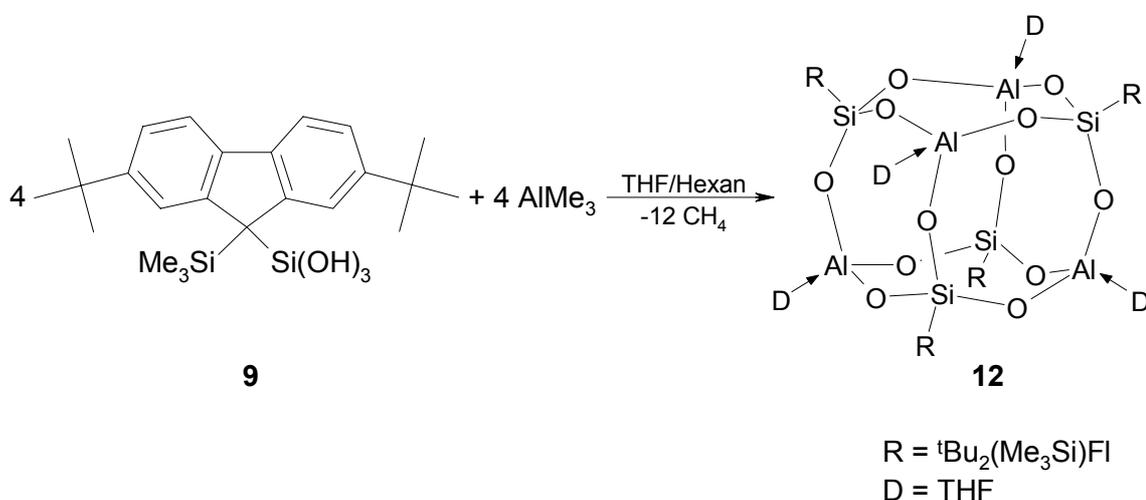


Abb. 1-30: Synthese des kubischen Alumosiloxans **12**.

Verbindung **12** wird als farbloser kristalliner Feststoff durch Umkristallisation aus einem $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Gemisch bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Das Alumosilsesquioxan ist in donorfähigen Solvenzien sehr gut löslich, jedoch nicht in unpolaren wie Aromaten und Kohlenwasserstoffen. Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Hälfte des Käfig-Moleküls. Die würfelförmige Molekülstruktur des Alumosilsesquioxans ist in Abb. 1-31 dargestellt, wobei der Übersichtlichkeit halber die Fluorenylreste am Silicium auf ihr ipso-Kohlenstoffatom und die THF-Donoren am Aluminium auf ihr Sauerstoffatom reduziert sind. Eine tabellarische Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel findet sich in Tab. 1-4.

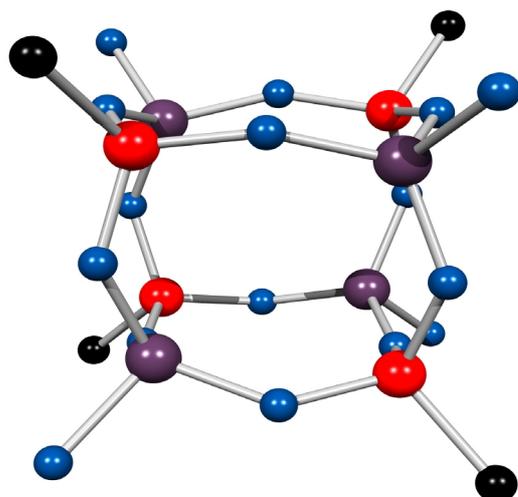


Abb. 1-31: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von $[\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{Al}\cdot\text{THF}]_4$ (**12**) im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, Al=violett, O=blau; Fluorenylreste sind auf ihr ipso-Kohlenstoffatom, THF-Moleküle sind auf ihr Sauerstoffatom reduziert).

$d(\text{Si-O})$	1.609(1)-1.624(1)
$d(\text{Al-O}_{\text{Si}})$	1.696(1)-1.724(1)
$d(\text{Al-O}_{\text{THF}})$	1.868(1), 1.890(2)
$\angle(\text{O-Si-O}) / \angle(\text{O-Si-C})$	106.17(7)-112.35(7)
$\angle(\text{O-Al-O}_{\text{Si}})$	113.32(6)-117.88(7)
$\angle(\text{O-Al-O}_{\text{THF}})$	100.44(6)-106.57(6)
$\angle(\text{Si-O-Al})$	131.29(8)-136.43(8) 152.15(9), 154.87(9)

Tab. 1-4: Ausgewählte Bindungslängen d [Å] und -winkel \angle [°] von **12**.

Die Molekülstruktur von **12** zeigt einen kubusförmigen $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -Käfig aus zwei achthedrischen $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ringen, die über vier Sauerstoffatome verbunden sind. Die gleiche Struktureinheit findet man auch im Zeolith A.^[40] Die $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ringe liegen in einer Sessel-Sessel-Konformation vor. Nach Außen hin ist der Würfel von siliciumgebundenen Fluorenylresten und THF-Donormolekülen, die die Aluminiumfragmente stabilisieren, umgeben. Die Anordnung der sperrigen Fluorenylreste erfolgt in Form eines Rotors, wie in der Aufsicht (Abb. 1-32) zu erkennen ist. Die Trimethylsilylgruppen zeigen dabei orthogonal aus den Käfigflächen heraus.

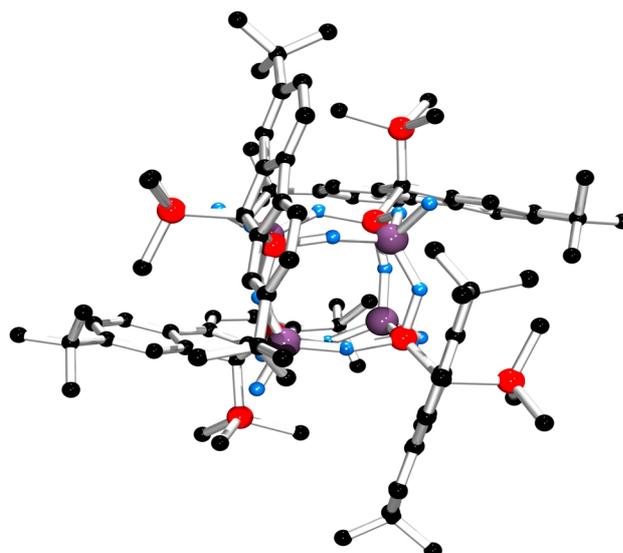


Abb. 1-32: Anordnung der Fluorenylreste in **12** (C=schwarz, Si=rot, Al=violett, O=blau; THF-Moleküle sind auf ihr Sauerstoffatom reduziert).

Die endocyclischen Al-O-Abstände sind im Mittel 1.71 Å lang. Die exocyclischen Al-O-Bindungen zum koordinierenden THF sind mit einem Durchschnittswert von 1.87 Å erwartungsgemäß länger. Die betrachteten Bindungslängen, wie auch die Si-O-Abstände, zeigen eine gute Übereinstimmung mit literaturbekannten Alumosiloxanen.^[24] Die Winkel an den Siliciumatomen sind verzerrt tetraedrisch. Die endocyclischen O-Al-O_{Si}-Winkel liegen deutlich oberhalb des idealen Tetraederwinkels und nähern sich mit 118° dem idealen Winkel einer trigonalen Anordnung (120°). Dementsprechend liegen die exocyclischen O-Al-O_{THF}-Winkel deutlich unterhalb von 109.5° und nähern sich mit 100.4° einer trigonal pyramidalen Anordnung an (idealer Winkel 90°). Die Bindungssituation am Aluminium liegt somit zwischen einer trigonal planaren und einer tetraedrischen Umgebung. Insgesamt führt dies zu einer Verzerrung der polyhedralen Käfigstruktur. Dies wird besonders anhand der unterschiedlichen Si-O-Al-Winkel deutlich. Mit durchschnittlich 133° sind acht der zwölf Winkel stark gestaucht (um ca. 20°).

Ein weiterer Grund für die beobachteten Verzerrungen der Metallasilsesquioxanstruktur liegt in dem hohen sterischen Anspruch der Fluorenylsubstituenten. Besonders deutlich wird dieser Aspekt anhand eines Kalottenmodells von **12** (Abb. 1-33). Hier ist gut zu erkennen, dass der Alumosiloxan-Käfig durch die organische Hülle fast vollständig abgeschirmt wird.

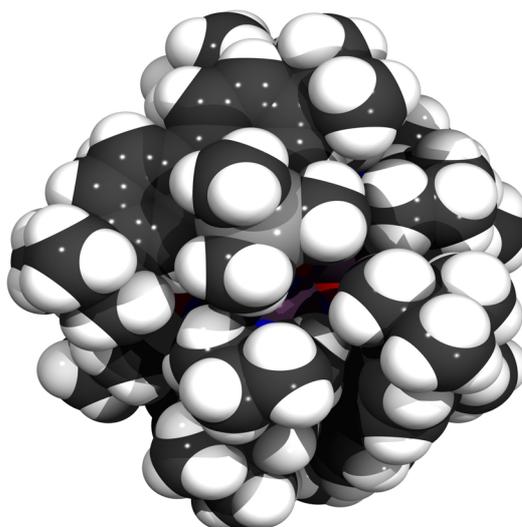


Abb. 1-33: Kalottenmodell von **12** (C=schwarz, Si=rot, Al=violett, O=blau; Siliciumatome der Me₃Si-Gruppen sind hier als Bestandteil der organischen Substituenten grau markiert).

Die Koordination des Donorsolvens lässt sich sehr gut anhand der ¹H-NMR-Spektren belegen, da die entsprechenden Signale im Vergleich zu freiem THF deutlich tieffeldverschoben sind. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum weist ein Signal bei -65.3 ppm für die Silicium-Gerüstatome auf. Im Vergleich zur Eduktverbindung **9** zeigt sich, dass die Resonanzen des SiO₃-Fragmentes um ca. 20 ppm hochfeldverschoben sind.

Das IR-Spektrum des Alumosilsesquioxans wird durch die asymmetrische Si-O-Al-Streckschwingung bei 1030 cm⁻¹ dominiert. In Abhängigkeit von der Struktur und den Substituenten liegt diese Bande im allgemeinen zwischen 970 und 1050 cm⁻¹.^[39]

Insgesamt zeigt sich, dass die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten im Gegensatz zu den literaturbekannten Strukturen^[24] zu deutlichen Verzerrungen des Gerüstsystems führt.

1.3.3 Reaktion von Silantriolen mit Siliciumverbindungen

Zur Kondensation fluorenylsubstituierter Silantriole mit Trichlorsilanen

Cokondensationsreaktionen unterschiedlicher trifunktioneller Siliciumverbindungen führen zu gemischt substituierten Silsesquioxanen. Durch Ausnutzen der ungleichen Reaktivität der einzelnen Siliciumatome könnte so ein Zugang zu neuartigen Verbindungen eröffnet werden. Bisher konnten auf diesem Wege jedoch nur polymere Silsesquioxane erhalten werden.^[5] Eine Cokondensation von Silantriolen und

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Trichlorsilanen ist in der Literatur gänzlich unbekannt. Einzig eine Reaktion eines polyhedralen Trisilanols mit Trichlorsilan ist beschrieben worden (Abb. 1-34).^[41]

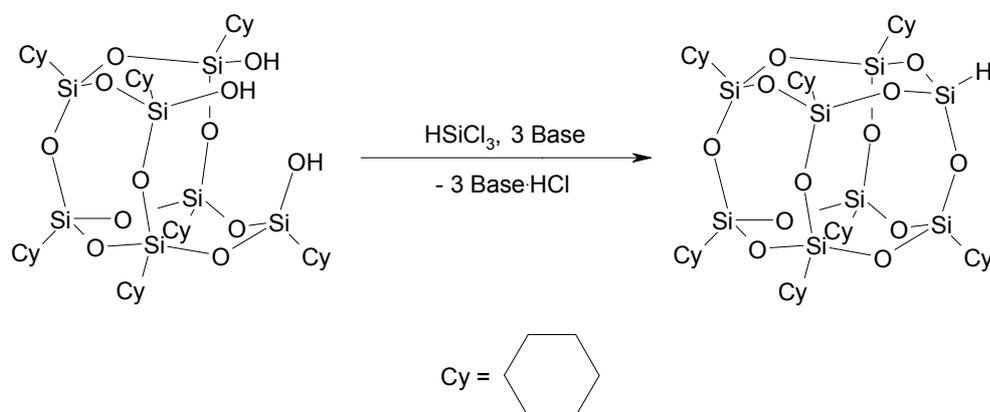


Abb. 1-34: Reaktion eines Trisilanols mit Trichlorsilan.^[41b]

Die oben dargestellte Reaktion kann als Modellreaktion für eine Cokondensation von Trichlorsilanen mit Silantriole aufgefasset werden, da sie den letzten Schritt, die Bildung des geschlossenen Käfigsystems, simuliert.

In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, ob 2,7-Di-*tert*-butyl-fluorenyl-substituierte Silantriole aufgrund ihres hohen sterischen Anspruchs die Ausbildung kleiner und geschlossener Silsesquioxangerüste fördern. Grundlage für diese Vermutung bilden MSINDO-Rechnungen zu Wachstumsmechanismen von Hydridosilsesquioxanen.^[42] Für größere Siloxansysteme werden hier Si-O-Si-Winkel von bis zu 178.7 ° berechnet. Sind an die Siliciumatome jedoch sterisch anspruchsvolle Reste gebunden, wird eine solche Anordnung erschwert, so dass in diesem Fall die Bildung kleiner, oligomerer Moleküle bevorzugt sein sollte. Weiterhin ist es bei Cokondensationsreaktionen dieser Art von Vorteil, ein Trichlorsilan mit einem möglichst kleinen Rest zu verwenden, um die Ausbildung geschlossener Systeme kinetisch nicht zu hemmen. Im Hinblick auf anschließende Substitutionsreaktionen (s. Kapitel 2) erscheint hier die Verwendung von HSiCl_3 besonders sinnvoll. So werden die Silantriole **7** und **9** mit Trichlorsilan zur Reaktion gebracht. Entsprechende Mengen Anilin dienen hierbei zum Abfangen der entstehenden HCl (Abb. 1-35).

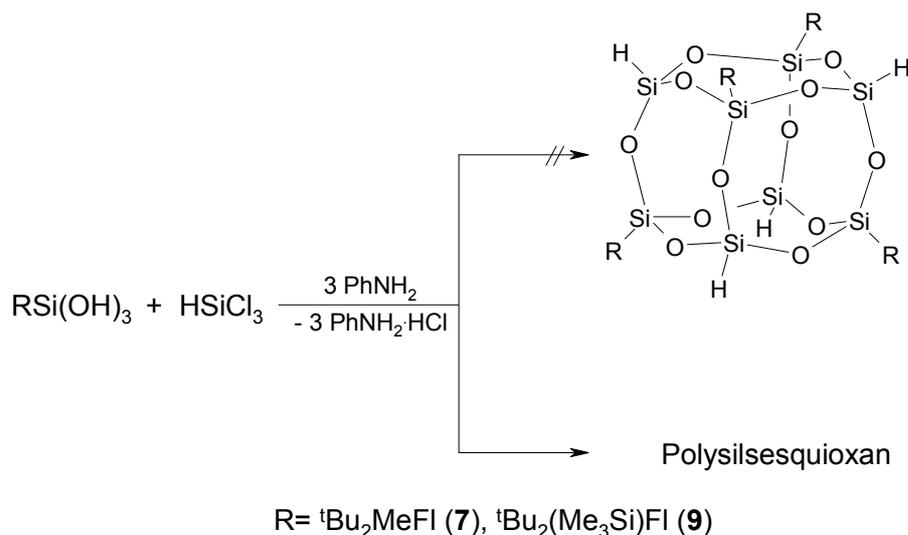


Abb. 1-35: Versuch zur Cokondensation der Silantrirole **7** und **9** mit Trichlorsilan.

Die ¹H-NMR-Spektren der Produkte weisen verbreiterte Signale sowohl im Bereich der Fluorenylsubstituenten als auch im Bereich von 3.9 ppm auf, was auf das Vorhandensein von Si-H-Gruppen hinweist. Aus der Lösung kann die erwartete Menge an Aniliniumhydrochlorid isoliert werden. Dies zeigt, dass die Cokondensation zwischen den beiden Komponenten vollständig verlaufen ist. Anhand der breiten Signale lässt sich jedoch erkennen, dass es sich bei den Reaktionsprodukten nicht um definierte polyhedrale Silsesquioxanspezies handelt, sondern um polymere Cokondensationsprodukte. Hieraus muss geschlossen werden, dass der hohe sterische Anspruch der 2,7-Di-*tert*-butyl-fluorenyl-silantrirole in diesem Fall keinen positiven Einfluss auf die Bildung von geschlossenen Gerüstsystemen hat.

Zur Homokondensation fluorenylsubstituierter Silantrirole

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, finden sich Beispiele in der Literatur für Kondensationsreaktionen von Silantriolen untereinander. Bisher zeigte sich eine Übertragung der Reaktionsbedingungen auf Cp^R-substituierte Silantrirole problematisch, da eine konkurrierende Cp^R-Si-Bindungsspaltung oftmals nicht zu verhindern war. Aus diesem Grund soll untersucht werden, ob die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Fluorenylsubstituenten einen Einfluss auf die Stabilität der Silantrirole hat. Dazu wurden exemplarisch die Silantriolverbindungen **7** und **9** analog der Literaturvorschrift nach Unno et al.^[19] mit DCC als dehydratisierendem Agens in siedendem DMSO umgesetzt (Abb. 1-36).

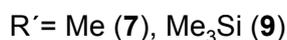
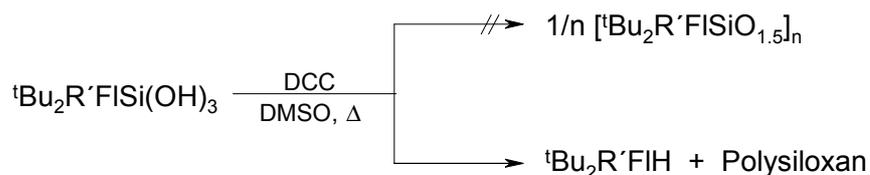


Abb. 1-36: Versuch zur Homokondensation der Silantriöle **7** und **9**.

Die experimentellen Befunde zeigen, dass es nicht möglich ist, auf diesem Wege zu definierten Silsesquioxanstrukturen zu gelangen. Unter den angegebenen Bedingungen kommt es in allen Fällen zur Abspaltung des Fluorenylsubstituenten, was anhand der NMR-spektroskopischen Daten eindeutig gezeigt werden kann.

Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse zeigt sich, dass eine Homokondensation unter den dafür notwendigen Bedingungen auch mit 2,7-Di-*tert*-butyl-fluorenyl-substituierten Silantriölen nicht möglich ist. Ebenso wie bei den bisher untersuchten Cp^{R} -Silantriölen verhindert der gute Abgangsgruppencharakter der organischen Substituenten auch in diesem Fall eine Umsetzung dieser Art.

1.3.4 Reaktion von Silantriölen mit Ti-Alkoxiden

Silantriöle reagieren mit Titanalkoxiden wie in der Einleitung beschrieben zu Titanasiloxan-Gerüstsystemen. Um den Einfluss der organischen Substituenten auf die Produktstruktur zu untersuchen, werden die 2,7-Di-*tert*-butyl-fluorenyl-substituierten Silantriöle **7-9** mit den Titanalkoxiden der Form $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}, {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$) zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Titanasiloxane fallen in Form farbloser bis gelblicher Feststoffe an, die sich in ihrem Löslichkeitsverhalten und ihrer Empfindlichkeit gegenüber Atmosphärien unterscheiden. Sie lösen sich ausnahmslos sehr gut in polaren Solvenzien sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen und mäßig bis gut in unpolaren Lösungsmitteln. Hierbei nimmt die Löslichkeit in Abhängigkeit von dem jeweiligen Substituenten in 9-Stellung des Fluorenylrestes in der Reihenfolge $\text{Bnz} < \text{Me} < \text{Si}(\text{Me})_3$ zu. In der Regel können die Verbindungen kurzzeitig an Luft gehandhabt werden.

Die Produkte können anhand typischer IR- und NMR-spektroskopischer Charakteristika von Titanasiloxanen identifiziert werden. Die IR-Spektren beispielsweise werden durch

die typische, intensive Bande der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Ti})$ -Schwingung im Bereich von $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dominiert.^[39,43] Im allgemeinen weisen die ^{29}Si -NMR-Resonanzen der Titanasilsesquioxane im Vergleich zu den Silantrien einen Hochfeldshift auf, der für kubische Spezies der Form $[\text{RSi}]_4\text{O}_{12}[\text{Ti}(\text{OR}')_4]$ mit Koordinationszahl vier am Titan einen nahezu konstanten Wert von -30 ppm aufweist.^[39]

Umsetzung von **9** mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$

Die Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**9**) mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ führt in guten Ausbeuten zur Ausbildung des kubischen Titanasilsesquioxans $[\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiOEt}]_4$ (**13**) (Abb. 1-37).

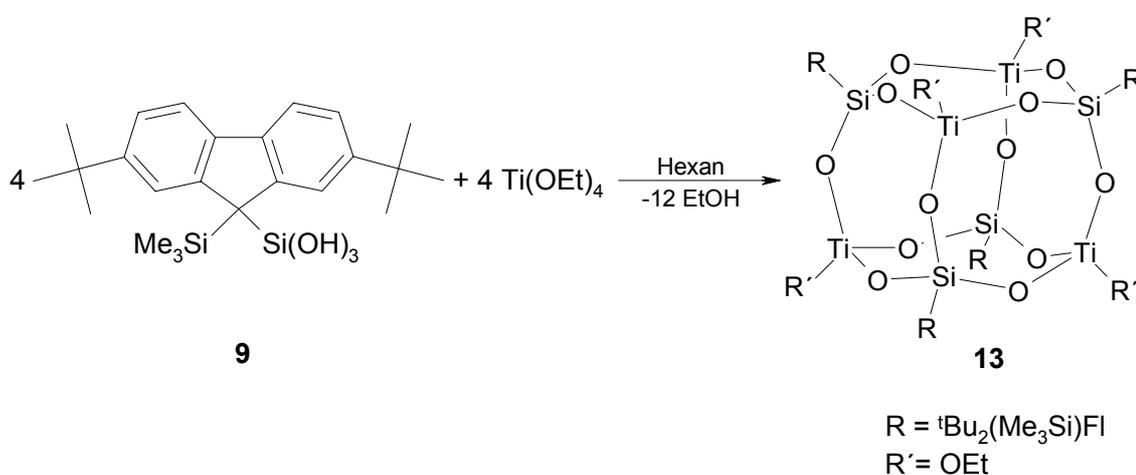


Abb. 1-37: Synthese des kubischen Titanasilsesquioxans **13**.

Aus einer konzentrierten Lösung in Hexan können bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle von **13** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Es zeigt sich, dass die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $\text{P } 2_1/n$ kristallisiert. Das würfelförmige Gerüst der Molekülstruktur besteht aus vier Silicium- und vier Titanatomen, die abwechselnd die Ecken des Polyeders besetzen. Jede Si-Ti-Kante wird dabei von einem μ_2 -Sauerstoffatom überbrückt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 1-38 gezeigt, wobei die organischen Reste auf ihr ipso-Kohlenstoffatom reduziert sind. Eine tabellarische Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Tab. 1-5 gegeben.

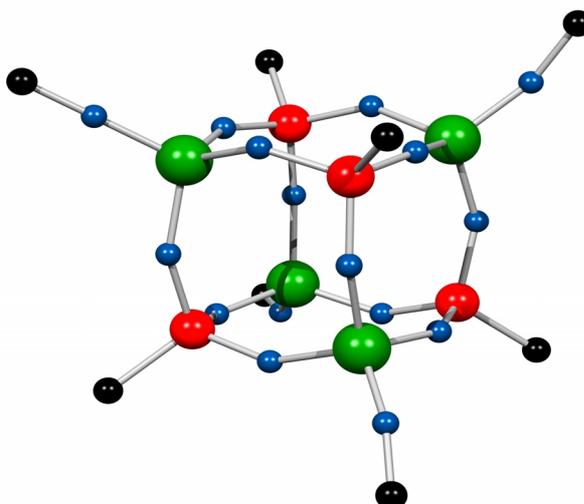


Abb. 1-38: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von $[\text{tBu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiOEt}]_4$ (**13**) im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Fluorenyl- und Ethoxygruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome reduziert).

$d(\text{Si-O})$	1.615(6)-1.644(6)
$d(\text{Ti-O}_{\text{Si}})$	1.775(6)-1.820(5)
$d(\text{Ti-O}_{\text{Et}})$	1.738(7)-1.761(7)
$\angle(\text{O-Si-O}) / \angle(\text{O-Si-C})$	107.0(3)-113.3(3)
$\angle(\text{O-Ti-O})$	104.6(3)-109.6(3) endocyclisch 109.3(3)-114.1(3) exocyclisch
$\angle(\text{Si-O-Ti})$	141.9(4)-158.8(4)

Tab. 1-5: Ausgewählte Bindungslängen d [Å] und -winkel \angle [°] von **13**.

Analog der kubusförmigen Struktur des Alumosiloxans **12** ist das Titanasilsesquioxan **13** aus zwei achtgliedrigen kronenförmig gewellten $\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ringen, die über vier μ_2 -Sauerstoffatome verbunden sind, aufgebaut. Die organischen Substituenten, Fluorenylreste am Silicium und Ethoxygruppen am Titan, umschließen das in Abb. 1-38 gezeigte Grundgerüst völlig. Wie anhand Abb. 1-39 deutlich wird, erfolgt die Anordnung der sperrigen Fluorenylreste nicht regelmäßig. Hieraus ergibt sich das Fehlen jeglicher Symmetrieelemente für die Molekülstruktur von **13**.

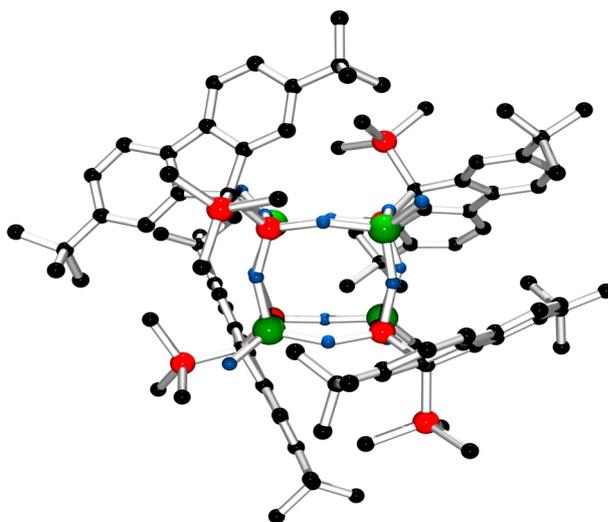


Abb. 1-39: Anordnung der Fluorenylreste in **13** (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Ethoxygruppen sind auf ihre Sauerstoffatome reduziert).

Die Ti-O-Bindungslängen im Käfiggerüst betragen durchschnittlich 1.80 Å und sind damit etwas länger als die entsprechenden exocyclischen Ti-O-Bindungen mit 1.75 Å. Die durchschnittliche Si-O-Bindung ist mit 1.63 Å deutlich kürzer als die Ti-O-Bindungen (1.80 Å). Alle Titan- und Siliciumatome weisen Koordinationszahl vier auf, wobei die Umgebung verzerrt tetraedrisch ist. Besonders die Bindungswinkel an den Titanzentren weichen vom idealen Tetraederwinkel ab. Dabei fällt auf, dass alle exocyclischen Winkel größer und alle endocyclischen Winkel kleiner als 109.5° sind. Möglicherweise ist diese Abwinkelung auf den „sterischen Druck“ zurückzuführen, den die organische Peripherie auf das Käfiggerüst ausübt. Im Vergleich mit den würfelförmigen Titanasilsesquioxanen [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N(SiMe₃)Si]₄O₁₂[TiOEt]₄^[44] (**14**) und [Me₃SiFISi]₄O₁₂[TiO^tBu]₄^[15] (**15**) zeigen sich signifikante Unterschiede. Während es sich bei **14** um ein Molekül mit hoher Symmetrie handelt, ist dies bei **13** und **15** nicht gegeben. Die Bereiche, welche die Bindungslängen und -winkel am Silicium und am Titan überstreichen, sind für **13** am größten. Die beobachtete Verzerrung der Käfigstruktur von **13** kann auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Während im Fall der symmetrischen idealen Kubusstruktur jeweils ein Signal für die ^tBu- und Me₃Si-Gruppen des Fluorenylrestes und für die Si-Gerüstatome zu erwarten wären, finden sich hier mehrere Signale. Da die beobachteten Resonanzen sehr nah beieinander liegen, können nur bis zu 3 der 4 unterschiedlichen Signale aufgelöst werden. Für die verschiedenen Resonanzen der nicht äquivalenten aromatischen Fluorenylringatome werden dagegen keine unterschiedlichen Signale

erhalten. Im IR-Spektrum zeigt sich eine breite Bande für die Ti-O-Schwingung im Bereich von 977 cm^{-1} , die zwei Schultern bei 1019 cm^{-1} und 924 cm^{-1} aufweist. Im Gegensatz zu **15** ist aus diesen Ergebnissen für Verbindung **13** zu schließen, dass die beobachtete Verzerrung des Käfiggerüsts nicht auf Packungseffekte zurückzuführen ist. In diesem Fall scheint der sterische Anspruch der Fluorenylreste für die beobachteten Eigenschaften verantwortlich zu sein. Diese Annahme wird auch durch das Kalottenmodell von **13** (Abb. 1-40) unterstützt, das die Dichte an organischen Substituenten, die das Titanasilsesquioxangerüst nahezu lückenlos umgeben, deutlich macht.

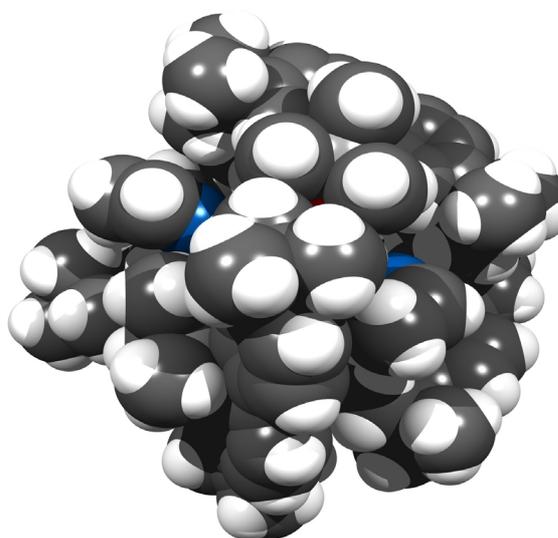


Abb. 1-40: Kalottenmodell von **13** (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Siliciumatome der Me₃Si-Gruppen sind hier als Bestandteil der organischen Substituenten grau markiert).

Umsetzung von **7** mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Die Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FSi}(\text{OH})_3$ (**7**) mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ führt zu einem Gemisch an Titanasiloxanverbindungen. Durch Kristallisation aus Hexan erhält man die würfelförmige Verbindung $[{}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FSi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4$ (**16**) mit einer Ausbeute von 44 % (Abb. 1-41). Die Identität der Verbindung kann mit Hilfe NMR- und IR-spektroskopischer Daten sowie einer Elementaranalyse eindeutig aufgeklärt werden.

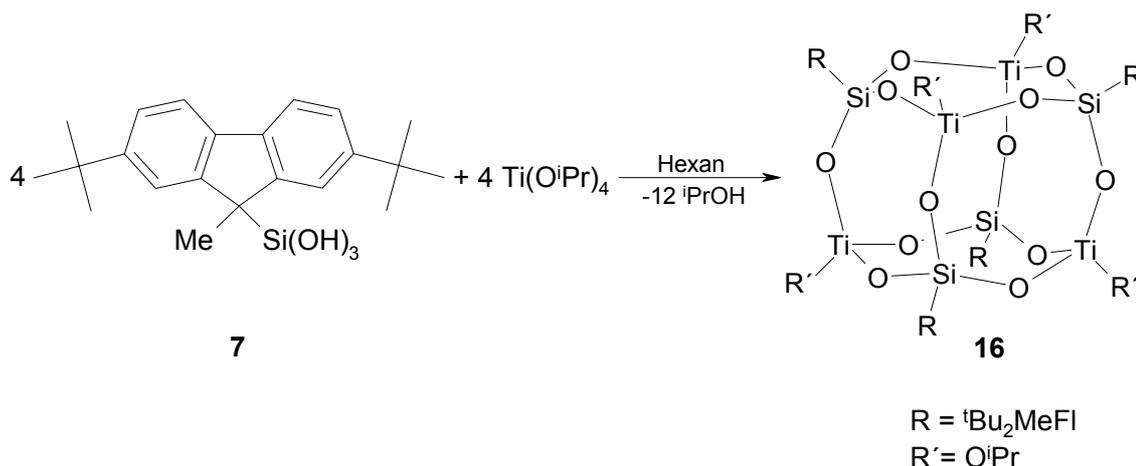


Abb. 1-41: Synthese des kubischen Titanasilsesquioxans **16**.

Die NMR-Spektren von **16** zeigen Signalsätze im erwarteten Bereich für die Fluorenyl- und Isopropylsubstituenten mit einem Integralverhältnis von 1:1. Die ^{29}Si -NMR-Spektren weisen ein Signal bei -77.2 ppm auf, was in einem typischen Bereich für Si-Gerüstatome liegt. Eine Aufspaltung der Signale wie im Falle von Titanasilsesquioxan **13** kann hier nicht beobachtet werden. Das IR-Spektrum weist bei 956 cm^{-1} eine breite Bande auf, die der Si-O-Ti-Streckschwingung zuzuordnen ist. Zusammen mit dem Ergebnis der Elementaranalyse ergibt sich für Verbindung **16** die in Abb. 1-41 gezeigte Struktur.

Umsetzung von **9** mit $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$

Die Cokondensationsreaktion von $\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FlSi(OH)}_3$ (**9**) mit $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ führt zu einem Gemisch an Titanasiloxanen. Durch fraktionierte Kristallisation können zwei Produkte isoliert werden. In 29 % Ausbeute gelingt es, das würfelförmige Titanasilsesquioxan **17** zu isolieren, dessen Struktur mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse zweifelsfrei aufgeklärt werden kann. Weiterhin kann das ungewöhnliche, aus zwei Käfiggerüsten aufgebaute Titanasiloxan **18** erhalten werden. Die Aufklärung der Käfigstruktur gelingt mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse. Die einzelnen NMR-Signale können entsprechend zugeordnet werden. Die Gesamtreaktion ist in Abb. 1-42 aufgeführt.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

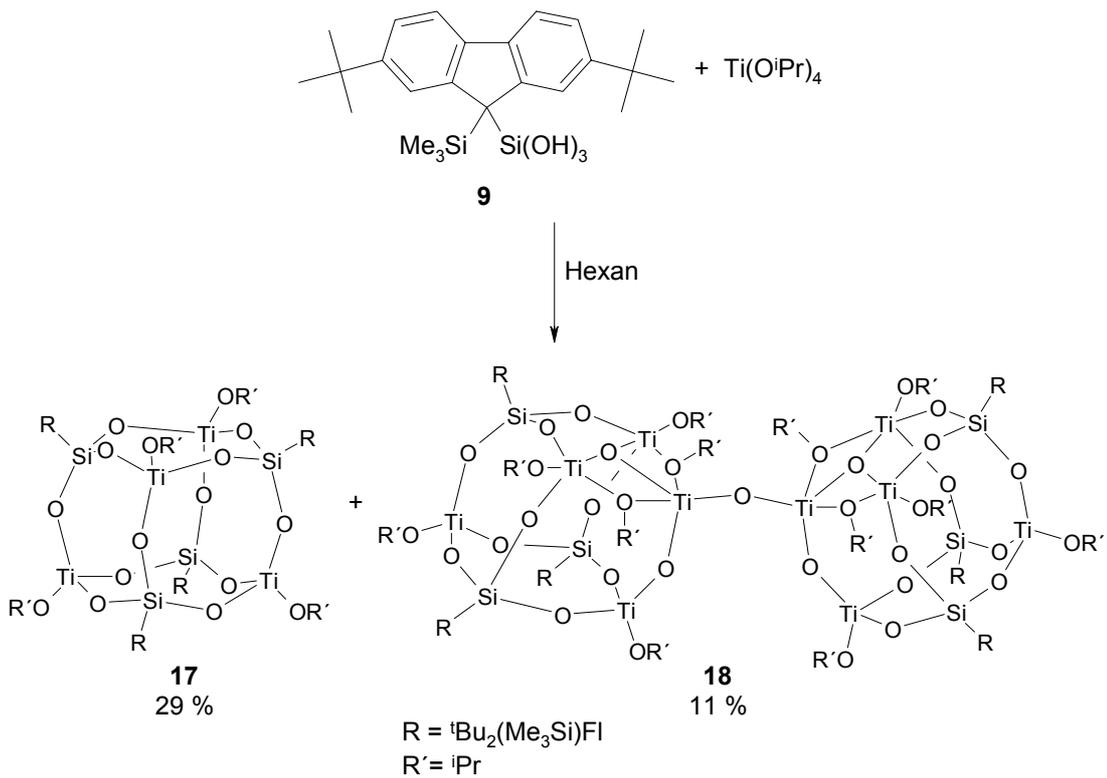


Abb. 1-42: Cokondensationsreaktion von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FlSi}(\text{OH})_3$ (**9**) mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

Zur gezielten Darstellung von Titanasiloxan **18** wurde die Stöchiometrie der Reaktion dem beobachteten Verhältnis im Molekül angepasst. Dies erfordert zusätzlich die Zugabe von fünf Äquivalenten Wasser, so dass sich die in Abb. 1-43 gezeigte Reaktionsgleichung ergibt.

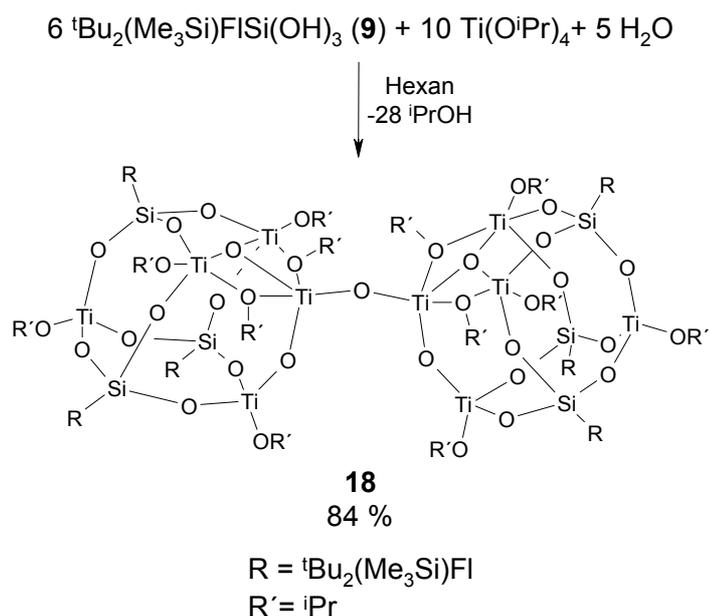


Abb. 1-43: Gezielte Darstellung von Titanasiloxan **18**.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Durch die Modifizierung der Reaktionsbedingungen gelingt es, Verbindung **18** in sehr guter Ausbeute als Hauptprodukt zu isolieren. Durch NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und einer weiteren Röntgenstrukturanalyse kann die Doppelkäfingstruktur von **18** eindeutig nachgewiesen werden. Titanasiloxan **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c. Das Molekül besteht aus zwei identischen Käfigeinheiten, die über eine μ_2 -Sauerstoffbrücke verbunden sind und vollständig von den organischen Substituenten umgeben sind. Das Titanasiloxan-Grundgerüst ist in Abb. 1-44 gezeigt. Eine tabellarische Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Tab. 1-6 gegeben.

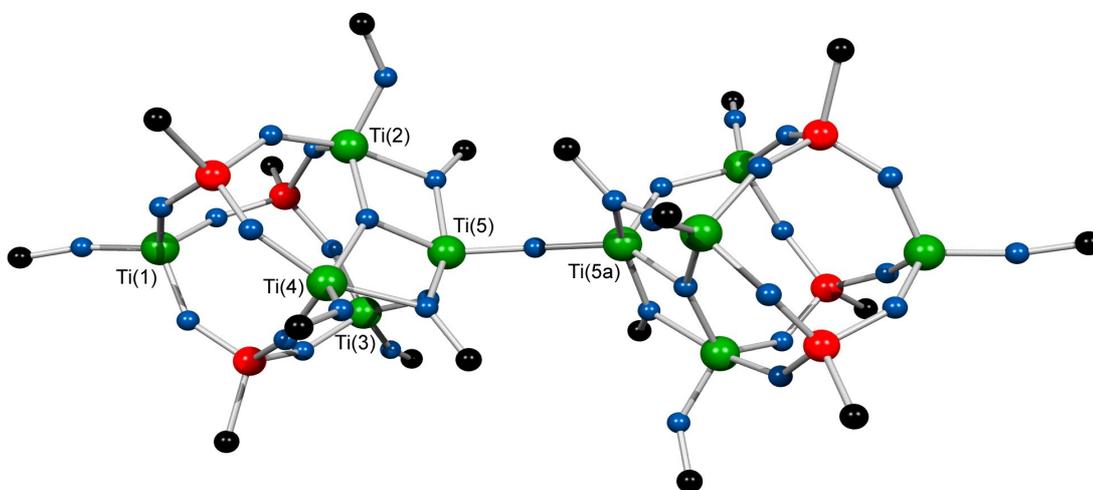


Abb. 1-44: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von $([{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_3\text{O}_{10}[\text{Ti}^i\text{Pr}]_4[\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}]_2[\mu_3\text{-O}]_2\text{Ti})_2\text{O}$ (**18**) im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Fluorenyl- und Isopropoxygruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome reduziert).

d(Si-O)	1.617(4)-1.637(4)
$\angle(\text{O-Si-O}) / \angle(\text{O-Si-C})$	107.8(2)-112.8(2)
d(Ti-O _{Si})	1.790(4)-1.849(4)
$\angle(\text{O-Ti}_{\text{tetrahedral}}\text{-O})$	106.4(2)-108.9(2) endocyclisch 110.2(2)-113.9(2) exocyclisch
$\angle(\text{O-Ti}_{\text{tri. bipyramidal}}\text{-O})$	$\alpha^{[45]}$: 71.9(2)-101.4(2) $\beta^{[45]}$: 110.4(2)-135.3(2) $\gamma^{[45]}$: 149.8(2)-162.7(2)
$\angle(\text{Si-O-Ti})$	136.8(2)-155.3(3)

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

<i>μ_2-OⁱPr-Fragment (Ti-O_{iPr}-Ti)</i>	
d(Ti-O)	1.943(4)-2.070(4)
\angle (Ti-O _{iPr} -Ti)	103.0(2)-103.3(2)
<i>μ_3-O-Fragment</i>	
d(Ti-O)	1.943(4)-1.969(4)
\angle (Ti-O-Ti)	106.7(2), 107.2(2), 145.4(2)
<i>μ_2-O-Brücke</i>	
d(Ti-O)	1.81(1)
\angle (Ti-O-Ti)	171.8(3)

Tab. 1-6: Ausgewählte Bindungslängen d [Å] und -winkel \angle [°] von **18**.

Der Aufbau der beiden identischen Käfigeinheiten kann auf der Basis eines verzerrten Würfels beschrieben werden, dessen Ecken von drei Silicium- und fünf Titanatomen besetzt werden. Zwei der Titanatome weisen Fünffach-Koordination und drei Vierfach-Koordination auf, während alle Siliciumatome vierfach koordiniert vorliegen. An jedem Titan, mit Ausnahme der käfigverbrückenden Atome (Ti(5) und Ti(5a) in Abb. 1-44), sind Isopropoxygruppen gebunden und Fluorenylsubstituenten bilden die organischen Reste am Silicium. Verglichen mit den bisher beschriebenen würfelförmigen Gerüstsystemen, ist in Verbindung **18** eine Siliciumecke gegen eine Titaneinheit ausgetauscht. Hieraus resultiert eine Bindungssituation, in der Ti(5) mit drei weiteren Titanatomen über verschiedenartige Sauerstoffbrücken verbunden ist. Im Detail ist das käfigverbrückende Titanatom mit Ti(2) und Ti(4) über ein μ_3 -Sauerstoffatom und zwei μ_2 -Isopropoxygruppen verbunden, während es an Ti(3) über eine μ_2 -Sauerstoffbrücke bindet. Zusätzlich ist Ti(5) mit Ti(5a), dem korrespondierenden Titanatom des zweiten Käfigs, μ_2 -sauerstoffverbrückt. Der Winkel dieser Ti(5)-O-Ti(5a)-Brücke beträgt annähernd 180°. Das ungewöhnliche μ_3 -Sauerstoff-Brückenmotiv ist in Abb. 1-45 als Ausschnitt wiedergegeben.

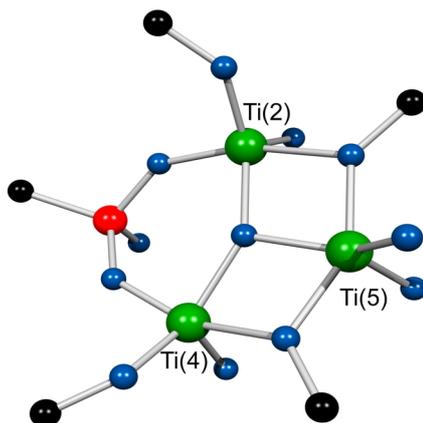


Abb. 1-45: Eine μ_3 -Sauerstoffverbrückte Würfelfläche von **18** (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Fluorenyl- und Isopropoxygruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome reduziert).

Die Summe der Bindungswinkel an dem in Abb. 1-45 abgebildeten μ_3 -Sauerstoffatom ist annähernd 360° , was zeigt, dass das verbrückende Atom in einer Ebene mit den drei benachbarten Titanatomen der Würfelfläche liegt. Die Ti-O_{ipr}-Ti-Bindungswinkel sind mit durchschnittlich 103° deutlich kleiner gegenüber den übrigen Würfelkanten, die von Ti-O-Si-Einheiten gebildet werden. Diese liegen mit durchschnittlich 146° in einem Bereich, der für kubische Titanasilsesquioxane typisch ist. Die Geometrie an den abgebildeten Titanatomen ist verzerrt trigonal bipyramidal. Die erhebliche Abweichung von der idealen Anordnung ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$, $\gamma = 180^\circ$) beträgt im Falle von γ bis zu 30° . Hier liegen offensichtlich die Grenzen der beobachteten Variabilität der O-Ti-O-Bindungswinkel, die insgesamt einen Bereich von 91° überstreichen. Die verbleibenden zwei Titanatome der gegenüberliegenden Würfelflächen sind ebenso wie alle Siliciumatome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Bei genauerem Betrachten zeigt sich, dass eine relativ große Abweichung der O-Ti-O-Winkel von 109.5° nur im Falle von Ti(3) zu beobachten ist (4.4°). Die Winkel am Ti(1)-Atom bewegen sich in einem etwas engeren Bereich (107.0 - 111.3°) um den idealen Tetraederwinkel. Die Verzerrung an Ti(3) ist somit auf die sauerstoffverbrückte Anbindung an Ti(5) zurückzuführen. Des Weiteren sind die exocyclischen O-Ti-O-Winkel größer als 109.5° , während die endocyclischen Winkel kleiner sind. Die geometrische Anordnung der tetraedrisch koordinierten Gerüstatome ist mit den Ergebnissen für das kubische Titanasilsesquioxan **13** vergleichbar. Gleiches gilt für die Ti-O und Si-O-Bindungslängen, die in einem typischen Bereich für diese Verbindungen liegen.

Die unterschiedlichen Bindungssituationen der Isopropoxygruppen können im ^1H - und ^{13}C -NMR durch unterschiedliche Signallagen nachgewiesen werden. Im ^{29}Si -NMR-

Spektrum erhält man zwei verschiedene Resonanzen für die nicht äquivalenten Gerüstatome bei -65.2 und -77.6 ppm. Die Signale für die unterschiedlichen Fluorenylreste können nicht aufgelöst werden. Im IR-Spektrum zeigt sich bei 972 cm^{-1} die intensive Bande der Ti-O-Si-Schwingung.

Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von einem Äquivalent Silantriol **9** mit einem Äquivalent Tetraisopropoxytitan, wie in Abb. 1-42 gezeigt, neben der erwarteten kubischen Verbindung **17** auch das Titanasiloxan **18** entsteht, ist zunächst sehr überraschend. Es liegt hier ein Si-Ti-Verhältnis von 3:5 vor, das von der vorgegebenen Stöchiometrie abweicht. Der Ersatz eines Siliciumatoms, das einen sperrigen 2,7-Di-*tert*-butyl-fluorenyl-Substituenten trägt, durch ein fünftes Titanatom scheint für die Ausbildung einer geschlossenen Struktur von Vorteil zu sein. Offensichtlich ergibt sich daraus eine sterische Entlastung an dieser Position. Insgesamt kommt es so zur kinetisch kontrollierten Ausbildung der beobachteten Struktur. Das Kalottenmodell (Abb. 1-46) zeigt, wie dicht gedrängt die organischen Reste um das Käfiggerüst positioniert sind. Die einzigen sehr kleinen Lücken, durch die Teile vom Titanasiloxan-Kern zu erkennen sind, finden sich im mittleren Bereich des Moleküls. Hier sind die beiden Käfige miteinander verbunden und es sind keine sperrigen Fluorenylreste vorhanden. Der „sterische Druck“ der organischen Substituenten wird durch den Einbau von Alkoxy- und Titanoxobrücken an dieser Stelle stark vermindert.

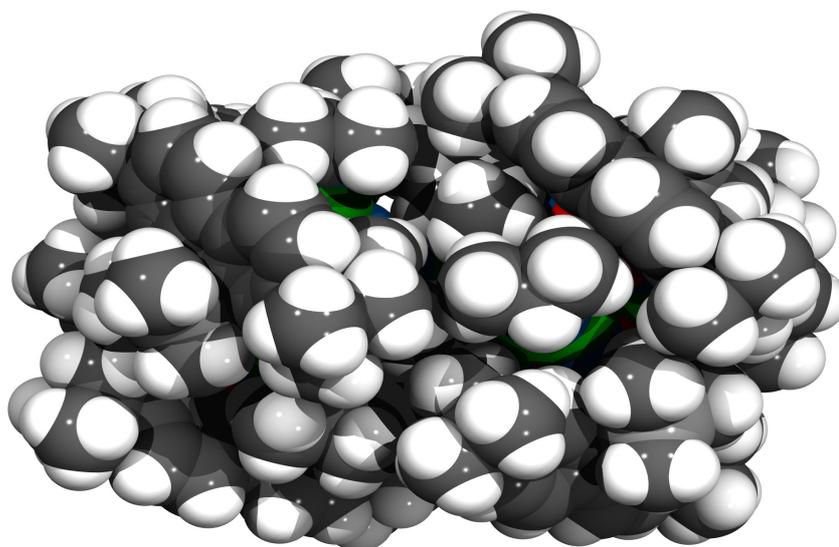


Abb. 1-46: Kalottenmodell von **18** (H=weiß, C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau, Si-Atome der Me_3Si -Gruppen sind als Bestandteil der organischen Substituenten grau markiert).

Weiterhin ist zu klären, woher die fünf Äquivalente Wasser stammen, die zur Ausbildung der beobachteten Ti-O-Ti-Bindungen notwendig sind und bei der anfangs beschriebenen Reaktionsfolge (Abb. 1-42) nicht zugegeben worden sind. Es gibt zwei mögliche Reaktionswege, auf denen die benötigten Mengen Wasser gebildet werden können (Abb. 1-47).



Abb. 1-47: Mögliche Nebenreaktionen bei der Cokondensation von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**9**) und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ unter Bildung von Wasser.

Zum einen besteht die Möglichkeit, dass bei der Cokondensation entstehendes Isopropanol (12 Äquivalente für **17** bzw. 28 Äquivalente für **18**) mit den Si-OH-Gruppen der Silantriole zu Alkoxiden reagieren, wobei jeweils ein Äquivalent Wasser frei wird. Zum anderen ist seit einiger Zeit in der Literatur^[46] bekannt, dass Titanverbindungen die Homokondensation von Silantriole katalysieren. Auch bei dieser Reaktionsfolge entsteht jeweils ein Äquivalent Wasser. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsrückstandes lieferte keine Aussage über die entstandenen Nebenprodukte, da eine Zuordnung der stark verbreiterten Signale nicht möglich ist. Somit kann keine genaue Aussage getroffen werden, welche der beschriebenen Nebenreaktionen in dieser komplexen Reaktionsfolge favorisiert ist.

Umsetzung von **8** mit $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Die Cokondensationsreaktion von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**8**) mit $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ führt zu einem Gemisch von zwei unterschiedlich strukturierten Titanasiloxanen (Abb. 1-48). Durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan bzw. Dichlormethan können Verbindung **19** und **20** voneinander getrennt werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse kann gezeigt werden, dass **19** eine geschlossene Würfelstruktur aufweist, während **20** ein offenes Käfigsystem darstellt.

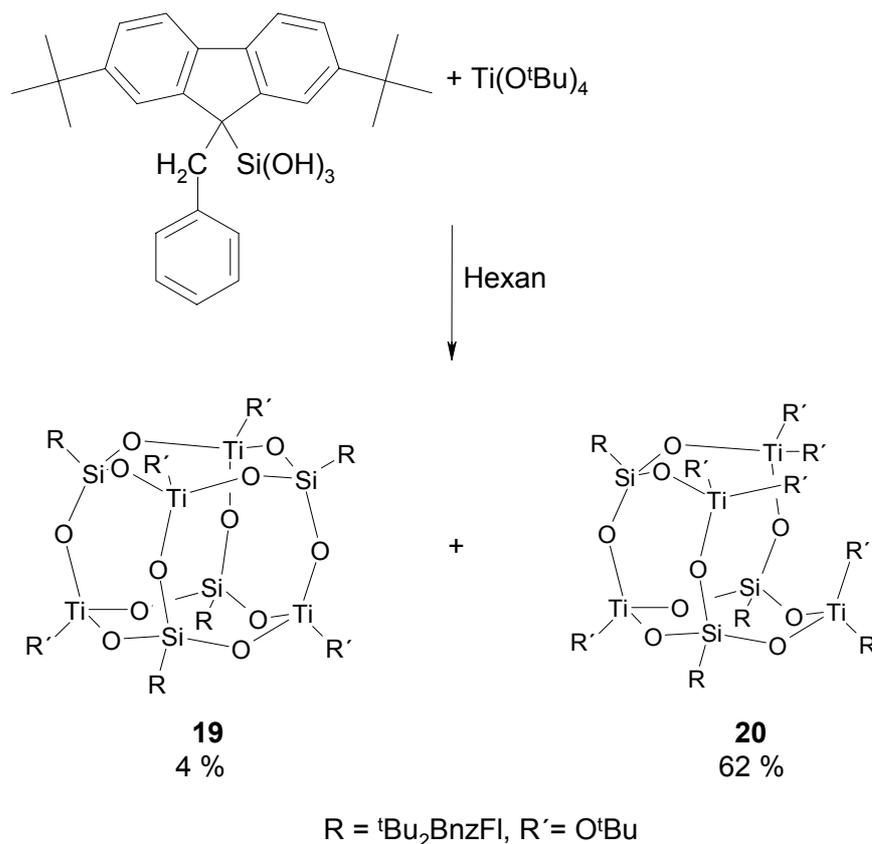


Abb. 1-48: Darstellung der Titanasiloxane **19** und **20**.

Von Verbindung **19** können nur wenige Kristalle erhalten werden, die für eine spektroskopische Charakterisierung nicht ausreichen. Das Titanasiloxan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Die Gerüststruktur von **19** stimmt im Wesentlichen mit der des würfelförmigen Titanasilsesquioxans **13** überein (s. Abb. 1-49). Eine tabellarische Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Tab. 1-7 gegeben.

$d(\text{Si-O})$	1.617(3)-1.627(3)
$d(\text{Ti-O}_{\text{Si}})$	1.789(3)-1.812(2)
$d(\text{Ti-O}_{\text{tBu}})$	1.756(3)-1.758(3)
$\angle(\text{O-Si-O}) / \angle(\text{O-Si-C})$	107.4(2)-111.6(2)
$\angle(\text{O-Ti-O})$	104.6(1)-110.2(1) endocyclisch 109.0(1)-113.8(1) exocyclisch
$\angle(\text{Si-O-Ti})$	137.4(2)-156.6(2)

Tab. 1-7: Ausgewählte Bindungslängen d [Å] und -winkel \angle [°] von **19**.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Die Verzerrung des Käfigsystems geht deutlich aus den in Tab. 1-7 aufgeführten Werten hervor. Im Vergleich mit der analogen Struktur von **13** fällt jedoch auf, dass die Unterschiede der einzelnen Bindungslängen und -winkel etwas geringer ausfallen. Beispielsweise weichen die Winkel an den Si-Atomen bei **19** bis zu 2.1° von der idealen Tetraedergeometrie ab, während für Verbindung **13** eine Abweichung von bis zu 3.8° beobachtet wird. Möglicherweise ist dies auf sterische Faktoren zurückzuführen.

Die Anordnung der organischen Substituenten um das Käfiggerüst zeigt, dass die Benzylreste über dem Fluorenylring positioniert sind (Abb. 1-49). Möglicherweise wird diese Ausrichtung durch π -Wechselwirkungen der aromatischen Systeme begünstigt, da sich $C_{\text{Benz}}-C_{\text{Fl}}$ -Abstände im Bereich von ca. 3.1 \AA finden lassen.

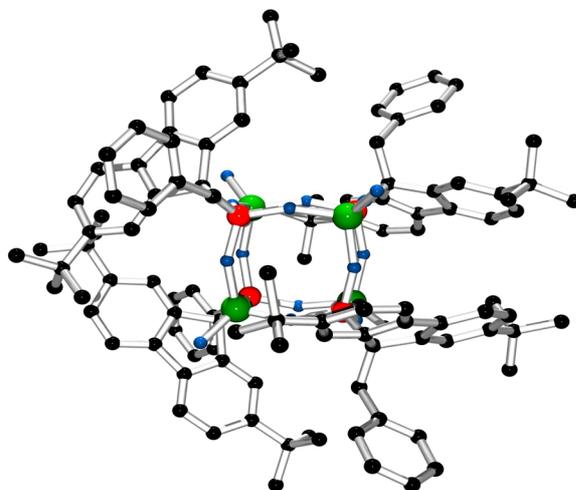


Abb. 1-49: Anordnung der Fluorenylreste in **19** (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Alkoxygruppen sind auf ihre Sauerstoffatome reduziert).

Insgesamt entsteht auf diese Weise mehr Raum für die *tert*-Butoxygruppen an den Titanatomen. Aus der entsprechenden Darstellung des Kalottenmodells wird ersichtlich, dass somit Lücken in der organischen Hülle um das Kubusgerüst entstehen (Abb. 1-50).

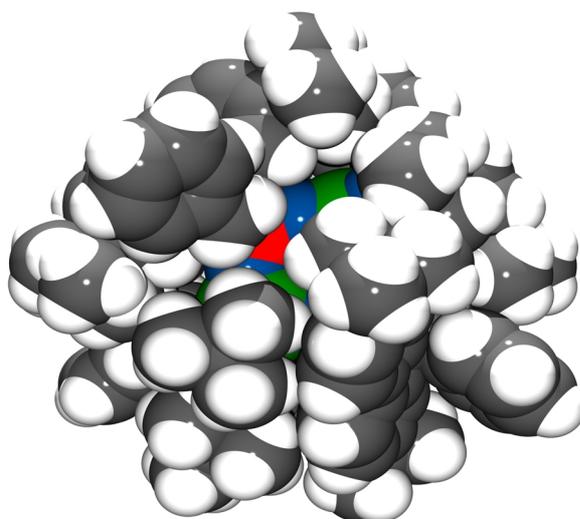


Abb. 1-50: Kalottenmodell von **19** (H=weiß, C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau).

Die Identität von Verbindung **20** konnte mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden.

Das Titanasiloxan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Bei der Struktur von **20** handelt es sich um ein kubisches Käfiggerüst, in dem eine Silicium-Ecke fehlt. Somit ergibt sich ein Si-Ti-Verhältnis von 3:4 (Abb. 1-51).

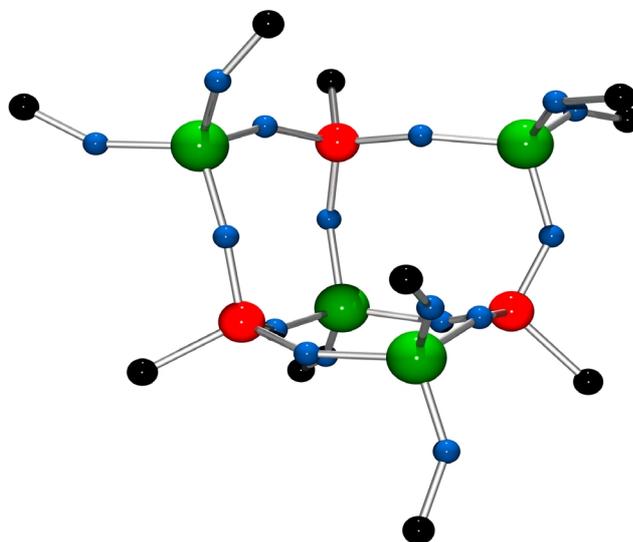


Abb. 1-51: Kugel-Stab-Modell der Molekülstruktur von $[{}^t\text{Bu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}]_3\text{O}_9[\text{TiO}{}^t\text{Bu}][\text{Ti}(\text{O}{}^t\text{Bu})_2]_3$ (**20**) im Festkörper (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Fluorenyl- und Isopropoxygruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome reduziert).

Die Röntgenstrukturdaten von **20** konnten nicht vollständig verfeinert werden, so dass hier auf eine eingehende Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet wird.

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale für die ^tBu -Gruppen und die Fluorenylprotonen deutlich verbreitert. Dieser Befund ist auf die unterschiedliche Umgebung der organischen Substituenten zurückzuführen, die aus dem Einbau zusätzlicher ^tBu -Gruppierungen an der offenen Ecke resultiert. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum resultiert ein Signal bei -78.3 ppm, was mit der in Abb. 1-51 abgebildeten Struktur im Einklang steht.

Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die kubische Gerüststruktur bei Metallasiloxanen analog den reinen Silsesquioxanen eine sehr stabile Anordnung darstellt. Dies gilt unabhängig vom verwendeten Metallatom. So können sowohl mit AlMe_3 als auch mit allen eingesetzten Titanalkoxiden würfelförmige Käfigstrukturen isoliert werden (Abb. 1-52).

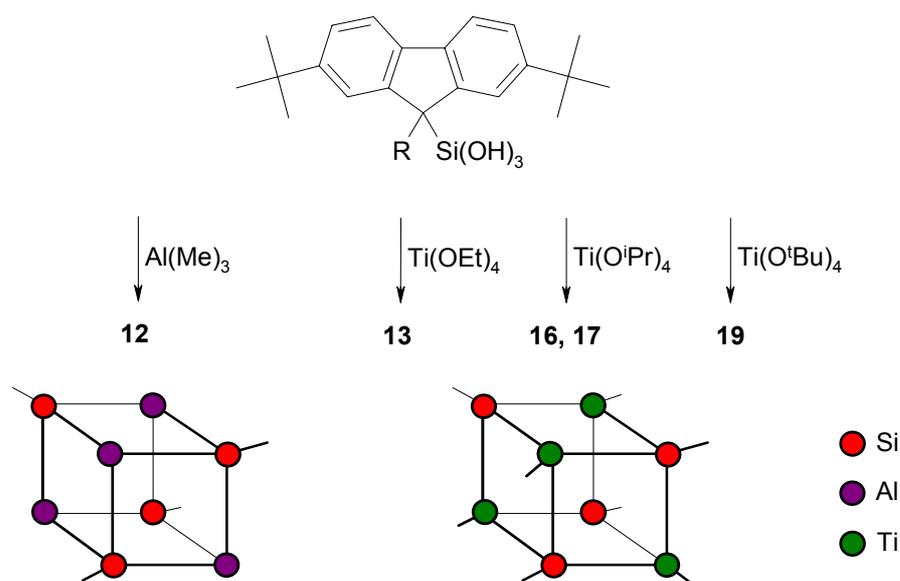


Abb. 1-52: Darstellung kubischer Metallasilsesquioxane.

Für sterisch anspruchsvolle Alkoxide (^iPrO und ^tBuO) findet man jedoch deutlich geringere Ausbeuten an kubischen Verbindungen. Dies ist vor allem auf die Bildung eines größeren Anteils weiterer Kondensationsprodukte zurückzuführen. Mit der Isolierung der Verbindungen **18** und **20** gelingt es in zwei Fällen, die Strukturen der entsprechenden Verbindungen aufzuklären (Abb. 1-53).

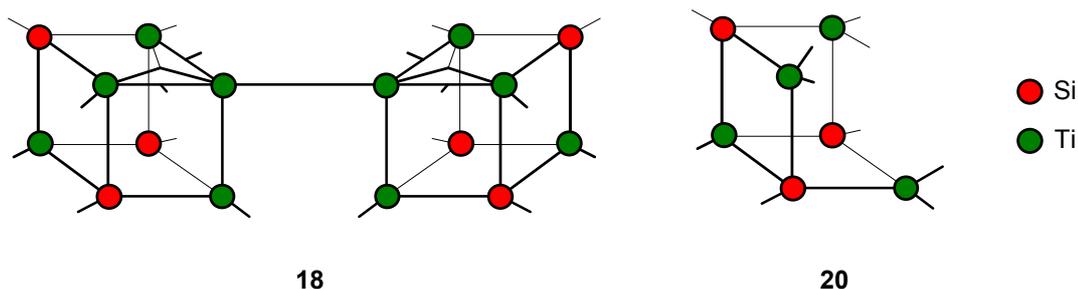


Abb. 1-53: Schematische Darstellung der Titanasiloxane **18** und **20**.^[31]

In Verbindung **18** finden sich verschiedene μ_3 -Oxo- und μ_2 -Alkoxo-Brückenmotive, die typische Strukturfragmente in der Titanoxoalkoxy-Chemie darstellen. Offensichtlich verlangsamen die organischen Substituenten am Titan und am Silicium die Kondensationsreaktion in entscheidendem Maße. Auf diese Weise kommt es zu Nebenreaktionen, die letztendlich zur Ausbildung der beobachteten sauerstoffüberbrückten Doppelkäfigstruktur von **18** führen.

Mit der Darstellung von **20** gelingt die Isolierung eines offenen Gerüstsystems. Eine analoge Zwischenstufe könnte auch bei der Bildung von **18** durchlaufen worden sein. In diesem Fall wäre die nicht besetzte Käfigecke anschließend bei der Bildung des Doppelkäfigs durch kondensierte Titanalkoxyeinheiten geschlossen worden. Dies gilt auch für einige von M. Schneider beschriebenen Titanasiloxane (Abb. 1-9), die mit $\text{Me}_3\text{SiFISi}(\text{OH})_3$ erhalten werden konnten.^[15] Hier findet sich ebenfalls ein enger Bezug zur stabilen kubischen Titanasilsesquioxan-Struktur. Die Isolierung von **20** ist nur durch eine kinetische Stabilisierung der reaktiven Titanalkoxygruppen, die an der fehlenden Käfigecke unkondensiert zurückbleiben, möglich. Die Verwendung sterisch anspruchsvoller Silantrirole spielt dabei die entscheidende Rolle. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den Ergebnissen von A. Voigt.^[47] Hier wird bei Umsetzungen von anilinsubstituierten Silantriolen mit Titanalkoxiden ausschließlich die Bildung kubischer Titanasilsesquioxane in guten Ausbeuten beobachtet. Offensichtlich ist mit dem hier verwendeten Substituentenmuster eine Grenze im Hinblick auf die Ausbildung der würfelförmigen Siloxane erreicht. Dies belegen auch die Kalottenmodelle der Verbindungen **13** und **19**, aus denen hervorgeht, dass das Kerngerüst fast lückenlos von den organischen Substituenten eingehüllt wird.

1.3.5 Katalytische Eigenschaften von Titanasiloxanen

In der Industrie werden effiziente auf Ti/SiO₂-Systemen basierende Katalysatoren verwendet. Die Entdeckung des titandotierten Molekularsiebs Silicalit (TS-1) durch eine Arbeitsgruppe der Enichem in Italien im Jahre 1983^[48] war der Auslöser zu einer aktiven Erforschung der Titanasilicate. Bis auf eine Ausnahme (Titanasilicat JDF-L1, mit fünffach koordinierten Ti(IV)-Zentren) enthalten alle Katalysatoren vierfach koordinierte Ti(IV)-Atome als aktive Zentren. Der Anwendungsbereich dieser Systeme konnte durch Verwendung mesoporöser Materialien als Katalysator-Träger deutlich erweitert werden. Mit Hilfe von *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wurde festgestellt, dass die Titanatome tripodal an der Silicatoberfläche verankert sind (Abb. 1-54).^[49]

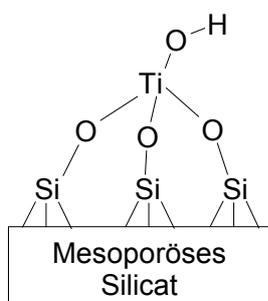


Abb. 1-54: Verankerung katalytisch aktiver Ti(IV)-Zentren auf der Silicatoberfläche mesoporöser Materialien.

Eine derartige Bindungssituation liegt auch in Titanasilsesquioxanen vor. Durch ihre guten Löslichkeitseigenschaften in organischen Solvenzien dienen sie daher als gut zu untersuchende Modellsysteme für heterogene Ti/SiO₂-Katalysatoren. M. Schneider konnte zeigen, dass in kubischen Titanasilsesquioxanen alle Ti-Atome unabhängig voneinander katalytisch aktiv sind.^[15] Die sterische Situation an den Titanzentren ist ein weiterer wichtiger Faktor bei diesen Untersuchungen. Daher sollen auch die hier dargestellten Titanasiloxane in Katalysereaktionen untersucht werden. Dazu wird in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Versuche^[50,51] die katalytische Epoxidierung von Cyclohexen näher betrachtet (Abb. 1-55).



Abb. 1-55: Reaktionsschema der katalytischen Epoxidierung von Cyclohexen.

In einem typischen Experiment werden Katalysator, Cyclohexen und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) in einem Verhältnis von 1 : 70 : 70 in CDCl_3 zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wird jeweils unter Schütteln für 1 h auf 50 °C erhitzt und im Anschluss sofort $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert. Der Cyclohexen-Umsatz und die TOF (turnover frequency) lassen sich aus dem Integralverhältnis von Olefin- (5.59 ppm) zu Epoxy-Wasserstoffatom (3.10 ppm) errechnen (Abb. 1-56). Die erhaltenen Werte sind in Tab. 1-8 aufgeführt.

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{Epoxid}) [\text{mol}]}{n(\text{Kat}) [\text{mol}] \cdot t [\text{h}]}$$

Abb. 1-56: Formel zur Berechnung der turnover frequency (TOF).

Katalysator	Cyclohexen-Umsatz [%]	Koordinationszahl des Ti	TOF [h^{-1}]
13	0	4	0
16	0	4	0
17	0	4	0
18	41	4/5	231
$[(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^t\text{Bu}]_4^{[15]}$	50	4	319
$[\text{Cp}^*\text{Si}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^t\text{Bu}]_4^{[15]}$	69	4	338
$[\text{c-HexylSi}]_7\text{O}_{12}[\text{TiO}^i\text{Pr}]^{[50]}$	48	4	79

Tab. 1-8: Ergebnisse der Katalyseversuche und vergleichbare Literaturdaten.

Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten kubischen Titanasiloxanen zeigen die hier dargestellten Verbindungen **13**, **16** und **17** keine katalytische Aktivität bei der Oxidation von Cyclohexen. Dieses Ergebnis ist auf den hohen sterischen Anspruch, den die sperrigen Substituenten der organischen Hülle ausüben, zurückzuführen. Der Vergleich der Kalottenmodelle von **13** (s. Abb. 1-40) und $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^t\text{Bu}]_4^{[15]}$ (Abb. 1-57) zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen der räumlichen Zugänglichkeit der Titan(IV)-Zentren und der katalytischen Aktivität. Im Gegensatz zu **13** weist das

literaturbekannte Titanasilsesquioxan $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^t\text{Bu}]_4$ deutliche Lücken in der abschirmenden organischen Hülle auf, was einen dementsprechend hohen TOF-Wert bei der Katalyse ermöglicht.

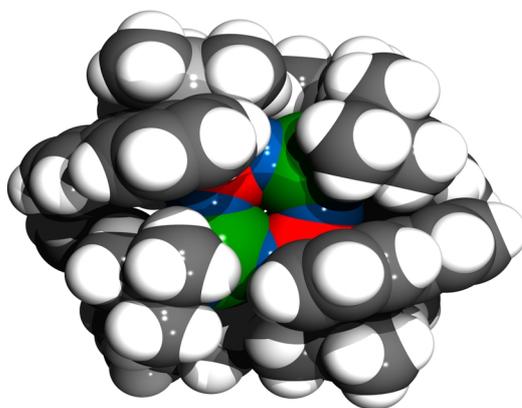


Abb. 1-57: Kalottenmodell von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^t\text{Bu}]_4$ ^[15] (H=weiß, C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau, Si-Atome der Me_3Si -Gruppen sind als Bestandteil der organischen Substituenten grau markiert).

Auch in der Literatur ist ein solcher Zusammenhang zwischen der Umgebung der Titanzentren und deren katalytischer Aktivität bereits diskutiert worden.^[50] T. Maschmeyer et al. berichten hier über eine deutliche Abhängigkeit der katalytischen Aktivität eines kubischen Titanasilsesquioxans vom sterischen Anspruch der an das Titanatom gebundenen Alkoxygruppe. Mechanistische Diskussionen stützen diese Annahme, da hier die μ_2 -Koordination eines Peroxidmoleküls an eine freie Koordinationsstelle am Titan als erster Schritt des Katalysezyklus postuliert wird.^[52] Eine Darstellung der mechanistischen Betrachtungen findet sich in Abb. 1-58.

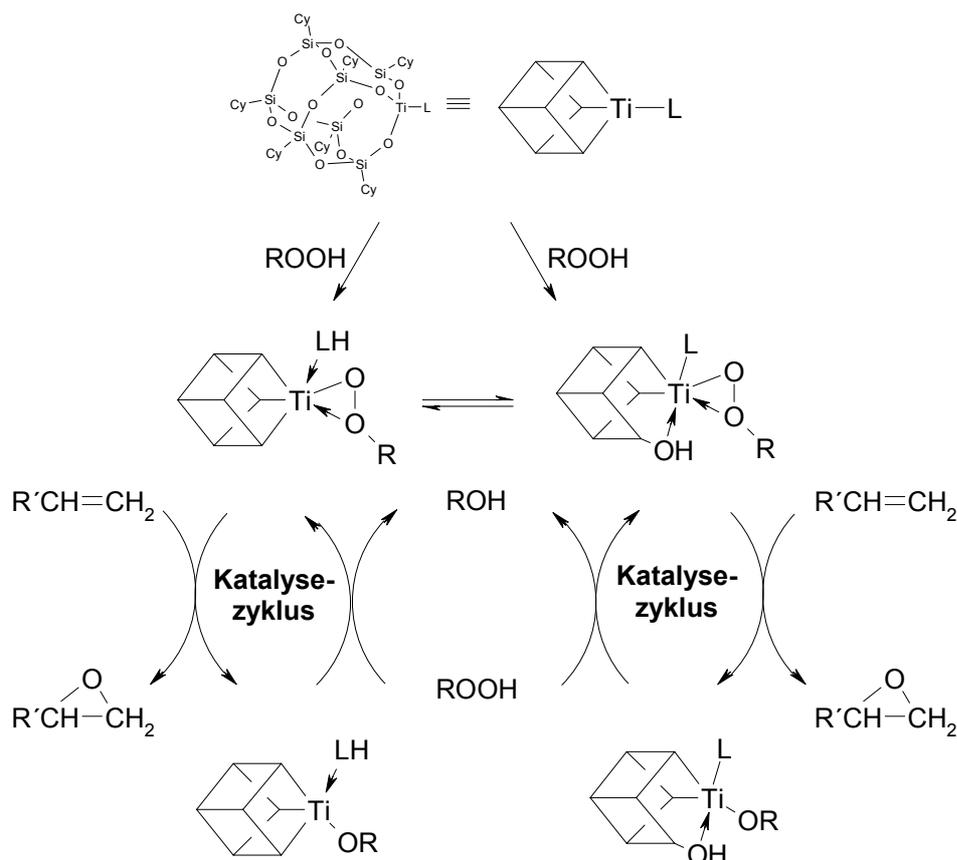


Abb. 1-58: Mechanismus der katalytischen Epoxidierung von Alkenen.^[52]

Im Gegensatz zu den untersuchten kubischen Titanasilsesquioxanen erweist sich der sauerstoffverbrückte Doppelkäfig **18** als katalytisch aktiv. Der gefundene TOF-Wert von 231 h^{-1} zeigt im Vergleich mit den bekannten Systemen, dass alle Ti-Zentren katalytisch aktiv sein müssen. Besonders im Hinblick auf die Tatsache, dass sechs der zehn Ti(IV)-Zentren Koordinationszahl Fünf aufweisen, ist dieses Ergebnis unerwartet. Hier ist die Frage zu klären, inwieweit die fünffach koordinierten Titanzentren in der Lage sind, katalytisch aktiv zu sein. Nach dem in Abb. 1-58 abgebildeten Katalysemechanismus erfolgt im ersten Schritt eine Anbindung des Peroxidmoleküls, wobei sechsfach koordinierte Titanzentren entstehen. Diese reaktiven Zwischenstufen können nur ausgehend von vierfach koordiniertem Ti(IV) erreicht werden. Dennoch lassen sich auch in der Literatur Beispiele für höherkoordinierte Titankatalysatoren finden. T. Maschmeyer et al. berichten in diesem Zusammenhang über ein fünffach (**B**) und ein sechsfach (**C**) koordiniertes Titanasiloxandimer (Abb. 1-59).^[50]

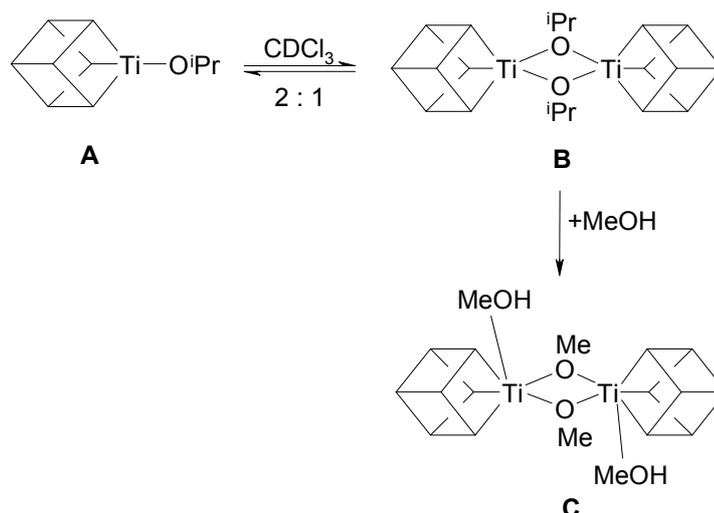


Abb. 1-59: Schematische Darstellung der Reaktionsfolge von $[\text{CySi}]_7\text{O}_{12}[\text{Ti}^i\text{Pr}]$ (**A**) bzw. $([\text{CySi}]_7\text{O}_{12}[\text{Ti}^i\text{Pr}])_2$ (**B**) mit MeOH zu $([\text{CySi}]_7\text{O}_{12}[\text{TiOMe}])_2 \cdot 2 \text{MeOH}$ (**C**).

Beide Verbindungen erweisen sich bei der Epoxidierung von Cyclohexen als katalytisch aktiv. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die isopropoxyverbrückte Verbindung **B** mit ihrem Monomer **A** im Gleichgewicht steht, so dass in diesem Fall ein vierfach koordiniertes Ti-Zentrum zur Verfügung steht. Auch für Verbindung **C** muss eine solche Reaktion postuliert werden, obwohl sie NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte. Überträgt man diese Überlegungen auf Titanasiloxan **18**, so ergibt sich hierfür das in Abb. 1-60 gezeigte Gleichgewicht.

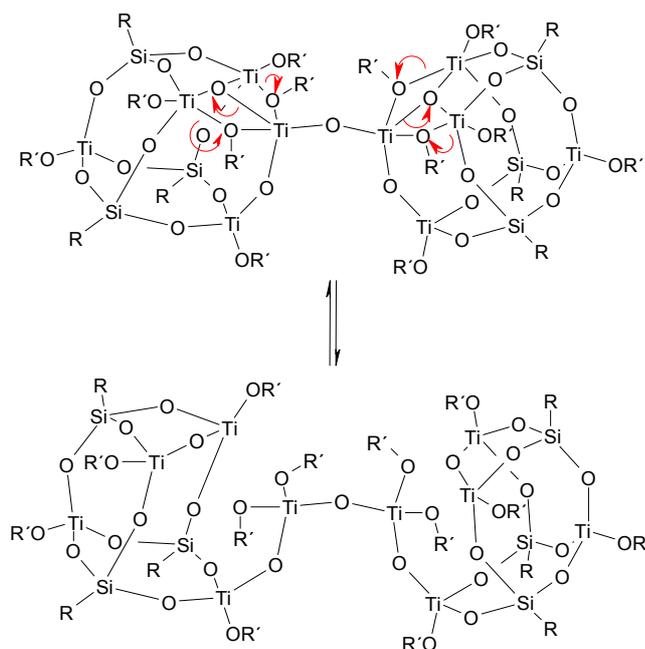


Abb. 1-60: Postuliertes Gleichgewicht von fünffach und vierfach koordinierten Titanzentren durch Öffnung der μ_3 -O- und μ_2 -OⁱPr-Verbrückungen in **18**.

Durch die Öffnung der μ_3 -O- und μ_2 -OⁱPr-Brücken, könnten alle Titanzentren Koordinationszahl vier einnehmen und unabhängig voneinander katalytisch aktiv sein. Hierbei entstehen im Titanasiloxansystem zusätzliche Freiheitsgrade, so dass die Metallzentren besser zugänglich sind. Dies würde die katalytische Aktivität von **18** erklären, die trotz der sperrigen Fluorenylreste am Silicium beobachtet wird.

In der Literatur ist bisher erst ein Zeolithsystem (JDF-L1) mit fünffach koordinierten Metallzentren bekannt, das katalytisch aktiv ist.^[53] Man beobachtet hier, dass das Material erst nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure die Epoxidierungsreaktion von Alkenen katalysiert. Das frisch hergestellte Material selbst ist inaktiv. Der postulierte Katalysemechanismus über die Herabsetzung der Koordinationszahl am Titan könnte auch in diesem Fall die Erklärung für das beobachtete Reaktionsverhalten sein. Durch die Säurebehandlung können koordinierende Ti-O-Ti-Bindungen gespalten werden, so dass vierfach koordinierte Ti(IV)-Zentren entstehen, welche dann die katalytische Aktivität des Materials bedingen.

1.4 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik:

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter einer Inertgas-Atmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; verwendete Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert.

Ausgangsverbindungen: n-Butyllithium wurde als 1.6 molare Lösung in Hexan eingesetzt, Methyllithium als 1.6 molare Lösung in Diethylether. $t\text{Bu}_2\text{FIH}_2$ ^[33] und $t\text{Bu}_2\text{Me}_3\text{SiFIH}$ (**3**)^[54] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Instrumentelle Analytik:

Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500
 ^1H -NMR (500.13 MHz) ext. TMS.
 ^{13}C -NMR (125.7 MHz) ext. TMS.
 ^{29}Si -NMR (99.1 MHz) ext. TMS.

Messtemperatur: 300 K. Alle Angaben erfolgen als δ Werte in ppm. ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren sind Protonen-breitband-entkoppelt gemessen.

Massenspektren: VG Autospec (70 eV, EI, 200 μA Emission, 70 eV CI, 200 μA Emission). Angegeben werden jeweils nur die charakteristischen Fragmente. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung. Die Werte in Klammern geben die relative Intensität des Signals an.

IR-Spektroskopie: Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

CHN-Analysen: Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld. Werte in Klammern geben die molare Masse in g/mol an.

Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur.

1.4.1 Darstellung fluorenylsubstituierter Silantriole

Darstellung von ^tBu₂(Me)FIH (1)

Zu einer Lösung von 5.00 g ^tBu₂FIH₂ (18.0 mmol) in 60 ml THF werden bei 0 °C tropfenweise 12.7 ml ⁿBuLi (18.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und noch weitere 2 h gerührt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, die man anschließend zu 5.60 g MeI (38.0 mmol) in 50 ml THF tropft und weitere 12 h rührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in 120 ml Hexan suspendiert und filtriert. Das Filtrat engt man auf 2/3 des Volumens ein. Kristallisation bei -60 °C liefert einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 5.20 g (17.8 mmol; 99 %).

Smp: 141 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.53 (d, 3H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, CH₃), 3.89 (q, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, Allyl-H), 7.38 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat-H), 7.51 (s, 2H, Aromat-H), 7.63 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.4 (CH₃), 31.7 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 42.5 (Allyl-C), 119.0, 120.7, 123.9 (Aromat-C), 137.9, 149.0, 149.7 (q-Aromat-C).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 478 (m), 494 (m), 687 (m), 736 (m), 756 (m), 823 (vs), 887 (s), 1167 (m), 1202 (m), 1258 (vs), 1362 (s), 1414 (m), 1467 (vs), 1638 (br), 2865 (s), 2960 (vs).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 292 (54 %) [M⁺], 277 (100 %) [M⁺-CH₃], 235 (43 %) [M⁺-C(CH₃)₃], 57 (31 %) [C(CH₃)₃].

Darstellung von ^tBu₂(Bnz)FIH (2)

Es werden 4.63 g (17.0 mmol) ^tBu₂FIH₂ in 70 ml THF gelöst und bei 0 °C langsam mit 10.7 ml ⁿBuLi (17.0 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf RT gibt man die tiefrote Lösung tropfenweise zu 5.70 g (34.0 mmol) Benzylchlorid in 30 ml THF und rührt für 12 h. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 80 ml Hexan suspendiert und von unlöslichem Feststoff abfiltriert. Das Filtrat engt man auf 2/3 des ursprünglichen Volumens ein und erhält durch Kristallisation bei -60 °C einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 5.56 g (15.0 mmol; 91 %).

Smp: 128 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.07 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, Benzyl-H), 4.15 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, Allyl-H), 7.10 (s, 2H, Aromat-H), 7.27 (m, 3H, Aromat-H), 7.33 (m, 4H, Aromat-H), 7.60 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Aromat-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.5$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.7 (Allyl-C), 49.0 (Benzyl- CH_2) 119.0, 121.9, 124.0, 126.3, 128.3, 129.7 (Aromat-C), 138.1, 140.3, 146.8, 149.3 (q-Aromat-C).

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 505$ (s), 630 (w), 702 (s), 731 (m), 741 (m), 762 (w), 825 (vs), 883 (w), 1029 (w), 1102 (w), 1201 (m), 1257 (s), 1363 (s), 1414 (m), 1453 (s), 1476 (s), 1637 (br), 2959 (vs), 2905 (sh), 2859 (sh), 3028 (w).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 368 (58 %) [M^+], 353 (27 %) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 277 (100 %) [$\text{M}^+ - \text{Bnz}$], 262 (24 %) [$\text{M}^+ - \text{Bnz} - \text{CH}_3$], 57 (31 %) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FSiCl}_3$ (4)

Man versetzt eine Lösung von 2.64 g (9.03 mmol) ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FIH}$ in 35 ml THF bei 0 °C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 5.7 ml (9.0 mmol) ${}^n\text{BuLi}$. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung für 2 h gerührt und anschließend zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 3.07 g (18.07 mmol) SiCl_4 in 30 ml THF getropft. Man lässt unter weiterem Rühren innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt die flüchtigen Komponenten im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit 50 ml Hexan. Nach Einengen der Lösung werden bei -30 °C farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 2.92 g (6.68 mmol; 76 %).

Smp: 138 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.87 (s, 3H, FI-CH_3), 7.45 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Aromat-H), 7.69 (s, 2H; Aromat-H), 7.70 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Aromat-H).

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.5$ (Fl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.6 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 48.1 (Allyl- $\underline{\text{C}}_9$), 119.4 , 121.9 , 124.9 (Aromat- $\underline{\text{C}}$), 138.5 , 144.0 , 150.1 (q-Aromat- $\underline{\text{C}}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.6$ ($\underline{\text{Si}}\text{Cl}_3$).

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 482$ (s), 540 (vs), 568 (vs), 596 (vs), 633 (m), 722 (m), 735 (m), 816 (vs), 894 (m), 1022 (w), 1102 (m), 1257 (s), 1361 (m), 1409 (w), 1475 (m), 1609 (w), 2361 (w), 2868 (m), 2964 (vs).

MS (CI, NH_3): m/z (I_{rel}) = 444 (98 %) [$\text{M}+\text{NH}_4^+$], 426 (60 %) [M^+], 291 (100 %) [M^+-SiCl_3].

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Si}$ (425.93):

Ber.:	C 62.04%	H 6.39 %
Gef.:	C 61.91 %	H 6.39 %

Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2(\text{Bnz})\text{FSiCl}_3$ (**5**)

3.00 g (8.14 mmol) ${}^t\text{Bu}_2(\text{Bnz})\text{FIH}$ (**2**) werden in 30 ml THF gelöst und langsam bei 0 °C mit 5.1 ml MeLi (8.14 mmol) versetzt. Nach 2 h wird die tiefrote Lösung bei 0 °C langsam zu 2.8 g (16.6 mmol) SiCl_4 in 30 ml THF getropft. Die leicht gelbe Lösung wird über Nacht gerührt; anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 70 ml Hexan und 50 ml Toluol extrahiert. Nach Einengen auf die Hälfte der Flüssigkeitsmenge erhält man bei -30 °C farblose Kristalle.

Ausbeute: 3.37 g (6.71 mmol; 82 %).

Smp: 176 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 18H , $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.78 (s, 2H , CH_2), 6.64 (d, 2H , ${}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, Bnz-Aromat- $\underline{\text{H}}$), 6.81 (m, 2H , Bnz-Aromat- $\underline{\text{H}}$), 6.87 (m, 1H , Bnz-Aromat- $\underline{\text{H}}$), 7.36 (q, 2H , ${}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, ${}^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, Fl-Aromat- $\underline{\text{H}}$), 7.52 (d, 2H , ${}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, Fl-Aromat- $\underline{\text{H}}$), 7.81 (d, 2H , ${}^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, Fl-Aromat- $\underline{\text{H}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.5$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 36.9 (Bnz- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 53.6 (Allyl- $\underline{\text{C}}_9$), 119.4 , 123.2 , 124.6 , 126.3 , 127.2 , 129.7 (Aromat- $\underline{\text{C}}$), 135.4 , 139.4 , 140.8 , 149.4 (q-Aromat- $\underline{\text{C}}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.0$ ($\underline{\text{Si}}\text{Cl}_3$).

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 496 (vs), 555 (vs), 566 (vs), 598 (vs), 697 (s), 733 (m), 756 (m), 824(s), 958 (w), 979 (w), 1101 (w), 1201 (w), 1257 (s), 1362 (m), 1409 (w), 1476 (m), 1495 (m), 1604 (w), 2865 (m), 2961 (vs), 3032 (w).

MS (CI, NH₃): m/z (I_{rel}) = 520 (100 %) [M+NH₄⁺], 502 (18 %) [M⁺].

C₂₈H₃₁Cl₃Si (502.03):

Ber.: C 66.99 %	H 6.22 %
Gef.: C 67.00 %	H 6.20 %

Darstellung von ^tBu₂(Me₃Si)FISiCl₃ (**6**)

Zu einer Lösung von 2.90 g (8.3 mmol) ^tBu₂(Me₃Si)FIH in 30 ml THF werden bei 0 °C langsam 5.4 ml (8.3 mmol) ⁿBuLi getropft. Die tiefrote Lösung wird auf RT erwärmt und nach 2 h kräftigem Rühren tropfenweise zu 2.54 g (15.0 mmol) SiCl₄ in 30 ml THF gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 12 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum suspendiert man den Rückstand in 60 ml Hexan und filtriert von unlöslichem Feststoff ab. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Anfangsvolumens eingeeengt. Bei -60 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 3.13 g (6.5 mmol; 78 %).

Smp: 143 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 7.45 (q, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz, Aromat-H), 7.78 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H), 7.86 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.6 (Si(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃), 35.0 (C(CH₃)₃), 47.8 (Allyl-C₉), 119.4, 122.7, 123.5 (Aromat-C), 138.5 141.1, 149.5 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 2.8 (Si(CH₃)₃), 6.5 (SiCl₃).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 454 (w), 509 (vs), 570 (vs), 585 (vs), 609 (m), 688 (w), 755 (m), 814 (s), 850 (vs), 911 (s), 942 (m), 1127 (m), 1253 (vs), 1362 (m), 1402 (m), 1474 (s), 1604 (m), 2867 (sh), 2901 (sh), 2963 (vs), 3068 (w).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 484 (31 %) [M⁺], 376 (73 %) [M⁺-TMS-Cl], 73 (100 %) [(Si(CH₃)₃)⁺].

C₂₄H₃₃Cl₃Si₂ (484.05): Ber.: C 59.54 % H 6.87 %
Gef.: C 59.40 % H 6.83 %

Standardprozedur zur Synthese der Silantrirole 7-9

Eine etherische Lösung des entsprechenden Trichlorsilans (ca. 6 ml pro mmol) wird bei 0 °C langsam zu einer Suspension von je 3 Äquivalenten Anilin und H₂O in Et₂O getropft (ca. 10 ml pro mmol Trichlorsilan). Die Reaktionsmischung wird nach Aufwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Man filtriert vom ausgefallenen farblosen Feststoff ab und entfernt alle flüchtigen Komponenten des Filtrats im Vakuum. Der Rückstand wird mehrmals mit kaltem Hexan gewaschen; man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

^tBu₂(Me)FISi(OH)₃ (7):

Ausbeute: 93 %.

Smp: 118 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.56 (s, 3H, CH₃), 3.62 (s, 3H, Si(OH)₃), 7.28 (q, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, Aromat-H), 7.51 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, Aromat-H), 7.59 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): 19.4 (CH₃), 31.7 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 42.5 (Allyl-C₉), 119.1, 121.1, 123.3 (Aromat-C), 137.3, 148.8, 149.6 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -46.4 (Si(OH)₃).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 469 (s), 738 (m), 775 (s), 807 (s), 819 (s), 847 (s), 902 (br), 1102 (m), 1256 (s), 1363 (m), 1459 (m), 1474 (s), 1606 (m), 2868 (m), 2903 (m), 2959 (vs), 3311 (br), 3375 (br), 3564 (br).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 370 (2) [M⁺], 277 (21) [M⁺-CH₃-Si(OH)₃].

C₂₂H₃₀O₃Si (370.56): Ber.: C 71.30 % H 8.16 %
Gef.: C 71.41 % H 8.16 %

^tBu₂(Bnz)FISi(OH)₃ (8):

Ausbeute: 87 %.

Smp: 174 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.48 (s, 2H, CH₂), 3.68 (br, 3H, Si(OH)₃), 6.58 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, Bnz-Aromat-H), 6.80 (m, 2H, Bnz-Aromat-H), 6.87 (m, 1H, Bnz-Aromat-H), 7.24 (q, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, Fl-Aromat-H), 7.48 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Fl-Aromat-H), 7.61 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, Fl-Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.7 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 38.7 (Bnz-CH₂), 48.7 (Allyl-C₉), 119.1, 122.4, 123.3, 125.7, 127.0, 129.6 (Aromat-C), 137.6, 138.2, 145.7, 149.0 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -47.0 (Si(OH)₃).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 472 (m), 697 (m), 734 (m), 784 (m), 818 (s), 871 (m), 929 (m), 1027 (m), 1100 (m), 1258 (s), 1363 (m), 1408 (w), 1477 (m), 1605 (m), 2866 (m), 2960 (vs), 3030 (w), 3383 (br), 3552 (sh).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 446 (1 %) [M⁺], 368 (41 %) [M⁺-Si(OH)₃], 277 (100 %) [M⁺-Bnz-Si(OH)₃].

C₂₈H₃₄O₃Si (446.66):

Ber.: C 75.29 % H 7.67 %

Gef.: C 73.35 % H 7.38 %

^tBu₂(Me₃Si)FISi(OH)₃ (9):

Ausbeute: 89 %.

Smp: 137 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.29 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.64 (s, 3H, Si(OH)₃), 7.27 (q, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, Aromat-H), 7.62 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz, Aromat-H), 7.64 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): -2.2 (Si(CH₃)₃), 31.7 (C(CH₃)₃), 34.8 (C(CH₃)₃), 42.7 (Allyl-C₉), 118.9, 121.8, 121.9 (Aromat-C), 137.5, 144.8, 148.7 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.3 (SiMe₃), -45.7 (Si(OH)₃).

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 469 (m), 670 (m), 731 (sh), 754 (sh), 816 (vs), 842 (vs), 927 (vs), 1025 (s), 1104 (w), 1128 (w), 1257(vs), 1362 (m), 1404 (m), 1474 (s), 1604 (m), 2869 (m), 2902 (sh), 2960 (vs), 3387 (br), 3555 (br).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 428 (17) [M⁺], 413 (31) [M⁺-CH₃], 372 (31) [M⁺-C(CH₃)₃], 73 (100) [(SiMe₃)⁺].

C₂₄H₃₆O₃Si₂ (428.73): Ber.: C 67.23 % H 8.46 %
Gef.: C 67.14 % H 8.64 %

Darstellung von (^tBu₂HfI)₂SiCl₂ (**10**)

Man löst 3.00 g (10.77 mmol) ^tBu₂FIH₂ in 50 ml THF und tropft bei 0 °C langsam 0.95 ml ⁿBuLi zu. Die entstandene tiefrote Lösung wird auf RT erwärmt und nach weiteren 2 h zu einer Lösung von 0.92 g (5.41 mmol) SiCl₄ in 20 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt; anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit 50 ml Hexan extrahiert. Nach Einengen der erhaltenen Lösung auf die Hälfte des Anfangsvolumens erhält man bei -30 °C einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 3.37 g (6.71 mmol; 82 %).

Smp: 138 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (s, 18H, C(CH₃)₃), 4.41 (s, 1H, Allyl-H), 7.45 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H), 7.77 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H), 7.79 (s, 2H, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.6 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 42.3 (Allyl-C₉), 119.6, 122.1, 124.2 (Aromat-C), 139.2, 140.7, 149.7 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 19.7 (SiCl₂).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 465 (m), 494 (s), 561 (s), 610 (w), 693 (m), 723 (m), 818 (s), 891 (m), 911 (m), 1088 (m), 1127 (w), 1201 (w), 1257 (s), 1362 (m), 1409 (m), 1477 (s), 1609 (m), 2867 (s), 2962 (vs).

MS (EI): m/z (I_{rel}) = 652 (54) [M⁺].

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

C₄₂H₅₀Cl₂Si (653.85):	Ber.: C 77.15 %	H 7.67 %
	Gef.: C 77.09 %	H 7.79 %

Darstellung von (^tBu₂HF₂)₂Si(OH)₂ (**11**)

3.20 g (4.89 mmol) (^tBu₂FI)₂Si(OH)₂ werden in 30 ml Et₂O gelöst und bei 0 °C zu einer Lösung von 0.18 g (9.79 mmol) H₂O und 0.91 g (9.79 mmol) Anilin in 20 ml Et₂O getropft. Nach Rühren über Nacht wird vom entstandenen farblosen Feststoff abfiltriert; alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.90 g (4.71 mmol; 96 %).

Smp: 168 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.58 (s, br, 4H Si(OH)₃), 4.09 (s, 2H, Allyl-H), 7.40 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H), 7.68 (s, 4H, Aromat-H), 7.76 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.6 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 40.1 (Allyl-C₉), 119.4, 121.7, 123.3 (Aromat-C), 138.6, 143.3, 149.5 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -20.0 (Si(OH)₂).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 431 (m), 504 (m), 518 (m), 575 (m), 621 (w), 700 (m), 741 (vs), 763(s), 819 (s), 902 (m), 930 (w), 1029 (w), 1101 (s), 1177 (m), 1441 (s), 1475 (m), 2998 (m), 3062 (m), 3407 (br), 3529 (br).

1.4.2. Reaktion von Silantriolen mit Al-Organyle

Darstellung von [^tBu₂(Me₃Si)FISi]₄O₁₂[Al·THF]₄ (**12**)

0.52 g (1.21 mmol) ^tBu₂(Me₃Si)FISi(OH)₃ werden in 10 ml Hexan und 1 ml THF gelöst. Bei RT werden 0.61 ml einer 2 M AlMe₃ Lösung in Hexan (1.21 mmol) zugetropft. Es wird über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der zurückbleibende Feststoff wird aus Et₂O:THF (3:1) bei -60 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 0.55 g (0.26 mmol; 87%).

Smp: > 250 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.38 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.17 (s, 108H, C(CH₃)₃), 1.68 (t, 8H, ³J_{H-H} = 3.1, *koord. THF*), 3.50 (t, 8H, ³J_{H-H} = 3.1, *koord. THF*), 7.05-7.19 (m, 12H, Aromat-H), 7.56-7.59 (m, 24H, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.7 (Si(CH₃)₃), 25.1 (*koord. THF*), 31.9 (C(CH₃)₃), 34.7 (C(CH₃)₃), 45.6 (Allyl-C), 71.3 (*koord. THF*), 117.1, 120.0, 123.6 (Aromat-C), 137.0, 146.9, 149.0 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 3.1 (SiMe₃), -65.3 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 739 (vs), 840 (vs), 858 (vs), 885 (m), 1030 (vs), 1108 (s), 1246 (s), 1261 (m), 1433 (m), 2832(m), 2959 (m), 3050 (m).

C₉₆H₁₃₂O₁₂Al₄Si₈ (1810.70):	Ber.: C 63.68 %	H 7.35 %
	Gef.: C 62.81 %	H 7.66 %

1.4.3. Reaktion von Silantriolen mit Siliciumverbindungen

Versuche zur Kondensation der Silantrirole **7** und **9** mit Trichlorsilan

Zu einer Lösung von 1.00 mmol Silantriol **7** bzw. **9** und 0.28 g (3.00 mmol) Anilin in 30 ml Hexan wird bei 0 °C 0.14 g (1.00 mmol) Trichlorsilan getropft. Nach Aufwärmen der Reaktionsmischung auf RT wird über Nacht gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht und als Aniliniumhydrochlorid identifiziert (0.38 g, 3 mmol, 100 %). Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden entfernt; man erhält 0.70 g eines leicht gelben Feststoffes.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.22 (br, Si(CH₃)₃), 1.24 (br, C(CH₃)₃), 3.85 (br, SiH), 7.26 (br, Aromat-H), 7.66 (br, Aromat-H).

Versuche zur Homokondensation der Silantrirole **7** und **9**

Eine Lösung von 1.0 mmol Silantriol **7** bzw. **9** und 3.0 mmol DCC in 5 ml DMSO wird für 3 d refluxiert. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung mit 20 ml Hexan und 5 ml Wasser, trennt die Hexan-Phase ab und wäscht diese dreimal mit je 5 ml

Wasser, um restliches DMSO und DHU zu entfernen. Man trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht und als 2,7-Di-*tert*-butyl-9-methyl-fluoren (**1**) bzw. 2,7-Di-*tert*-butyl-9-(trimethylsilyl)-fluoren (**3**) identifiziert.

Reaktion mit ^tBu₂(Me)FSi(OH)₃ (**7**):

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.53 (d, 3H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, CH₃), 3.89 (q, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, Allyl-H), 7.38 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat-H), 7.51 (s, 2H, Aromat-H), 7.63 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat-H).

Reaktion mit ^tBu₂(Me₃Si)FSi(OH)₃ (**7**):

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.08 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.79 (s, 1H, Allyl-H), 7.34 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat-H), 7.50 (s, 2H, Aromat-H), 7.63 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat-H).

1.4.4. Reaktion von Silantriolen mit Ti-Alkoxiden

Darstellung von [^tBu₂(Me₃Si)FSi]₄O₁₂[TiOEt]₄ (**13**)

0.26 g (1.14 mmol) Ti(OEt)₄ werden bei RT langsam zu einer Suspension von 0.50 g (1.14 mmol) ^tBu₂(Me₃Si)FSi(OH)₃ in 30 ml Hexan getropft. Es bildet sich eine klare Lösung, die für weitere 15 h gerührt wird. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt wurden, wird der zurückbleibende Feststoff aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Man erhält bei -30 °C farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.54 g (0.26 mmol; 96 %).

Smp: > 250 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.29, -0.28, -0.27 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 0.84-0.88 (m, 12H, CH₂CH₃), 1.23, 1.24, 1.25 (s, 72H, C(CH₃)₃), 3.81-3.88 (m, 8H, CH₂CH₃), 7.26 (s, 8H, Aromat-H), 7.63-7.66 (m, 16H, Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.1, -2.0, -1.9 (Si(CH₃)₃), 18.6, 18.7 (CH₂CH₃), 31.6, 31.7, 31.8 (C(CH₃)₃), 34.7 (C(CH₃)₃), 41.2 (Allyl-C), 74.0 (CH₂CH₃), 118.3, 121.3, 121.8, 121.9 (Aromat-C), 137.6, 145.2, 148.0, 148.1 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.0 (SiMe₃), -77.4, -77.5, -77.6 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 445 (s), 458 (s), 641 (w), 731 (m), 814 (m), 842 (s), 924 (sh), 977 (vs), 1019 (sh), 1101 (w), 1129 (w), 1257 (m), 1362 (w), 1407 (w), 1475 (w), 2870 (m), 2902 (sh), 2962 (s).

C₁₀₄H₁₅₂O₁₆Si₈Ti₄ (2074.34): Ber.: C 60.21 % H 7.38 %
Gef.: C 60.40 % H 7.50 %

Darstellung von [^tBu₂(Me)FSi]₄O₁₂[TiOⁱPr]₄ (**16**)

0.50 g (1.35 mmol) ^tBu₂(Me)FSi(OH)₃ werden in 30 ml Hexan gelöst. Man tropft bei RT langsam 0.38 g (1.35 mmol) Ti(OⁱPr)₄ zu und rührt das Gemisch über Nacht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand aus 3 ml Hexan bei 0 °C umkristallisiert. Man erhält 0.2 g eines farblosen Feststoffes.

Ausbeute: 0.2 g (0.15 mmol; 44 %).

Smp: > 250 °C.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.09 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.0, CH(CH₃)₂), 1.43 (s, 72H, C(CH₃)₃), 1.72 (s, 12H, FI-CH₃), 4.32 (sep, 4H, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, CH(CH₃)₂), 7.38 (q, 8H, Aromat_{3,6}-H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.60 Hz), 7.70 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, Aromat_{4,5}-H), 7.91 (d, 8H, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, Aromat_{1,7}-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.9 (CH₃), 25.9 (CH(CH₃)₂), 31.9 (C(CH₃)₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 41.6 (Allyl-C₉), 119.2, 121.9, 123.1 (Aromat-C), 138.2, 149.4, 149.7 (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -77.2 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 448 (m), 471 (m), 739 (m), 799 (m), 816 (m), 899 (m), 956 (vs), 1065 (m), 1186 (s), 1256 (m), 1363 (m), 1410 (s), 1475 (m), 2869 (m), 2965 (s).

C₁₀₀H₁₄₀O₁₆Si₄Ti₄ (1902.07): Ber.: C 63.14 % H 7.41 %
Gef.: C 63.13 % H 7.43 %

Darstellung von $[\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4$ (**17**) und $[\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_3\text{O}_{10}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4[\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}]_2[\mu_3\text{-O}]\text{Ti})_2\text{O}$ (**18**)

Variante **A**

Zu 0.50 g (1.17 mmol) ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{FISi}(\text{OH})_3$ in 30 ml Hexan werden bei RT 0.33 g (1.17 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ langsam zugetropft; es wird über Nacht gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernen wurden, wird der Rückstand bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man 0.18 g eines farblosen Feststoffes, der mit Hilfe der analytischen Daten als $[\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4$ identifiziert werden kann und 0.13 g farblose Kristalle, die mit Hilfe der analytischen Daten als $([\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_3\text{O}_{10}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4[\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}]_2[\mu_3\text{-O}]\text{Ti})_2$ identifiziert werden können.

Variante **B**

Zu einer Suspension von 0.46 g (1.07 mmol) ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ und 16.1 mg (0.89 mmol) H_2O in 30 ml Hexan werden 0.51 g (1.79 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bei RT langsam zugetropft. Nach Aufklaren der Lösung wird über Nacht gerührt. Man entfernt alle flüchtigen Komponenten im Vakuum und kristallisiert den zurückbleibenden Feststoff bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aus Hexan um. Es werden 0.54 g farblose Kristalle isoliert.

Ausbeute:

Variante	17	18
A	29 %	11 %
B	-	84 %

$[\text{}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4$ (**17**)

Smp: $> 250\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.28$ (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.77 (d, br, 24H, ${}^3\text{J} = 5.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.81 (d, 24H, ${}^3\text{J} = 6.3\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.21, 1.23, 1.25 (s, 108H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 4.20 (sep, br, 8H, ${}^3\text{J} = 5.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 4.30 (sep, 4H, ${}^3\text{J} = 6.3\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.23-7.28 (m, 12H, Aromat-H), 7.63-7.68 (m, 24H, Aromat-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.9$ ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 25.2 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.7 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.7 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 41.2 (Allyl-C), 80.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 118.3, 121.3, 121.9 (Aromat-C), 137.7, 145.1, 148.0 (q-Aromat-C).

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.0$ (SiMe_3), -77.6 (SiO_3).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 445$ (s), 638 (w), 689 (w), 731 (m), 756 (w), 814 (s), 843 (vs), 971 (vs), 1052 (s), 1101 (w), 1130 (w), 1257 (s), 1363 (m), 1406 (m), 1475 (m), 1604 (w), 2869 (m), 2902 (m), 2964 (s).

$\text{C}_{108}\text{H}_{160}\text{O}_{16}\text{Si}_8\text{Ti}_4$ (2130.68): Ber.: C 60.88 % H 7.57 %
Gef.: C 60.67 % H 7.59 %

($[\text{tBu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_3\text{O}_{10}[\text{Ti}^i\text{Pr}]_4[\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}]_2[\mu_3\text{-O}]\text{Ti})_2\text{O}$ (18)

Smp: > 250 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.29$, -0.28 (s, 54H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.77 (d, br, 24H, $^3\text{J} = 5.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 72H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.20 (sep, br, 8H, $^3\text{J} = 5.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.25 (d, 8H, Aromat-H), 7.64 - 7.68 (m, 16H, Aromat-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 25.3 (CH_2CH_3), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.2 (Allyl-C), 80.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 118.3 , 121.3 , 121.9 (Aromat-C), 137.7 , 145.1 , 148.0 (q-Aromat-C).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.0$ (SiMe_3), -65.2 , -77.6 (SiO_3).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 445$ (s), 459 (s), 638 (w), 731 (m), 813 (m), 842 (s), 972 (vs), 1052 (s), 1101 (w), 1130 (w), 1257 (m), 1363 (w), 1407 (w), 1475 (w), 2869 (m), 2902 (m), 2965 (s).

$\text{C}_{180}\text{H}_{282}\text{O}_{35}\text{Si}_{12}\text{Ti}_{10}$ (3821.90): Ber.: C 56.57 % H 7.44 %
Gef.: C 57.04 % H 7.44 %

Darstellung von $[\text{tBu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{Ti}^i\text{Bu}]_4$ (19) und

$[\text{tBu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}]_3\text{O}_9[\text{Ti}^i\text{Bu}][\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_2]_3$ (20)

Man suspendiert 0.50 g (1.12 mmol) $[\text{tBu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}(\text{OH})_3]$ in 30 ml Hexan und tropft bei RT langsam 0.51 g (1.5 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ zu. Nach Aufklaren der Suspension wird die Lösung über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus 10 ml Dichlormethan bei 70

-30 °C umkristallisiert, wobei man einzelne Kristalle von **19** isolieren kann. Die Mutterlauge wird bis zur Trockne eingengt und der zurückbleibende Feststoff in 5 ml Hexan aufgenommen. Kristallisation bei -30 °C ergibt Verbindung **20** als farblosen Feststoff.

[^tBu₂(Bnz)FISi]₄O₁₂[TiO^tBu]₄ (19)

Ausbeute: 0.03 g (0.01 mmol; 4 %).

[^tBu₂(Bnz)FISi]₃O₉[TiO^tBu][Ti(O^tBu)₂]₃ (20)

Ausbeute: 0.47 g (0.23 mmol; 62 %).

Smp: > 250 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (br, 27H, FI-C(CH₃)₃), 1.27, 1.29, 1.31 (br, 63H, OC(CH₃)₃), 3.41 (s, 6H, CH₂), 6.35 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, Bnz-Aromat-H), 6.65 (m, 6H, Bnz-Aromat-H), 6.75 (m, 3H, Bnz-Aromat-H), 7.16 (br, 6H, FI-Aromat-H), 7.34 (br, 6H, FI-Aromat-H), 7.70 (br, 6H, FI-Aromat-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.2, 31.7, 31.8 (C(CH₃)₃), 34.8 (FI-C(CH₃)₃), 39.2 (Bnz-CH₂), 47.1 (Allyl-C), 86.0, 86.5 (OC(CH₃)₃), 118.7 (br), 122.1, 122.5, 125.3, 126.6, 126.7, 129.1, 129.3 (Aromat-C), 137.6, 138.5, 138.7, 145.7 (br), 148.6 (br) (q-Aromat-C).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -78.3 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 446 (vs), 447 (vs), 697 (s), 734 (s), 755 (m), 799 (m), 817 (m), 955 (vs), 1065 (s), 1183 (w), 1257 (s), 1364 (s), 1420 (w), 1477 (m), 2868 (m), 2903 (s), 2965 (vs), 3030 (m), 3063 (w).

C₁₁₂H₁₅₆O₁₆Si₃Ti₄ (2034.24): Ber.: C 66.13 % H 7.72 %
Gef.: C 66.60 % H 7.37 %

1.4.5 Katalyseexperimente mit Titanasiloxanen

Standardprozedur zur katalytischen Epoxidierung:

Es werden ca. 10 mg des entsprechenden Titanasiloxans, 70 Äquivalente Cyclohexen sowie 70 Äquivalente TBHP mit 0.5 ml CDCl₃ versetzt. Sofort nach Durchmischen der Reaktanden wird ein Referenzspektrum gemessen. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Schütteln für 1 h auf 50 °C erhitzt, gefolgt von der sofortigen

Kapitel 1: Polyedrische Metallasiloxane

Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, dass folgende Substanzen nebeneinander vorliegen: Cyclohexen, Cyclohexen-Epoxid, $^t\text{BuOH}$, $^t\text{BuOOH}$ und Titanasiloxan.^[55] Der Cyclohexen-Umsatz und die TOF werden aus dem Integralverhältnis von Olefin- (5.59 ppm) und Epoxy-Wasserstoff (3.10 ppm) errechnet.

Katalysator	Cyclohexen-Umsatz [%]	TOF [h^{-1}]
13	0	0
16	0	0
17	0	0
18	41	231

Tab. 1-9: Ergebnisse der Katalyseversuche.

1.5 Literatur und Anmerkungen

- [1] A.F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, 18, 120.
- [2] D.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
- [3] H. Bürgy, G. Calzaferri, D. Herren, A. Zhdanov, *Chim.* **1991**, 45, 3.
- [4] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H.W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 183.
- [5] R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H.W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 227.
- [6] R. Murugavel, A. Voigt, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
- [7] M.G. Clerici, M. Guisnet (Hrsg.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, Amsterdam **1993**.
- [8] a) A. Ladenburg, *Chem. Ber.* **1871**, 4, 901.
b) A. Ladenburg, *Ann. Chem. Pharm.* **1872**, 164, 300.
- [9] D.J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 770.
- [10] M. Cypryk, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 483.
- [11] T.J. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2359.
- [12] P.D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147.
- [13] K.A. Adrianov, A.A. Zhdanov, E.F. Margunova, *Zh. Obshch. Khim.* **1957**, 27, 156.
- [14] a) W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5702.
b) W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 259.
- [15] M. Schneider, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [16] M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Monatsh. Chem.* **1999**, 130, 33.
- [17] R. Murugavel, P. Böttcher, A. Voigt, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, E. Parisini, M. Teichert, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2417.
- [18] Siloxane, der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$; ausführlichere Beschreibung s. Kap. 2.
- [19] M. Unno, S. B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organomet.* **1996**, 15, 2413.
- [20] N. Winkhofer, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, W.T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670.

- [21] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H.W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414.
- [22] A. Voigt, R. Murugavel, H.W. Roesky, *Organomet.* **1996**, *15*, 5097.
- [23] M.L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Uson, H.W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761.
- [24] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organomet.* **1996**, *15*, 918.
- [25] U. Ritter, N. Winkhofer, R. Murugavel, A. Voigt, D. Stalke, H.W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8580.
- [26] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H.W. Roesky, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 823.
- [27] A. Voigt, M.G. Walawalkar, R. Murugavel, H.W. Roesky, E. Parisini, P. Lubini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2313.
- [28] A. Voigt, R. Murugavel, M.L. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H.W. Roesky, I. Uson, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1020.
- [29] J.-O. Nolte, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organomet.* **2003**, OM 0205905.
- [30] H.M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Stammler, P. Jutzi, *Organomet.* **2002**, *21*, 3009..
- [31] Dieser und folgende Polyeder sind aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisiert. Die durch Kreise implizierten Ti- und Si-Atome werden je durch ein O-Atom (μ_2 -O, μ_2 -OR: Verbindungslinienmitte, μ_3 -O, μ_4 -O: Scheitelpunkt) verbunden. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.
- [32] a) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 123.
b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.
c) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- [33] F.A. Kaplan, B.W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 518.
- [34] F.A. Neugebauer, W.R. Groh, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1903.
- [35] Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnektivitäten

innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Elementen. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.

- [36] H.A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [37] N.H. Buttrus, R.I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1385.
- [38] S.S. Al-Juaid, N.H. Buttrus, R.I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 287.
- [39] A. Voigt, R. Murugavel, U. Ritter, H.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 279.
- [40] J.V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [41] a) J.F. Brown, L.H. Vogt Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313.
b) F.J. Feher, K.J. Weller, *Organomet* **1990**, *9*, 2638.
- [42] D. Wichmann, K. Jug, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10087.
- [43] M.G. Voronkov, E.A. Maletina, V.K. Roman, *Heterosiloxanes* Vol. 1, Harwood Academic Publishers, Chur, **1988**.
- [44] A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, I. Usón, *Organomet.* **1996**, *15*, 1610.
- [45] Ideale Polyederwinkel (Oktaeder: $\alpha, \beta = 90^\circ, \gamma = 180^\circ$, trigonale Bipyramide: $\alpha = 90^\circ, \beta = 120^\circ, \gamma = 180^\circ$, quadratische Pyramide: $\alpha, \beta = 90^\circ, \gamma = 180^\circ$).
- [46] D.R. Weyenberg (Dow Corning Corp.), *U.S. Patent* 3294739, **1966**.
- [47] A. Voigt, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1996**.
- [48] a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Enichem), U.S. Patent 4,410,501, **1983**.
b) B. Notari, *Catal. Today* **1993**, *18*, 163.
c) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *37*, 413.
- [49] a) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159.
b) J.M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557.
- [50] a) M.C. Klunduk, T. Maschmeyer, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1481.
b) T. Maschmeyer, M.C. Klunduk, C.M. Martin, D.S. Shephard, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1847.

- [51] S. Krijnen, H.C.L. Abbenhuis, R.W.J.M. Hansen, J.H.C. van Hooff, R.A. van Santen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 374.
- [52] M. Crocker, R.H.M. Herold, A.G. Orpen, M.T.A. Overgaag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3791.
- [53] M.A. Roberts, G. Sankar, J.M. Thomas, R.H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang, R. Xu, *Nature* **1996**, *381*, 401.
- [54] L.A. Carpino, A.C. Wu, *PCT Int. Appl.* WO9108190, **1991**.
- [55] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (3. Aufl.), Thieme-Verlag, Stuttgart **1987**.

Kapitel 2

Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

2.1 Einleitung

Silsesquioxane (oder auch Silasesquioxane)^[1] stellen eine faszinierende und große Familie Silicium-Sauerstoff-haltiger Verbindungen dar. Ihnen liegt die allgemeine Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ zugrunde, wobei sich die Verbindungen in definierte oligomere ($n \geq 4$) und polymere Silsesquioxane einteilen lassen. Eine Übersicht dieser Verbindungsklasse wird in der Literatur von M. G. Voronkov und V. I. Lavrent'ev beschrieben.^[2] Es hat sich herausgestellt, dass der kubischen Form der Octasilsesquioxane ($n=8$) beim Aufbau derartiger Gerüstsysteme eine gewisse Stabilität zukommt (Abb. 2-1).

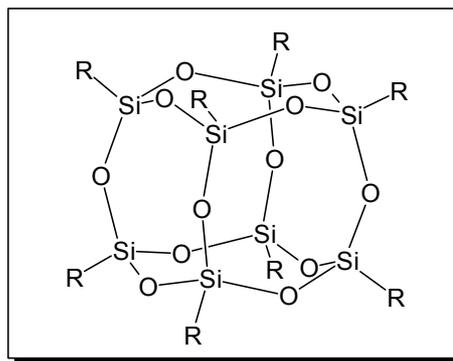


Abb. 2-1: Ein Octaorganooctasilsesquioxan.

Im Hinblick auf Anwendungen als Nanobaustein oder „secondary building unit“ (SBU) zur Darstellung definiert strukturierter Silicatmaterialien sind besonders solche Systeme interessant, die reaktive Funktionalitäten direkt am Kubus-Skelett tragen. Diese lassen sich jedoch nur eingeschränkt von monomeren Einheiten ausgehend aufbauen. Die Einführung von Funktionalitäten direkt am Käfig und in der Seitenkette ist hier von weitaus größerer Bedeutung. Untersuchungen zur direkten Substitution am Käfiggerüst sind bislang hauptsächlich an hydrido- und chlorosubstituierten Octasilsesquioxanen durchgeführt worden und haben sich als problematisch erwiesen. In diesem Zusammenhang sollen hier Untersuchungen zur Reaktivität von hydroxylamino-substituierten Octasilsesquioxanen $(\text{R}_2\text{NO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ vorgestellt werden.

2.2 Bisheriger Kenntnisstand

Silsesquioxane haben bereits Ende des 19. Jahrhunderts als Hydrolyseprodukte von Chlor- oder Alkoxysilanen den Weg in die Anwendung und Forschung gefunden.^[3] Die ersten gezielten Untersuchungen an Silsesquioxanen wurden von D. W. Scott 1946 beschrieben.^[4] 1959 entdeckten R. Müller et al.^[5] im Hydrolysat von Trichlorsilan in Hexamethyldisiloxan und Schwefelsäure Kristalle des Octahydridoctasilsesquioxans $H_8Si_8O_{12}$ in einer Ausbeute von weniger als ein Prozent. Dieser Verbindung wurde eine würfelförmige Struktur zugeschrieben, welche im Jahr darauf von K. Larson mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte.^[6] Bis heute sind eine große Anzahl verschiedener Silsesquioxane dargestellt worden. Diese Vielfalt ermöglicht den Einsatz der Verbindungen auf einem breit gefächerten Gebiet. Octasilsesquioxane finden so z.B. Anwendung bei der Darstellung polymerer flüssigkristalliner Materialien^[7], als Precursor für die Darstellung dünner SiO_2 -Schichten mittels „chemical vapour deposition“ (CVD)^[8] und als Modellsubstanzen zur Simulation von Siliciumoberflächen.^[9] Die Materialeigenschaften der Silsesquioxane können durch gezielte Modifizierung an den funktionellen Gruppen variiert werden, was z. B. bei der Verwendung als molekulare Bausteine zur Darstellung keramischer Werkstoffe ausgenutzt wird.^[10] Auch sogenannte „Octopus-Dendrimere“, Silsesquioxane mit langen, teilweise verzweigten, organischen Seitenketten, können dargestellt werden.^[11] Die Verknüpfung der Verbindungen über die Seitenarme führt zu polymeren Strukturen, die neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich anorganisch-organischer Hybridmaterialien eröffnen.^[12] Diese reichen von Matrixsystemen mit eingelagerten Molekülen (z.B. Farbstoffe) für nichtlineare optische (NLO) Materialien und Laser-Anwendungen^[13] bis hin zu speziellen Einsatzbereichen in der Kosmetik^[14] oder der Dentalmedizin^[15].

Besonders für industrielle Anforderungen sind hier Synthesemethoden erforderlich, die zum einen gute Ausbeuten liefern und zum anderen eine hohe Variabilität bei der Wahl der Funktionalitäten an den Octasilsesquioxanen zulassen. Hierfür stehen prinzipiell zwei verschiedene methodische Ansätze zur Verfügung (Abb. 2-2).

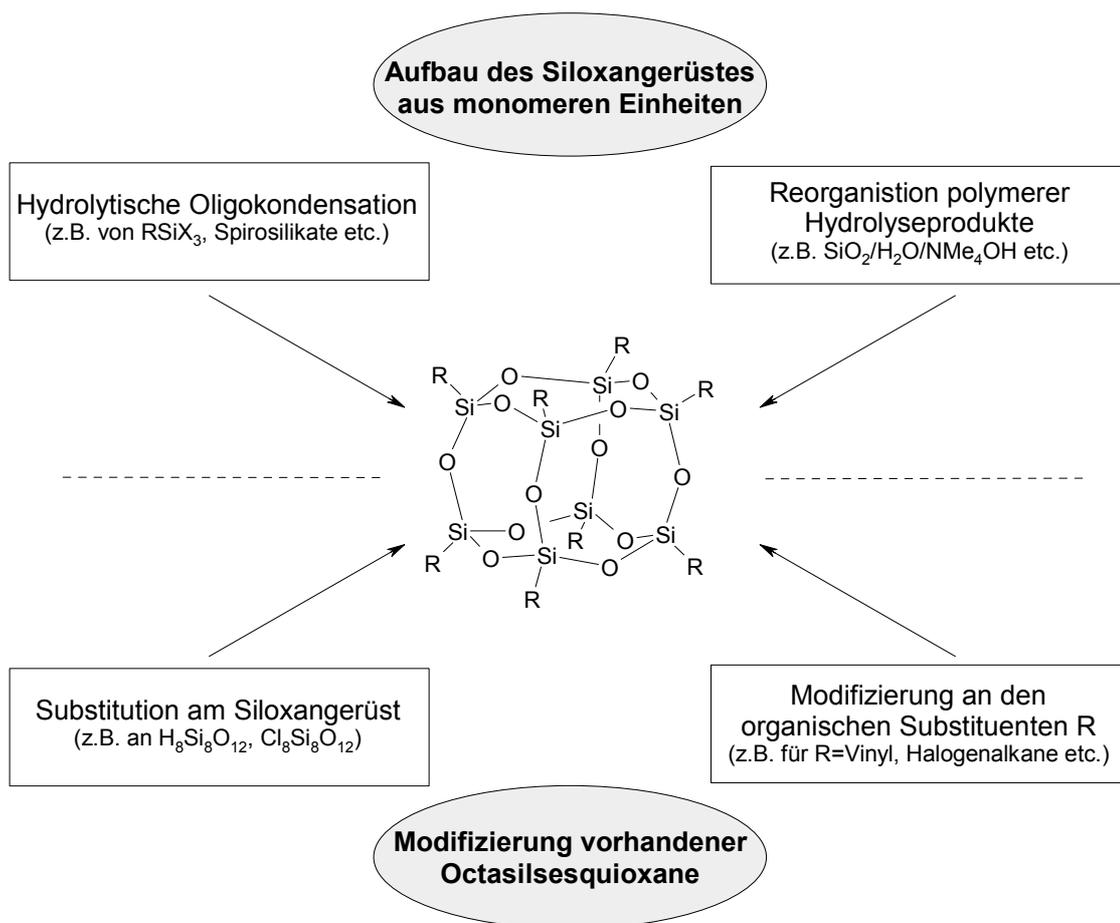


Abb. 2-2: Methoden zur Darstellung von Octasilsesquioxanen.

Die Hydrolyse trifunktioneller Siliciumverbindungen stellt eine allgemeine und häufig genutzte Möglichkeit zum Aufbau von Silsesquioxangerüsten dar. Aufgrund der unspezifischen Reaktionsführung sind die Ausbeuten bei der hydrolytischen Oligokondensation oftmals nur gering. Sind die Ausgangsverbindungen jedoch gut zugänglich, ist eine Darstellung der Octasilsesquioxane im präparativen Maßstab möglich. Die grundlegenden Arbeiten zu diesem Verfahren sind Ende der fünfziger Jahre von K. Olsson und C. Grönwall^[16] durchgeführt worden. Auch heute finden sich in neueren Veröffentlichungen erfolgreiche Anwendungsbeispiele.^[17] So gelang es z.B. P. A. Agaskar et al., mit Hilfe der „scarce water hydrolysis“ Methode^[18] das Octahydrodoctasilsesquioxan $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ in einer Ausbeute von bis zu 20 % darzustellen. Die Reorganisation von polymeren Hydrolyseprodukten erfolgt meist thermisch oder unter Verwendung von basischen Reagenzien und führt nur in speziellen Fällen zum Erfolg. So kann z.B. das Octakis(tetramethylammonium)octasilsesquioxan $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8^+[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ auf diese Weise in guter Ausbeute (69%) aus gefälltter Kieselsäure erhalten werden.^[19]

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

Das weitaus größte Synthesepotential kommt der Modifizierung präparativ gut zugänglicher Octasilsesquioxane zu. Dabei führen vor allem Reaktionen an den organischen Substituenten zu einer Vielzahl neuer Verbindungen. Versuche zur Funktionalisierung von Octaphenyloctasilsesquioxan wurden bereits 1958 von K. Olsson et al.^[16] durchgeführt und bedeuteten den Durchbruch für diese Synthesestrategie. Organische Standardreaktionen, wie nukleophile Substitution von Halogeniden^[20], Addition an Mehrfachbindungen^[12] oder Epoxidierungsreaktionen^[21] konnten ebenfalls zur Darstellung neuer Octasilsesquioxane herangezogen werden.

Für eine direkte Substitution an den Siliciumatomen eines Octasilsesquioxankäfigs existieren bis dato nur wenige Beispiele. Hauptsächlich finden sich hier Reaktionen, die von Octahydrodoctasilsesquioxan als gut darzustellendem Gerüstsystem ausgehen. Eine Übersicht der bisher in der Literatur bekannten Reaktionen dieser Art ist in Abb. 2-3 gegeben.

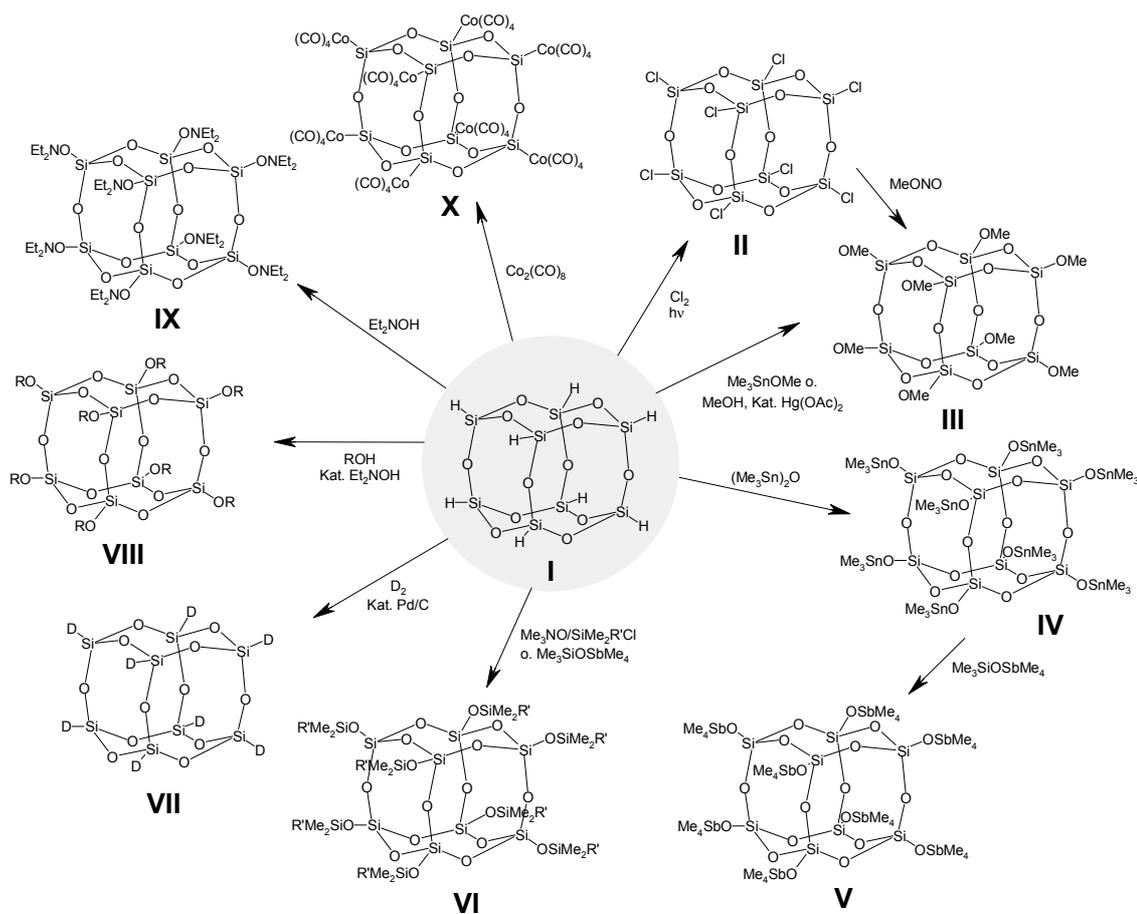


Abb. 2-3: Bisher bekannte Substitutionsreaktionen am Silsesquioxangerüst.

Erstmals gelang V. W. Day et al. 1985 mit der Photochlorierung von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**I**) eine direkte Substitutionsreaktion am Silsesquioxangerüst. Das so erhaltene Octachlorosilsesquioxan (**II**) kann mit Methylnitrit zur methoxysubstituierten Verbindung **III** umgesetzt werden.^[10] Das gleiche Produkt **III** erhält man bei der Umsetzung von Octahydridoctasilsesquioxan (**I**) mit Trimethylmethoxystannan bzw. mit Methanol in Gegenwart von Quecksilber(II)acetat.^[22] Durch Umsetzung von **I** mit einem Stannylether wird das achtfach stannoxysubstituierte System **IV** erhalten, welches durch Behandlung mit einem Tetramethylstiboniumsilanolat in das Octakis(tetramethylstibonium)silsesquioxan (**V**) überführt werden kann.^[23] Achtfach Siloxy-funktionalisierte Silsesquioxane **VI** erhält man durch Reaktion von Octahydridoctasilsesquioxan (**I**) mit $\text{Me}_3\text{SiOSbMe}_4$ ^[23] oder durch Behandlung mit Chlorsilanen unter Zugabe von Trimethylaminoxid^[24]. G. Calzaferri und H. Bürgy haben über den Pd/C katalysierten H/D Austausch (**VII**) am $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**I**) berichtet.^[25] Ferner wurde von den gleichen Autoren die Platin-katalysierte achtfache Hydrosilylierung als ein weiteres Verfahren zur Darstellung homofunktionalisierter Octasilsesquioxane eingeführt.^[26] Verschiedene alkoxy-substituierte Käfiggerüste konnten von A. R. Bassindale und T. Gentle auf einer alternativen Route unter katalytischem Einfluss von N,N-Diethylhydroxylamin erhalten werden (**VIII**).^[27] Das achtfach Et_2NO -substituierte Silsesquioxan **IX** konnte isoliert werden, indem $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**I**) ausschließlich mit einer stöchiometrischen Menge an N,N-Diethylhydroxylamin zur Reaktion gebracht wurde.^[28] Mit $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**X**) publizierten P. Jutzi et al. das erste achtfach metallsubstituierte Octasilsesquioxan.^[29]

Substitutionsreaktionen an den Siliciumzentren der Silsesquioxane können aufgrund der Starrheit des Gerüsts nicht über einen klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus mit Rückseitenangriff oder Pseudorotation ablaufen. Ein solcher Reaktionsablauf würde zu einer Öffnung des Käfigs führen. Für radikalisch ablaufende Reaktionen haben G. Calzaferri und R. Hoffmann einen neuartigen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Abb. 2-4).^[30] Dieser beruht auf der Ausbildung einer fünffach koordinierten Siliciumspezies, die in einer konzertierten Reaktion unter Erhalt der Siloxanstruktur umlagern kann.

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

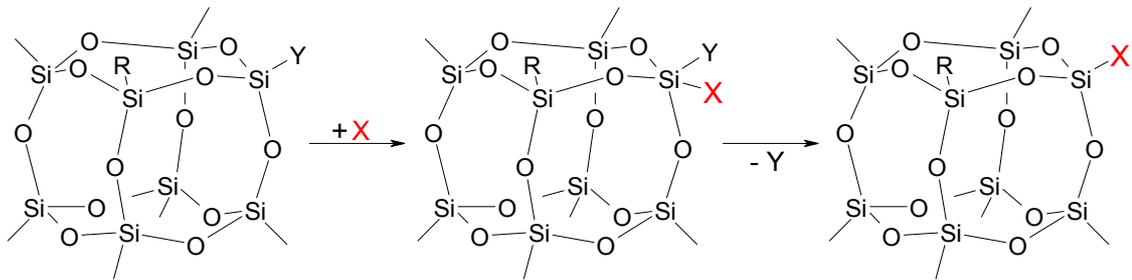


Abb. 2-4: Schematisierte Darstellung der radikalischen Substitution am Octasilsesquioxangerüst.

Überträgt man diese Betrachtung auf den Ablauf von nukleophilen Substitutionsreaktionen, so lässt sich auch hier ein entsprechender Reaktionsmechanismus formulieren (Abb. 2-5).

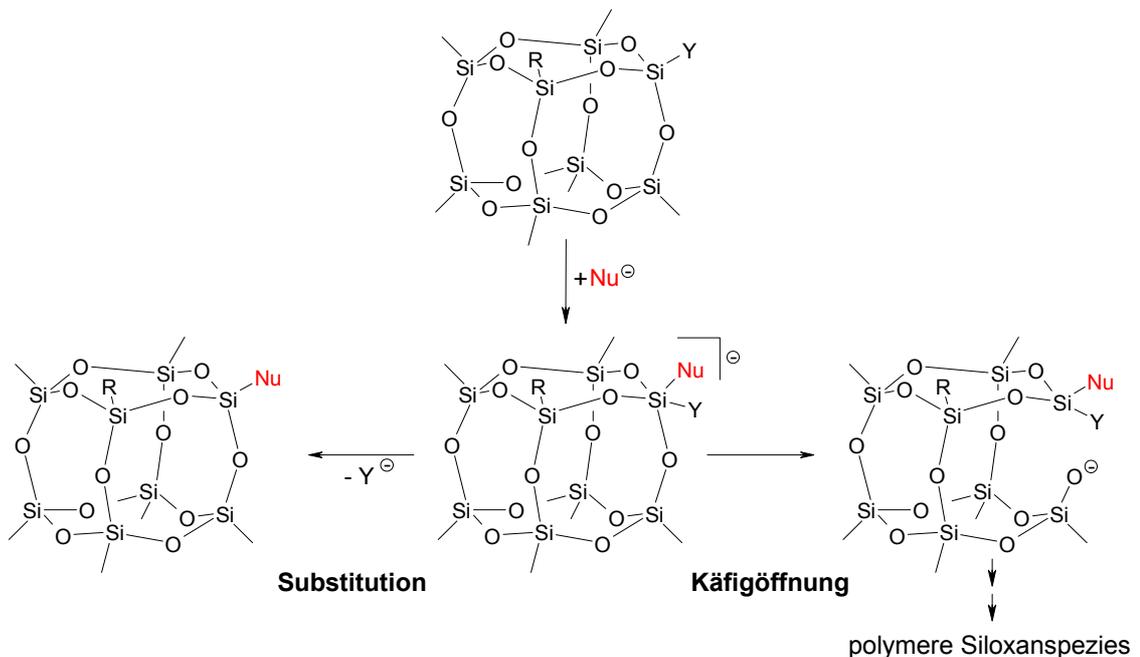


Abb. 2-5: Konkurrenzreaktion zwischen nukleophiler Substitution und Käfigöffnung.

Ausgehend von einem fünffach koordinierten Übergangszustand kann sowohl die Siloxangruppe als auch der Substituent Y als Abgangsgruppe reagieren. Die entstehenden Silanolatspezies werden dabei aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung des Siloxansystems stabilisiert. Im weiteren Verlauf konkurrieren dann Reaktionen der Nukleophile und der Silanolatfunktionen miteinander, deren Ablauf im einzelnen nicht mehr kontrolliert werden kann. Als Produkte erhält man hierbei in der Regel polymere Siloxanspezies.

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

Eine Möglichkeit, die als Konkurrenzreaktion auftretende Silanolatbildung zurückzudrängen, stellt die Verstärkung der Abgangsgruppeneigenschaften von Y dar. Die Zugabe von Aminen (NEt_3 , NPr_3 , Pyridin etc.) und Wasser zu $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ führt zur spontanen Zersetzung unter Bildung von amorpher Kieselsäure und Wasserstoff. Eine analoge Reaktion ohne Aminzugabe findet nicht statt. Offensichtlich katalysieren Amine die Zersetzung der stabilen Si-H-Bindung von Octahydridoctasilsesquioxan (Abb. 2-6).

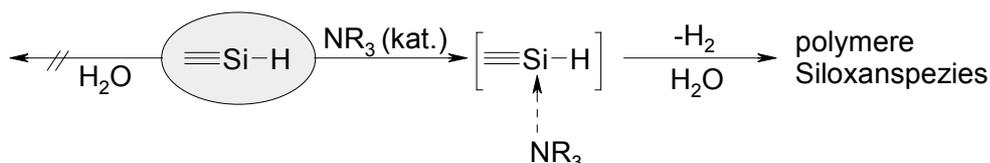


Abb. 2-6: Aminkatalysierte Hydrolyse von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$.ⁱ

Eine vergleichbare Anordnung mit einem donierenden Stickstoffatom am Silicium weisen hydroxylaminosubstituierte Siloxane auf. Allgemeine Untersuchungen an diesen Verbindungen wurden von N. W. Mitzel et al. durchgeführt.^[31] Sie beobachten hierbei relativ kleine Si-O-N-Bindungswinkel, sowie einen auffällig kurzen Si-N-Abstand, der mit 245.3 pm die Summe der van der Waals-Radien^[32] von Stickstoff (155 pm) und Silicium (210 pm) deutlich unterschreitet. Dies weist auf eine mögliche Wechselwirkung hin (Abb. 2-7).

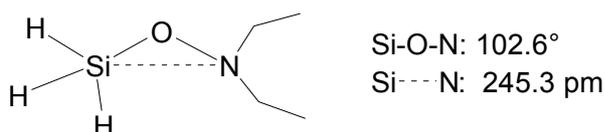


Abb. 2-7: Struktur von N,N-Diethylhydroxylaminosilan.^[31]

Vor diesem Hintergrund erscheinen hydroxylaminosubstituierte Octasilsesquioxane als aussichtsreiche Edukte für direkte Substitutionsversuche am Siloxangerüst. Die aufgezeigte Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit dem Siliciumatom des Gerüstsystems könnte die Spaltung der Si-O_{Hydroxylamin}-Bindung begünstigen und somit die Konkurrenzreaktion der Käfigöffnung effektiv zurückdrängen. In diesem Kapitel sollen daher Untersuchungen zur Darstellung und zum Synthesepotential dieser Verbindungsklasse vorgestellt werden.

ⁱ≡Si-H symbolisiert eine Käfigecke am Octahydridoctasilsesquioxan.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Darstellung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane

Für die Untersuchung an Octahydroxylamino-octasilsesquioxanen ist es von Interesse, die Synthese und die Grenzen dieser Methode näher zu beleuchten. Analog der Reaktion von Octahydrido-octasilsesquioxan (**1**) mit N,N-Diethylhydroxylamin^[28] (**2**) zu Octakis(N,N-diethylhydroxylamino)octasilsesquioxan (**3**), sollen Umsetzungen mit verschiedenen Hydroxylaminen vorgestellt werden. Dazu stehen die alkylsubstituierten Verbindungen N,N-Dimethylhydroxylamin (**4**) und die arylsubstituierten Verbindungen N,N-Dibenzylhydroxylamin (**5**) bzw. N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin (**6**) zur Verfügung. Die Reaktion von $H_8Si_8O_{12}$ mit (**4**) führt in sehr guten Ausbeuten zu Octakis(N,N-dimethylhydroxylamino)octasilsesquioxan (**7**) (Abb. 2-8).

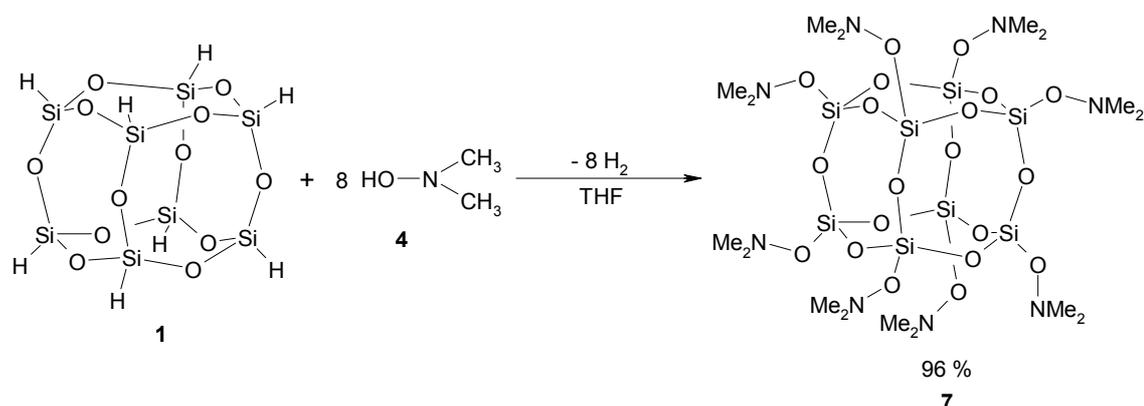


Abb. 2-8: Darstellung von Octakis(N,N-dimethylhydroxylamino)octasilsesquioxan (**7**).

Mit dem Zusammengeben der Reaktanden setzt bei Raumtemperatur eine spontane Gasentwicklung ein, die nach ca. einer Stunde beendet ist. Man erhält **7** als einen farblosen Feststoff, der gegenüber Atmosphärrillen sehr empfindlich ist. Verbindung **7** wird mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Bande bei 1063 cm^{-1} , die der Si-O-Si-Streckschwingung des Octasilsesquioxans zuzuordnen ist. Die Bande bei 594 cm^{-1} ist charakteristisch für eine kubische Siloxanstruktur.^[33] Für die Protonen der Methylgruppen beobachtet man eine Verschiebung von 2.64 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bzw. von 50.2 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Die ²⁹Si-NMR-Resonanz liegt mit -102.2 ppm in einem typischen Bereich für SiO₄-Gerüsteinheiten.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen kann bei der Umsetzung von Octahydrido-octasilsesquioxan (**1**) mit den arylsubstituierten Hydroxylaminen **5** und **6** unter analogen Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden (Abb. 2-9).

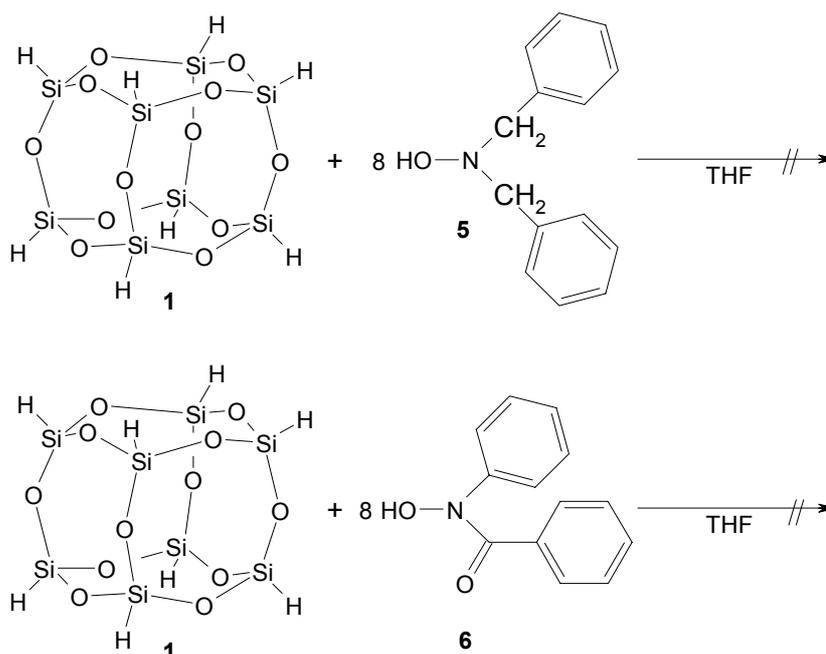


Abb. 2-9: Reaktion von **1** mit den Hydroxylaminen **5** und **6**.

Offensichtlich ergibt sich durch Anbindung von Arylresten an das Hydroxylamin eine Schwächung der Reaktivität im Hinblick auf eine Substitution am Silsesquioxan. Im Vergleich mit den alkylsubstituierten Hydroxylaminen könnte dieses Reaktionsverhalten auf den elektronenziehenden Effekt der Phenyl-, Benzyl- und Benzoylgruppen zurückzuführen sein. Analog den Betrachtungen bei Anilinverbindungen^[34] hat dies eine Verminderung der Nukleophilie zur Folge. Die relativ hohe sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch den vergrößerten Platzbedarf der Benzyl- und Benzoylgruppen verstärkt diesen Effekt zusätzlich. Die Auswirkungen dieser Veränderungen auf den Reaktionsverlauf lassen sich anhand des in Abb. 2-10 postulierten Reaktionsmechanismus verstehen.

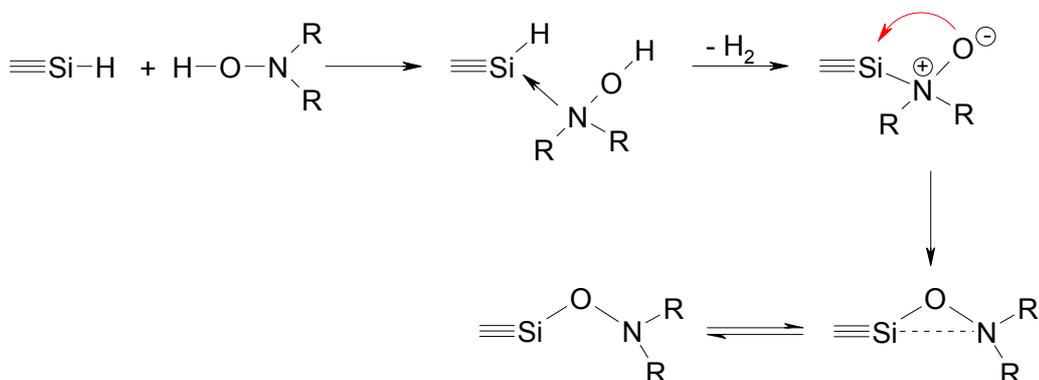


Abb. 2-10: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von N,N-Dialkylhydroxylaminosilsesquioxanen.

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

Die mechanistischen Betrachtungen zum Ablauf der Reaktion beruhen einerseits auf Untersuchungen zur basisch katalysierten Hydrolyse von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (Abb. 2-6) und andererseits auf den von Mitzel und Losehand^[31] beschriebenen Ergebnissen zu Si-N- β -Donorwechselwirkungen. Hier wird deutlich, dass der Angriff des freien Elektronenpaares am Stickstoff den entscheidenden ersten Schritt für eine Substitution am Silsesquioxangerüst darstellt. Eine Veränderung der Nukleophilie des angreifenden Agens hat somit einen nachhaltigen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion.

Diese Beobachtungen werfen die Frage auf, inwieweit die vorgestellte Syntheseroute auf Hydroxylamine beschränkt ist. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit auch 2-Aminoethanol (**8**), N,N-Diethyl-2-aminoethanol (**9**) und 2-Aminophenol (**10**) auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber Octahydrido-octasilsesquioxan (**1**) hin untersucht (Abb. 2-11). Im Unterschied zu den bisher eingesetzten Edukten ist die Hydroxygruppe bei den Verbindungen **8-10** durch eine organische Gruppe von der Aminofunktion getrennt.

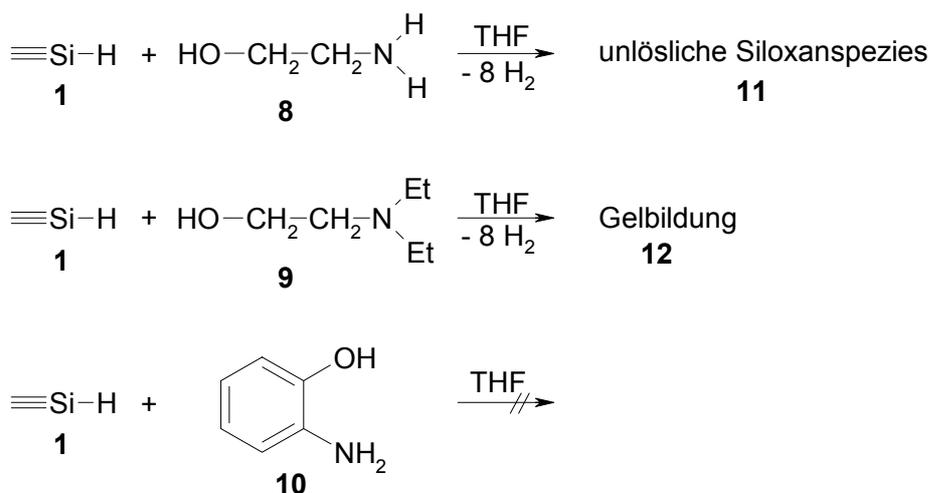


Abb. 2-11: Reaktionen von $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) mit den Verbindungen **8-10**.

Bei den Reaktionen mit **8** und **9** kann eine spontane heftige Gasentwicklung beobachtet werden, während bei der Umsetzung mit **10** keine Reaktion stattfindet.

Die IR-Spektren der beiden Produkte **11** und **12** zeigen jeweils eine breite Bande bei 1069 cm^{-1} für die Si-O-Si-Streckschwingungen. Im Bereich der Si-H-Schwingung des Eduktes bei 2294 cm^{-1} lassen sich keine Signale mehr finden. Teile des gelartigen Produktes **12** können in Lösung gebracht und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich Signale für die Ethylgruppen des Amins, während kein Signal für die Si-H-Gruppierung des Eduktes mehr detektiert werden

kann. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum weist mit einer breiten Resonanz bei -102 ppm einen starken Hochfeldshift gegenüber der Ausgangsverbindung auf. Zusammengenommen deuten diese Ergebnisse auf eine vollständige Substitutionsreaktion mit anschließender Bildung von Polysiloxanen hin. Durch die organische Spacer-Einheit zwischen Amino- und Hydroxylgruppe wird die Basizität der Verbindungen **8** und **9** im Vergleich zu den entsprechenden Hydroxylaminen deutlich erhöht, was anhand der pK_B -Werte festgemacht werden kann (Tab. 2-1). Dies ist offensichtlich der Grund für den beobachteten Reaktionsverlauf, der entsprechend dem in Abb. 2-5 gezeigten Schema unter Öffnung der Siloxangerüstsysteme zu polymeren Siloxanspezies führt.

	pK_a-Wert
Me_2NOH (4) ^[35]	5,2
Et_2NOH (2) ^[36]	5,6
$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (8) ^[37]	9,6
$\text{Et}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (9) ^[38]	9,8

Tab. 2-1: Ausgewählte pK_B -Werte.

Die Polymerisationsreaktion kann auch durch Verwendung unpolarer Lösungsmittel bzw. tiefer Temperaturen nicht zurückgedrängt werden.

Die Nukleophilie des Anilinderivats **10** ist dagegen durch den elektronenziehenden induktiven Einfluss des Phenylringes^[34] zu gering, um die Si-H-Bindung am Silsesquioxan zu aktivieren.

2.3.2 Reaktionen hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane

In diesem Abschnitt soll das Reaktionspotential der hydroxylaminosubstituierten Octasilsesquioxane **3** und **7** näher beleuchtet werden. In Bezug auf die im einleitenden Abschnitt beschriebenen Eigenschaften dieser Verbindungen sollen verschiedene Nukleophile auf ihre Eignung zur Substitution am Siloxangerüst untersucht werden. Dazu wird zunächst die Umsetzung von **3** und **7** mit $^t\text{BuLi}$ näher beschrieben (Abb. 2-12).

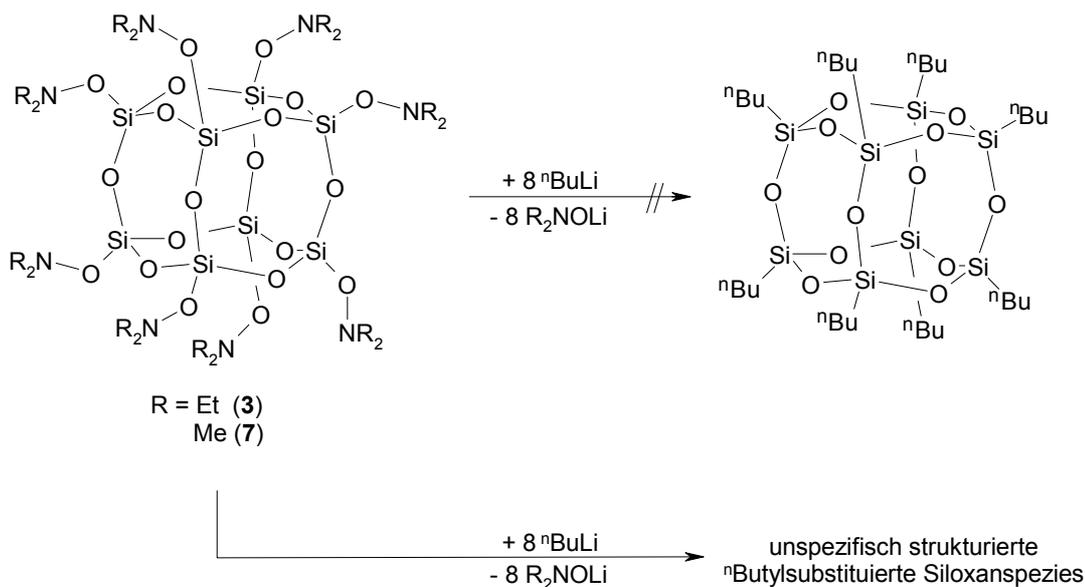


Abb. 2-12: Reaktion von **3** und **7** mit $^n\text{BuLi}$.

Man erhält bei der Reaktion der Octasilsesquioxane **3** und **7** mit $^n\text{BuLi}$ jeweils einen farblosen Feststoff, der NMR- und IR-spektroskopisch untersucht wird. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt verschiedene Signale im Bereich von -65 ppm, was typischen für alkylsubstituierte Silsesquioxane^[39] ist. Zusätzliche verbreiterte Signale bei -102 ppm sind hydroxylaminosubstituierten Siliciumatomen zuzuordnen. Weitere sehr breite Signale bei -2 bis -9 ppm liegen in einem typischen Bereich für R_2SiO_2 -Gruppierungen (D-Einheiten). Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen führen hauptsächlich zur Bildung eines unlöslichen Feststoffes, der mittels IR-spektroskopischer Daten als Polysiloxan identifiziert werden kann. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass es bei allen Reaktionen zu einer unvollständigen Substitution kommt. Das Vorhandensein von D-Einheiten deutet darauf hin, dass die konkurrierende Zersetzung des Käfigsystems (Abb. 2-5) nicht zurückgedrängt werden kann.

Versuche mit den entstehenden Produkten LiONMe_2 bzw. LiONEt_2 haben gezeigt, dass die Nukleophilie dieser Verbindungen ebenfalls ausreicht, um eine Öffnung des Siloxankäfigs in $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) zu erreichen. Daher wurde versucht, die sich bildenden Lithiumsalze mit Chlorsilanen abzufangen, um so einen Einfluss auf den Verlauf der Substitutionsreaktion auszuschließen. Me_2SiHCl erscheint hierfür sehr geeignet, da die Abfangreaktion in diesem Fall innerhalb von wenigen Minuten vollständig abläuft. Die Ergebnisse dieser Reaktionsvariante unterscheiden sich jedoch kaum von den bereits beschriebenen Umsetzungen, so dass auch hier ein unkontrollierter Abbau des Si-O-Gerüsts stattfindet. Hieraus folgt, dass die Zersetzung des Siloxansystems allein auf

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

die nukleophilen Eigenschaften des angreifenden Agens, in diesem Fall ${}^n\text{BuLi}$, zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurden in weiteren Versuchen Reagenzien unterschiedlicher Nukleophilie auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber **3** und **7** untersucht. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tab. 2-2 zusammengefasst.

Nukleophil	Ergebnis
MeLi	Käfigöffnung, unvollständige Reaktion
${}^t\text{BuLi}$	Käfigöffnung, unvollständige Reaktion
ZnEt ₂	unvollständige Reaktion

Tab. 2-2: Ergebnisse der Umsetzungen von **3** und **7** mit verschiedenen Nukleophilen.

In allen Fällen erhält man unspezifisch strukturierte Siloxanspezies als Reaktionsprodukt. Dieses Ergebnis zeigt, dass es bei der Umsetzung mit RLi in allen Fällen zum Abbau des Siloxangerüsts kommt. Setzt man Reagenzien mit schwachen nukleophilen Eigenschaften ein, so beobachtet man eine unvollständige Reaktion, was an noch vorhandenen Eduktsignalen im ${}^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum festgestellt werden kann. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen führen auch in diesen Fällen zum Abbau des Siloxangerüsts.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die β -Donorwechselwirkung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane den Abgangsgruppencharakter der Substituenten nicht spürbar beeinflusst. Somit kommt es zu der bereits in Abb. 2-5 gezeigten Konkurrenzreaktion zwischen Substitution, wobei das R_2NO^- die Abgangsgruppe darstellt, und Käfigöffnung, wobei eine R_3SiO^- als Abgangsgruppe fungiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Substitution von Hydroxylaminosubstituenten in Octasilsesquioxanen stellt die Umsetzung mit Alkoholen dar. Analog zu Untersuchungen mit **3**^[28] führt die Reaktion von Verbindung **7** mit Methanol in guten Ausbeuten zum achtfach substituierten Produkt Octamethoxyoctasilsesquioxan **13** (Abb. 2-13).

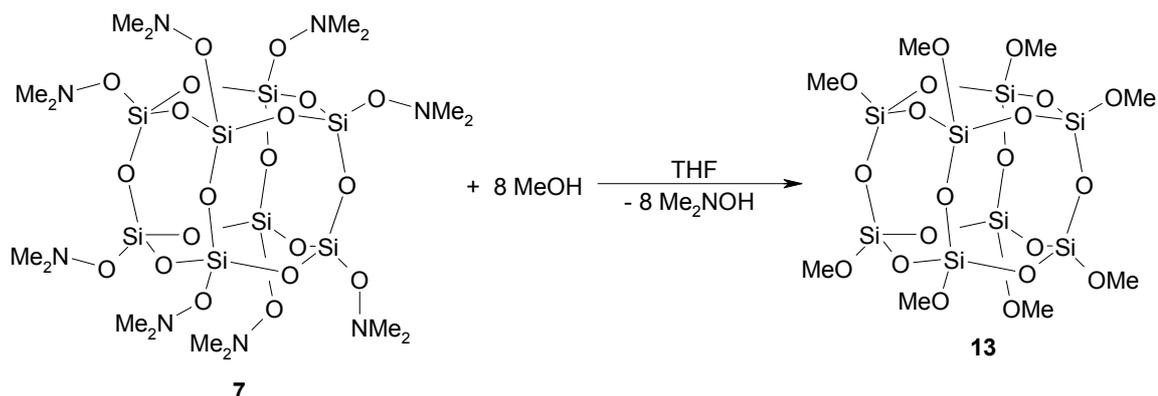


Abb. 2-13: Methanolyse von **7**.

Im Gegensatz zu den in Tab. 2-2 zusammengefassten Reaktionen lassen sich bei dieser Reaktion weder Zersetzungsprodukte noch unvollständig substituierte Verbindungen finden. Offensichtlich begünstigt der leicht acide Wasserstoff am Methanol die Abspaltung des Hydroxylamins, da die Reaktion trotz der schwachen Nukleophilie des angreifenden Agens vollständig abläuft. Um diesen Aspekt genauer zu untersuchen, werden die hydroxylaminosubstituierten Octasilsesquioxane **3** und **7** auch mit Triethylsilanol umgesetzt (Abb. 2-14).

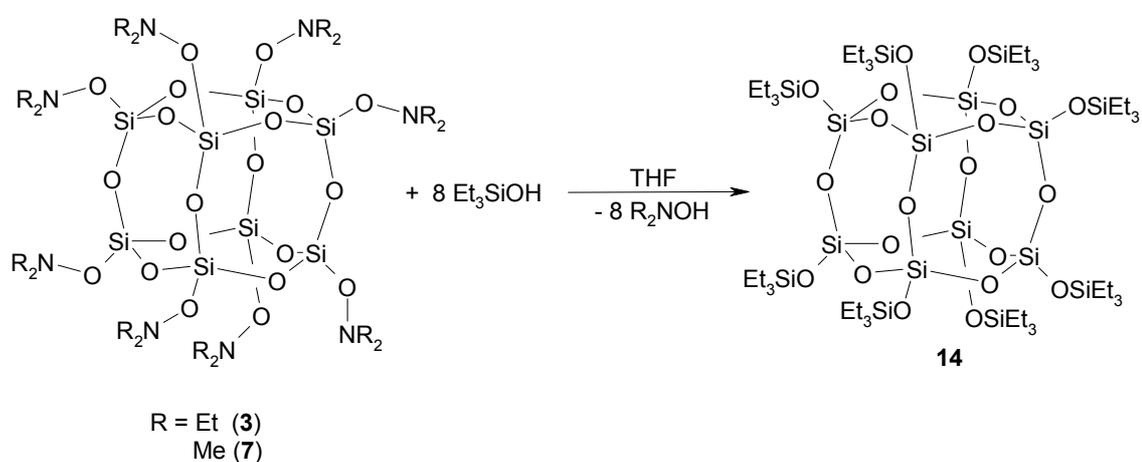


Abb. 2-14: Reaktion von **3** und **7** mit Triethylsilanol.

Anhand der NMR- und IR-spektroskopischen Daten zeigt sich, dass das Substitutionsprodukt Octakis(trimethylsilyloxy)octasilsesquioxan (**14**) in beiden Fällen in guten Ausbeuten erhalten werden kann. Aufgrund dieser Befunde liegt die Frage nahe, inwieweit auch stärker acide Verbindungen zu Substitutionsreaktionen am Silsesquioxangerüst befähigt sind.

In einem weiteren Versuch wird etherische HCl mit den Verbindungen **3** und **7** zur Reaktion gebracht (Abb. 2-15). Das freiwerdende Hydroxylamin reagiert mit einem

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

Äquivalent Säure zum entsprechenden Hydrochlorid, so dass ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:16 (Silsesquioxan:HCl) eingesetzt wird.

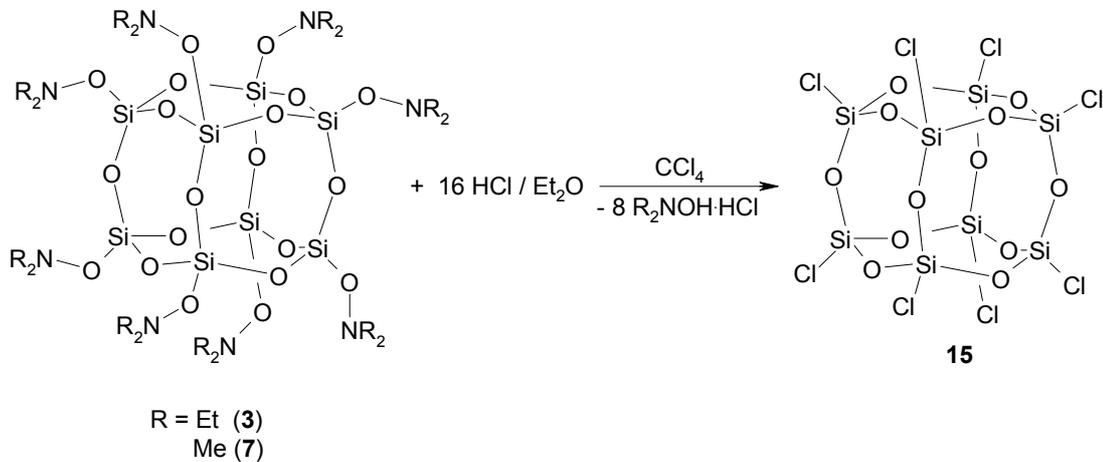


Abb. 2-15: Darstellung von Octachlorooctasilsesquioxan (**15**).

Nach Abtrennung des Nebenproduktes N,N-Dialkylhydroxylaminohydrochlorid, das NMR-spektroskopisch identifiziert werden kann, wird aus der Lösung ein farbloser Feststoff isoliert. ^{29}Si -NMR- und IR-Daten zeigen, dass es sich hierbei um Octachlorooctasilsesquioxan (**15**) handelt.

Verbindung **15** war bisher nur auf photochemischem Wege durch Umsetzung von Octahydrodoctasilsesquioxan mit Chlorgas zugänglich. Mit der hier vorgestellten Synthese steht eine „Eintopf-Reaktion“ zur Verfügung, die mit geringerem apparativen Aufwand auskommt.

2.4 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik und instrumentelle Analytik s. Kap. 1.4.

Ausgangsverbindungen: $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ^[18] und Me_2NOH ^[40] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

2.4.1 Darstellung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane

*Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**7**)*

Zu einer Lösung von 0.21 g Octahydridoctasilsesquioxan (**1**) (0.49 mmol) in 70 ml THF werden bei Raumtemperatur langsam 0.23 g (3.90 mmol) N,N-Dimethylhydroxylamin zugetropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird eine weitere Stunde gerührt; es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.42 g (0.47 mmol; 96 %).

Smp: ab 190 °C Zers.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.64$ (s, 6H, N(CH₃)₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 50.2$ (N(CH₃)₂).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -102.2$ (SiO₃).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 442$ (s), 594 (w), 801 (m), 953 (m), 1063 (vs), 1149 (sh), 1261 (m), 1473 (w), 1636 (w), 2966 (w), 3421 (br).

C₁₆H₄₈N₈O₂₀Si₈ (897.31): Ber.: C 21.41 % H 5.39 % N 12.48 %
Gef.: C 20.97 % H 5.14 % N 11.18 %

Versuche zur Darstellung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane

Es werden 0.20 g Octahydridoctasilsesquioxan (**1**) (0.47 mmol) in 70 ml des entsprechenden Lösungsmittels (s. Tab. 2-3) gelöst und langsam 3.77 mmol des entsprechenden Hydroxylamins bzw. Aminoalkohols in 10 ml Lösungsmittel bei der angegebenen Temperatur zugetropft. Nach 2 Stunden werden alle flüchtigen

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

Bestandteile im Vakuum entfernt; der Rückstand wird IR- oder NMR-spektroskopisch untersucht.

	Lösungsmittel	Produkt	T
N,N-Dibenzylhydroxylamin	THF	keine Rk	RT, Δ
N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin	Toluol	keine Rk	RT, Δ
2-Aminoethanol	Et ₂ O	11	RT, -78°C
N,N-Diethyl-2-aminoethanol	THF, Hexan	12	RT, -78°C
2-Aminophenol	THF	keine Rk	RT, Δ

Tab. 2-3: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse bei der Darstellung hydroxylaminosubstituierter Octasilsesquioxane

Produkt 11:

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 457 (s), 587 (w), 792 (m), 1070 (br, vs), 1321 (m), 1491 (m), 1570 (m), 2989 (m).

Produkt 12:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.89 (s, br, 2H, OCH₂), 2.42 (s, br, 2H, OCH₂CH₂N), 2.52 (s, br, 4H, NCH₂CH₃), 3.72 (s, br, 2H, NCH₂CH₃).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -103.0 (br, SiO₃).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 461 (s), 592 (w), 789 (m), 1069 (br, vs), 1321 (m), 1479 (m), 1572 (m), 2964 (m).

2.4.2 Reaktionen hydroxylaminosubstituierter Silsesquioxane

Versuche zur nukleophilen Substitution an **3** und **7** mit ⁿBuLi

Variante A

Es werden 0.20 g (0.47 mmol) H₈Si₈O₁₂ (**1**) in 70 ml Lösungsmittel (**3**: THF, Hexan; **7**: THF) gelöst und langsam 3.77 mmol des entsprechenden Hydroxylamins (**3**: N,N-Diethylhydroxylamin; **7**: N,N-Dimethylhydroxylamin) zugetropft. Nach 4 h Rühren wird auf -20 °C abgekühlt, und 2.4 ml (3.77 mmol) ⁿBuLi werden zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und für weitere 4 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Hexan suspendiert. Es wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Längere Reaktionszeiten von bis zu 12 h führen zu einem unlöslichen farblosen Feststoff.

Variante B

Es werden 0.20 g (0.47 mmol) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) in 70 ml Lösungsmittel (**3**: THF, Hexan; **7**: THF) gelöst und langsam 3.77 mmol des entsprechenden Hydroxylamins (**3**: N,N-Diethylhydroxylamin; **7**: N,N-Dimethylhydroxylamin) zugetropft. Nach 4 h Rühren wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 2.4 ml (3.77 mmol) ${}^n\text{BuLi}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und für weitere 4 h gerührt. Anschließend werden 0.36 g $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ (3.84 mmol) zugefügt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Hexan resuspendiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt, und man erhält einen farblosen Feststoff.

Längere Reaktionszeiten von bis zu 12 h führen zu einem unlöslichen farblosen Feststoff.

Umsetzung von **7** mit n-BuLi

${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.20, 0.59, 0.85, 1.29, 2.56$.

${}^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.0$ bis -8.6 (br, Bu_2SiO_2), $-64.9, -66.41, -65.5$ (br, SiO_3), -101.4 (br, SiONMe_2).

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 485$ (s), 792 (m), 878 (m), 1038 (br, vs), 2873 (m), 2927 (m), 2958 (m).

Umsetzung von **3** mit n-BuLi

${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.19, 0.59, 0.84, 1.05, 1.35, 2.79$.

${}^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.5, -3.3, -4.6$ (br, Bu_2SiO_2) $-64.9, -66.41, -65.5$ (br, SiO_3), -102.4 (br, SiONe_2).

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 486$ (s), 790 (m), 885 (m), 1038 (br, vs), 2873 (m), 2986 (m).

Unlöslicher Feststoff

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 486$ (m), 803 (s), 1041 (br, vs), 2940 (s), 2973 (s).

Versuche zur Stabilität von $H_8Si_8O_{12}$ (**1**) gegenüber Lithiumhydroxylamiden

Es werden 3.77 mmol R_2NOH ($R=Me, Et$) in 30 ml THF gelöst und bei $0^\circ C$ mit 2.4 ml (3.77 mmol) nBuLi versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und für 2 h gerührt. Die erhaltene Lösung wird zu 0.20 g (0.47 mmol) $H_8Si_8O_{12}$ (**1**) in 70 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff.

Umsetzung mit Me_2NOLi

^1H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.64$ (s, br, 6H, $N(CH_3)_2$).

$^{29}Si-NMR$ ($CDCl_3$): $\delta = -102.5$ (br, SiO_3).

Umsetzung mit Et_2NOLi

^1H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.80$ (s, br, 4H, CH_2CH_3), 1.01 (s, br, 6H, CH_2CH_3).

$^{29}Si-NMR$ ($CDCl_3$): $\delta = -101.5$ (br, SiO_3).

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **3** und **7** mit Nukleophilen

Es werden 0.20 g (0.47 mmol) $H_8Si_8O_{12}$ (**1**) in 50 ml Lösungsmittel (s. Tab. 2-4) gelöst und langsam 3.76 mmol des entsprechenden Hydroxylamins zugegeben. Nach 2 h Rühren werden 3.76 mmol des Nukleophils in 20-30 ml des gleichen Lösungsmittels bei der in Tab. 2-4 aufgeführten Temperatur zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei RT gerührt (Zeit s. Tab. 2-4). Nach Zugabe von 3.76 mmol $(CH_3)_2SiHCl$ wird über Nacht gerührt. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt worden sind, wird der Rückstand in 50 ml Hexan suspendiert und filtriert. Einengen des Filtrats ergibt einen farblosen Feststoff, der IR- und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Längere Reaktionszeiten von bis zu 12 h führen zu einem unlöslichen farblosen Feststoff.

Edukt	Nukleophil	Bedingungen
3	MeLi	Et ₂ O, RT, 4h
7	MeLi	THF, 0 °C, 1h
3	^t BuLi	Hexan, 0 °C, 12h
7	^t BuLi	THF, RT, 4h
3	ZnEt ₂	THF, RT, 4h
7	ZnEt ₂	THF, 0 °C, 1h

Tab. 2-4: Reaktionsbedingungen der Umsetzungen von **3** und **7** mit verschiedenen Nukleophilen.

Umsetzung von **3** mit MeLi

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.19 (br, CH₃), 1.01 (br, N(CH₂CH₃)₂), 2.79 (br, N(CH₂CH₃)₂).

Umsetzung von **7** mit MeLi

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (br, CH₃), 2.69 (br, N(CH₃)₂).

Umsetzung von **3** mit ^tBuLi

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.21 (br, C(CH₃)₃), 0.98 (br, N(CH₂CH₃)₂), 2.81 (br, N(CH₂CH₃)₂).

Umsetzung von **7** mit ^tBuLi

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.19 (br, C(CH₃)₃), 2.75 (br, N(CH₃)₂).

Umsetzung von **3** mit ZnEt₂

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.83 (br, CH₂CH₃), 1.05-1.29 (br, CH₂CH₃, N(CH₂CH₃)₂), 2.82 (br, N(CH₂CH₃)₂).

Umsetzung von **7** mit ZnEt₂

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.83 (br, CH₂CH₃), 1.22 (br, CH₂CH₃), 2.64 (br, N(CH₃)₂).

Unlöslicher Feststoff

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 486 (m), 803 (s), 1038 (br, vs), 2977 (s).

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **3** und **7** mit Alkoholen*

Zu einer Lösung von 0.20 g (0.47 mmol) H₈Si₈O₁₂ (**1**) in 70 ml Lösungsmittel (**3**: Hexan; **7**: THF) werden 3.77 mmol Hydroxylamin gegeben (**3**: N,N-Diethylhydroxyl-

amin; **7**: N,N-Dimethylhydroxylamin) und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird ein 2-3 facher Überschuss an Methanol hinzugefügt. Nachdem für weitere 4 h gerührt wurde, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und man erhält einen farblosen Feststoff.

Octamethoxyoctasilsesquioxan (**13**)

Ausbeute: 0.25 g (0.38 mmol, 81 %).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.59$ (OCH₃).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -101.4$ (SiO₄).

IR [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 465$ (s), 559 (m), 848 (m), 1088 (vs), 2961 (m).

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **3** und **7** mit Triethylsilanol*

Zu einer Lösung von 0.16 g (0.39 mmol) H₈Si₈O₁₂ (**1**) in 70 ml Lösungsmittel (**3**: Hexan; **7**: THF) werden 3.10 mmol Hydroxylamin gegeben (**3**: N,N-Diethylhydroxylamin; **7**: N,N-Dimethylhydroxylamin); es wird 2 h bei RT gerührt. Anschließend werden bei RT 0.4 ml (3.10 mmol) Et₃SiOH zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden sind, wird der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhält **14** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 3: 0.47 g (0.32 mmol; 83 %).

7: 0.45 g (0.31 mmol, 80 %).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.55$ (q, 3H, ³J_{H-H}=8.0, CH₃), 0.92 (t, 2H, ³J_{H-H}=8.0 Hz, CH₂).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.3$ (SiEt₃), -108.9 (SiO₄).

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **3** und **7** mit etherischer HCl*

Zu einer Lösung von 0.20 g (0.47 mmol) H₈Si₈O₁₂ (**1**) in 50 ml CCl₄ werden 3.77 mmol Hydroxylamin gegeben (**3**: N,N-Diethylhydroxylamin; **7**: N,N-Dimethylhydroxylamin); es wird 2 h bei RT gerührt. Anschließend werden bei 0°C langsam 3.8 ml einer 1.98 M Lösung von HCl in Diethylether zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und über Nacht gerührt wurde, wird von dem entstandenen Feststoff

Kapitel 2: Substitutionsreaktionen an Octasilsesquioxanen

abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt; man erhält **15** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 3: 0.30 g (0.43 mmol; 91 %).

7: 0.28 g (0.39 mmol, 85 %).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -90.9$.

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 1138(\text{s}), 874(\text{m}), 684(\text{m}), 503(\text{m}), 411(\text{m})$.

Abgetrennter Feststoff:

Umsetzung mit **3**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$), 3.28 (m, 2H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$), 3.43 (m, 2H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$), 10.2-12.5 (br, 2H, NOH , NH).

Umsetzung mit **7**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.34$ (m, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3.48 (m, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 11.2-12.8 (br, 2H, NOH , NH).

2.4 Literatur und Anmerkungen

- [1] Der Name ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Silicium (*Sila*), eineinhalb Äquivalenten (lat. *-sesqui-*) Sauerstoff (*-ox-*) und einem organischen Rest (*-an*).
- [2] M.G. Voronkov, V.J. Lavrent'yev, *Topics Curr. Chem.* **1982**, 102, 199.
- [3] a) J.A. Meads, F.S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1914**, 105, 679.
b) J.A. Meads, F.S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1915**, 107, 459.
c) H. Buff, F. Wöhler, *Ann. Chem.* **1857**, 104, 94.
d) A. Ladenburg, *Chem. Ber.* **1873**, 6, 379.
- [4] D.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
- [5] R. Müller, R. Köhne, S. Sliwinski, *J. Prakt. Chem.* **1959**, 9, 71.
- [6] K. Larson, *Ark. Kemi* **1960**, 16, 215.
- [7] F.H. Kreuzer, R. Maurer, P. Spes, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 50, 215.
- [8] a) M.M. Banaszak-Holl, F.R. McFeely, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 73, 2441.
b) S.B. Desu, C.H. Peng, S. Tian, P.A. Agaskar, *J. Elektrochem. Soc.* **1992**, 139, 2682.
- [9] a) F.J. Feher, K.J. Weller, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 881.
b) F.J. Feher, D.A. Newman, J.F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741.
- [10] V.W. Day, W.G. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8262.
- [11] P. Jutzi, C. Batz, A. Mutluay, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49, 1689.
- [12] P.G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 141.
- [13] A. Provatas, J.G. Matisons, *Tr. Polym. Sci.* **1997**, 10, 327.
- [14] D.J. Halloran, J.M. Vincent, **1990**, EP 464 835.
- [15] a) C. Zhang, R.M. Laine, *Polym. Prepr.* **1997**, 38, 120-121.
b) M.C. Gravel, R.M. Laine, *Polym. Prepr.*, 155-156.
c) J.M. Antonucci, B.O. Fowler, J.W. Stansbury, *ibid.*, 118.
- [16] a) K. Olsson, *Ark. Kemi* **1958**, 13, 367.
b) K. Olsson, C. Grönwall, *Ark. Kemi* **1961**, 17, 529.
- [17] a) F.J. Feher, R.A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 33.
b) R. Weidner, N. Zellner, B. Deubzer, V. Frey, *Chem. Abstr.* **1990**, 113.

- c) S. Lücke, K. Stoppek-Langer, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1243.
- [18] P.A. Agaskar, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2707.
- [19] R. Weidner, N. Zeller, B. Deubzer, V. Frey, *Patent* **1990**, DE 3837397.
- [20] U. Dittmar, B.J. Hendan, U. Flörke, H.C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 33.
- [21] C.Z. Zhang, R.M. Laine, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 199.
- [22] D. Millar, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Champaign-Urbana, IL, **1987**.
- [23] F.J. Feher, K.J. Weller, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 880.
- [24] P.A. Agaskar, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1990**, *20*, 483.
- [25] H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 698.
- [26] a) D. Herren, H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 24.
b) I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1989**.
- [27] A.R. Bassindale, T.E. Gentle, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 391.
- [28] M. Rattay, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- [29] M. Rattay, D. Fenske, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2930.
- [30] G. Calzaferri, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 917.
- [31] a) N.W. Mitzel, A.J. Blake, D.W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4143.
b) N.W. Mitzel, B.A. Smart, A.J. Blake, s. Parsons, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2095.
c) N.W. Mitzel, U. Losehand, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2897.
- [32] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage auf CD-ROM, Vers. 1.0, Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**.
- [33] a) E.M. Flanigen, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. Rabo (Edt.), ACS Monograph Nr. 171, Am. Chem. Soc., Washington DC, **1976**, 80.
b) E.M. Flanigen, H. Khatami, H. Szymanski, *Adv. Chem. Ser.* **1971**, *101*, 201.
- [34] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH Weinheim, **1994**, 745.
- [35] T.C. Bissot, R.W. Parry, D.H. Campell *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 796.
- [36] S. Ball, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6498.
- [37] J.W. Bunting, D. Stefanidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 779.

- [38] J.J. Christensen, M.R. Izatt, D.P. Wrathall, L.D. Hansen, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 8, 1212.
- [39] C. Bolln, A. Tsuchida, H. Frey, R. Mühlhaupt, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1475.
- [40] T.C. Bissot, R.W. Campbell, *J. Chem. Soc.* **1957**, 79, 796.

Kapitel 3

Mesoporöse Materialien

3.1 Einleitung

Die Darstellung definiert strukturierter Materialien stellt eine große Herausforderung an die Wissenschaft dar. In diesem Zusammenhang besteht ein möglicher Lösungsansatz darin, vorstrukturierte Moleküleinheiten als „secondary building units“ (SBU) einzusetzen. Octasilsesquioxane erscheinen durch gute Zugänglichkeit definierter Gerüststrukturen und eine große variationsbreite bezüglich des Substituentenmusters als besonders geeignete Edukte zur Darstellung silicatischer Materialien. Bisher sind sie als Teil größerer Struktureinheiten jedoch nur in zwei Fällen diskutiert worden. Zum einen dienen sie als säulenartige Verknüpfung natürlicher Tonminerale („Pillar-Material“).^[1] Durch die Einlagerung von Oligosilsesquioxanspezies in die Schichtstrukturen von Alumosilicaten erhält man auf diese Weise deutlich stabilere und katalytisch aktivere Materialien. Zum anderen werden mehrfach geladene Silicatanionen vom Doppelvierring(D4R)-Typ ($[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$) im Zusammenhang mit dem Bildungsmechanismus von M41S-Materialien diskutiert.^[2] Diese recht junge Familie mesoporöser Verbindungen ist gerade in den letzten Jahren intensiv untersucht worden und die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten rechtfertigen dieses Interesse in besonderer Weise.^[3] Hierbei ist sowohl der erfolgreiche Einsatz als Katalysatorträger und Molekularsieb zu nennen als auch die Nutzung der Porenstruktur als nanodimensionierte Reaktionsräume.

Bei der Synthese der M41S-Materialien dienen durch Selbstorganisation entstehende molekulare Aggregate oder supramolekulare Anordnungen als strukturdirigierende Agenzien. Als Siliciumdioxidquelle wird hauptsächlich Tetraethylorthosilicat (TEOS), kolloidale Kieselsäure (Ludox[®]), pyrogene Kieselsäure oder Natriumsilicat verwendet.

Im vorliegenden Kapitel soll der Einsatz von Octasilsesquioxanen als Ausgangssubstanz für die Darstellung mesoporöser Materialien näher untersucht werden. Hierbei soll insbesondere geklärt werden, inwieweit die gegebene würfelförmige Vorstrukturierung im Reaktionsprodukt wiederzufinden ist und in welcher Weise der Aufbau der Porenstruktur beeinflusst wird.

3.2 Bisheriger Kenntnisstand

1992 stellte eine Gruppe von Forschern der Mobil Research and Development Corporation mit der Darstellung von sogenannten M41S-Materialien eine neue Familie von Molekularsieben vor. Mit dieser Veröffentlichung wurde ein großes und vielversprechendes Forschungsgebiet eröffnet.^[4] Die mesoporösen Silicate dieser Familie besitzen wohldefinierte Porengrößen im Bereich von 15-100 Å (Tab. 3-1) und schließen sich in dieser Hinsicht nahtlos an die gut untersuchten mikroporösen Zeolithe und Zeotype an.

Porenweitenbereich	Definition	Beispiele	tatsächlicher Porenweitenbereich
makroporös	> 500 Å	Gläser	> 500 Å
		Aerogele	> 100 Å
mesoporös	20-500 Å	verstreute Schichtverbindungen	10, 100 Å (bimodale Porenweitenverteilung)
		M41S	15-100 Å
mikroporös	< 20 Å	Zeolithe, Zeotype	< 14.2 Å
		Aktivkohle	6 Å

Tab. 3-1: Porenweitenbereiche und repräsentative poröse anorganische Materialien.

Zur Synthese werden im allgemeinen geeignete Mengen einer Siliciumdioxidquelle (z.B. Tetraethylorthosilicat TEOS), eines Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensids (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid CTAB), einer Base (z.B. Natriumhydroxid) und Wasser zusammengegeben. Die Mischung wird 24 bis 144 Stunden bei erhöhter Temperatur ($\geq 100^\circ\text{C}$) behandelt, wobei sich ein fester Niederschlag bildet. Das mesostrukturierte organisch-anorganische Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und in Abhängigkeit vom eingesetzten Tensid bilden sich unterschiedliche Mesophasen aus. Man unterscheidet hierbei zwischen hexagonalen (MCM-41), kubischen (MCM-48) und lamellaren (MCM-50) Phasen (Abb. 3-1).

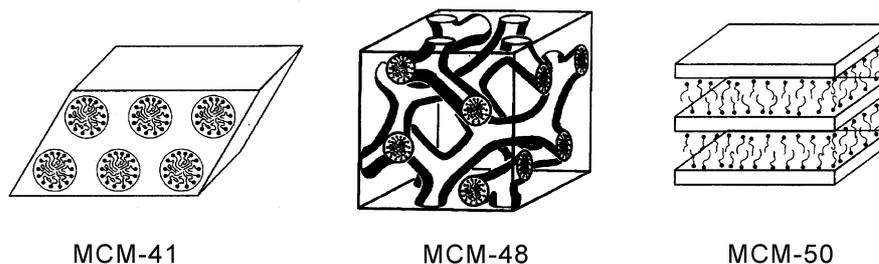


Abb. 3-1: Schematische Darstellung anorganisch-organischer Mesostrukturen.^[5]

Die so erhaltenen Produkte werden bei 500 °C in einem Gasstrom erhitzt, um das Tensid auszubrennen und auf diese Weise das mesoporöse Material zu erhalten. Im Falle des lamellaren MCM-50 fällt die Struktur bei der Calcination in sich zusammen, so dass hier kein strukturiertes Silicat erhalten werden kann.

G. A. Ozin et al. stellten 1997 Untersuchungen zur Morphologie von MCM-41 vor. Ihnen gelang es, durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen unterschiedlich geformte sphärische Teilchen herzustellen (Abb. 3-2).^[6] Die Form der Partikel ist besonders mit Blick auf Mechanismen der Biomineralisation, die z.B. bei der Bildung von Kieselalgen o.ä. diskutiert werden, von Interesse.

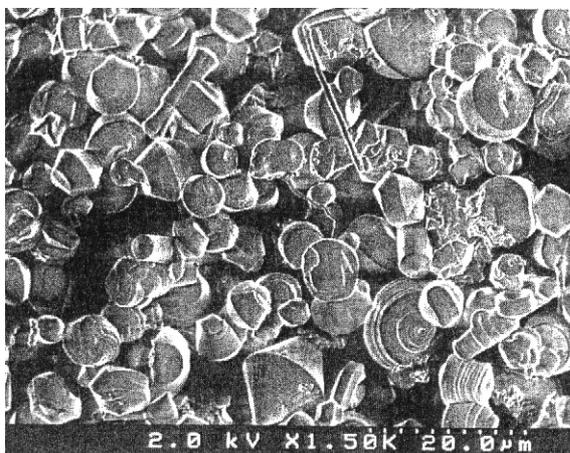


Abb. 3-2: REM-Aufnahme von MCM-41-Partikeln mit spiral- und kreisförmiger Morphologie.^[6]

Aufgrund seiner guten Zugänglichkeit ist MCM-41 der meistuntersuchte Vertreter der M41S-Familie. Die einzigartigen physikalischen Eigenschaften dieses Materials haben dafür gesorgt, dass vor allem katalytische Anwendungen intensiv untersucht werden. Besonders durch die extrem großen spezifischen Oberflächen ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) bieten sich diese Materialien für einen solchen Einsatz an. Die im Vergleich zu den mikroporösen Zeolithen großen Porenweiten erlauben des weiteren die Fixierung

großer katalytisch aktiver Komplexe. So können z.B. Titanasilsesquioxane, die eine wichtige Rolle bei der Epoxidierung von Alkenen spielen, an den Porenwänden von MCM-41 verankert werden (Abb. 3-3). Die so erhaltenen Materialien verbinden die Vorteile der homogenen Katalyse mit einem heterogenen Katalysatorträger.^[7]

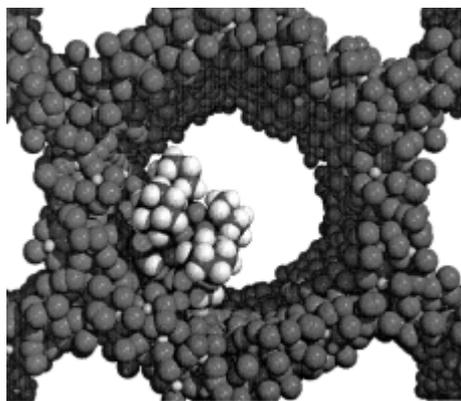


Abb. 3-3: Schematische Darstellung eines in MCM-41 verankerten Titanasilsesquioxanmoleküls.^[7b]

In den Poren von MCM-41 werden im Vergleich zu den kleinen Poren der Zeolithe die Diffusionsbeschränkungen der Reaktanden vermindert, so dass hier auch Reaktionen von sperrigen Molekülen in den strukturierten Kanälen ermöglicht werden.^[8] Die hydrothermale Darstellungsmethode der Materialien erlaubt den Einbau verschiedenster Metallkationen, wie Aluminium^[9], Titan^[10,11], Zirkonium^[12], Vanadium^[13,14], Eisen^[15], Cobalt^[16], Zinn^[17] oder Platin^[18]. So finden dotierte MCM-41-Systeme z.B. Anwendung in einer Vielzahl von Oxidationsreaktionen, Crackprozessen oder Hydroxylierungsreaktionen.^[3] Neben der Katalyse kann die mesoporöse Struktur auch als Wirtssystem zur Darstellung molekularer Quantenstrukturen eingesetzt werden. Besonders bei Halbleitern ist eine starke Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften nachweisbar (Quantum Confinement Modell), die nanodimensionierte Materialien für Anwendungen in der Elektronikindustrie interessant machen.^[19] So gelang G. A. Ozin et al.^[20] auf diese Weise im Jahre 1999 die Darstellung von lumineszierenden Siliciumpartikeln, während J. D. Holmes et al.^[21] kürzlich über die Bildung von Nanodrähten aus Silicium berichten konnten.

Trotz der großen Bandbreite an Untersuchungen zu M41S-Materialien, ist der Bildungsmechanismus der unterschiedlichen Strukturen nicht eindeutig geklärt. Ein Erklärungsansatz von Forschern der Mobile Research and Development Corporation geht aufgrund der Ähnlichkeit zwischen flüssigkristallinen Tensidaggregaten (lyotrope Phasen) und M41S von einem Flüssigkristalltemplat-Mechanismus (liquid crystal

templating, LCT) aus. Für die Bildung von MCM-41 wurden hierauf aufbauend zwei mechanistische Wege vorgeschlagen, die in Abb. 3-4 veranschaulicht sind.

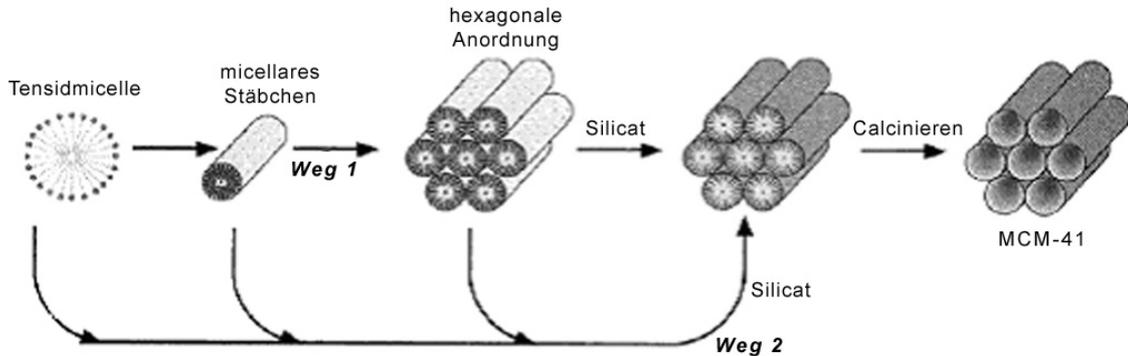


Abb. 3-4: Zwei mögliche Routen des LCT-Mechanismus zur Bildung von MCM-41.^[4a]

Der erste Weg geht von einer bereits existierenden hexagonalen lyotropen Flüssigkristallphase aus. An die positiv geladenen Kopfgruppen des Tensids lagern sich anschließend die Silicatvorstufen an und kondensieren zu einem festen, durchgehenden Gerüst. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die verwendeten Tensidkonzentrationen weit unterhalb der kritischen Micellkonzentration (CMC) liegen, die für die Bildung des hexagonalen Flüssigkristalls nötig ist.^[22]

Der zweite Mechanismus beschreibt den Vorgang als eine kooperative Selbstorganisation des Ammoniumtensids und der Silicatvorstufe unterhalb der CMC. A. Firouzi et al. konnten hierzu den im ersten Schritt ablaufenden Selbstorganisationsprozess *in situ* nachweisen.^[23] Sie führten dazu Neutronenbeugungsexperimente und NMR-spektroskopische Messungen an Reaktionslösungen durch, in denen die Kondensation der Silicatspezies unterbunden wurde. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass Silicatanordnungen mit einer Doppelvierring-Struktur (D4R), wie sie in Octasilsequioxanen vorliegen, eine besondere Rolle zukommt.^[23,24] Unter dem Einfluss der positiv geladenen Ammoniumkopfgruppe kommt es bei hohen pH-Werten zu einer bevorzugten Anbindung an die mehrfach geladenen Silicatanionen vom D4R-Typ ($[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$). So stellt sich in einer Lösung, die keine Doppelvierring-Oligomere enthält, das Gleichgewicht nach Zugabe des Alkyltrimethylammoniumtensides erneut ein und es bilden sich D4R-Spezies. A. Firouzi et al. führen dies auf die nahezu übereinstimmenden projizierten Flächen eines D4R-Anions mit der Ammoniumkopfgruppe (0.098 bzw. 0.094 nm²), sowie auf die passende Ladungsverteilung auf den Käfigflächen zurück. Nur eine einzige

Veröffentlichung ist bisher erschienen, die auf diesen Sachverhalt näher eingeht.^[25] C. A. Fyfe und G. Fu zeigen hierin, dass $(\text{Me}_4\text{N})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ebenfalls als Silicatquelle zur Darstellung mesoporöser Materialien eingesetzt werden kann. Umsetzungen im basischen Bereich führen dabei zu lamellaren Phasen, während im sauren Bereich hexagonale Phasen zu finden sind. Eine eingehende Untersuchung der entstehenden Materialien ist bisher jedoch nicht durchgeführt worden.

Das Kondensationsverhalten von D4R-Oligomeren unter sauren Bedingungen ist bisher ebenfalls noch nicht näher untersucht worden. Bei niedrigen pH-Werten sollte es vermehrt zur Ausbildung protonierter Silicatspezies ($[\text{H}_n\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{(8-n)-}$) kommen:

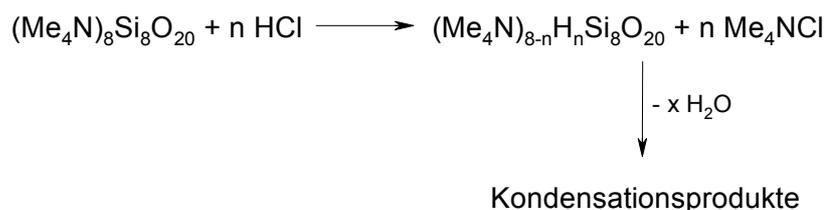


Für die Ausbildung der mesoporösen Phasen spielt dieser Aspekt besonders im Hinblick auf die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Kondensation eine bedeutende Rolle. Aus diesem Grund soll im vorliegenden Kapitel das Verhalten von $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ bei niedrigen pH-Werten näher beleuchtet werden. Des weiteren wird der Frage nachgegangen, inwieweit sich der Einsatz von kubisch vorstrukturierten Silicatquellen auf die Beschaffenheit der Porenwände des entstehenden mesoporösen Materials auswirkt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

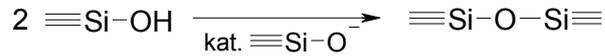
3.3.1 Untersuchung saurer D4R-Silicatlösungen

Zur Untersuchung des Kondensationsverhaltens von D4R-Systemen im sauren Medium wird die Reaktion von $(\text{Me}_4\text{N})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ mit HCl näher betrachtet:



Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

Die Umsetzung wird in Pufferlösungen bei unterschiedlichen pH-Werten (s. Tab. 3-2) durchgeführt. Gibt man eine saure Lösung zum Silicat, beobachtet man eine sofortige Gelbildung. In diesem Fall liegen partiell gebildete Silanolfunktionen neben basischem Silicat vor, was die Kondensationsreaktion sofort katalysiert:



Wird das Silicat zu einer sauren Lösung gegeben, resultiert zunächst eine klare Lösung. In Abhängigkeit des eingestellten pH-Wertes beobachtet man eine zeitliche Verzögerung der Gelbildung, die bei pH 1 und 2 sogar ganz ausbleibt (Tab. 3-2).

pH-Wert	1h	24h	72h
1	klare Lsg.	klare Lsg.	klare Lsg.
2	klare Lsg.	klare Lsg.	klare Lsg.
3	klare Lsg.	klare Lsg.	Gelbildung
4	klare Lsg.	klare Lsg.	Gelbildung
5	klare Lsg.	Gelbildung	

Tab. 3-2: Geschwindigkeit der Gelbildung saurer $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ -Lösungen bei verschiedenen pH-Werten.

Diese rein qualitativen Beobachtungen werfen die Frage auf, inwieweit die Kondensationsreaktionen der entstehenden Silanolfunktionen bei niedrigen pH-Werten unterbunden wird. Offenbar kann die Bildung größerer Silicatstrukturen unterhalb eines pH-Wertes von drei zumindest für bestimmte Zeit zurückgedrängt werden. Im Idealfall enthielte die Lösung das Octamer der Kieselsäure $(\text{HO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (Abb. 3-5).

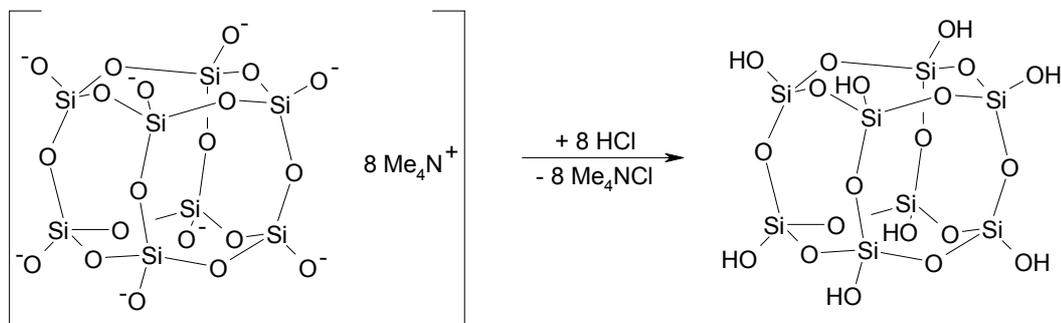


Abb. 3-5: Potentielle Bildung von octamerer Kieselsäure.

Um den Kondensationsgrad der zumindest intermediär auftretenden octameren Kieselsäuremoleküle zu bestimmen, werden saure Silicatlösungen unterschiedlicher Konzentration mit Hilfe der dynamischen Streulichtspektroskopie untersucht. Diese Methode ermöglicht es, Aussagen über die Diffusionskoeffizienten und somit über den hydrodynamischen Radius der vorhandenen Moleküle zu treffen. Eine allgemeine Beschreibung zur Theorie der Streulichtexperimente findet sich im nachfolgenden Exkurs.

Exkurs: Dynamische Streulichtspektroskopie

Streulichtphänomene lassen sich als Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen des Lichtes beim Durchgang durch nicht absorbierende Materie beschreiben. Die thermische Bewegung der Probemoleküle führt zu einer Frequenzverschiebung (Doppler Effekt) des Streulichtes im Vergleich zum eingestrahnten monochromatischen Licht. Diese Frequenzverschiebung, die im Bereich von 10-1000 Hz liegt, lässt sich in der Frequenz und/oder Zeitdomäne verfolgen. Ein schematischer Aufbau der Messapparatur ist in Abb. 3-6 gezeigt.

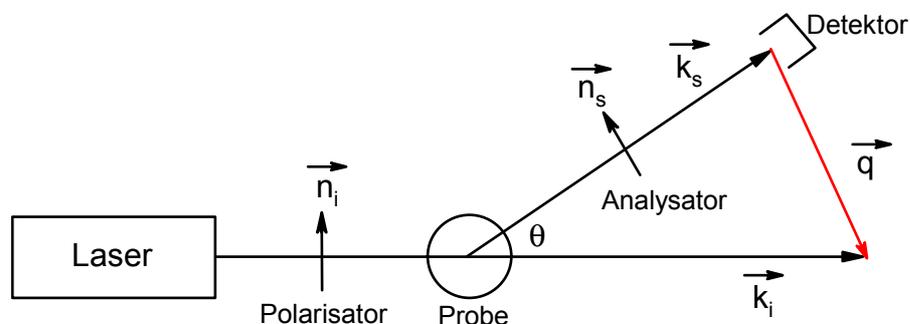


Abb. 3-6: Schematischer Aufbau eines Lichtstreuexperimentes.^[26]

Ein monochromatischer, linear polarisierter Laserstrahl wird durch die Probe geleitet, wobei das unter dem Winkel θ gestreute Licht mittels eines Photomultipliers (Detektor) registriert wird. Die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_s beziehen sich auf das eingestrahlte bzw. das gestreute Licht, \vec{n}_i und \vec{n}_s charakterisieren die Polarisationsrichtungen der beiden Lichtstrahlen. Als Streuvektor \vec{q} bezeichnet man die Differenz der beiden Wellenvektoren (Gl. 3-1).

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

Das zeitabhängige elektrische Feld des Streulichtes wird gemäß dem Formalismus der „linearresponse“-Theorie^[27] durch eine Zeitautokorrelationsfunktion beschrieben (Gl. 3-2).

$$\langle \vec{E}_s(0) \vec{E}_s(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \vec{E}_s(t) \vec{E}_s(t + \tau) \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Die Autokorrelationsfunktion beschreibt dabei die Abweichung des Wertes einer Variablen (in diesem speziellen Fall des elektrischen Feldes E) zum Zeitpunkt $t + \tau$ vom Wert der Variablen zum Zeitpunkt t als Funktion des zeitlichen Abstandes τ . Der Beobachtungszeitraum T sollte dabei groß gegenüber der Zeitdauer der Intensitätsfluktuationen sein. Durch Umformung von Gl. 3-2 und Anwenden einer Fourier-Transformation ergibt sich folgende Proportionalitätsbeziehung:

$$\langle \vec{E}_s(0) \vec{E}_s(\tau) \rangle \propto F_s(\vec{q}, t) = \exp(-q^2 D_T t) = \exp(-\Gamma t) \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Mit der Relaxationsrate $\Gamma = q^2 D_T$ und $D_T =$ Translationsdiffusionskoeffizient.

Mit Hilfe des Computerprogramms CONTIN^[28] können die detektierten Daten nach Gl. 3-3 ausgewertet und eine graphische Korrelation erstellt werden. Nach der Stokes-Einstein-Gleichung^[29] lässt sich unter der Annahme einer starren Kugel der hydrodynamische Radius R_h aus dem ermittelten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T berechnen:

$$D_T = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Mit $k =$ Boltzmannkonstante, $\eta_0 =$ Viskosität des Lösungsmittels.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Lichtstreuungsexperimente an 4 Lösungen von $(\text{NMe}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ durchgeführt, deren Silicatkonzentrationen im Bereich von 0.02 bis 0.16 mol/l liegen. Mit der entsprechenden Menge HCl werden pH-Werte um 1 eingestellt (Tab. 3-3).

Lösung	Zusammensetzung [g]		Verhältnis [mol] Si / HCl	Konz. Silicat
	Silicat	HCl (37 %) / H ₂ O		
A	2.5	1 / 6.25	1 / 9.6	0.16 M
B	2.5	1 / 12.5	1 / 9.6	0.08 M
C	2.5	1 / 25	1 / 9.6	0.04 M
D	2.5	1 / 50	1 / 9.6	0.02 M

Tab. 3-3: Zusammensetzung der lichtspektroskopisch untersuchten Lösungen.

Die Ergebnisse der Streulichtexperimente sind in Abb. 3-7 zusammengefasst. In den abgebildeten Graphen ist die Relaxationsrate Γ in 1/s gegen die Amplitude in relativen Einheiten logarithmisch aufgetragen. Die unterschiedlichen Reaktionsansätze aus Tab. 3-3 sind entsprechend ihrer Silicatkonzentration benannt und in unterschiedlichen Farben als Kurven aufgetragen.

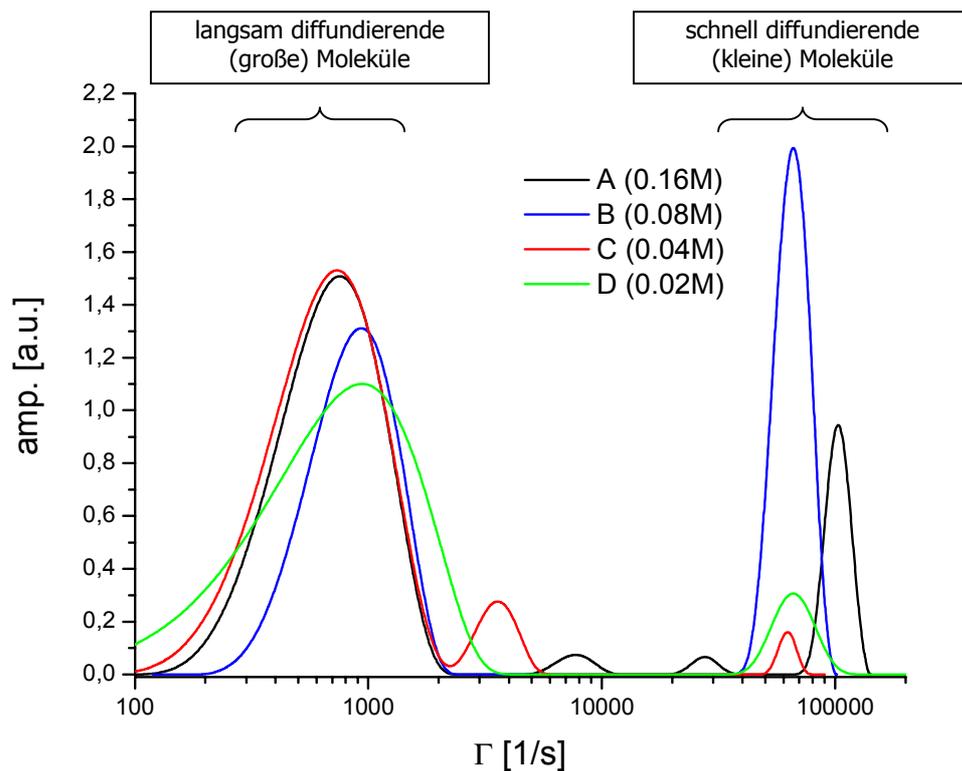


Abb. 3-7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung an sauren Silicatlösungen unterschiedlicher Konzentration.

Für alle gemessenen Lösungen ist sowohl ein breiteres Streusignal bei kleinen Γ -Werten um 1000 s^{-1} , als auch ein schmaleres Signal bei hohen Γ -Werten um $100\,000 \text{ s}^{-1}$ zu beobachten. Die beiden Signale liegen bei allen Kurven im gleichen Bereich. Nur die Proben A und C weisen weitere Signale zwischen diesen Bereichen

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

auf. Aus den experimentell bestimmten Kurven in Abb. 3-7 lassen sich die Translationsdiffusionskoeffizienten D_T berechnen. In Tab. 3-4 sind diese für die beiden unterschiedlichen Diffusionsprozesse zusammengefasst.

D_T experimentell [$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$]	
schneller Diffusionsprozess	0.16 M: 2.24 0.08 M: 1.38 0.04 M: 1.28 0.02 M: 1.34
langsamer Diffusionsprozess	0.16 M: 0.015 0.08 M: 0.019 0.04 M: 0.015 0.02 M: 0.016

Tab. 3-4: Experimentell bestimmte Translationsdiffusionskoeffizienten D_T der untersuchten Silicatlösungen.

Für die in Abb. 3-7 aufgetragene Relaxationsrate Γ , den Diffusionskoeffizienten D_T und den hydrodynamischen Radius R_H gelten nach den im Exkurs aufgeführten Gleichungen 3 und 4 folgende Proportionalitätsbeziehungen:

$$\Gamma \propto D_T \propto 1/R_H \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Große Γ -Werte sind somit einem hohen Translationsdiffusionskoeffizienten bzw. Molekülen mit einem kleinen hydrodynamischen Radius zuzuordnen; umgekehrt resultieren kleine Γ -Werte aus langsamen Diffusionsvorgängen von dementsprechend großen Molekülen. Das bedeutet für die untersuchten Proben, dass bei allen untersuchten Silicatkonzentration zwei unterschiedliche Molekülsorten zu finden sind. Die breiteren Signale bei kleinen Γ -Werten sind Molekülen zuzuordnen, die durch Kondensationsreaktionen der Silsesquioxankäfige entstanden sind. Die schmalere Signale bei großen Relaxationsraten weisen auf einen Anteil kleiner, wenig kondensierter Moleküle hin. Die Intensität der Signale ist nicht mit der Anzahl der Teilchen korrelierbar, so dass keine quantitativen Aussagen über das Verhältnis der beiden Molekülsorten getroffen werden können. Rein qualitativ ist aber zu bedenken, dass größere Teilchen intensiver streuen. Der Anteil an kleinen Molekülen in den

untersuchten Lösungen ist folglich deutlich höher, als die Größe der entsprechenden Signale in Abb. 3-7 vermuten lässt.

Bei höheren Konzentrationen (0.16 M und 0.08 M) findet sich im Vergleich zu den übrigen Proben ein deutlich höherer Anteil an Molekülen mit kleinem Kondensationsgrad. Dieses Ergebnis ist aus chemischer Sicht unerwartet, da es bei höheren Konzentrationen vermehrt zu Kondensationsprozessen kommen und somit der Anteil an größeren Molekülen in diesem Fall größer sein sollte. Eine mögliche Ursache liegt in der verwendeten Meßmethode, da hier die Wahrscheinlichkeit, sehr kleine Teilchen zu detektieren bei sehr niedrigen Konzentrationen deutlich abnimmt. Dies führt dementsprechend zu einer geringeren Signalintensität in diesem Bereich.

Die Ergebnisse werfen vor allem die Frage auf, inwieweit die Kondensation im Bereich der kleineren Molekülgrößen durch die gewählten Reaktionsbedingungen zurückgedrängt werden kann. Hier ist vor allem zu klären, wie groß die Moleküle sind, welche dem schnellen Diffusionsprozess zugeordnet werden müssen. Daher wird eine hydrodynamische Modellrechnung^[26b] für die unkondensierte octamere Kieselsäure $(\text{HO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, sowie für das einfach kondensierte Dimer $[(\text{HO})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}]_2\text{O}$ durchgeführt. Diese Rechnung liefert Informationen über den Translationsdiffusionskoeffizienten D_T . Die daraus erhaltenen Werte können dann mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen verglichen werden. Die beiden Moleküle werden aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse des Heteronetzwerk-Clathrates $(\text{TMPA}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$ ^[30] mit Hilfe des Programmpaketes HyperChem^[31] generiert. Die anschließende Modellrechnung setzt sich aus vier Schritten zusammen, die in Abb. 3-8 schematisch verdeutlicht sind. Zunächst wird mit dem Programm HyperChem eine Hydrathülle um die jeweiligen Moleküle gerechnet (**I**). Die Ausmaße dieser Wasserbox betragen 600 pm. Anschließend werden die Silicatkäfige und die Wasserbox je zweimal abwechselnd einer Geometrieoptimierung unterworfen.^[32] Die Wasserbox und die Struktur werden danach gleichzeitig einer MD-Simulation^[33] unterzogen, um die Wassermoleküle optimal um die Käfigstrukturen zu platzieren und eventuell entstandene Spannungen zu verringern. Im nächsten Schritt (**II**) wird entsprechend dem von M. Niermann beschriebenen Schalenmodell^[34] verfahren. Dabei werden aus der Lösungsmittelbox, welche das Silsesquioxan umgibt, Wasserhüllen in Dicken von 270 bis 380 pm in einer Schrittweite von 10 pm geschnitten. Hier werden jeweils alle Wassermoleküle in die Modellrechnung mit einbezogen, deren Sauerstoffatom innerhalb des vorgegebenen Abstands d von der Silicatoberfläche entfernt liegt.

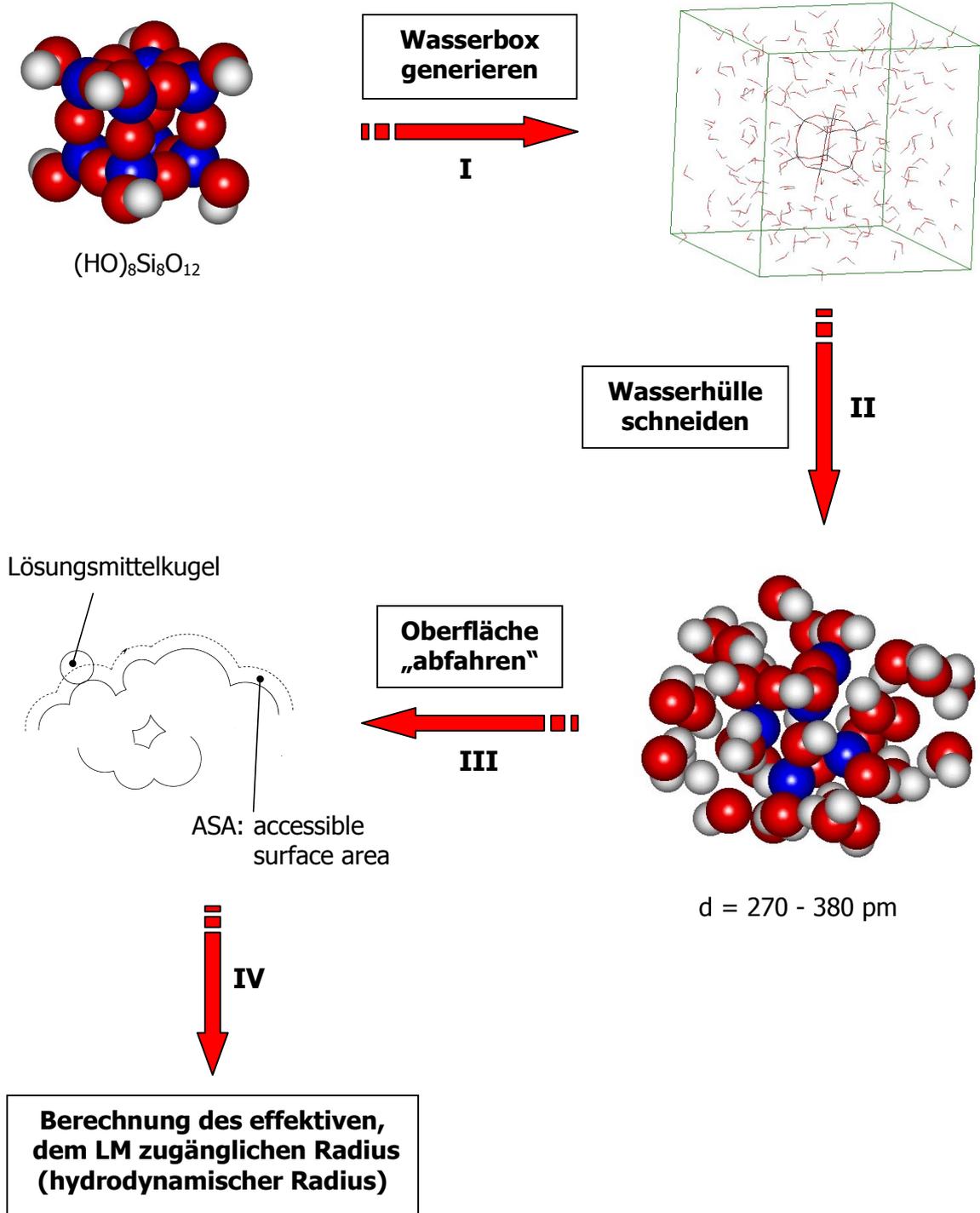


Abb. 3-8: Schematische Darstellung der hydrodynamischen Modellrechnung anhand des Monomers der octameren Kieselsäure.

Als Accessible Surface Area (ASA) wird dann die Fläche definiert, die durch das Zentrum einer über das Molekül gerollten Lösungsmittelkugel aufgespannt wird (**III**). Die Berechnung hierzu wird mittels des Programms MBA^[35] durchgeführt. Die Contact Surface Area (CSA) entspricht dem Anteil an der Van der Waals-Oberfläche, die von

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

der Probenkugel berührt werden kann. Aus dieser Fläche wird wiederum für die einzelnen Reibungszentren ein effektiver Radius von sich nicht überlappenden Kugeln berechnet (**IV**). Diese gehen dann mit ihren x, y und z-Koordinaten in die eigentliche Berechnung^[34] ein, die mit Hilfe des Programms NiceMeNot^[36] durchgeführt wird. Die so erhaltenen Ergebnisse sind mit den experimentellen Daten zusammen in Tab. 3-5 aufgeführt.

D_T Experiment [10⁻⁶ cm²/s]		D_T Modell [10⁻⁶ cm²/s]
0.16 M: 2.24	Monomer (HO) ₈ Si ₈ O ₁₂	d(270 pm): 4.50
0.08 M: 1.38		d(310 pm): 3.79
0.04 M: 1.28		d(380 pm): 3.44
0.02 M: 1.34	Dimer [(HO) ₇ Si ₈ O ₁₂] ₂ O	d(270 pm): 3.48
		d(310 pm): 3.10
		d(380 pm): 2.69

Tab. 3-5: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Werte für die Translationsdiffusionskoeffizienten D_T.

Die experimentellen Werte der 0.16 M Lösung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Daten für ein einfachkondensiertes Dimer mit einer Hydrathülle von 380 pm. Da sich die Wertebereiche in Abhängigkeit von der gewählten Hydrathülle überschneiden, ist hier eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Dennoch zeigt der Vergleich, dass sich die detektierten Molekülgrößen in einem Bereich kleiner Kondensationsoligomere (Dimere bzw. Trimere) bewegen. Genauere Rechnungen zu trimeren oder größeren oligomeren Einheiten können aufgrund der vielen Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle nicht durchgeführt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es bei hoher Verdünnung des Silicatmaterials und pH-Werten um 1 gelingt, einen großen Anteil hydroxysubstituierter Käfigmoleküle mit sehr geringem Kondensationsgrad zu erhalten. Somit ergibt sich eine deutliche Analogie zur monomeren Kieselsäure, Si(OH)₄, die ebenfalls nur in verdünnter Lösung bei pH-Werten von 2-3 eine gewisse Stabilität in Lösung aufweist.^[37]

3.3.2 Mesoporöse Materialien aus sauren D4R-Silicatlösungen

Die Kondensation von TEOS unter Verwendung von Hexadecyltetramethylammoniumsalzen als strukturdirigierendem Agens führt zu gut strukturierten MCM-41 Materialien. Durch die Kombination von niedrigen pH-Werten mit statischen Kondensationsbedingungen können sphärische geformte Partikel mit den unterschiedlichsten Formen dargestellt werden. Hier soll nun die Frage geklärt werden, wie sich die Verwendung saurer D4R-Lösungen als Silicatquelle unter ähnlichen Bedingungen bei der Bildung mesoporöser Materialien auswirkt. Im Vergleich zu basischen Lösungen sind hier keine negativ geladenen Käfigflächen vorhanden, so dass die Wechselwirkung mit den positiv geladenen Tensidkopfgruppen deutlich geringer ist. Um dennoch eine strukturierte Anordnung zu gewährleisten, sollte die Kondensation möglichst langsam ablaufen. Die Ergebnisse des letzten Abschnittes zeigen, dass dies bei einem pH-Wert um 1 gegeben ist. Auf der anderen Seite ist es von Bedeutung, einen hohen Vernetzungsgrad zu erreichen, um eine stabile Porenstruktur zu gewährleisten. Aus diesem Grund wird für die Kondensation analog der Darstellungsmethode von G. A. Ozin et al.^[6] ein pH-Wert von 0.5 und eine lange Reaktionszeit von sieben Tagen gewählt.

Ein hoher Vernetzungsgrad wird durch eine möglichst lückenlose und gleichmäßige Anordnung um die strukturdirigierenden Tensidmoleküle erreicht. Daher soll untersucht werden, inwieweit die Zugabe von TEOS zu sauren D4R-Lösungen einen Einfluss auf die Anordnung der Käfigmoleküle hat. Die zusätzliche Silicatquelle könnte hier als eine Art „Kittsubstanz“ die Strukturbildung erleichtern. Für diese Versuche wird die HCl-Konzentration erhöht, um einen pH-Wert kleiner 1 zu gewährleisten, da ein zusätzlicher Teil Säure zur Freisetzung von Silanolfunktionen aus TEOS benötigt wird.

In Tab. 3-6 sind die Zusammensetzungen der 3 untersuchten Kondensationsansätze aufgeführt.

	Zusammensetzung [mol] D4R-Silicat / HCl / H₂O / Tensid / TEOS	Verhältnis [mol] D4R-Si / TEOS-Si
Ansatz 1	0.15 / 11 / 1000 / 1 / 0	-
Ansatz 2	0.13 / 35 / 1000 / 1 / 1	1 / 8
Ansatz 3	0.06 / 35 / 1000 / 1 / 1	1 / 16

Tab. 3-6: Zusammensetzung der Reaktionsansätze zur Darstellung von MCM-41.

Die Reaktionslösungen werden sieben Tage unter statischen Bedingungen in einem PE-Gefäß aufbewahrt. Das entstandene Material wird abfiltriert und luftgetrocknet. Ein Drittel des erhaltenen Feststoffes wird dann bei 550°C im Luftstrom calciniert.

Morphologie der mesoporösen Silicatmaterialien

Die bei der Synthese verwendeten statischen Bedingungen zur Darstellung der MCM-41-Materialien lassen Rückschlüsse auf die natürlichen Wachstumsprozesse von Silicatpartikeln zu. REM-Untersuchungen im Nanometerbereich dienen zur Aufklärung der Morphologie der Teilchen. In Abb. 3-9 sind exemplarisch 2 Aufnahmen von Proben des Reaktionsansatzes 1 in unterschiedlichen Auflösungen abgebildet. Die Untersuchungen der Ansätze 2 und 3 führen zu ähnlichen Ergebnissen.

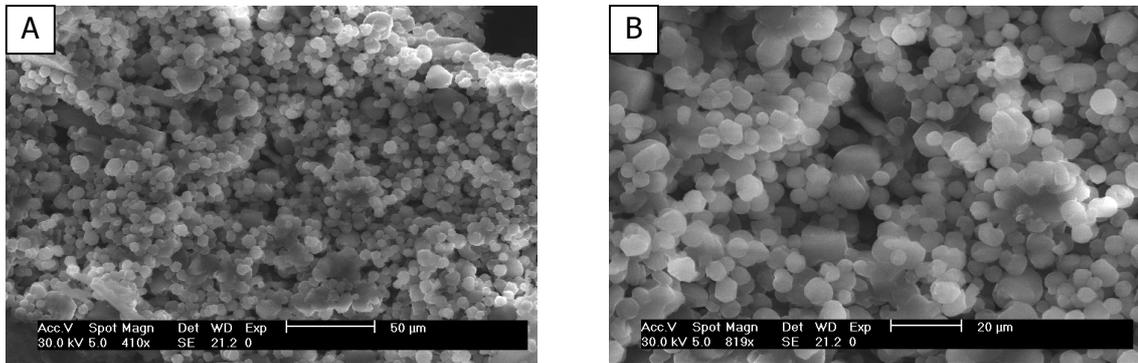


Abb. 3-9: REM-Aufnahmen von Proben des Reaktionsansatzes 1.

Bei allen Reaktionsansätzen werden sphärische Teilchen erhalten. Eine statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wird mit Hilfe von Abb. 3-1 A durchgeführt. Das erhaltene Histogramm ist in Abb. 3-10 gezeigt.

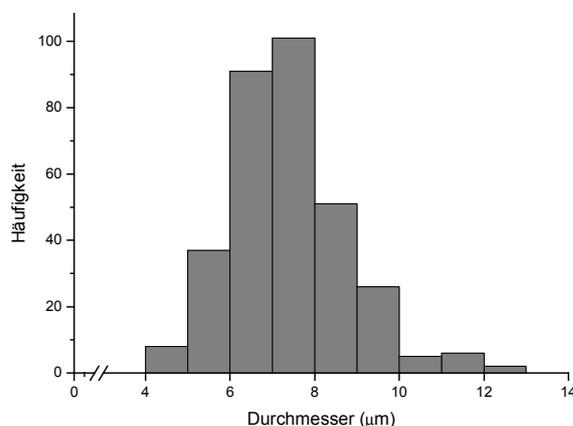


Abb. 3-10: Größenverteilung der Partikeldurchmesser (Auswertung für Ansatz 1, 331 Partikel vermessen).

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

Es zeigt sich, dass die meisten Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 5 bis 10 μm aufweisen.

Pulverdiffraktometrische Untersuchung (XRD)

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen im Kleinwinkelbereich (Streuwinkel 2θ von 0 bis 8°) liefern genaue Informationen über die Strukturierung mesoporöser Materialien. Auf diese Weise kann geklärt werden, ob sich unter den Reaktionsbedingungen der Ansätze 1-3 eine mesoporöse Phase gebildet hat und wie diese aufgebaut ist.

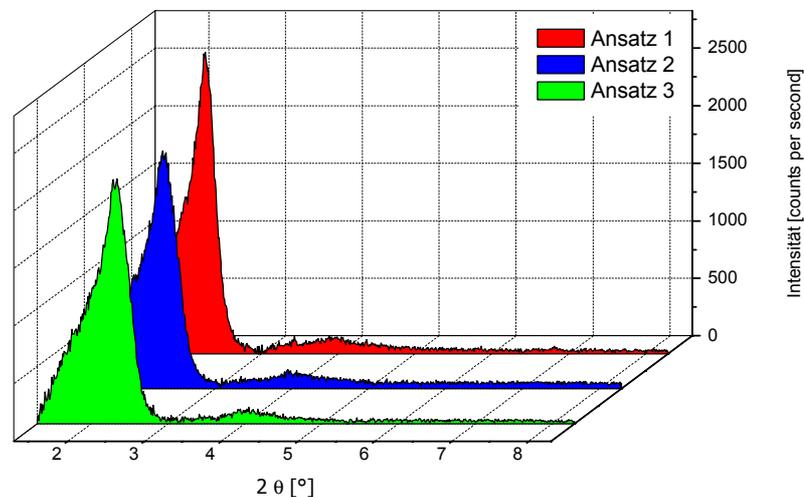


Abb. 3-11: XRD-Spektren der tensidhaltigen Ansätze 1-3.

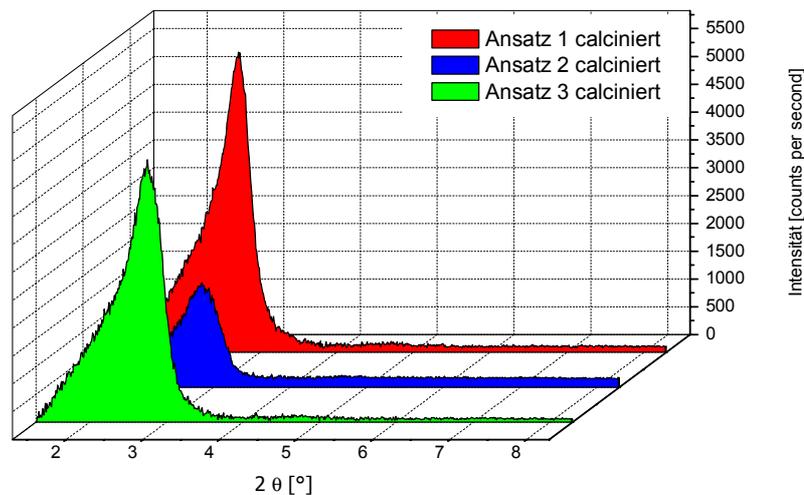


Abb. 3-12: XRD-Spektren der calcinierten Ansätze 1-3.

Aus den Ergebnissen für die templathaltigen und für die calcinierten Proben geht hervor, dass alle Reaktionsansätze zu strukturiertem Material geführt haben. Mit Hilfe

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

des Braggschen Gesetzes können aus den gemessenen Werten für 2θ die Netzebenenabstände d errechnet werden:^[38]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Die so erhaltenen d -Werte für die Ansätze 1-3 sind in Tab. 3-7 aufgeführt.

	d [Å]		Struktur
Ansatz 1	39,1	22,4	hexagonal
Ansatz 1(calc)	32,6		hexagonal
Ansatz 2	37,9	22,3	hexagonal
Ansatz 2(calc)	31,0		hexagonal
Ansatz 3	38,1	21,9	hexagonal
Ansatz 3(calc)	32,1		hexagonal

Tab. 3-7: Auswertung der XRD-Spektren für die templathaltigen und calcinierten Ansätze 1-3.

Bei allen Materialien handelt es sich um hexagonal strukturiertes MCM-41, was eindeutig an der Lage der Reflexe festgemacht werden kann. Nach der Calcination nimmt die Fernordnung durch weitere Kondensation der noch vorhandenen Si-OH-Gruppen bei allen Ansätzen ab, so dass hier die höheren Reflexe nicht mehr aufgelöst werden können. Die Strukturierung des Materials bleibt dennoch erhalten.

IR-Messungen

Um weiter Aussagen über die erhaltenen Materialien zu erhalten, werden Infrarotspektren der tensidhaltigen und der calcinierten Proben aufgenommen. Das Tensid kann anhand der charakteristischen Banden im CH-Bereich (2921 bzw. 2852 cm^{-1}) eindeutig identifiziert werden. Bei den calcinierten Proben weist das Fehlen dieser Banden auf eine vollständige Freisetzung der Poren hin. Im Silicat-Bereich zeigt sich bei allen Proben eine verbreiterte sehr intensive Bande um 1075 cm^{-1} , die der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung zuzuordnen ist. Zusätzlich können bei den tensidhaltigen Proben Signale um 555 cm^{-1} detektiert werden. Dieser Bereich (500-650 cm^{-1}) ist charakteristisch für D4R-Gruppierungen.^[25,39] Die IR-Daten deuten somit darauf hin, dass in den Silicatwänden des tensidhaltigen Materials noch intakte Käfigmoleküle vorhanden sind. Nach der Calcination nimmt die Intensität der Signale für die D4R-Einheiten ab. Der Grund hierfür liegt, wie auch bei der Diskussion der XRD-

Spektren bereits erwähnt, in Kondensationsvorgängen, die durch die abschließende thermische Behandlung bedingt sind.

²⁹Si-NMR-Festkörperspektren

Genauere Informationen über den Aufbau der MCM-41-Porenwände liefern ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen. Dies ist die einzige Methode, die eine Aussage über die lokale Anordnung der Silicate zulässt. Man unterscheidet in der Literatur Siliciumspezies des Typs Q₂ (SiO₂(OH)₂), Q₃ (SiO₃(OH)) sowie Q₄ (SiO₄), die anhand ihrer Resonanzen bei -91, -101 und -110 ppm unterschieden werden können.^[40] Das Verhältnis von Q₃ zu Q₄-Einheiten in den calcinierten Proben erlaubt Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad und die Zusammensetzung des Silicats.

Abb. 3-13 zeigt die Spektren der calcinierten Proben 1(calc)-3(calc), die dazugehörigen Resonanzen sind in Tab. 3-8 aufgeführt.

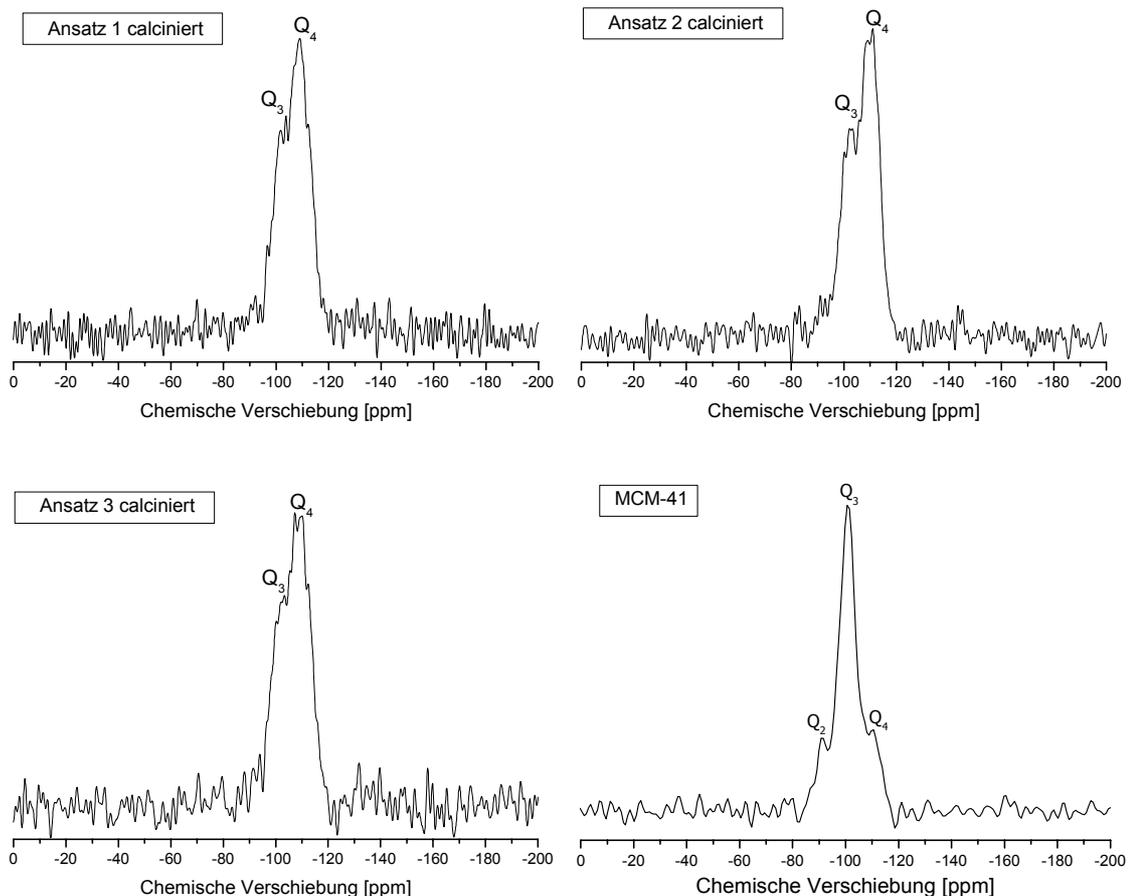


Abb. 3-13: ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren der Ansätze 1(calc)-3(calc) und von literaturbekanntem MCM-41^[41].

	²⁹Si-MAS-NMR-Resonanzen [ppm]
Ansatz 1(calc)	-101.7, -103.8, -108.9, -112.3
Ansatz 2(calc)	-100.1, -102.2, -103.3, -106.0, -109.1, -111.1
Ansatz 3(calc)	-100.2, -102.0, -103.4, -105.5, -107.3, -110.3, -112.4
MCM-41	-91, -101, -110

Tab. 3-8: ²⁹Si-MAS-NMR-Resonanzen für die calcinierten Ansätze 1(calc)-3(calc) und literaturbekanntem MCM-41^[41].

Der Vergleich der ²⁹Si-MAS-NMR-Festkörperspektren der Ansätze 1(calc)-3(calc) zeigt, dass alle Materialien ähnlich aufgebaut sind. Dies deutet darauf hin, dass der Kondensationsgrad innerhalb der Porenwände nahezu identisch ist. Im Vergleich zu MCM-41^[41], welches aus TEOS unter basischen Bedingungen hergestellt wurde, fehlen Resonanzen im Bereich von -91 ppm. Des Weiteren ist eine Umkehr des Verhältnisses von Q₃- zu Q₄-Einheiten zu beobachten. Während bei den hier beschriebenen Ansätzen 1(calc)-3(calc) ein deutlich höherer Anteil an vierfach kondensierten Siliciumzentren nachgewiesen werden kann, weist das literaturbekannte Material hauptsächlich Q₃-Einheiten auf.

Insgesamt kann gezeigt werden, dass die kubische Strukturierung des Eduktes direkt in das Material eingebracht wird. Die Gerüststruktur des Silicates bleibt bei der Reaktion erhalten, was u.a. an dem Fehlen von Q₂-Einheiten festgemacht werden kann. Der Kondensationsgrad wird durch den Einsatz eines bereits vorkondensierten Eduktes deutlich erhöht. Das zusätzlich verwendete TEOS wird offensichtlich fast vollständig einkondensiert. Die Vernetzung der einzelnen Würfelemente wird jedoch durch den Einsatz der potentiellen „Kittsubstanz“ nur unwesentlich beeinflusst, was die nahezu identischen ²⁹Si-MAS-NMR-Festkörperspektren zeigen.

Adsorptionsmessungen

Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Vergleich mesoporöser Materialien stellt die Beschaffenheit des Porensystems dar. Durch N₂-Adsorptionsmessungen an den calcinierten Materialien können Aussagen über die Oberfläche und die Größe der Poren getroffen werden. Eine Auftragung der für die Ansätze 1(calc)-3(calc) erhaltenen Isothermen findet sich in Abb. 3-14.

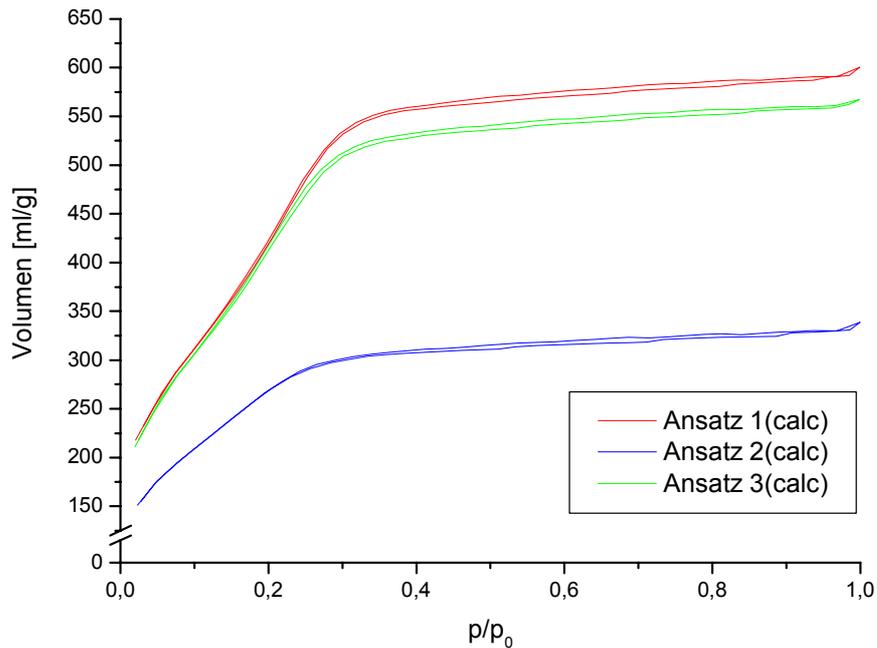


Abb. 3-14: Auftragung der N_2 -Adsorptionsisothermen für die calcinierten Ansätze 1(calc)-3(calc).

Bereits aus der Form der Isothermen können Informationen über das Material erhalten werden.^[42] Alle Kurven sind dem Isothermentyp I zuzuordnen, deren Verlauf eigentlich auf das Vorhandensein von Mikroporen ($\varnothing < 2\text{nm}$) zurückzuführen ist. Da die Sättigung der Kurve jedoch oberhalb eines relativen Druckes von 0.1 erfolgt, ist hier von einem größeren Anteil an Mesoporen ($\varnothing > 2\text{nm}$) auszugehen.^[43] Für das Auftreten von Hystereseschleifen zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig wird in der Literatur die Kapillarkondensation innerhalb mesoporöser Strukturen verantwortlich gemacht. Die Form der Kurven ist dem Typ H4 zuzuordnen, der einen über weite Bereiche von p/p_0 annähernd horizontalen und parallelen Verlauf aufweist.^[42] Die Begründung dieser Kurvenform wird zur Zeit in der Literatur diskutiert.^[43] H.-P. Lin et al. führen einen solchen Verlauf auf unregelmäßig aufgebaute Teilchen zurück, die eine verbreiterte Porenverteilung zwischen 5 und 30 nm zeigen.^[44]

Die Porenoberfläche wird aus den Isothermen (Abb. 3-14) mit Hilfe der Auswertung nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) errechnet. Zunächst ergibt sich eine Geradengleichung (Gl. 3-7), aus deren Achsenabschnitt bzw. Steigung die Werte für V_{mon} mittels linearer Regression bestimmt werden.

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{CV_{\text{mon}}} + \frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}}(p/p_0) \quad (\text{Gl. 3-7})$$

mit p/p_0 = relativer Druck, V = adsorbiertes Gasvolumen [cm^3], V_{mon} = Volumen für adsorbierte Monolage [cm^3], C = Konstante

Abb. 3-15 zeigt die Regressionsgeraden, die durch Auftragung von $(p/P_0)/V(1-(p/p_0))$ gegen p/p_0 erhalten werden können.

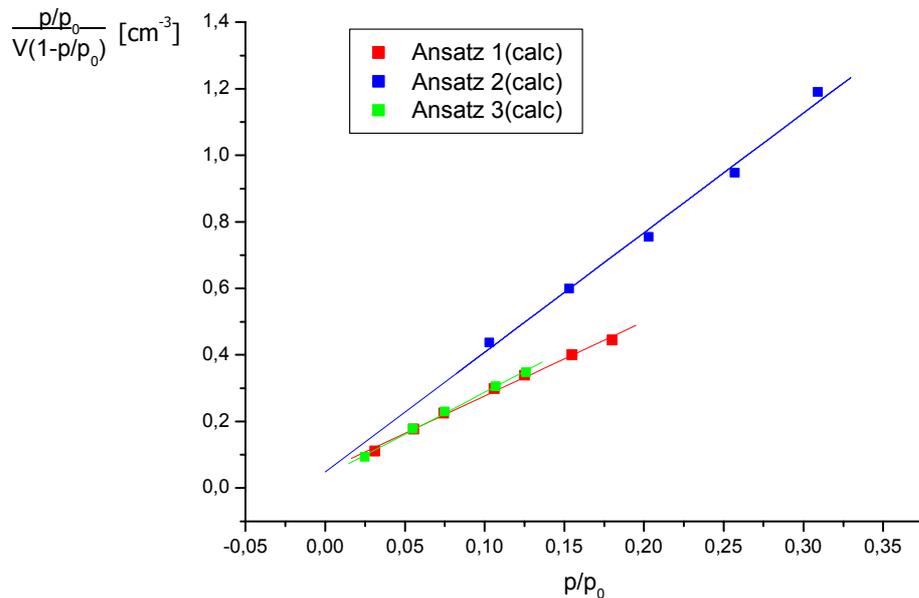


Abb. 3-15: Auftragung von $(p/P_0)/V(1-(p/p_0))$ gegen p/p_0 für die calcinierten Ansätze 1(calc)-3(calc) sowie der erhaltenen Regressionsgeraden.

Mit Hilfe der so erhaltenen Daten (die berechneten Werte für V_{mon} und C sind im Anhang aufgeführt) wird nach Gl. 3-8 die Oberfläche der mesoporösen Materialien berechnet.

$$O = \frac{V_{\text{mon}}}{V_m} \cdot N_A \cdot O_{N_2} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

mit O = Oberfläche des untersuchten Materials [m^2], V_{mon} = errechnetes Volumen für eine adsorbierte Monolage [cm^3], V_m = Molvolumen eines perfekten Gases bei Standardbedingungen ($22.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), N_A = Avogadro Konstante ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), O_{N_2} = Oberfläche eines adsorbierten N_2 -Moleküls ($1.6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$)

Die für das Porenvolumen und die Oberfläche erhaltenen Werte sind in Tab. 3-9 aufgeführt. Die Fehler der Oberfläche ergeben sich aus der Standardabweichung der linearen Regression und werden durch Gauss'sche Fehlerfortpflanzung erhalten.

	Oberfläche [m^2/g]
Ansatz 1(calc)	1502±324
Ansatz 2(calc)	1019±162
Ansatz 3(calc)	1355±329
MCM-41	1565±281

Tab. 3-9: Berechnete Oberflächen und Porenvolumina für die Proben 1(calc)-3(calc) und für literaturbekanntes MCM-41^[41].

Die Werte für die Porenoberfläche sind im Vergleich mit dem in der Literatur beschriebenen Material für die Ansätze 2 und 3 etwas kleiner. Berücksichtigt man jedoch den großen Fehlerbereich der Methode, so erscheint eine eingehende Diskussion der beobachteten Unterschiede nicht sinnvoll.

Neben der Oberfläche ist die Porengrößenverteilung eine weitere wichtige Ergebnisgröße bei der Untersuchung der erhaltenen Materialien. Sie lässt sich aus den gewonnenen Adsorptionsisothermen nach dem BJH-Modell (Barret, Joyner und Halenda) bestimmen.^[45] Abb. 3-16 zeigt die für die Proben 1(calc)-3(calc) erhaltenen Verteilungen der Porengrößen.

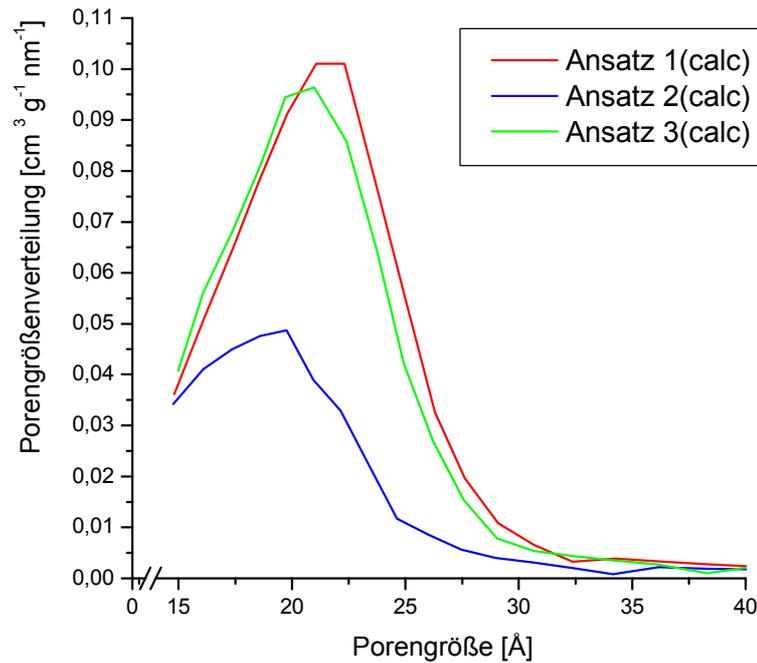


Abb. 3-16: Porengrößenverteilung nach dem BJH-Modell für die Proben 1(calc)-3(calc); bestimmt anhand des Desorptionszweiges.

Durch Bestimmung der Lage der Kurvenmaxima kann der jeweilige durchschnittliche Porendurchmesser abgeschätzt werden. Die daraus erhaltenen Werte sind in Tab. 3-10 aufgeführt.

Porendurchmesser	
[Å]	
Ansatz 1(calc)	21.7
Ansatz 2(calc)	19.8
Ansatz 3(calc)	21.0
MCM-41	23.0

Tab. 3-10: Durchschnittlicher Porendurchmesser der calcinierten Proben 1(calc)-3(calc) und von literaturbekanntem MCM-41^[41].

Wie schon anhand des Verlaufes der N₂-Adsorptionskurven postuliert wurde, handelt es sich bei der Porengrößenverteilung um eine verbreiterte Verteilung von kleinen Mesoporen. Die Auswertung nach dem BJH-Modell quantifiziert diese Vermutung. Man erhält bei allen Ansätzen für die durchschnittlichen Porendurchmesser der Materialien Werte von 19-22 Å. Diese Ergebnisse stimmen mit den Werten für literaturbekanntes MCM-41^[41] mit kleinen Poren (23 Å) nahezu überein. Der Grund für die beobachtete

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

Streuung der Porengrößen ist hauptsächlich in der Bildung von Tetramethylammoniumchlorid zu suchen. Das entstehende Salz tritt in Konkurrenz zum eingesetzten Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTACI), was sich negativ auf dessen Funktion als Templat auswirkt.

Insgesamt kann daraus geschlossen werden, dass die Porenstruktur der erhaltenen mesoporösen Materialien nicht von der Beschaffenheit der verwendeten Silicatquelle beeinflusst wird.

3.4 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik s. Kap. 1.4.

Ausgangsverbindungen: $(\text{NMe}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12} \cdot 65 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach Literaturvorschrift^[46] hergestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Instrumentelle Analytik:

Photonenkorrelationsspektroskopie:

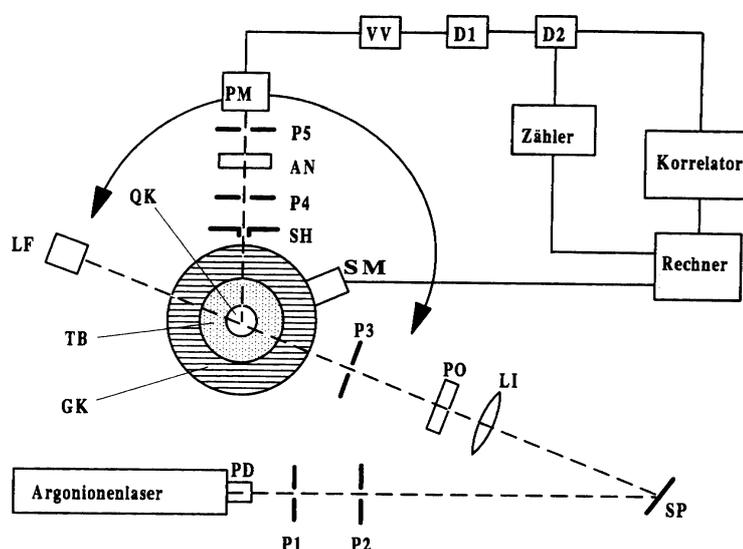


Abb. 3-17: Schematischer Versuchsaufbau der Photonenkorrelationsspektroskopie. SH: Verschluss; PD: Polarisations-ebenen-dreher; SM: Schrittmotor; P_N: Lochblenden; AN: Polarisator; SP: Spiegel; PM: Photomultiplier; LI: Linse; VV: Vorverstärker; PO: Polarisator; D_N: Diskriminator; QK: Quarz-Küvette; TB: Toluolbad; GK: Goniometerkopf; LF: Lichtfalle.

Der Aufbau einer Lichtstreuapparatur ist schematisch in Abb. 3-17 dargestellt. Eine genauere Beschreibung der Apparatur findet sich in der Literatur.^[26] Die winkelabhängigen Messungen wurden zwischen 40° und 110° bei 20°C durchgeführt. Die Auswertung wurde mit dem Programmpaket CONTIN^[28] über eine inverse Laplace-Transformation durchgeführt.

²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektren: Bruker MSL 200 (39.759 MHz)
Referenz: TMAS (Zeosil), externe Kalibrierung

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

IR-Spektren:	Bruker Vector 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.
Elektronenmikroskop:	Philips XL 30 ESEM mit integrierter EDAX-Einheit
Adsorptionsisothermen:	Quantachrome Autosorb 1
XRD-Messungen:	Stoe Stadi P Cu-K-Alpha1-Strahlung PSD-Detektor mit 7° Erfassungswinkel

Pufferlösungen von $(\text{NMe}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

1 g $(\text{NMe}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12} \cdot 65 \text{ H}_2\text{O}$ (0.42 mmol) wird in einer Lösung von 0.28 ml einer 12 M HCl (3.36 mmol) in 10 ml H_2O bei 0°C aufgelöst. Anschließend wird mit 10 ml Pufferlösung (Tab. 3-11) versetzt und das Reaktionsgemisch bei RT gerührt.

pH-Wert	Puffersystem	Beobachtung
1	9 ml Dinatriumcitrat (0.1 M)/ 91 ml HCl (0.1 M)	klare Lsg.
2	30 ml Dinatriumcitrat (0.1 M)/ 70 ml HCl (0.1 M)	klare Lsg.
3	40 ml Dinatriumcitrat (0.1 M)/ 60 ml HCl (0.1 M)	Trübung nach 72 h
4	55 ml Dinatriumcitrat (0.1 M)/ 45 ml HCl (0.1 M)	Trübung nach 72 h
5	Dinatriumcitrat (0.1 M)	Trübung nach 24 h

Tab. 3-11: Zusammensetzung und Zusammenfassung der Beobachtungen gepufferter D4R-Lösungen.

Darstellung saurer $(\text{NMe}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ -Lösungen für die Streulichtspektroskopie

1-4 g $(\text{NMe}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12} \cdot 65 \text{ H}_2\text{O}$ werden in einer Lösung von 0.4-1.6 g einer 12M HCl in 10 ml H_2O aufgelöst (genaue Zusammensetzung s. Tab. 3-12).

Kapitel 3: Mesoporöse Materialien

Lösung	Zusammensetzung
A	4 g Silicat (1.68 mmol) / 1.6 g HCl (16.24 mmol) / 10 g H ₂ O (0.56 mol)
B	2 g Silicat (0.84 mmol) / 0.8 g HCl (8.14 mmol) / 10 g H ₂ O (0.56 mol)
C	1 g Silicat (0.42 mmol) / 0.4 g HCl (4.07 mmol) / 10 g H ₂ O (0.56 mol)
D	1 g Silicat (0.42 mmol) / 0.4 g HCl (4.07 mmol) / 20 g H ₂ O (1.11 mol)

Tab. 3-12: Zusammensetzung der streulichtspektroskopisch untersuchten Silicatlösungen.

Probenpräparation:

Alle Messungen werden in rechteckigen Küvetten aus optischem Spezialglas (Fa. Hellma) durchgeführt. Vor der Befüllung mit der Probenlösung erfolgt jeweils eine sorgfältige Reinigung durch ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30% Wasserstoffperoxid, sowie eine anschließende intensive Spülung mit frisch destilliertem Aceton zur Entfernung von Staubpartikeln. Die erhaltenen Lösungen A-D werden in so gereinigten Glasküvetten mit Hilfe eines Spritzenfilters (Whatman Anotop 10 (plus) 0.02 µm) filtriert. Zur Entgasung und Sedimentation eventuell vorhandener Staubpartikel werden die Proben 25 Min bei 900 G zentrifugiert (Minifuge T, Fa. Heraeus).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung mesoporöser Materialien

Zu einer Lösung aus x ml HCl (12 M), 198-x ml H₂O und 4.23 g n-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Cetyltrimethylammoniumchlorid, CTACl) werden entsprechende Mengen (NMe₄)₈Si₈O₁₂ · 65 H₂O und Tetraethoxysilan (TEOS) zugefügt (Ansatz 1-3, s. Tab. 3-12). Die Reaktionsmischung wird 2 Min. gerührt und in eine PE-Flasche umgefüllt. Nach 7 Tagen wird der entstandene Feststoff abfiltriert und an der Luft getrocknet. Ca. 1/3 des Feststoffes wird bei 550 °C im Luftstrom calciniert (Ansatz 1(calc)-3(calc)).

Ansatz	Zusammensetzung
	HCl / H ₂ O / Silicat / TEOS
1	10 ml (0.12 mol) / 188 g (10 mol) / 4 g (1.68 mmol) / -
2	32 ml (0.39 mol) / 166 g (9 mol) / 3.3 g (1.38 mmol) / 2.5 ml (11 mmol)
3	32 ml (0.39 mol) / 166 g (9 mol) / 1.6 g (0.69 mmol) / 2.5 ml (11 mmol)

Tab. 3-13: Zusammensetzung der Reaktionsansätze zur Darstellung von mesoporösem MCM-41.

IR-Spektren

Ansatz 1 [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3447$ (br), 2921 (vs), 2852 (vs), 1486 (s), 1072 (br, vs), 962 (s), 798 (m), 723 (w), 553 (m), 458 (vs).

Ansatz 1 calciniert [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3568$ (br), 1654 (m), 1074 (br, vs), 965 (m), 799 (m), 553 (w), 458 (vs).

Ansatz 2 [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3422$ (br), 2921 (vs), 2852 (vs), 1488 (s), 1074 (br, vs), 963 (s), 798 (m), 721 (w), 555 (m), 458 (vs).

Ansatz 2 calciniert [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3510$ (br), 1638 (m), 1082 (br, vs), 966 (m), 798 (m), 555 (w), 463 (vs).

Ansatz 3 [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3421$ (br), 2921 (vs), 2852 (vs), 1487 (s), 1074 (br, vs), 963 (s), 799 (m), 722 (w), 553 (m), 459 (vs).

Ansatz 3 calciniert [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3509$ (br), 1639 (m), 1078 (br, vs), 967 (m), 798 (m), 553 (w), 460 (vs).

3.5 Literatur und Anmerkungen

- [1] R.M. Lewis, K.C. Ott, R.A. van Santen, US-Pat. Nr. 4,510,257, **1985**.
- [2] a) A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138.
b) A. Firouzi, F. Atef, A.G. Oertli, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3596.
- [3] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 57.
- [4] a) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
b) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [5] P. Behrens, A. Glaue, C. Haggmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 255.
- [6] a) H. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692.
b) G.A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, *Adv. Mat.* **1997**, *9*, 662.
- [7] a) S. Krijnen, H.C.L. Abbenhuis, R.W.J.M. Hanssen, J.H.C. van Hooff, R.A. van Santen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 374.
b) S. Krijnen, B.L. Mojet, H.C.L. Abbenhuis, J.H.C. van Hooff, R.A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 361.
- [8] a) K.M. Reddy, C. Song, *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 103.
b) K.M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* **1996**, *31*, 137.
- [9] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, *J. Catal.* **1995**, *153*, 25.
- [10] A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *Chem. Commun.* **1994**, 147.
- [11] M. Morey, A. Davidson, G. Stucky, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 99.
- [12] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.* **1996**, 651.
- [13] K.M. Reddy, I. Moudrkovski, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1994**, 1050.
- [14] K.J. Chao, C.N. Wu, H. Chang, L.J. Lee, S. Hu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6341.
- [15] A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, B. Echchahed, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1716.
- [16] A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, M. Englisch, J.A. Lercher, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 13.

- [17] T.K. Das, K. Chaudhari, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Chem. Commun.* **1995**, 2495.
- [18] U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schäth, *Chem. Commun.* **1995**, 2283.
- [19] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *108*, 1159.
- [20] Ö. Dag, G.A. Ozin, H. Yang, C. Reber, G. Bussière, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 474.
- [21] J.D. Holmes, N.R.B. Coleman, N. O'Sullivan, K.M. Ryan, T.A. Crowley, M.A. Morris, T.R. Spalding, D.C. Steytler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7010.
- [22] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard, *Chem. Mat.* **1994**, *6*, 2070.
- [23] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138.
- [24] A. Firouzi, F. Atef, A.G. Oertli, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3596.
- [25] C.A. Fyfe, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9709.
- [26] a) K. Kratz, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1999**.
b) M. Bolten, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2002**.
- [27] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1965**, *16*, 670.
- [28] S. W. Provencher, *Comp. Phys. Com.* **1982**, *27*, 229.
- [29] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1987**, Dritte Auflage, 794.
- [30] a) M. Wiebcke, J. Emmer, J. Felsche, D. Hoebbel, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 757.
b) TMPA steht für 1,1,4,4-Tetramethylpiperazinium.
- [31] Molecular Modeling System, Ver. 6.03 Copyright © **2000**, Hypercube, Inc.
- [32] Fletcher-Reeves Geometrieoptimierung, Abbruchkriterium RMS Gradient < 0.1 kcal/mol.
- [33] AMBER-Kraftfeld, 10ps Laufzeit bei 293K, Zeitschritt: 0.001ps.
- [34] M. Niermann, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1996**.
- [35] B. Lee, F.M. Richards, T.J. Richmond, M. Handschumacher, ACCESS (Version2), A Fortran Program to Calculate the Accessible Surface Area and the Voroni Volume of a Protein from Atomic Coordinate Data, Yale University, **1988**.

- [36] Dieses Programm basiert auf dem Programmpaket TRANSP und TRV von J. Garcia De La Torre, Departamento de Química Física, Universidad de Murcia, Murcia, Spain.
- [37] W. Wieker, D. Hoebbel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1969**, 366, 139.
- [38] A.R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Weinheim, **1992**.
- [39] a) E.M. Flanigen, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. Rabo (Edt.), ACS Monograph Nr. 171, Am. Chem. Soc., Washington DC, **1976**, 80.
b) E.M. Flanigen, H. Khatami, H. Szymanski, *Adv. Chem. Ser.* **1971**, 101, 201.
- [40] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [41] K. Dittmar, *Dissertation* **2002**, Universität Bielefeld.
- [42] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [43] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3169.
- [44] H.-P. Lin, S.-T. Wong, C.Y. Mou, C.-Y. Tang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8967.
- [45] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [46] R. Weidner, N. Zeller, B. Deubzer, V. Frey, DE 3837397 (C 07 F7/08) **1990**.

Kapitel 4

Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

4.1 Einleitung

Die einzigartigen physikalischen Eigenschaften nanodimensionierter Teilchen stehen seit kurzem im Blickpunkt der aktuellen Forschung.^[1] Ein großes Augenmerk liegt in diesem Zusammenhang auf den magnetischen Eigenschaften dieser Nanopartikel. Der rasche Fortschritt der Nanotechnologie ermöglichte die Entdeckung von außergewöhnlichen Phänomenen wie z.B. dem sogenannten „Riesenmagnetwiderstand“ (engl. Giant Magneto Resistance, GMR) oder dem damit verwandten „Tunnelmagnetwiderstand“ (TMR). Anwendung finden entsprechende Materialien im Bereich der Magnetoelektronik, die als Alternative zur Halbleiterelektronik im Gespräch ist.^[1] Die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln versprechen ein großes Potential im Bereich von Datenspeicherungssystemen, Permanentmagneten, magnetischen Kühlungssystemen und Sensoren.^[2] Des Weiteren ist auch ein Einsatz in der Medizin als magnetisch dotierte Wirk- und Effekstoffe oder im Bereich der magnetischen Resonanz-Tomographie Gegenstand der aktuellen Forschung.^[2]

Cobalt ist als ferromagnetisches Metall neben Eisen das meistuntersuchte Element in diesem Bereich. Prinzipiell sind Cobalt-Nanopartikel durch physikalische Abscheidungsprozesse, Reduktion von Metallsalzen oder durch Zersetzung entsprechender Carbonylverbindungen zugänglich. Auf diese Weise ist es möglich, Materialien in Form von Ferrofluiden^[3] oder eingebettet in einer Matrix (bestehend aus Polymeren^[4], Zeolithen^[5] o.ä.) darzustellen. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung nanodimensionierter Teilchen sind vor allem durch die hohen Anziehungskräfte bedingt, die zwischen den einzelnen Atomen wirken.^[6] Allen Methoden ist daher der Versuch gemein, eine Koagulation der gebildeten Cobaltpartikel zu verhindern. In diesem Zusammenhang könnte das von P. Jutzi et al.^[7] vorgestellte Octakis(tetracarbonylcobaltio)octasilsesquioxan $[(CO)_4Co]_8Si_8O_{12}$ (**1**) eine aussichtsreiche Alternative zur Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln darstellen. Durch die definierte Anbindung der Cobaltkomponente an das Silsesquioxan, das auch als Matrix dienen kann, wird bei der thermischen Zersetzung der Carbonylverbindung eine sofortige Bildung größerer Metallansammlungen verhindert. In diesem Kapitel sollen daher eingehende Untersuchungen zur Thermolysereaktion von **1** vorgestellt werden.

4.2 Bisheriger Kenntnisstand

Im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der Magnetoelektronik besteht ein wichtiges Ziel der aktuellen Forschung in der Darstellung nanodimensionierter Cobaltpartikel mit einer einheitlichen Größenverteilung. Hierzu stehen generell drei unterschiedliche Synthesewege zur Verfügung:

- Zersetzung von elementarem Cobalt, welches als Metallblock vorliegt
- Reduktion von Cobaltsalzen
- Zersetzung metallorganischer Cobaltverbindungen

Elementares Cobalt kann mit Hilfe der Vakuum-Kathodenzerstäubung (engl. cathode sputtering)^[8], durch elektrochemische Abscheidung einer Cobalt-Anode^[9] oder durch Atomstrahlabscheidung (engl. atomic beam deposition)^[10] als nanodimensioniertes Material erhalten werden.

Die Umsetzung von Cobaltsalzen mit Lithium^[11] oder anderen Reduktionsmitteln^[12,13] ermöglicht ebenfalls die Generierung von Nanopartikeln. Der große Nachteil dieser Methode ist die chemische Verunreinigung der Materialien durch Rückstände des eingesetzten Reduktionsmittels. Die thermische, photochemische oder sonochemische Zersetzung von Cobaltcarbonylen^[14] dagegen ermöglicht eine in dieser Hinsicht „saubere“ Bildung von elementarem Cobalt, da hier das gasförmige Kohlenmonoxid als Nebenprodukt sofort entweicht.

Das Hauptproblem bei der Darstellung stellt die Begrenzung des Partikelwachstums und die Stabilisierung der gebildeten Nanoteilchen dar. Ein möglicher Lösungsansatz besteht in der Nutzung nanodimensionierter Reaktionsräume. Wie in Kapitel 3 bereits ausgeführt können hierfür je nach erforderlicher Größenbeschränkung sowohl mikroporöse Materialien (z.B. Zeolithe mit einem Porendurchmesser <2 nm)^[5] als auch mesoporöse Materialien (z.B. MCM-41 mit einem Porendurchmesser >2 nm)^[15] verwendet werden. Neben Silicaten werden auch Metalle, die sich gegenüber Cobalt inert verhalten, als anorganische Matrix eingesetzt; als besonders zweckdienlich haben sich hier Kupfer^[16], Chrom^[17], Silber^[17] und Platin^[18] erwiesen. So gelang es M. Jamet et. al.^[18], 3 nm große Cobalt-Nanopartikel in einer Platinmatrix herzustellen, indem sie Cobaltcluster und Platinatome gleichzeitig auf einer Siliciumoberfläche zusammenbrachten. Mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenbeugung (high resolution transmission electron diffraction, HRTEM) und speziellen Kleinwinkel-Röntgen-

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

beugungsmethoden kann gezeigt werden, dass es sich bei dem erhaltenen Material um nahezu sphärische Cluster einer kubisch flächenzentrierten Co-Phase (fcc) handelt. Die Teilchen weisen eine sehr einheitliche Größenverteilung um 3 nm auf, wobei die Partikel selbst größtenteils eine abgekappt oktaedrische Struktur aufweisen (Abb. 4-1).

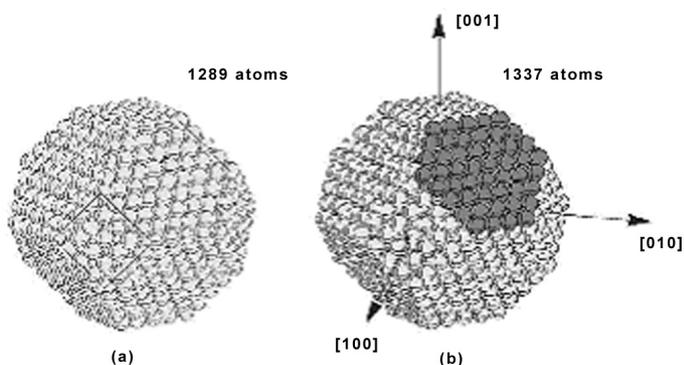


Abb. 4-1: Modelle zweier Cluster (1289 Atome (a) bzw. 1337 Atome (b), mit zusätzlich aufgesetzter, dunkel gekennzeichneter 111-Fläche).

Die Verwendung einer organischen Matrix führt zu löslichen oder dispergierbaren Nanopartikeln. So dienen hier z.B. Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP)^[19] oder Polystyrol (PS)^[4] als Umgebung für die erhaltenen Cobalt-Cluster. Ein weiterer interessanter Ansatz besteht in der Nutzung von inversen Micellen, die als Nanoreaktoren eine gewisse Größenkontrolle erlauben. C. Petit und M. P. Pileni^[20] mischen dazu micellare Lösungen eines Cobaltsalzes mit einer micellaren Lösung von Natriumborhydrid der selben Konzentration und erhalten daraus eine kolloidale Lösung von 5.8 nm großen Cobaltpartikeln. Als besonders effektiv hat sich in diesem Bereich die thermische Zersetzung von Cobaltcarbonylen in Gegenwart von koordinierenden Liganden erwiesen. D. P. Dinega und M. G. Bawendi^[21] konnten auf diese Weise Nanopartikel isolieren, deren Struktur einer neuen Cobaltphase zugeordnet werden muss. Diese als ϵ -Cobalt bezeichnete Phase ist im Gegensatz zu den bekannten hexagonal dicht gepackten (hcp) und kubisch flächenzentrierten (fcc) Strukturen metastabil. Das zur Stabilisierung verwendete Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) ist ein relativ schwach bindendes Tensid, so dass die Kontrolle des Größenwachstums in diesem Fall nur bedingt gegeben ist. Durch den Einsatz von Tensidgemischen aus schwach an die Partikeloberfläche bindenden Liganden (Phosphine, Phosphinoxide etc.) und stark anbindenden Liganden (Ölsäure etc.) kann möglicherweise eine engere Größenverteilung erreicht werden.^[22] Die Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln in Form von kolloidalen Lösungen hat den Vorteil, dass hier nachträglich eine Anordnung der

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

Teilchen in einer regelmäßigen zwei- oder dreidimensionalen Struktur (sog. Arrays) vorgenommen werden kann. Diese Art der Strukturierung ist eine Voraussetzung für den Einsatz magnetischer Nanoteilchen als Massenspeichermedien zur Steigerung der Speicherdichte.^[23] Generell sind zur Formgebung von Übergittern 3 Strategien gangbar^[24]:

- Selbstorganisation der Nanopartikel durch schwache Wechselwirkungen bei der Lösungsmittelentfernung^[25]
- gezielte Ausbildung kovalenter Bindungen („molecular cross linking“)^[26]
- Anordnung in einer bereits existierenden Struktur („template patterning“)^[27]

Bisher ist hier vor allem die erstgenannte Methode näher untersucht worden. Abb. 4-2 zeigt die TEM-Aufnahme kettenförmig angeordneter Nanopartikel. Zur Darstellung wurde, entsprechend der ersten Strategie, eine kolloidale Lösung auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz aufgebracht und das Lösungsmittels verdampft.^[22]

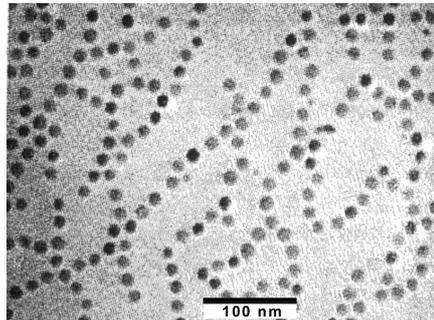


Abb. 4-2: Array von 16 nm großen ϵ -Cobaltpartikeln.^[22]

Der wichtigste Schritt bei der Darstellung von Nanopartikeln besteht in der Wachstumskontrolle. Die Mechanismen dieser Vorgänge zu verstehen ist Gegenstand eines aktuellen interdisziplinären Forschungsgebietes, auf dem Chemiker, Physiker und Ingenieure eng zusammenarbeiten. Eine gute Übersicht über dieses Themengebiet geben D. Horn und J. Rieger.^[28] Als Grundlage zum Verständnis dienen die klassischen Keimbildungstheorien.^[29] Voraussetzung hierfür ist, dass ein Mehrkomponentensystem im einphasigen Zustand vorliegt. Durch Änderung der Randbedingungen wie Druck, Temperatur oder auch durch Vermischung mit einer weiteren Komponente ändert sich die freie Energie derart, dass ein phasenseparierter Zustand energetisch günstiger ist. Der verwendete Ansatz geht nun davon aus, dass sich Partikel (Atome, Ionen, Moleküle) der einen Phase zusammenlagern und Keime der auszuscheidenden Phase

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

bilden, wobei es zunächst noch unerheblich ist, ob es sich hierbei z.B. um Ausscheidungen einer festen Phase im flüssigen Medium, um Kondensation aus der Gasphase oder um Bläschenbildung (Schäumen) handelt. Die Freie Energie bei der Bildung eines sphärischen Teilchens ist in erster Näherung durch Gl. 4-1 gegeben^[28]:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad \text{Gl. 4-1}$$

mit ΔG = Freie Energie eines Partikels, ΔG_s = Oberflächenenergie, ΔG_v = Bulkenergie.

Die Abhängigkeit der Energiefunktionen von der Keimgröße r ist in Abb. 4-3 aufgetragen.

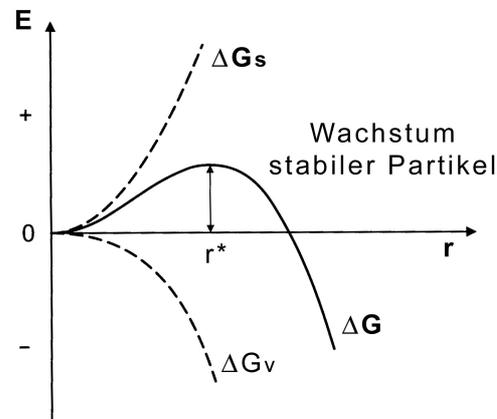


Abb. 4-3: Energiediagramm zur Erklärung des Nukleationsprozesses (ΔG = Freie Energie eines Partikels mit dem Radius r , ΔG_s = Oberflächenenergie, ΔG_v = Bulkenergie, r^* = Radius des kritischen Keims).^[30]

Der kritische Keimradius r^* ist durch die Position des Maximums der freien Energie definiert. Partikel mit einem Radius kleiner als r^* lösen sich wieder auf, während Teilchen, die aufgrund statistischer Fluktuationen diese Größe überschreiten, stabil sind und weiter wachsen können.

Eine zweite Modellvorstellung nach LaMer^[31] beschreibt die Entstehung von Keimen in Abhängigkeit von der Konzentration eines gelösten Stoffes. Diese steigt, beispielsweise durch Freisetzung in einer Reaktion, solange an, bis die kritische Nukleationskonzentration erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt bildet sich ein „Schauer“ von Keimen, die zu wachsen beginnen. Hierdurch sinkt die Konzentration augenblicklich unter die kritische Schwelle, sodass keine neuen Keime mehr entstehen können. Die bereits gebildeten Keime wachsen solange, bis die Konzentration des noch gelösten Stoffes

auf die Gleichgewichtslöslichkeit gesunken ist. Der gesamte Ablauf der Partikelbildung ist in Abb. 4-4 gezeigt.

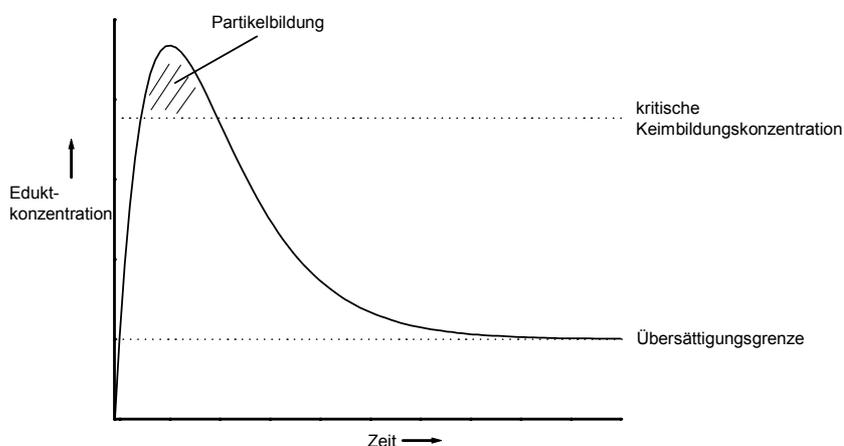


Abb. 4-4: Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse bei der kontrollierten Partikelbildung gemäß der Modellvorstellung von LaMer.^[31]

Diese Modellvorstellung eignet sich besonders zur Erklärung der Monodispersität in bestimmten Systemen.^[26,32] Eine Grundvoraussetzung für eine gleichmäßige Partikelbildung nach den klassischen Modellen ist die Homogenität der Reaktionssysteme. In der Praxis wird dies dadurch erreicht, dass das Edukt sehr schnell in die heiße Reaktionsmischung gespritzt wird, um den Nukleationsprozess vom Wachstumsprozess abzukoppeln.^[22] Eine räumliche Trennung der einzelnen Metallzentren könnte gerade unter diesem Aspekt eine interessante Alternative darstellen. Octakis(tetracarbonylcobaltio)octasilsesquioxan, $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**), entspricht in diesem Zusammenhang acht fixierten Cobaltcarbonyleinheiten (Abb. 4-5). Das Silsesquioxangerüst selbst könnte dabei je nach Reaktionsführung als Matrix für eventuell gebildete Nanopartikel dienen.

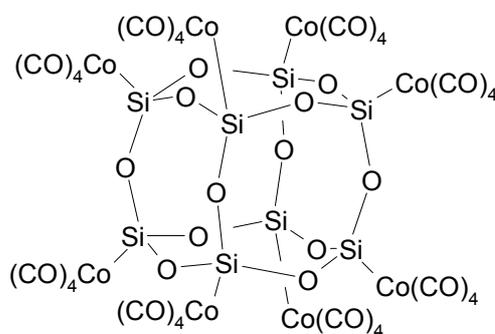


Abb. 4-5: Octakis(tetracarbonylcobaltio)octasilsesquioxan, $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**).

Erste Experimente zur Thermolyse von **1** führten zu einem schwarzen magnetischen Feststoff, der jedoch nicht weiter untersucht wurde.^[33] In diesem Kapitel soll daher geklärt werden, inwieweit $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) als Single-Source-Precursor zur Darstellung und Stabilisierung magnetischer Nanopartikel geeignet ist. Hierbei steht vor allem die Aufklärung der magnetischen Eigenschaften sowie eine nähere Untersuchung der entstandenen Nanopartikel im Mittelpunkt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Thermolyse von $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Die Thermolyse von Octakis(tetracarbonylcobaltio)octasilsesquioxan ($[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, **1**), bei 220 °C im Vakuum führt zu einem schwarzen magnetischen Feststoff (**2**). IR-Untersuchungen des entstehenden Gases zeigen, dass es sich dabei ausschließlich um CO handelt. Das IR-Spektrum des entstandenen Feststoffes weist nach Beendigung der Reaktion keine CO-Schwingungsbanden mehr auf, so dass von einer vollständigen Abspaltung der Carbonyl-Substituenten ausgegangen werden kann (Abb. 4-6).

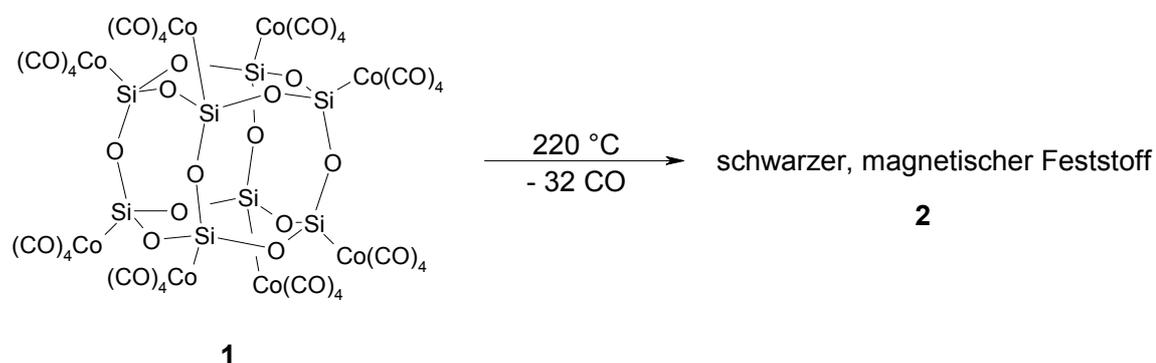


Abb. 4-6: Thermolysereaktion von **1**.

Die CO-Gruppen werden ab ca. 180 °C sukzessive abgespalten, was man IR-spektroskopisch gut verfolgen kann. Die charakteristischen CO-Schwingungsmoden der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Einheiten bei 2022 und 2110 cm^{-1} nehmen dabei an Intensität ab, bis sie nach ca. 4 h vollständig fehlen. Die schmale Si-O-Si-Streckschwingungsbande des Eduktes **1** bei 1083 cm^{-1} verbreitert sich zunächst und verschiebt sich mit zunehmender Dauer der Thermolyse zu kleineren Wellenlängen bis hin zu 1036 cm^{-1} im Produkt **2**. Das für ein Silsesquioxan mit kubischer Struktur charakteristische Signal bei 548 cm^{-1} verliert 140

ebenfalls an Intensität, bis es im IR-Spektrum des Produktes nicht mehr vorhanden ist. Diese Untersuchungen zeigen, dass bei der Reaktion sukzessive CO abgespalten wird, wobei das Silsesquioxangerüst selbst langsam abgebaut wird.

Die Morphologie des Thermolyseproduktes **2** wird mit Hilfe einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (REM) näher untersucht. Die einzelnen Feststoffpartikel weisen sehr glatte Ebenen auf (Abb. 4-7), was auf das kristalline Erscheinungsbild des Eduktes **1** zurückzuführen ist. Dennoch überrascht dieses Ergebnis, da während der Reaktion sowohl Gerüstumlagerungen, als auch ein Gasaustritt stattgefunden haben.

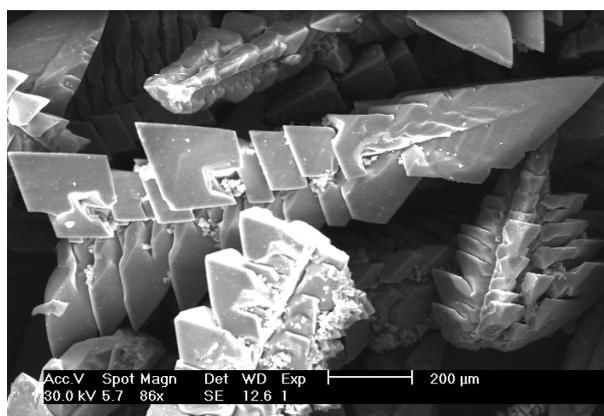


Abb. 4-7: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Reaktionsproduktes **2**.

Trotz des kristallinen Erscheinungsbildes können bei pulverdiffraktometrischen Untersuchung weder im Kleinwinkelbereich (Reflexe für die Silsesquioxankomponente), noch bei größeren Winkeln θ (Reflexe für fcc-, hcp- bzw. ϵ -Cobaltphasen) Signale detektiert werden.

Um Informationen über die Zusammensetzung von **2** zu erhalten, wird der Feststoff mittels EDX-Verfahren (Energy Dispersive X-Ray-Analysis) analysiert. Hierbei wird die durch einen Elektronenstrahl hervorgerufene elementspezifische Röntgenstrahlung detektiert, so dass Aussagen über die Zusammensetzung der Probe möglich sind.^[34] Die Ergebnisse der EDX-Untersuchung sind in Tab. 4-1 aufgeführt.

	Atom %
O	47 ± 5
Si	25 ± 3
Co	27 ± 3

Tab. 4-1: EDX-Untersuchung des Thermolyseproduktes **2**.^[35]

Die EDX-Untersuchung von **2** zeigt im Vergleich mit der erwarteten Zusammensetzung von Co:Si:O (1:1:1.5) einen etwas höheren Sauerstoffgehalt. Die gefundene Abweichung liegt jedoch in dem angegebenen Fehlerbereich, der hauptsächlich auf die bei der Auswertung der Messung verwendeten Integrationsverfahren zurückzuführen ist.^[36,37] Auf eine eingehendere Diskussion dieses Aspektes wird daher verzichtet.

Bei einem Si/O-Verhältnis von 1/1.5 stellt sich die Frage wie diese Vorgabe im vorliegenden System umgesetzt ist. In der Literatur werden allgemein für SiO_x-Systeme (mit 0 < x < 2), wie beispielsweise Siliciummonoxid (SiO), zwei Modelle diskutiert. Zum einen ist eine statistische Verteilung von Si-Si und Si-O-Bindungsanteilen entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung denkbar („random bonding model“)^[38]. Zum anderen wird ein sogenanntes „mixed-phase model“ diskutiert, in dem gemischte Phasen von sehr kleinen Si- und SiO₂-Domänen postuliert werden.^[39] Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Domänen sind jedoch aufgrund ihrer Größe nicht unbedingt mit denen der entsprechenden reinen Materialien (Si bzw. SiO₂) vergleichbar, so dass ein Nachweis problematisch ist. Den Übergang zwischen den beiden Phasen bilden nach diesem Modell Regionen, deren stöchiometrische Zusammensetzung zwischen denen der beiden Domänen liegt.^[40] Für Siliciummonoxid (SiO) wird in der Literatur der Aufbau nach dem „mixed phase model“ favorisiert.^[40] Im Fall des hier beschriebenen Thermolyseproduktes **2** ergäbe sich daraus eine Zusammensetzung der Form (Si(SiO₂)₃)_y, welche im Mittel der Stöchiometrie des Silsesquioxans (SiO_{1.5})_y entspricht.

Transmissionselektronenmikroskopie

Auf der Seite des Cobalts ist zu klären, inwieweit es bei der Abspaltung der Carbonylliganden zu einer Partikelbildung kommt. Hierzu wird eine Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Messung durchgeführt. Durch den deutlichen Unterschied im Molekulargewicht kann Cobalt gut von der Silsesquioxanmatrix unterschieden werden. Der Feststoff wird dazu in einen Zweikomponentenkleber eingebracht und in einem Kupferrohr ausgehärtet. Anschließend werden daraus dünne Scheiben geschnitten, in die nach mehreren Schleif- und Poliergängen eine Mulde geschliffen wird. An der dünnsten Stelle wird dann mit Hilfe eines Ionenstrahls ein Loch geätzt, an dessen Rand die Messung durchgeführt wird. Eine daraus erhaltene TEM-Aufnahme ist in Abb. 4-8 gezeigt.

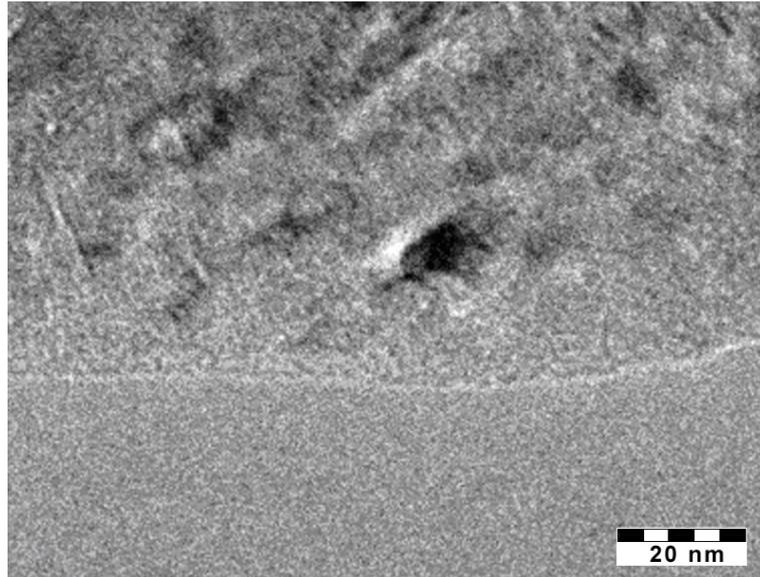


Abb. 4-8: TEM-Aufnahme (Philips CM 200) des Thermolyseproduktes **2**.

Die erhaltenen TEM-Aufnahmen zeigen, dass bei der Thermolyse von **1** Cobaltpartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 10 nm gebildet werden. Eine überstrukturierte Anordnung der Partikel ist nicht zu beobachten.

Bei einigen Aufnahmen lassen sich Bereiche finden, die deutlich gestreifte Muster aufweisen. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass dieses Phänomen auf sogenannte Moiré-Effekte zurückzuführen ist.^[41] Zwei der entsprechenden TEM-Aufnahmen sind in Abb. 4-9 abgebildet. Abb. 4-9 A zeigt, dass diese Effekte in cobalthaltigen Bereichen auftreten. Mit Abb. 4-9 B ist es gelungen ein solches Muster in hoher Auflösung zu erhalten.

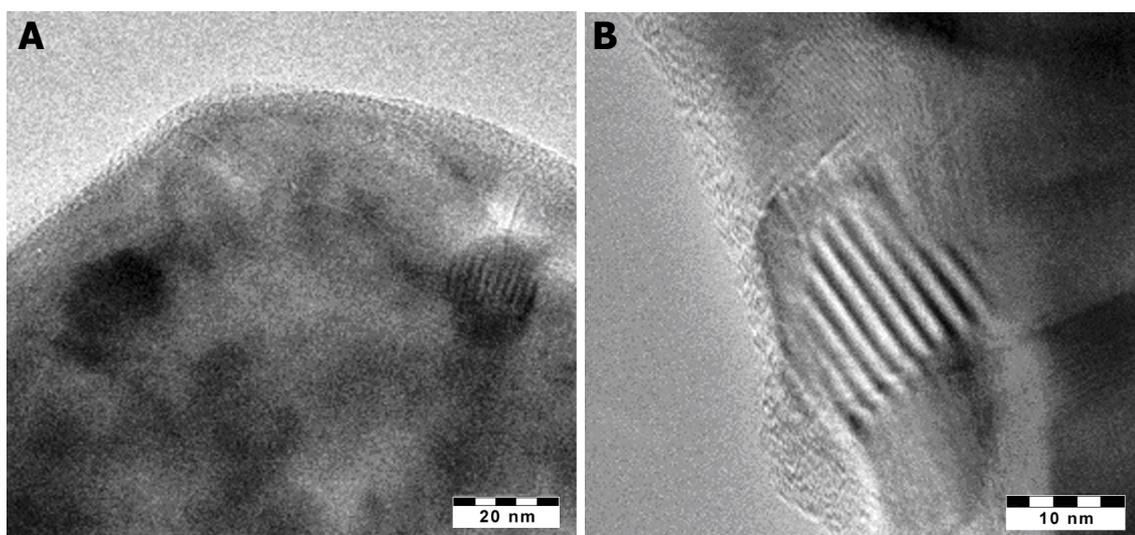


Abb. 4-9: TEM-Aufnahme (Philips CM 200) von Partikeln die Moiré-Effekte zeigen.

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

Ein Moiré-Bild entsteht durch Interferenzerscheinungen in Form von dichtliegenden Streifen oder Punktgittern. Diese können auftreten, wenn zwei Kristall-Lamellen übereinanderliegen und um einen kleinen Winkel (einige Grad) gegeneinander verdreht sind oder verschiedene Gitterkonstanten besitzen.^[42] In Abb. 4-10 sind zwei Beispiele eines solchen Effektes dargestellt.

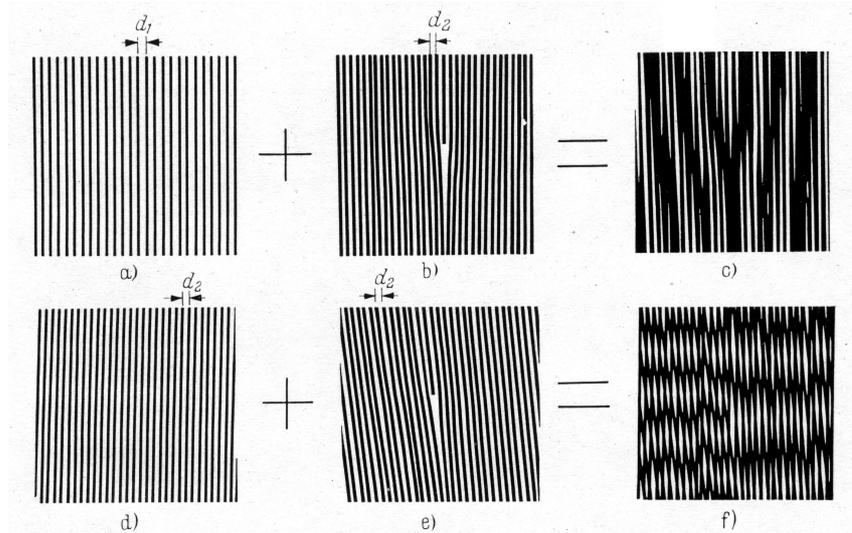


Abb. 4-10: Zwei Beispiele (optische Sichtbarmachung) eines Moiré-Effektes. a)-c) zeigt den Fall verschiedener Gitterkonstanten, d)-f) verdeutlicht einen Verdrehungs-Moiré bei gleichen Gitterkonstanten.^[42]

Vergleicht man den experimentell für **2** gefundenen Moiré-Effekt (Abb. 4-9 B) mit den Literaturbeispielen (Abb. 4-10) so zeigt sich, dass es sich bei dem vorliegenden Fall um ein Verdrehungs-Moiré handeln könnte. Auch aus chemischer Sicht ist es sinnvoll von einheitlich aufgebauten Nanopartikeln auszugehen und somit gleiche Gitterkonstanten vorauszusetzen. Mit Gl. 4-2 kann aus den experimentellen Daten die Verdrehung bzw. der Abstand der überlagernden Netzebene bestimmt werden.^[42]

$$d_M = \frac{d_1 \cdot d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2 \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot \cos \alpha}} \quad \text{Gl. 4-2a}$$

bzw.

$$d_2 = \frac{d^2 \cdot d_1 \cdot \cos \alpha}{d^2 - d_1^2} + \sqrt{\left(\frac{d^2 \cdot d_1 \cdot \cos \alpha}{d^2 - d_1^2} \right)^2 - \frac{d^2 \cdot d_1^2}{d^2 - d_1^2}} \quad \text{Gl. 4-2b}$$

mit d_M = Abstand der Moiré-Linien, $d_{1,2}$ = Netzabstände der Kristallgitter, α = Verdrehungswinkel der Netzebenen

Für eine genaue Analyse werden entsprechenden Bereiche ausgeschnitten und mit einem Fouriertransformationfilter bearbeitet, woraus dann die Netzebenenabstände bestimmt werden können (Abb. 4-1).^[43]

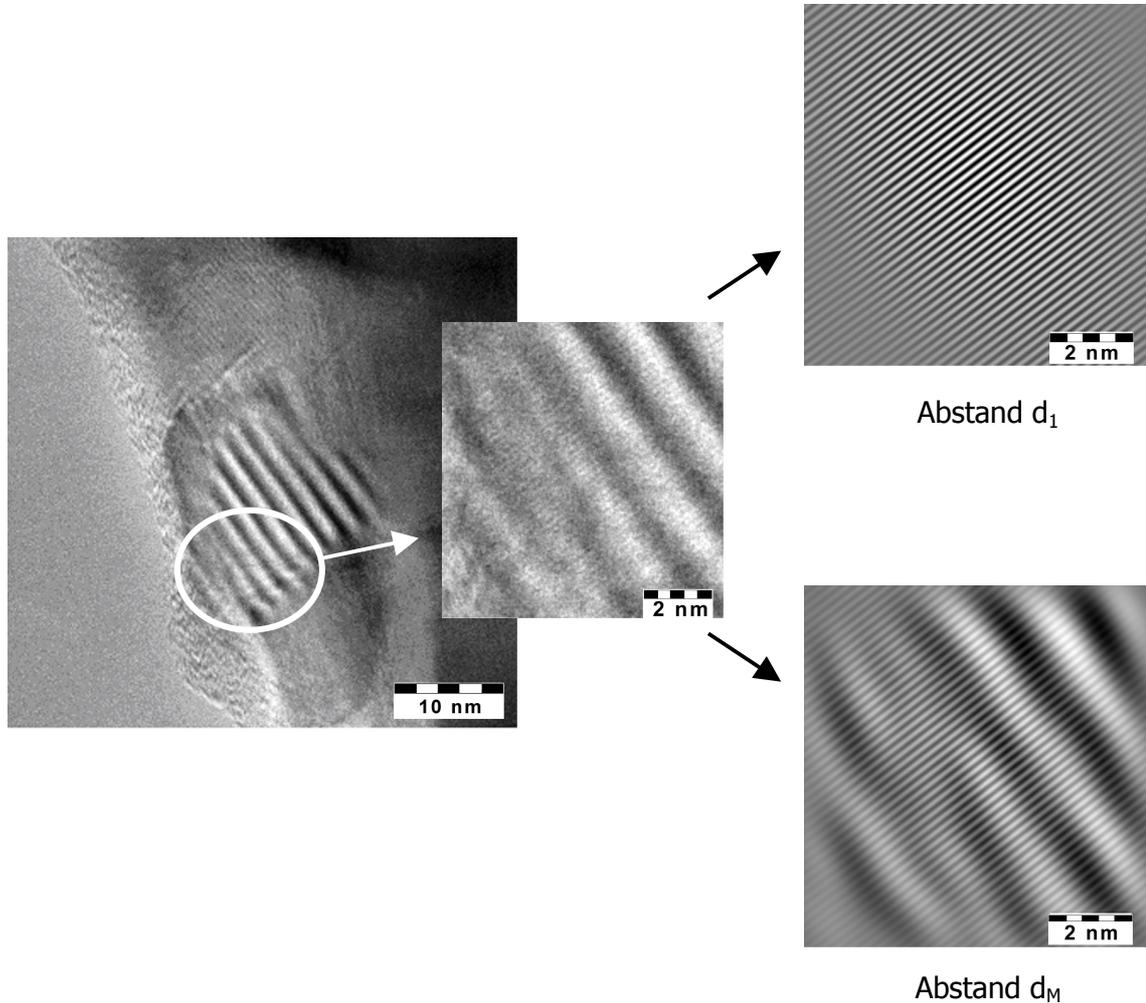


Abb. 4-11: Auswertung des Netzebenenabstandes d_1 und d_M mit Hilfe eines Fouriertransformationfilters.^[43]

Man erhält für den Netzebenenabstand d_1 einen Wert von 2.0 \AA und für den Abstand der Moiré-Linien (d_M) 18.3 \AA . Es gibt insgesamt drei kristalline Cobaltphasen. Da es sich bei $\epsilon\text{-Co}$ um eine metastabile Phase handelt, die bei den verwendeten Temperaturen nicht stabil ist,^[21] kommt hier nur ein kubisches (fcc) oder ein hexagonales (hcp) Gitter in Frage. Für beide Möglichkeiten ist in Gl. 4-3 und 4-4 der Zusammenhang zwischen der entsprechenden Gitterkonstanten a und den Millerschen Indizes (h,k,l) , durch die die Netzebenen bestimmt werden, angegeben.^[42]

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

kubisches Gitter:
$$d_{1,2} = \frac{a_{\text{fcc}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

hexagonales Gitter:
$$d_{1,2} = \frac{a_{\text{hcp}}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + h \cdot k) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 \cdot l^2}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Mit diesen Gleichungen lassen sich die Abstände der Netzebenen für die unterschiedlichen Richtungen herleiten. In Tab. 4-2 sind diese für die literaturbekannten fcc- bzw. hcp-Cobaltgitter aufgelistet.^[44]

kubisches Cobaltgitter fcc				hexagonales Cobaltgitter hcp			
h	k	l	d ₁ [Å]	h	k	l	d ₁ [Å]
1	1	1	2,05	1	0	0	2,17
2	0	0	1,77	0	0	2	2,03
2	2	0	1,25	1	0	1	1,92
3	1	1	1,07	1	0	2	1,48
2	2	2	1,02	1	1	0	1,25
4	0	0	0,89	1	0	3	1,15
3	3	1	0,81	1	1	2	1,07
4	2	2	0,72	2	0	1	1,05
5	1	1	0,68	0	0	4	1,02
3	3	3	0,68	2	0	3	0,85
4	4	0	0,63	2	1	1	0,80
5	3	1	0,60	1	1	4	0,79
6	0	0	0,59				
6	2	0	0,56				
5	3	3	0,54				

Tab. 4-2: Abstände der einzelnen Netzebenen für kubische und hexagonale Cobaltgitter ($a_{\text{fcc}}=3.5447 \text{ \AA}$; $a_{\text{hcp}}=2.5071 \text{ \AA}$, $c_{\text{hcp}}=4,0686 \text{ \AA}$).^[44]

Es zeigt sich, dass sowohl die Abstände der Netzebenen für ein kubisches $\langle 111 \rangle$ ($d_1=2.05 \text{ nm}$) als auch für ein hexagonales $\langle 002 \rangle$ Gitter ($d_1=2.03 \text{ nm}$) im Bereich des experimentell bestimmten Wertes ($d_1=2.0 \text{ nm}$) liegen (Werte in Tab. 4-1 markiert). Eine genaue Unterscheidung ist an dieser Stelle nicht möglich. Der fehlende Wert d_2 wird daher nach Gl. 4-2b für beide Gittertypen berechnet. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit des vorgegebenen Verdrehungswinkels α in Tab. 4-3 aufgelistet.

α [°]	d_2^{fcc} [Å]	d_2^{hcp} [Å]
1	2,30	2,29
2	2,29	2,28
3	2,27	2,26
4	2,25	2,23
5	2,21	2,19
6	2,14	2,13

Tab. 4-3: Mit Hilfe von Gl. 4-2b errechnete Netzebenenabstände d_2 in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel α für ein kubisches $\langle 111 \rangle$ und ein hexagonales $\langle 002 \rangle$ Cobaltgitter (für Winkel $\alpha > 6^\circ$ ist die Gleichung nicht lösbar).

Für fcc-Cobalt werden Werte ab 2.14 Å errechnet. Der größte Netzebenenabstand dieses Gitters beträgt jedoch 2.05 Å (Tab. 4-2), so dass ein kubische Anordnung ausgeschlossen werden kann. Für hcp-Cobalt erhält man für $\alpha = 5-6^\circ$ Werte für d_2 von 2.19 Å bis 2.13 Å. Ein Vergleich mit Tab. 4-2 zeigt, dass diese Netzebenenabstände einer hexagonalen $\langle 100 \rangle$ Anordnung zugeordnet werden können.

Insgesamt kann somit gezeigt werden, dass es sich bei den dargestellten Nanopartikeln um hexagonal strukturiertes hcp-Cobalt handelt. Im Detail ergibt sich der ausgewertete Moiré-Effekt (Abb. 4-11) aus der Überlagerung von $\langle 002 \rangle$ Netzebenen und $\langle 100 \rangle$ Netzebenen zweier Partikel, die um $5-6^\circ$ gegeneinander verdreht sind.

Magnetische Untersuchung

Die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln hängen von ihrer Größe und Mikrostruktur ab. Aus diesem Grund sollen diese im Folgenden näher untersucht werden. Hierzu wird eine AGM-Messung (Alternating Gradient Magnetometry) am Thermolyseprodukt **2** durchgeführt. Bei dieser Messmethode wird der Magnetisierungszustand der Probe durch einen Feldmagneten verändert. Die resultierende Kraftwirkung bei der Wechselwirkung mit einem Gradientenfeld wird aufgezeichnet und man erhält die Abhängigkeit der Magnetisierung (M) vom äußeren Magnetfeld (H). Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 4-12 abgebildet.

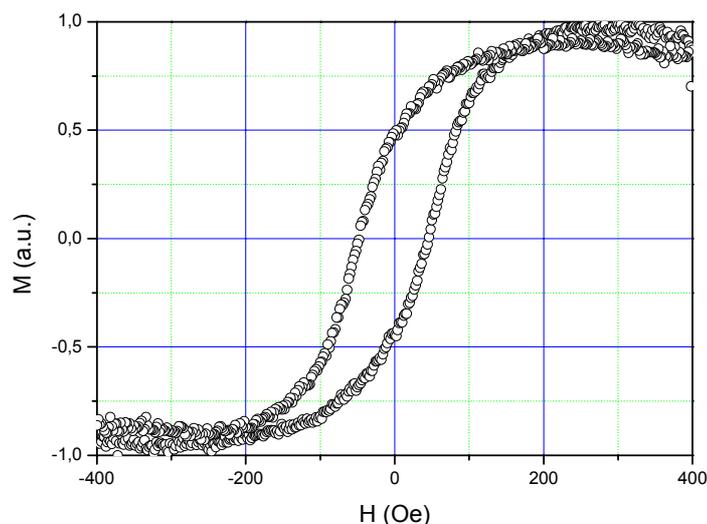


Abb. 4-12: AGM-Messung des Thermolyseproduktes **2**.

Die Teile der Kurve, an denen die Steigung 0 ist, geben die Sättigungsmagnetisierung (M_s) an, die bei der entsprechenden Sättigungsfeldstärke (H_s) erreicht wird. Die Schnittpunkte mit den y -Achsen geben die *remanente Magnetisierung* M_R an, die in einer ferromagnetischen Probe verbleibt, wenn kein äußeres Magnetfeld mehr einwirkt. Die Schnittpunkte der Kurve mit der x -Achse, an denen die Magnetisierung den Wert 0 annimmt, werden auch als *Koerzitivfeld* H_c bezeichnet; sie stellen eine charakteristische extrinsische Größe für ferromagnetische Materialien dar. Für das vorliegende Material ergibt sich aus den Daten ein Wert für H_c von 48 Oe. Hieraus folgt, dass es sich bei Thermolyseprodukt **2** um ein ferromagnetisches Material handelt, welches hartmagnetische Eigenschaften^[45] aufweist. Da kubisches fcc-Cobalt weichmagnetische und hexagonal strukturiertes hcp-Cobalt hartmagnetische Eigenschaften aufweist, werden die aus den TEM-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse hier bestätigt. Die Grenze zu superparamagnetischem Verhalten für isolierte sphärische hcp-Cobalt-Nanopartikel liegt bei einer Größe von etwa 7,8 nm,^[46] was ebenfalls im Einklang mit den vorherigen Untersuchungen steht (detektierte Partikelgrößen (Abb. 4-8) von ca. 10 nm).

4.3.2 Darstellung kolloidaler Lösungen von Cobalt-Nanopartikeln

Die Ergebnisse des ersten Abschnittes zeigen, dass es gelingt, aus $[(CO)_4Co]_8Si_8O_{12}$ (**1**) auf thermischem Wege Cobalt-Nanopartikel zu erzeugen, die fest in eine Matrix eingebunden sind. Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, die starre

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

Silsesquioxanmatrix gegen eine organische Umgebung auszutauschen. Auf diese Weise können kolloidale Teilchen aus **1** dargestellt werden, um so z.B. die eingangs erwähnten Überstrukturen generieren zu können. Aus diesem Grund wird Octakis-(tetracarbonylcobaltio)octasilsesquioxan (**1**) in Tri(n-octyl)phosphinoxid (TOPO) bei 220°C thermolysiert (Abb. 4-13). TOPO dient hier zum einen analog der in der Literatur beschriebenen Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als koordinierender Ligand.^[21] Zum anderen gewährleistet es als hochsiedendes Lösungsmittel eine gleichmäßige Temperaturverteilung während der Reaktion. Der so erhaltene Feststoff wird in Hexan suspendiert und zentrifugiert. Die überstehende Lösung **3** ist tief schwarz gefärbt. Das Fehlen der charakteristischen Si-O-Si-Streckschwingung im IR-Spektrum von **3** zeigt, dass die kolloidalen Partikel der Lösung keine Siloxankomponente mehr enthalten. Offensichtlich sind die Cobaltatome während der Reaktion durch das eingesetzte TOPO vom Silsesquioxankäfig abgetrennt worden.

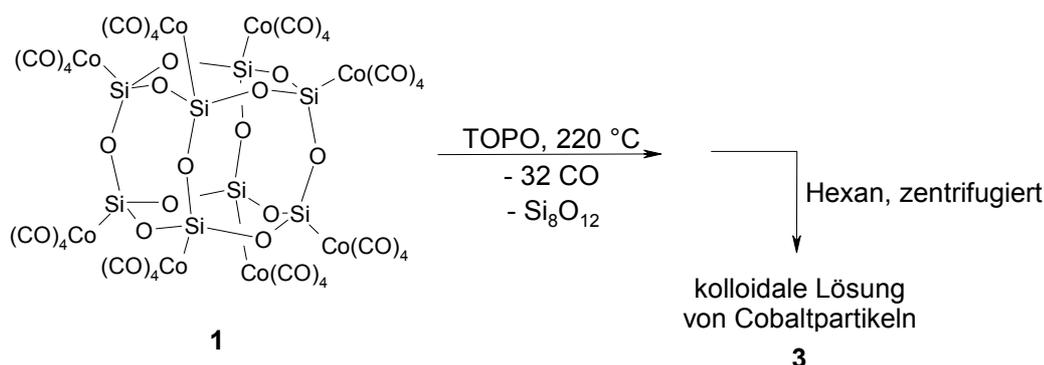


Abb. 4-13: Thermolyse von **1** in TOPO.

Es ist nun die Frage zu klären, wie groß die in der Lösung enthaltenen Cobaltpartikel sind. Dazu wird die kolloidale Lösung auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht, das Lösungsmittel verdunstet und eine TEM-Aufnahme angefertigt (Abb. 4-14).

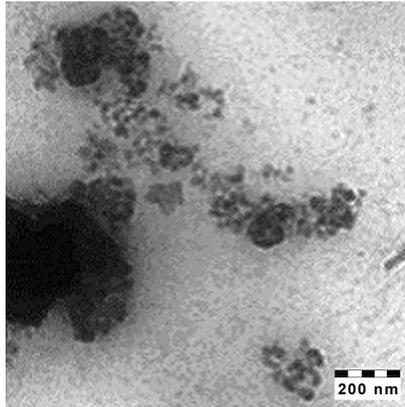


Abb. 4-14: TEM-Aufnahme (Philips CM 100) von **3**.

Abb. 4-14 zeigt, dass die kolloidale Lösung **3** Cobalt-Nanopartikel enthält, die eine Größe von etwa 20 nm aufweisen. TOPO dient in diesem Fall als koordinierender Ligand, der in der Lage ist, das Partikelwachstum zu begrenzen. Die Größenverteilung der einzelnen Partikel ist relativ gleichmäßig. Teilweise lässt sich jedoch eine starke Neigung zur Agglomeration feststellen. Dies ist eine typische Eigenschaft für kolloidal gelöste Cobalt-Nanopartikel, die allein durch TOPO stabilisiert werden.^[47]

4.4 Experimenteller Teil

Arbeitstechnik s. Kap. 1.4.

Ausgangsverbindungen: $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) wurde nach Literaturvorschrift^[7] hergestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Instrumentelle Analytik:

IR-Spektren: Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

REM-Aufnahmen: Philips XL 30 ESEM und LEO 1530

EDX-Messungen: ISIS 2000

TEM-Aufnahmen: Philips CM 100 und Philips CM 200 Super Twin

XRD-Spektren: Philips XPert

AGM-Messungen: Eigenbau der Fakultät für Physik - Universität Bielefeld

Thermolyse von $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Es werden 0.50 g (0.28 mmol) $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) bei 220 °C 4 h lang im Vakuum erhitzt, wobei die zunächst farblosen Kristalle eine tiefschwarze Färbung annehmen. Man erhält 0.27 g eines schwarzen Feststoffes.

a) Um den Reaktionsablauf IR-spektroskopisch zu verfolgen, werden über die Reaktionszeit verteilt kleinere Proben des Feststoffes entnommen.

IR [cm^{-1}]: 1h: $\tilde{\nu}$ = 2110 (w), 2022 (s), 1080 (vs), 548 (w), 490 (w).

2h: $\tilde{\nu}$ = 2110 (w), 2022 (w), 1029 (vs), 489 (w).

4h: $\tilde{\nu}$ = 1030 (vs), 487 (w).

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

b) Zur Untersuchung des entstehenden Gases wird in einem weiteren Thermolyseexperiment an den Reaktionskolben eine evakuierte IR-Gasküvette angeschlossen. Nachdem ein Druck von 84 mbar erreicht ist, wird die Küvette abgekoppelt und der Inhalt IR-spektroskopisch vermessen.

IR [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$.

Präparation der Probe für die AGM-Messung

Die magnetischen Partikel werden mit Leitsilber auf die Verlängerung eines Piezos aufgeklebt. Die gesamte Messeinheit mit Probe und Piezo wird frei schwingend zwischen Feldmagnet und Gradientenspule eingehängt. Bei angelegtem Feld wird zunächst die Resonanzfrequenz bestimmt, anschließend wird die Messung durchgeführt.

Präparation der Probe für die TEM-Messung

0.1 g des Thermolyseproduktes **1** werden in einem Mörser pulverisiert und mit einem Zweikomponentenkleber (G-1 Epoxy Kit Fa. Gatan) vermischt. Die Mischung wird in ein Kupferrohr mit einem Außendurchmesser von 3 mm überführt und bei 130 °C 30 Min. ausgehärtet. Hieraus werden anschließend mit Hilfe einer Präzisions-Diamantdrahtsäge (Well 3242) Scheiben einer Dicke von 300 μm gesägt. Diese werden mit Wachs (Mounting Wax Quickstick 135 der Fa. Baltec) auf einem Glasträger befestigt und in einem Handschleifgerät (Disc-Grinder 623 Fa. Gatan) auf eine Dicke von 120 μm abgeschliffen (Schleifmittel SiC 1000). Anschließend werden die Scheiben in der gleichen Vorrichtung mit DP-Paste 3 μm und DP-Paste 1 μm (Fa. Struers) poliert. In die Mitte der Proben wird nun eine Mulde geschliffen (Dimple Grinder Fa. Gatan), so dass hier eine Dicke von 80 μm erreicht wird. An dieser Stelle wird mit Hilfe eines Argonionenstrahls (Precision Ion Polishing System, Fa. Gatan) ein Loch geätzt, an dessen Rand die Probe dünn genug für eine TEM-Aufnahme ist.

Thermolyse von $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) in TOPO

0.5 g (0.28 mmol) $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) werden bei 70°C zu 5 g (12.93 mmol) verflüssigtem TOPO gegeben. Anschließend wird 4 h lang auf 220 °C erhitzt. Das

152

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel

Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt und mit 50 ml Hexan versetzt. Die entstandene Suspension wird bei 3500 U/Min zentrifugiert, um die kolloidale Lösung von Schwebstoffen zu befreien.

Präparation der Probe für die TEM-Messung

Es werden 2 μl der kolloidalen Lösung auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz (Fa. Plano) gegeben. An den Rand des entstehenden Tropfens wird ein Filterpapier gehalten, so dass der Hauptteil der Lösung wieder abgezogen wird. Der zurückbleibende sehr dünne Flüssigkeitsfilm wird unter Umgebungsbedingungen eingetrocknet.

4.5 Literatur und Anmerkungen

- [1] R. Scharf, *Physik – Themen, Bedeutung und Perspektiven physikalischer Forschung: Denkschrift zum Jahr der Physik*, Hrsg.: Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V., Bad Honnef, **2000**.
- [2] S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, *Inorg. Mater.* **2002**, *38*, 1287.
- [3] C. Petit, J. Legrand, V. Russier, M.P. Pileni, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 1502.
- [4] D.L. Leslie-Pelecky, X.Q. Zhang, R.D. Riecke, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 5312.
- [5] Z. Zhang, Y.D. Zhang, W.A. Yines, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4843.
- [6] V.F. Puentes, K. Krishnan, A.P. Alivisatos, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 145.
- [7] M. Rattay, D. Fenske, P. Jutzi, *Organomet.* **1998**, *17*, 2930.
- [8] H. Sato, O. Kitakami, T. Dakurai, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 1858.
- [9] J.A. Becker, R. Schafer, J.R. Festag, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 1121.
- [10] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4676.
- [11] D.L. Leslie-Pelecky, M. Bonder, T. Martin, E.M. Kirkpatrick, Y. Liu, X.Q. Zhang, S.H. Kim, R.D. Riecke, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3732.
- [12] S. Sun, C.B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- [13] C. Petit, A. Taleb, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 1805.
- [14] a) J.R. Thomas, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 2914.
b) J.S. Yin, Z.L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2570.
- [15] Y. Yayakawa, S. Kohiki, M. Sato, *Physika E* **2001**, *9*, 250.
- [16] X. Chuanyun, Y. Jinlong, D. Kaiming, W. Delin, *Phys. Rev. B; Condens. Matter* **1997**, *55*, 3677.
- [17] V. Dupuis, J. Tuaille, B. Prevel, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *165*, 42.
- [18] M. Jamet, M. Negrier, V. Durpuis, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *237*, 293.
- [19] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B; Condens. Matter* **1998**, *57*, 2925.
- [20] C. Petit, M.P. Pileni, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *162*, 519.
- [21] D.P. Dinenga, M.G. Barwendi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1906.
- [22] V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115.

- [23] Durch Verwendung von 10-20 nm großen Partikeln könnte die Speicherdichte von derzeit 10 Gbit/in² auf bis zu 1000 Gbit/in² erhöht werden: J.S. Yin, Z.L. Wang, *Nanostruct. Mater.* **1999**, *10*, 845.
- [24] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **1999**, *402*, 393.
- [25] a) C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Barwendi, *Science* **1995**, *270*, 1335.
b) T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E.T.K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, *267*, 1476.
c) Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 13.
- [26] a) R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690.
b) M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C.J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795.
c) C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic, J.J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607.
d) A.P. Alivisatos, *Nature* **1996**, *382*, 609.
e) M. Li, K.K.W. Wong, S. Mann, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 23.
f) W. Shenton, S.A. Davis, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 449.
- [27] a) W. Shenton, D. Pum, U.B. Sleytr, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420.
b) S. Dielweit, D. Pum, U.B. Sleytr, *Supermol. Sci.* **1998**, *5*, 15.
c) S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420.
d) S.A. Davis, H.M. Patel, E.L. Mayes, N.H. Mendelson, G. Franco, S. Mann, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2516.
- [28] D. Horn, J. Rieger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4460.
- [29] a) J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston **1992**.
b) M. Takeo, *Disperse Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
c) J. Schmelzer, G. Röpke, R. Mahnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
d) P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton, **1996**.
- [30] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 136
- [31] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [32] a) J.D.F. Ramsay, *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation* (Hrsg. D.J. Wedlock), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1994**.
b) T. Sugimoto, F. Shiba, T. Sekiguchi, H. Itoh, *Colloid Surf. A* **2000**, *164*, 183.

- [33] M. Rattay, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- [34] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie, Grundlagen, Spektroskopie und Mikroskopie*, B. B. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart – Leipzig, **1994**, 304.
- [35] Experimentell gefundene Schwankungsbreiten von bis zu 10% sind bei EDX-Messungen durchaus üblich. Sie beruhen auf der integrativen Auswertung der Signalintensitäten, bei der einem Element zugehörige Signale nicht stets exakt separiert untersucht werden können.
- [36] Experimentell gefundene Schwankungsbreiten von bis zu 10% sind bei EDX-Messungen durchaus üblich. Sie beruhen auf der integrativen Auswertung der Signalintensitäten, bei der einem Element zugehörige Signale nicht stets exakt separiert untersucht werden können. K. Dittmar, *Dissertation* **2002**, Universität Bielefeld.
- [37] K. Dittmar, *Dissertation* **2002**, Universität Bielefeld.
- [38] a) H.R. Philipp, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32*, 1935.
b) H.R. Philipp, *J. Non-Cryst. Solids* **1972**, *8-10*, 627.
- [39] R.J. Temkin, *J. Non-Cryst. Solids* **1975**, *17*, 215.
- [40] E. Füglein, U. Schubert, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 865.
- [41] Priv. Doz. Dr. A. Hütten, mündliche Mitteilung.
- [42] L. Reimer, *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **1967**, 215.
- [43] Programm Analysis, Soft Imaging System, **2002**.
- [44] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 2.02, **1999**.
- [45] Hartmagnete zeichnen sich durch Koerzitivfeldstärken > 13 Oe (=1000 A/m) aus.
- [46] D. Sudfeld, K. Wojczykowski, W. Hachmann, S. Heitmann, C. Rott, T. Hempel, S. Kämmerer, P. Jutzi, A. Hütten, G. Reis, *IEEE Trans. Magnet.* **2002**, *38*, 2601.
- [47] K. Wojczykowski, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **2002**.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Chemie polyedrischer Silsesquioxane und Metallasiloxane. In den ersten beiden Kapiteln steht die Synthese dieser Verbindungen im Mittelpunkt. Im Hinblick auf einen Einsatz als „secondary building units“ (SBU) zur Darstellung zeolithartiger Strukturen liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Abgangsgruppencharakter der organischen Substituenten. **Kapitel 1** beschäftigt sich mit dem Aufbau von Siloxangerüstsystemen. Hier wird zunächst die Darstellung von Silantriolen mit sterisch anspruchsvollen Fluorenylresten beschrieben, aus denen dann in verschiedenen Cokondensationsreaktionen dreidimensionale Gerüstsysteme aufgebaut werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Titanasiloxane werden zusätzlich auf ihre Eignung als Katalysatoren bei der Epoxidierung von Alkenen untersucht. In **Kapitel 2** werden Gerüstfunktionalisierungsreaktionen als eine weitere Syntheseroute zur Darstellung polyhedraler Siloxansysteme betrachtet. Dazu werden Substitutionsreaktionen an hydroxylaminosubstituierten Silsesquioxanen durchgeführt. In **Kapitel 3** wird die Verwendung von Octasilsesquioxanen als SBU bei der Darstellung von MCM-41-Materialien vorgestellt. Hierbei dienen micellbildende Alkyltrimethylammoniumsalze als strukturdirigierende Agenzien. Die Auswirkung der eingesetzten Vorstrukturierung auf das sich bildende Material steht dabei im Mittelpunkt der Untersuchungen. **Kapitel 4** befasst sich ausgehend von einem cobaltsubstituierten Octasilsesquioxan mit der Bildung und den magnetischen Eigenschaften nanodimensionierter Metallpartikel. Das Silsesquioxan dient dabei nicht nur als Cobaltquelle, sondern kann je nach Reaktionsführung auch eine stabilisierende Matrix ausbilden, in der die Nanopartikel eingelagert sind.

Kapitel 1: Aufbau polyhedraler Siloxangerüste

Die substituierten 2,7-Di-*tert*-butyl-fluorenyl-silantriolen **1.7-1.9** werden durch zweifache Substitution und anschließende Hydrolyse der Trichlorsilylverbindungen **1.4-1.6** in guten Ausbeuten erhalten (Abb. Z-1).

Zusammenfassung und Ausblick



Abb. Z-1: Darstellung der Silantrirole **1.7-1.9**.

Der hohe sterische Anspruch der organischen Substituenten wird nicht nur durch die Stabilität der Moleküle gegenüber Atmosphärenluft belegt, sondern wird auch durch die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen [**1.7** · Et₂O] und **1.9** bestätigt. Das Fehlen typischer ausgedehnter Netzwerkstrukturen kann hier eindeutig auf sterische Faktoren zurückgeführt werden. Die Festkörperstrukturen von [**1.7** · Et₂O] und **1.9** zeigen, dass sich jeweils vier Silantriolmoleküle zu wasserstoffverbrückten Einheiten zusammenschließen. Der unterschiedliche Aufbau der Tetramere liegt in den verschiedenen Substituentenmustern der Fluorenylreste begründet (Abb. Z-2).

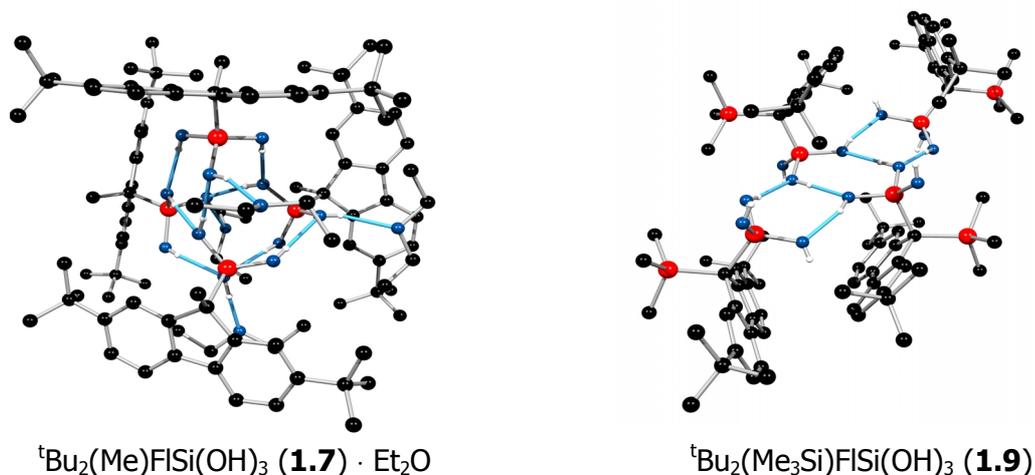


Abb. Z-2: Wasserstoffbrücken-Netzwerk von Silantriol [**1.7** · Et₂O] und **1.9** (C=schwarz, Si=rot, O=blau, H=weiß Wasserstoffbrücken-Bindung=hellblau).

Cokondensationsreaktionen der dargestellten Silantrirole **1.7** bis **1.9** mit Metallorganen zeigen, dass die sterischen Besonderheiten der verwendeten organischen Substituenten Einfluss auf die Strukturbildung der polyhedralen Siloxangerüste haben. Dies wird durch Röntgenstrukturanalysen der fluorenylsubstituierten Alumo- und Titanasiloxane belegt. Diese Systeme weisen deutliche Abweichungen von den idealisierten Geometrien auf. Hierfür ist vor allem der hohe Platzbedarf der eingesetzten Fluorenylreste verantwortlich.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ausbeute an würfelförmig aufgebauten Titanasilsesquioxanen ist von dem sterischen Anspruch der organischen Substituenten abhängig. Dies zeigt ein Vergleich der Reaktionen mit unterschiedlichen Titanalkoxiden (Abb. Z-3).

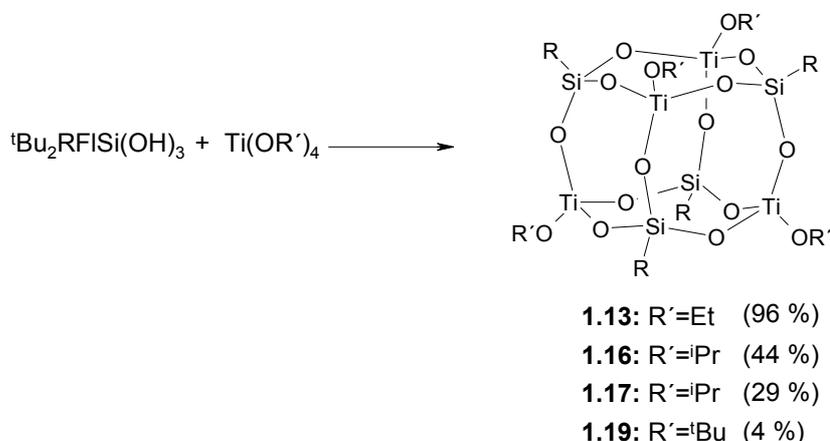


Abb. Z-3: Darstellung der würfelförmigen Titanasilsesquioxane **1.13**, **1.16**, **1.17**, **1.19**.

Mit zunehmendem räumlichen Anspruch der Edukte sinkt die Ausbeute an kubischen Silsesquioxanen, die im Fall von **1.17** und **1.19** nur als Nebenprodukt erhalten werden. Die Strukturen der kinetisch stabilisierten Hauptprodukte (**1.18** und **1.20**) können ebenfalls aufgeklärt werden und sind in Abb. Z-4 abgebildet.

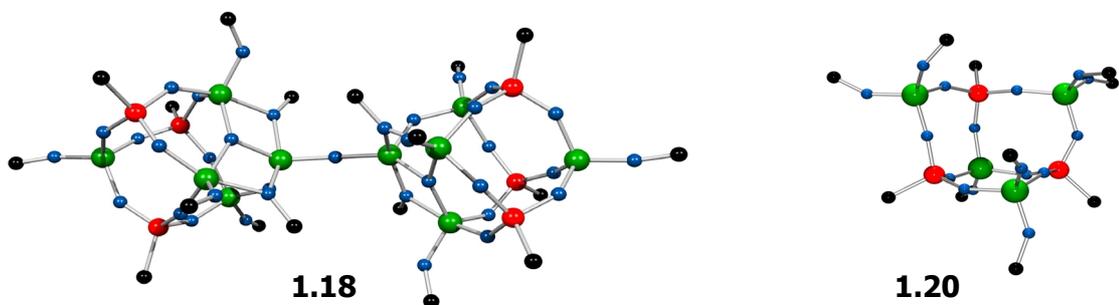


Abb. Z-4: Aufbau der Titanasiloxangerüste **1.18** und **1.20** (C=schwarz, Si=rot, Ti=grün, O=blau; Fluorenyl- und Isopropoxygruppen sind auf ihre ipso-Kohlenstoffatome reduziert).

Mit Verbindung **1.18** kann erstmals ein System mit zwei Ti_5Si_3 -Käfigeinheiten dargestellt werden. Die Unterschiede, die sich im Vergleich zu Ti_4Si_4 -Käfigen durch die Erhöhung des Titananteils ergeben, werden durch die Ausbildung von μ_2 -Alkoxy und μ_3 -Sauerstoffbrücken zwischen benachbarten Titanatomen dokumentiert. Im Gegensatz dazu bleibt in Titanasiloxan **1.20** eine Würfecke unbesetzt und es kann eine neue offene Titanasiloxanstruktur stabilisiert werden. Mit der Wahl der Substituenten ist eine Grenze erreicht, an der die Bildung des thermodynamisch

stabilen Titanasilsesquioxankubus zugunsten kinetisch stabilisierter Strukturen zurückgedrängt wird.

Der sterische Einfluss des Substituentenmusters kann auch in Katalyseexperimenten nachgewiesen werden. Mit Verbindung **1.18** steht in diesem Zusammenhang ein Modellsystem zur Verfügung, welches katalytische Aktivität von höherkoordinierten Titanzentren bei Epoxidierungsreaktionen zeigt.

Kapitel 2: Funktionalisierung polyhedraler Siloxangerüste

Im Zuge der Darstellung hydroxylaminosubstituierter Verbindungen gelingt die Isolierung von $(\text{Me}_2\text{NO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**2.7**). Der Erfolg der vorgestellten Syntheseroute ist von den organischen Substituenten am Hydroxylamin abhängig. Umsetzungen mit Nucleophilen zeigen, dass die Substitution des Hydroxylaminosubstituenten durch die den Molekülen zugeschriebene Si-N- β -Donorwechselwirkung (Abb. Z-5) nicht forciert wird. Die Bildung polymerer Siloxanspezies kann daher nicht verhindert werden.

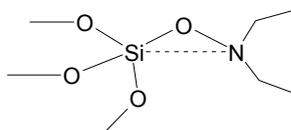


Abb. Z-5: Si-N-Donorbindung in N,N-Dialkylhydroxylamino-substituierten Silsesquioxanen.

Im Gegensatz dazu führen Substitutionsreaktionen mit Alkoholen und Silanolen zu den gewünschten Produkten $(\text{RO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**2.13**, **2.14**). Mit der Umsetzung von Hydroxylaminosilsesquioxanen (**2.3**, **2.7**) und etherischer HCl gelingt ein deutlich vereinfachter Zugang zu Octachlorooctasilsesquioxan (**2.15**) (Abb. Z-6).

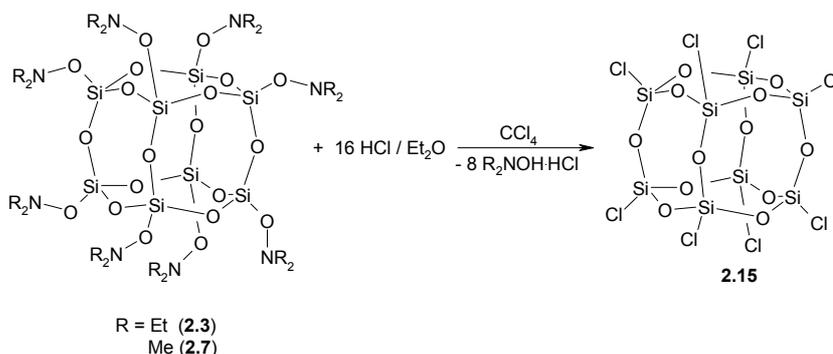


Abb. Z-6: Darstellung von Octachlorooctasilsesquioxan (**2.15**).

Kapitel 3: Darstellung mesoporöser Materialien aus Octasilsesquioxanen

Das Octakis(tetramethylammonium)silicat $(\text{Me}_4\text{N})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ kann als deprotonierte octamere Kieselsäure angesehen werden. In verdünnter Lösung bei pH-Werten unterhalb von drei kann die Kondensation der intermediär auftretenden Gerüstkieselsäure deutlich zurückgedrängt werden. Diese Tatsache wird mit Hilfe von dynamischen Streulichtexperimenten und einer vergleichenden Modellrechnung belegt. Somit sind ideale Voraussetzungen gegeben, um kontrollierte Kondensationsreaktionen durchzuführen. Im Sinne der Verwendung von Octasilsesquioxangerüsten als SBU wird $(\text{Me}_4\text{N})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ unter Einsatz des strukturdirigierenden Agens Hexadecyltrimethylammoniumchlorid kondensiert. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen belegen, dass alle Reaktionsansätze zu hexagonal strukturiertem MCM-41 führen. Die Morphologie der entstandenen Partikel wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie aufgeklärt. Durch statische Bedingungen und Einsatz von PE-Gefäßen, die im Gegensatz zu Glasoberflächen jegliche Wechselwirkung mit sich bildenden Keimen verhindern, wird eine sehr einheitliche Größenverteilung von 5-10 μm erreicht. Es finden sich ausschließlich sphärische Partikel (Abb. Z-7).

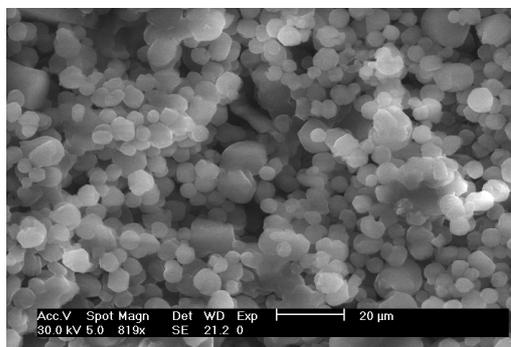


Abb. Z-7: REM-Aufnahme von MCM-41 Material, das durch kontrollierte Kondensation von $(\text{Me}_4\text{N})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ erhalten werden kann.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wird nachgewiesen, dass die durch das Edukt vorgegebenen D4R-Einheiten auch im templathaltigen Material wiederzufinden sind. Die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren der calcinierten Proben zeigen, dass keine Q_2 -Einheiten mehr im Produkt vorhanden sind. Dies belegt nicht nur die Stabilität der eingesetzten Käfigstrukturen, die bei den verwendeten pH-Werten keine Abbaureaktionen zeigen, sondern zusätzlich, dass das eingesetzte TEOS (Ansätze 2 und 3) optimal mit den Gerüstsilicaten vernetzt. Auf die Kondensation der Käfigeinheiten untereinander hat der zusätzliche Anteil TEOS keinen Einfluss, was anhand der ^{29}Si -

Festkörper-NMR-Spektren festgemacht werden kann. Dies bestätigt die für Octasilsesquioxane postulierte Rolle bei der templatgesteuerten Kondensation von TEOS. Im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen weist das aus monomeren Einheiten dargestellte MCM-41 nach dem Calcinationsvorgang einen merklichen Anteil an Q_2 -Einheiten und einen deutlich geringeren Anteil an vollständig kondensierten Q_4 -Einheiten auf. Somit kann gezeigt werden, dass die Verwendung von Octasilsesquioxanen als SBU eine erfolgreiche Synthesestrategie darstellt. Die Vorstrukturierung der D4R-Systeme kann auf neue Materialien übertragen werden und führt insgesamt zu einer höheren Vernetzung der Porenwände.

Kapitel 4: Darstellung magnetischer Nanopartikel

Die Thermolyse von Octakis(tetracarbonylcobaltio)octasilsesquioxan (**4.1**) führt zu einem magnetischen Feststoff. Anhand von AGM-Untersuchungen kann gezeigt werden, dass es sich um ein ferromagnetisches Material mit hartmagnetischen Eigenschaften handelt. Der Magnetismus wird durch ca. 10 nm große Cobaltpartikel hervorgerufen, die mit Hilfe von TEM-Untersuchungen sichtbar gemacht werden können. Zusammen mit der Auswertung hochaufgelöster Aufnahmen wird eindeutig belegt, dass es sich hierbei um kristalline hcp-Cobalt-Phasen handelt (Abb. Z-8).

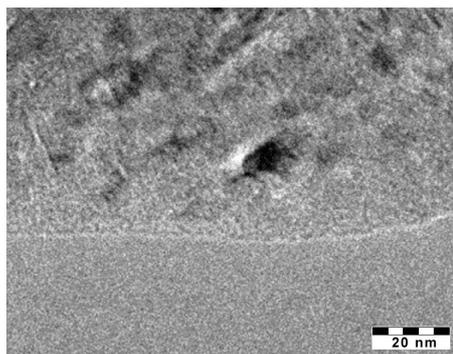


Abb. Z-8: TEM-Aufnahme des Thermolyseproduktes von $[(CO)_4Co]_8Si_8O_{12}$ (**4.1**).

Des Weiteren kann gezeigt werden, dass auch eine Thermolysereaktion in Lösung möglich ist. Durch Verwendung von TOPO können kolloidal gelöste Cobalt-Nanopartikel dargestellt werden. Dies erlaubt die Aufbringung einzelner Partikel auf Oberflächen, was durch eine TEM-Aufnahme bestätigt wird (Abb. Z-9).

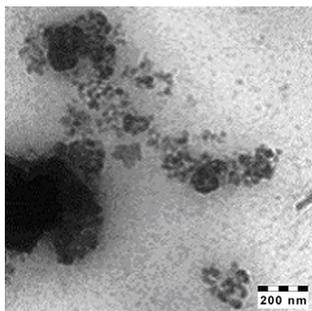


Abb. Z-9: In Lösung dargestellte Cobalt-Nanopartikel.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es somit gelungen zu zeigen, dass mit $[(\text{CO})_4\text{Co}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ eine Cobaltquelle zur Verfügung steht, aus der sowohl silsesquioxanstabilisierte als auch kolloidstabilisierte Nanopartikel dargestellt werden können.

Ausblick

Die in **Kapitel 1** dargestellten Titanasilsesquioxane weisen durch das gewählte Substituentenmuster reaktive Zentren (Alkoxygruppen bzw. Cp^{R} -Substituenten) auf, die eine gezielte Weiterreaktion erlauben. Hierbei ist vor allem an eine Verwendung als SBU zur Darstellung katalytisch aktiver Titanasiloxan-Materialien zu denken. In diesem Zusammenhang erscheint das offene Titanasiloxangerüst **1.20** als ein aussichtsreiches Molekül zu Einführung weiterer Metallatome in das bestehende Gerüstsystem. Verbindung **1.18** kann aufgrund der katalytischen Aktivität der fünffach koordinierten Titanzentren als Modellsubstanz für höherkoordinierte Titanasiloxane eingesetzt werden.

Die erfolgreiche Umsetzung des SBU-Konzeptes, welche in **Kapitel 3** dargelegt wird, gibt Anlass zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen. Beispielsweise würde durch eine Angleichung des im Silicat eingesetzten Ammoniumsalzes an das verwendete Tensid eine einheitliche Micellbildung ermöglicht. Auf diese Weise könnte eine enge Verteilung der Porenweiten im resultierenden MCM-41 erreicht werden. Dies ist für eine Verwendung der Materialien als mesostrukturierte Reaktionsräume von Bedeutung.

In **Kapitel 4** wird die Darstellung kolloidal gelöster magnetischer Nanopartikel aus cobaltsubstituierten Octasilsesquioxanen vorgestellt. Durch Variation der Zusätze (TOPO, Ölsäure etc.) und der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel etc.) könnte die Agglomeration der Teilchen zurückgedrängt werden. Gelingt dies, wären derartige Lösungen vor allem im Hinblick auf die Bildung neuer definierter Überstrukturen interessant.

Anhang

Informationen zur Erzeugung der Kugel-Stab- und van der Waals-Modelle

Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnektivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Atomsorten. Für die in den jeweiligen Kapiteln vorgestellten Modelle gilt dabei der folgende Farben-Schlüssel:

Atom	Farbe	
Wasserstoff	Weiß	○
Kohlenstoff	Schwarz	●
Stickstoff	Gelb	●
Sauerstoff	Blau	●
Chlor	Hellgrün	●
Aluminium	Violett	●
Silicium	Rot	●
Titan	Grün	●

Die van der Waals-Radien für die in der Arbeit verwendeten Kalottenmodelle wurden der folgenden Literaturstelle entnommen: A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1839.

Röntgenstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten von $[\text{tBu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiOEt}]_4$ (**1.13**) und $[\text{tBu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_3\text{O}_{10}[\text{TiO}^i\text{Pr}]_4[\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}]_2[\mu_3\text{-O}]\text{Ti}_2\text{O}$ (**1.18**) sind publiziert in: "Synthesis of Novel Titanasiloxanes with Ring and Cage Structures Using Sterically Demanding Substituents", J.-O. Nolte, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, *Organomet.* **2003**, OM 0205905.

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten für die Verbindungen $\text{tBu}_2\text{MeFISiCl}_3$ (**1.4**), $\text{tBu}_2(\text{Me})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**1.7**), $\text{tBu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}(\text{OH})_3$ (**1.9**), $(\text{tBu}_2\text{HfI})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**1.11**), $[\text{tBu}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{Al}\cdot\text{THF}]_4$ (**1.12**), $[\text{tBu}_2(\text{Bnz})\text{FISi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiO}^t\text{Bu}]_4$ (**1.19**) sind in den Tabellen 1-12 aufgelistet. Die übrigen Strukturdaten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammer angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammer
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Anorganische Chemie III
Universitätsstraße 25
33615 Bielefeld
Tel.: 0521 / 106-6165
Fax: 0521 / 106-6026

Kristallstrukturdaten von (1.4)

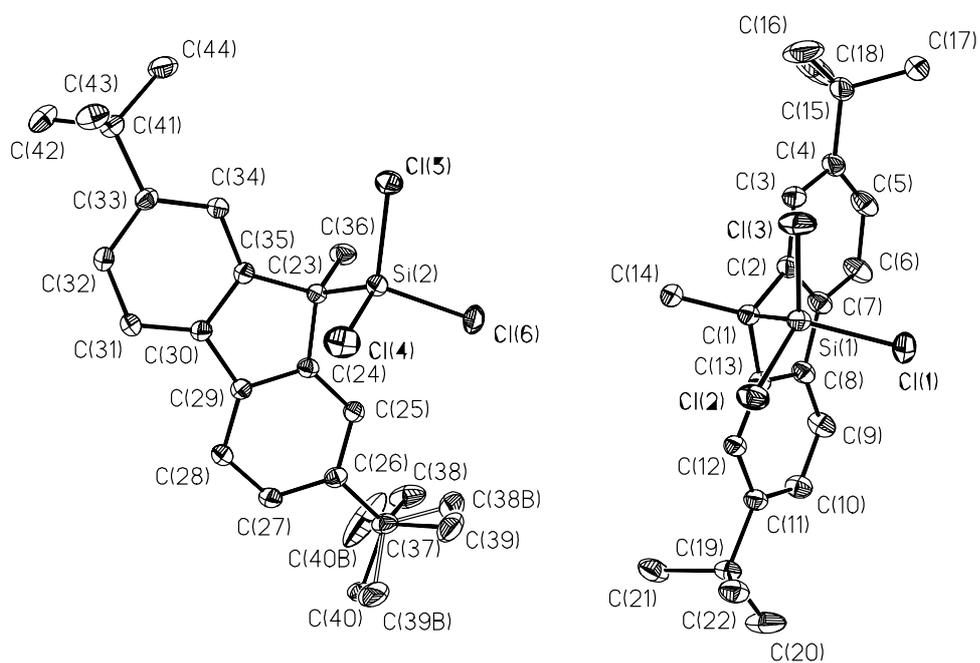


Tabelle 1: Crystal data and structure refinement for **1.4**.

Identification code	jono7
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₇ Cl ₃ Si
Formula weight	425.88
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 12.14400(10) Å alpha = 61.6700(4) deg. b = 14.59100(10) Å beta = 71.0900(4) deg. c = 15.19800(10) Å gamma = 87.3140(4) deg.
Volume	223.94(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.272 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.470 mm ⁻¹
F(000)	896
Crystal size, colour and habit	0.28 x 0.26 x 0.22 mm ³ , Colourless irregular
Theta range for data collection	3.12 to 30.00 deg.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	84354 / 12947 [R(int) = 0.108]
Completeness to theta	30.00 99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9036 and 0.8796
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12947 / 0 / 508
Goodness-of-fit on	F ² 1.018
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0848 [9577]
R indices (all data)	R1 = 0.0665, wR2 = 0.0947
Largest diff. peak and hole	0.369 and -0.447 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of t-butyl-group C(38)-C(40) on two positions (58:42).

Anhang

Tabelle 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1-4. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tenso

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	7066(1)	2567(1)	3738(1)	33(1)
Cl(2)	6403(1)	4592(1)	4115(1)	30(1)
Cl(3)	6766(1)	4790(1)	1802(1)	36(1)
Cl(4)	2290(1)	8649(1)	3746(1)	35(1)
Cl(5)	1991(1)	8349(1)	1824(1)	33(1)
Cl(6)	1884(1)	6282(1)	4058(1)	35(1)
Si(1)	6113(1)	3786(1)	3401(1)	21(1)
Si(2)	1409(1)	7757(1)	3435(1)	21(1)
C(1)	4511(1)	3323(1)	3869(1)	21(1)
C(2)	4390(1)	2642(1)	3383(1)	22(1)
C(3)	4536(2)	2953(1)	2326(1)	25(1)
C(4)	4421(1)	2195(1)	2035(1)	25(1)
C(5)	4159(2)	1141(1)	2826(1)	28(1)
C(6)	3993(2)	825(1)	3882(1)	29(1)
C(7)	4109(1)	1587(1)	4161(1)	23(1)
C(8)	3978(1)	1501(1)	5192(1)	21(1)
C(9)	3716(2)	644(1)	6196(1)	27(1)
C(10)	3666(2)	800(1)	7045(1)	25(1)
C(11)	3849(1)	1800(1)	6916(1)	21(1)
C(12)	4092(1)	2663(1)	5898(1)	21(1)
C(13)	4174(1)	2516(1)	5041(1)	20(1)
C(14)	3786(2)	4250(1)	3620(1)	26(1)
C(15)	4557(2)	2486(2)	888(1)	31(1)
C(16)	4840(3)	3666(2)	143(2)	74(1)
C(17)	5533(2)	1955(2)	465(1)	32(1)
C(18)	3406(2)	2105(3)	884(2)	80(1)
C(19)	3763(1)	1978(1)	7855(1)	23(1)
C(20)	3735(2)	957(2)	8850(2)	45(1)
C(21)	2633(2)	2460(2)	8115(1)	33(1)
C(22)	4824(2)	2736(1)	7552(1)	28(1)
C(23)	-223(1)	7717(1)	3994(1)	18(1)
C(24)	-539(1)	7354(1)	5177(1)	18(1)
C(25)	-532(1)	6369(1)	5999(1)	19(1)

Anhang

C(26)	-839(1)	6205(1)	7041(1)	20(1)
C(27)	-1165(1)	7049(1)	7219(1)	23(1)
C(28)	-1189(1)	8035(1)	6407(1)	23(1)
C(29)	-863(1)	8190(1)	5377(1)	19(1)
C(30)	-812(1)	9119(1)	4377(1)	19(1)
C(31)	-1027(1)	10140(1)	4147(1)	23(1)
C(32)	-942(1)	10865(1)	3113(1)	23(1)
C(33)	-674(1)	10599(1)	2299(1)	19(1)
C(34)	-436(1)	9576(1)	2537(1)	19(1)
C(35)	-487(1)	8852(1)	3564(1)	18(1)
C(36)	-876(2)	7038(1)	3748(1)	26(1)
C(37)	-830(2)	5120(1)	7955(1)	24(1)
C(38)	-1625(5)	4281(3)	8046(3)	40(1)
C(39)	469(4)	4809(4)	7650(3)	40(1)
C(40)	-1105(5)	5073(4)	9015(4)	31(1)
C(38B)	-111(8)	4463(5)	7634(4)	47(2)
C(39B)	-484(11)	5245(6)	8785(7)	57(2)
C(40B)	-2153(5)	4627(6)	8471(8)	85(4)
C(41)	-625(1)	11441(1)	1183(1)	21(1)
C(42)	-1740(2)	11982(1)	1250(1)	29(1)
C(43)	442(2)	12268(1)	701(1)	28(1)
C(44)	-502(2)	10982(1)	442(1)	31(1)

Kristallstrukturdaten von (1.7)

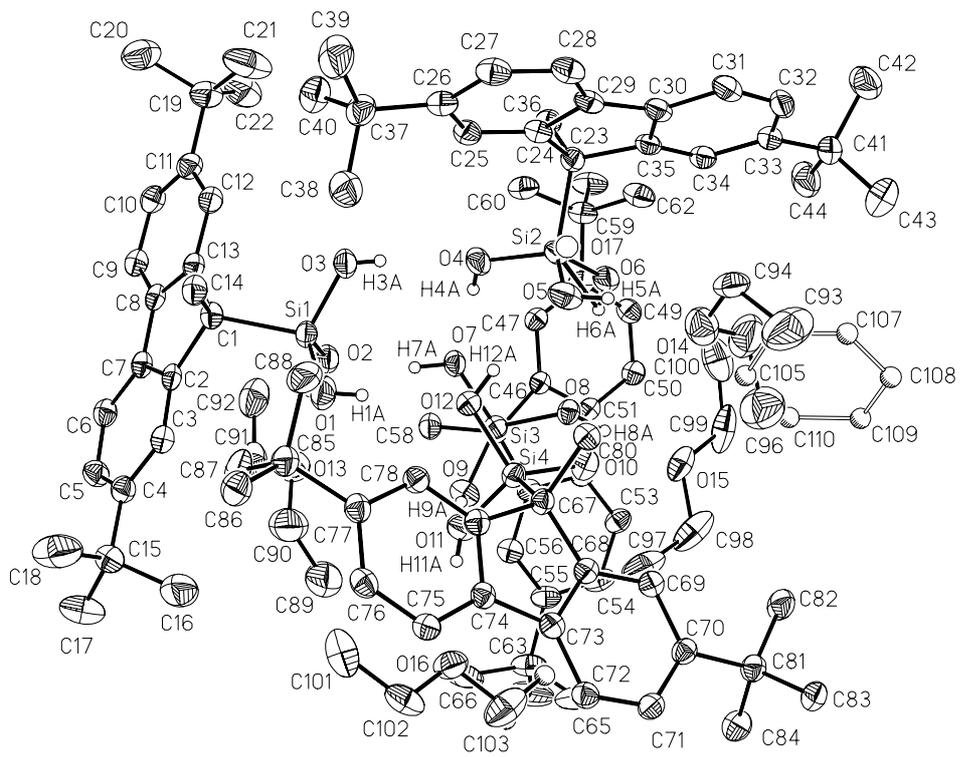


Tabelle 3: Crystal data and structure refinement for **1.9**.

Identification code	jono21
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	4 C ₂₂ H ₃₀ O ₃ Si + 3.78 C ₄ H ₁₀ O + 0.22 (H ₂ O + C ₆ H ₆)
Formula weight	1783.58
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 15.10100(10) Å alpha = 75.4750(5) deg. b = 15.2350(2) Å beta = 85.6460(6) deg. c = 25.0070(3) Å gamma = 75.1160(4) deg.
Volume	5382.05(10) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.101 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.114 mm ⁻¹
F(000)	1940
Crystal size, colour and habit	0.20 x 0.10 x 0.08 mm ³ , Colourless irregular
Theta range for data collection	2.93 to 25.00 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -28<=l<=29
Reflections collected / unique	105398 / 18854 [R(int) = 0.063]
Completeness to theta = 25.00	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9910 and 0.9776
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18854 / 0 / 1215
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1264 [13173]
R indices (all data)	R1 = 0.0836, wR2 = 0.1438
Largest diff. peak and hole	0.807 and -0.360 e.Å ⁻³

remarks: The ether C₉₃, C₉₄, O₁₄, C₉₅, C₉₆ shares the same site with the H₂O/benzene (78:22), the benzene was refined as a regular hexagon. Disorder of C₁₀₄ on two positions (69:31). Hydrogens of O₁ - O₁₂, H₂O/benzene and C₁₀₄ were refined isotropically.

Anhang

Tabelle 4: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1-4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	5758(1)	2804(1)	2253(1)	26(1)
Si(2)	4008(1)	5743(1)	2924(1)	27(1)
Si(3)	6177(1)	6042(1)	1575(1)	23(1)
Si(4)	7193(1)	4740(1)	3161(1)	23(1)
O(1)	6598(1)	2664(1)	2655(1)	41(1)
O(2)	5843(1)	3565(1)	1669(1)	34(1)
O(3)	4763(1)	3160(1)	2519(1)	33(1)
O(4)	4255(1)	5020(1)	2521(1)	34(1)
O(5)	4751(1)	5336(2)	3417(1)	40(1)
O(6)	4047(1)	6788(1)	2578(1)	35(1)
O(7)	5466(1)	5367(1)	1703(1)	26(1)
O(8)	5840(1)	6694(1)	2021(1)	24(1)
O(9)	7231(1)	5465(1)	1645(1)	30(1)
O(10)	6794(1)	5865(1)	3033(1)	31(1)
O(11)	7932(1)	4426(1)	2698(1)	32(1)
O(12)	6389(1)	4223(1)	3112(1)	27(1)
C(1)	5798(2)	1610(2)	2150(1)	25(1)
C(2)	6667(2)	1267(2)	1835(1)	24(1)
C(3)	7566(2)	985(2)	2008(1)	27(1)
C(4)	8281(2)	686(2)	1650(1)	29(1)
C(5)	8055(2)	697(2)	1115(1)	31(1)
C(6)	7156(2)	976(2)	937(1)	29(1)
C(7)	6457(2)	1254(2)	1299(1)	25(1)
C(8)	5462(2)	1522(2)	1240(1)	25(1)
C(9)	4910(2)	1586(2)	806(1)	28(1)
C(10)	3969(2)	1805(2)	877(1)	30(1)
C(11)	3555(2)	1977(2)	1373(1)	30(1)
C(12)	4115(2)	1925(2)	1804(1)	27(1)
C(13)	5061(2)	1701(2)	1739(1)	25(1)
C(14)	5702(2)	962(2)	2724(1)	30(1)
C(15)	9272(2)	329(2)	1855(1)	33(1)
C(16)	9516(2)	1032(2)	2136(2)	59(1)
C(17)	9969(2)	258(3)	1386(1)	56(1)

Anhang

C(18)	9377(2)	-611(2)	2253(2)	71(1)
C(19)	2504(2)	2220(2)	1421(1)	39(1)
C(20)	2157(2)	1392(2)	1331(1)	58(1)
C(21)	2168(2)	2381(3)	1978(1)	71(1)
C(22)	2100(2)	3086(3)	967(1)	61(1)
C(23)	2807(2)	5781(2)	3189(1)	25(1)
C(24)	2775(2)	4885(2)	3622(1)	25(1)
C(25)	3026(2)	3971(2)	3571(1)	28(1)
C(26)	2965(2)	3229(2)	4027(1)	30(1)
C(27)	2629(2)	3451(2)	4525(1)	32(1)
C(28)	2370(2)	4368(2)	4582(1)	31(1)
C(29)	2453(2)	5089(2)	4131(1)	26(1)
C(30)	2265(2)	6096(2)	4067(1)	26(1)
C(31)	1919(2)	6660(2)	4436(1)	31(1)
C(32)	1810(2)	7617(2)	4258(1)	32(1)
C(33)	2018(2)	8050(2)	3713(1)	30(1)
C(34)	2353(2)	7477(2)	3348(1)	28(1)
C(35)	2479(2)	6516(2)	3523(1)	25(1)
C(36)	2155(2)	5954(2)	2703(1)	30(1)
C(37)	3318(2)	2213(2)	3978(1)	34(1)
C(38)	4368(2)	1957(2)	3990(1)	45(1)
C(39)	2973(2)	1519(2)	4455(1)	58(1)
C(40)	3025(2)	2089(2)	3433(1)	44(1)
C(41)	1852(2)	9122(2)	3539(1)	39(1)
C(42)	844(2)	9570(2)	3666(2)	56(1)
C(43)	2469(3)	9436(3)	3871(2)	67(1)
C(44)	2034(2)	9475(2)	2926(1)	52(1)
C(45)	6037(2)	6757(2)	839(1)	23(1)
C(46)	5143(2)	7506(2)	797(1)	22(1)
C(47)	4255(2)	7394(2)	907(1)	25(1)
C(48)	3516(2)	8168(2)	872(1)	26(1)
C(49)	3690(2)	9063(2)	713(1)	29(1)
C(50)	4571(2)	9187(2)	607(1)	27(1)
C(51)	5302(2)	8400(2)	656(1)	22(1)
C(52)	6293(2)	8302(2)	586(1)	24(1)
C(53)	6814(2)	8965(2)	446(1)	31(1)
C(54)	7758(2)	8658(2)	401(1)	35(1)
C(55)	8209(2)	7711(2)	489(1)	31(1)

Anhang

C(56)	7679(2)	7058(2)	634(1)	28(1)
C(57)	6734(2)	7349(2)	684(1)	24(1)
C(58)	6091(2)	6100(2)	451(1)	30(1)
C(59)	2538(2)	8079(2)	1044(1)	32(1)
C(60)	2459(2)	7068(2)	1155(1)	36(1)
C(61)	1857(2)	8689(2)	587(1)	43(1)
C(62)	2286(2)	8417(2)	1578(1)	39(1)
C(63)	9260(2)	7417(2)	458(1)	41(1)
C(64)	9610(2)	7955(3)	-85(1)	62(1)
C(65)	9633(2)	7652(3)	944(1)	57(1)
C(66)	9625(2)	6368(2)	496(2)	59(1)
C(67)	7620(2)	4395(2)	3891(1)	22(1)
C(68)	8371(2)	4855(2)	3959(1)	22(1)
C(69)	8326(2)	5806(2)	3875(1)	24(1)
C(70)	9095(2)	6095(2)	3972(1)	24(1)
C(71)	9895(2)	5404(2)	4160(1)	26(1)
C(72)	9947(2)	4462(2)	4246(1)	26(1)
C(73)	9179(2)	4178(2)	4146(1)	22(1)
C(74)	9015(2)	3251(2)	4209(1)	22(1)
C(75)	9572(2)	2354(2)	4387(1)	26(1)
C(76)	9224(2)	1586(2)	4411(1)	27(1)
C(77)	8325(2)	1684(2)	4255(1)	25(1)
C(78)	7772(2)	2590(2)	4083(1)	25(1)
C(79)	8110(2)	3363(2)	4060(1)	22(1)
C(80)	6769(2)	4661(2)	4262(1)	26(1)
C(81)	9093(2)	7131(2)	3877(1)	27(1)
C(82)	8160(2)	7789(2)	3690(1)	36(1)
C(83)	9351(2)	7323(2)	4411(1)	31(1)
C(84)	9815(2)	7353(2)	3426(1)	33(1)
C(85)	7966(2)	833(2)	4236(1)	32(1)
C(86)	8503(2)	-70(2)	4622(1)	36(1)
C(87)	8085(2)	717(2)	3640(1)	45(1)
C(88)	6952(2)	980(2)	4404(2)	50(1)
C(89)	8766(3)	3934(3)	987(2)	77(1)
C(90)	8162(2)	3284(2)	1209(2)	73(1)
O(13)	7277(1)	3575(1)	966(1)	49(1)
C(91)	7232(3)	3452(2)	422(1)	58(1)
C(92)	6266(3)	3616(2)	271(1)	60(1)

Anhang

C(93)	5016(4)	6663(5)	4954(2)	88(2)
C(94)	4478(2)	6438(3)	4528(2)	45(1)
O(14)	4900(2)	6585(2)	3999(1)	50(1)
C(95)	4759(4)	7531(3)	3703(2)	71(1)
C(96)	5610(4)	7838(5)	3581(2)	77(2)
C(97)	7749(2)	7575(3)	2109(1)	63(1)
C(98)	7064(3)	8493(3)	1981(1)	62(1)
O(15)	6168(1)	8331(1)	2016(1)	42(1)
C(99)	5473(3)	9184(2)	1866(1)	59(1)
C(100)	4550(3)	8988(2)	2018(1)	61(1)
C(101)	9948(3)	2508(2)	2944(1)	60(1)
C(102)	10372(2)	3277(2)	2976(1)	45(1)
O(16)	9768(1)	4139(1)	2732(1)	41(1)
C(103)	10164(3)	4912(2)	2684(1)	61(1)
C(104)	9595(3)	5750(3)	2404(2)	55(2)
C(10B)	10275(9)	5414(9)	2137(5)	68(4)
O(17)	4566(10)	4275(10)	4529(6)	101(5)
C(105)	5299(9)	7438(8)	3744(4)	66(6)
C(106)	4840(7)	7288(6)	4250(4)	33(3)
C(107)	4720(8)	7930(8)	4574(4)	95(6)
C(108)	5060(10)	8722(8)	4393(5)	103(7)
C(109)	5519(10)	8872(8)	3888(6)	86(6)
C(110)	5639(10)	8230(10)	3564(5)	105(12)

Kristallstrukturdaten von (1.9)

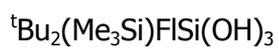
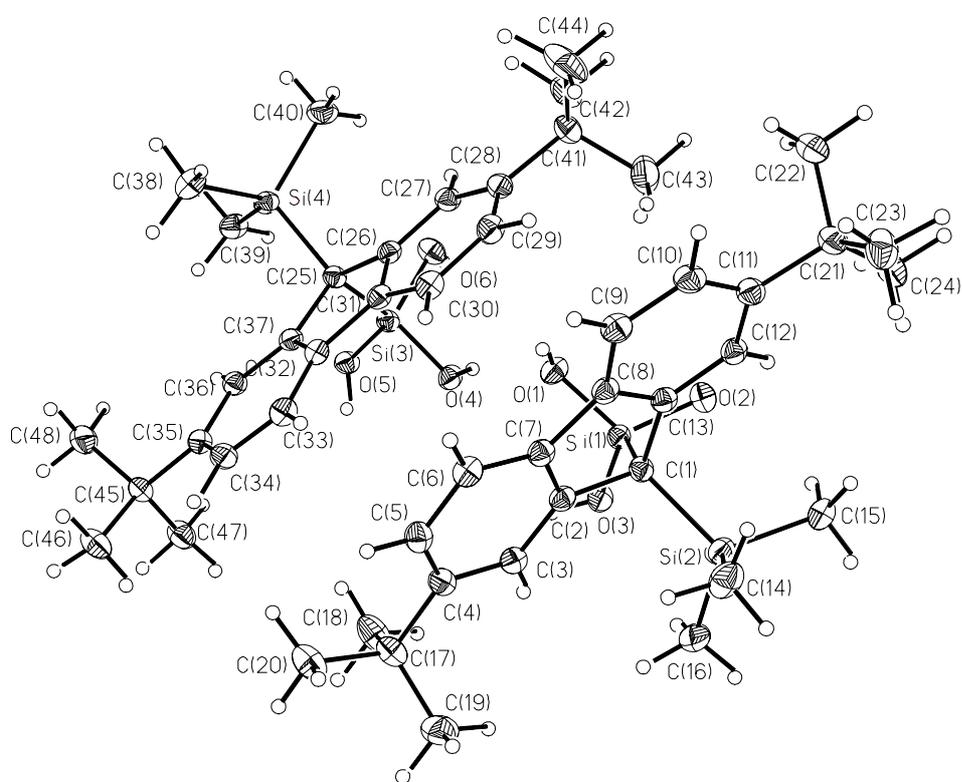


Tabelle 5: Crystal data and structure refinement for **1.9**.

Identification code	jono12
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₆ O ₃ Si ₂
Formula weight	428.71
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 13.96200(10) Å b = 13.97400(10) Å c = 15.3850(2) Å
Volume	2466.35(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.155 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.165 mm ⁻¹
F(000)	928
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.22 x 0.19
Theta range for data collection	2.92 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤
Reflections collected / unique	74448 / 14368 [R(i
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9694 and 0.9615
Refinement method	Full-matrix least-
Data / restraints / parameters	14368 / 0 / 811
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0449, wR ₂ =
R indices (all data)	R ₁ = 0.0663, wR ₂ =
Largest diff. peak and hole	0.630 and -0.406 e
remarks	Hydrogens refined

Anhang

Tabelle 6: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1-4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	3965(1)	7401(1)	2106(1)	18(1)
Si(2)	2823(1)	9733(1)	1453(1)	22(1)
O(1)	3712(1)	6166(1)	2752(1)	23(1)
O(2)	4730(1)	7561(1)	907(1)	25(1)
O(3)	4636(1)	7682(1)	2595(1)	23(1)
C(1)	2708(1)	8249(1)	2122(1)	18(1)
C(2)	1902(1)	8051(1)	3223(1)	19(1)
C(3)	1961(1)	8215(1)	4031(1)	21(1)
C(4)	1102(1)	8023(1)	4984(1)	21(1)
C(5)	192(1)	7646(1)	5105(1)	24(1)
C(6)	124(1)	7471(1)	4305(1)	23(1)
C(7)	976(1)	7677(1)	3359(1)	20(1)
C(8)	1113(1)	7601(1)	2394(1)	20(1)
C(9)	428(1)	7309(1)	2117(1)	23(1)
C(10)	739(1)	7380(1)	1110(1)	24(1)
C(11)	1732(1)	7735(1)	349(1)	22(1)
C(12)	2432(1)	7974(1)	648(1)	20(1)
C(13)	2122(1)	7919(1)	1661(1)	19(1)
C(14)	1429(1)	10333(1)	1646(1)	34(1)
C(15)	3639(1)	10062(1)	51(1)	26(1)
C(16)	3427(2)	10249(1)	2031(1)	34(1)
C(17)	1180(1)	8243(1)	5850(1)	25(1)
C(18)	2183(1)	7634(2)	6043(1)	35(1)
C(19)	1252(2)	9419(1)	5542(2)	37(1)
C(20)	217(1)	7890(2)	6862(1)	34(1)
C(21)	1990(1)	7876(1)	-768(1)	25(1)
C(22)	2050(2)	6813(1)	-870(1)	39(1)
C(23)	1094(1)	8600(1)	-1096(1)	34(1)
C(24)	3042(1)	8371(2)	-1503(1)	35(1)
Si(3)	4761(1)	3642(1)	4626(1)	18(1)
Si(4)	3467(1)	1609(1)	5789(1)	20(1)
O(4)	4656(1)	4915(1)	4082(1)	22(1)
O(5)	5307(1)	3452(1)	5433(1)	21(1)

Anhang

O(6)	5497(1)	3039(1)	3809(1)	25(1)
C(25)	3426(1)	3113(1)	5236(1)	17(1)
C(26)	2929(1)	3604(1)	4429(1)	18(1)
C(27)	3289(1)	3495(1)	3474(1)	20(1)
C(28)	2767(1)	4070(1)	2802(1)	21(1)
C(29)	1866(1)	4750(1)	3125(1)	23(1)
C(30)	1503(1)	4872(1)	4073(1)	22(1)
C(31)	2044(1)	4303(1)	4730(1)	18(1)
C(32)	1899(1)	4312(1)	5724(1)	19(1)
C(33)	1160(1)	4875(1)	6340(1)	22(1)
C(34)	1217(1)	4727(1)	7270(1)	23(1)
C(35)	2008(1)	4040(1)	7593(1)	20(1)
C(36)	2754(1)	3490(1)	6956(1)	20(1)
C(37)	2700(1)	3618(1)	6037(1)	18(1)
C(38)	2112(1)	1216(1)	6744(1)	30(1)
C(39)	4437(1)	1063(1)	6441(1)	26(1)
C(40)	3859(1)	1038(1)	4759(1)	30(1)
C(41)	3168(1)	4004(1)	1728(1)	26(1)
C(42)	4155(2)	3223(1)	1519(1)	35(1)
C(43)	3494(2)	5086(1)	931(1)	40(1)
C(44)	2289(2)	3661(2)	1604(2)	51(1)
C(45)	2110(1)	3907(1)	8589(1)	22(1)
C(46)	1138(1)	4406(1)	9277(1)	31(1)
C(47)	3103(1)	4428(1)	8308(1)	29(1)
C(48)	2246(2)	2736(1)	9199(1)	34(1)

Kristallstrukturdaten von (1.11)

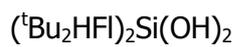
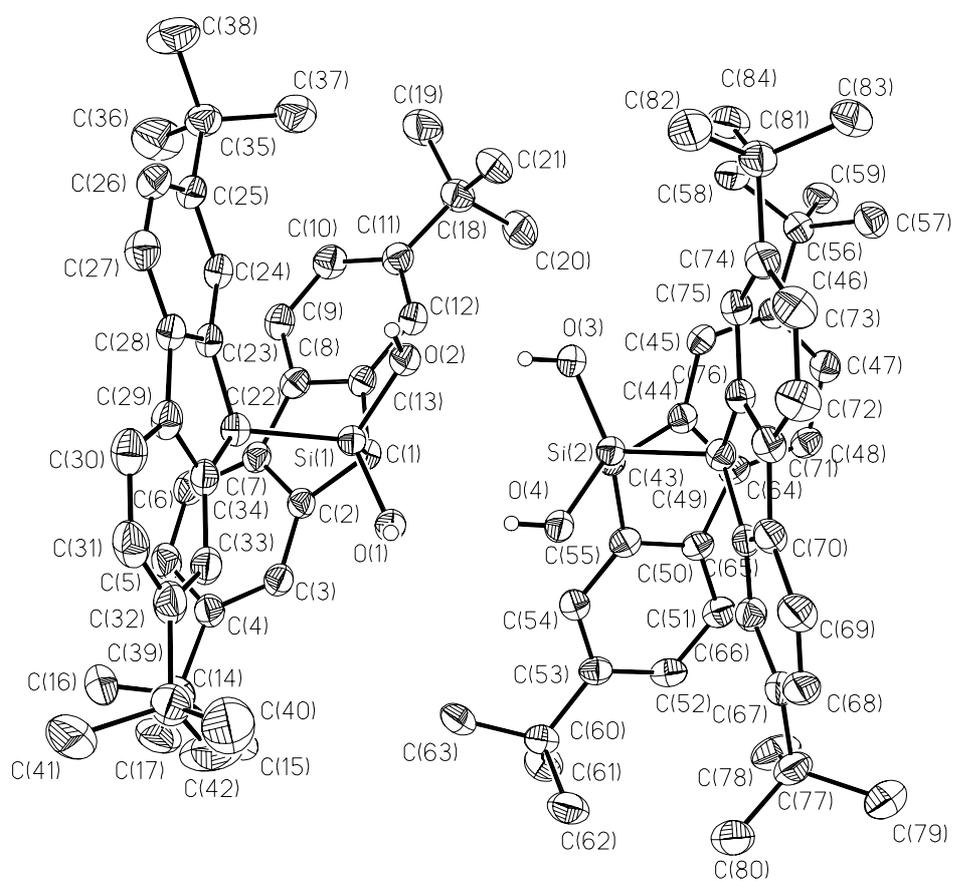


Tabelle 7: Crystal data and structure refinement for **1.11**.

Identification code	jono15
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₄₂ H ₅₂ O ₂ Si x 1.5 C ₆ H ₇ N
Formula weight	756.62
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 28.0800(3) Å alpha = b = 11.29900(10) Å beta c = 28.1540(3) Å gamma =
Volume	8847.83(15) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.136 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.093 mm ⁻¹
F(000)	3272
Crystal size, colour and habit	0.17 x 0.12 x 0.08 mm ³ , c
Theta range for data collection	2.91 to 25.00 deg.
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -13 ≤ k ≤ 13, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected / unique	99179 / 15555 [R(int) = 0.
Completeness to theta = 25.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9926 and 0.9843
Refinement method	Full-matrix least-squares
Data / restraints / parameters	15555 / 0 / 1016
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0528, wR ₂ = 0.1245
R indices (all data)	R ₁ = 0.0967, wR ₂ = 0.1451
Largest diff. peak and hole	0.582 and -0.447 e.Å ⁻³
remarks	H(1A), H(2A), H(3A), H(4A) refined isotropically.

Anhang

Tabelle 8: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1-4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	2289(1)	3494(1)	1861(1)	24(1)
O(1)	2846(1)	3782(2)	1799(1)	28(1)
O(2)	1922(1)	4023(2)	1418(1)	30(1)
C(1)	2256(1)	1832(2)	1815(1)	25(1)
C(2)	2434(1)	1308(2)	2301(1)	26(1)
C(3)	2884(1)	1425(2)	2571(1)	30(1)
C(4)	2966(1)	1003(2)	3040(1)	32(1)
C(5)	2578(1)	467(2)	3226(1)	37(1)
C(6)	2132(1)	334(2)	2958(1)	34(1)
C(7)	2054(1)	760(2)	2488(1)	28(1)
C(8)	1631(1)	760(2)	2120(1)	28(1)
C(9)	1173(1)	270(2)	2101(1)	34(1)
C(10)	855(1)	339(2)	1681(1)	36(1)
C(11)	977(1)	898(2)	1268(1)	31(1)
C(12)	1429(1)	1409(2)	1296(1)	29(1)
C(13)	1752(1)	1347(2)	1714(1)	25(1)
C(14)	3444(1)	1213(3)	3361(1)	42(1)
C(15)	3835(1)	1650(3)	3078(1)	43(1)
C(16)	3357(1)	2150(3)	3734(1)	55(1)
C(17)	3625(1)	56(3)	3612(1)	61(1)
C(18)	642(1)	881(2)	785(1)	38(1)
C(19)	120(1)	580(3)	850(1)	52(1)
C(20)	834(1)	-64(3)	467(1)	49(1)
C(21)	640(1)	2079(3)	530(1)	46(1)
C(22)	2146(1)	4052(2)	2463(1)	26(1)
C(23)	1652(1)	4602(2)	2435(1)	26(1)
C(24)	1206(1)	4108(2)	2278(1)	27(1)
C(25)	786(1)	4783(2)	2267(1)	30(1)
C(26)	834(1)	5962(2)	2417(1)	35(1)
C(27)	1277(1)	6471(2)	2576(1)	33(1)
C(28)	1689(1)	5784(2)	2587(1)	29(1)

Anhang

C(29)	2199(1)	6055(2)	2743(1)	30(1)
C(30)	2425(1)	7069(2)	2945(1)	38(1)
C(31)	2917(1)	7059(3)	3078(1)	41(1)
C(32)	3198(1)	6066(3)	3021(1)	40(1)
C(33)	2966(1)	5050(2)	2818(1)	34(1)
C(34)	2471(1)	5046(2)	2680(1)	29(1)
C(35)	299(1)	4225(2)	2087(1)	34(1)
C(36)	212(1)	3172(3)	2403(1)	65(1)
C(37)	305(1)	3785(3)	1571(1)	49(1)
C(38)	-117(1)	5095(3)	2080(1)	59(1)
C(39)	3746(1)	6110(3)	3177(1)	50(1)
C(40)	3959(1)	7085(4)	2879(1)	89(1)
C(41)	3840(1)	6464(4)	3704(1)	71(1)
C(42)	3988(1)	4968(4)	3101(2)	96(2)
Si(2)	2592(1)	2948(1)	453(1)	24(1)
O(3)	2060(1)	3438(2)	507(1)	30(1)
O(4)	3004(1)	3360(2)	883(1)	29(1)
C(43)	2536(1)	1273(2)	429(1)	24(1)
C(44)	2322(1)	940(2)	-75(1)	26(1)
C(45)	1889(1)	1305(2)	-332(1)	26(1)
C(46)	1783(1)	1046(2)	-818(1)	27(1)
C(47)	2125(1)	410(2)	-1037(1)	30(1)
C(48)	2553(1)	28(2)	-785(1)	30(1)
C(49)	2658(1)	284(2)	-293(1)	26(1)
C(50)	3070(1)	14(2)	69(1)	28(1)
C(51)	3472(1)	-699(2)	61(1)	32(1)
C(52)	3781(1)	-887(2)	482(1)	34(1)
C(53)	3708(1)	-364(2)	917(1)	29(1)
C(54)	3313(1)	384(2)	917(1)	28(1)
C(55)	2997(1)	568(2)	499(1)	28(1)
C(56)	1320(1)	1477(2)	-1119(1)	30(1)
C(57)	1451(1)	2379(2)	-1488(1)	39(1)
C(58)	982(1)	2079(2)	-814(1)	38(1)
C(59)	1049(1)	422(2)	-1377(1)	37(1)
C(60)	4062(1)	-621(2)	1375(1)	34(1)
C(61)	4171(1)	-1948(2)	1412(1)	45(1)

Anhang

C(62)	4530(1)	56(3)	1354(1)	46(1)
C(63)	3853(1)	-238(3)	1825(1)	45(1)
C(64)	2777(1)	3533(2)	-124(1)	25(1)
C(65)	3311(1)	3794(2)	-84(1)	26(1)
C(66)	3696(1)	3026(2)	1(1)	29(1)
C(67)	4166(1)	3437(2)	-1(1)	32(1)
C(68)	4228(1)	4650(2)	-70(1)	37(1)
C(69)	3850(1)	5432(2)	-155(1)	37(1)
C(70)	3382(1)	4996(2)	-173(1)	30(1)
C(71)	2914(1)	5556(2)	-315(1)	30(1)
C(72)	2791(1)	6688(2)	-488(1)	39(1)
C(73)	2314(1)	6967(2)	-626(1)	39(1)
C(74)	1945(1)	6146(2)	-595(1)	33(1)
C(75)	2073(1)	5009(2)	-427(1)	29(1)
C(76)	2553(1)	4718(2)	-291(1)	26(1)
C(77)	4604(1)	2620(3)	58(1)	40(1)
C(78)	4461(1)	1322(3)	81(1)	54(1)
C(79)	4878(1)	2772(3)	-376(1)	53(1)
C(80)	4935(1)	2939(3)	520(1)	49(1)
C(81)	1422(1)	6546(2)	-737(1)	34(1)
C(82)	1309(1)	7539(3)	-396(1)	45(1)
C(83)	1351(1)	7024(3)	-1254(1)	42(1)
C(84)	1062(1)	5533(2)	-713(1)	40(1)
N(1)	3185(1)	6029(2)	1698(1)	37(1)
C(85)	2872(1)	6876(2)	1451(1)	31(1)
C(86)	2659(1)	7743(2)	1695(1)	40(1)
C(87)	2344(1)	8548(3)	1448(1)	51(1)
C(88)	2242(1)	8490(3)	955(1)	55(1)
C(89)	2458(1)	7631(3)	711(1)	51(1)
C(90)	2769(1)	6826(3)	954(1)	39(1)
N(2)	3902(1)	4868(2)	1094(1)	39(1)
C(91)	4240(1)	4429(2)	1464(1)	33(1)
C(92)	4675(1)	4998(3)	1597(1)	49(1)
C(93)	4992(1)	4591(3)	1974(1)	60(1)
C(94)	4887(1)	3607(3)	2233(1)	51(1)
C(95)	4459(1)	3033(3)	2101(1)	46(1)

Anhang

C(96)	4136(1)	3440(3)	1722(1)	40(1)
N(3)	1603(1)	6250(2)	1330(1)	45(1)
C(97)	1125(1)	6338(2)	1091(1)	38(1)
C(98)	796(1)	7041(3)	1275(1)	49(1)
C(99)	327(1)	7086(3)	1058(1)	58(1)
C(100)	187(1)	6446(3)	645(1)	55(1)
C(101)	517(1)	5747(3)	453(1)	61(1)
C(102)	990(1)	5691(3)	680(1)	50(1)

Kristallstrukturdaten von (1.12)

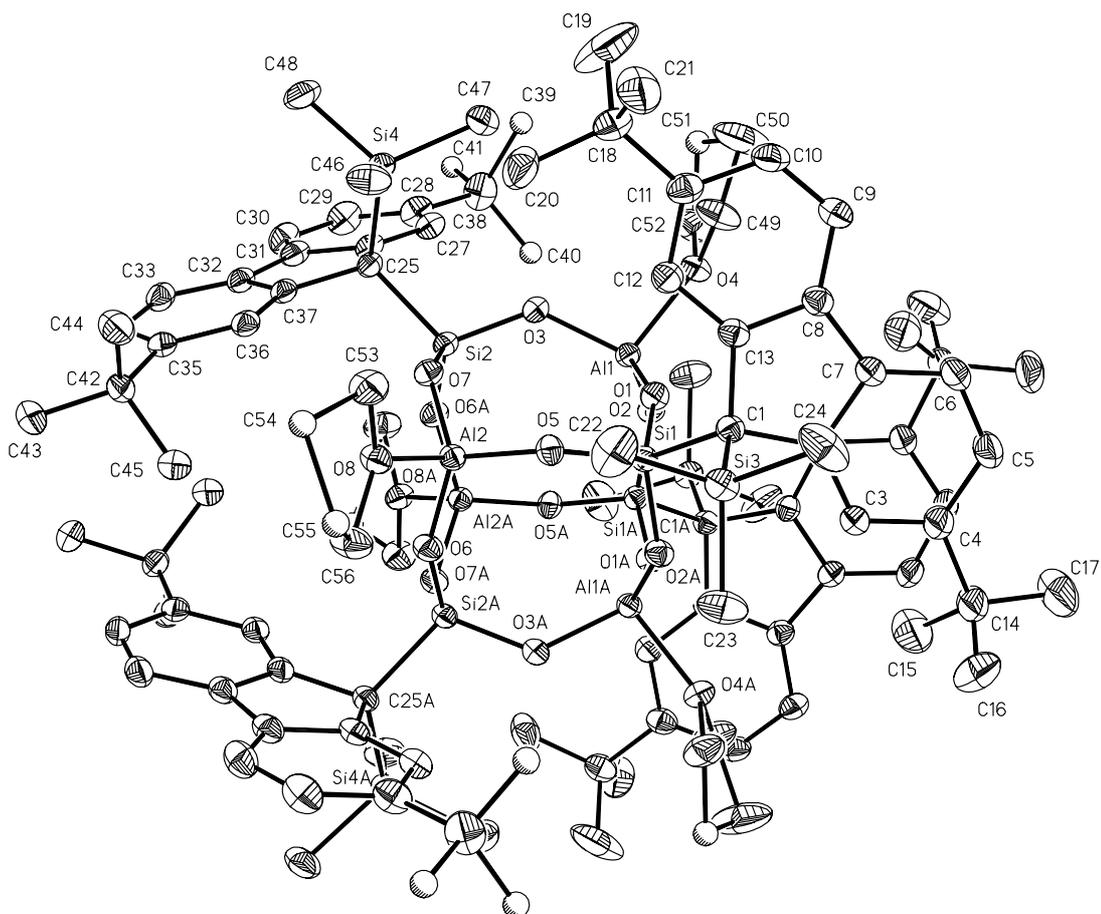


Tabelle 9: Crystal data and structure refinement for **1.12**.

Identification code	jono17
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₁₁₂ H ₁₆₄ Al ₄ O ₁₆ Si ₈ + 1.5 C ₄ H ₁₀ + 1.5 C ₄ H ₈ O
Formula weight	2318.41
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2/c
Unit cell dimensions	a = 15.15800(10) Å alpha = 90 deg b = 18.9990(2) Å beta = 111.6860 c = 25.7480(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	6890.27(10) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.117 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.161 mm ⁻¹
F(000)	2502
Crystal size, colour and habit	0.45 x 0.16 x 0.07 mm ³ , Colourless
Theta range for data collection	2.96 to 30.00 deg.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -26 ≤ k ≤ 26, -36 ≤ l ≤ 36
Reflections collected / unique	124068 / 20047 [R(int) = 0.052]
Completeness to theta = 30.00	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9888 and 0.9309
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	20047 / 86 / 745
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1427 [13775]
R indices (all data)	R1 = 0.0872, wR2 = 0.1645
Largest diff. peak and hole	0.736 and -0.448 e.Å ⁻³

remarks: Disorder of t-butylgroup C39, C40, positions (69:31), one Carbon (C51) THF O4, C49 to C52 on two positions two Carbons (C54, C55) of THF O8, C two positions (53:47). Disorder of O9A to C60A (Ether) on center, O10A to C64A (THF) on two p (58:42). O11 to C68 (Ether) and O12 (THF) shares the same side with a 5 deviation. These THF solvents were with SAME and SADI to make 1,2- and 1,3-distances similar.

Anhang

Tabelle 10: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1-4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	-987(1)	1992(1)	6649(1)	18(1)
Al(2)	1192(1)	3493(1)	7240(1)	18(1)
Si(1)	1293(1)	1892(1)	7242(1)	18(1)
Si(2)	-970(1)	3594(1)	6568(1)	18(1)
Si(3)	3294(1)	1337(1)	7250(1)	24(1)
Si(4)	-1517(1)	4136(1)	5308(1)	22(1)
O(1)	183(1)	1783(1)	6875(1)	22(1)
O(2)	-1538(1)	1760(1)	7100(1)	21(1)
O(3)	-1285(1)	2803(1)	6332(1)	22(1)
O(4)	-1558(1)	1389(1)	6044(1)	24(1)
O(5)	1623(1)	2680(1)	7154(1)	22(1)
O(6)	1242(1)	3716(1)	7891(1)	23(1)
O(7)	154(1)	3713(1)	6708(1)	21(1)
O(8)	2130(1)	4087(1)	7174(1)	24(1)
C(1)	1949(1)	1217(1)	6982(1)	20(1)
C(2)	1761(1)	468(1)	7113(1)	21(1)
C(3)	1897(1)	159(1)	7626(1)	26(1)
C(4)	1713(2)	-553(1)	7660(1)	34(1)
C(5)	1397(2)	-954(1)	7170(1)	39(1)
C(6)	1247(2)	-653(1)	6651(1)	32(1)
C(7)	1420(1)	59(1)	6621(1)	24(1)
C(8)	1328(1)	514(1)	6148(1)	23(1)
C(9)	1023(1)	380(1)	5577(1)	28(1)
C(10)	1017(1)	922(1)	5217(1)	30(1)
C(11)	1295(1)	1609(1)	5411(1)	27(1)
C(12)	1573(1)	1743(1)	5982(1)	24(1)
C(13)	1608(1)	1198(1)	6351(1)	22(1)
C(14)	1863(2)	-873(1)	8235(1)	47(1)
C(15)	1284(2)	-444(1)	8510(1)	59(1)
C(16)	2911(3)	-829(2)	8603(1)	69(1)
C(17)	1532(4)	-1634(1)	8194(1)	90(1)

Anhang

C(18)	1321(2)	2189(1)	5003(1)	34(1)
C(19)	378(2)	2230(2)	4517(1)	84(1)
C(20)	1549(2)	2910(1)	5275(1)	48(1)
C(21)	2125(2)	2009(1)	4789(1)	51(1)
C(22)	3618(2)	2184(1)	7002(1)	46(1)
C(23)	3798(2)	1326(1)	8029(1)	39(1)
C(24)	3778(2)	592(2)	6964(1)	48(1)
C(25)	-1625(1)	4270(1)	6019(1)	20(1)
C(26)	-2673(1)	4317(1)	5921(1)	22(1)
C(27)	-3348(1)	3784(1)	5788(1)	25(1)
C(28)	-4300(1)	3939(1)	5702(1)	31(1)
C(29)	-4538(1)	4639(1)	5761(1)	34(1)
C(30)	-3870(1)	5173(1)	5901(1)	31(1)
C(31)	-2932(1)	5018(1)	5983(1)	25(1)
C(32)	-2080(1)	5455(1)	6149(1)	23(1)
C(33)	-1933(1)	6171(1)	6268(1)	27(1)
C(34)	-1016(1)	6437(1)	6457(1)	26(1)
C(35)	-227(1)	6006(1)	6529(1)	23(1)
C(36)	-389(1)	5293(1)	6388(1)	22(1)
C(37)	-1302(1)	5017(1)	6197(1)	21(1)
C(38)	-5035(2)	3346(1)	5565(1)	39(1)
C(39)	-5007(3)	2950(2)	5035(2)	44(1)
C(40)	-4812(3)	2864(2)	6042(2)	48(1)
C(41)	-6050(2)	3641(2)	5390(2)	41(1)
C(39B)	-4635(6)	2574(4)	5558(3)	45(2)
C(40B)	-5361(7)	3244(5)	6116(4)	56(2)
C(41B)	-5893(6)	3468(5)	5086(4)	51(2)
C(42)	801(1)	6269(1)	6776(1)	26(1)
C(43)	879(2)	7030(1)	6981(1)	34(1)
C(44)	1253(2)	6213(1)	6332(1)	34(1)
C(45)	1366(2)	5806(1)	7279(1)	32(1)
C(46)	-247(1)	4189(1)	5383(1)	35(1)
C(47)	-2003(2)	3266(1)	4998(1)	38(1)
C(48)	-2204(2)	4840(1)	4820(1)	36(1)
C(49)	-1107(2)	1226(1)	5643(1)	41(1)
C(50)	-1920(2)	1002(2)	5125(1)	72(1)

Anhang

C(51)	-2801(2)	1354(2)	5161(1)	39(1)
C(51B)	-2648(8)	1002(8)	5194(4)	34(3)
C(52)	-2593(1)	1380(1)	5764(1)	37(1)
C(53)	2367(1)	4117(1)	6672(1)	32(1)
C(54)	3226(1)	4597(1)	6851(1)	36(1)
C(55)	3781(3)	4336(3)	7464(2)	35(1)
C(54B)	3424(4)	4284(3)	6880(2)	40(1)
C(55B)	3591(4)	4657(4)	7409(2)	43(1)
C(56)	2972(1)	4266(1)	7672(1)	35(1)
O(9A)	-4669(3)	92(3)	4959(2)	63(1)
C(57A)	-4619(8)	-543(7)	4691(5)	101(3)
C(58A)	-3940(7)	-581(6)	4467(4)	109(3)
C(59A)	-5335(9)	198(8)	5208(5)	110(4)
C(60A)	-5351(7)	890(5)	5441(4)	97(3)
O(10A)	-2956(8)	2022(6)	3526(5)	101(3)
C(61A)	-3438(8)	1383(6)	3543(5)	64(3)
C(62A)	-4054(16)	1230(8)	2973(8)	184(11)
C(63A)	-4340(7)	1909(6)	2767(5)	68(3)
C(64A)	-3386(10)	2198(8)	2954(6)	103(5)
O(10B)	-3755(9)	2226(7)	3945(6)	100(4)
C(61B)	-4569(11)	1799(8)	3756(7)	80(5)
C(62B)	-4249(10)	1202(7)	3542(6)	66(4)
C(63B)	-3640(15)	1503(10)	3252(8)	97(6)
C(64B)	-3149(12)	1972(10)	3717(9)	87(6)
O(11)	-5103(7)	6127(4)	7338(3)	61(2)
C(65)	-4944(9)	6353(7)	6860(5)	52(3)
C(66)	-4270(3)	6740(3)	6947(19)	230(19)
C(67)	-4476(10)	6451(8)	7860(5)	66(3)
C(68)	-4730(14)	6186(9)	8357(8)	76(4)
O(12)	-5721(7)	6120(5)	6375(4)	73(3)
C(69)	-5105(9)	5844(8)	6881(6)	79(4)
C(70)	-4254(10)	6223(8)	7021(6)	78(4)
C(71)	-4512(16)	6856(10)	6686(10)	144(10)
C(72)	-5384(13)	6697(9)	6228(8)	116(6)

Kristallstrukturdaten von (1.19)

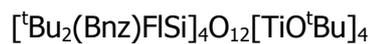
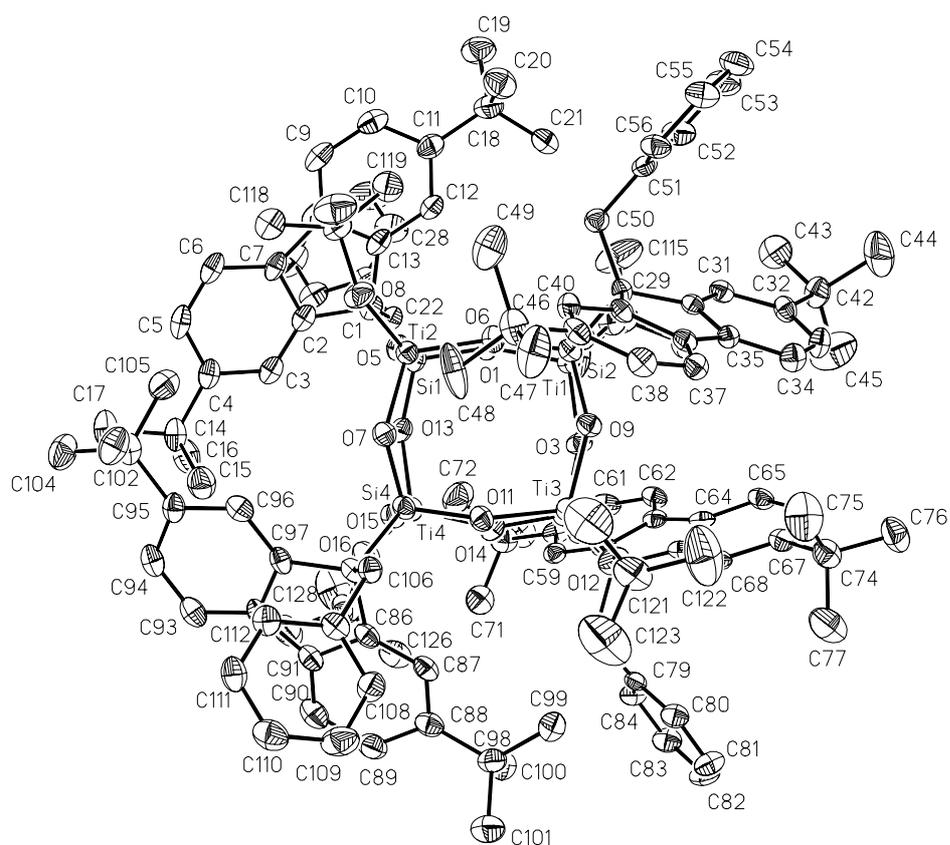


Tabelle 11: Crystal data and structure refinement for **1.19**.

Identification code	jono19
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C128 H160 O16 Si4 Ti4 + 6 C H2 Cl2
Formula weight	2768.08
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 16.4915(19) Å alpha = 90 deg. b = 36.504(5) Å beta = 96.088(10) c = 24.066(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	14406(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.276 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.527 mm ⁻¹
F(000)	5808
Crystal size, colour and habit	0.28 x 0.26 x 0.23 mm ³ , colourless
Theta range for data collection	3.01 to 25.00 deg.
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -43 ≤ k ≤ 43, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected / unique	120962 / 25298 [R(int) = 0.0806]
Completeness to theta = 25.00	99.7%
Absorption correction	multi-scan (SADABS)
Max. and min. transmission	0.8884 and 0.8664
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F
Data / restraints / parameters	25298 / 30 / 1635
Goodness-of-fit on F ²	0.994
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1209 [14329]
R indices (all data)	R1 = 0.1294, wR2 = 0.1492
Largest diff. peak and hole	0.959 and -0.454 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of t-butyl-groups C(19)-C(21) and C(47)-C(49) on two positions (67:33, 66:34). Disorder of dichlormethanes C132, Cl7, Cl8 and C134, Cl11, Cl12 on two positions (80:20, 52:48). Disordered dichlormethane were restrained as C129, Cl1, Cl2.

Anhang

Tabelle 12: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1-4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti(1)	6625(1)	968(1)	1499(1)	23(1)
Ti(2)	8331(1)	1693(1)	2778(1)	22(1)
Ti(3)	7121(1)	641(1)	3363(1)	24(1)
Ti(4)	5511(1)	1677(1)	2840(1)	25(1)
Si(1)	6688(1)	1842(1)	1865(1)	24(1)
Si(2)	8270(1)	820(1)	2359(1)	22(1)
Si(3)	5464(1)	794(1)	2519(1)	23(1)
Si(4)	7171(1)	1525(1)	3734(1)	24(1)
O(1)	6626(2)	1458(1)	1518(1)	28(1)
O(2)	7635(2)	839(1)	1796(1)	26(1)
O(3)	5878(2)	814(1)	1939(1)	28(1)
O(4)	6397(2)	818(1)	804(1)	31(1)
O(5)	7536(2)	1859(1)	2274(1)	26(1)
O(6)	8531(2)	1232(1)	2564(1)	26(1)
O(7)	7952(2)	1690(1)	3457(1)	26(1)
O(8)	9228(2)	1955(1)	2816(1)	34(1)
O(9)	7841(2)	617(1)	2851(1)	26(1)
O(10)	6105(2)	621(1)	3006(1)	27(1)
O(11)	7216(2)	1081(1)	3698(1)	28(1)
O(12)	7278(2)	289(1)	3862(1)	34(1)
O(13)	5916(2)	1863(1)	2231(1)	27(1)
O(14)	5220(2)	1207(1)	2696(1)	28(1)
O(15)	6328(2)	1668(1)	3392(1)	27(1)
O(16)	4672(2)	1938(1)	3003(1)	38(1)
C(1)	6643(2)	2227(1)	1350(2)	26(1)
C(2)	6711(2)	2583(1)	1670(2)	26(1)
C(3)	6195(2)	2721(1)	2033(2)	28(1)
C(4)	6385(3)	3042(1)	2330(2)	29(1)
C(5)	7108(3)	3219(1)	2236(2)	35(1)
C(6)	7633(3)	3088(1)	1876(2)	34(1)
C(7)	7437(2)	2763(1)	1589(2)	28(1)
C(8)	7870(2)	2547(1)	1200(2)	27(1)
C(9)	8608(3)	2601(1)	977(2)	35(1)

Anhang

C(10)	8882(3)	2340(1)	627(2)	35(1)
C(11)	8447(3)	2015(1)	492(2)	32(1)
C(12)	7706(2)	1967(1)	713(2)	28(1)
C(13)	7417(2)	2230(1)	1058(2)	26(1)
C(14)	5823(3)	3172(1)	2763(2)	37(1)
C(15)	5869(3)	2891(1)	3243(2)	45(1)
C(16)	4945(3)	3195(1)	2495(2)	46(1)
C(17)	6076(3)	3546(1)	3004(2)	48(1)
C(18)	8785(3)	1729(1)	121(2)	41(1)
C(19)	8959(5)	1895(2)	-419(3)	48(2)
C(20)	9662(4)	1602(2)	431(3)	46(2)
C(21)	8277(5)	1392(2)	52(3)	51(2)
C(19B)	9509(10)	1806(4)	-133(7)	51(5)
C(20B)	8768(11)	1361(5)	354(7)	55(5)
C(21B)	8056(9)	1698(4)	-458(6)	46(4)
C(22)	5851(2)	2188(1)	947(2)	27(1)
C(23)	5743(2)	2466(1)	483(2)	29(1)
C(24)	5340(2)	2792(1)	551(2)	34(1)
C(25)	5194(3)	3034(1)	100(2)	45(1)
C(26)	5444(3)	2947(2)	-410(2)	56(2)
C(27)	5870(3)	2629(2)	-474(2)	58(2)
C(28)	6014(3)	2391(1)	-32(2)	44(1)
C(29)	9198(2)	566(1)	2181(1)	21(1)
C(30)	8909(2)	188(1)	1993(2)	20(1)
C(31)	8458(2)	88(1)	1501(2)	24(1)
C(32)	8226(2)	-273(1)	1407(2)	26(1)
C(33)	8430(2)	-524(1)	1830(2)	30(1)
C(34)	8882(2)	-431(1)	2327(2)	29(1)
C(35)	9139(2)	-73(1)	2405(2)	22(1)
C(36)	9659(2)	108(1)	2857(2)	22(1)
C(37)	10065(2)	-21(1)	3350(2)	24(1)
C(38)	10527(2)	218(1)	3698(2)	29(1)
C(39)	10600(2)	588(1)	3570(2)	26(1)
C(40)	10177(2)	717(1)	3077(2)	25(1)
C(41)	9721(2)	481(1)	2722(2)	21(1)
C(42)	7766(3)	-395(1)	852(2)	35(1)
C(43)	7678(3)	-88(1)	426(2)	49(1)
C(44)	8263(4)	-702(1)	604(2)	64(2)

Anhang

C(45)	6932(3)	-539(2)	950(2)	72(2)
C(46)	11103(3)	854(1)	3961(2)	35(1)
C(47)	11568(5)	665(2)	4442(3)	55(3)
C(48)	10516(5)	1138(2)	4158(3)	65(3)
C(49)	11726(5)	1052(2)	3622(3)	52(3)
C(47B)	10666(8)	882(4)	4522(5)	38(4)
C(48B)	11212(8)	1233(4)	3738(5)	28(4)
C(49B)	11997(9)	707(4)	4118(7)	49(5)
C(50)	9615(2)	791(1)	1746(2)	25(1)
C(51)	10241(2)	578(1)	1466(2)	25(1)
C(52)	10079(3)	472(1)	910(2)	36(1)
C(53)	10642(3)	273(1)	648(2)	44(1)
C(54)	11376(3)	176(1)	934(2)	42(1)
C(55)	11549(3)	283(1)	1479(2)	36(1)
C(56)	10986(2)	483(1)	1741(2)	30(1)
C(57)	4533(2)	496(1)	2451(1)	21(1)
C(58)	3958(2)	631(1)	1959(2)	22(1)
C(59)	3504(2)	950(1)	1904(2)	26(1)
C(60)	3020(2)	1028(1)	1407(2)	30(1)
C(61)	3035(2)	778(1)	967(2)	32(1)
C(62)	3493(2)	462(1)	1013(2)	27(1)
C(63)	3949(2)	384(1)	1514(2)	23(1)
C(64)	4460(2)	69(1)	1693(2)	24(1)
C(65)	4640(2)	-250(1)	1417(2)	29(1)
C(66)	5103(2)	-516(1)	1702(2)	29(1)
C(67)	5417(2)	-476(1)	2260(2)	29(1)
C(68)	5249(2)	-145(1)	2526(2)	25(1)
C(69)	4779(2)	124(1)	2249(1)	21(1)
C(70)	2519(3)	1380(1)	1354(2)	38(1)
C(71)	2065(3)	1443(1)	1869(2)	43(1)
C(72)	3100(3)	1700(1)	1291(2)	60(2)
C(73)	1866(3)	1371(2)	847(2)	56(2)
C(74)	5928(3)	-773(1)	2582(2)	37(1)
C(75)	6785(3)	-627(2)	2725(2)	69(2)
C(76)	5970(3)	-1125(1)	2248(2)	49(1)
C(77)	5551(4)	-871(2)	3118(2)	67(2)
C(78)	4188(2)	499(1)	3030(2)	27(1)
C(79)	3534(2)	226(1)	3115(2)	23(1)

Anhang

C(80)	3703(2)	-71(1)	3467(2)	31(1)
C(81)	3097(3)	-315(1)	3583(2)	37(1)
C(82)	2316(3)	-267(1)	3341(2)	39(1)
C(83)	2135(3)	23(1)	2981(2)	35(1)
C(84)	2743(2)	268(1)	2872(2)	29(1)
C(85)	7198(2)	1664(1)	4487(2)	24(1)
C(86)	6389(2)	1552(1)	4686(2)	26(1)
C(87)	6054(2)	1208(1)	4710(2)	26(1)
C(88)	5268(3)	1159(1)	4868(2)	32(1)
C(89)	4851(3)	1471(1)	5017(2)	37(1)
C(90)	5175(3)	1821(1)	4985(2)	37(1)
C(91)	5950(2)	1864(1)	4816(2)	29(1)
C(92)	6437(2)	2188(1)	4729(2)	26(1)
C(93)	6295(3)	2559(1)	4798(2)	34(1)
C(94)	6876(3)	2811(1)	4671(2)	34(1)
C(95)	7599(2)	2706(1)	4471(2)	27(1)
C(96)	7745(2)	2329(1)	4411(1)	26(1)
C(97)	7175(2)	2076(1)	4536(2)	23(1)
C(98)	4861(3)	786(1)	4886(2)	35(1)
C(99)	5371(3)	480(1)	4662(2)	45(1)
C(100)	4039(3)	791(1)	4531(2)	42(1)
C(101)	4731(3)	696(1)	5489(2)	48(1)
C(102)	8254(3)	2980(1)	4330(2)	33(1)
C(103)	9016(3)	2931(1)	4743(2)	45(1)
C(104)	7971(3)	3377(1)	4357(2)	47(1)
C(105)	8479(3)	2910(1)	3733(2)	45(1)
C(106)	7949(2)	1485(1)	4828(2)	25(1)
C(107)	7984(2)	1546(1)	5451(2)	27(1)
C(108)	7701(3)	1280(1)	5792(2)	33(1)
C(109)	7744(3)	1328(1)	6366(2)	44(1)
C(110)	8074(3)	1646(1)	6603(2)	40(1)
C(111)	8346(3)	1916(1)	6270(2)	33(1)
C(112)	8303(2)	1867(1)	5699(2)	30(1)
C(113)	5756(3)	818(1)	344(2)	38(1)
C(114)	5083(3)	1078(1)	489(2)	62(2)
C(115)	6144(4)	938(2)	-163(2)	85(2)
C(116)	5434(3)	431(1)	281(2)	41(1)
C(117)	9835(2)	2134(1)	2522(2)	31(1)

Anhang

C(118)	9623(3)	2537(1)	2495(2)	52(1)
C(119)	9792(3)	1965(1)	1941(2)	39(1)
C(120)	10651(3)	2062(2)	2853(2)	49(1)
C(121)	7867(3)	124(1)	4262(2)	46(1)
C(122)	8108(4)	-228(2)	4067(2)	90(2)
C(123)	7625(4)	176(2)	4830(2)	93(2)
C(124)	8650(3)	377(2)	4268(2)	77(2)
C(125)	3940(3)	2026(1)	3245(2)	40(1)
C(126)	3585(4)	1676(2)	3434(2)	70(2)
C(127)	4160(3)	2286(1)	3726(2)	54(1)
C(128)	3378(3)	2213(2)	2784(2)	74(2)
C(129)	587(4)	-603(2)	1641(2)	70(2)
CI(1)	918(1)	-816(1)	2266(1)	71(1)
CI(2)	500(1)	-897(1)	1071(1)	102(1)
C(130)	4753(3)	3919(1)	1166(2)	49(1)
CI(3)	5798(1)	3833(1)	1277(1)	66(1)
CI(4)	4501(1)	4216(1)	600(1)	67(1)
C(131)	7233(3)	3344(2)	358(2)	57(2)
CI(5)	7759(1)	3703(1)	717(1)	61(1)
CI(6)	7703(1)	3193(1)	-214(1)	68(1)
C(132)	3801(4)	-2082(2)	3768(2)	42(2)
CI(7)	4315(2)	-1745(1)	3426(1)	56(1)
CI(8)	3329(1)	-2409(1)	3307(1)	63(1)
C(132)	3875(16)	-1861(5)	3630(16)	89(12)
CI(7)	4704(9)	-1664(4)	3400(6)	74(4)
CI(8)	3904(6)	-2335(3)	3715(4)	77(4)
C(133)	3105(3)	-630(1)	2118(2)	54(1)
CI(9)	2737(1)	-677(1)	1417(1)	64(1)
CI(10)	3331(1)	-1046(1)	2449(1)	107(1)
C(134)	3259(7)	-1728(4)	1297(6)	107(6)
CI(11)	4235(4)	-1672(2)	1245(3)	96(2)
CI(12)	3039(6)	-2035(2)	1815(5)	164(5)
C(134)	3623(9)	-1761(5)	1782(7)	111(7)
CI(11)	4215(7)	-1784(5)	1272(5)	216(6)
CI(12)	2807(8)	-2059(4)	1693(6)	247(8)

Anhang

Ergebnisse der BET Auswertung in Kapitel 3

	Ansatz 1(calc)	Ansatz 2(calc)	Ansatz 3(calc)
$\frac{1}{CV_{\text{mon}}} [\text{cm}^{-3}]$	$6,48 \cdot 10^{-5} \pm$ $0,99 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-4} \pm$ $0,14 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-5} \pm$ $0,78 \cdot 10^{-5}$
$\frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}} [\text{cm}^{-3}]$	$2,80 \cdot 10^{-3} \pm$ $0,09 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3} \pm$ $0,07 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3} \pm$ $0,09 \cdot 10^{-3}$
C	$4,42 \cdot 10^1 \pm$ $0,67 \cdot 10^1$	$3,49 \cdot 10^1 \pm$ $0,39 \cdot 10^1$	$6,97 \cdot 10^1 \pm$ $1,20 \cdot 10^1$
$V_{\text{mon}} [\text{cm}^3]$	$3,49 \cdot 10^2 \pm$ $0,75 \cdot 10^2$	$2,37 \cdot 10^2 \pm$ $0,37 \cdot 10^2$	$3,15 \cdot 10^2 \pm$ $0,76 \cdot 10^2$