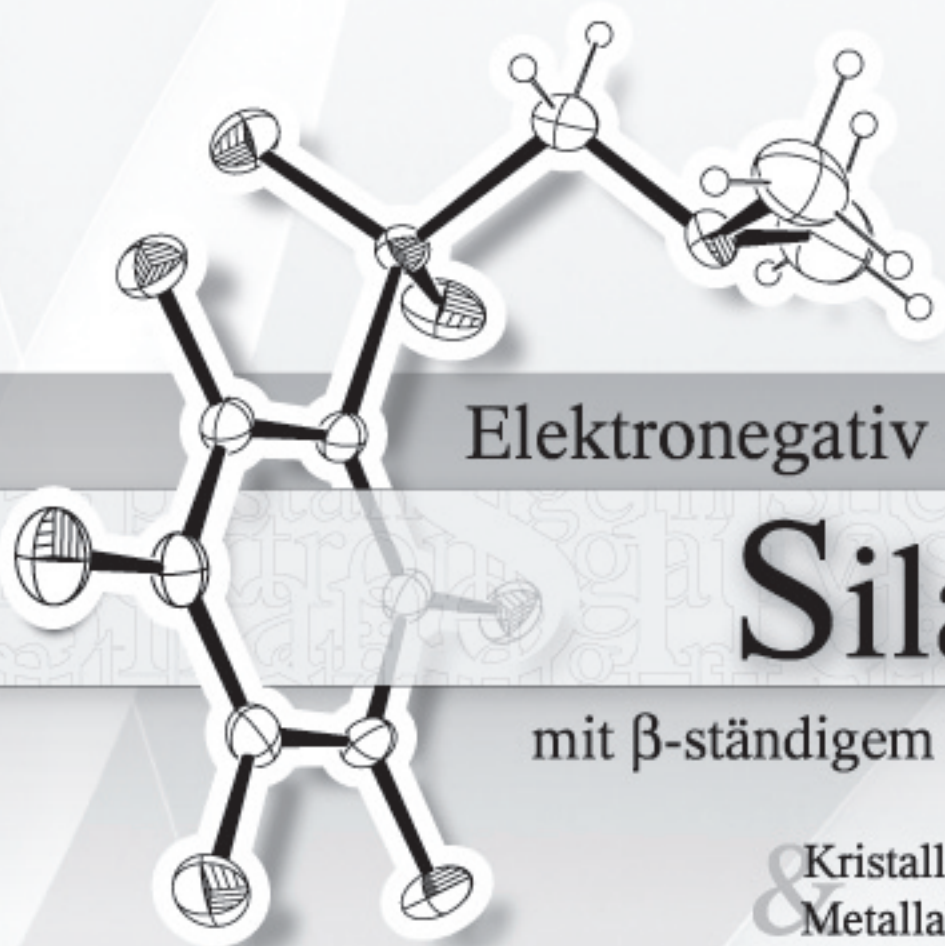




Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Markus Woski



Elektronegativ substituierte

# Silane

mit  $\beta$ -ständigem Stickstoffdonor

& Kristallstrukturen einfacher  
Metallalkyle der Gruppe 12

Februar 2006



Anorganische Chemie

**Elektronegativ substituierte Silane mit  
 $\beta$  - ständigem Stickstoff-Donor**

**und**

**Kristallstrukturen einfacher  
Metallalkyle der Gruppe 12**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälische-Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**Markus Woski**  
aus Zittau

Münster, Februar 2006

---

Dekan	Prof. Dr. B. Wunsch
Erster Gutachter	Prof. Dr. N. W. Mitzel
Zweiter Gutachter	Prof. Dr. F. E. Hahn
Tag der mündlichen Prüfung	5. April 2006
Tag der Promotion	5. April 2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom März 2003 bis Februar 2006 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. N. W. Mitzel am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel

danke ich für die interessante Themenstellung, die gestalterische Freiheit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen, sowie die überaus geduldige und intensive Betreuung der gesamten Arbeit in einer sehr freundschaftlichen Atmosphäre.



*„Die Theorie bestimmt, was wir beobachten können.“*  
Albert Einstein

*für meine Eltern und Daniela*





---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Übersicht zu den Verbindungen</b>	<b>v</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>6</b>
4.1	Koordinationseigenschaften des Siliciums . . . . .	6
4.1.1	Verschiedene pentakoordinierte Silane . . . . .	6
4.1.2	Höher koordinierte Silane . . . . .	8
4.2	Silane mit geminalen N-Donor-Funktionen . . . . .	11
4.2.1	Aminomethylsilane – SiCN-Gerüst . . . . .	11
4.2.2	Hydrazidosilane – SiNN-Gerüst . . . . .	14
4.2.3	Hydroxylaminosilane – SiON-Gerüst . . . . .	16
4.3	Elektronegativität verschiedener Gruppen . . . . .	21
4.3.1	Halogene und Pseudohalogene . . . . .	21
4.3.2	Weitere Gruppen mit stark elektronenziehender Wirkung . . . . .	21
4.3.2.1	Abschätzung der Gruppenelektronegativität . . . . .	21
4.3.2.2	Bemerkungen zur Strukturchemie der Pentafluorphenylsilane . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>	<b>25</b>
5.1	Trifluormethylsubstituierte Silane . . . . .	25
5.1.1	Kristallstruktur von $F_3C-SiMe_3$ ( <b>5</b> ) . . . . .	25
5.1.2	Kristallstruktur von $F_3C-SiCl_3$ ( <b>6</b> ) . . . . .	27

5.1.3	Ergebnisse zu $\text{Cl}_3\text{Si-N(Me)NMe}_2$ ( <b>23</b> ) und $\text{F}_3\text{C-Si(Cl)}_2\text{-N(Me)NMe}_2$ ( <b>24</b> ) . . . . .	30
5.1.3.1	Synthese der Verbindungen <b>23</b> und <b>24</b> . . . . .	30
5.1.3.2	Ergebnisse zu <b>24</b> . . . . .	31
5.1.3.3	Ergebnisse zu <b>23</b> . . . . .	34
5.1.4	Synthese von $\text{F}_3\text{C-Si(Cl)}_2\text{-N(SiMe}_3\text{)NMe}_2$ ( <b>25</b> ) . . . . .	37
5.1.5	Ergebnisse zu $\text{F}_3\text{C-Si(Cl)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>26</b> ) . . . . .	40
5.2	Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen . . . . .	44
5.2.1	Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiF}_3$ ( <b>12</b> ) . . . . .	44
5.2.2	Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH}_3$ ( <b>13</b> ) . . . . .	46
5.2.3	Synthese und Kristallstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH}_2\text{Br}$ ( <b>14</b> ) . . . . .	48
5.2.4	Synthesen und Strukturchemie pentafluorphenyl-substituierter <b>Si-Sp-N</b> -Verbindungen (Sp = C, N, O) . . . . .	53
5.2.4.1	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-CH}_2\text{NMe}_2$ ( <b>27</b> ) . . . . .	53
5.2.4.2	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-N(SiMe}_3\text{)NMe}_2$ ( <b>28</b> ) . . . . .	60
5.2.4.3	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>29</b> ) . . . . .	65
5.2.4.4	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(H)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>30</b> ) . . . . .	72
5.2.4.5	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH(ONMe}_2\text{)}_2$ ( <b>32</b> ) . . . . .	77
5.3	Ergebnisse zu weiteren arylsubstituierten Silanen . . . . .	80
5.3.1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(F)}_2\text{-N(Me)NMe}_2$ ( <b>33</b> ) . . . . .	80
5.3.2	$4\text{-F}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-Si(F)}_2\text{-N(SiMe}_3\text{)NMe}_2$ ( <b>34</b> ) . . . . .	85
5.3.3	$4\text{-F}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>35</b> ) . . . . .	90
5.3.4	$3,5\text{-(F}_3\text{C)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-SiF-(ONMe}_2\text{)}_2$ ( <b>36</b> ) . . . . .	93
5.4	<i>Ab-initio</i> -Berechnungen zu weiteren Silanen mit elektronegativen Gruppen . . . . .	96
5.4.1	Berechnungen zu $2,4,6\text{-(F}_3\text{C)}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>37</b> ) . . . . .	96
5.4.2	Berechnungen zu $\text{C}_5\text{F}_4\text{N-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>38</b> ) . . . . .	98
5.4.3	Berechnungen zu $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ ( <b>39</b> ) . . . . .	100

**6 Exkurs** **103**

6.1	LASER-Kristallzucht mit der OHCD-Methode . . . . .	103
6.1.1	Theorie des Verfahrens . . . . .	103
6.1.2	Das Prinzip einer OHCD-Anlage . . . . .	104
6.1.3	Anschließen einer OHCD-Anlage . . . . .	105
6.1.4	Inbetriebnahme . . . . .	107
6.1.5	Ergebnisauswertung . . . . .	111
6.2	OHCD-Kristallzucht zur Strukturbestimmung einfacher molekularer Metallalkyle . . . . .	111
6.2.1	Bivalente Zinkorganyle . . . . .	112

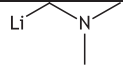

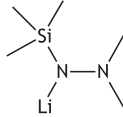

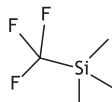
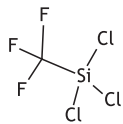

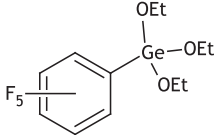
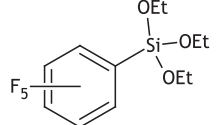
---

6.2.2	Weitere bivalente Gruppe-12-Alkyle . . . . .	119
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>123</b>
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	123
7.2	Methoden zur Stoffcharakterisierung . . . . .	123
7.2.1	Elementaranalysen . . . . .	123
7.2.2	Schmelz- und Siedepunktbestimmung . . . . .	124
7.2.3	Kernresonanzspektroskopie . . . . .	124
7.2.4	Infrarotspektren . . . . .	124
7.2.5	Massenspektrometrie . . . . .	125
7.2.6	Röntgenstrukturanalysen . . . . .	125
7.2.7	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	126
7.3	Synthese der Ausgangsverbindungen . . . . .	127
7.3.1	Synthese der Edukte für die RUPPERT-Reaktion . . . . .	127
7.3.1.1	Synthese von Tris(diethylamino)phosphan ( <b>22</b> ) . . . . .	127
7.3.1.2	Trocknung von Bromtrifluormethan . . . . .	128
7.3.2	RUPPERT-Reaktion – Synthese von Tifluormethyltrichlorsilan ( <b>6</b> ) . . . . .	128
7.3.3	Synthese von Trifluormethyltrifluorsilan ( <b>7</b> ) . . . . .	129
7.3.4	Synthese von Trifluor(phenyl)silan ( <b>21</b> ) . . . . .	130
7.3.5	Synthese der Perfluorphenylsilane . . . . .	131
7.3.5.1	Triethoxy(pentafluorphenyl)silan ( <b>10</b> ) . . . . .	131
7.3.5.2	Trichlor(pentafluorphenyl)silan ( <b>11</b> ) . . . . .	132
7.3.5.3	Trifluor(pentafluorphenyl)silan ( <b>12</b> ) . . . . .	133
7.3.5.4	Pentafluorphenylsilan ( <b>13</b> ) . . . . .	133
7.3.5.5	Monobrom(pentafluorphenyl)silan ( <b>14</b> ) . . . . .	135
7.3.6	Synthese der 4-Trifluormethylphenylsilane . . . . .	137
7.3.6.1	Triethoxy-(4-trifluormethylphenyl)silan ( <b>15</b> ) . . . . .	137
7.3.6.2	Trichlor-(4-trifluormethylphenyl)silan ( <b>16</b> ) . . . . .	138
7.3.6.3	Trifluor-(4-trifluormethylphenyl)silan ( <b>17</b> ) . . . . .	139
7.3.7	Synthese der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylsilane . . . . .	140
7.3.7.1	Triethoxy-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan ( <b>18</b> ) . . . . .	140
7.3.7.2	Trichlor-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan ( <b>19</b> ) . . . . .	140
7.3.7.3	Trifluor-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan ( <b>20</b> ) . . . . .	141
7.3.8	Synthese des Perfluorphenylgerman . . . . .	143
7.3.8.1	Tetraethoxygerman ( <b>8</b> ) . . . . .	143
7.3.8.2	Triethoxy-(pentafluorphenyl)german ( <b>9</b> ) . . . . .	143
7.3.9	Ligandsynthesen und allgemeine Lithiierungsreaktionen . . . . .	145
7.3.9.1	Li-CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) . . . . .	145

7.3.9.2	Li-N(Me)NMe <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) . . . . .	146
7.3.9.3	Li-N(SiMe <sub>3</sub> )NMe <sub>2</sub> ( <b>3</b> ) . . . . .	147
7.3.9.4	Li-ONMe <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) . . . . .	148
7.4	Synthese der Si-C-N Moleküle . . . . .	149
7.4.1	Versuch zur Synthese von F <sub>3</sub> C-Si(F) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> . . . . .	149
7.4.2	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(F) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ( <b>27</b> ) . . . . .	149
7.4.3	Versuch zu C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(OEt) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> . . . . .	150
7.5	Synthese der Si-N-N Moleküle . . . . .	151
7.5.1	Cl <sub>3</sub> Si-N(Me)NMe <sub>2</sub> ( <b>23</b> ) . . . . .	151
7.5.2	F <sub>3</sub> C-Si(Cl) <sub>2</sub> N(Me)NMe <sub>2</sub> ( <b>24</b> ) . . . . .	152
7.5.3	F <sub>3</sub> C-Si(Cl) <sub>2</sub> -N(SiMe <sub>3</sub> )NMe <sub>2</sub> ( <b>25</b> ) . . . . .	153
7.5.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Si(F) <sub>2</sub> N(Me)NMe <sub>2</sub> ( <b>33</b> ) . . . . .	154
7.5.5	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(F) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )NMe <sub>2</sub> ( <b>28</b> ) . . . . .	155
7.5.6	4-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Si(F) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )NMe <sub>2</sub> ( <b>34</b> ) . . . . .	156
7.6	Synthese der Si-O-N Moleküle . . . . .	158
7.6.1	F <sub>3</sub> C-Si(Cl) <sub>2</sub> ONMe <sub>2</sub> ( <b>26</b> ) . . . . .	158
7.6.2	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(F) <sub>2</sub> ONMe <sub>2</sub> ( <b>29</b> ) . . . . .	159
7.6.3	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(H) <sub>2</sub> ONMe <sub>2</sub> ( <b>30</b> ) . . . . .	160
7.6.4	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -SiCl(ONMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>31</b> ) . . . . .	161
7.6.5	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -SiH(ONMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>32</b> ) . . . . .	162
7.6.6	4-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Si(F) <sub>2</sub> ONMe <sub>2</sub> ( <b>35</b> ) . . . . .	163
7.6.7	3,5-(F <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -SiF(ONMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>36</b> ) . . . . .	163
<b>8</b>	<b>Röntgenexperimentaltteil</b>	<b>165</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>169</b>
<b>10</b>	<b>Dank</b>	<b>177</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>178</b>

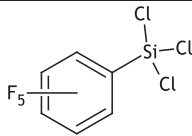
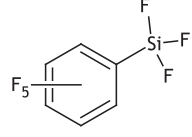
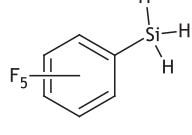
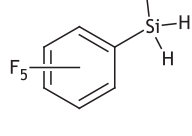
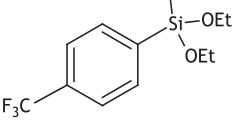
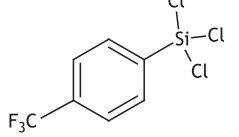
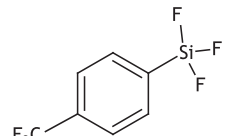
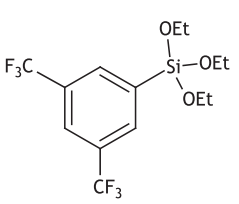
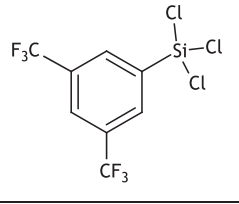
# 1 Übersicht zu den Verbindungen

\* Kristallstruktur in der Arbeit beschrieben, <sup>1</sup> Seitenangabe im Ergebnisteil / Experimentaltenteil, <sup>c</sup> Berechnete Moleküle

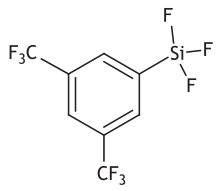
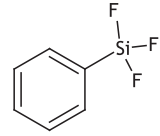
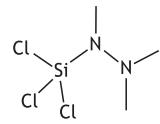
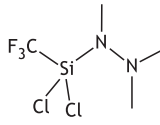
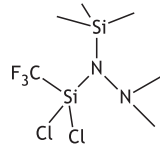
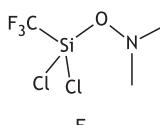
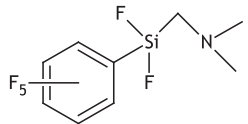
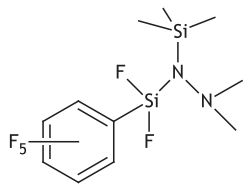
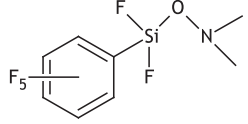
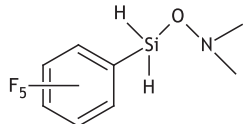
Nr.	Name	Struktur	Kapitel	Seite <sup>1</sup>
(1)	<i>N,N</i> -Dimethylaminomethyl-lithium		7.3.9.1	145
(2)	Lithium- <i>N,N',N'</i> -trimethylhydrazid		7.3.9.2	146
(3)	Lithium- <i>N',N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)hydrazid		7.3.9.3	147
(4)	Lithium- <i>N,N</i> -dimethylaminoxid		7.3.9.4	148
(5)*	Trifluormethyltrimethylsilan		5.1.1	25
(6)*	Trifluormethyltrichlorsilan		5.1.2	25 / 128
(7)	Trifluormethyltrifluorsilan		7.3.3	129
(8)	Tetraethoxygerman	$\text{Ge}(\text{OEt})_4$	7.3.8.1	143
(9)	Pentafluorphenyltriethoxygerman		7.3.8.2	143
(10)	Pentafluorphenyltriethoxysilan		5.2.1	44 / 131

## Kapitel 1. Übersicht zu den Verbindungen

Fortsetzung

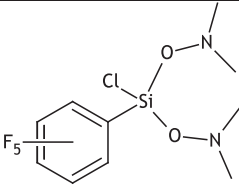
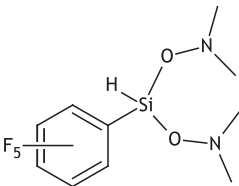
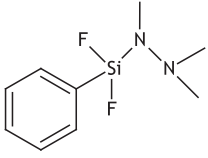
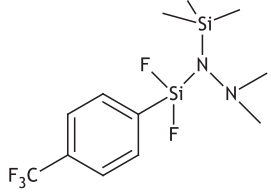
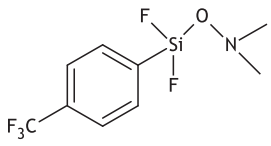
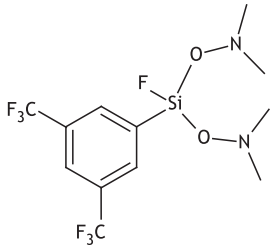
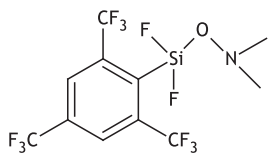
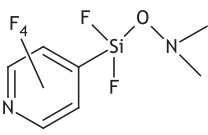
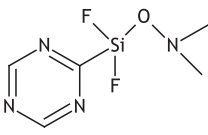
Nr.	Name	Struktur	Kapitel	Seite
(11)	Pentafluorphenyltrichlorsilan		7.3.5.1	131
(12)	Pentafluorphenyltrifluorsilan		7.3.5.1	131
(13)	Pentafluorphenylsilan		5.2.2	46 / 133
(14)*	Brompentafluorphenylsilan		5.2.3	48 / 135
(15)	4-Trifluormethylphenyltriethoxysilan		7.3.6.1	137
(16)	4-Trifluormethylphenyltrichlorsilan		7.3.6.2	138
(17)	4-Trifluormethylphenyltrifluorsilan		7.3.6.3	139
(18)	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyltriethoxysilan		7.3.7.1	140
(19)	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyltrichlorsilan		7.3.7.2	140

Fortsetzung

Nr.	Name	Struktur	Kapitel	Seite
(20)	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-trifluorsilan		7.3.7.3	141
(21)	Trifluor(phenyl)silan		7.3.4	130
(22)	Tris(diethylamino)phosphan	$P(NEt_2)_3$	7.3.1.1	127
(23)*	Trichlor-( <i>N,N,N'</i> -trimethylhydrazido)silan		5.1.3	30 / 151
(24)*	Dichlor(trifluormethyl)-( <i>N,N,N'</i> -trimethylhydrazido)silan		5.1.3	152
(25)	Dichlor(trifluormethyl)-( <i>N',N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -trimethylsilylhydrazido)silan		5.1.4	37 / 153
(26)	Dichlor(trifluormethyl)-( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)silan		5.1.5	40 / 158
(27)*	Difluor-( <i>N,N</i> -dimethylaminomethyl)-(pentafluorphenyl)silan		5.2.4.1	53 / 149
(28)*	Difluor-( <i>N',N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -trimethylsilylhydrazido)-(pentafluorphenyl)silan		5.2.4.2	60 / 155
(29)*	Difluor-( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan		5.2.4.3	65 / 159
(30)	<i>N,N</i> -Dimethylhydroxylamino-(pentafluorphenyl)silan		5.2.4.4	65 / 160

## Kapitel 1. Übersicht zu den Verbindungen

Fortsetzung

Nr.	Name	Struktur	Kapitel	Seite
(31)	Monochlor-bis( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan		5.2.4.5	77 / 161
(32)	Bis( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan		5.2.4.5	77 / 162
(33)*	Difluor(phenyl)-( <i>N,N',N'</i> -trimethylhydrazido)silan		5.3.1	80 / 154
(34)*	Difluor-( <i>N',N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -trimethylsilylhydrazido)-(4-trifluormethylphenyl)silan		5.3.2	85 / 156
(35)	Difluor-( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(4-trifluormethylphenyl)silan		5.3.3	90 / 163
(36)	Monofluor-bis( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan		5.3.4	93 / 163
(37) <sup>c</sup>	Difluor-( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl)silan		5.4.1	96
(38) <sup>c</sup>	Difluor-( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)silan		5.4.2	98
(39) <sup>c</sup>	Difluor-( <i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)-(2,4,6-triazinyl)silan		5.4.3	100



---

## 2 Einleitung

---

Es gibt kein „siliciumorganisches“ Leben!

Die wichtigsten Erzeugnisse des Kohlenstoffs, die lebenden Organismen, bemühen sich seit einigen Milliarden Jahren, Mechanismen zum Sammeln und zur Weitergabe von Informationen zu etablieren [...]; Silicium verharrte in Untätigkeit und schaute zu.<sup>[1]</sup>

Keineswegs untätig waren Wissenschaftler, die dem Zauber des zweithäufigsten Elements der Erdkruste auf der Spur waren. Nachdem Berzelius im Jahre 1824 Silicium erstmals aus Fluorsilicaten isolieren konnte waren 40 Jahre später siliciumorganische Verbindungen durch Arbeiten von FRIEDEL und CRAFTS zugänglich.<sup>[2]</sup> Bedeutend wurde diese Chemie erst viele Jahre später, als R. MÜLLER<sup>[3]</sup> und E. G. ROCHOW<sup>[4, 5]</sup> elementares Silicium in einer katalysierten Reaktion zu Methylchlorsilanen umsetzen konnten. Heute ist dies die Basis für die Produktion von Organosiliciumverbindungen im Megatonnenmaßstab. Der englische Begriff *silicon* wurde 1831 von dem Engländer T. THOMPSON vorgeschlagen. Die Endung *-on* soll dabei auf die chemische Verwandtschaft zum Kohlenstoff *carbon* hinweisen.<sup>[6]</sup> Die Abhängigkeit der großen Volkswirtschaften von Silicium und siliciumhaltigen Materialien geht heute sogar soweit, dass – in Analogie zur Bronze- oder Eisenzeit – in wissenschaftlichen und populärwissenschaftlichen Journalen der Begriff „Silicium-Zeitalter“ entstand.<sup>[7, 8]</sup>

Die Anwendungsgebiete der industriell produzierten Siliciumverbindungen erstrecken sich über medizinische, pharmazeutische und keramische Produkte. Technische Bedeutung haben SiC-Fasern, -Composite und -Schichten, die eine außerordentliche Stabilität gegenüber thermischen und mechanischen Belastungen zeigen.

Alkoxysilane werden in der Industrie zur Modifizierung von Oberflächen, als Haftvermittler, Wasserfänger und immer mehr auch als Vernetzer eingesetzt. Optional können am Silicium statt der Alkoxygruppen auch andere organofunktionelle Gruppe wie z.B. Amino-, Epoxy-, Isocyanat- oder Methacrylatgruppe gebunden sein. Das Siliciumatom ist normalerweise mit drei Alkoxygruppen belegt. Diese Gruppen hydrolysieren in Anwesenheit von Feuchtigkeit, wobei Alkohol freigesetzt wird. Die dabei entstehenden Silanol-

gruppen können eine chemische Verbindung mit einem anorganischen Substrat eingehen; alternativ können sie auch miteinander reagieren, um stabile Si-O-Si-Verbindungen zu bilden.

Polysilicium wird durch thermische Zersetzung von Trichlorsilan hergestellt und in erster Linie für Halbleiter- und Photovoltaikanwendungen eingesetzt.

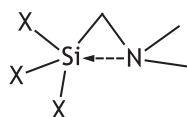
Neben der Direktsynthese ist ein weiterer Weg, Organohalogensilane zu erhalten, die GRIGNARD-Reaktion mit Siliciumhalogeniden und -alkoxiden, die auf DILTHEY<sup>[9]</sup> und KIPPING<sup>[10]</sup> zurückgeht. Diese Syntheseroute wird vor allem zur Darstellung thermisch labiler und reaktiver Organosilane genutzt.



Siloxane sind flüchtige Siliciumverbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{R}_3\text{Si}-[\text{O}-\text{SiR}_2]_n-\text{O}-\text{SiR}_3$ . Die Reste R können Wasserstoffatome, organische Reste oder Halogenatome sein.

Funktionelle Siloxane enthalten z.B. reaktionsfähige Hydroxyl-, Amino- oder Epoxidgruppen sowie eine Anzahl weiterer organischer Substituenten. Aufgrund ihrer hohen Affinität zu verschiedenen Substraten finden funktionelle Siloxane u.a. als Textilhilfsmittel sowie als Bestandteil von Kosmetika und Pflegemitteln Anwendung.<sup>[11]</sup> In Waschmitteln weit verbreitet gelangen Siloxane über Abwässer in Klärschlämme, wo sie zum Problem werden. Aus diesen Schlämmen werden sie in Form von Faulgasen freigesetzt und bei ihrer Nutzung in Verbrennungsmotoren zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert, das für einen vorzeitigen Verschleiß der Maschinen verantwortlich ist. Daher werden Siloxane vor der Verbrennung solcher Klär- und Deponiegase mittels Tiefkühlung oder mit Aktivkohlefiltern<sup>[12]</sup> abgeschieden.<sup>[13]</sup>

Organofunktionelle Alkoxysilane wirken als molekulare Brücken zwischen organischen Polymeren und anorganischen Materialien in Kompositverbindungen. Sogenannte  $\alpha$ -Silane, die über eine Methylenbrücke an eine Donorfunktion (Amine, Methacrylat, Isocyanat, etc.) geknüpft sind erleben derzeit einen raschen Aufschwung in diversen Anwendungsgebieten. Sie zeichnen sich durch völlig neue Eigenschaften aus, wie sie bei bisher gebräuchlichen propylenverknüpften Silanen nicht auftreten. Die wichtigste Eigenschaft der  $\alpha$ -Silane ist ihre extrem erhöhte Reaktivität der Si-Alkoxygruppen. Diese resultiert aus einer elektronischen Wechselwirkung des Donoratoms der funktionellen Gruppe mit dem Si-Atom, die nur in dieser  $\beta$ -Stellung beobachtet wird. Daher rührt auch die in den 60er Jahren begründete Bezeichnung „ $\alpha$ -Effekt“ (s. *Abbildung 2.1*).<sup>[14, 15]</sup>



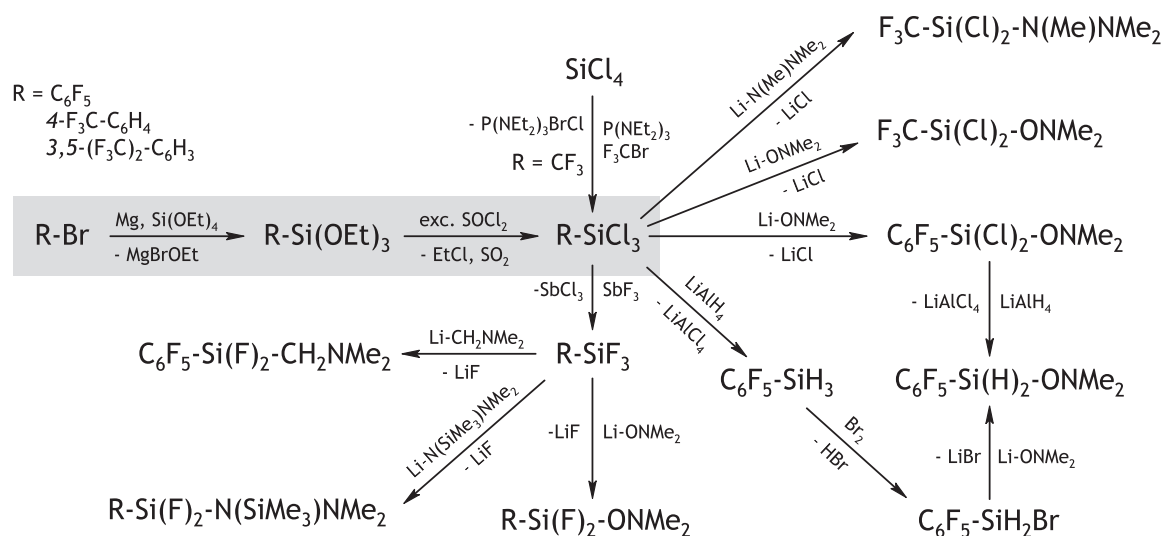
**Abbildung 2.1:** Das klassische Bild des  $\alpha$ -Effekts in Aminomethylsilanen, als Beispiel für  $\alpha$ -funktionalisierte Silane.

Durch die Einführung fluorierter Seitenketten bzw. elektronenziehender Gruppen am Siliciumzentrum werden die Eigenschaften der Siliciumpolymere bezüglich thermischer Stabilität, chemischer Resistenz und Flexibilität verbessert.<sup>[16]</sup> Die ersten Syntheseveruche für Pentafluorphenylhalogensilane wurden von WALL, DONADIO und PUMMER im Jahre 1960 vorgestellt.<sup>[17]</sup> Es wurden GRIGNARD-Reaktionen mit  $C_6F_5-MgBr$  und Tetrahalogensilanen ( $SiCl_4$ , und  $SiF_4$ ) durchgeführt, die ausschließlich Vierfachsubstitutionen am Si-Atom ergaben.<sup>[18, 19]</sup> Erst WITTINGHAM und JARVIE gelang es in den sechziger Jahren, Pentafluorphenyltrichlorsilan gezielt herzustellen.<sup>[20]</sup>

Derartigen Produkten und ähnlich strukturierten Silanen misst man eine wichtige Rolle in der Zukunft bei. In Bereichen der Optoelektronik und Kommunikationstechnik sieht man potentielle Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[21, 22, 23]</sup>

# 3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Synthese und Studium geeigneter SiSpN-Verbindungen (Sp = Spacer: C, O, N) mit besonderem Modellcharakter den Kenntnisstand über Si...N- $\beta$ -Donor-Wechselwirkungen zu erweitern. In den Molekülen sollte sich der Einfluss des Stickstoffdonors auf das Siliciumzentrum in  $\beta$ -Stellung insbesondere an der Konformation der Verbindungen und an den Koordinationsverhältnissen am Siliciumatom erkennen lassen, weshalb ein Schwerpunkt dieser Arbeit neben der Synthese der Verbindungen in der Aufklärung ihrer Struktur und ihrer elektronischen Eigenschaften liegen sollte.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Überblick über die Synthesen wichtiger Moleküle, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollten.

Ausgehend von Tetrachlorsilan,  $SiCl_4$ , können bei einer Umsetzung mit  $F_3C-Br$  trifluormethylsubstituierte Chlorsilane und diese weiter in Fluorsilane verwandelt werden. Letztere sollten mit nukleophilen Hydrazin- und Hydroxylaminreagenzien umgesetzt werden. Eine Einführung einer weiteren elektronegativen Gruppe in Form der Pentafluorphenylgruppe geschieht durch eine aufwendige Reaktion über Pentafluorbrombenzol mit Ma-

---

gnesium und Tetraethoxysilan, wobei das Produkt anschließend chloriert und schließlich fluoriert werden kann. Vergleichbare Substituenten (s. R in *Abbildung 3.1*) wie die Trifluormethylphenyl- und 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppen sollten in analoger Weise hergestellt werden, um diese ebenfalls mit lithiierten Liganden zu den gewünschten  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Verbindungen umzusetzen.

In diesen Systemen sollten Bindungsverhältnisse, Aggregationsformen und ausgewählte Strukturparameter ausgewertet werden. Ein besonderes Augenmerk gilt daher dem Winkel zwischen Akzeptor, Spacer und Donoratom und dem daraus resultierenden Abstand zwischen Silicium- und Stickstoffatom. Atomabstände und Winkel sollen denen von bereits untersuchten Molekülen gegenübergestellt werden, um Regelmäßigkeiten festzustellen.

Die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen sollten mit Schwingungsspektroskopie, Massenspektrometrie und NMR-Methoden untersucht und ihre Strukturparameter mit der Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden. Energieunterschiede und Strukturparameter verschiedener Konformere sollen mit *DFT* und *ab-initio*-Methoden berechnet werden.

Da schon in der Vergangenheit nicht alle Verbindungen durch *in situ*-Verfahren kristallisiert werden konnten, sollte eine LASER-gestützte Kristallzuchtanlage nach Konzeption von R. BOESE<sup>[24]</sup> an einem Diffraktometer *IPDS I* der Firma *STOE* aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Die zentrale Aufgabe bestand darin, diese Technik auf sehr empfindliche, schwierig zu kristallisierende Moleküle anzuwenden und somit die Kristallstruktur neuartiger Donor-Akzeptor-Silane aufzuklären.

In der Vergangenheit führten herkömmliche Methoden bei der Züchtung von Einkristallen und der anschließenden Strukturaufklärung zum Beispiel bei bivalenten Organozink-, -cadmium- und -quecksilberverbindungen nicht zum Erfolg. Mit dieser OHCD-Methode<sup>1</sup> sollte nun eine Variante zur Verfügung stehen, die solche Untersuchungen an einfachen Modellverbindungen vorantreibt.

---

<sup>1</sup>Optical Heating Crystallizing Device, s. *Kapitel 6.1*, S. 103.

---

## 4 Kenntnisstand

---

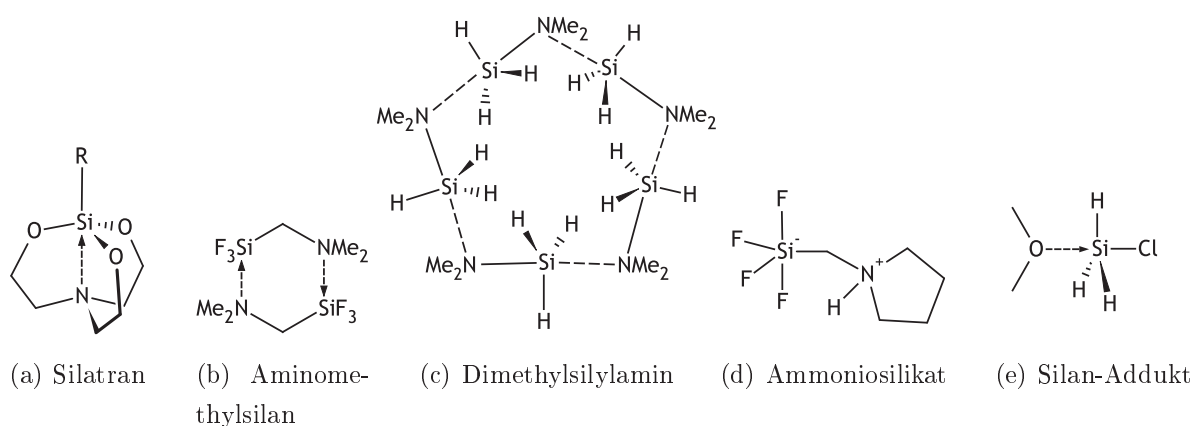
### 4.1 Koordinationseigenschaften des Siliciums

Ein zentraler Unterschied zwischen Kohlenstoff und Silicium liegt in ihren Koordinationsmöglichkeiten. Während Kohlenstoff üblicherweise nicht mehr als die Vierfach-Koordination anstrebt, so stellten bereits J. DAVY<sup>[25]</sup> und J. L. GAY-LUSSAC<sup>[26]</sup> im Jahre 1812 hexakoordinierte Siliciumverbindungen her. Es handelte sich damals um ein Ammoniak-Tetrafluorsilan-Addukt, dessen oktaedrische Koordinationsgeometrie am Si-Atom erst im 20. Jahrhundert eindeutig aufgeklärt werden konnte (s. *Abbildung 4.2(b)*).<sup>[27]</sup> Seither herrscht reges Interesse an hyperkoordinierten Siliciumverbindungen<sup>[28]</sup>, nachdem eine gesteigerte Reaktivität in derartigen Systemen im Vergleich zu den tetrakoordinierten beobachtet wurde.<sup>[29]</sup> In Studien, die sich mit der nucleophilen Aktivierung am Siliciumzentrum befassen, konnte gezeigt werden, dass Reaktionen wie Hydrolyse bzw. Alkohololyse an Chlorsilanen durch Zusatz von Nucleophilen starkt beschleunigt werden.<sup>[30, 31, 32]</sup>

#### 4.1.1 Verschiedene pentakoordinierte Silane

Eine Erhöhung der Koordinationszahl kann durch intramolekulare Aggregation oder durch Di- bis Oligomerisierung (s. *Abbildung 4.1*), aber auch durch Ausbildung von Zwitterionen oder Adduktbildung zweier unterschiedlicher Moleküle stattfinden.

Von VORONKOV *et al.* konnten bereits 1972 physiologisch wirksame Silatrane vorgestellt werden, die durch Umsetzung von Alkoxysilanen mit Aminoethanol erhalten werden können.<sup>[33]</sup> Es zeigt sich dabei, dass die Länge der Si–N-Bindung mit steigender Elektronegativität des Substituenten R kürzer wird (s. *Abbildung 4.1 (a)*). In fast allen Silatranen liegt der Si–N-Abstand zwischen 2.0 und 2.2 Å, kann aber durch besonders elektronegative Substituenten oder durch Variation der Kettenlänge zwischen den O- und N-Atomen im Trialkanolamin weiter verkürzt oder verlängert werden.<sup>[34]</sup> Hierbei entsteht eine trigonal bipyramidale Geometrie mit einer R-Si-N-Achse, wobei die O-Atome äquatorial positioniert sind.



**Abbildung 4.1:** Ein fünf-fach koordiniertes Siliciumzentrum kann durch verschiedene Aggregationsmuster im Festkörper erreicht werden, die durch Kristallstrukturen an Monomeren (a), Dimeren (b), Pentameren (c) aber auch an Zwitterionen (hypervalent) (d) und Addukten (e) bestätigt werden konnten.

In der Gruppe um N. W. MITZEL konnte erstmals eine Dimerisierung im Festkörper beobachtet werden<sup>[35]</sup>, wie sie von den analogen Verbindungen mit Gruppe-13-Elementen bekannt sind.<sup>[36]</sup>

Durch Koordination eines Donoratoms wie beispielsweise Stickstoff- oder Sauerstoff-funktionen an das Siliciumatom können auch oligomere Strukturen entstehen, die durch intermolekulare Si $\cdots$ N-Wechselwirkungen verbunden sind. So bildet Dimethylsilylamin (s. *Abbildung 4.1* (c)) im Festkörper ein Pentamer, in dem an den Ecken eines Pentagons die Aminofunktionen sitzen. Die Kanten werden von den Silylgruppen durch eine N-Si-N-Achse besetzt. Die H-Atome stehen in äquatorialer Position dazu.<sup>[37, 38]</sup>

Eine Erweiterung der Koordinationssphäre kann zudem durch die Bildung zwitterionischer Verbindungen erreicht werden. Die Existenz des in *Abbildung 4.1* (d) gezeigten Tetrafluor(pyrrolidiniummethyl)silikats konnte erstmals 1992 von TACKE *et al.* auch durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bewiesen werden.<sup>[39]</sup> Die Verbindung kann durch Umsetzung der Trimethoxysilan-Verbindung ((MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-Py) mit einem Ethanol/Flusssäure-Gemisch bei 0 °C erhalten werden. Der Koordinationspolyeder am Silicium lässt sich in erster Näherung als trigonale Bipyramide beschreiben. Zwei der Fluoratome stehen in axialer Position, wobei die restlichen Fluoratome bzw. die Pyrrolidiniomethylgruppe äquatorial angeordnet sind.

Eine fünfte Alternative, die zur Hyperkoordination des Siliciums führen kann, ist die Aggregation eines oder mehrerer neutraler Donormoleküle an das Akzeptorzentrum. Durch eine Kristallstrukturanalyse derartiger Adduktverbindungen lassen sich Bindungsverhältnisse und Koordinationsgeometrien untersuchen. Bild (e) in *Abbildung 4.1* zeigt das Mono-

Dimethylether-Addukt von Chlorsilan, dessen Festkörperstruktur von EBSWORTH *et al.* aufgeklärt wurde.<sup>[40]</sup>

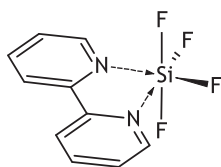
Die ursprünglich tetraedrische Geometrie des freien Chlorsilans ist durch die Koordination des Ethermoleküls deutlich verzerrt, so dass der HSiCl-Winkel nur noch 101.7° beträgt. Dadurch sind auch die HSiH-Winkel bis zu 120° aufgeweitet und bewirken eine trigonale Bipyramide mit einer leicht (2°) abgelenkten OSiCl-Achse mit einem Winkel von 178°.

### 4.1.2 Höher koordinierte Silane

Durch Wechselwirkung von multidentaten Liganden zum Siliciumzentrum können sechs- bis achtfach koordinierte Silane entstehen. Dabei können die Liganden inter- aber auch intramolekulare Kontakte ausbilden.

In *Abbildung 4.2* sind drei Beispiele für ungeladene hexakoordinierte Siliciumverbindungen gezeigt. Die Synthese und Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridyltetrafluorsilan (a) wurde bereits 1972 von BIRD *et al.* vorgestellt. Die Verbindung zeigt eine typisch oktaedrische Umgebung am Silicium. Der Winkel zwischen den axialen Fluoratomen beträgt 170.5°. Diese Abweichung vom idealen 180°-Winkel dürfte auf die zusätzliche Koordination des Bipyridinliganden an ein tetraedrisch angeordnetes Tetrafluorsilanmolekül zurückzuführen sein. Die koordinative Si···N-Wechselwirkung ist wesentlich schwächer als die kovalenten Si-F-Bindungen, wodurch ein leicht verzerrtes Oktaeder entsteht.<sup>[41]</sup>

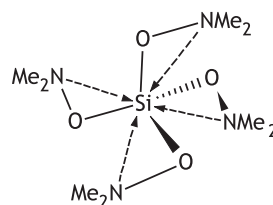
Nach folgender Gleichung konnte 1996 [SiF<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] durch Umsetzung von elementarem Silicium mit Ammoniumhydrogenfluorid erhalten werden (s. *Abbildung 4.2(b)*):



(a) Chelatkomplex von Tetrafluorsilan



(b) Ammoniak-Addukt des Tetrafluorsilans



(c) Hydroxylaminosilan

**Abbildung 4.2:** Silane mit Hexakoordination (a)<sup>[41]</sup> und (b)<sup>[42]</sup> durch Adduktbildung mit neutralen Donormolekülen und Oktakoordination (c)<sup>[43]</sup> durch intramolekulare Wechselwirkungen.

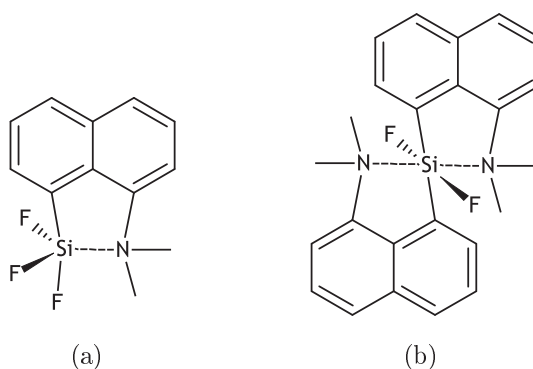


Das Tetrafluorsilan-Ammoniakaddukt bildet ein Molekülgitter aus isolierten, elektronisch neutralen Oktaedern, die durch  $\text{N-H}\cdots\text{F}$ -Kontakte miteinander verknüpft sind. Die Stickstoffatome sind  $1.894 \text{ \AA}$  von der quadratischen  $\text{SiF}_4$ -Grundfläche entfernt.

Die Annahme, dass eine sechsfache Koordination von Silicium nicht überschritten werden kann, wird mit der Verbindung (c) in *Abbildung 4.2* widerlegt. Neben heptakoordinierten Verbindungen sind verschiedene achtfach koordinierte Siliciumverbindungen bekannt. In Tetrakis-*N,N*-dimethylhydroxylaminosilanen treten die geminal zum Silicium stehenden Stickstoffdonoren mit dem Siliciumatom in Wechselwirkung und erhöhen die Koordinationszahl auf acht.<sup>[43]</sup> Dieses Beispiel verdeutlicht, dass nicht intermolekulare, sondern intramolekulare Wechselwirkungen die Hyperkoordination am Silicium über die Donoreigenschaften des Stickstoffs in Form von  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Kontakten verursachen.

Die intramolekulare Koordination in 8-Aminonaphtylsilanen wird durch elektronegative Substituenten wie Chlor- oder Fluoratome am Siliciumatom begünstigt, weil diese zur Stärkung der  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen führen (s. *Abbildung 4.3*).<sup>[44, 45]</sup> In diesen Beispielen hyperkoordinierter Siliciumverbindungen befindet sich der Stickstoffdonor in  $\delta$ -Position, d.h. vier Bindungen entfernt vom Akzeptoratom.

Durch Rückbindung eines freien Elektronenpaares, beispielsweise des Chlorliganden, wird die Elektronendichte am Silicium erhöht, was zu einer Abschwächung der Elektrophilie des Siliciums führt. Aus diesem Grunde werden in Molekülen mit Substituenten, die keine Rückbindungen ausbilden können ( $\text{CF}_3$ - oder  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe), stärkere  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen und somit kürzere Atomabstände beobachtet, als in jenen mit ähnlich elektronegativen Liganden, die eine Rückbindung ausbilden können.<sup>[46]</sup>



**Abbildung 4.3:** Fünffach- (a)<sup>[44]</sup> bzw. Sechsfachkoordination (b)<sup>[45]</sup> des Siliciums durch eine intramolekulare  $\delta$ -Stickstofffunktionalität des 8-Dimethylaminonaphtylliganden.

In früheren Betrachtungen der Bindungssituation hypervalenter Siliciumverbindungen wurde die Bildung von dativen Bindungen unter Oktetaufweitung und Einbeziehung der

d-Orbitale des Siliciums formuliert. Diese Überlegungen sind aus heutiger Sicht nicht mehr haltbar, da die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Orbitalen zu groß für eine deutlich attraktive Wechselwirkung ist. Außerdem müsste bei einer solchen Art der Wechselwirkung eine deutliche Ladungsübertragung vom Donoratom auf das Silicium beobachtet werden, die bei untersuchten Systemen nicht in einem solchen Ausmaß stattfindet.<sup>[47, 48]</sup>

**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Strukturparameter bekannter Donor-Akzeptor-Verbindungen aus Messungen der **Gasphasenelektronenbeugung** (GED). Sp = Spacer, X = Substituenten am Akzeptor, <sup>A</sup> = *anti*-Konformation/Position, <sup>G</sup> = *gauche*-Konformation/Position; Längen in Å, Winkel in °.

Verbindung	$\sphericalangle$ Si-Sp-N	$d(\text{Si} \cdots \text{N})$	X-Si [Å]	Ref.
H <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	114.7(3)	2.828(7)		[49]
F <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	110.3(7)	2.732(5)	1.567(2)	[35]
F <sub>3</sub> Si-N(Me)-NMe <sub>2</sub>	106.5(4)	2.510(6)	1.581(1) <sup>A</sup> , 1.578(1) <sup>G</sup>	[50]
F <sub>3</sub> Si-N(TMS)-NMe <sub>2</sub>	84.9(4)	2.135(9)	1.574(1)	[50]
Me <sub>3</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub>	107.9(6)	2.566(8)	1.872(2) <sup>A</sup> /1.870(4) <sup>G</sup>	[51]
ClH <sub>2</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	87.1(9)	2.160(7)	2.050(4)	[52]
ClH <sub>2</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	104.7(11)	2.458(25)	2.042(2)	[52]
Cl <sub>2</sub> HSi-O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	106.1(10)	2.491 <sup>a</sup>	2.040(5)	[53]
Cl <sub>2</sub> HSi-O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	98.8(12)	2.370 <sup>a</sup>	2.024(11)	[53]
Cl <sub>3</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub>	105.6(8)	2.473(12)	2.024(2) <sup>A</sup> , 2.022(4) <sup>G</sup>	[54]
F <sub>3</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub>	94.3(9)	2.273(17)	1.566(4) <sup>A</sup> , 1.564 <sup>G</sup>	[55]
F <sub>3</sub> CSi(F) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	84.4(32)	2.112	1.577(3) <sup>Si-F</sup> , 1.956(8) <sup>Si-C</sup>	[46]
F <sub>3</sub> CSi(F) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	87.8(20)	2.174	1.578(3) <sup>Si-F</sup> , 1.957(8) <sup>Si-C</sup>	[46]

<sup>a</sup>berechnet mit cos-Satz:  $(\text{Si} \cdots \text{N})^2 = (\text{Si-Sp})^2 + (\text{Sp-N})^2 - 2(\text{Si-Sp})(\text{Sp-N}) \cdot \cos(\sphericalangle \text{Si-Sp-N})$

Die elektronische Situation in hypervalenten Siliciumverbindungen wird ebenfalls nur unzureichend durch  $sp^x d^y$ -Hybridisierungen erfasst.<sup>[56, 57]</sup> Auch hier wird die Beteiligung der d-Orbitale überschätzt, die in den quantenmechanischen Rechnungen hauptsächlich als Polarisationsfunktionen der p-Orbitale fungieren. Durch Beobachtung verschiedener, bereits experimentell und theoretisch gut untersuchter geminal donorsubstituierten Silane ist eine negative Hyperkonjugation zwischen dem freien Elektronenpaar des Donoratoms und dem antibindenden Orbital  $\sigma^*$  einer Si-X-Bindung (X = Cl, F) postuliert worden.<sup>[58, 49, 52]</sup>

In der Gruppe um N. W. MITZEL werden seit rund 10 Jahren Donor-Akzeptor-Silanverbindungen mit  $\beta$ -ständigem Stickstoffdonor untersucht. Sie zeigen mitunter neue und oft unerwartete Struktur motive und sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.

## 4.2 Silane mit geminalen N-Donor-Funktionen

In den *Tabellen 4.1* und *4.2* werden einige Strukturparameter aus Gasphasen- und Kristallstrukturen ausgesuchter Verbindungen einander gegenüber gestellt. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen mit verschiedenen Methoden sind in *Tabelle 4.3* zusammengefasst. Es wird hier jedoch nicht weiter auf eine Diskussion dieser Daten eingegangen, vielmehr sollen sie als Zusammenfassung aller geminal donorsubstituierten Silane mit dem Grundgerüst  $\text{SiSpNMe}_2$  ( $\text{Sp} = \text{CR}_2, \text{NR}, \text{O}$ ) gesehen werden. Eine genauere Betrachtung und ein Vergleich mit neuen Verbindungen erfolgt im Ergebnisteil, in dem experimentelle und berechnete Daten einander gegenübergestellt und diskutiert werden.

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Strukturparameter von Donor-Akzeptor-Verbindungen aus Messungen der **Röntgenstrukturanalyse** (XRD). Sp = Spacer, X = Substituenten am Akzeptor, <sup>A</sup> = *anti*-Position, <sup>G</sup> = *gauche*-Position; Längen in Å, Winkel in °.

Verbindung	$\sphericalangle$ Si-Sp-N	$d(\text{Si}\cdots\text{N})$	X-Si [Å]	Ref.
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$	116.4(1)	2.828(2)	2.032(1) <sup>A</sup> , 2.026/31(2) <sup>G</sup>	[59]
$(\text{F}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NMe}_2)_2$	120.3/5(2)	2.070/68(2)	1.641/6(1) <sup>A</sup> , 1.598-605(2) <sup>G</sup>	[35]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{F})_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$	107.0(3)	2.676(4)	1.569(3) <sup>A</sup> , 1.540(4) <sup>G</sup>	S. 53
$\text{H}_3\text{Si}-\text{N}(\text{Me})-\text{NMe}_2$	108.2(1)	2.540(2)		[60]
$\text{H}_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiH}_3)-\text{NMe}_2$	106.0(2)	2.537(2)		[60]
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{Me})-\text{NMe}_2$	105.0(1)	2.450(2)	2.026-9(1)	S. 30
$\text{F}_3\text{Si}-\text{N}(\text{Me})-\text{NMe}_2$	104.2(2)	2.438(1)	1.566-71(2)	[50]
$\text{F}_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{NMe}_2$	83.6(1)	2.102(1)	1.591(1) <sup>A</sup> , 1.577(2) <sup>G</sup>	[50]
$\text{PhSi}(\text{F})_2-\text{N}(\text{Me})-\text{NMe}_2$	106.1(1)	2.480(2)	1.581-2(1)	S. 80
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{F})_2-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{NMe}_2$	90.4(2)	2.241(4)	1.583(2) <sup>A</sup> , 1.574(3) <sup>G</sup>	S. 60
$p\text{-(F}_3\text{C)C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{F})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$	92.0(2)	2.272(3)	1.587(3) <sup>A</sup> , 1.590(2) <sup>G</sup>	S. 85
$\text{H}_3\text{Si}-\text{O}-\text{NMe}_2$	102.6(1)	2.453 <sup>a</sup>		[61]
$\text{ClH}_2\text{Si}-\text{O}-\text{NMe}_2$	79.7(1)	2.028(1)	2.108(1)	[52]
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{NMe}_2$	103.0(1)	2.437	2.016-9(1)	[54]
$\text{F}_3\text{Si}-\text{O}-\text{NMe}_2$	77.1(1)	1.963(1)	1.585(1) <sup>A</sup> , 1.574-7(1) <sup>G</sup>	[55]
$\text{F}_3\text{CSi}(\text{F})_2-\text{O}-\text{NMe}_2$	74.1(1)	1.904(2)	1.574(1) <sup>Si-F</sup> , 1.912(3) <sup>Si-C</sup>	[46]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{F})_2-\text{O}-\text{NMe}_2$	85.1(2)	2.117(3)	1.580(3) <sup>A</sup> , 1.576(2) <sup>G</sup>	S. 65

<sup>a</sup>berechnet mit cos-Satz:  $(\text{Si}\cdots\text{N})^2 = (\text{Si-Sp})^2 + (\text{Sp-N})^2 - 2(\text{Si-Sp})(\text{Sp-N}) \cdot \cos(\sphericalangle \text{Si-Sp-N})$

### 4.2.1 Aminomethylsilane – SiCN-Gerüst

Einige Fakten aus den Tabellen verdienen allerdings bereits hier Erwähnung zu finden. In den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde der Begriff „ $\alpha$ -Effekt“ geprägt. Er beschreibt die gesteigerte Reaktivität am Siliciumzentrum bei gleichzeitiger Koordination

## Kapitel 4. Kenntnisstand

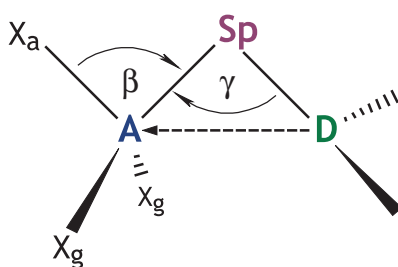
**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Strukturparameter von Donor-Akzeptor-Verbindungen aus *ab-initio*-Berechnungen (MP2). Sp = Spacer, X = Substituenten am Akzeptor, <sup>A</sup> = *anti*-Konformation, <sup>G</sup> = *gauche*-Konformation; Längen in Å, Winkel in °.

Verbindung	$\sphericalangle$ Si-Sp-N	$d(\text{Si} \cdots \text{N})$	X-Si [Å]	Basissatz	Ref.
H <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	111.4	2.787		6-311G(d,p)	[49]
F <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	110.8	2.592	1.600 <sup>A</sup> , 1.594 <sup>G</sup>	6-311G(d,p)	[60]
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(F) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	110.8	2.750	1.597 <sup>Si-F1</sup> , 1.870 <sup>Si-C</sup>	TZVPP	S. 53
H <sub>3</sub> Si-N(Me)-NMe <sub>2</sub>	109.1	2.577		6-311G(d,p)	[60]
H <sub>3</sub> Si-N(SiH <sub>3</sub> )-NMe <sub>2</sub>	104.0	2.545		6-311G(d,p)	[60]
FH <sub>2</sub> Si-N(Me)-NMe <sub>2</sub>	100.8	2.425	1.616	TZVPP	[62]
FH <sub>2</sub> Si-N(SiH <sub>3</sub> )-NMe <sub>2</sub>	92.7	2.306	1.617 <sup>Si-F</sup>	TZVPP	[62]
FH <sub>2</sub> Si-N(SiMe <sub>3</sub> )-NMe <sub>2</sub>	88.5	2.227	1.624	TZVPP	[62]
F <sub>3</sub> Si-N(Me)-NMe <sub>2</sub>	106.4	2.493	1.601 <sup>A</sup> , 1.598 <sup>G</sup>	6-311+G(d,p)	[50]
F <sub>3</sub> Si-N(SiMe <sub>3</sub> )-NMe <sub>2</sub>	93.9	2.308	1.607 <sup>A</sup> , 1.600-2 <sup>G</sup>	6-311+G(d,p)	[50]
PhSi(F) <sub>2</sub> -N(Me)-NMe <sub>2</sub>	108.3	2.555	1.625	TZVPP	S. 80
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(F) <sub>2</sub> -N(SiMe <sub>3</sub> )-NMe <sub>2</sub>	89.5	2.230	1.606	TZVPP	S. 60
H <sub>3</sub> SiONMe <sub>2</sub>	102.5	2.454	2.453 <sup>a</sup>	6-311G(d,p)	[49]
ClH <sub>2</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	91.6	2.260 <sup>a</sup>	2.063	6-311G(d,p)	[52]
ClH <sub>2</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	104.5	2.477	2.054	6-311G(d,p)	[52]
Cl <sub>2</sub> HSi-O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	105.5	2.488 <sup>a</sup>	2.039	6-311++G(d,p)	[53]
Cl <sub>2</sub> HSi-O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	99.3	2.390 <sup>a</sup>	2.039	6-311G(d,p)	[53]
Cl <sub>3</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub>	100.4	2.427 <sup>a</sup>	2.034-5	6-31G*	[54]
F <sub>3</sub> Si-O-NMe <sub>2</sub>	110.8	2.741	1.590 <sup>A</sup> , 1.589 <sup>G</sup>	6-311G(d,p)	[55]
F <sub>3</sub> CSi(F) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	81.3	2.059	1.604, 1.920	6-311++G(d,p)	[46]
F <sub>3</sub> CSi(F) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	83.4	2.097	1.605, 1.922	6-311++G(d,p)	[46]
F <sub>3</sub> CSi(Cl) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	101.3	2.417	1.917 <sup>Si-C</sup> , 2.024 <sup>Si-Cl</sup>	6-311G(d,p)	S. 40
F <sub>3</sub> CSi(Cl) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	92.5	2.267	1.925 <sup>Si-C</sup> , 2.030/4 <sup>Si-Cl</sup>	6-311G(d,p)	S. 40
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(H) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>A</sup>	93.7	2.304	1.895 <sup>Si-C</sup>	TZVPP	S. 72
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(H) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub> <sup>G</sup>	97.7	2.374	1.887 <sup>Si-C</sup>	TZVPP	S. 72
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(F) <sub>2</sub> -O-NMe <sub>2</sub>	85.6	2.140	1.597 <sup>A</sup> , 1.593 <sup>G</sup>	TZVPP	S. 65

<sup>a</sup>berechnet mit cos-Satz:  $(\text{Si} \cdots \text{N})^2 = (\text{Si-Sp})^2 + (\text{Sp-D})^2 - 2(\text{Si-Sp})(\text{Sp-D}) \cdot \cos(\sphericalangle \text{Si-Sp-N})$

eines  $\beta$ -ständigen Donoratoms (s. *Abbildung 4.4*). Eine saubere theoretische Deutung des  $\alpha$ -Effekts ist bis heute allerdings nicht gelungen, dennoch ist der Begriff zum Schlagwort in der Beschreibung der Eigenschaften industriell genutzter Materialien geworden. Derartige Verbindungen werden bereits als Oberflächenmodifizierer und Haftvermittler zwischen anorganischen und organischen Werkstoffen eingesetzt.<sup>[11]</sup>

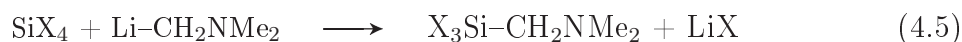
Seit Jahren werden Wechselwirkungen in Aminomethylsilanen (SiCN-Gerüst) untersucht, um den beobachteten  $\alpha$ -Effekt genauer zu beschreiben. In diesen Verbindungen



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung des A-Sp-D Winkels  $\gamma$  und des anliegenden  $\beta$ -Winkels. A = Akzeptor, Sp = Spacer, D = Donor, X = elektronegativer Substituent (a = *anti*, liegt in der ASpD-Ebene, g = *gauche*, um  $60^\circ$  aus der ASpD-Ebene gekippt)

können die unterschiedlichen Funktionen (Donorfunktion D, Spacer (Brückenfunktion) Sp und die Akzeptorfunktion A) variiert werden, um ihren Einfluss auf die Eigenschaften des betreffenden Moleküls zu studieren. Besonders interessant ist die Frage nach der Natur der Wechselwirkung zwischen Akzeptor- und Donoratom. Eine halbquantitative Beschreibung der Stärke dieser Wechselwirkung kann über den Winkel  $\gamma$  ( $\sphericalangle$  ASpD) und den A...D-Abstand ermittelt werden. Je stärker die beobachtete Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor ist, desto kürzer ist ihr Abstand und desto spitzer fällt der  $\gamma$ -Winkel aus.

Üblicherweise führen folgende vier Syntheserouten zu den gewünschten Modellverbindungen mit SiCN-Gerüst:



(R = Alkyl, Aryl, OR)

Man erhält das aminomethylierte Silan entweder durch Umsetzung von Trihalogen-silan mit Chlormethyldimethylamin (s. *Gleichung 4.2*) oder mit einem Iminiumsalz ( $[\text{H}_2\text{C=NMe}_2]^+\text{Cl}^-$ ), Cu(I)Cl als Katalysator und einer Hilfsbase, die das entstehende HCl abfängt (s. *Gleichung 4.3*).<sup>[63]</sup>  $[\text{H}_2\text{C=NMe}_2]^+\text{Cl}^-$  entsteht durch Reaktion von Dimethylamin mit Formaldehydlösung und anschließender Reaktion mit HCl.<sup>[64]</sup> Als dritte Alternative kann eine Umsetzung von Chlormethylsilanen ( $\text{RSiCH}_2\text{Cl}$ , R = Alkyl, Aryl, OR, s. *Gleichung 4.4*) mit Dimethylamin als Ligand und zugleich als Hilfsbase zum gewünschten SiCN-Molekül führen. Hier entsteht wieder ein Äquivalent Ammoniumchlorid.

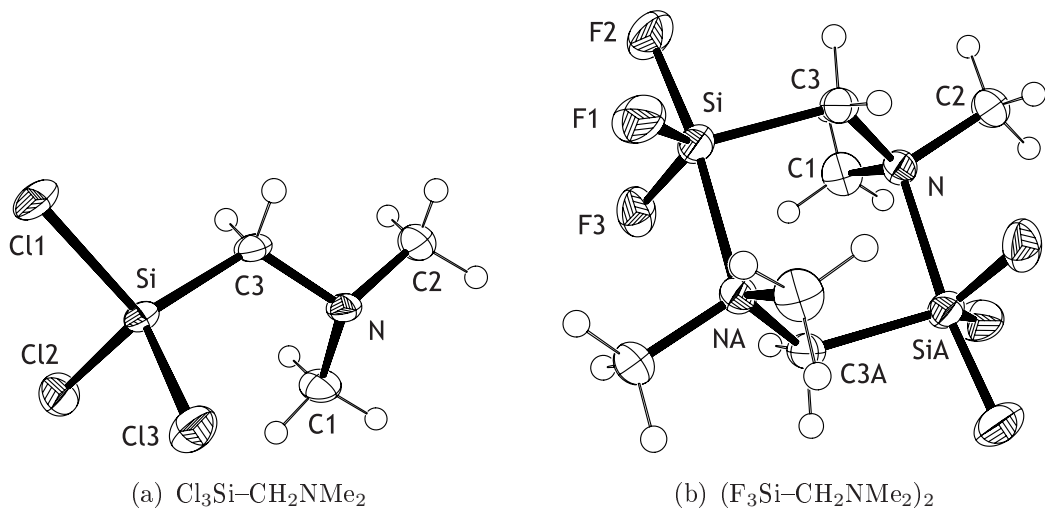
Schließlich kann eine vorsichtige Salzeliminierungsreaktion mit Tetrahalogensilan und Dimethylaminomethylolithium (**1**) durchgeführt werden (s. *Gleichung 4.5*). Der Vorteil bei der zuletzt genannten Synthese besteht darin, dass LiX bei der Aufreinigung durch Destillation oder Kondensation nicht mit in die Vorlage gelangt, wie es bei den Ammoniumsalzen der Fall ist. Ammoniumsalze liegen oft als Equilibrium des Feststoffs, seines dissoziierten Amins und HCl vor, was dazu führt, dass bei Vakuumdestillationen Ammoniumsalze mit in die Vorlage übergehen, was eine Trennung erschwert. Dieses Phänomen konnte auch bei der Verwendung von Pyridiniumchlorid (Py · HCl) beobachtet werden, das sich zum kleinen Teil als Feststoff in der Vorlage wiederfinden lässt (s. *Abbildung 5.11*, S. 45).

Es gibt bisher wenige Aminomethylsilane, die auf ihre Strukturparameter im Festkörper untersucht werden konnten. Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase wurden am primitivsten Vertreter mit  $X = H$ ,  $H_3Si-CH_2-NMe_2$ , durchgeführt und ergaben einen SiCN-Winkel, der im Hinblick auf die Tetraedergeometrie am Brückenatom mit  $114.7^\circ$  um rund  $5^\circ$  aufgeweitet ist. Dieser Trend wurde durch quantenchemische Berechnungen gestützt ( $\gamma = 111.4^\circ$ ).<sup>[49]</sup> Die Substitution durch Fluoratome ( $X = F$ ) führt im Festkörper zur Dimerisierung (s. *Abbildung 4.1(b)* und *4.5(b)*). Offensichtlich reicht die Flexibilität der Methylenbrücke nicht aus, um eine intramolekulare Koordination des Stickstoff- zum Siliciumatom zuzulassen. Die durch die elektronenziehenden Fluorsubstituenten gesteigerte Elektrophilie des Siliciums wird folglich durch Koordination eines zweiten Moleküls zum Sechsring in Sesselform abgesättigt und weist einen  $\gamma$ -Winkel von  $120.3(1)^\circ$  auf. In der Gasphase liegt dieses Molekül als Monomer vor und weist einen deutlich kleineren Winkel auf ( $\gamma = 110.3(7)^\circ$ ). Berechnungen zeigen mit  $\gamma = 110.8^\circ$  sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese strukturellen Untersuchungen können allerdings nicht als Beweis für ein Vorhandensein direkter Si ··· N-Wechselwirkungen dienen.<sup>[35]</sup>

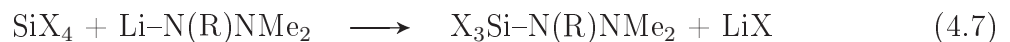
### 4.2.2 Hydrazidosilane – SiNN-Gerüst

Die zweite Gruppe nach den Aminomethylsilanen, für die Wechselwirkungen zwischen Akzeptor und  $\beta$ -ständigem Donoratom beobachtet werden, sind die Hydrazidosilane oder Silylhydrazine mit der Atomsequenz Si-N-N. Reaktionen unsymmetrischer Hydrazine mit Halogensilanen sind in der Literatur schon mehrfach beschrieben.<sup>[65, 66, 67, 68]</sup> Wie aus den Tabellen zu entnehmen ist, konnten bereits einige Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Stickstoff als Brückenatom synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei kann die zusätzliche Bindungsstelle am Spacer mit unterschiedlichen Gruppen (z. B.  $R = CH_3$ ,  $SiH_3$ ,  $SiMe_3$ ,  $SnMe_3$ ) substituiert sein.

Die Silylhydrazine können über die Umsetzung mit dem lithiierten Hydrazin und einem Halogensilan nach folgenden Reaktionsgleichungen synthetisiert werden:



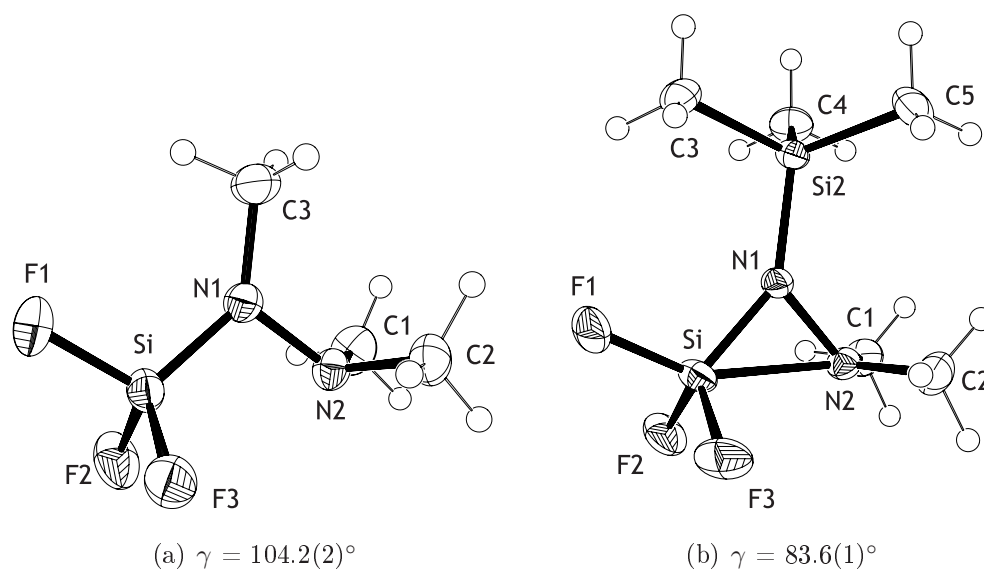
**Abbildung 4.5:** Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  und  $\text{F}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ . Die durch die Fluoratome herabgesetzte Elektronendichte am Silicium wird im Festkörper durch Dimerisierung ausgeglichen (b).



Zwei der einfachsten Vertreter der Silylhydrazine,  $\text{H}_3\text{Si-N(Me)NMe}_2$  und  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ , erhält man durch Kondensation von Bromsilan mit Trimethylhydrazin bzw. *N,N*-Dimethylhydrazin in Anwesenheit von 2,6-Lutidin als Hilfsbase.<sup>[69]</sup>

Auswertungen ihrer Röntgenstrukturanalysen zeigen – wie alle silylierten Hydrazine – eine planare Koordination am Spacer-Stickstoffatom. Folglich würde man in Absenz einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung einen SiNN-Winkel von  $120^\circ$  erwarten. Es werden jedoch deutlich kleinere Winkel ( $\text{H}_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)\text{-NMe}_2$ :  $\gamma = 108.2(1)^\circ$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N-NMe}_2$ :  $\gamma = 106.0(2)^\circ$ ) beobachtet.<sup>[60]</sup>

Durch den Einsatz von Fluorsubstituenten am Silicium in *anti*-Position wird die Elektrophilie des Akzeptors deutlich gesteigert und so können stärkere Wechselwirkungen zwischen Silicium und dem  $\beta$ -ständigen Stickstoffatom ausgebildet werden, was sich im SiNN-Winkel und im  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand niederschlägt. Die Verkleinerung dieses SiNN-Winkels beträgt in der monofluorierten Trimethylhydrazidosilanverbindung etwa acht Grad ( $\text{FH}_2\text{SiN(Me)NMe}_2$ :  $\gamma = 100.8^\circ$ ;  $\text{H}_3\text{SiN(Me)NMe}_2$ :  $\gamma = 109.1^\circ$ ) und elf Grad, wenn das Spacer-N-Atom mit einer Silylgruppe substituiert ist ( $\text{FH}_2\text{SiN}(\text{SiH}_3)\text{NMe}_2$ :  $\gamma = 92.7^\circ$ ;  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{SiH}_3)\text{NMe}_2$ :  $\gamma = 104.0^\circ$ ). Eine am Spacer-Stickstoffatom eingeführte Trimethylsilylgruppe ermöglicht am Stickstoff eine höhere Flexibilität durch die elektronenschiebende



**Abbildung 4.6:** Einfluss unterschiedlicher Liganden (R) am Stickstoff-Spaceratom von Hydrazidosilanen auf die Si $\cdots$ N-Wechselwirkungen im Kristall.<sup>[50]</sup>

Wirkung und ermöglicht eine Verkleinerung des SiNN-Winkel auf  $88.5^\circ$ . Diese Werte beruhen ausschließlich auf quantenchemischen Berechnungen, da eine geeignete Synthese für diese Monofluorsilan-Systeme noch nicht etabliert werden konnte.

Verbindungen des Typs  $F_3Si-N(R)NMe_2$  in *Abbildung 4.6* zeigen, dass durch zusätzliche Einführung von elektronenschiebenden Gruppen ( $R = SiMe_3$ , (b)) ein etwa  $20^\circ$  kleinerer Winkel ( $\gamma = 83.6(1)^\circ$ ) erzielt werden kann, als dies in Verbindungen mit  $R = Me$  ( $\gamma = 104.2(2)^\circ$ ) möglich ist.<sup>[50]</sup> Gasphasenstrukturen zeigen erwartungsgemäß etwas größere Werte ( $R = Me$ :  $84.9^\circ$ ,  $R = SiMe_3$ :  $106.5^\circ$ ) und können durch Berechnungen gut beschrieben werden (vgl. *Tabelle 4.3*). Der anliegende  $\beta$ -Winkel (s. *Abbildung 4.4*) wird dadurch von  $110.1(1)$  auf  $108.3(1)^\circ$  um fast zwei Grad gestaucht.

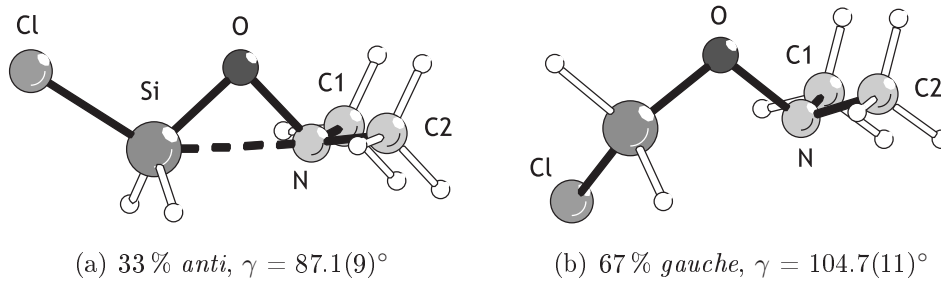
Offensichtlich scheint der Elektronenschub einer elektropositiven Gruppe am Spacerstickstoffatom erforderlich zu sein, um dessen Flexibilität zugunsten einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Akzeptor Silicium und dem Donor Stickstoff zu erhöhen.

### 4.2.3 Hydroxylaminosilane – SiON-Gerüst

Am intensivsten wurden Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bisher in Hydroxylaminosilanverbindungen mit einem SiON-Gerüst untersucht. Durch die Variation der Substituenten am Akzeptoratom durch Wasserstoff-, Chlor- und Fluoratome oder Methyl- und Trifluormethylgruppen gelang es durch Auswertung von Kristallstrukturparametern, Gas-

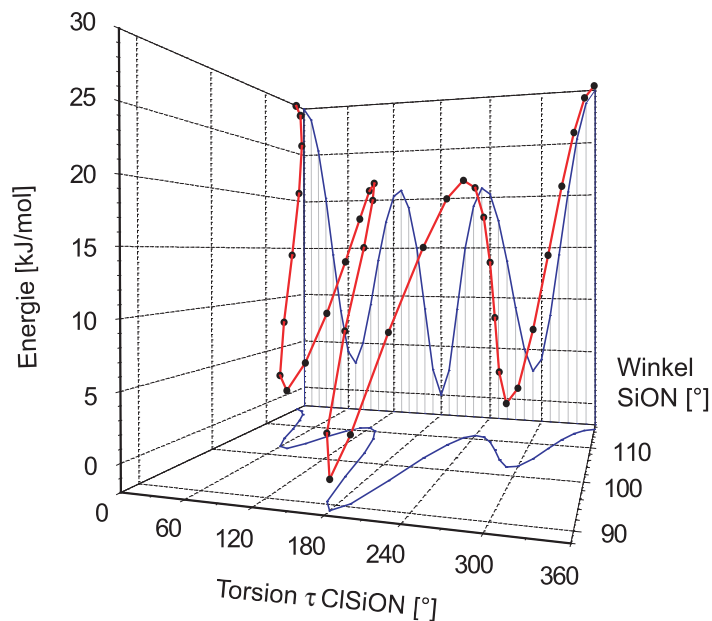


phasenbeugungsexperimenten und quantenchemischen Berechnungen, Erkenntnisse über Struktureigenschaften und Regelmäßigkeiten dieser Verbindungsklasse zu gewinnen.



**Abbildung 4.7:** Geometrie der beiden Konformere von  $\text{ClH}_2\text{Si-ONMe}_2$  in der Gasphase.

Elektronenbeugungsexperimente und Kristallstrukturanalysen zu Monochlor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)silan machen deutlich, dass es eine starke Abhängigkeit des SiON-Winkels von der Konformation der Verbindung, sowohl in Theorie, als auch im Experiment gibt (s. *Abbildung 4.7*). Eine bei Populierung des antibindenden  $\sigma^*\text{Si-Cl}$ (*anti*)-Orbitals mit Elektronendichte des freien Elektronenpaares am N erwartete Verlängerung des Si-Cl-Bindungsabstandes ist jedoch experimentell nur schwer nachzuweisen. In beiden Konformationen sind die Si-Cl-Bindungslängen sehr ähnlich (*anti* 2.050(4) Å, *gauche* 2.042(2) Å).



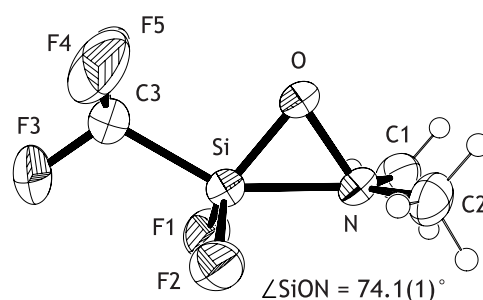
**Abbildung 4.8:** Dreidimensionale Darstellung der Abhängigkeit der Energie von  $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$  bei der Variation des ClSiON-Torsionswinkels und der dadurch bewirkten Änderung des SiON-Winkels, berechnet auf dem MP2/6-31G\*-Niveau der Theorie.

Die Struktur des *gauche*-Konformers unterscheidet sich von der des *anti*-Konformers nicht nur im Torsionswinkel. Der SiON-Winkel im *gauche*-Konformer ist  $16^\circ$  größer als im *anti*-Konformer. *Abbildung 4.8* zeigt den Zusammenhang zwischen dem Torsionswinkel  $\tau$  ClSiON, dem Bindungswinkel  $\sphericalangle$  SiON und der relativen Energie. Letztere wurde durch *ab-initio*-Methoden auf dem MP2/6-31G\* Niveau der Theorie berechnet, indem der Torsionswinkel auf bestimmte Werte fixiert wurde, während das übrige Molekülgerüst ohne Symmetrieregulierungen geometrieoptimiert wurde. Die Grafik zeigt, dass sich der SiON-Winkel in Abhängigkeit vom Torsionswinkel um bis zu  $30^\circ$  ändert. Die Energiebarriere zwischen *anti*- und *gauche*-Konformer beträgt dabei  $20 \text{ kJ/mol}$ , die Rotationsbarriere zwischen zwei *gauche*-Konformern beträgt  $25 \text{ kJ/mol}$ . Derartig große strukturelle Änderungen mit variierendem Torsionswinkel sind sehr ungewöhnlich.<sup>[52]</sup>

Es gibt unterschiedliche Ansätze zur Erklärung derartige Wechselwirkungen. Rotationspektren des  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$ -Adduktes deutet beispielsweise auf eine Wechselwirkung hin, die nur auf der elektrostatischen Anziehung zweier Dipole beruht.<sup>[70]</sup> Diese These wurde sofort auch theoretisch untermauert.<sup>[48]</sup> Erstaunlicherweise kann ein einfaches Punktladungsmodell des Adduktes aufgestellt werden, in dem jegliche inter- oder intramolekulare Übertragung von Elektronendichte sowie jegliche Polarisierung unberücksichtigt bleibt, und das dennoch fast exakt mit den gemessenen Werten des Dipolmoments übereinstimmt. Dieser Sachverhalt deutet auf eine sehr geringe Übertragung von Elektronendichte (Donor  $\rightarrow$  Akzeptor) in diesem einfachen System hin und zeigt außerdem den stark ionischen Bindungscharakter innerhalb der  $\text{SiF}_4$ -Einheit im Addukt. Des Weiteren wurde untersucht, ob die Bindungen in pentakoordinierten Siliciumverbindungen nicht als (3c-4e)-Bindungen beschrieben werden könnten. Die Ergebnisse dieser Arbeiten deuteten aber darauf hin, dass diese Beschreibung der Bindungssituation in fünffach koordinierten, trigonal bipyramidalen Strukturen ebenfalls unzureichend ist.<sup>[56]</sup>

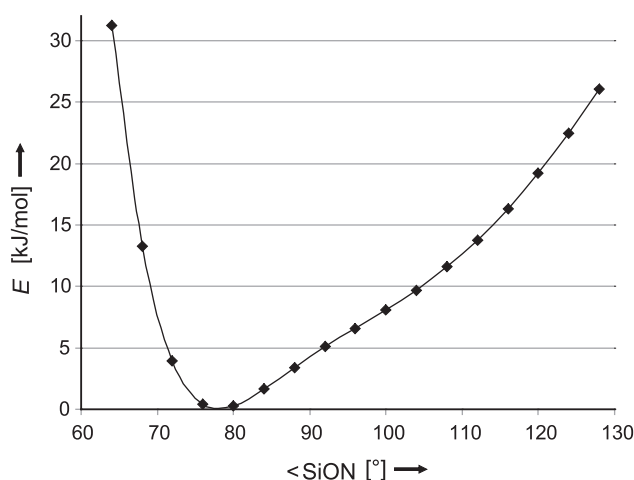
Weitere Untersuchungen an Hydroxylaminosilanen ergaben, dass Verbindung  $\text{F}_3\text{C-Si}(\text{F})_2\text{-ONMe}_2$  im Festkörper den kleinsten bisher beobachteten SiON-Winkel in allen bisher untersuchten SiSpN-Verbindungen zeigt (s. *Abbildung 4.9*). Er beträgt  $74.1(1)^\circ$  und bewirkt einen  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstand von  $1.904(2) \text{ \AA}$ , was in etwa der Summe der Kovalenzradien von  $1.90 \text{ \AA}$  entspricht.<sup>[46]</sup> Theoretisch untersucht wurden Abknickpotentiale für den SiON-Winkel, Atomladungen (Natural population analysis, NPA)<sup>[71]</sup> Elektronendichte- und Ladungsverteilung sowie Laplace-Werte<sup>[72, 73, 74]</sup>, die dem strukturell ähnlichen, offenkettigen Addukt  $(\text{F}_3\text{C})\text{F}_2\text{SiOMe} \leftarrow \text{NMe}_3$  gegenübergestellt wurden, um ein neues Modell für die Erklärung des  $\alpha$ -Effekts in der Siliciumchemie vorzustellen.

Die Potentialkurve für den SiON-Winkel verläuft von den kleineren Winkeln steil abfallend, hat bei  $78^\circ$  ein Minimum und steigt dann fast linear an (s. *Abbildung 4.10*). Die Kurve zeigt zwei Wendepunkte, was dafür spricht, dass zwei unterschiedliche Kräfte auf



**Abbildung 4.9:** Darstellung der *anti*-Konformation der Kristallstruktur von  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ .

diesen Winkel im Molekül wirken. Der untypische Verlauf der Kurve kann dadurch erklärt werden, dass im Bereich kürzerer  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstände stark attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Si und N auftreten.

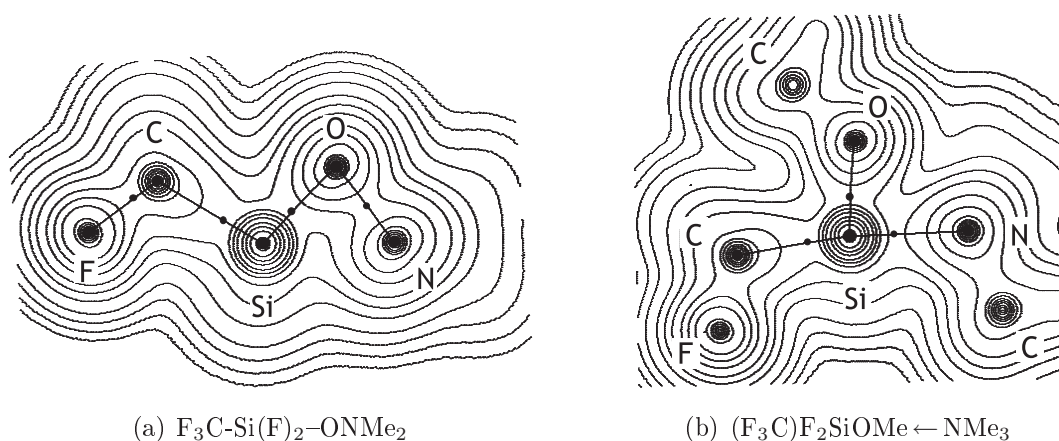


**Abbildung 4.10:** Darstellung der berechneten Potentialkurve bei Variation des Winkels  $\angle \text{SiON}$ .

Berechnungen nach der AIM-Theorie<sup>[75]</sup> ergeben für die Atomladung von Stickstoff  $-0.35e$  ( $\angle \text{SiON} = 74.1^\circ$ ) und  $-0.23e$  ( $\angle \text{SiON} = 116^\circ$ )<sup>1</sup>, was bedeutet, dass das Stickstoffatom in geminaler Position um so stärker negativ geladen wird, je kürzer der  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstand in diesem Dreiring wird. Das Siliciumatom erfährt hingegen kaum eine Ladungsänderung (2.41 bzw. 2.45 e). Dies widerspricht dem erwarteten Verhalten einer klassischen dativen Bindung, in der Elektronendichte von N nach Si verschoben würde. Auch in Donor-Akzeptor-Systemen wurden mit selbst sehr schwachen  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen derartige Verlagerungen angenommen.

<sup>1</sup>Festgehaltener Wert für den SiON-Winkel für ein hypothetisches Molekül, in dem keine  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen auftreten.<sup>[76]</sup>

In *Abbildung 4.11* sind die Elektronendichteverteilungen der Moleküle  $F_3C-Si(F)_2-ONMe_2$  und  $(F_3C)F_2SiOMe \leftarrow NMe_3$  der SiON-Ebene dargestellt. Nach der AIM-Theorie würde ein Vorhandensein attraktiver Bindungskräfte zwischen beiden Atomen Si und N einen bindungskritischen Punkt (bond-critical point) erfordern.<sup>[75]</sup>



**Abbildung 4.11:** Die berechnete Elektronendichteverteilung für  $F_3C-Si(F)_2-ONMe_2$  und  $(F_3C)F_2SiOMe \leftarrow NMe_3$  (MP2/6-311++G(d,p)) zeigt bindungskritische Punkte als schwarze Punkte (die Linien entsprechen Werten von  $0.002 \times 10^n$ ,  $0.004 \times 10^n$  und  $0.008 \times 10^n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ )

Nach Berechnungen, basierend auf dieser Theorie, weist  $F_3CSi(F)_2-ONMe_2$  aber zwischen Si und N keinen bindungskritischer Punkt auf, der kovalente oder dative Wechselwirkungen anzeigt (s. *Abbildung 4.11(a)*). Als Kontrolle dazu wird in der vergleichbaren Adduktverbindung, in der das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in  $NMe_3$  eine dative Bindung zum Methoxysilan ausbildet, die Wechselwirkung durch einen bindungskritischen Punkt zwischen Si und N korrekt wiedergegeben. Es wird klar, dass wir es im Falle von  $F_3CSi(F)_2-ONMe_2$  nicht mit einer dativen Bindung<sup>[77]</sup> im klassischen Sinne zu tun haben, in der das Stickstoffatom als Donor dem Siliciumatom Elektronendichte zur Verfügung stellt (vgl. *Abbildung 4.11(b)*).

Die Bindungsverhältnisse in  $F_3C-Si(F)_2-ONMe_2$  entsprechen also nicht den Kriterien einer klassischen dativen Bindung. Die Wechselwirkung zwischen Si und N dürfte eher durch eine starke elektrostatische Komponente hervorgerufen werden, die durch die größer werdende negative Ladung am Stickstoffatom verursacht wird. Folglich sollte die Beschreibung des  $\alpha$ -Effekts als intramolekulare Donor-Akzeptor-Bindung für diese Systeme mit SiON-Gerüst hinterfragt werden und bedarf noch weiterer Untersuchung an einfachen Molekülen mit diversen Variationen in Akzeptor-, Spacer- und Donor-Position.

## 4.3 Elektronegativität verschiedener Gruppen

Experimentelle und theoretische Untersuchungen konnten bestätigen, dass sich die Lewis-Acidität am Akzeptorzentrum deutlich steigern lässt und damit stärkere Wechselwirkungen zwischen N und Si ergeben, wenn elektronenziehende Substituenten die Elektronendichte am Silicium reduzieren. Im Folgenden sollen einige der in Frage kommenden Vertreter vorgestellt und ihre Eigenschaften aufgezeigt werden.

### 4.3.1 Halogene und Pseudohalogene

Artikel mit dem Titel „Fluor, Element für (fast) alle Fälle“<sup>[78]</sup> verdeutlichen, dass das Halogen Fluor mittlerweile eine zentrale Rolle in der Chemie eingenommen hat. Bereits im Jahre 1953 wurde von FRIED und SABO beschrieben, dass sich der Fluorsubstituent auf die Eigenschaften von vielen Verbindungen in Form von Lipophilie, Flüchtigkeit, Vorzugskonformation, Acidität und elektrostatischen Wechselwirkungen auswirkt.<sup>[79]</sup> Ähnliche Eigenschaften erwartet man von Perfluoralkylgruppen wie der Trifluormethyl- oder Pentafluorethylgruppe, die auch als Pseudohalogene bezeichnet werden. Zu ihnen zählen auch  $-\text{CN}-$ ,  $-\text{SCN}-$ ,  $-\text{OCN}-$ ,  $-\text{N}_3-$  und  $-\text{NCO}-$  Einheiten.<sup>[80]</sup> In der PAULING'schen Skala liegt die Gruppenelektronegativität einer Alkylgruppe bei etwa 2.0. Durch eine Substitution von H durch F verändert sich die Gruppenelektronegativität beträchtlich und erreicht Werte zwischen 3.2 und 3.5. Sie liegt damit zwischen der von Chlor (3.0) und Fluor (4.0).<sup>[81, 82]</sup> Die Berechnung dieser Werte beruht auf IR-Messungen.<sup>[83]</sup>

Limitierend wirkt der nicht unerhebliche Raumbedarf der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, welcher dem eines Bromatoms entspricht. Von den Halogenen unterscheidet sich die  $\text{CF}_3$ -Gruppe aber durch die hohe Basizität des  $\text{CF}_3^-$ -Anions, die eine gegenüber nucleophilem Angriff wesentlich erhöhte Stabilität bewirkt. So dürften  $\text{CF}_3$ -Verbindungen weitaus hydrolysestabiler als Halogenide sein.<sup>[84]</sup>

### 4.3.2 Weitere Gruppen mit stark elektronenziehender Wirkung

#### 4.3.2.1 Abschätzung der Gruppenelektronegativität

Ein bedeutender Unterschied zwischen Atomen und Gruppen als elektronegative Substituenten ist die Möglichkeit der funktionellen Gruppe, Elektronendichte über einige Atome zu verschieben und zu verteilen.<sup>[85, 86]</sup> Diese Gruppen können als Reservoir für eine erweiterte Ladungskapazität angesehen werden, die sie in diesem Sinn in das Molekül abgeben oder aus ihm abziehen können.<sup>[87]</sup>

## Kapitel 4. Kenntnisstand

---

In *Tabelle 4.4* sind u. a. einige Gruppen aufgelistet, die in ihrer Gruppenelektro negativität der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ähnlich sind.

**Tabelle 4.4:** Vergleich von Gruppenelektro negativitäten [Pauling Units].

Gruppe	PU(Bratsch) <sup>[88]</sup>	PU(Sanderson) <sup>[89]</sup>	PU(Huheey) <sup>[85]</sup>
$-\text{CH}_3$	2.28	2.33	2.27
$-\text{CF}_3$	3.47	3.47	3.46
$-\text{SiF}_3$	3.12	3.20	3.35
$-\text{CN}$	2.77	2.68	3.84
$-\text{N}_3$	3.04	2.94	4.42
$-\text{NO}_2$	3.30	3.29	$4.60 \pm 0.3$
$-\text{NF}_2$	3.61	3.55	3.64
$-\text{OCIO}_3$	3.38	3.44	4.90
$-\text{C}_6\text{F}_5$	3.01		
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	2.61		
$-\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2$	2.80		
$-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CF}_3)_3$	2.95		

Nach BRATSCH<sup>[89]</sup> können Gruppenelektro negativitäten  $X_{\text{eq}}$  beliebiger ungeladener Substituenten berechnet werden:

$$X_{\text{eq}} = \frac{\sum_{\nu} N(\nu)}{\sum_{\nu} \left( \frac{N(\nu)}{\text{EN}(\nu)} \right)} \quad (4.8)$$

Dabei ist  $N$  = der Summe der Atome einer Sorte  $\nu$  und  $\text{EN}$  = Elektro negativität der Atome nach PAULING. So ergibt sich unter Verwendung der *Gleichung 4.8* ein Rechenweg, der hier exemplarisch für die Pentafluorphenylgruppe durchgeführt wurde:

$$X_{\text{C}_6\text{F}_5} = \frac{\frac{N_{\text{C}} + N_{\text{F}}}{N_{\text{C}} \quad N_{\text{F}}}}{\frac{\text{EN}_{\text{C}}}{\text{EN}_{\text{C}}} + \frac{\text{EN}_{\text{F}}}{\text{EN}_{\text{F}}}} = \frac{\frac{11}{6 \quad 5}}{\frac{2.5}{2.5} + \frac{4.0}{4.0}} = 3.01 \quad (4.9)$$

Für größere Substituenten wie eine 1,3-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe ergibt sich aus der Summenformel  $C_8H_3F_6$ :

$$X_{C_8H_3(CF_3)_2} = \frac{17}{\frac{8}{2.5} + \frac{3}{2.2} + \frac{6}{4.0}} = 2.80 \quad (4.10)$$

Die Pentafluorphenylgruppe liegt mit ihrem elektronenziehenden Einfluss zwischen der fast neutralen Phenylgruppe und der viel stärker elektronenziehenden Trifluormethylgruppe. Der induktive Effekt von  $C_6F_5$  scheint aufgrund des aromatischen Systems mit fünf Fluoratomen schwächer zu sein als der der Trifluormethylgruppe mit nur drei F-Atomen. Der schwache induktive Effekt der gesamten Gruppe könnte durch die teilweise Aufhebung des induktiven Effekts der Fluoratome begründet sein, die ihrerseits Elektronendichte ihrer p-Elektronen in das  $\pi$ -System des Ringes donieren.<sup>[90, 91]</sup>

#### 4.3.2.2 Bemerkungen zur Strukturchemie der Pentafluorphenylsilane

Aufgrund des elektronenziehenden Einflusses wird die Pentafluorphenylgruppe oft in der Chemie eingesetzt.<sup>[92]</sup> Jedoch ist die Strukturchemie der Pentafluorphenylsilane bis heute nur sehr unzureichend untersucht. So weist die aktuelle Cambridge Structure Database (CSD)<sup>[93]</sup> lediglich drei Einträge für  $C_6F_5$ -Si-Verbindungen auf. Dabei handelt es sich bei einer Verbindung um das vierfachsubstituierte Silan ( $Si(C_6F_5)_4$ ), bei den beiden anderen um Silatranderivate. Die Gründe für die geringe Zahl röntgenkristallographisch gesicherter Strukturen sind vielfältig:

- Hauptgrund ist sicherlich die Tatsache, dass die meisten Perfluorarylsilane Flüssigkeiten mit niedrigen Schmelzpunkten sind und daher - wenn überhaupt - nur über sehr aufwendige *in-situ*-Kristallisationstechniken oder mit der in dieser Arbeit genauer beschriebenen OHCD-Technik charakterisiert werden können. Bei vielen Substanzen verbietet sich auch diese Präparationstechnik, da die Flüssigkeiten dazu neigen, glasartig zu erstarren anstatt zu kristallisieren.
- Eine weitere beobachtete Tatsache ist, dass silylierte Aromaten oft Plättchenstrukturen aufweisen. Die Verbindungen kristallisieren somit oftmals in Form von dünnen Nadeln oder Schichten, die eine kristallographische Charakterisierung in den seltensten Fällen zulassen.
- Durch die Züchtungsmethoden – ob lasergestützt oder *in situ* – wird in der Regel die Kapillare über den gesamten Querschnitt vom Kristall ausgefüllt. Durch das

Abkühlen von der Zuchttemperatur<sup>2</sup> auf eine Messtemperatur von typischerweise  $-120$  bis  $-150$  °C können Kristalle teilweise Phasenübergänge durchlaufen oder Volumenausdehnung erfahren und in beiden Fällen zur Zerstörung der Kapillare bzw. des Kristalls führen.

Als Alternative bleibt deshalb häufig nur die quantenchemische Analyse und deren Vergleich zu anderen analogen Verbindungen, um strukturelle Rückschlüsse auf das vorliegende Molekül ziehen zu können.

---

<sup>2</sup>Temperatur, bei der die Substanz bei *in-situ*-Methoden im Fest-Flüssig-Gleichgewicht liegt, oder bei der OHCD-Methode etwa  $20$  °C unterhalb des Schmelzpunktes eingestellt wird.



---

## 5 Eigene Ergebnisse

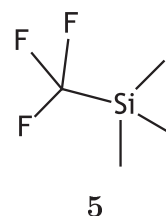
---

### 5.1 Trifluormethylsubstituierte Silane

Die Arbeiten von U. LOSEHAND<sup>[94]</sup> und K. VOJINOVIĆ<sup>[95]</sup> zeigten, dass elektronenziehende Substituenten (Fluor, Chlor) am Akzeptor Silicium oder Germanium einen beträchtlichen Einfluss auf Wechselwirkungen in Si ··· N- $\beta$ -Donor-Akzeptor-Systemen haben. Durch Einführung einer Trifluormethylgruppe wurden noch stärkere SiON-Winkelkontraktionen beobachtet, was das Interesse an weiteren Untersuchungen von F<sub>3</sub>C-Verbindungen steigerte.

#### 5.1.1 Kristallstruktur von Trifluormethyltrimethylsilan (5)

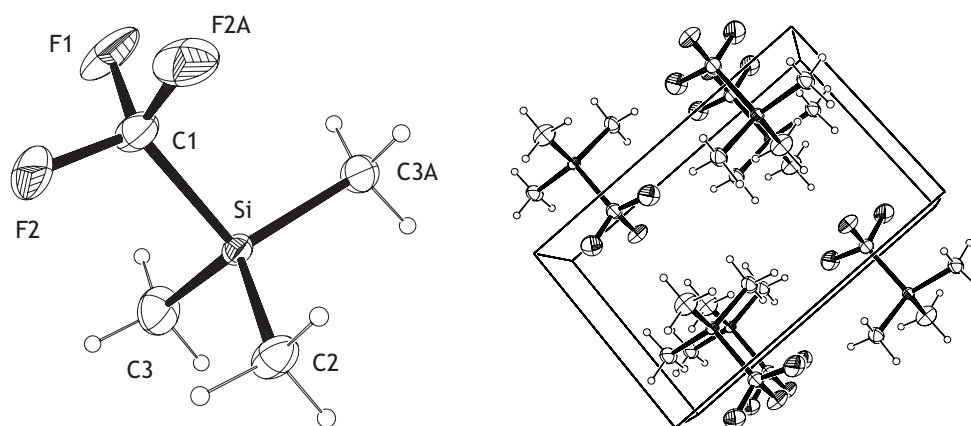
Das RUPPERT-Reagenz F<sub>3</sub>C-SiMe<sub>3</sub> (5) ist derzeit die Verbindung der Wahl, um CF<sub>3</sub>-Gruppen in Moleküle einzuführen.<sup>[92, 96, 97, 98, 99]</sup> Hierfür dient wasserfreies „nacktes“ Fluorid (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>) als Reagenz, um das aktive Teilchen „CF<sub>3</sub><sup>-</sup>“ freizusetzen.



Um die Strukturparameter an CF<sub>3</sub>-substituierten Silanen im Zusammenhang mit verwandten Verbindungen in dieser Arbeit zu untersuchen, wurde erstmals mit der OHCD-Methode (s. *Abschnitt 6.1*) von F<sub>3</sub>C-SiMe<sub>3</sub> ein Einkristall gezüchtet, der für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnte.

**Kristallstrukturanalyse:** Bei einer Temperatur von -65 °C konnte die in eine Kapillare einkondensierte und abgeschmolzene Probe kristallisiert werden. Durch dreimaliges zonenweises Aufschmelzen konnte mit der OHCD-Kristallzucht in der ca. 1.5 cm langen Kapillare über einen Zeitraum von sechs Stunden ein Einkristall gezüchtet und anschließend röntgenographisch untersucht werden. Die annähernd C<sub>3v</sub>-symmetrische Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m, wobei die Elementarzelle vier Moleküle enthält, die sich in alternierender Ausrichtung aneinanderlagern (s. *Abbildung 5.1*). Hierbei treten keine ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Siliciumatom des einen und den Fluoratomen des benachbarten Moleküls auf. Die Homologen

C und Si bilden jeweils einen leicht verzerrten Tetraeder mit ihren vier Substituenten. Die drei Winkel  $\sphericalangle$  CSiC1 der Trimethylsilylgruppe werden nicht so stark aufgeweitet ( $106^\circ$ ) wie die Winkel der gegenüberliegenden Trifluormethylgruppe, deren SiC1F-Winkel im Schnitt auf ca.  $114.1^\circ$  vergrößert werden. Die restlichen FCF-Winkel werden dadurch auf ca.  $104.5^\circ$  komprimiert (s. *Tabelle 5.1*). Der Abstand zwischen Silicium und Kohlenstoffatom C1 ist mit  $1.917(5)$  Å in  $F_3C-SiMe_3$  verglichen mit  $Me_3Si-CH_3$  (XRD:  $1.888$  Å<sup>[100]</sup>, GED:  $1.890$  Å<sup>[101]</sup>) außerordentlich lang, ähnelt allerdings den Si-C-Bindungslängen von anderen  $F_3C-Si$ -Verbindungen ( $F_3CSi(F)_2-ONMe_2$ :  $1.912(3)$  Å).<sup>[95]</sup>



**Abbildung 5.1:** Kristallstruktur und Elementarzelle des RUPPERT-Reagenzes,  $F_3C-SiMe_3$ . Die Ellipsoide zeigen 20%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

**Tabelle 5.1:** Vergleich der Strukturparameter der Verbindung  $F_3C-SiMe_3$  (**5**),  $F_3C-SiCl_3$  (**6**) und  $F_3C-SiF_3$  (**7**) von gemessenen bzw. berechneten Strukturen; Bindungslängen sind in Å und Winkel in  $^\circ$  angegeben.

	$F_3C-SiMe_3$ ( <b>5</b> )		$F_3C-SiCl_3$ ( <b>6</b> )		$F_3C-SiF_3$ ( <b>7</b> )
	XRD	MP2/TZVP	XRD	MP2/TZVP	MP2/TZVP
Si-C1	1.917(5)	1.947	1.929(3)	1.918	1.921
Si-X <sup>a</sup>	1.834(Ø)	1.877	1.998(Ø)	2.030	1.589
C1-F	1.347(Ø)	1.358	1.330(Ø)	1.354	1.346
$\sphericalangle$ Si-C1-F	114.1(Ø)	112.5	110.8(Ø)	111.2	111.3
$\sphericalangle$ F-C1-F	104.5(Ø)	106.3	108.1(Ø)	107.4	107.6
$\sphericalangle$ C1-Si-X <sup>a</sup>	105.7(2)	106.8	107.7(Ø)	107.9	109.0
$\sphericalangle$ X-Si-X <sup>a</sup>	113.0(Ø)	112.6	111.2(Ø)	111.4	109.9

<sup>a</sup>X = C (**5**), Cl (**6**), F (**7**)

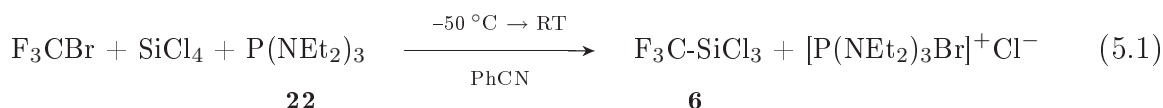
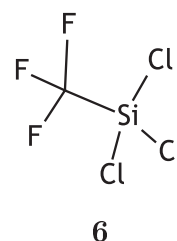
Wie in [102] beschrieben, bewirkt die Fluorierung am Siliciumatom eine Verkürzung des Si-C-Abstands, wohingegen Fluorierung am Kohlenstoffatom C1 eine Verlängerung dieses

Abstands verursacht. Ein Vergleich von **5** zu seiner Hydridovariante  $F_3C-SiH_3$ <sup>[102]</sup>, die nur als Struktur in der Gasphase vorliegt, zeigt trotz der Anwesenheit dreier elektronenschiebender Methylgruppen in  $F_3C-SiMe_3$  keine signifikante Abnahme des Si–C1-Abstands (**5**: 1.917(5) Å;  $F_3C-SiH_3$ : 1.923(3) Å). Dieser Abstand wurde mit *ab-initio*-Methoden für Verbindung **5** mit 1.947 Å größer berechnet. Die SiCF-Winkel sind an der Trifluormethylgruppe mit 114.1° etwas größer und die Winkel  $\sphericalangle C1SiC$  an der Silylgruppe kleiner als im idealen Tetraeder (109.4°), was mit den Beobachtungen in  $F_3C-SiCl_3$  (s. *nächster Abschnitt*) vergleichbar ist.

### 5.1.2 Kristallstruktur von Trifluormethyltrichlorsilan (**6**)

Um den Einfluss elektronegativer Substituenten am Silicium und seine Auswirkungen auf das Gesamtmolekül zu studieren, wurde diese Verbindung kristallisiert und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

**Synthese:** Wie aus der Literatur bekannt<sup>[103, 104]</sup>, kann Verbindung **6** durch die RUPPERT-Reaktion über eine nucleophile Trifluormethylierung von Tetrachlorsilan erhalten werden. Dabei lässt man gasförmiges Trifluormethylbromid durch eine Tetrachlorsilan/Benzonitril-Mischung strömen, während man Tris(diethylamino)phosphan (**22**) zutropft (vgl. Gleichung 5.1).

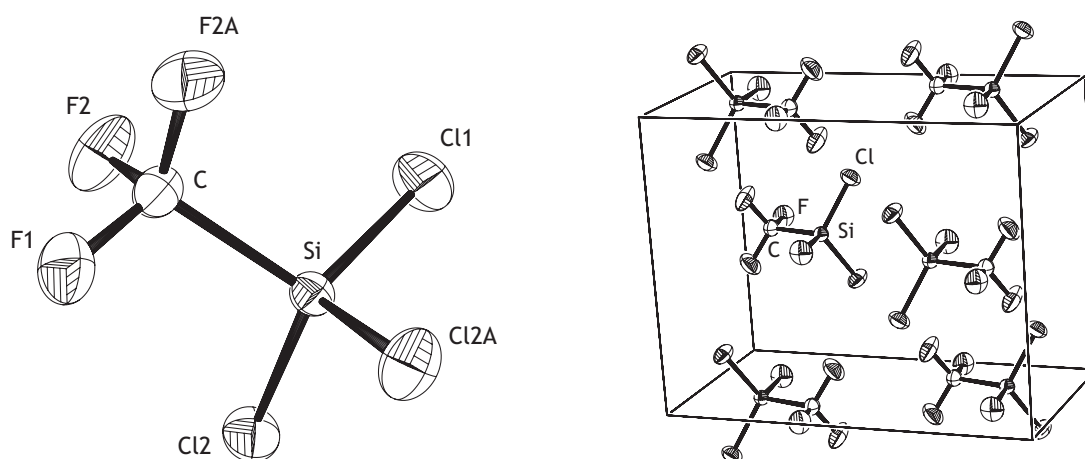


Zur Aufreinigung werden über zwei bis drei Tage alle flüchtigen Bestandteile in eine auf  $-80^\circ C$  temperierte Kühlfalle kondensiert, während man die dunkelrote, trübe Reaktionsmischung auf  $40^\circ C$  erwärmt.<sup>[103]</sup> Aus diesem Kondensat kann das Produkt sehr vorsichtig bei  $41^\circ C$  destillativ erhalten werden, wobei das Ölbad nicht höher als  $80^\circ C$  erhitzt werden darf, da sich **6** wie auch  $F_3C-SiF_3$  unter  $CF_2$ -Eliminierung zersetzt.<sup>[105]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Trifluormethyltrichlorsilan wurde in eine Kapillare (Durchmesser ca. 0.3 mm) einkondensiert, abgeschmolzen und auf dem Goniometerkopf eines CAD4-Diffraktometers montiert. Bei einer Temperatur von  $-83^\circ C$  konnte mithilfe der *in-situ*-Kristallisation ein Einkristall gezüchtet werden, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war.  $F_3C-SiCl_3$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle, die keine ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen zeigen. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene durch die SiCF<sub>1</sub>-Ebene. Im Kristall ordnen sich die benachbarte Moleküle in Richtung der Silicium-Kohlenstoff-Achse gegenläufig an. Außerdem liegen Nachbarmoleküle einer Schicht nicht auf einer Si–C-Achse

hintereinander sondern leicht versetzt (s. *Abbildung 5.2*). In der Methylvariante (**5**) hingegen haben die Moleküle in Si–C-Richtung gleiche Orientierung und liegen nicht versetzt hintereinander. Die einzelnen Molekülparameter sind in *Tabelle 5.1* aufgeführt.

Der Silicium-Kohlenstoffabstand ist mit  $1.929(3) \text{ \AA}$  nur  $0.012 \text{ \AA}$  länger als in Verbindung **5**. In Untersuchungen der Gasphasenstrukturen von  $\text{H}_3\text{SiH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{SiF}_3$ ,  $\text{F}_3\text{CSiH}_3$  und  $\text{F}_3\text{CSiF}_3$  konnten B. REMPER *et al.* zeigen, dass sich die Si–C-Bindung bei Fluorierung des Siliciumatoms verkürzt ( $\text{H}_3\text{C–SiH}_3$ :  $1.864(1) \text{ \AA}$ ;  $\text{H}_3\text{C–SiF}_3$ :  $1.825(4) \text{ \AA}$ ), wohingegen die Fluorierung der Methylgruppe eine Verlängerung des Si–C-Abstands ( $\text{F}_3\text{C–SiH}_3$ :  $1.923 \text{ \AA}$ ) bewirkt.<sup>[102]</sup> Obwohl die elektronische Abstoßung der Fluoratome in  $\text{F}_3\text{CSiF}_3$  größer ist als in  $\text{F}_3\text{CSiH}_3$ , dominiert der Einfluss der Fluoratome am Silicium zur Verkürzung des Si–C-Abstands. Somit hat die Fluorierung des Siliciums einen stärkeren Einfluss auf die Verkürzung des Si–C-Bindung als die gegenseitige Abstoßung der Fluoratome, die für eine Verlängerung dieses Abstand sorgen würde.<sup>[102]</sup>

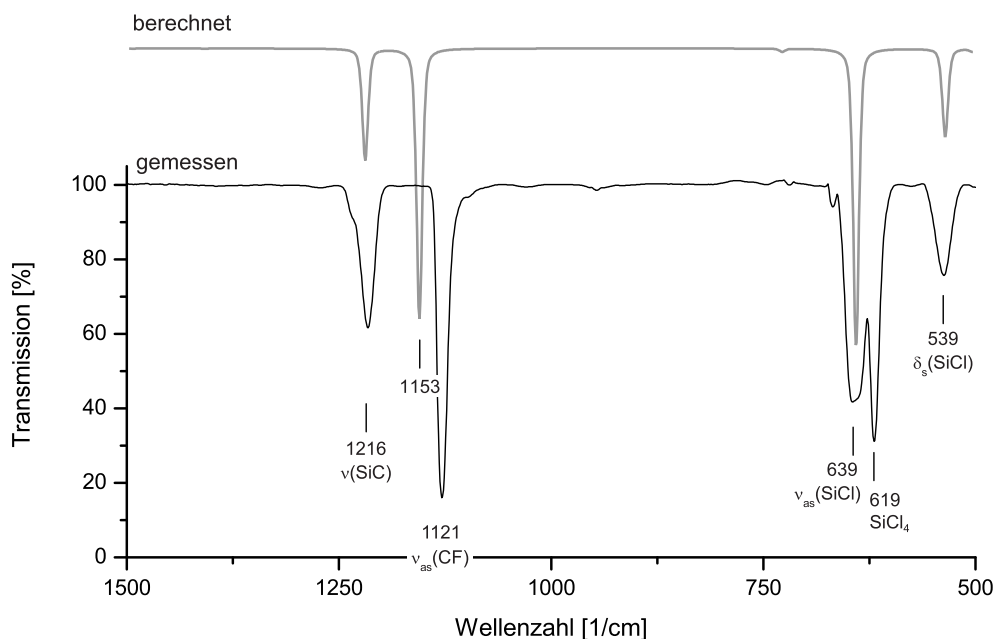


**Abbildung 5.2:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $\text{F}_3\text{C–SiCl}_3$ . Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

In der Verbindung **6** entsprechen die tetraedrischen Umgebungen sowohl am Kohlenstoff als auch am Silicium nicht ganz dem Idealzustand. Die FCSi-Winkel sind um  $1.4^\circ$  größer und die ClSiC-Winkel um  $1.7^\circ$  kleiner als der Idealwert von  $109.4^\circ$ . Dies kann auch mit dem erweiterten VSEPR-Modell erklärt werden. Durch die Fluoratome wird die Elektronendichte am C1-Atom konzentriert und sorgt so für eine Kontraktion der FCF-Winkel.

**Experiment & Theorie:** Mithilfe von *ab-initio*-Rechnungen auf MP2/6-31G\*-Niveau der Theorie und der Visualisierungssoftware MolView (graue Kurve in *Abbildung 5.3*) können die Signale im gemessenen IR-Spektrum eindeutig den jeweiligen Schwingungsmoden zugeordnet werden. Dabei zeigt sich, dass die intensivsten Banden durch die Valenzschwingungen von Si–Cl bei  $639$  und von C–F bei  $1153 \text{ cm}^{-1}$  verursacht werden. Das Signal bei

$539\text{ cm}^{-1}$  zeigt, anders als in [104] beschrieben, eine symmetrische Deformationsschwingung der Si–Cl-Bindung an. Außerdem bewirkt die Si–C-Valenzschwingung eine Bande bei  $1216\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 5.3:** Berechnetes (MP2/6-31G\*, ohne Korrekturfaktor) und gemessenes IR-Spektrum von  $\text{F}_3\text{C-SiCl}_3$  in der Gasphase. Das Spektrum enthält auch das Signal des in der Probe befindlichen  $\text{SiCl}_4$  bei  $619\text{ cm}^{-1}$ .

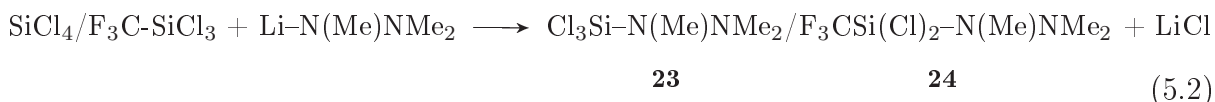
Das Signal für die asymmetrischen Valenzschwingungen der Trifluormethylgruppe bei  $1121\text{ cm}^{-1}$  wird in Berechnungen für dieses Molekül mit zu hohen Werten wiedergegeben. Die Intensitätsverhältnisse stimmen allerdings sehr gut überein. Durch die Reaktivität und Instabilität der Verbindung **6** ist nicht zu vermeiden, dass immer etwas Tetrachlorsilan entsteht oder generell auch nach der Aufreinigung der Substanz enthalten ist. Dies zeigt sich auch im gemessenen IR-Spektrum (schwarze Linie in *Abbildung 5.3*) am Signal bei  $619\text{ cm}^{-1}$ , welches für  $\text{SiCl}_4$  charakteristisch ist.

### 5.1.3 Synthesen und Kristallstrukturen von Trichlor-(*N,N',N'*-trimethylhydrazido)silan (**23**) und Dichlor(trifluormethyl)-(*N,N',N'*-trimethylhydrazido)silan (**24**)

#### 5.1.3.1 Synthese der Verbindungen **23** und **24**

Durch die Synthese und Strukturanalyse der Verbindungen Trichlor-(*N,N',N'*-trimethylhydrazido)silan (**23**) und Dichlor(trifluormethyl)-(*N,N',N'*-trimethylhydrazido)silan (**24**) sollte es möglich sein, den Einfluss einer F<sub>3</sub>C-Gruppe auf die Bindungsverhältnisse, insbesondere die intramolekularen Si ··· N-Wechselwirkungen in diesen Hydrazidosilanen zu studieren.

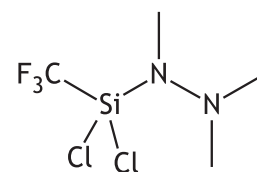
**Synthese:** Bei der Synthese der Ausgangsverbindung F<sub>3</sub>C–SiCl<sub>3</sub> konnte wegen der sehr ähnlichen Siedepunkte und Dampfdruckkurven keine ausreichende Aufreinigung erzielt werden und es verblieben stets Reste von Tetrachlorsilan in der Mischung. Somit wurde eine geeignete Menge dieses SiCl<sub>4</sub>-haltigen F<sub>3</sub>C–SiCl<sub>3</sub> auf eine Suspension aus Li–N(Me)NMe<sub>2</sub> und Me<sub>2</sub>O kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde auf –75 °C gebracht, wobei die Reaktion einsetzt und sodann über einen längeren Zeitraum auf –35 °C erwärmt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile zur weiteren Aufreinigung abkondensiert und der verbleibende Rest mit Pentan gewaschen.



Wie aus der Reaktionsgleichung 5.2 zu entnehmen ist, können beide Produkte Trichlor(trimethylhydrazido)silan (**23**) und Dichlor(trifluormethyl)-trimethylhydrazido)silan (**24**) isoliert werden. Von **23** konnten Einkristalle aus der Pentan-Waschfraktion für die Strukturbestimmung erhalten werden. Verbindung **24** erhielt man aus einer auf –20 °C temperierten Kühlfalle durch zweifaches fraktioniertes Kondensieren (–5, –20 und –196 °C). Auf eine Bestimmung der Ausbeuten wurde aufgrund der Eduktmischung verzichtet. Beide Verbindungen sind sehr temperaturlabil und sollten bei mindestens –25 °C (**23**) bzw. bei –196 °C (**24**) gelagert werden.

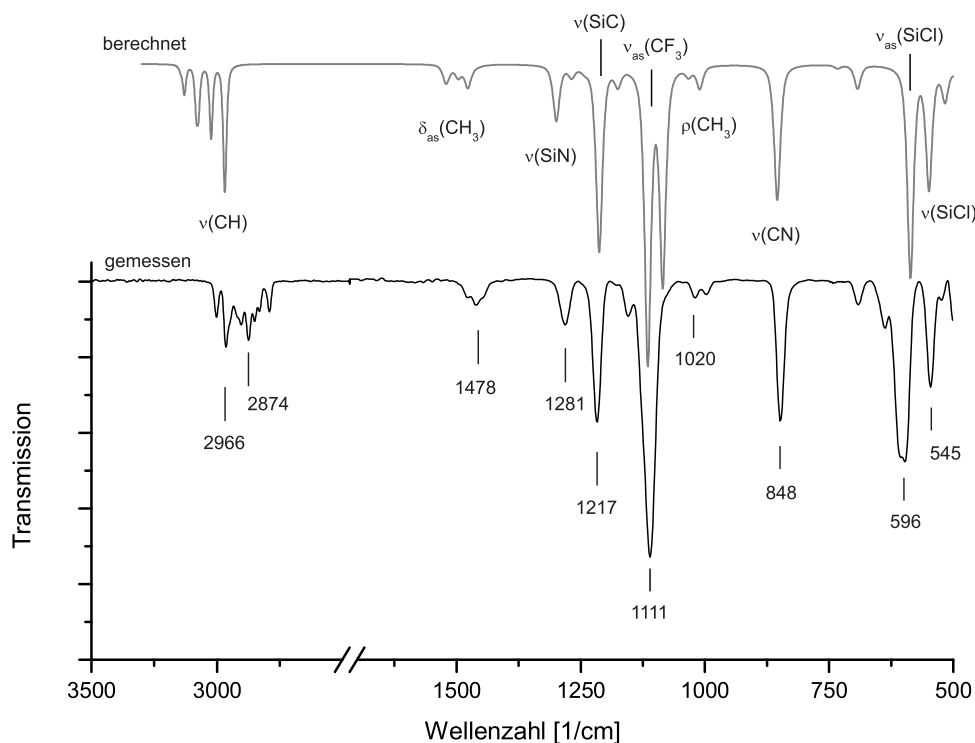
## 5.1.3.2 Ergebnisse zu 24

**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Identität von Dichlor(trifluormethyl)-(*N,N',N'*-trimethylhydrazido)silan konnte sowohl durch NMR- und IR-Spektroskopie als auch durch Massenspektrometrie bestätigt werden.



24

**IR:** Ein IR-Spektrum wurde in der Gasphase direkt nach der Auftrennung aufgenommen und mit einem berechneten Spektrum verglichen (s. *Abbildung 5.4*). Bei  $596\text{ cm}^{-1}$  erscheint eine verbreiterte Bande für asymmetrische Si-Cl-Valenzschwingungen und bei  $546\text{ cm}^{-1}$  die der symmetrischen Valenzschwingungen. Die C-N-Streckschwingung wird bei  $848\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Banden für Si-C- und Si-N-Valenzschwingungen liegen bei  $1217$  bzw.  $1281\text{ cm}^{-1}$ . Eine asymmetrische C-F-Valenzschwingung zeigt eine Bande bei  $1111\text{ cm}^{-1}$ .



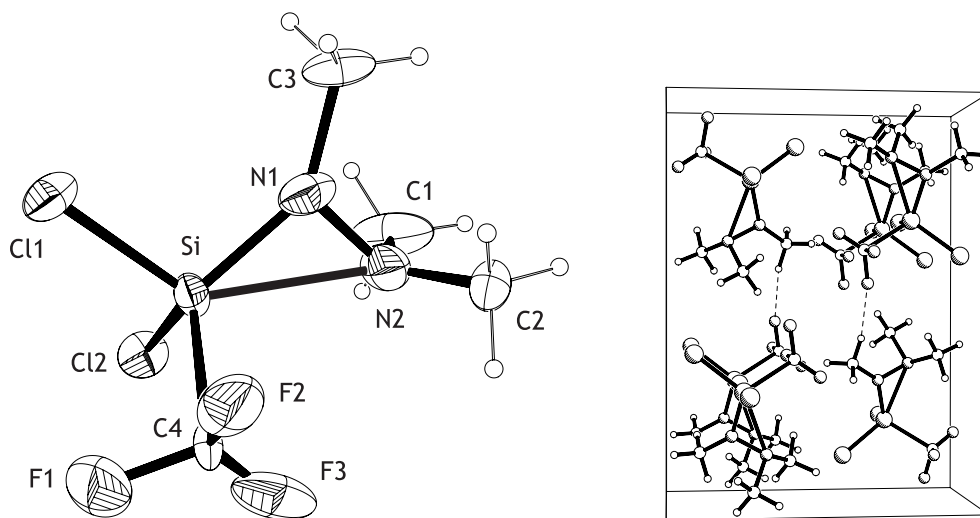
**Abbildung 5.4:** Berechnetes (B3LYP/6-311G\*\*, ohne Korrekturfaktor) und gemessenes IR-Spektrum von **24** in der Gasphase.

**MS:** Der Mutterionenpeak wird im Massenspektrum bei  $m/z = 240$  angezeigt. Weitere Signale zeigen Fragmente bei  $m/z = 190$  ( $-\text{CF}_2$ ) und  $171$ , welches auf die Abspaltung einer  $\text{F}_3\text{C}$  zurückzuführen ist. Bei  $m/z = 73$  erscheint das Signal der Trimethylhydrazingruppe mit einer Intensität von 74%.

**NMR:** Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erscheinen die Signale der Methylgruppen bei 2.52 (NMe) und 2.69 ppm (NMe<sub>2</sub>). Die vergleichbare Verbindung  $\text{F}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$  zeigt diese Signa-

le bei 2.05 und 2.09 ppm gemessen in  $C_6D_6$ .<sup>[50]</sup> Die Signale für die Verbindung **24** sind aufgrund der Verwendung von  $CDCl_3$ <sup>1</sup> um etwa 0.5 ppm tieffeldverschoben, was für stickstoffhaltige Verbindungen in den zwei unterschiedlichen Lösemitteln  $CDCl_3$  und  $C_6D_6$  bekannt ist.<sup>[106]</sup> Ebenfalls erwartungsgemäß erscheinen die Peaks im  $^{13}C$ -NMR Spektrum für die NMe-Gruppe bei 21.4 ppm und für die NMe<sub>2</sub>-Gruppe bei 42.5 ppm. Ein Quartett, das aus der F<sub>3</sub>C-Gruppe in **24** resultiert, wird bei 125.0 ppm detektiert und weist eine typische  $^1J_{CF}$ -Kopplung von 323 Hz auf. Ein scharfes Signal bei -66.0 ppm im  $^{19}F$ -NMR Spektrum ist für diese Gruppe charakteristisch.

**Kristallstrukturanalyse:** Die Fixierung eines Kristalls der Verbindung **24** an einem Glasfaden, wie es üblicherweise mit temperaturlabilen Proben praktiziert wird, ist in diesem Falle nicht möglich. Die Substanz ist derart reaktiv, dass sie sich beim Kontakt mit dem gekühlten Öl sofort unter Rauchentwicklung zersetzt. Die Verbindung wurde deshalb in eine Kapillare kondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Bei einer Temperatur von -53 °C wurde von der Probe ein Einkristall mit einer Prozedur von  $3 \times 5h/1cm$  gezüchtet (s. Abschnitt 6.1.1). Von diesem Kristall konnte zwar ein Teil der Beugungsintensitäten gemessen werden, jedoch wird der Einkristall unter längerer Einwirkung der Röntgenstrahlung zerstört, was eine verlässliche Kristallstrukturaufklärung verhindert.



**Abbildung 5.5:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $F_3C-Si(Cl)_2-N(Me)NMe_2$  (**24**). Die Ellipsoide zeigen 20%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

An dieser Stelle wird aufgrund der schlechten Qualitätskriterien aus der Strukturverfeinerung ( $R = ca. 30\%$ ) nicht näher auf eine detaillierte Strukturdiskussion eingegangen. Aus diesem Grunde sind auch keine weiteren experimentellen Strukturparameter in *Ta-*

<sup>1</sup>Es wurde  $CDCl_3$  verwendet, damit das Lösemittelsignal nicht den Bereich der F<sub>3</sub>C-Gruppe von 120 - 130 ppm im  $^{13}C$ -NMR Spektrum überlagert.

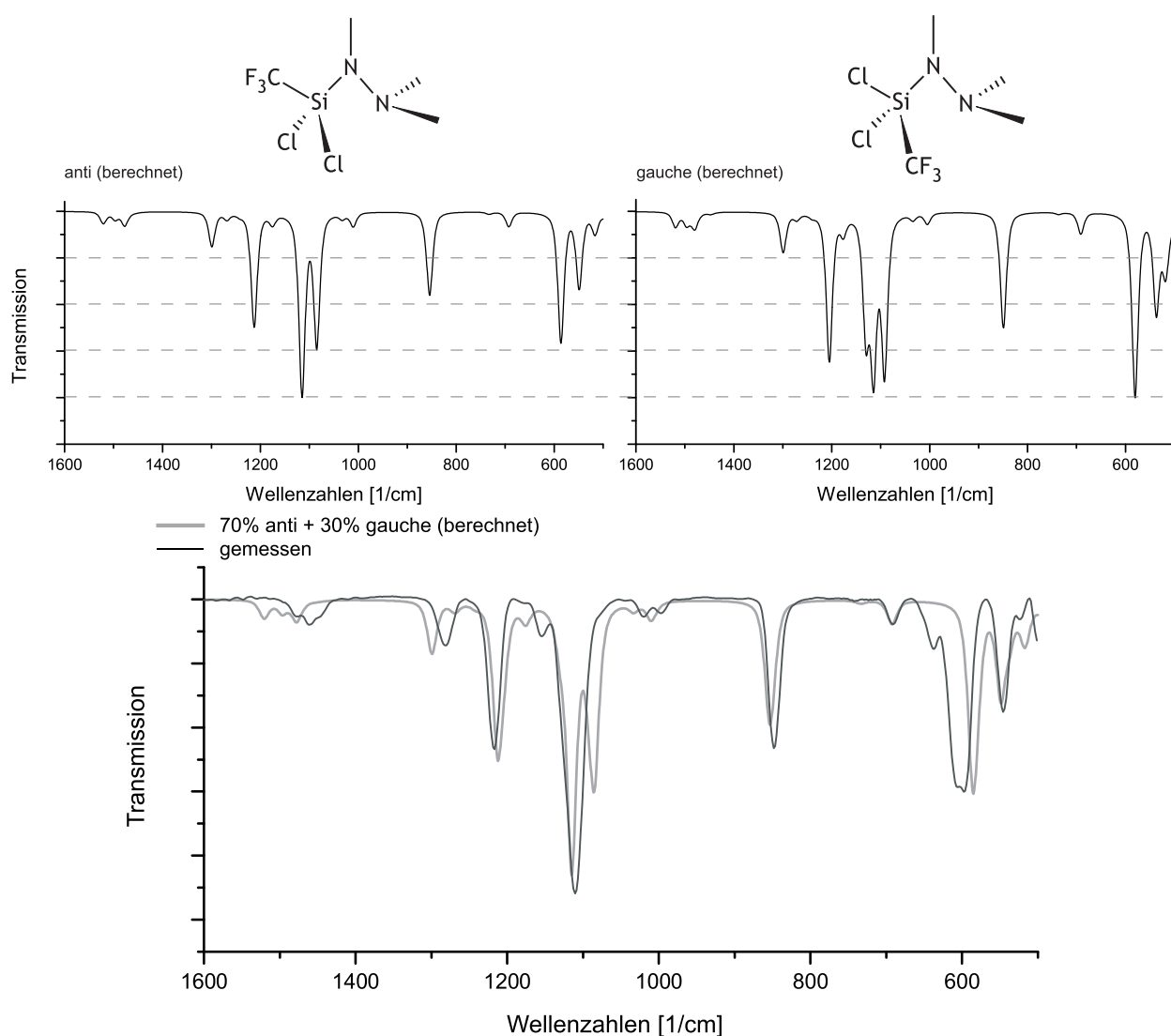


belle 5.2 angegeben. Trotzdem soll die *Abbildung 5.5* als Bezug dienen und Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen stützen.

Die Verbindung ist im Kristall fehlgeordnet und es liegt offenbar sowohl die *anti*- als auch die *gauche*-Konformationen nebeneinander vor, wobei der Anteil der *gauche*-Konformation überwiegt. Die *anti*-Konformation lässt sich allerdings mit sinnvollen Parametern nicht verfeinern. Unter dem Vorbehalt der schlechten Kristallqualität kann der SiNN-Winkel für die *gauche*-Konformation mit  $\gamma = 96.6(10)^\circ$  und der Si $\cdots$ N-Abstand mit 2.297(21) Å angegeben werden. Es bestehen offensichtlich intermolekulare F $\cdots$ H-Kontakte von einem Fluoratom der Trifluormethylgruppe zur Spacer-Methylgruppe des Nachbarmoleküls. Ein Vergleich mit den *ab-initio*-Berechnungen auf dem MP2/6-311G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau der Theorie ergibt einen Unterschied von knapp +5° zur Kristallstruktur. Eine ähnlich große Abweichung war auch schon bei der F<sub>3</sub>C-substituierten Hydroxylaminosilan-Verbindung F<sub>3</sub>C-Si(F)<sub>2</sub>-ONMe<sub>2</sub> zu beobachten. Dort ist der Winkel  $\sphericalangle$  SiSpN der Kristallstruktur auch deutlich kleiner als in der Berechnung der Gasphasenstruktur (s. *Tabelle 5.4*, S. 43). Die übrigen Werte der Berechnungen – auch für Verbindung **23** – sind in *Tabelle 5.2* zusammengefasst.

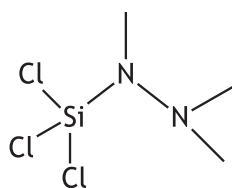
**Experiment & Theorie:** In *Abbildung 5.6* sind berechnete IR-Spektren der zwei möglichen Konformere - *anti* und *gauche* - im Vergleich zum gemessenen Spektrum gezeigt. Bei einer Zusammensetzung von 70 % *anti*- und 30 % *gauche*-Anteil im Spektrum zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Intensitäten. Bei höherem Anteil der *gauche*-Konformation, das gemäß *ab-initio*-Rechnungen (MP2/6-311G\*\*<sup>\*</sup>) mit 5.6 kJ/mol energetisch günstiger sein sollte als das *anti*-Konformer, unterscheiden sich die berechneten und gemessenen Spektren deutlich. Dies korreliert auch mit der kürzlich genauer untersuchten Verbindung F<sub>3</sub>CSi(F)<sub>2</sub>-ONMe<sub>2</sub>, die in der Gasphase immerhin zu 40 % aus *anti*- und zu 60 % aus *gauche*-Konformer vorliegt, wobei hier allerdings das *anti*-Konformer den Grundzustand darstellt.<sup>[46]</sup>

Interessant ist, dass die F<sub>3</sub>C-Verbindung **24** bevorzugt in der *gauche*-Konformation kristallisiert. Sie ist zwar die energetisch günstigere Konformation, jedoch kommen zwei Fluoratome der Trifluormethylgruppe im Falle einer *anti*-Konformation einem H-Atom der Spacer-Methylgruppe mit 2.60 Å (MP2/6-311G\*\*<sup>\*</sup>-Berechnung) sehr nahe. Dieser Befund zeigt, dass in diesem Fall das Auftreten einer intramolekularen F $\cdots$ H-C-Wasserstoffbrückenbindung<sup>[107]</sup> die Energetik des Systems zusätzlich beeinflussen kann.



**Abbildung 5.6:** Ein Vergleich zwischen einem gemessenem Gasphasen-IR-Spektrum (schwarz) von **24** und einem aus 70 % *anti*- und 30 % *gauche*-Anteil resultierendem berechnetem Spektrum (grau) zeigt eine gute Übereinstimmung der Intensitäten. Die Berechnungen basieren auf B3LYP/6-311G\*\* (ohne Korrekturfaktor) Rechnungen von **24**.

### 5.1.3.3 Ergebnisse zu **23**



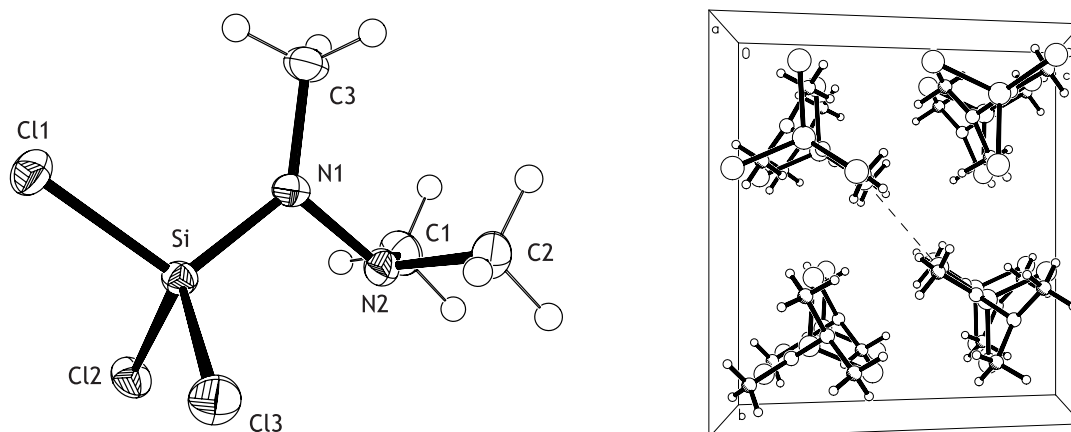
**23**

**Spektroskopische Charakterisierung:** Da Trichlor(trimethylhydrazido)silan als Nebenprodukt anfiel und nicht separat aufgereinigt werden konnte, war kein aussagekräftiges IR- bzw. Massenspektrum zu erhalten. Allerdings konnten von den isolierten Kristallen NMR-Spektren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung aufgenommen werden.

**NMR:** Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **23** erscheinen die Signale der Methylgruppen bei 2.03 (NMe<sub>2</sub>) und 2.13 ppm (NMe). Die

vergleichbare Verbindung  $F_3SiN(Me)NMe_2$  zeigt die entsprechenden Signale bei 2.05 und 2.09 ppm.<sup>[50]</sup> Das Signal für die Spacer-Methylengruppe erscheint im  $^{13}C$ -NMR Spektrum bei 21.2 ppm und das für die  $NMe_2$ -Gruppe bei 41.9 ppm.

**Kristallstrukturanalyse:** Von Verbindung **23** konnten bei  $-25^\circ C$  aus einer Lösung in Pentan Einkristalle isoliert werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.



**Abbildung 5.7:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $Cl_3Si-N(Me)NMe_2$ , **23**. Die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Zwei gegenüberliegende Moleküle bilden dabei  $Cl \cdots Cl$ -Kontakte mit einem Abstand von  $3.491 \text{ \AA}$  aus, die damit im Bereich von Van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen ( $\Sigma_{VWR}(Cl-Cl) = 3.62 \text{ \AA}$ ). Erwartungsgemäß fällt der  $SiNN$ -Winkel mit  $105.0(1)^\circ$  größer aus als der in der Trifluorsilyl-Verbindung  $F_3SiN(Me)NMe_2$  mit  $104.2(2)^\circ$ .<sup>[50]</sup> Der  $Si-N1$  und  $Si \cdots N2$ -Abstand ist in **23** demzufolge auch minimal größer als in  $F_3SiN(Me)NMe_2$  ( $2.450(2)$  zu  $2.438(1) \text{ \AA}$ ). Keinen signifikanten Unterschied zeigt der  $Si-Cl$ -Abstand in *anti*-Position ( $C1-Si = 2.029(1) \text{ \AA}$ ) zu den jeweiligen zwei *gauche*-Positionen ( $Cl2-Si = 2.026(1)$ ,  $Cl3-Si = 2.028(1) \text{ \AA}$ ). Der  $N-N$ -Abstand in **23** ist etwa  $0.01 \text{ \AA}$  kürzer als in  $F_3SiN(Me)NMe_2$ . Ein analoger Vergleich der  $N-C$ -Abstände als auch der Winkel  $\sphericalangle C1N2C2$  von  $112.2(1)^\circ$  für **23** zeigt, dass diese weitgehend äquivalent sind.

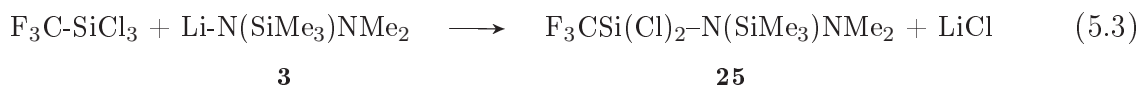
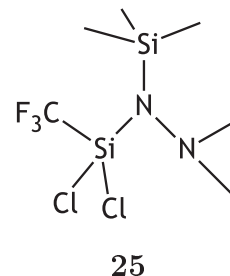
Das zentrale  $N$ -Atom ( $N1$ ) ist planar koordiniert, wie es allgemein von silylierten Aminen und Hydrazinen bekannt ist. In beiden Molekülen, **23** und  $F_3Si-N(Me)NMe_2$ , sind die  $X1SiN$ -Winkel um ca.  $5-6^\circ$  kleiner als die zu den *gauche*-ständigen Substituenten  $\sphericalangle X2/3SiN$ , was auch bei allen bisher untersuchten  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Verbindungen zu beobachten ist.

**Tabelle 5.2:** Vergleich der experimentellen und berechneten (MP2/6-311G\*\*) Strukturparameter von **23** zu F<sub>3</sub>Si-N(Me)NMe<sub>2</sub><sup>[50]</sup>. Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben. R = N(Me)NMe<sub>2</sub>

	Cl <sub>3</sub> Si-R ( <b>23</b> )		F <sub>3</sub> Si-R		F <sub>3</sub> CSi(Cl) <sub>2</sub> -R ( <b>24</b> )
	XRD	MP2	XRD	MP2	MP2
Si-N1	1.653(1)	1.687	1.644(1)	1.681	1.684
Si...N2	2.450(2)	2.477	2.438(1)	2.493	2.421
Si-X1	2.029(1)	2.041	1.571(1)	1.601	2.042
Si-X2	2.026(1)	2.039	1.569(1)	1.598	2.042
Si-X3/C4	2.028(1)	2.039	1.566(2)	1.598	1.925
N1-N2	1.429(1)	1.425	1.441(1)	1.426	1.427
N1-C3	1.453(2)	1.455	1.456(2)	1.456	1.453
∠ SiNN	105.0(1)	105.2	104.2(2)	106.4	101.9
∠ SiNC3	134.3(1)	134.3	134.6(1)	132.5	136.3
∠ C3NN	120.7(1)	120.6	120.7(1)	121.1	121.3
∠ X1SiN	108.5(1)	108.0	110.1(1)	108.8	108.8
∠ X2SiN	114.3(3)	113.0	115.6(1)	114.0	115.8
∠ X3/C4SiN	113.8(1)	113.0	114.1(1)	114.0	112.3
∠ C2NC3	112.2(1)	112.1	112.1(1)	112.2	112.1
τ C1SiNN					58.3

### 5.1.4 Synthese von Dichlor(trifluormethyl)-(N',N'-dimethyl-N-(trimethylsilyl)hydrazido)silan (25)

**Synthese:** Analog zu *Abschnitt 5.1.3* wird  $\text{F}_3\text{C-SiCl}_3$  (**6**) auf eine gefrorene Lösung aus **3** und Dimethylether kondensiert und bei tiefer Temperatur zur Reaktion gebracht. Aufgrund des tiefen Siedepunkts von Dimethylether ( $-25^\circ\text{C}$ ) wird die Reaktion bei einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  beendet. Alle flüchtigen Bestandteile wie überschüssiges Edukt und das Lösemittel werden abkondensiert, um das weniger flüchtige Produkt mit Hexan vom entstandenen Feststoff zu trennen. Anschließend kann **25** in einer Vakuumdestillation bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  erhalten werden.

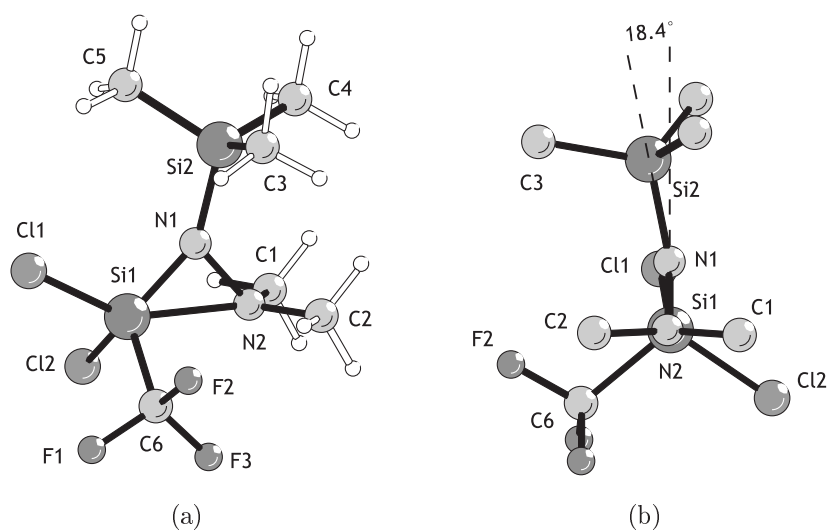


**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Identität der Verbindung konnte mittels NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{29}\text{Si}$  und einer massenspektrometrischen Analyse nachgewiesen werden.

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen mit einem Integralverhältnis von 9 : 6 für die Trimethylsilyl- und zwei *N*-Methylgruppen im erwarteten Bereich (0.28 und 2.51 ppm). Für die Trifluormethylgruppe zeigt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 125 ppm, das durch die Kopplung zu den Fluoratomen zum Quartett ( $^1J = 314\text{ Hz}$ ) aufgespalten wird. Diese  $\text{F}_3\text{C}$ -Gruppe ergibt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum einen Peak bei einer Verschiebung von  $-65.2\text{ ppm}$ . Die beiden Siliciumatome werden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum typischerweise bei 1.4 ppm ( $\text{SiMe}_3$ -Gruppe) bzw. durch die elektronegativen Substituenten bedingt im hochfeldverschobenen Bereich bei  $-66.7\text{ ppm}$  beobachtet.

Das Massenspektrum zeigt einen schwachen Mutterionenpeak bei  $m/z = 298$  und Fragmente bei 206, 156 und 140, die durch Abspaltung von F,  $\text{CF}_3$  und der Trimethylsilyl-Gruppe zustandekommen. Ein geeignetes IR-Spektrum konnte von **25** nicht aufgenommen werden.

**Quantenchemische Berechnungen:** Da diese Verbindung beim Abkühlen glasartig erstarrt, konnten keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Für eine Abschätzung der Stärke der intramolekularen Wechselwirkungen, wurden Molekülparameter und Energien mit der MP2-Methode und TZVPP als Basissatz berechnet (s. *Tabelle 5.3*). Die *gauche*-Konformation und eine Sicht in Richtung des  $\text{N2-Si1}$ -Vektors sind in *Abbildung 5.8* gezeigt.



**Abbildung 5.8:** (a) *Ab-initio*-berechnete Molekülstruktur (MP2/TZVPP) der Verbindung **25**.  
 (b) Sicht in Richtung des N2Si1-Vektors, die das Abknicken der TMS-Gruppe hin zur F<sub>3</sub>C-Gruppe verdeutlicht.

Wie bereits aus den Berechnungen für die analoge Trimethylhydrazidosilanverbindung **24** abgeleitet werden kann, sollte auch für die Verbindung **25** die *gauche*-Konformation begünstigt sein. Der berechnete Energieunterschied beträgt etwa 4.4 kJ/mol zugunsten des *gauche*-Konformers. Der für  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Verbindungen aussagekräftige SiNN-Winkel beträgt 87.4° und ist damit sogar etwa 5° kleiner als der SiON-Winkel in der analogen Hydroxylaminosilan-Verbindung **26** (s. *nächster Abschnitt*). Dabei wird der Si...N-Abstand auf 2.192 Å verkürzt und sorgt so für eine Pentakoordination am Siliciumzentrum. Die tetraedrische Geometrie wird somit aufgehoben und es entsteht durch die Anordnung der Atome eine stark verzerrte trigonale Bipyramide, was bei allen derartigen  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Verbindungen auftritt. Der Winkel  $\angle$  Cl1Si1N1 entspricht mit 108.7° annähernd einem Tetraederwinkel. Die äquatorialen Liganden Cl2, CF<sub>3</sub> und N1 besitzen zueinander Winkel von rund 116°, der Cl1SiC6-Winkel beträgt 106.1°. Somit weicht die daraus resultierende Winkelsumme um ca. 20° von 360° ab, was zeigt, dass die Koordinationsgeometrie am Atom N1 nicht planar ist. In der *gauche*-Konformation (s. *Abbildung 5.8*) ist die TMS-Gruppe (TMS = Trimethylsilyl) um 18.4° aus der SiNN-Ebene gekippt, was der Planarität von silylierten Aminen widerspricht. Die Umgebung dieses N-Atoms ist außerordentlich unsymmetrisch, was durch die extrem aufgeweiteten Winkel  $\angle$  Si2NSi1 (142.2°, *gauche*) und  $\angle$  Si2NN2 (128.2°), sowie den engen Si1N1N2-Winkel beschrieben wird.

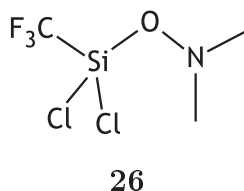
In der *gauche*-Konformation treten offensichtlich F...H-Kontakte von der CF<sub>3</sub>-Gruppe zur N-ständigen Methylgruppe auf, denn der Abstand beträgt laut Berechnungen 2.443 Å, was im Bereich schwacher F...H-C-Wasserstoffbrückenbindungen liegt.

**Tabelle 5.3:** Vergleich berechneter (MP2/TZVPP) Strukturparameter beider möglicher Konformationen *anti* und *gauche* von **25**. Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	<i>anti</i>	<i>gauche</i>
Si1–N1	1.703	1.697
Si1 ··· N2	2.100	2.192
Si1–Cl1	2.059	2.066
Si1–Cl2	2.055	2.049
Si1–C7	1.941	1.940
N1–N2	1.475	1.466
N1–Si2	1.775	1.776
∠ Si1N1N2	82.4	87.4
∠ Si1N1Si2	146.6	142.2
∠ Si2N1N2	127.4	128.1
∠ Cl1Si1N1	118.1	108.7
∠ Cl2Si1N1	117.4	116.3
∠ C7Si1N1	106.9	116.9
∠ F1C4Si1	114.0	111.2
∠ F2C4Si1	110.9	110.8
∠ F3C4Si1	112.1	114.6
$\tau$ C7SiNN	–179.0	–67.3
$E_{\text{SCS-MP2}}$ [Hartrees]	–2143.870653	–2143.872317
$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]	4.4	0

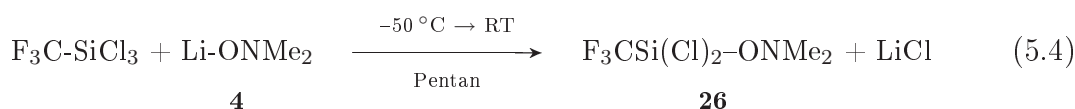
Für die *anti*-Konformation wird ein fünf Grad kleinerer SiNN-Winkel ( $\gamma = 82.4^\circ$ ) als in der *gauche*-Konformation ( $\gamma = 87.4^\circ$ ) berechnet. Dadurch verkürzt sich der Si ··· N-Abstand um fast 0.1 Å auf 2.100 Å.

### 5.1.5 Synthese und Kristallstruktur von Dichlor(trifluormethyl)-(N,N-dimethylhydroxylamino)silan (**26**)



Nachdem U. LOSEHAND<sup>[94]</sup> und K. VOJINOVIĆ<sup>[95]</sup> auf dem Gebiet der Si...N- $\beta$ -Donor-Akzeptor Wechselwirkungen bereits wichtige Erkenntnisse über silylierte Hydroxylamine gesammelt haben, sollten nun ähnlich aufgebaute Moleküle mit Fluoralkyl- und Fluorarylsubstituenten untersucht werden. Durch diese Variation der elektronischen Verhältnisse am Akzeptoratom sollten neue Erkenntnisse über die Natur der  $\beta$ -Si...N-Bindung gewonnen werden.

**Synthese:** Da gängige Syntheserouten<sup>2</sup> fehlschlagen, wurde schließlich eine Suspension aus O-lithiiertem N,N-Dimethylhydroxylamin (**4**) in Pentan bei niedrigen Temperaturen zu Trifluormethyltrichlorsilan (**6**) in Pentan getropft. Dafür wurde ein Tropftrichter mit integriertem Magnetrührstäbchen verwendet, um die Suspension beim Zutropfen möglichst homogen zu halten.



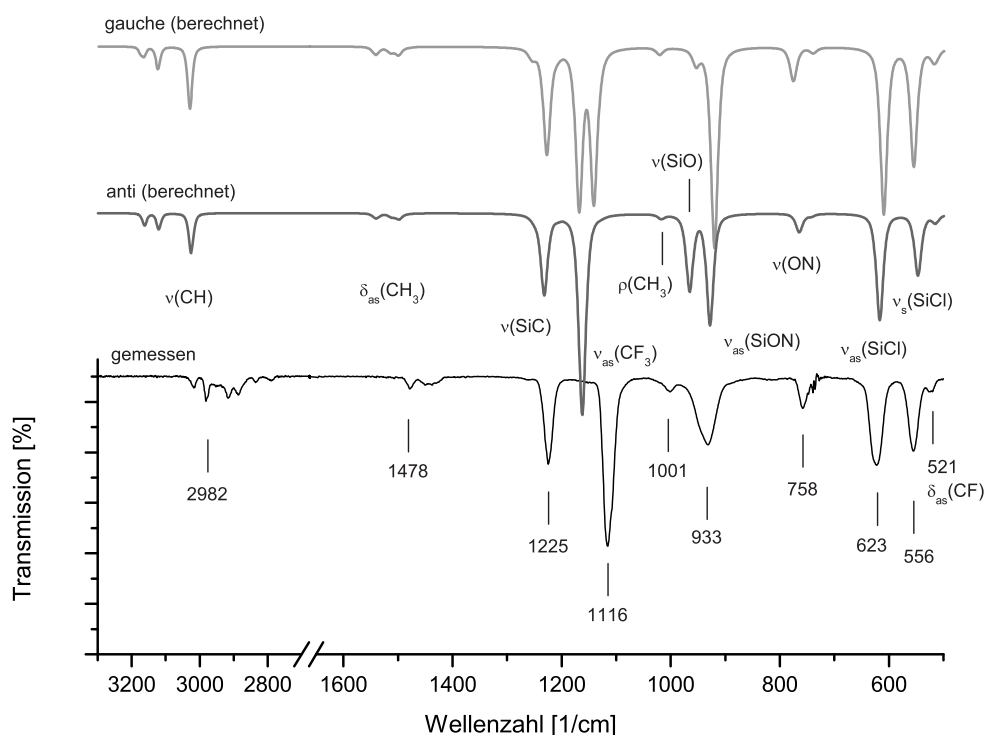
Die Aufreinigung erfolgte durch eine fraktionierende Kondensation durch eine Reihe von Kühlfallen. Man erhält eine klare, farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeit in der  $-40^\circ\text{C}$ -Falle. Wegen der Neigung zur Zersetzung sollte sie unbedingt über Flüssigstickstoff gelagert werden.

**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Identität der Verbindung konnte durch ein Gasphasen-IR-Spektrum und dessen Vergleich zu berechneten Spektren (s.u.) sowie NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{29}\text{Si}$  bewiesen werden. Eine massenspektrometrische Analyse konnte die Ergebnisse untermauern.

**IR:** Im IR-Spektrum sind alle Valenzschwingungen deutlich zu erkennen, wobei Si-Cl-Valenzschwingung bei  $556$  ( $\nu_{as}$ ) bzw.  $623$  ( $\nu_s$ ) und die C-F-Valenzschwingung bei charakteristischen  $1116\text{ cm}^{-1}$  (s. *Abbildung 5.9*) beobachtet werden. Wie auch bei Ausgangsverbindung **6** (s. *Abbildung 5.3*) ist das Signal bei  $1225\text{ cm}^{-1}$  auf eine Si-C-Valenzschwingung zurückzuführen. Durch die veränderte Umgebung am Siliciumzentrum in **26** verschiebt sich die Bande im Vergleich zu  $\text{F}_3\text{C-SiCl}_3$  geringfügig zu höheren Werten. Die Valenzschwingungen des SiON-Dreirings werden nicht separat aufgelöst und sind zusammen als verbreitertes Signal bei  $933\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

<sup>2</sup>Bisher wurden normalerweise Silanederivate zu einer Ligandsuspension getropft oder kondensiert, was oftmals Mehrfachsubstitution zur Folge hatte.





**Abbildung 5.9:** Vergleich der berechneten (B3Lyp/6-31G\*, ohne Korrekturfaktor) IR-Spektrum der *gauche*- und *anti*-Konformation mit dem gemessenen Gasphasen-IR-Spektrum von  $F_3C-Si(Cl)_2-ONMe_2$  (**26**).

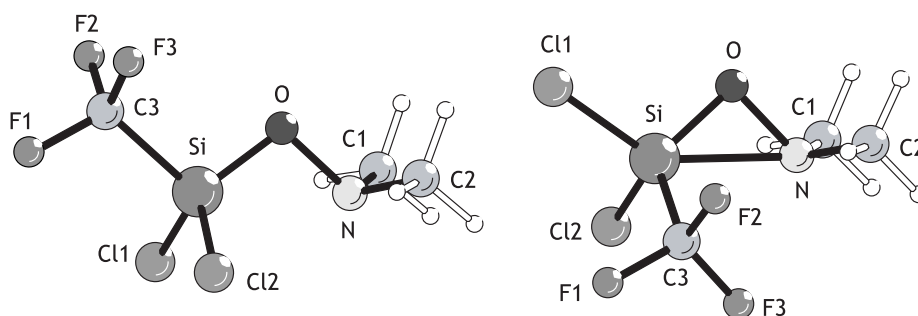
MS: Im Massenspektrum erscheint das Molekülsignal bei  $m/z = 227$  nur in der logarithmischen Darstellung, was ein Zeichen für seine Instabilität sein kann. Signale für die  $F_3C$ - und  $M^+-F_3C$ -Gruppen sind bei  $m/z = 69$  und  $158$  mit Intensitäten um 10 % zu erkennen. Die Abspaltung eines Difluorcarbenmoleküls, wie es für derartige Siliciumverbindungen oft in der Literatur beschrieben ist<sup>[105]</sup>, führt zu den Signalen  $m/z = 51$  (43 %) und  $176$  (15 %).

NMR: Im  $^1H$ -NMR-Spektrum erscheint ein Signal für die Protonen einer  $Me_2NO$ -Gruppe bei 2.90 ppm. Die Fluoratome der Trifluormethylgruppe zeigen im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum eine für diese Gruppe charakteristische Verschiebung von  $-66.6$  ppm. Das scharfe Signal ist mit einer  $^2J_{FSi}$ -Kopplung von 34 Hz in ein Satelliten-Duplett aufgespalten. In der  $^{13}C$ -NMR-Aufnahme lässt sich dieselbe Gruppe einem Quartett bei 127.7 ppm zuordnen, die eine typische  $^1J_{CF}$ -Kopplung von 314 Hz verursacht. Im  $^{29}Si$ -NMR Spektrum ist ebenfalls ein Quartett zu erkennen ( $-66.3$  ppm). Seine Aufspaltung von 70 Hz signalisiert eine  $^2J$ -Kopplung zu den Fluoratomen der  $CF_3$ -Gruppe. Schließlich zeigt das Stickstoffatom im  $^{15}N$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung von  $-241.2$  ppm und liegt im Bereich vieler bisher untersuchter hydroxylaminsubstituierter Silane, z. B.  $Cl_3SiONMe_2$ . Die Verschiebung für  $F_3SiONMe_2$  liegt hingegen bei  $-249.2$  ppm.<sup>[55]</sup> Besitzt das Silicium-

zentrum statt der Chlor- (**26**) nun Fluoratome ( $\text{F}_3\text{C-Si}(\text{F})_2\text{-ONMe}_2$ ), so liegt das Stickstoffsignal, bedingt durch die Abschirmung durch stärker elektronegative Substituenten bei  $-264.1$  ppm.<sup>[46]</sup>

**Experiment & Theorie:** Wie bereits im berechneten IR-Spektrum von  $\text{F}_3\text{C-SiCl}_3$  (s. *Abbildung 5.3*) zu erkennen ist, werden die asymmetrischen C–F-Valenzschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit Ausnahme derer in **24** nicht korrekt vorhergesagt. Sie sind in fast allen bisher berechneten Spektren für  $\text{F}_3\text{C-Silane}$  um rund  $40\text{ cm}^{-1}$  zu hoch.

Eine Gegenüberstellung der berechneten IR-Spektren (B3LYP/6-31G\*) der beiden stabilsten Konformere zeigt einen signifikanten Unterschied. Während die gerade angesprochene asymmetrische Valenzschwingung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe in *gauche*-Position zwei Signale zeigt, wird im Falle der *anti*-Konformation (Torsionswinkel  $\tau_{\text{C1SiON}} = 180^\circ$ ) durch die höhere  $C_s$ -Symmetrie auf ein starkes Signal reduziert (s. *Abbildung 5.9*) bei  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Außerdem fallen die Valenzschwingungen der beteiligten Si–O- und Si–N-Bindungen im Bereich von  $933\text{ cm}^{-1}$  im Experiment (s. *Abbildung 5.9*) in ihrer Intensität schwächer und verbreitert aus.



**Abbildung 5.10:** Berechnete Strukturen der *anti*- und *gauche*-Konformation von  $\text{F}_3\text{C-Si}(\text{Cl})_2\text{-ONMe}_2$  (**26**).

Die Strukturparameter wurden mithilfe von MP2-Methoden und den Basissätzen 6-311G\*\* ermittelt (s. *Tabelle 5.4*) und den Parametern der Verbindung  $\text{F}_3\text{CSi}(\text{F})_2\text{ONMe}_2$  gegenübergestellt. Bisher konnte davon ausgegangen werden, dass der SiON-Winkel maßgeblich von dem Liganden bestimmt wird, der am Siliciumatom *anti*-Position steht (s. *Abschnitt 4.2.3*, S. 16).<sup>[52]</sup> Beobachtungen haben ergeben, dass mit steigendem elektronenziehenden Einfluss dieser Gruppe bzw. des Atoms kleinere SiON-Winkel und folglich kürzere  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstände im Molekül erzielt werden können. In  $\text{Cl}_3\text{SiONMe}_2$  bemisst sich dieser Winkel im Festkörper auf  $103.0(1)^\circ$ . Ersetzt man das *anti*-ständige Chloratom durch eine Trifluormethylgruppe so nimmt laut Berechnungen der Winkel  $\sphericalangle\text{SiON}$  um etwa zwei Grad ab, was auf den stärker elektronenziehenden Einfluss der Trifluormethylgruppe zurückzuführen ist. Allerdings wird für das *gauche*-Konformer von **26** ein SiON-Winkel

**Tabelle 5.4:** Vergleich der experimentellen und berechneten (MP2/6-311G\*\*) Strukturparameter von **26** zu F<sub>3</sub>C-Si(F)<sub>2</sub>-ONMe<sub>2</sub>;[46] Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben. <sup>A</sup> = *anti*-Konformation, <sup>G</sup> = *gauche*-Konformation

	F <sub>3</sub> C-Si(Cl) <sub>2</sub> -ONMe <sub>2</sub>		F <sub>3</sub> C-Si(F) <sub>2</sub> -ONMe <sub>2</sub>	
	<i>anti</i>	<i>gauche</i>	XRD <sup>A</sup>	MP2/6-311G**
Si-C3	1.917	1.925	1.912(3)	1.913
Si-Cl1	2.024	2.034	1.574(1)	1.601
Si-Cl2	2.024	2.030	1.574(1) <sup>a</sup>	1.601
C3-F1	1.347	1.346	1.315(4)	1.349
C3-F2	1.348	1.355	1.346(2)	1.352
C3-F3	1.348	1.344	1.346(2) <sup>a</sup>	1.352
Si-O	1.649	1.656	1.642(2)	1.663
O-N	1.473	1.479	1.515(2)	1.485
N-C	1.449	1.460	1.465(2)	1.460
Si···N	2.417	2.267	1.904(2)	2.063
∠ Si-O-N	101.3	92.5	74.1(1)	81.7 <sup>A</sup> , 82.8 <sup>G</sup>
∠ C3-Si-O	103.4	115.1	99.6(1)	103.4
∠ Cl1/F4-Si-O	113.9	104.8	120.6(1)	116.8
∠ Cl2/F5-Si-O	113.9	115.1	120.6(1) <sup>a</sup>	116.8
∠ F1-C3-Si	112.2	110.5	114.9(2)	112.6
∠ F2-C3-Si	111.2	110.5	112.5(2)	111.5
∠ F3-C3-Si	111.2	114.4	112.5(2) <sup>a</sup>	111.5
∠ C1-N-C2	110.2	111.3	113.2(2)	113.0
$E_{\text{MP2}}$ [Hartrees]	-1754.68582	-1754.68729		
$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]	3.9	0		

<sup>a</sup>symmetrieerzeugt

von 92.5° berechnet. Die Berechnungen zu diesem Molekül zeigen, dass auch ein *gauche*-ständiger Substituent zur Intensivierung der Si···N-Wechselwirkung beitragen kann.

Wie in anderen Untersuchungen (s. *Abschnitt 5.1.3*, S. 30) bereits beobachtet werden konnte, sind *gauche*-Konformationen bei derartigen Verbindungen energetisch begünstigt. Der Energieunterschied für beide Konformere fällt mit 3.9 kJ/mol für **26** allerdings recht niedrig (s. *Tabelle 5.4*) aus.

Es ist bisher noch nicht gelungen, Einkristalle von dieser Verbindung zu erhalten, da sie beim Abkühlen ausschließlich glasartig erstarrt, was Züchtungsversuche selbst mit der OHCD-Methode bisher scheitern ließ.

## 5.2 Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

Da  $\text{CF}_3$ -substituierte Silane äußerst reaktiv und nur bei sehr niedrigen Temperaturen stabil sind, sollte versucht werden, in derartigen Systemen die  $\text{CF}_3$ -Gruppe durch die ebenfalls stark elektronenziehende Pentafluorphenylgruppe zu ersetzen. Die Pentafluorphenylgruppe kann aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in vielerlei Hinsicht als Pseudohalogen aufgefasst werden, was in einer Reihe von Arbeiten thematisiert wurde.<sup>[108, 109, 110]</sup> Hier sei insbesondere auf die elektronenziehende Eigenschaft verwiesen, die in ihrer Stärke der des Cl-Atoms ähnelt (s. *Tabelle 5.5*).

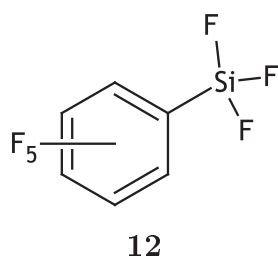
**Tabelle 5.5:** Auflistung wichtiger Gruppenelektro negativitäten [Pauling Units].<sup>[88]</sup>

Substituent	Elektronegativität
-F	4.0
-Cl	3.16
- $\text{CF}_3$	3.49 <sup>a</sup>
- $\text{CH}_3$	2.28 <sup>a</sup>
- $\text{C}_6\text{H}_5$	2.38
- $\text{C}_6\text{F}_5$	3.01

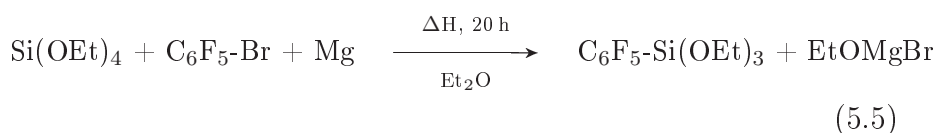
<sup>a</sup>keine Rückbindung

Zwar ist die Elektronegativität der Pentafluorphenylgruppe mit 3.01 merklich kleiner als die der Trifluormethylgruppe, jedoch bewirkt der -I-Effekt auch dieser  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe eine Polarisierung der Si-C-Bindung, indem sie Elektronendichte abzieht. Die Fluoratome des Ringes verursachen eine elektronische Verarmung des Aromaten und sorgen so für eine Anhebung des Ionisationspotentials. Diese Eigenschaften wirken sich positiv auf die Oxidationsbeständigkeit dieser Gruppe aus.<sup>[91]</sup>

### 5.2.1 Synthese von Pentafluorphenyltrifluorsilan (12)



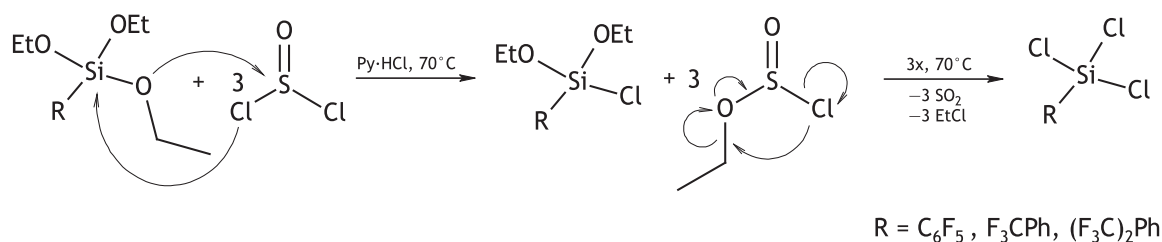
Wie bereits seit einigen Jahren in der Literatur bekannt, können die pentafluorphenylsubstituierten Silane über eine GRIGNARD-Reaktion ausgehend von Pentafluorbrombenzol und Tetraethoxysilan nach *Gleichung 5.5* erhalten werden.<sup>[20]</sup>



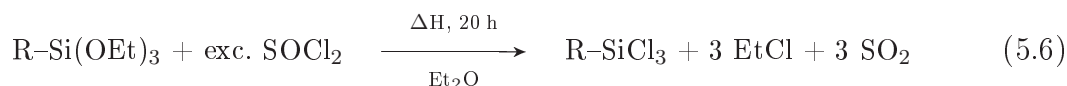
## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

Nachdem alle Edukte in ein ausreichend groß dimensioniertes Reaktionsgefäß mit Rückflusskühler gegeben wurden, wird Diethylether als Lösemittel zugegeben. Die Reaktion lässt sich kontrolliert starten, wenn man die Wand des Gefäßes kurz mit einer Heizpistole lokal moderat erwärmt. Den Start erkennt man an der bräunlichen Trübung der vorher völlig klaren Mischung. Wenn sich die recht heftige Reaktion beruhigt hat, kann weiter unter Rückfluss erhitzt werden. Nach etwa 20 Stunden erhält man das Produkt Pentafluorphenyltriethoxysilan (**10**) und einen kleinen Teil an zweifach substituiertem Silan durch eine Vakuumdestillation. Synthetisiert man allerdings zunächst die Grignardverbindung (s. *Abschnitt 7.3.5.1*, S. 131) separat und gibt deren Lösung zum Ethoxysilan, so kann eine Doppelsubstitution zugunsten von **10** vermieden werden.

Mit Thionylchlorid und einer kleinen Menge an Pyridiniumchlorid wird **10** gemäß dem Schema in *Abbildung 5.11* chloriert und ebenfalls im Vakuum destillativ gereinigt.

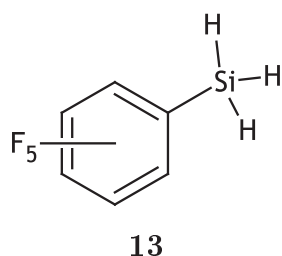


**Abbildung 5.11:** Schema des postulierten Reaktionsmechanismus zur Chlorierung von Fluor-arylsubstituierten Ethoxysilanen.



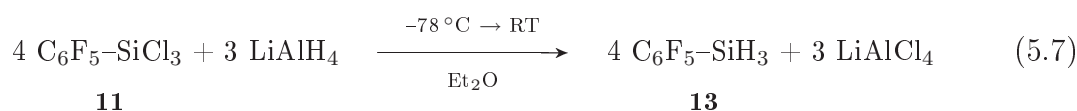
In einer nukleophilen Substitutionsreaktion wird zunächst eine Ethoxygruppe gegen das Chloratom des Thionylchlorids ausgetauscht. In einer kaskadenartigen Abfolge von Abspaltung des Ethyl-Kations, Ausbildung einer Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Schwefel, Abspaltung des Chlorids und Bildung des Ethylchlorids entsteht das erwartete di- bzw. trichlorierte Produkt. Das zugesetzte Pyridiniumchlorid dient dabei vermutlich als zwischenzeitliche Chloridquelle um die Reaktion in Gang zu setzen. Schwefeldioxid und Ethylchlorid entweichen gasförmig.

Die Verbindung **12** erhält man durch eine Umhalogenierung mit Antimontrifluorid ohne Lösemittel. Nach zweistündigem Rühren bei 70 °C kann Pentafluorphenyltrifluorsilan abkondensiert werden und mittels NMR- bzw. IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden.

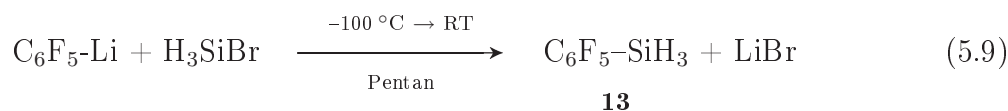
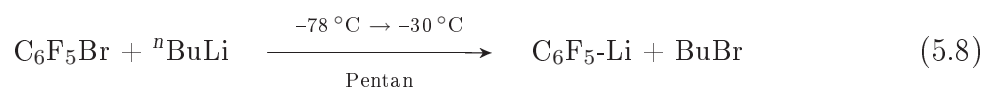
5.2.2 Synthese von Pentafluorphenylsilan (**13**)


Um Einfluss und Wirkung der Pentafluorphenylgruppe auf das Si-Sp-N-Gerüst und somit auf die Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Silicium und der Konformation am Silicium zu untersuchen, sollten H-funktionelle Silane synthetisiert werden. Hierzu muss zunächst Pentafluorphenylsilan (**13**) als Vorstufe hergestellt werden. Für die Synthese von **13** können zwei neue Wege beschrieben werden.<sup>3</sup>

**1. Weg:** Da aus den oben genannten Synthesen  $C_6F_5-SiCl_3$  erhalten werden kann (s. Gleichung 5.6), lässt sich durch Zugabe von  $LiAlH_4$  in stöchiometrischem Verhältnis  $C_6F_5SiH_3$  (**13**) nach Gleichung 5.7 erhalten. Es ist auch möglich, statt Trichlorpentafluorphenylsilan (**11**) auch Triethoxypentafluorphenylsilan (**10**) zu hydrieren. Das so gewonnene Produkt lässt sich allerdings im Anschluss nicht so leicht aufreinigen.



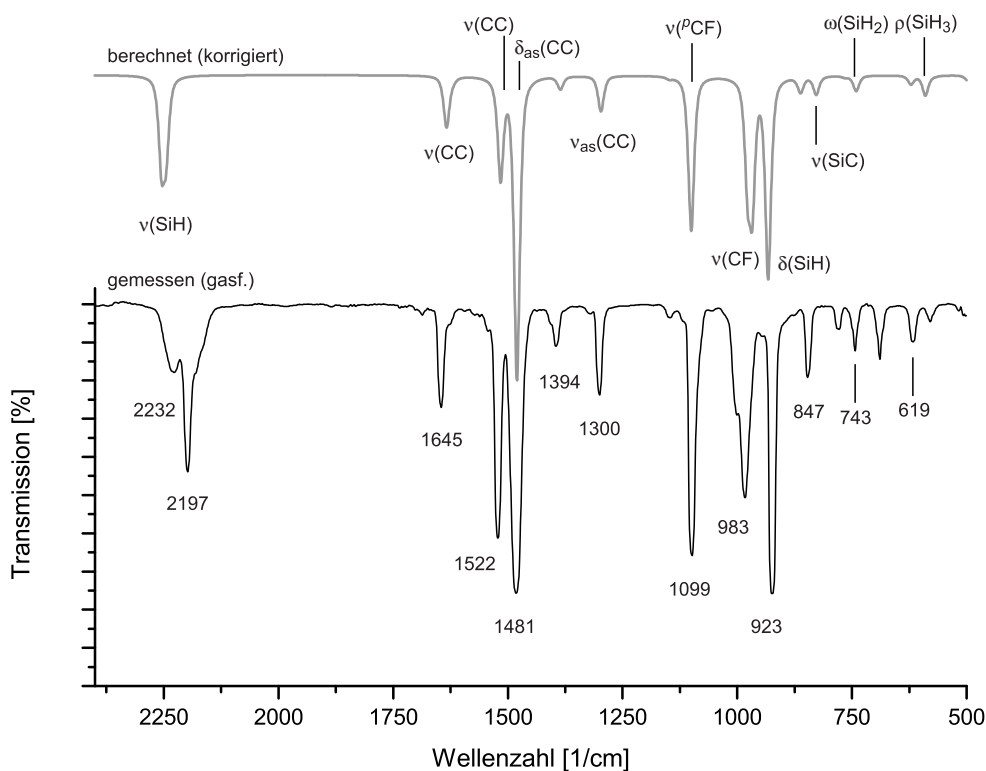
**2. Weg:** Ein eleganter, aber ungleich aufwendigerer Weg führt über Monobromsilan.<sup>[112]</sup> Dankenswerterweise wurde  $H_3SiBr$  von meinem Laborkollegen I. GRONDE bereitgestellt. Mit dem äußerst reaktiven und explosiven Pentafluorphenyllithium<sup>[113]</sup> (s. Gleichung 5.8) umgesetzt erhält man nach Gleichung 5.9 die Perfluorarylsilanverbindung.



Verbindung **13** erhält man als farblose klare Flüssigkeit durch eine Destillation bei einer Siedetemperatur von  $95^\circ C$ . Die Verbindung zeigt bis  $160^\circ C$  keine Zersetzung. Sie ist auch über eine Kondensation in eine  $-40^\circ C$ -Kühlfalle zu isolieren und hat einen Festpunkt von ca.  $-55^\circ C$ .

**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Identität von Pentafluorphenylsilan konnte durch Gasphasen-IR-Spektroskopie und dessen Vergleich zu berechneten Spek-

<sup>3</sup>Literaturbekannte Synthese:  $TfOSiH_3 + C_6F_5-SiMgBr \rightarrow TfO-MgBr + C_6F_5-SiH_3$  <sup>[111]</sup>



**Abbildung 5.12:** Vergleich des berechneten (B3Lyp/6-31G\*) und gemessenen (Gas) IR-Spektrums von **13**. Der Korrekturfaktor für das berechnete Spektrum beträgt 0.98.

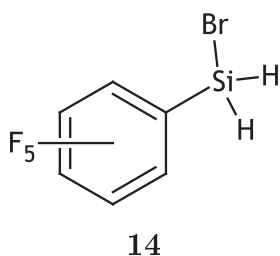
tren sowie durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie (s. *Tabelle 5.6*) bewiesen werden.

IR: In *Abbildung 5.12* ist der Vergleich des berechneten (B3Lyp/6-31G\*) zum gemessenen IR-Spektrum in der Gasphase dargestellt. Die Deformationsschwingungen der SiH<sub>3</sub>-Gruppe, wozu hier auch „rocking“ und „wagging“-Schwingungen zählen, sind bei 619 bis 983 cm<sup>-1</sup> zu finden. Das verbreiterte Signal bei 983 cm<sup>-1</sup> beinhaltet sowohl eine Si-H-Deformationsschwingung als auch die C-F-Valenzschwingungen, was aus der Visualisierung der Schwingungsmoden mit MolView (s. *Experimenteller Teil*, S. 123) hervorgeht. Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der SiH<sub>3</sub>-Einheit sind im charakteristischen Bereich von 2197 bis 2232 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Eine Signalgruppe – bestehend aus den intensiven Banden von 1300 bis 1645 cm<sup>-1</sup> – geht auf die einzelnen Absorptionen der C-C-Bindungen des Pentafluorphenylringes zurück. Die CF-Valenzschwingung des *para*-ständigen Fluoratoms bei 1099 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für alle C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Verbindungen.

NMR: Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum wird eine Verschiebung von -79 ppm beobachtet. Eine <sup>1</sup>J-Kopplung von 220 Hz zu den drei Wasserstoffatomen spaltet das Signal zum Quartett auf. Ein Vergleich zu Pentafluorphenylmonobromsilan findet im nächsten Abschnitt statt (s. *Tabelle 5.6*).

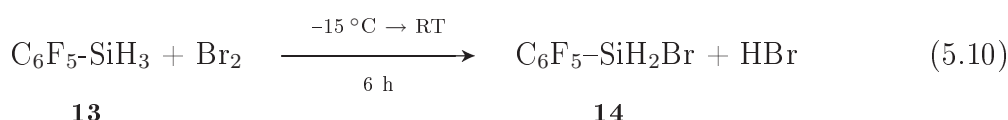
MS: Die massenspektrometrische Analyse zeigt drei deutliche Signale, wobei der Molekülpeak bei  $m/z = 198$  und seine zwei Fragmente,  $C_6F_5$  und  $SiH_3$ , bei  $m/z = 168$  und  $31$  erkannt werden.

### 5.2.3 Synthese von Monobrom(pentafluorphenyl)silan (**14**)



Um dem Ziel näher zu kommen, eine Donor-Akzeptor-Silanverbindung zu synthetisieren und zu charakterisieren, die statt der zwei Fluor- nun zwei Wasserstoffatome neben einer Perfluororganylgruppe am Silicium trägt, wurde die Hydrierung der Chlorverbindung ( $C_6F_5-Si(Cl)_2-ONMe_2$ ) mit  $LiAlH_4$  versucht. Diese Experimente führten aber nur zu sehr geringen Ausbeuten von  $C_6F_5-Si(H)_2-ONMe_2$ . Ein gangbarer Weg zur Synthese dieser Verbindung ( $C_6F_5-Si(H)_2-ONMe_2$ ) kann über die Synthese des bisher unbekanntem Monobrom(pentafluorphenyl)silan (**14**) führen. So sollte sich **14** durch anschließende Umsetzung mit lithiierten Hydroxylaminen wie z. B.  $Li-ONMe_2$  durch eine Salzeliminierungsreaktion gezielt einfach substituieren lassen.

**Synthese:** Verbindung **13** wird bei  $-15^\circ C$  bis Raumtemperatur über einen Zeitraum von sechs Stunden mit elementarem reinst-Brom umgesetzt, wobei Bromwasserstoff entweicht (s. Gleichung 5.10). Dabei ist darauf zu achten, dass sich nach jedem Tropfen Bromzugabe die Lösung fast komplett entfärbt, damit Mehrfachsubstitution vermieden wird.<sup>4</sup>



Die hellorange Flüssigkeit ist extrem hydrolyse- und sauerstoffempfindlich und raucht sehr stark an Luft. Verbindung **14** wird destillativ bei einer Temperatur von  $47^\circ C$  und einem Druck von  $1 - 4$  mbar isoliert. In einem anderen Ansatz konnte beim Zutropfen eines Überschusses an Brom auch die zweifach bromierte Verbindung erhalten werden. Ihr Siedepunkt liegt bei einem Druck von  $7$  mbar etwa  $80^\circ C$ .

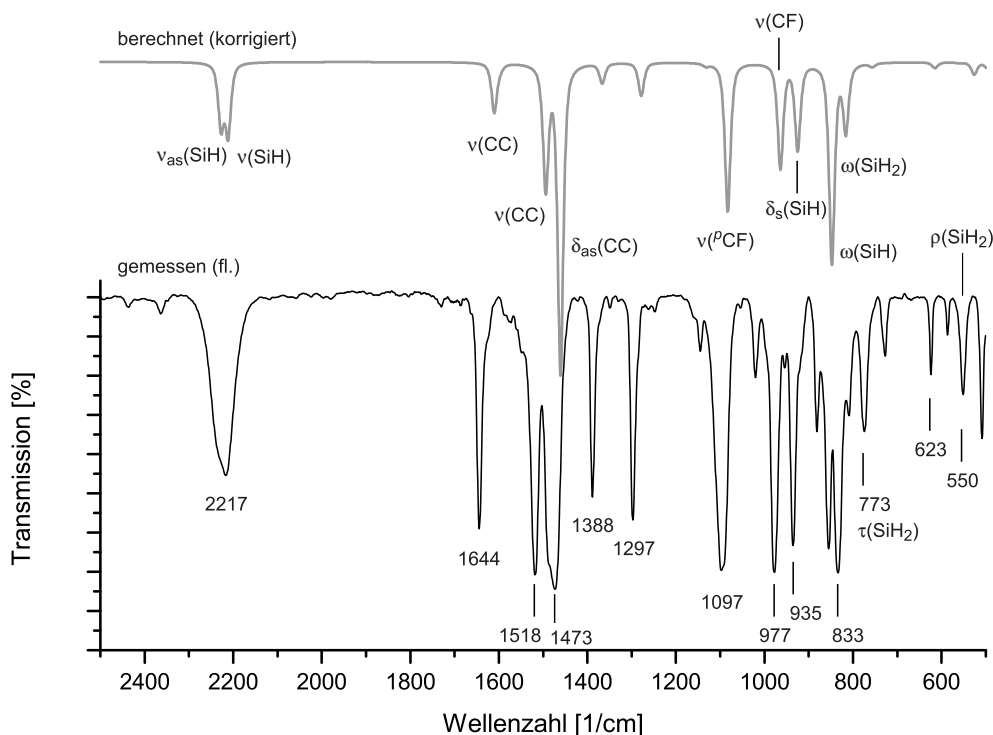
**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Verbindung **14** kann mit Hilfe von Gaschromatographie-gekoppelter Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie und dem Vergleich der schwingungsspektroskopischen Daten zu berechneten Werten eindeutig charakterisiert werden.

<sup>4</sup>Weitere Synthesemöglichkeit mit  $CuI$  als Kat.:  $RSiH_3 + 2 CuBr_2 \rightarrow RSiH_2Br$ <sup>[14]</sup>



## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

IR: Gestützt durch ein berechnetes IR-Spektrum (s. *Abbildung 5.13*) können die Signale dem experimentellem Spektrum zugeordnet werden. Auffällig sind die Peaks bei  $935\text{ cm}^{-1}$  (H-Si-H-Deformationsschwingung) und  $2217\text{ cm}^{-1}$ , das typischerweise durch Si-H-Valenzschwingungen verursacht wird. Die Signalgruppe von  $1097$  bis  $1644\text{ cm}^{-1}$  ergibt sich aus den C-C-Valenz- und Deformationsschwingungen der Pentafluorphenylgruppe.



**Abbildung 5.13:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und gemessenen (flüssig) IR-Spektrums von **14**. Der Korrekturfaktor für das berechnete Spektrum beträgt 0.98.

NMR: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können die Wasserstoffatome als Triplet bei 4.63 ppm mit einer  $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplungskonstante von 5.3 Hz detektiert werden (s. *Tabelle 5.6*). Das analoge Signal der zweifach bromierten Verbindung ist mit 5.71 ppm durch einen weiteren elektronegativen Substituenten deutlich tieffeldverschoben. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei  $-46$  ppm für das einfach und bei  $-33$  ppm für das zweifach bromierte Silan. Da Brom eine höhere Elektronegativität ( $\text{EN} = 2.7$ ) als Wasserstoff ( $\text{EN} = 2.2$ ) besitzt, wird das Siliciumatom etwas schwächer abgeschirmt und erscheint bei höheren Frequenzen. Auch aus den steigenden SiH-Kopplungskonstanten von 220 ( $-\text{SiH}_3$ ) bis 317 Hz ( $-\text{SiHBr}_2$ ) kann ein zunehmend elektronegativ substituiertes Siliciumzentrum abgeleitet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum verändern sich die Werte der Verschiebung für das *ipso*-Kohlenstoffatom in Richtung Tieffeld, je mehr Wasserstoff- gegen Bromatome substituiert werden. Bei Pentafluorphenylsilan ergibt sich ein Wert von 100.6, beim einfach bromierten von 102.9 und beim zweifach bromierten Silan von 104.5 ppm. Die

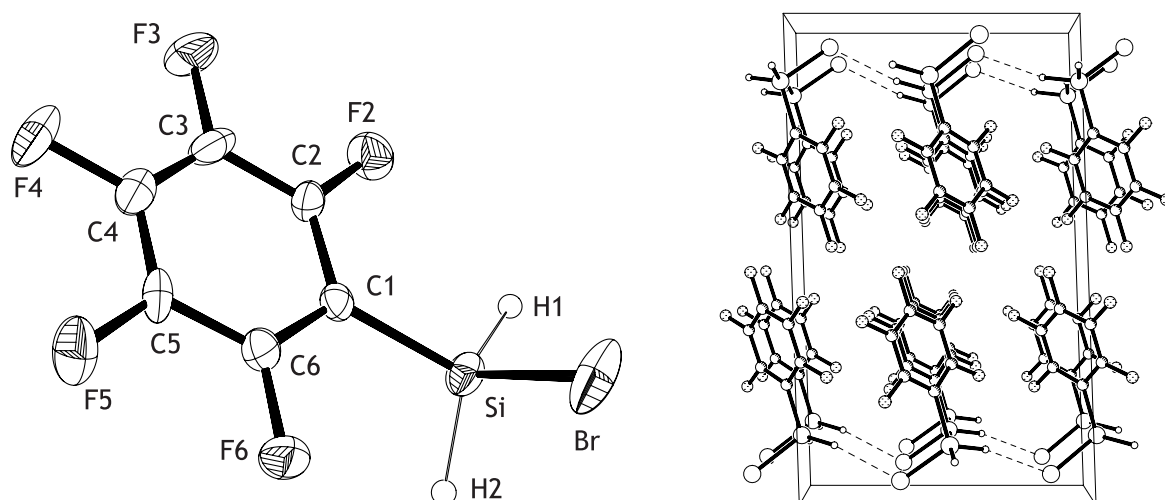
restlichen Kohlenstoffatome bleiben von dieser Veränderung unbeeinflusst. Die Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum folgen ebenfalls diesem Trend. Je mehr Bromsubstituenten sich am Silicium befinden, desto größer wird ihre Resonanzfrequenz; jedoch fällt diese Veränderung sehr gering aus.

**Tabelle 5.6:** NMR-Signale für  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH}_2\text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiHBr}_2$ .

	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$		$^{19}\text{F}$		$^{29}\text{Si}$	
	$\delta$ [ppm]	$^4J_{\text{FH}}$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$J$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]	$J$ [Hz]	$J$ [Hz]
<b>R-SiH<sub>3</sub></b>	4.10	5.1	100.6	$^2J_{\text{CH}} = 5$	-125.3	-78	$^1J_{\text{SiH}} = 220$	
				$^2J_{\text{CF}} = 222$	-149.8		$^1J_{\text{SiF}} = 10.4$	
			137.0	$^1J_{\text{CF}} = 253$	-160.9		$^5J_{\text{SiF}} = 1.7$	
			142.0	$^1J_{\text{CF}} = 262$				
				$^2J_{\text{CF}} = 14$				
				$^3J_{\text{CF}} = 6$				
<b>R-SiH<sub>2</sub>Br</b>	4.63	5.3	102.9	$^2J_{\text{CH}} = 9$	-127.3	-46	$^1J_{\text{SiH}} = 264$	
				$^2J_{\text{CF}} = 29$	-147.3		$^3J_{\text{SiF}} = 12.4$	
			137.5	$^1J_{\text{CF}} = 254$	-160.1		$^5J_{\text{SiF}} = 2.6$	
			144.1	$^1J_{\text{CF}} = 254$				
				$^2J_{\text{CF}} = 13$				
				$^3J_{\text{CF}} = 6$				
<b>R-SiHBr<sub>2</sub></b>	5.71	2.6	104.5	$^2J_{\text{CH}} = 15$	-127.8	-33	$^1J_{\text{SiH}} = 317$	
				$^2J_{\text{CF}} = 25$	-145.7		$^3J_{\text{SiF}} = 14.5$	
			137.5	$^1J_{\text{CF}} = 254$	-159.5		$^5J_{\text{SiF}} = 3.5$	
			144.1	$^1J_{\text{CF}} = 254$				
				$^2J_{\text{CF}} = 13$				
				$^3J_{\text{CF}} = 6$				
		149.0	$^1J_{\text{CF}} = 248$					

**Röntgenstrukturanalyse:** Für die Röntgenstrukturanalyse konnte ein Einkristall mit der OHCD-Methode bei einer Temperatur von  $-48^\circ\text{C}$  mit einer Prozedur von  $2 \times 6\text{h}/1\text{cm}$  gezüchtet werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $-27^\circ\text{C}$ .

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle (s. *Abbildung 5.14*). Die Moleküle richten sich derart aus, dass sich über intermolekulare  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte mit einem Abstand von  $2.90 \text{ \AA}$  unendliche Ketten ausbilden.



**Abbildung 5.14:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $C_6F_5-SiH_2Br$  **14**. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

**Tabelle 5.7:** Vergleich der experimentellen und berechneten (MP2/TZVPP) Strukturparameter von **14** zu  $C_6H_5SiH_2-Br$ ; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	$C_6F_5SiH_2-Br$		$C_6H_5SiH_2-Br$
	XRD	MP2	MP2 <sup>a</sup>
Si-Br	2.203(2)	2.220	2.233
Si-C1	1.875(7)	1.878	1.860
C1-C2/C6	1.395/73(10)	1.392	1.403
C2/5-C3/6	1.385(10)	1.388	1.393
C3/5-C4/	1.376/64(11)	1.391	1.394
Br...H	2.900(18)		
∠ BrSiC1	107.7(2)	108.5	110.1
∠ H1SiC1	108.9(2)	109.5	110.7
∠ H2SiC1	112.9(2)	109.5	110.7
τ BrSiC1C2	109.4(2)	90	90

<sup>a</sup>Die Kristallstruktur von  $C_6H_5SiH_2-Br$  ist nicht bekannt.

Auffällig ist, dass offenbar durch diese Wasserstoffbrückenbindungen die Konformation bzw. die Molekülsymmetrie gestört wird: der Torsionswinkel  $\tau$  BrSiC1C2 beträgt  $109.4(2)^\circ$  und weicht somit fast  $20^\circ$  von den erwarteten  $90^\circ$  (Grundzustand, berechnet) ab.

**Experiment & Theorie:** Da bislang keine Kristallstruktur von Monobromphenylsilan existiert, können nur berechnete Strukturparameter als Grundlage für einen Vergleich

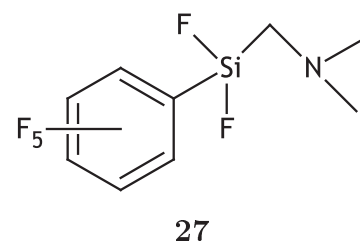
zu Monobrompentafluorphenylsilan (**14**) dienen (s. *Tabelle 5.7*). Die Bindungslänge vom Silicium- zu Bromatom wird für Verbindung **14** um rund  $0.02 \text{ \AA}$  länger berechnet als aus den Kristallstrukturdaten ermittelt. Der Abstand vom Siliciumatom zum Pentafluorphenylring wird durch die Berechnungen gut wiedergegeben und beträgt  $1.875(7) \text{ \AA}$  im Kristall. Durch den elektronenziehenden Einfluss der fünf Fluoratome des Ringes ist dieser Abstand knapp  $0.02 \text{ \AA}$  länger als in der phenylsubstituierten Verbindung.

### 5.2.4 Synthese und Strukturchemie von pentafluorphenyl-substituierten Si-Sp-N Verbindungen (Sp = C, N, O)

Bisher wurden Si-Sp-N-Verbindungen mit Halogensubstituenten am Siliciumatom, wie Fluor oder Chlor, aber auch mit der pseudohalogenartigen Trifluormethylgruppe, sowie unterschiedlichen Spacergruppen untersucht. Der Effekt der Donor-Akzeptorwirkung soll nun auch für solche Systeme untersucht werden, die am Silicium einen Pentafluorphenylrest als elektronenziehende Gruppe tragen. Diese wird für den oft gewünschten Push-Pull Effekt auch in der Technik verwendet.<sup>[92, 115]</sup>

#### 5.2.4.1 Ergebnisse zu Difluor-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-(pentafluorphenyl)silan (27)

Abgesehen von den zwitterionischen Verbindungen sind bisher nur die drei Alkylaminomethylsilane, nämlich  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{F}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  als Monomer in der Gasphase bzw. Letzteres als Dimer im Festkörper<sup>[35]</sup> sowie  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ <sup>[59]</sup> strukturell aufgeklärt worden.  $\text{F}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  liegt im Kristall entweder als Addukt mit  $\text{SiF}_4$  vor  $[(\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{NMe}_2)\text{SiF}_4]$  oder dimerisiert zu einem Sechsring über intermolekulare  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Kontakte. In keinem der beschriebenen Beispiele konnten bisher intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Si- und N-Atomen durch eine Verkürzung des  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstands gefunden werden, obwohl dies als Arbeitshypothese in der chemischen Industrie für die Entwicklung der sogenannten  $\alpha$ -Silane dient. Bisherige Versuche, eine analoge  $\text{F}_3\text{C}-\text{SiCN}$ -Verbindung zu erhalten, führten nur zu literaturbekannten Produkten, z. B.  $\text{F}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ .<sup>[95]</sup> Durch die Einführung der sperrigen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe sollte es nun möglich sein, die Dimerisierung zu verhindern und Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zu studieren.



**Synthese:** Die Ausgangsverbindung *N,N*-Dimethylaminomethyl-lithium wird, wie in *Abbildung 5.15* gezeigt, durch eine Transmetallierungsreaktion aus *N,N*-Dimethylaminomethyltributylzinn und <sup>n</sup>BuLi hergestellt. Diese Vorstufe erhält man durch Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-1-(phenylthio)methanamin mit Tributylstannyllithium und anschließender Hydrolyse. Aus Massenspektren und Elementaranalysen wird deutlich, dass **1** trotz gründlichen Nachwaschens mit Lösemittel nicht ganz rein erhalten werden kann, da sich das Tetrabutylzinn nicht vollständig entfernen lässt. Dennoch kann es für die Synthesen ohne Verwendung eines wesentlichen Überschusses verwendet werden.

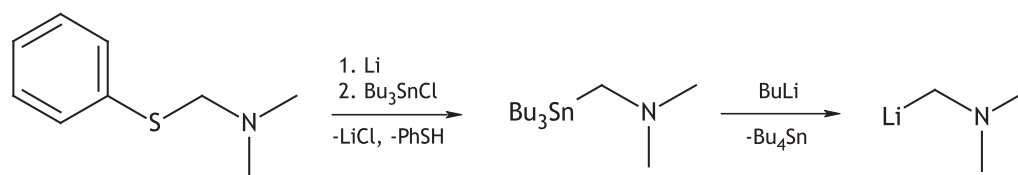
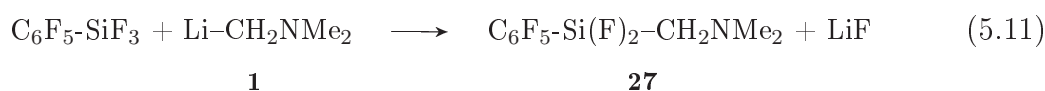


Abbildung 5.15: Schema der Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethyl-lithium (**1**).

Bei einer Temperatur von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird eine Suspension aus **1** in Pentan in eine Lösung, bestehend aus Pentafluorphenyltrifluorsilan und Pentan getropft (s. Gleichung 5.11). Dabei wird die Suspension im Tropftrichter durch ein Magnetrührstäbchen möglichst homogen gehalten.<sup>5</sup> Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur auf etwa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet. Nach Filtration und Reduzierung der Lösemittelmenge kann die gewünschte Verbindung durch Umkristallisation in geeigneter Reinheit erhalten werden, so dass eine OHCD-Kristallzucht möglich ist.



**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Identität der Verbindung **27** ist mit GC-gekoppelter Massenspektrometrie sowie IR- und Multikern-NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , und  $^{19}\text{F}$  nachzuweisen.

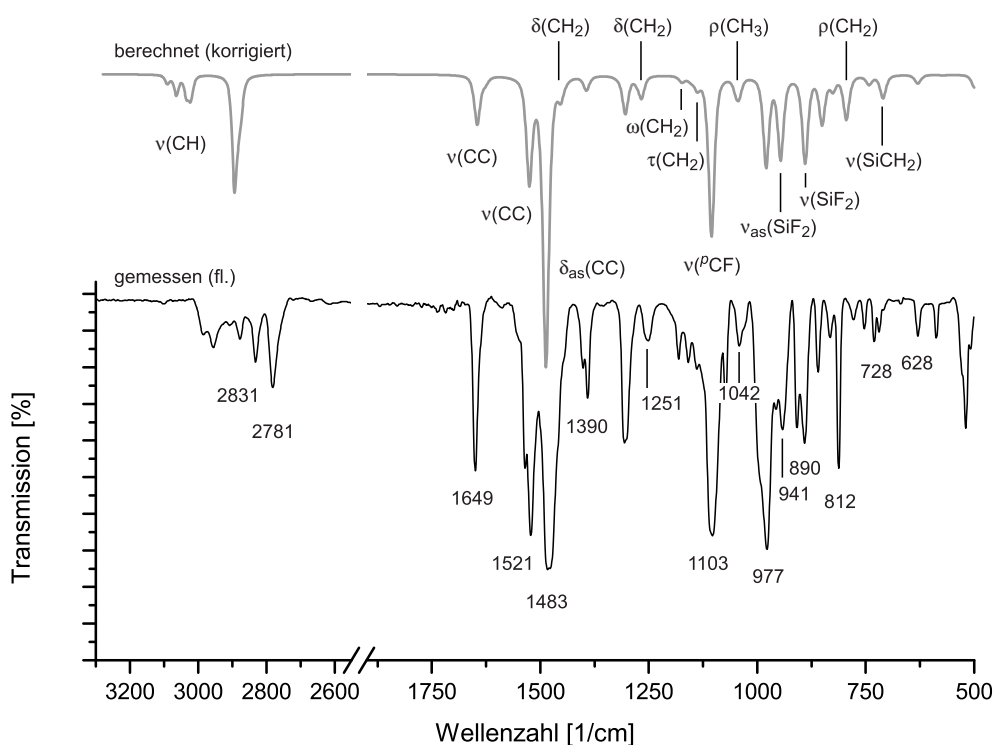
**IR:** Abbildung 5.16 zeigt den Vergleich zwischen dem berechneten und gemessenen IR-Spektrum (als Flüssigkeit) der Zielverbindung<sup>6</sup>.

Bei etwa  $730\text{ cm}^{-1}$  erscheint ein Signalpaar für die Valenzschwingung der  $\text{CH}_2$ -Spacergruppe. Die zugehörige „rocking“-Schwingung liegt knapp darüber und kann nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die „rocking“-Schwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Stickstoffatom ist wiederum deutlich bei  $1042\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die schwachen  $\tau$ - und  $\omega$ -Schwingungen des Spacers sind als scharfe Signale bei  $1157$  und  $1180\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Bande bei  $1251\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die asymmetrische Deformationsschwingung der Spacer- $\text{CH}_2$ -Gruppe hin. Im Spektrum der analogen Verbindung  $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{NMe}_2$  liegen die Werte der Wellenzahlen für die  $\tau$ - und  $\omega$ -Schwingungen bei  $1134$  bzw.  $1161\text{ cm}^{-1}$  und die  $\delta$ -Schwingung bei  $1259\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[35]</sup> Die Signalgruppe von vier intensiven Peaks im Bereich von  $1103$  bis  $1649\text{ cm}^{-1}$  sind, wie in allen Pentafluorphenylverbindungen, charakteristisch für die Pentafluorphenylgruppe.

**NMR:** Die Werte der Verschiebungen weichen deutlicher von denen der  $\text{F}_3\text{Si-}$ , aber weniger von denen der  $\text{Cl}_3\text{Si-}$ Verbindung ab. Während der Methylenspacer im  $^1\text{H-NMR}$ -

<sup>5</sup>Diese Art der Reaktionsführung hat sich im Laufe der Arbeit als sehr nützlich herausgestellt.

<sup>6</sup>Der Dampfdruck der Verbindung reicht nicht aus, um eine Gasphasen-IR-Spektroskopie aufzunehmen.

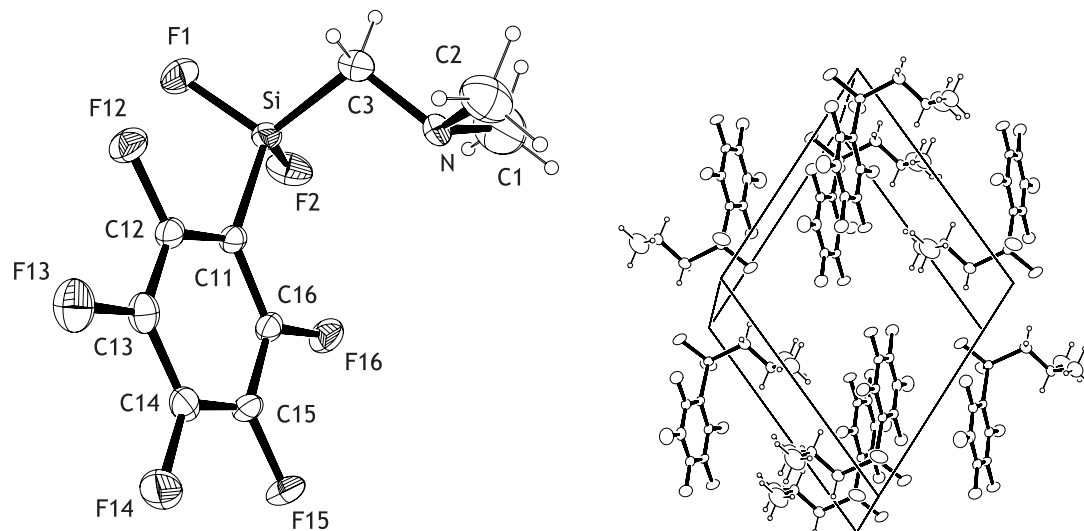


**Abbildung 5.16:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und gemessenen (flüssig) IR-Spektrums von **27**. Der Korrekturfaktor für das berechnete Spektrum beträgt 0.98.

Spektrum von **27** ein Signal bei 2.40 ppm ergibt und für  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{NMe}_2$  bei 2.19 ppm, erscheint es im Spektrum von  $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{NMe}_2$  bei 1.79 ppm. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass die  $\text{F}_3\text{Si}$ -Verbindung auch in Lösung als Dimer vorliegt und somit das H-Signal, bedingt durch die Koordination des Stickstoffatoms an das Silicium, hochfeldverschoben ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die Methylengruppe in Verbindung **27** und in ihrem Chloranalogon  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{Cl})_2\text{-CH}_2\text{NMe}_2$  Signale bei 46.4 bzw. 48.4 ppm und für die  $\text{F}_3\text{Si}$ -Verbindung bei 40.9 ppm. Es können für diese Gruppe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weder für  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{NMe}_2$  noch für  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si}(\text{F})_2\text{-CH}_2\text{NMe}_2$  (**27**) die in Literatur [95] beschriebenen, verbreiterten Signale festgestellt werden. Die Signale der Kohlenstoffatome der Dimethylaminogruppe erscheinen für alle drei verglichenen Moleküle in einem ähnlichen Bereich (ca. 50 ppm). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ergeben die Fluoratome des Phenylringes die typischen Signale für Pentafluorphenylsilane ( $-158.9$  (*m*-F),  $-145.3$  (*p*-F),  $-126.5$  (*o*-F)). Das Signal für die siliciumständigen F-Atome erscheint für Verbindung **27** bei  $-133.8$  ppm mit einer  $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplungskonstante von 126 Hz.

**Kristallstrukturanalyse:** Von Verbindung **27** ließ sich mit der OHCD-Methode ( $4 \times 4\text{h}/1\text{cm}$ , s. *Abschnitt 6.1*) in einer abgeschmolzenen Kapillare bei einer Temperatur von  $-50$  °C ein Einkristall züchten. Die Messung der Daten erfolgte jedoch bei  $-70$  °C, da die Verbindung unterhalb dieser Temperatur eine Phasenumwandlung durchläuft, da-

bei pulverisiert wird und somit für eine röntgenografische Untersuchung ungeeignet wird. Deshalb zeigt die Darstellung des Moleküls in *Abbildung 5.17* verhältnismäßig große Ellipsoide.



**Abbildung 5.17:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $C_6F_5-Si(F)_2-CH_2NMe_2$  (**27**). Die Ellipsoide zeigen 20%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Die Verbindung kristallisiert, wie die  $F_3Si$ -Variante, in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , jedoch mit nur zwei statt vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie zu Beginn erwähnt, bildet Verbindung **27** im Kristall kein Dimer, sondern liegt als Monomer vor. Die analoge Fluorverbindung  $F_3SiCH_2NMe_2$  konnte nur in der Gasphase als Monomer nachgewiesen werden. Ihre Strukturparameter sind in *Tabelle 5.8* der Verbindung **27** gegenübergestellt.

Die tetraedrische Koordinationsgeometrie am Siliciumzentrum ist in **27** leicht verzerrt. Der  $F1SiC3$ -Winkel ist mit  $108.6(2)^\circ$  knapp kleiner als der ideale Tetraederwinkel mit  $109.4^\circ$ . Die Winkel  $\sphericalangle F2SiC3$  ( $116.4(3)^\circ$ ) und  $\sphericalangle C11SiC3$  ( $110.4(2)^\circ$ ) sind leicht aufgeweitet. Somit ist C11 mit dem Rest des Ringes und F2 vom übrigen Molekül leicht in Richtung des N-Si-Vektors weggedrückt. Der die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen charakterisierende  $SiCN$ -Winkel beträgt in diesem Molekül  $107.0(3)^\circ$  und ist damit um rund drei Grad kleiner als der in der Gasphase beobachtete Wert der  $F_3Si$ -Verbindung ( $\sphericalangle SiCN = 110.3(7)^\circ$ ). Er ist damit der kleinste Winkel, der bisher in Aminomethylsilanen beobachtet wurde. Offensichtlich ist die Pentafluorphenylgruppe sperrig genug, um eine Dimerisierung im Kristall, wie sie in  $F_3SiCH_2NMe_2$  auftritt, zu verhindern, aber so stark elektronenziehend, um den  $SiCN$ -Winkel zumindest leicht zu stauchen. Im Gegensatz dazu zeigen die Moleküle  $H_3Si-$  und  $Cl_3Si-CH_2NMe_2$  verglichen mit dem idealen Tetraederwinkel sogar eine Vergrößerung des  $SiCN$ -Winkels ( $114.7(3)^\circ$ <sup>[116]</sup>,  $116.4(1)^\circ$ <sup>[59]</sup>). MP2/TZVPP-Berechnungen ergeben für den  $SiCN$ -Winkel in **27**  $110.8^\circ$ , was nahe am



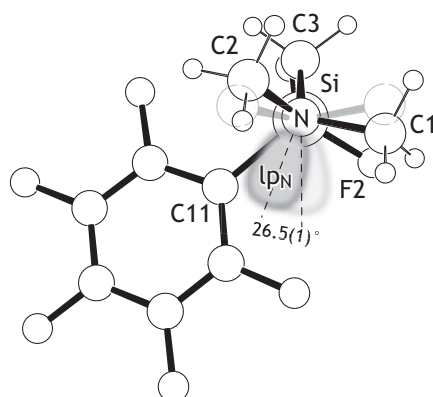
## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

Wert der Verbindung  $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{NMe}_2$  liegt ( $\gamma = 110.3(7)^\circ$ , s. *Tabelle 5.8*) und somit im Vergleich zum Winkel im Kristall um drei Grad größer berechnet wird. Knapp sieben Grad zu groß wird dieser  $\gamma$ -Winkel mit dem Dichtefunktional PBE mit gleichem Basisatz wiedergegeben ( $\gamma = 113.9^\circ$ ).

**Tabelle 5.8:** Vergleich der experimentellen und berechneten Strukturparameter von **27** und von  $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{NMe}_2$ <sup>[35]</sup>; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-CH}_2\text{NMe}_2$			$\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{NMe}_2$	
	XRD	MP2	PBE	GED	MP2
		TZVPP	TZVPP		6-311++G**
Si-F1	1.569(3)	1.597	1.618	1.567(2)	1.602
Si-F2	1.540(4)	1.596	1.614	1.567(2)	1.596
Si-C11/F3	1.868(4)	1.870	1.887	1.567(2)	1.600
Si-C3	1.831(5)	1.867	1.880	1.854(5)	1.851
Si...N	2.676(4)	2.750	2.813	2.732(5)	2.741
C3-N	1.488(6)	1.460	1.464	1.464(2)	1.467
N-C1	1.421(8)	1.454	1.460	1.456(2)	1.460
N-C2	1.445(8)	1.454	1.461	1.456(2)	1.460
$\sphericalangle$ SiCN	107.0(3)	110.8	113.9	110.3(7)	110.8
$\sphericalangle$ F1SiC3	108.6(2)	109.9	107.9	112.6(3)	110.6
$\sphericalangle$ F2SiC3	116.4(3)	112.1	111.8	111.2(3)	113.7
$\sphericalangle$ C11/F3SiC3	110.4(2)	109.8	114.3	112.0(3)	111.1
$\tau$ F1SiC3N	173.0(3)	149.7	166.1	177.9(16)	174.4
$\tau$ F2SiC3N	-68.5(4)	-92.4	-77.9	-57.9(5)	-54.1
$\tau$ C11/F3SiC3N	55.6(4)	29.4	46.0	62.1(6)	66.9
$\tau$ SiC3NC1	94.1(6)	70.7	71.8	90.9(17)	85.3
$\tau$ SiC3NC2	-144.3(4)	-167.5	-163.4	-149.1(17)	-152.6
$\tau$ lp <sub>N</sub> NCSi	26.5	47.3			

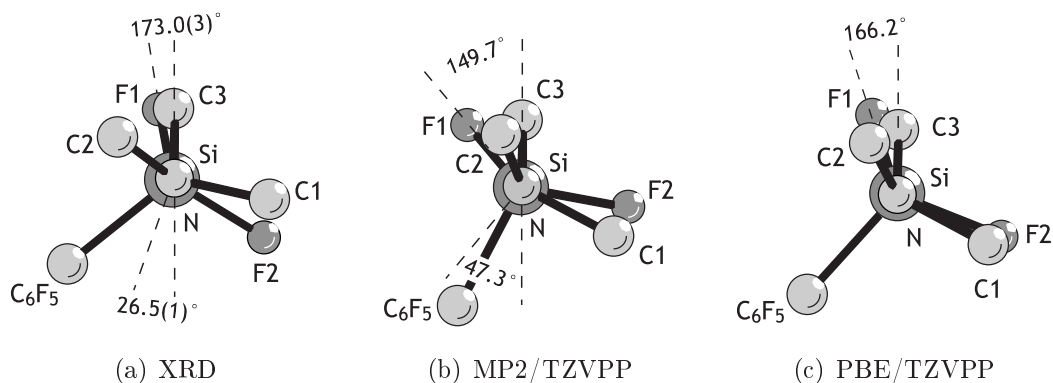
Eine weitere charakteristische Eigenschaft zeigt sich im Vergleich des Torsionswinkels  $\tau$  lp<sub>N</sub>NCSi des am Stickstoffatom lokalisierten freien Elektronenpaares (lp<sub>N</sub>) relativ zum Siliciumatom (s. *Abbildung 5.18*). Dieses Elektronenpaar wurde als idealisierte Position mit drei gleich großen Winkeln zu den am Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatomen berechnet. Der Torsionswinkel in **27** beträgt  $26.5^\circ$ . MP2-Berechnungen ergeben einen Winkel  $\tau$  lp<sub>N</sub>NCSi =  $47.3^\circ$ , was im Vergleich zum beobachteten Wert im Kristall deutlich zu groß ist. Im *N,N*-Dimethylaminomethylsilan,  $\text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{NMe}_2$ , beträgt dieser Torsionswinkel etwa  $56^\circ$  und die C2-Methylgruppe am Stickstoffatom steht mit  $\tau$  C2NC3Si =  $173.7(14)^\circ$  annähernd in *anti*-Position zum Siliciumzentrum.<sup>[49]</sup> Dieser Torsionswinkel ist



**Abbildung 5.18:** Darstellung als Kugel-Stab-Modell von **27**. Eine Sicht auf die N-Si-Achse, die zeigt, wie die NMe<sub>2</sub>-Gruppe gegen die Si-C-N-Ebene verdreht ist.

in F<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> um etwa 25° Grad kleiner ( $\tau$  C2NC3Si = 149(13)°). Der Torsionswinkel  $\tau$  F1SiC3N, der die Position des Fluoratoms F1 in *anti*-Stellung repräsentiert, wird in den MP2-Berechnungen mit 149.7° um mehr als 23° kleiner wiedergegeben als kristallographisch bestimmt (173.0(3)°).

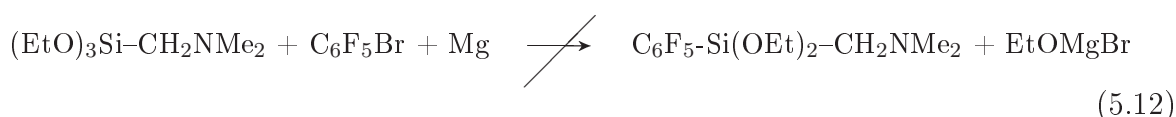
Hydroxylamino- und Hydrazidosilane weisen hingegen Torsionswinkel  $\tau$  lp<sub>N</sub>NSpSi mit Sp = O, N von etwa null Grad auf und zeigen im Falle einer elektronegativen Substitution am Silicium ausnahmslos stark verkleinerte SiSpN-Winkel. Die Abweichung der Position des freien Elektronenpaars von der Si-Sp-N-Ebene in Aminomethylsilanen ist also einer der Gründe für die im Vergleich mit SiNN- und SiON-Systemen äußerst schwachen oder gar abwesenden  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.



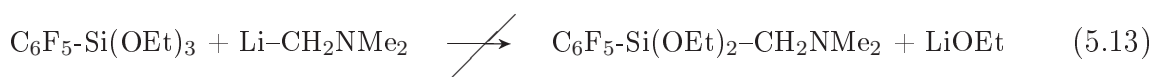
**Abbildung 5.19:** Vereinfachte Darstellung von **27** mit Blick entlang des N-Si-Vektors in der Kristallstruktur (a), der MP2-Optimierung (b) und der Berechnungen mit dem PBE-Funktional. Die H-Atome und der Pentafluorphenylring sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Weitere Versuche zur Synthese von Aminomethylsilanen:

Im Laufe der Arbeiten wurden unter anderem Versuche unternommen, eine „Para-*de*verbindung“ für den technisch genutzten  $\alpha$ -Effekt, das  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  der FIRMA WACKER, mit einer Pentafluorphenylgruppe am Siliciumatom zu substituieren, um die  $\beta$ -Donor-Akzeptoreigenschaften in diesen Verbindungen zu verstärken. Es wurden zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen, um die Verbindung zu erhalten (s. *Gleichung 5.12*).



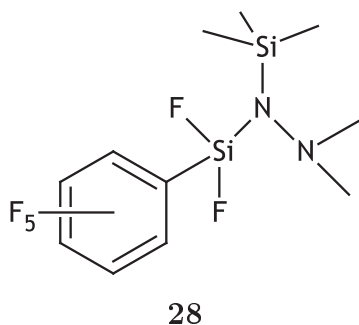
Analog zu den oft verwendeten GRIGNARD-Reaktionen sollte *N,N*-Dimethylaminomethyltriethoxysilan, das aus (Chlormethyl)triethoxysilan mit Dimethylamin erhalten werden kann, mit Magnesium und dann mit Brompentafluorbenzol umgesetzt werden. Durch Destillation konnten keine eindeutigen Reaktionsprodukte bei den erwarteten Siedepunkten erhalten werden. Bei der Umsetzung von Triethoxypentafluorphenylsilan (**10**) mit dem Lithiumalkyl **1** in Pentan oder Ether (s. *Gleichung 5.13*) konnte nach Filtration eine klare, gelbe Lösung erhalten werden. Nach dem Einengen der Lösung verfärbte sich die Mischung zunehmend dunkler bis die Verbindung schließlich bei Trockne tief violett erschien. Unter Lufteinwirkung verfärbt sich die Mischung braun.



Der violette Feststoff war in gängigen Lösemittel (Pentan, Hexan, Toluol, Dimethylsulfoxid, Diethylether, Tetrahydrofuran, Trichlormethan, Deuteriochloroform, Deuterobenzol) nicht in Lösung zu bringen.

Eine weitere Möglichkeit bestünde in der einfachen Chlorierung des Pentafluorphenyltriethoxysilans, um eine gute Abgangsgruppe für die anschließende Salzeliminierung einzuführen. Durch Umsetzung mit *N,N*-Dimethylaminomethyl-lithium (**1**) könnte die gewünschte Verbindung erhalten werden. Diese Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

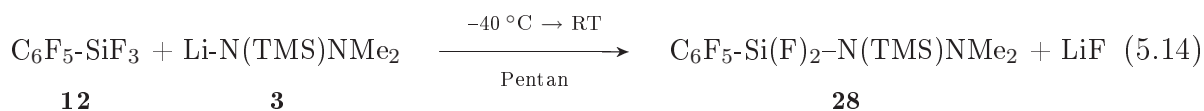
### 5.2.4.2 Synthese und Kristallstruktur von Difluor-(*N,N*-dimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazido)-(pentafluorphenyl)silan (28)



In vorhergehenden Arbeiten von N. W. MITZEL<sup>[69]</sup> und K. VOJINOVIĆ<sup>[50]</sup> konnten bereits zahlreiche Hydrazidosilane vollständig charakterisiert werden. Diese Untersuchungen ergaben, dass erst die Substitution durch eine elektropositive Trimethylsilylgruppe (TMS) am Brückenatom eine bis dato ungewöhnlich hohe Wechselwirkung zwischen dem  $\beta$ -ständigen Stickstoff- und dem Siliciumatom zulassen. Der SiNN-Winkel beträgt in der Verbindung  $\text{F}_3\text{Si-N(TMS)NMe}_2$  nur noch  $83.6(1)^\circ$  statt  $104.2(1)^\circ$  im methylsubstituierten

Molekül  $\text{F}_3\text{Si-N(Me)NMe}_2$ . Halogenfreie Silylhydrazide wie  $\text{H}_3\text{Si-N(CH}_3\text{)NMe}_2$  oder  $\text{H}_3\text{Si-N(SiH}_3\text{)NMe}_2$ , zeigen überdies nur vergleichsweise schwache Wechselwirkungen.

**Synthese:** Analog zu den übrigen SiSpN-Verbindungen verläuft die Synthese über eine Salzeliminierungsreaktion durch die Umsetzung des lithiierten Hydrazins  $\text{Li-N(TMS)NMe}_2$  (**3**) mit Pentafluorphenyltrifluorsilan (**12**) nach Gleichung 5.14.



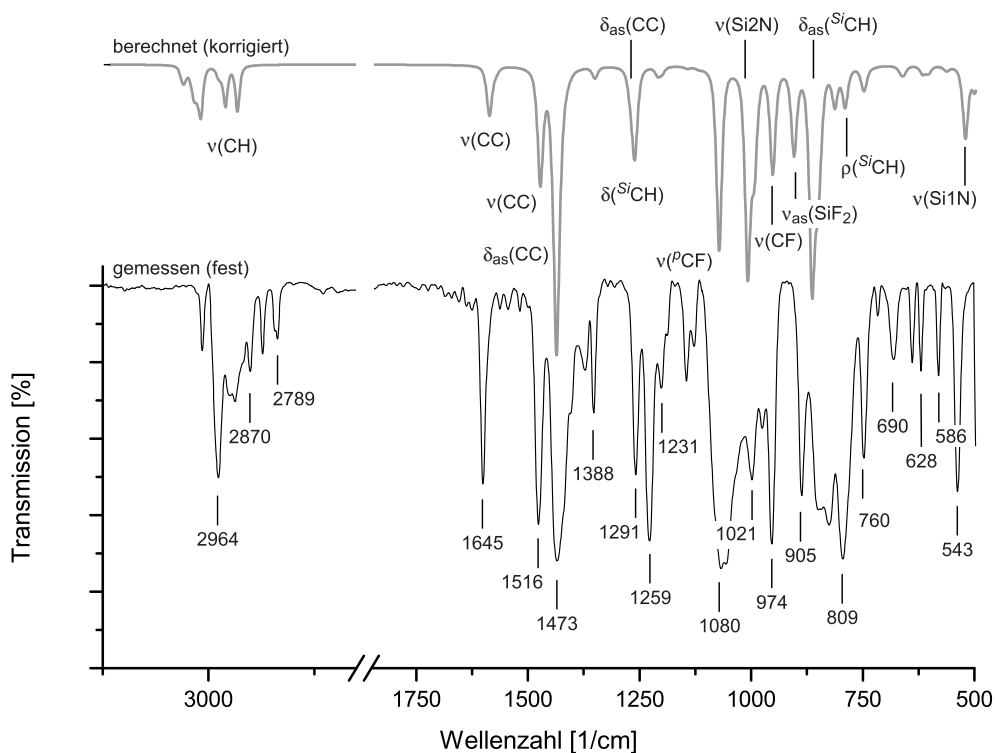
Glücklicherweise erhält man das frisch lithiierte Hydrazin nach Entfernung des Lösemittels als wachsartigen Feststoff, der sich in Hexan oder Pentan gut löst und sich somit gut dosiert zutropfen lässt. Mit guter Ausbeute von 86 % erhält man nach Filtration einen farblosen, kristallinen Feststoff. Er lässt sich bei Raumtemperatur unzersetzt lagern, ist aber oxidations- und hydrolyseempfindlich.

So glatt und unkompliziert wie die Reaktion verlief, so schwierig gestaltete sich die Zucht eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalls. Alle Kristallisationsversuche ergaben äußerst dünne, nadelartige, ungeeignete Kristalle. Selbst die OHCD-Kristallzucht aus einer stark konzentrierten Pentanlösung dieser Verbindung führte nicht zum Erfolg. Schließlich entstanden durch langsames Einengen einer Pentanlösung von **28**, die sich noch in der für die Präparation der Kapillare verwendeten Apparatur befand, so große nadelförmige Kristalle an der Glaswand, dass eine Strukturbestimmung nun möglich war.

**Spektroskopische Charakterisierung:** IR: Vom Feststoff, der zwischen zwei KBr-Fenstern verrieben wurde, konnte ein IR-Spektrum aufgenommen werden (s. Abbildung 5.20). Einige Banden, wie etwa die bei  $809\text{ cm}^{-1}$  und im Bereich von  $820$  bis  $860\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1291\text{ cm}^{-1}$  dürften Schwingungen zuzuordnen sein, die von der TMS-Gruppe

## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

verursacht werden. Die asymmetrische Si–F-Valenzschwingung ist bei  $905\text{ cm}^{-1}$  und die Valenzschwingung C–F der Ring-Fluoratome bei  $974\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Ein Signal für die C–F-Valenzschwingung des *para*-ständigen Fluoratoms des Pentafluorphenylringes erscheint, wie in allen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Verbindungen bei  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Die übrigen Signale dieser Gruppe werden auch im Feststoff-IR-Spektrum im erwarteten Bereich von  $1250$  bis  $1645\text{ cm}^{-1}$  als sehr intensive Banden beobachtet.



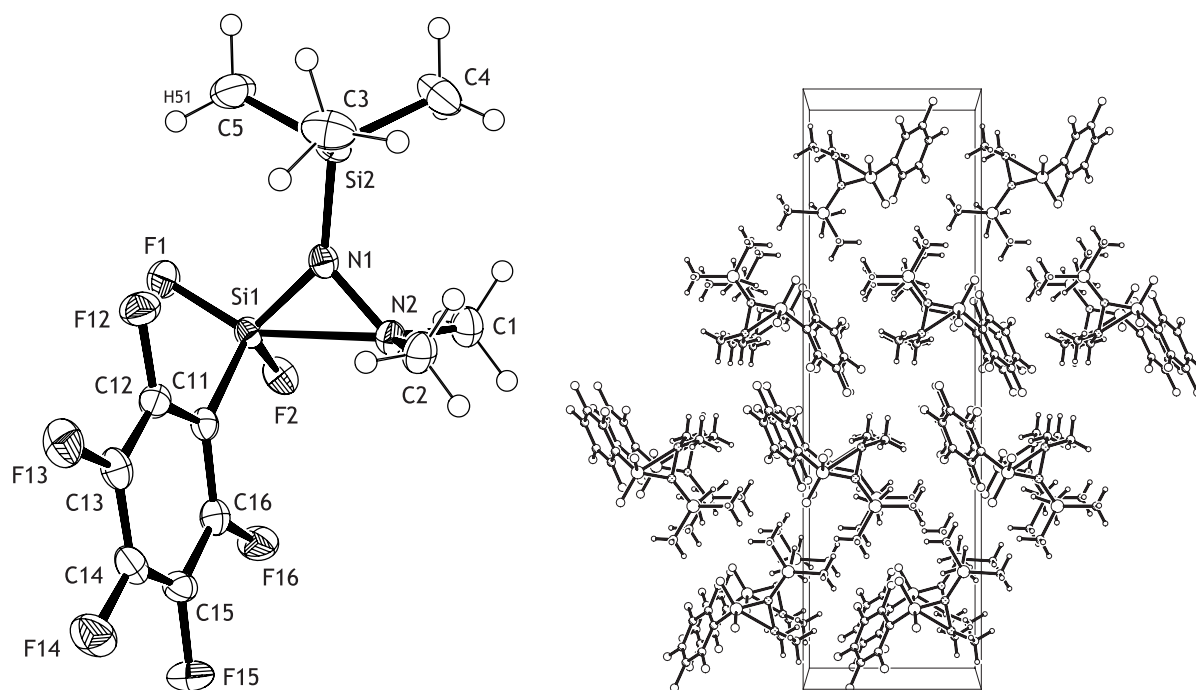
**Abbildung 5.20:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und gemessenen (fest) IR-Spektrums von **28**. Der Korrekturfaktor für das berechnete Spektrum beträgt 0.972.

MS: Der Molekülpeak erscheint als intensivstes Signal im Massenspektrum bei  $m/z = 364$ . Fragmente des Moleküls werden bei  $m/z = 349$  ( $-\text{CH}_3$ ),  $257$ ,  $233$  ( $-\text{Ligand}$ ),  $168$  ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ) und  $73$  (TMS) durch Abspaltung diverser Gruppen erkannt.

NMR: Mithilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie kann die erfolgreiche Umsetzung bestätigt werden. Die TMS-Gruppe zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung von  $0.29\text{ ppm}$ ; die in der vergleichbaren Verbindung  $\text{F}_3\text{Si}-\text{N}(\text{TMS})\text{NMe}_2$  liegt bei  $0.06\text{ ppm}$ . Die Aminomethylgruppen sind einem Singulett bei  $2.54\text{ ppm}$  zuzuordnen ( $2.30\text{ ppm}$  in  $\text{F}_3\text{Si}-\text{N}(\text{TMS})\text{NMe}_2$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale dieser Gruppe sind für beide Verbindungen mit  $48.0\text{ ppm}$  vergleichbar. Die Kohlenstoffsignale der Trimethylsilylgruppe liegen in **28** mit  $2.0\text{ ppm}$  knapp  $0.8\text{ ppm}$  höher als die der Vergleichsverbindung ( $1.19\text{ ppm}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ergeben die Fluoratome des Pentafluorphenylringes wie in Verbindung

**27** die typischen Signale bei  $-160.7$  (*m*-F),  $-149.2$  (*p*-F),  $-127.0$  ppm (*o*-F). Das Signal für die siliciumständigen F-Atome erscheint bei  $-133.9$  ppm mit einer typischen  $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplungskonstante von 127 Hz.

**Kristallstrukturanalyse:** Verbindung **28** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle (s. *Abbildung 5.21*). Analog zu **27** kristallisiert von **28** ausschließlich die *gauche*-Konformation. Ihr Torsionswinkel  $\tau$  C11Si1N1N2 beträgt  $65.5^\circ$ . Der für die Abschätzung des  $\alpha$ -Effekts charakteristische Si1N1N2-Winkel ist mit  $90.4^\circ$  (berechnet (MP2/TZVPP):  $89.5^\circ$ ) etwa sieben Grad größer als in  $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{TMS})\text{NMe}_2$ . **28** zeigt also einen vergleichbaren Winkel wie die trimethylstannyl-substituierte Verbindung  $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ , der dort  $89.6^\circ$  beträgt.<sup>[50]</sup> Der Abstand zwischen dem Silicium- und dem geminalen Stickstoffatom N2 beträgt in **28**  $2.241 \text{ \AA}$  und ist somit um  $0.14 \text{ \AA}$  größer als in  $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{TMS})\text{NMe}_2$ .



**Abbildung 5.21:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si}(\text{F})_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$  **28**. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Die Koordinationsgeometrie um Si1 ist in **28** vergleichbar mit der in Verbindung **27**. Der Winkel  $\angle \text{F1Si1N}$  des *anti*-ständigen F-Atoms beträgt  $109.3(2)^\circ$ , die entsprechenden Winkel  $\angle \text{F2Si1N1}$  und  $\angle \text{C11Si1N1}$  sind aber mit  $114.3(2)^\circ$  und  $115.8(2)^\circ$  deutlich aufgeweitet. In  $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{TMS})\text{NMe}_2$  ist der Trend sogar noch etwas deutlicher (vgl. *Tabelle 5.9*). Der mit  $140.7(2)^\circ$  stark aufgeweitete Winkel  $\angle \text{Si1N1Si2}$  zeigt die Deformation am verbrückenden N1-Atom auf, welche durch die starke Attraktion zwischen Si1 und N2 verursacht wird. Dennoch ist die C5-Methylgruppe dem F1-Atom zugewandt, wodurch ein Fluor-Wasserstoff-Kontakt entsteht ( $\text{H51} \cdots \text{F1} = 2.60 \text{ \AA}$ ). Diese Interpretation

## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

**Tabelle 5.9:** Vergleich der experimentellen und berechneten Strukturparameter von **28** und  $\text{F}_3\text{Si}-(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ <sup>[50]</sup>; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-N(SiMe}_3\text{)NMe}_2$		$\text{F}_3\text{Si-N(SiMe}_3\text{)NMe}_2$	
	XRD	MP2 TZVPP	XRD	MP2 6-311+G**
Si1–F1	1.583(2)	1.606	1.591(1)	1.607
Si1–F2	1.574(3)	1.598	1.577(1)	1.600
Si1–C11/F3	1.854(4)	1.872	1.578(1)	1.602
Si1–N1	1.660(3)	1.698	1.662(1)	1.690
Si2–N1	1.754(4)	1.769	1.758(1)	1.779
Si1...N2	2.241(4)	2.230	2.102(1)	2.308
N1–N2	1.494(5)	1.461	1.487(1)	1.462
N2–C1	1.461(5)	1.455	1.462(1)	1.461
N2–C2	1.449(5)	1.456	1.463(1)	1.459
F1...C5	3.098(4)	3.282	3.250(1)	—
F1...H51	2.60	2.639	2.71	—
$\sphericalangle$ F1Si1N1	109.3(2)	109.4	108.3(1)	109.7
$\sphericalangle$ F2Si1N1	114.3(2)	114.7	118.2(1)	114.2
$\sphericalangle$ C11/F3Si1N1	115.8(2)	112.8	117.2(1)	114.9
$\sphericalangle$ Si1N1Si2	140.7(2)	139.6	145.9(1)	136.2
$\sphericalangle$ Si2N1N2	128.4(2)	129.0	130.0(1)	128.2
$\sphericalangle$ Si1N1N2	90.4(2)	89.5	83.6(1)	93.9
$\tau$ F1Si1N1N2	177.9(2)	–179.0	179.8(1)	—
$\tau$ F2Si1N1N2	–62.8(2)	–63.5	–65.1(1)	—
$\tau$ C11Si1N1N2	65.5(2)	63.1	65.9(1)	—
$\tau$ Si1N1C3N2C1	–113.2(3)	–113.7	115.2(1)	—
$\tau$ Si1N1C3N2C2	119.5(3)	118.0	115.6(1)	—
$\tau$ lp <sub>N</sub> N2N1Si2	–3.1	–2.4	0.4	—
$\tau$ C5Si1Si2F1	–6.5(1)		9.5(1)	

der Präsenz einer attraktiv wirkenden intramolekularen F...H-Wechselwirkung wird dadurch bestärkt, dass der C5Si2N1-Winkel mit 104.6° merklich kleiner ist als die beiden anderen Winkel,  $\sphericalangle$  C3Si2N1 und  $\sphericalangle$  C4Si2N1 mit rund 111 und 112°. Die wechselwirkende Methylgruppe wird also zum F-Atom hingezogen.

Schließlich ist, wie in den meisten Silylhydrazinen festzustellen, dass die Umgebung am Spacer-Stickstoffatom quasi planar ist. Die Winkelsumme beträgt 359.5°. Erwartungsgemäß sind die N2-ständigen Methylgruppen C1 und C2 so ausgerichtet, dass das freie

## Kapitel 5. Eigene Ergebnisse

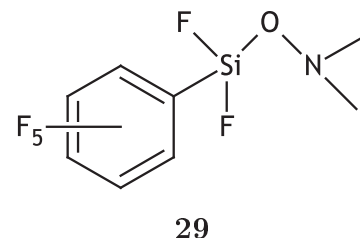
---

Elektronenpaar des Stickstoffatoms zu Si1 einen Winkel von  $\tau \text{lp}_\text{N} \text{N}2\text{N}1\text{Si} = 6.5^\circ$  aufweist und somit die C1N2C2-Ebene annähernd senkrecht zur Si1N1N2-Ebene steht.



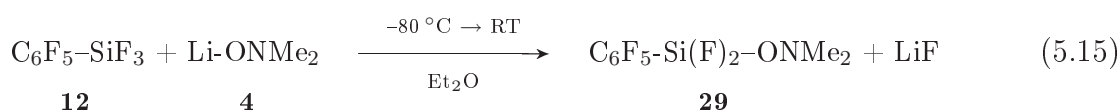
### 5.2.4.3 Synthese und Kristallstruktur von Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (**29**)

Bisher sind eine Reihe von Hydroxylaminosilanen hinsichtlich ihrer  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Eigenschaften untersucht worden.<sup>[55, 54]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die attraktiven Si $\cdots$ N-Wechselwirkungen maßgeblich durch den *anti*-stehenden elektronegativen Substituenten ( $\tau$ RSiON  $\approx$  180°, R = Cl, F) bedingt sind. Wie bisher beobachtet wurde, tragen *gauche*-ständige Substituenten ( $\tau$ RSiON  $\approx$  60°), wenn überhaupt, nur wenig zu einer Verringerung dieses Winkels bei. Die bisher intensivste Wechselwirkung und somit der kleinste SiON-Winkel von 74.1° wurde in der trifluormethylsubstituierten Verbindung, F<sub>3</sub>C-Si(F)<sub>2</sub>-ONMe<sub>2</sub>, beobachtet.<sup>[46]</sup> Allerdings sind derartige CF<sub>3</sub>-Verbindungen ohne Ausnahme äußerst reaktiv und ausgesprochen temperaturlabil und können nur bei sehr tiefen Temperaturen unzersetzt aufbewahrt werden.



Mit Einführung des Pentafluorphenylrests sollte es möglich sein, solche Push-Pull-Silane zu erhalten, die bedeutend stabiler als ihre analogen Halogenverbindungen sind, aber ähnliche Wechselwirkungen zeigen.

**Synthese:** Die Darstellung erfolgt nach üblichem Verfahren über Salzeliminierung, indem C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-SiF<sub>3</sub> (**12**) auf eine Suspension aus *O*-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin (**4**) in Diethylether kondensiert wird und dann sehr langsam aufgetaut wird (s. Gleichung 5.15). Nach dem Einengen der Lösung kann restliches LiF, welches noch in Diethylether gelöst ist, durch Zugabe von geringen Mengen Hexan ausgefällt werden.

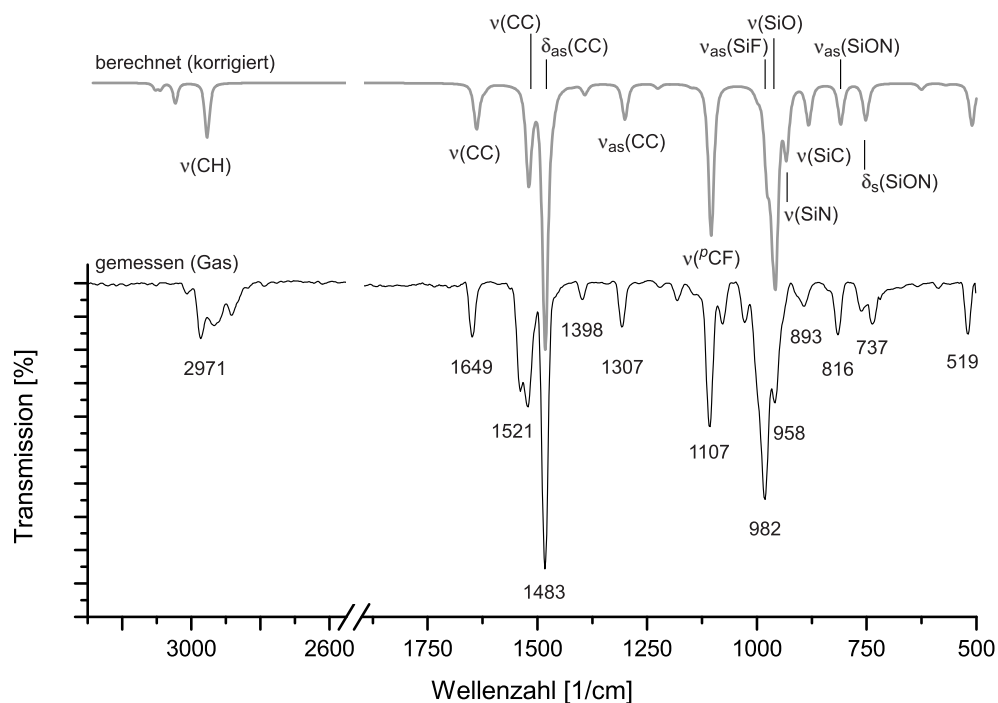


Man erhält das Produkt nach Filtration durch eine Glasfilterkanüle<sup>7</sup> in moderater Ausbeute von fast 50 % als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die an Luft nicht raucht, wie dies bei analogen Verbindungen zu beobachten ist. Dennoch ist die Verbindung oxidations- und hydrolyseempfindlich. In eine Kapillare abgeschmolzen kann sie über Monate bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne dass Zersetzung zu beobachten ist.

**Spektroskopische Charakterisierung:** Die Identität von **29** wurde durch Gasphasen-IR- und NMR-Spektroskopie der Kerne <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F und <sup>29</sup>Si nachgewiesen. Eine massenspektrometrische Analyse bestätigte die Ergebnisse.

<sup>7</sup> Teflonkanüle, die auf der Seite, die in die Suspension eingetaucht werden soll, mit einem Glaswollefilter versehen wird. Mit Überdruck wird die Lösung durch die Kanüle in die Vorlage gedrückt.

IR: Die Signale in *Abbildung 5.22* mussten um den Faktor vier verstärkt werden, da der Dampfdruck der Verbindung bei Raumtemperatur sehr niedrig ist.

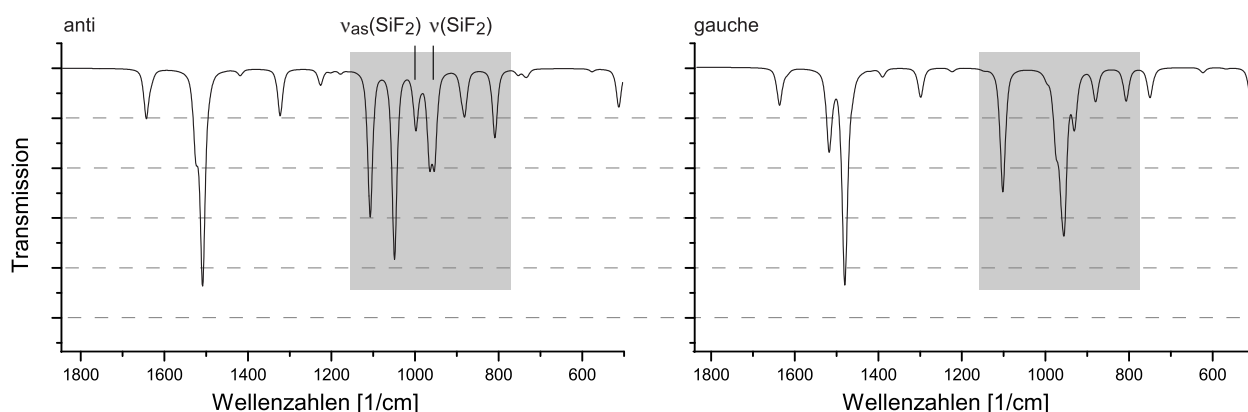


**Abbildung 5.22:** Vergleich zwischen dem gemessenen IR-Spektrum von **29** und berechnetem Spektrum der *gauche*-Konformation (B3LYP/6-31G\*) in der Gasphase. Der Korrekturfaktor für das berechnete Spektrum beträgt 0.976.

Wie in den bereits beschriebenen Pentafluorphenylverbindungen sind die für die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe typischen Banden im Bereich von  $1107$  bis  $1649\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen. Schwierig wird die Zuordnung der Signale des SiON-Dreirings. Aus der Simulation der Schwingungen lassen sich die Peaks nicht eindeutig zuordnen. Jedoch kann man einer schwachen Bande bei  $816\text{ cm}^{-1}$  eine asymmetrische Valenzschwingung des SiON-Gerüsts zuweisen. Bei  $982\text{ cm}^{-1}$  erscheint als sehr intensives Signal die Streckschwingung der Si-O-Bindung. Sie addiert sich zur asymmetrischen Valenzschwingung der Si-F-Bindungen, die nicht separat aufgelöst werden kann.

Aufschluss über die in der Gasphase vorliegende Konformation gibt ein Vergleich theoretischer Spektren der beiden möglichen Rotationsisomeren (s. *Abbildung 5.23*). Durch die  $C_s$ -Symmetrie des *anti*-Konformers können auch Si-F-Valenzschwingungen aufgelöst werden. Die Signale der in der SiON-Ebene liegenden Perfluoraryl-Gruppe fallen bei etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$  zusammen. Durch diesen deutlichen Unterschied der Spektren kann gezeigt werden, dass die *anti*-Konformation in der Gasphase nur eine untergeordnete Rolle spielt, was durch die Rechnungen insofern unterstützt wird, dass die *gauche*-Konformation mit  $6\text{ kJ/mol}$  Unterschied den energetischen Grundzustand darstellt.

## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen



**Abbildung 5.23:** Vergleich der berechneten IR-Spektren der *anti*- und *gauche*-Konformation von  $C_6F_5-Si(F)_2-ONMe_2$  im Bereich von  $500$  bis  $1850\text{ cm}^{-1}$ .

**NMR:** Die Signale im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum entsprechen den Werten der vergleichbaren Trichlor- und Trifluorsilylverbindungen ( $Cl_3Si-ONMe_2$ ,  $F_3Si-ONMe_2$ ). Die Signale zeigen für den Pentafluorphenylring in den  $^{13}C$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren typische Verschiebungen und sind mit den Werten der in *Abschnitt 5.2.4.1* und *5.2.4.2* beschriebenen Verbindungen **27** und **28** vergleichbar. Zusätzlich kann das *ipso*-Kohlenstoff C1 im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $100.0\text{ ppm}$  detektiert werden. Das  $^{29}Si$ -NMR-Signal für das Siliciumatom erscheint bei  $-48.3\text{ ppm}$  und gliedert sich nahtlos in die Reihe der Siliciumverschiebungen der Hydroxylaminosilane (s. *Tabelle 5.10*) ein.<sup>[117]</sup>

**Tabelle 5.10:** Auflistung der  $^{29}Si$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen  $RSiONMe_2$ .

R am Si	$\delta$ [ppm]	$\angle SiON$ [°]
Me <sub>3</sub>	-17.2	108.5 <sup>a</sup>
Cl <sub>3</sub>	-42.4	103.0 <sup>b</sup>
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )H <sub>2</sub>	-47.0	k.A.
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )F <sub>2</sub>	-48.3	85.1
H <sub>3</sub>	-49.5	102.6
ClH <sub>2</sub>	-54.6	79.7
(CF <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	-66.3	k.A.
(CF <sub>3</sub> )F <sub>2</sub>	-116.8	74.1
F <sub>3</sub>	-117.2	77.1

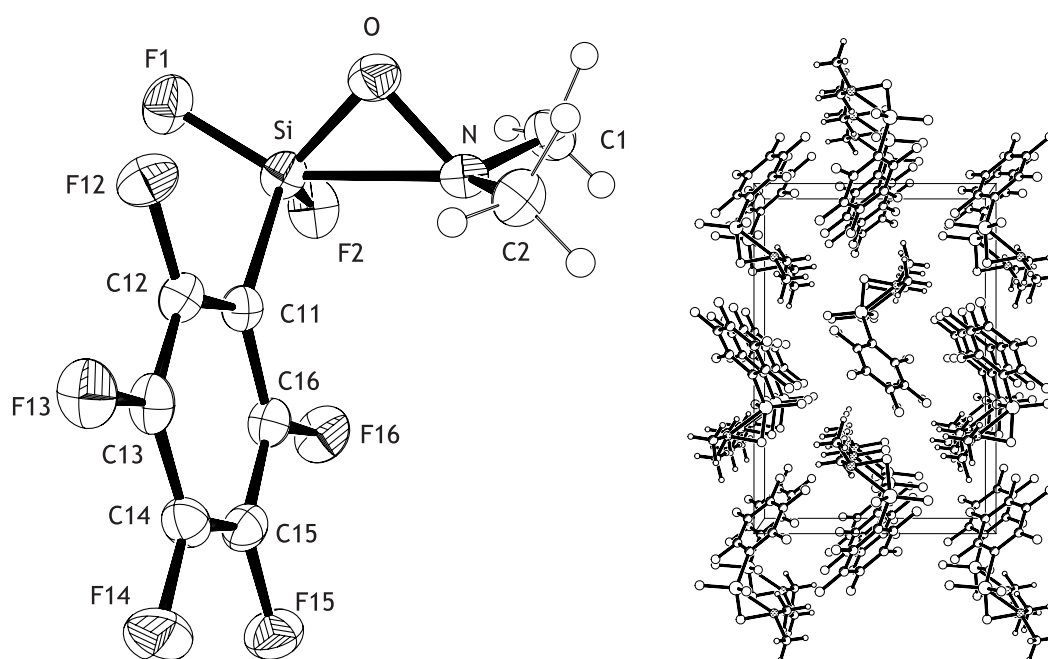
<sup>a</sup>GED

<sup>b</sup>Durchschnitt der zwei Individuen<sup>[52]</sup>

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, besteht jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Intensität der  $Si \cdots N$ -Wechselwirkungen im Molekül – gemessen am  $SiON$ -

Winkel – und der Hochfeldverschiebung der Signale in  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren. Allerdings ist grob festzuhalten, dass mit steigender Wechselwirkung kleinere ppm-Werte gemessen werden.

**Kristallstrukturanalyse:** Durch *in-situ*-Kristallisation lässt sich bei  $10^\circ\text{C}$  in einer abgeschmolzenen Glaskapillare ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall der Substanz präparieren. Zwar tendiert die Verbindung beim Abkühlen dazu, glasartig zu erstarren, es lässt sich aber nach vielen Versuchen bei  $-35^\circ\text{C}$  Kristallkeimbildung initiieren. Dann muss allerdings die Temperatur auf  $+10^\circ\text{C}$  eingestellt werden, da die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls bei  $-35^\circ\text{C}$  zu hoch ist.



**Abbildung 5.24:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$  **29**. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle. Es sind keine ausgeprägten intermolekularen Kontakte zu beobachten. Auffällig ist, dass auch diese Verbindung einen deutlich verkleinerten SiON-Winkel zeigt. Er ist jedoch verglichen zu  $\text{F}_3\text{Si-ONMe}_2$  um  $8^\circ$  und zur Verbindung  $\text{F}_3\text{CSi(F)}_2\text{-ONMe}_2$  ( $74.1(1)^\circ$ ) um  $11^\circ$  größer. Der Abstand vom Silicium- zum geminalen Stickstoffatom beträgt  $2.117(2)\text{ \AA}$  und ist fast 10 % größer als der bisher kürzeste Abstand in derartigen SiON-Systemen (vgl. *Tabelle 5.11*). Die Pentafluorphenylgruppe steht mit einem Torsionswinkel  $\tau_{\text{C11SiON}} = 66.3^\circ$  in *gauche*-Position. Also steht wieder der elektronegativste Substituent, Fluor, in der SiON-Ebene und damit *anti*. Die Si-C-Bindung ist in **29** mit  $1.857(4)\text{ \AA}$  geringfügig kürzer, als der entsprechende Abstand in  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$  ( $\text{Si-C} = 1.912\text{ \AA}$ ). In vorhergehenden Arbeiten konnte gezeigt werden,

## 5.2. Synthese von perfluorphenylsubstituierten Silanen

**Tabelle 5.11:** Vergleich der experimentellen und berechneten Strukturparameter von **29**,  $\text{F}_3\text{Si-ONMe}_2$ <sup>[55]</sup> und  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ <sup>[46]</sup>; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben. R = ONMe<sub>2</sub>

	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-R}$		$\text{F}_3\text{Si-R}$	$\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-R}$
	XRD	MP2/TZVPP	XRD	XRD
Si-F1	1.580(3)	1.597	1.585(1)	1.574(1)
Si-F2	1.576(2)	1.593	1.577(1)	1.574(1) <sup>a</sup>
Si-C11/F3/C3 <sup>b</sup>	1.857(4)	1.868	1.574(1)	1.912(3)
Si-O	1.633(3)	1.662	1.639(1)	1.643(1)
O-N	1.495(4)	1.481	1.508(1)	1.515(2)
Si...N	2.117(3)	2.140	1.963(1)	1.904(2)
N-C1	1.455(5)	1.455	1.453(1)	1.465(2)
N-C2	1.466(5)	1.453	1.461(1)	1.465(2) <sup>a</sup>
∠ SiON	85.1(2)	85.6	77.1(1)	74.1(1)
∠ F1/C <sub>CF<sub>3</sub></sub> SiO	103.4(2)	104.5	102.5(1)	99.8(1)
∠ F2SiO	114.2(2)	113.9	118.0(1)	120.6(1)
∠ C11/F3SiO	117.2(2)	115.6	120.1(1)	120.6(1) <sup>a</sup>
τ C11/F3SiON	66.3(2)	63.9	68.2(1)	60.0
τ F1/C3SiON	-178.5(2)	-180.0	179.0(1)	180.0
τ F2SiON	-67.8(2)	-67.2	-71.0(1)	-60.0 <sup>a</sup>
τ SiONC1	118.1(3)	117.9	119.3(1)	118.3(1)
τ SiONC2	-122.2(3)	-122.0	-118.6(1)	-118.3(1) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>durch Symmetrie erzeugt

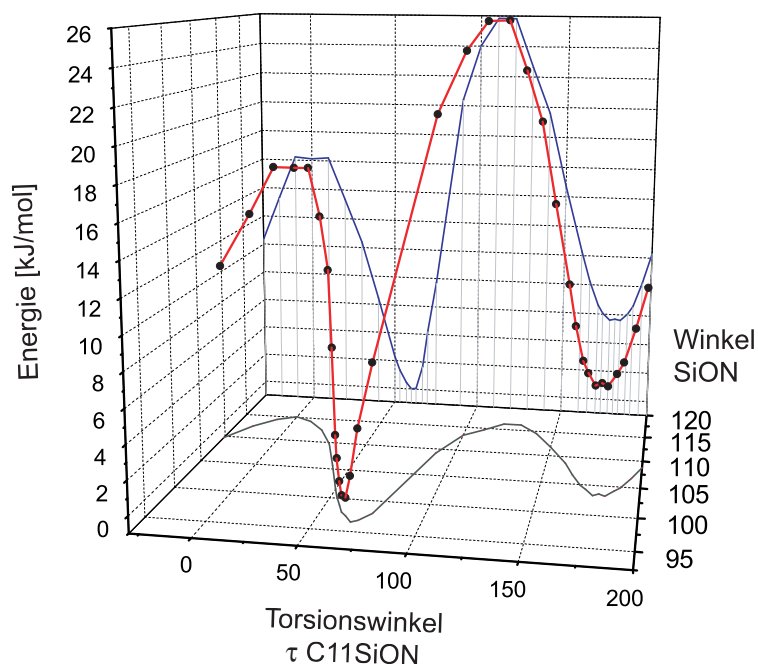
<sup>b</sup>Abbildung von  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$  auf Seite 19

dass maßgeblich der in *anti*-Position stehende Substituent für eine Stauchung des Winkels und somit für eine Verkürzung des Si...N-Abstandes verantwortlich ist.<sup>[54]</sup> Durch die Einführung dieser Perfluorarylgruppe lässt sich nun eine deutliche Vergrößerung der beiden Werte beobachten. Nicht geklärt ist, ob diese Beobachtung auf den +M-Effekt des Ringes oder auf die elektronische Abstoßung von Fluoratomen und Methylgruppen zurückzuführen ist. Eine sterische Behinderung kann auch, wie ein Vergleich der Verbindungen  $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$  und  $\text{Cl}_3\text{SiONMe}_2$  zeigt, nicht ausgeschlossen werden. Dort öffnet sich der SiON-Winkel von 79.7° ( $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ ) auf 103.0° ( $\text{Cl}_3\text{SiONMe}_2$ )

Die Atome F2 und C11 sind in **29** ebenfalls, wie in den zwei vorher beschriebenen Verbindungen **27** und **28**, um 5 bis 8° in Richtung des O-Si-Vektors geneigt und bilden am Silicium keinen idealen Tetraeder. Der F1SiO-Winkel ist erwartungsgemäß um diesen Be-

trag kleiner ( $103.4^\circ$ ). In den Referenzverbindungen, die in der *Tabelle 5.11* aufgelistet sind, sind die Unterschiede aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen noch etwas deutlicher.

**Experiment & Theorie:** *Abbildung 5.25* zeigt den Zusammenhang zwischen dem Torsionswinkel  $\tau_{\text{C11SiON}} = -40$  bis  $200^\circ$ , dem Bindungswinkel  $\sphericalangle_{\text{SiON}}$  und der relativen Energie. Letztere wurde durch *ab-initio*-Methoden auf dem MP2/TZVPP- Niveau der Theorie berechnet, indem der Torsionswinkel auf bestimmte Werte fixiert wurde, während das übrige Molekülgerüst ohne Symmetrierestriktionen als Kompromiss zwischen Rechenzeit und Ergebnis mit dem Dichtefunktional PBE und gleichem Basissatz TZVPP geometrieoptimiert wurde. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass sich der SiON-Winkel in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der Pentafluorphenylgruppe um bis zu  $20^\circ$  verändert. Die Energiebarriere zwischen *anti*- und *gauche*-Konformation beträgt dabei rund  $26 \text{ kJ/mol}$ , wohingegen die Rotationsbarriere zwischen beiden *gauche*-Konformationen nur etwa  $16 \text{ kJ/mol}$  beträgt. Ähnlich große strukturelle Änderungen mit variierendem Torsionswinkel sind zwar sehr ungewöhnlich, jedoch wurden diese auch schon für  $\text{ClH}_2\text{Si-ONMe}_2$  beschrieben.<sup>[55, 54]</sup>

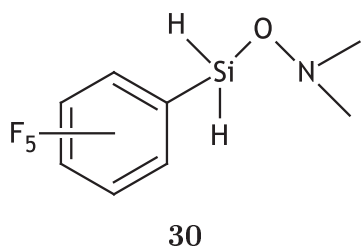


**Abbildung 5.25:** Dreidimensionale Darstellung der Abhängigkeit der relativen Energie von **29** bei der Variation des Torsionswinkels  $\tau_{\text{C11SiON}}$  und der dadurch bewirkten Änderung des SiON-Winkels. Geometrieoptimierungen wurden mit PBE/TZVPP durchgeführt und daraus Energie-Einzelpunktberechnungen mit MP2/TZVPP berechnet.

Aus der Grafik ist abzulesen, dass der um etwa  $6 \text{ kJ/mol}$  energetisch günstigere Grundzustand, das *gauche*-Konformer, im Kristall vorliegt. Werden beide Konformere mit

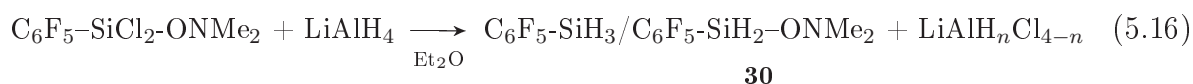
der MP2/TZVPP-Methode geometrieoptimiert, so ergibt sich eine Energiedifferenz von  $15 \text{ kJ/mol}$ . Dichtefunktionalberechnungen (PBE) ergeben einen nur sehr geringen Energieunterschied zwischen beiden Konformationen (ca.  $0.9 \text{ kJ/mol}$ ). Interessanterweise zeigt die Verbindung  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$ <sup>[46]</sup> für die Berechnungen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie in *Abbildung 5.25* für **29**, jedoch liegt in  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$  im Kristall die *anti*-Konformation vor. Eine Gasphasenstrukturanalyse dieser Verbindung ergab, dass mit einem minimalen Energieunterschied von  $0.7 \text{ kJ/mol}$  die *gauche*-Konformation mit 60 % ( $\pm 5 \%$ ) in der Gasphase vorliegt.<sup>[46]</sup>

Es war selbst durch mehrere Kristallisationsversuche bei verschiedenen Bedingungen nicht möglich, die *anti*-Konformation zu kristallisieren, was zur Annahme führt, dass ein deutlicher Energieunterschied zwischen beiden Konformeren existiert, was die MP2-Berechnungen bestätigen.

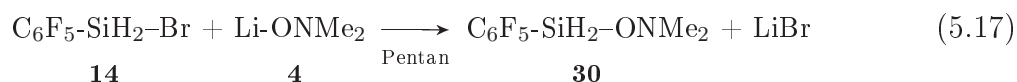
5.2.4.4 Ergebnisse zu (*N,N*-Dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (**30**)


Um näher zu untersuchen, welchen Einfluss die Pentafluorphenylgruppe in *anti*-Stellung bewirkt, sollte nun die wasserstoffsubstituierte Silanverbindung (**30**) synthetisiert und charakterisiert werden.

**Synthese:** Wie schon die Übersicht in *Abbildung 3.1* auf Seite 4 zeigt, sollten zwei unterschiedliche Synthesewege zu Verbindung **30** führen. Lässt man ein Äquivalent von Li-ONMe<sub>2</sub> (**4**) mit C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-SiCl<sub>3</sub> zur Chlorverbindung C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-SiCl<sub>2</sub>-ONMe<sub>2</sub> unter Salzeliminierung reagieren und hydriert anschließend mit einer LiAlH<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O-Lösung, so erhält man zwar geringe Mengen des Produkts, jedoch hauptsächlich C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-SiH<sub>3</sub> (s. *Gleichung 5.16*).



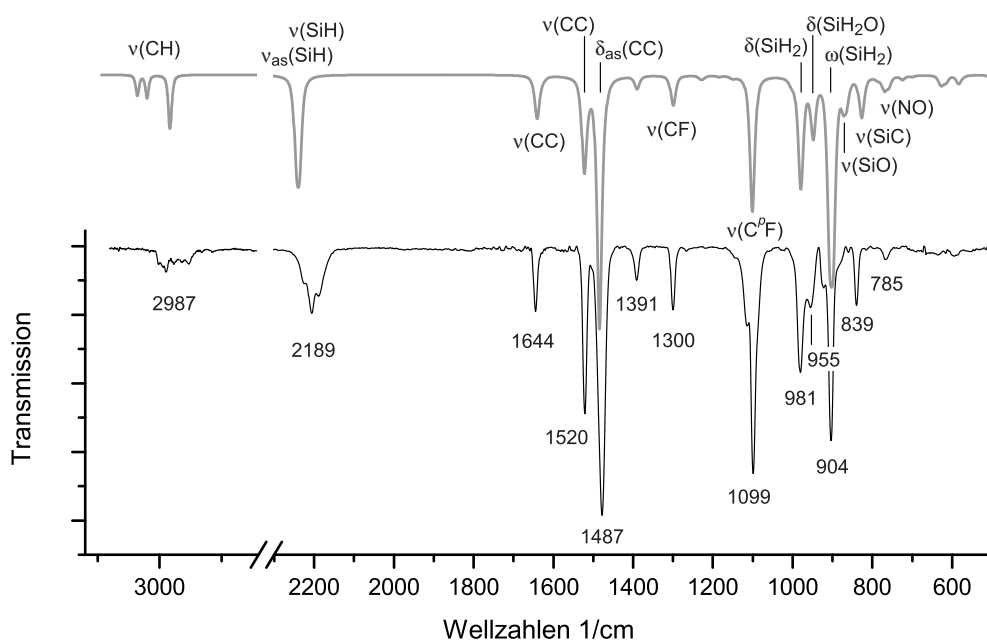
Über den zweiten Weg lässt sich **30** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Hierfür wird wie in *Abschnitt 5.2.2* (s. Seite 46) beschrieben, zunächst C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-SiH<sub>3</sub> (**13**) hergestellt, um es dann vorsichtig einfach zu bromieren (**14**). Dieses Monobrom(pentafluorphenyl)silan kann dann nach *Gleichung 5.17* mit **4** zum gewünschten Produkt umgesetzt werden.



Die Verbindung kann als farblose Flüssigkeit mittels Tieftemperaturfraktionierung durch eine Folge von Kühlfallen in zufriedenstellender Ausbeute isoliert werden. Mithilfe von NMR- und IR-Spektren und dem Vergleich von gemessenen zu berechneten IR-Spektren kann die Verbindung eindeutig identifiziert werden. Eine massenspektrometrische Analyse kann die Ergebnisse verifizieren.

**Spektroskopische Charakterisierung:** IR: Wie bei allen Pentafluorphenylverbindungen ist die charakteristische Signalgruppe für den Pentafluorphenylring im Bereich von 1300 bis 1644 cm<sup>-1</sup> gut zu erkennen (s. *Abbildung 5.26*). Die Schwingung der *para*-ständigen C-F-Bindung absorbiert bei 1099 cm<sup>-1</sup>. Die Si-H-Valenzschwingungen erscheinen bei charakteristischen 2189 cm<sup>-1</sup> und die SiH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen im Bereich von 904 bis 981 cm<sup>-1</sup>. Es lassen sich deutlich drei unterschiedliche Schwingungstypen beobachten. Die „wagging“-Schwingung<sup>[118]</sup> tritt bei 904 cm<sup>-1</sup> als sehr intensive Bande auf.





**Abbildung 5.26:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und gemessenen IR-Spektrums von **30**. Das berechnete Spektrum setzt sich aus 42 % *anti*- und 2 × 29 % *gauche*-Anteil zusammen, was ein Intensitätsverhältnis der  $\delta(\text{SiH})$  Signale von 2.1 : 1 widerspiegelt (s. Text S. 74).

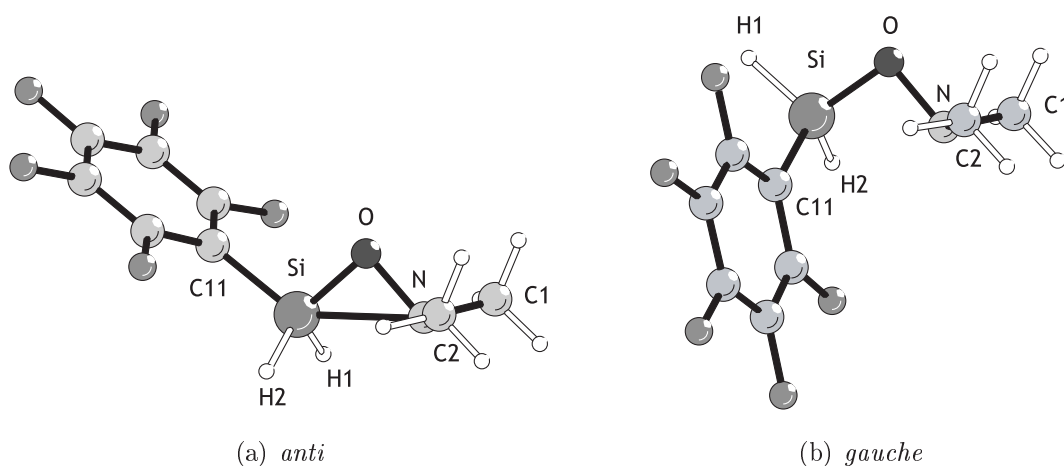
Die symmetrische Deformationsschwingung wird für die  $\text{SiH}_2\text{-O}$  Gruppe bei 955 und die der H-Si-H-Einheit bei  $981\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Weitere Signale sind den N-O- ( $785\text{ cm}^{-1}$ ) und Si-C-Valenzschwingungen ( $839\text{ cm}^{-1}$ ) zuzuordnen. Die Si-O-Valenzschwingung könnte unter der verbreiterten Schulter der  $\omega$ -Bande verborgen sein.

NMR: In *Tabelle 5.12* sind die NMR-Daten der Verbindungen **29**, **30** und ihren Edukten, den unsubstituierten Pentafluorphenylsilanen, zusammengefasst. Es wird ersichtlich, dass die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Hydroxylaminoeinheit im jeweils gleichen Bereich liegen. Offensichtlich hat es auf die stickstoffgebundenen Methylgruppen keinen signifikanten Einfluss, wenn am Siliciumatom die Fluor- gegen Wasserstoffatome ausgetauscht werden. Ein Vergleich zu  $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ <sup>[61]</sup> mit  $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$  zeigt, dass im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von 2.32 nach 2.16 ppm für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und eine Tieffeldverschiebung von 4.58 nach 4.93 ppm für SiH zu beobachten ist, wenn ein Halogensubstituent am Siliciumzentrum eingeführt wird. Die Resonanz des *ipso*-Kohlenstoffatoms in **29** unterscheidet sich mit rund 6 ppm allerdings deutlich vom Signal in Verbindung **30** (**29**: 100.0 ppm; **30**: 106.3 ppm). Die fast gleichen Werte der Verschiebung des Signals im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum deuten darauf hin, dass es keinen bedeutenden Unterschied in der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beider Moleküle geben sollte. Unter anderem bewirken starke Wechselwirkungen wie in  $\text{F}_3\text{C-Si(F)}_2\text{-ONMe}_2$  deutlich tiefere Frequenzen ( $-116.8\text{ ppm}$ ). Analog zu literaturbekannten Untersuchungen kann nach-

**Tabelle 5.12:** Vergleich der NMR-Daten von **29** und **30** zu ihren Edukten (Spalte 1 und 4) gemessen in  $\text{CDCl}_3$ . Die Werte der Verschiebungen sind in ppm angegeben.  
 $\text{R} = \text{ONMe}_2$

	Signal	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiF}_3$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(F)}_2\text{-R}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(H)}_2\text{-R}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH}_3$
$^1\text{H-NMR}$	$\text{CH}_3$		2.68	2.69	
	$\text{SiH}_2$			5.03	4.10
$^{13}\text{C-NMR}$	$\text{CH}_3$		49.5	48.8	
	<i>ipso-C</i>	96.1 <sup>[119]</sup>	100.0	106.3	100.6
	$\text{C}_6\text{F}_5$	135.2 - 152.2	137.3 - 149.3	137.3 - 149.3	136.0 - 150.0
$^{19}\text{F-NMR}$	$\text{SiF}_2$	-129.5	-133.8		
	<i>o-F</i>	-126.4	-126.9	-128.2	-125.3
	<i>m-F</i>	-158.5	-159.2	-161.4	-160.9
	<i>p-F</i>	-143.0	-145.9	-149.9	-149.8
$^{29}\text{Si-NMR}$	$\text{SiX}_2$	-77.8 <sup>[119]</sup>	-48.3	-47.0	-78.1

vollzogen werden, dass durch die Substitution von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$  oder  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiH}_3$  mit einem *N,N*-Dimethylhydroxylaminoliganden das Siliciumzentrum stark entschirmt wird und das  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signal somit höhere Werte liefert.<sup>[120, 121]</sup>

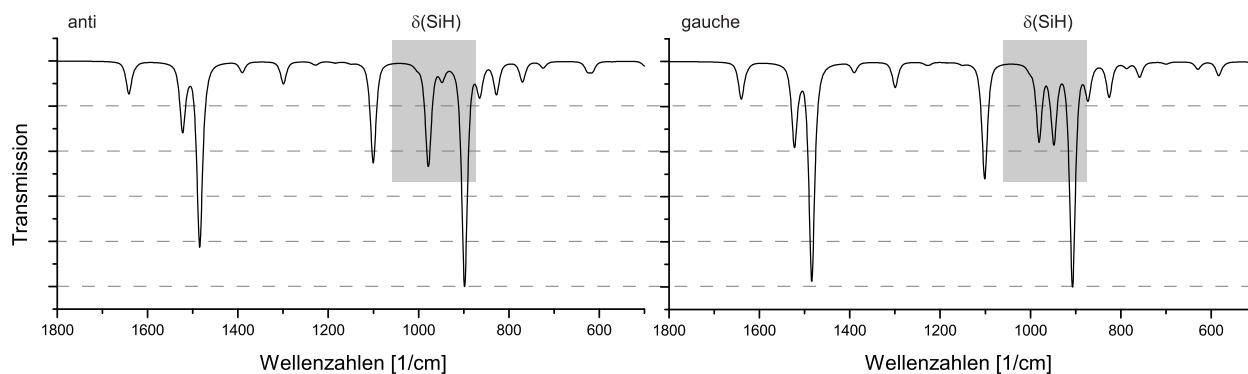


**Abbildung 5.27:** Berechnete Strukturen (MP2/TZVPP) der beiden Konformere von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si(H)}_2\text{-ONMe}_2$  (**30**).

**Experiment & Theorie:** Um die Frage zu klären, welche Konformation in der Gasphase bevorzugt wird und welche im Kristall vorliegt, werden IR-Spektren und Geometrien der unterschiedlichen Konformere und deren Energieunterschiede berechnet.

In *Abbildung 5.28* ist der wesentliche Unterschied der beiden Konformere *anti* und *gauche* grau unterlegt. Durch Aufhebung der höheren  $C_s$ -Symmetrie der *anti*-Konformation

schwächt sich das Signal der Si–H-Deformationsschwingungen im *gauche*-Konformer bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  ab und wird als zwei diskrete Banden aufgelöst. Das Signalverhältnis ergibt für die *anti*-Konformation einen Wert von 4.9 : 1. 100 % *gauche*-Konformation zeigt annähernd ein 1 : 1 Verhältnis der Signale.



**Abbildung 5.28:** Vergleich der berechneten (B3LYP/6-31G\*) IR-Spektren der beiden Konformere von **30**. Der relevante Bereich für die  $\delta(\text{SiH})$ -Schwingungen ist grau unterlegt (s. auch Abb. 5.26)

Im gemessenen Spektrum stehen die beiden Banden im Verhältnis 2.1 : 1 zueinander. Rechnet man die Verhältnisse gegeneinander auf, so ergibt sich eine Zusammensetzung von (*anti*) 42 : 58 (*gauche*). Da es zwei *gauche*-Konformere gibt, liegt die Wahrscheinlichkeit einer *anti*-Konformation in der Gasphase bei 42 % und für eine der beiden *gauche*-Konformation bei jeweils 29 %. Berechnet man daraus ein Spektrum, so erhält man einen Kurvenverlauf, der gerade in diesem entscheidenden Bereich gute Übereinstimmung zeigt (s. Abbildung 5.26) und ebenfalls ein Signalverhältnis von 2.1 : 1 zeigt.

Vor diesem Hintergrund ist es plausibel, dass die *anti*-Konformation mit einem Energieunterschied von rund  $2\text{ kJ/mol}$  in der Gasphase präferiert ist. Folglich stimmen Geometrieoptimierungen und Berechnungen der IR-Spektren in ihrer Aussage überein und es ist möglich, die Pentafluorphenylgruppe bevorzugt in die *anti*-Position zu bringen (s. Abbildung 5.27). Der SiON-Winkel wird durch diese Konformationsänderung nach *anti* um vier Grad von  $97.7^\circ$  auf  $93.7^\circ$  gestaucht und der Abstand zwischen Si und N auf  $2.303\text{ \AA}$  nur minimal verkürzt (s. Tabelle 5.13).

Da die Verbindung mit der OHCD-Methode nadelartige kristalline Strukturen bildet, ist es nicht möglich, die Kristallstruktur zu bestimmen. Dadurch können die theoretischen Ergebnisse nicht mit den experimentellen Werten untermauert werden.

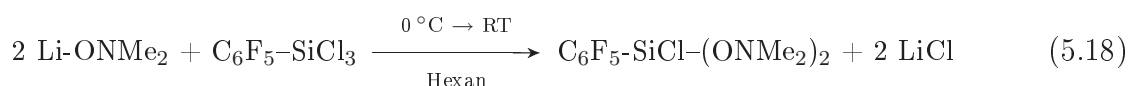
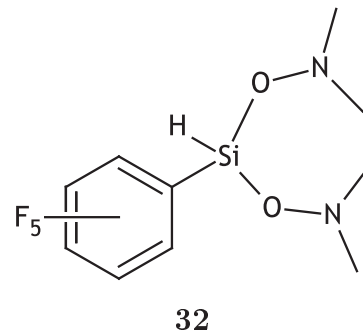
**Tabelle 5.13:** Vergleich der berechneten Strukturparameter (MP2/TZVPP) von **30**; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	<i>anti</i>	<i>gauche</i>
Si-C11	1.895	1.887
Si-O	1.679	1.677
O-N	1.472	1.469
Si...N	2.304	2.374
N2-C1	1.453	1.453
N2-C2	1.453	1.453
∠ SiON	93.7	97.7
∠ H1SiO	112.5	105.5
∠ H2SiO	112.4	112.2
∠ C11SiO	103.7	110.4
τ C11SiON	-179.4	61.3
τ H1SiON	-63.4	178.4
τ H2SiON	64.0	-60.5
τ C1NOSi	120.5	119.8
τ C2NOSi	-121.1	-122.4
$E_{\text{SCS-MP2}}$ [Hartrees]	-1227.02637	-1227.02805
$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]	0	2.44

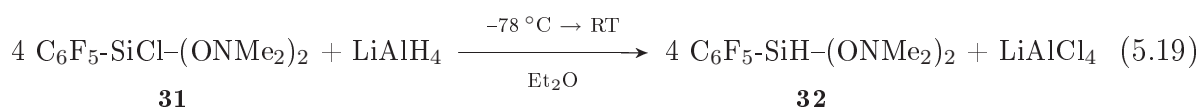
5.2.4.5 Ergebnisse zu Bis-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (**32**)

Durch **30** konnte gezeigt werden, dass Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoff- und Siliciumatom auch existieren sollten, wenn am Siliciumzentrum die Fluoratome gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Durch die Synthese und Charakterisierung von **32** sollten nun Kenntnisse bei Mehrfachsubstitutionen gewonnen werden.

**Synthese:** Eine Zweifachsubstitution am Pentafluorphenylsilan lässt sich erreichen, indem die Ligandsuspension vorgelegt und bei 0 °C eine Lösung aus Pentafluorphenyltrichlorsilan und Hexan zugetropft wird (s. Gleichung 5.18).



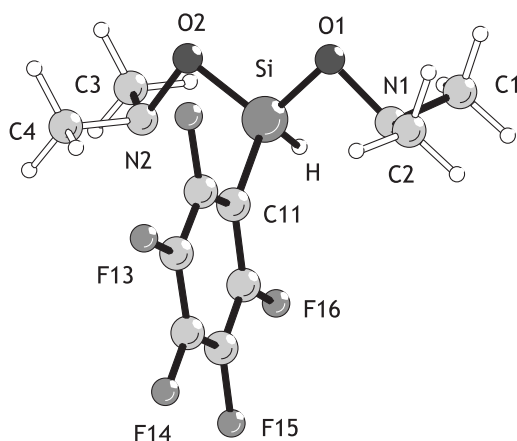
Durch vorsichtige Hydrierung mit einer LiAlH<sub>4</sub>-Ether-Lösung bei -78 °C kann, wie folgende Gleichung zeigt, Bis-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (**32**) erhalten werden. Durch die harschen Hydriereigenschaften des LiAlH<sub>4</sub> wird eine beträchtliche Menge vom Nebenprodukt Pentafluorphenylsilan isoliert (analog zu Gl. 5.16, S. 72).



Man erhält eine farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die bei tiefen Temperaturen ausschließlich glasartig erstarrt und keine Kristallstrukturanalyse ermöglicht. Dennoch kann die Existenz des Moleküls mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

**Spektroskopische Charakterisierung:** IR: Verbindung **32** und das einfach substituierte *N,N*-Dimethylhydroxylamino-(pentafluorphenyl)silan (**30**) zeigen nahezu identische IR-Schwingungen. Ein Unterschied liegt in den Werten der Wellenzahlen für die charakteristische SiH-Valenzschwingung. Verbindung **32** absorbiert bei 2340 und **30** ähnlich wie auch C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub> bei 2189 cm<sup>-1</sup>. Offenbar ist das Siliciumzentrum in **32** elektronenärmer, so dass die Schwingungsfrequenzen zu höheren Werten verschoben sind.

NMR: Die Chlor- (**31**) und die Hydridosilanverbindung (**32**) ähneln sich in ihren Signalen in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Die Verschiebungen in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren



**Abbildung 5.29:** Berechnete Struktur (MP2/TZVPP) von  $C_6F_5-SiH(ONMe_2)_2$  (**32**).

sind erwartungsgemäß fast identisch. Das  $^1H$ -NMR-Signal erscheint für Verbindung **32** bei einer chemischen Verschiebung von 4.15 ppm, das des einfachsubstituierten Moleküls bei 5.03 ppm. In den nichtfunktionalisierten Hydroxylaminosilanen ( $H_{4-n}Si(ONMe_2)_n$ ,  $n = 1 - 3$ ) ist der gleiche Trend zu beobachten. Je mehr Hydroxylaminoliganden eingeführt werden, desto weiter ist das Si-H-Signal tieffeldverschoben ( $n = 1$ : 4.58,  $n = 2$ : 4.70,  $n = 3$ : 4.87 ppm).<sup>[61]</sup>

GC-MS: Verbindung **32** zeigt im Gaschromatographie-gekoppelten Massenspektrum den charakteristischen Mutterionenpeak und seine Zerfallsprodukte. Typischerweise spaltet sich eine  $NMe_2$ -Gruppe ab ( $m/z = 271$ ,  $M^+-NMe_2$ ) und ergibt ein Dimethylaminsignal ( $m/z = 45$ ). Außerdem sind zwei Fragmente ( $m/z = 168$ ), die Pentafluorphenylgruppe und  $Si(ONMe_2)_2$  ( $m/z = 147$ ), als deutliche Signale zu erkennen.

**Tabelle 5.14:** Ausgewählte Strukturparameter der *ab-initio*-Rechnung (MP2/TZVPP) von **32**.

Abstand [Å]	Winkel [°]	Torsionswinkel [°]			
Si-O	1.679	$\sphericalangle$ SiO1N1	93.6	$\tau$ C12C11SiO1	56.2
Si-C11	1.887	$\sphericalangle$ SiO2N2	93.5	$\tau$ C12C11SiO2	-56.0
O-N	1.468	$\sphericalangle$ C11SiO1	109.6	$\tau$ O2SiO1N1	-178.8
C1-N1	1.454	$\sphericalangle$ C11SiO2	109.7	$\tau$ O1SiO2N2	178.9
C2-N1	1.453	$\sphericalangle$ H1SiO1	111.1	$\tau$ HSiO1N1	-59.9
Si...N1	2.300	$\sphericalangle$ O2SiO1	102.8		
Si...N2	2.298				

**Quantenchemische Berechnungen:** Mithilfe von *ab-initio*-Methoden ließ sich die Geometrie dieser Verbindung optimieren (s. *Abbildung 5.29*). Aus der Literatur sind

einige Strukturen bekannt, die trotz Ligand-Doppelsubstitution am Siliciumatom (hier -ONMe<sub>2</sub>), signifikante Donor-Akzeptor Wechselwirkungen zeigen.<sup>[61]</sup>

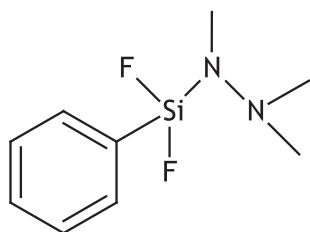
Die Kristallstruktur des Bis(hydroxylamino)silans H<sub>2</sub>Si(ONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zeigt SiON-Winkel von 94.2 bzw. 96.2° und daraus resultierende Si···N-Abstände von 2.300 und 2.336 Å. Diese Werte sind solchen aus *ab-initio*-Berechnungen vergleichbar. Interessanterweise zeigt die monosubstituierte Verbindung H<sub>3</sub>SiONMe<sub>2</sub> einen mehr als acht Grad größeren Winkel ( $\sphericalangle$  SiON = 102.6°). Durch die Anwesenheit eines Pentafluorphenylringes sollte die Elektronendichte am Silicium abnehmen, wodurch ein etwas kleinerer Winkel mit ca. 93.5° und ein korrespondierender Si···N-Abstand von 2.30 Å resultiert. Die Koordination am Siliciumatom kann demnach als [4+2] beschrieben werden. Im Falle der Einfachsubstitution (**30**) ist der Winkel des *anti*-Konformers laut Berechnungen mit  $\sphericalangle$  SiON = 93.7° fast genauso groß wie in **32**. Die *gauche*-Konfiguration des Pentafluorphenylringes in **30** bewirkt einen Winkel  $\sphericalangle$  SiON = 97.7° und fällt somit etwa vier Grad größer aus (s. *Tabelle 5.13*, S. 76). Die Koordinationsgeometrie am Si-Atom ist in **32** – abgesehen von den Si···N-Kontakten – am Silicium praktisch tetraedrisch und weist C11SiO-Winkel von 109.6 und 109.7° auf. Das Wasserstoffatom wird etwas vom restlichen Molekülumpf weggedrückt und spannt Winkel von 112.2° ( $\sphericalangle$  C11SiH) und 111.1° ( $\sphericalangle$  HSiO) auf.

Es lässt sich schlussfolgern, dass durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe keine wesentliche Verstärkung der  $\beta$ -Donor-Wechselwirkung auftritt.

## 5.3 Ergebnisse zu weiteren arylsubstituierten Silanen

Bisher wurden in der vorliegenden Arbeit chlor-, trifluormethyl- und pentafluorphenyl-substituierte Silane beschrieben. Im weiteren sollen andere Gruppen, ähnlich der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe, am Siliciumzentrum eingeführt und auf ihre strukturellen Eigenschaften hin untersucht werden. In diesem Abschnitt werden die elektronischen Einflüsse von anderen, teils elektronegativ substituierten Arylgruppen als Siliciumsubstituenten in  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Verbindungen vorgestellt.

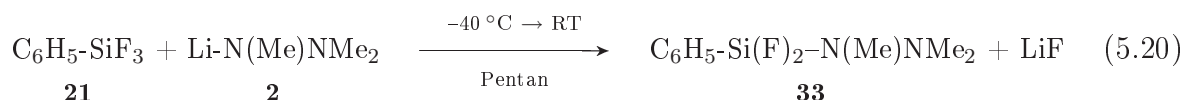
### 5.3.1 Synthese und Kristallstruktur von Difluor(phenyl)-(N,N',N'-trimethylhydrazido)silan (33)



**33**

Um eine Abschätzung zu treffen, welchen Einfluss Phenylgruppen auf  $\beta$ -Donor-Akzeptorsysteme ausüben, wird zunächst Trifluor(phenyl)silan hergestellt, das mit Li-N(Me)NMe<sub>2</sub> (**2**) zu der gewünschten Verbindung **33** umgesetzt wird.

**Synthese:** Das käuflich erworbene Trichlor(phenyl)silan kann nach literaturbekannter Synthese mit Antimontrifluorid zu Trifluor(phenyl)silan (**21**) fluoriert werden.<sup>[122, 123]</sup> Um Doppelsubstitution zu vermeiden, wird bei tiefer Temperatur eine Suspension aus Lithium-trimethylhydrazid (**2**) und Pentan aus einem mit Rührer ausgestatteten Tropftrichter zu einer Ph-SiF<sub>3</sub>/Pentanlösung getropft (s. Gleichung 5.20).

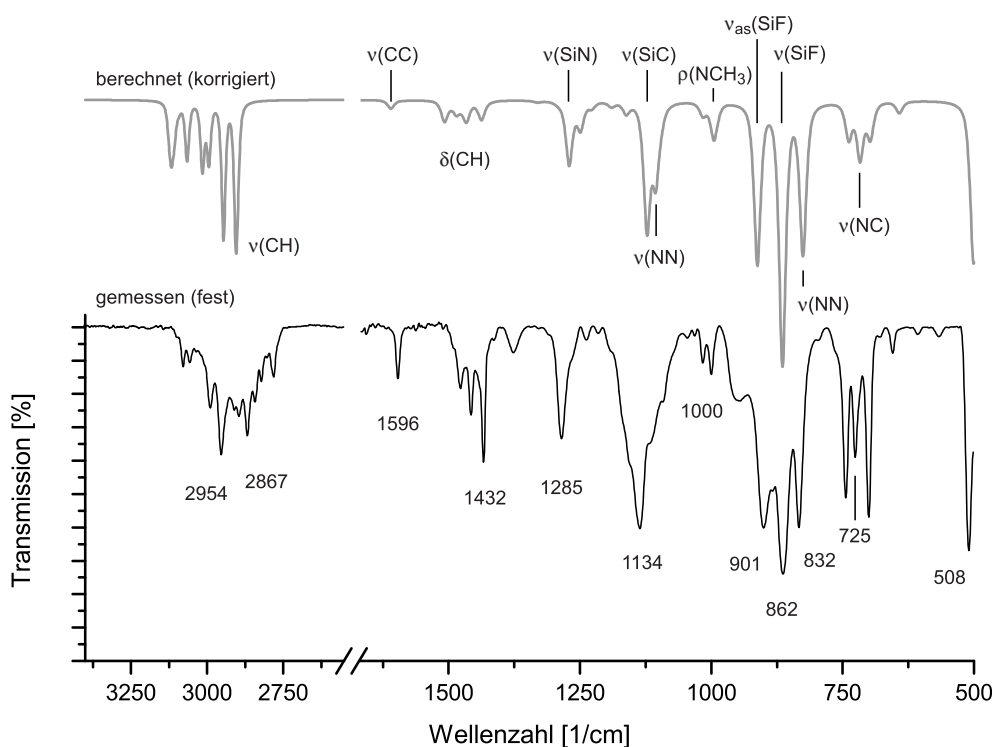


Verbindung **33** konnte als einzige Verbindung in dieser Arbeit problemlos durch Abkühlen auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. Nach anschließender Entfernung des Lösemittels erhielt man die Verbindung in Form von farblosen, hydrolyseempfindlichen Kristallen, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren.

**Spektroskopische Charakterisierung:** IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die erfolgreiche Umsetzung bestätigen.

**IR:** Das gemessene IR-Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum (s. *Abbildung 5.30*). Die zwei Signale bei  $862$  und  $901\text{ cm}^{-1}$  sind den symmetrischen und asymmetrischen Si-F-Valenzschwingungen zuzuordnen. Bei  $1134\text{ cm}^{-1}$  erscheint eine verbreiterte strukturierte Bande, die vermutlich auf eine Kombination von N-N- und Si-C-Streckschwingungen zurückzuführen ist. Bei einem Vergleich zu den pen-



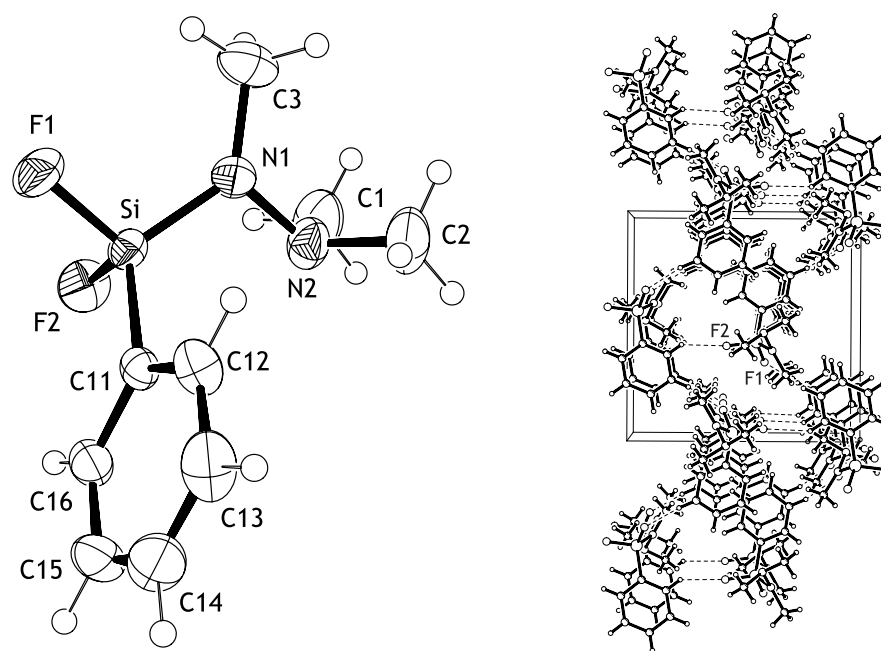


**Abbildung 5.30:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und gemessenen IR-Spektrums von **33**. Der Korrekturfaktor des berechneten Spektrums beträgt 0.976.

tafluorphenylsubstituierten Silanen fällt auf, dass die Ring-C–C-Valenzschwingungen in **33** mit deutlich niedrigeren Intensitäten berechnet werden.

**NMR:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden die Protonen der Aminofunktion bei 2.46 und die der Spacer-Methylgruppe bei einer Verschiebung von 2.71 ppm detektiert. Der Unterschied von +0.4 bzw. +0.6 ppm zur Trifluorsilylverbindung (F<sub>3</sub>SiN(Me)NMe<sub>2</sub>)<sup>[50]</sup> dürfte unter anderem auf die Verwendung von CDCl<sub>3</sub> statt C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> für die hier vorgestellte Verbindung zurückzuführen sein.<sup>[106]</sup> Die Resonanz im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Verbindung **33** beträgt –146.5 ppm und ist im Vergleich zu F<sub>3</sub>SiN(Me)NMe<sub>2</sub> (–161.9 ppm, bezogen auf CCl<sub>3</sub>F als Standard<sup>[124]</sup>) deutlich tieffeldverschoben.

**Kristallstrukturanalyse:** Aus einer Pentanlösung von Difluor(phenyl)-(trimethylhydrazido)silan (**33**) konnten nach Lagerung bei Trockeneistemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub> und enthält vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Jedes der zwei Fluoratome am Silicium steht mit Wasserstoffatomen der Phenylringe zweier Nachbarmoleküle in Verbindung (s. *Abbildung 5.31*). Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Arylsilanen ist **33** das einzige, welches deutliche intermolekulare Wechselwirkungen zeigt.



**Abbildung 5.31:** Kristallstruktur und Elementarzelle von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{F})_2\text{-N}(\text{Me})\text{NMe}_2$  **33**. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Im Vergleich zur Trichlorsilanverbindung  $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$  weitet sich der SiNN-Winkel (s. *Tabelle 5.15*) in **33** aufgrund des Einflusses des Phenylringes um etwa ein Grad (s. *Tabelle 5.2*, S. 36) auf und beträgt  $106.1^\circ$ . Außerdem ist er um zwei Grad größer als der SiNN-Winkel in  $\text{F}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$  (s. *Tabelle 5.15*). In der einfachsten Trimethylhydrazidosilanverbindung ( $\text{H}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ ) beträgt er  $108.2^\circ$ .<sup>[69]</sup> Der  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand nimmt somit von 2.438, 2.450 über 2.480 bis 2.540 Å ( $\text{F}_3\text{-R}$ ,  $\text{Cl}_3\text{-R}$ , **33**,  $\text{H}_3\text{-R}$ ,  $\text{R} = \text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ ) zu. Berechnungen zu **33** ergeben erstmals einen kleineren SiNN-Winkel als im Kristall beobachtet wird. Der Unterschied fällt aber mit  $0.2^\circ$  minimal aus. Nach dieser Kalkulation ist der SiNN-Winkel in **33** um  $0.5^\circ$  kleiner als in der Vergleichsverbindung  $\text{F}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$  mit  $106.4^\circ$  (MP2/6-311+G\*\*), was für eine minimal stärkere Wechselwirkung zwischen den Silicium- und den  $\beta$ -ständigen Stickstoffatomen in Verbindung **33** sprechen würde.

Ein Vergleich von  $\text{Cl}_3\text{Si-}$  und  $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{Me})\text{NMe}_2$  macht deutlich, dass in Trimethylhydrazidosilanen ( $\text{R}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ ) der Winkel  $\sphericalangle\text{SiNN}$  sehr viel invarianter ist, als in vergleichbaren Dimethyl-(trimethylsilyl)hydrazidosilanen ( $\text{R}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ ). Während sich dieser Winkel in Trimethylhydrazidosilanen durch Fluorsubstitution am Siliciumzentrum nur um knapp ein Grad stauchen lässt ( $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ :  $105.0^\circ$ ;  $\text{F}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ :  $104.2^\circ$ ) beträgt er in der trimethylsilylsubstituierten Verbindung,  $\text{F}_3\text{SiN}(\text{TMS})\text{NMe}_2$ ,  $83.6(1)^\circ$ .

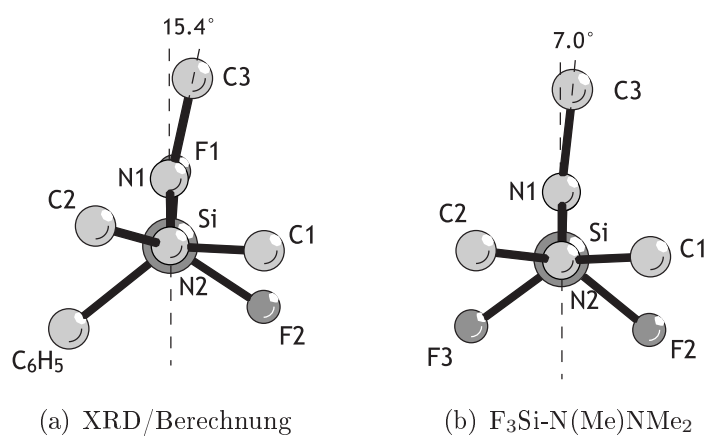
Bei allen Donor-Akzeptor-Hydrazidosilanen beobachtet man wie auch in **33** einen stark vergrößerten SiN1C3-Winkel, der mit  $131.2^\circ$  etwas kleiner ist als der in  $\text{F}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ . Die Koordinationsgeometrie am Spacer-Stickstoffatom ist somit stark verzerrt. Die C3-

### 5.3. Ergebnisse zu weiteren arylsubstituierten Silanen

**Tabelle 5.15:** Vergleich der experimentellen und mit MP2 berechneten Strukturparameter von **33** und  $F_3Si-N(Me)NMe_2$ <sup>[50]</sup>; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben. R = N(Me)NMe<sub>2</sub>

	$C_6H_5-Si(F)_2-R$			$F_3Si-R$
	XRD	TZVP	TZVPP	XRD
Si-F1	1.582(1)	1.625	1.605	1.571(1)
Si-F2	1.581(1)	1.625	1.605	1.566(2)
Si-C11/F3	1.832(2)	1.861	1.848	1.569(1)
Si-N1	1.663(2)	1.714	1.699	1.644(1)
N1-N2	1.436(2)	1.432	1.425	1.441(1)
Si...N2	2.480(2)	2.555	2.486	2.436(1)
N2-C1	1.467(3)	1.464	1.456	1.456(1)
N2-C2	1.449(2)	1.461	1.455	1.456(2)
N1-C3	1.459(2)	1.460	1.449	1.456(5)
∠ SiN1N2	106.1(1)	108.3	105.9	104.2(1)
∠ F1SiN1	106.0(1)	105.2	106.0	110.1(1)
∠ F2SiN1	113.5(1)	112.9	113.4	114.1(1)
∠ C11/F3SiN1	116.2(1)	115.5	112.9	115.6(1)
∠ SiN1C3	131.2(1)	129.8	132.3	134.6(1)
τ C11/F3SiN1N2	60.1(1)	58.9	58.2	-59.4(1)
τ F1SiN1N2	-176.7(1)	-178.7	-179.8	-179.2(2)
τ F2SiN1N2	-64.2(1)	-64.5	-64.5	61.2(1)
τ SiN1N2C1	104.8(1)	106.2	110.7	-119.3(1)
τ SiN1N2C2	-128.8(1)	-124.5	-122.8	114.0(1)

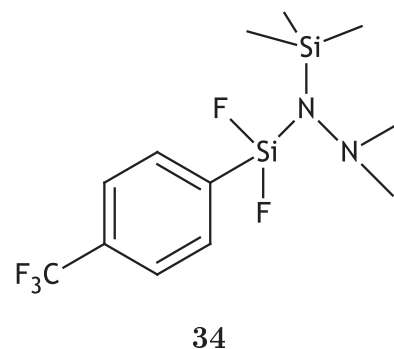
Methylgruppe ist mit 15.4° aus der SiNN-Fläche von der Phenylgruppe weggekippt. In *Abbildung 5.32* wird außerdem deutlich, wie die C1N2C2- gegen die SiNN-Ebene um rund 12° (vgl. τ SiNNC-Werte in *Tabelle 5.15*) im Hinblick auf die Vergleichsverbindung  $F_3SiN(Me)NMe_2$  im Uhrzeigersinn verdreht ist.



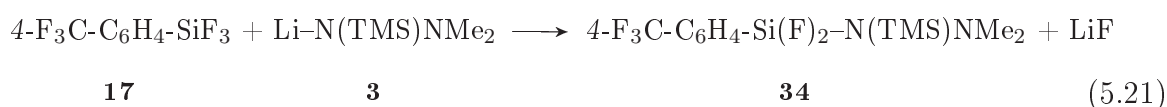
**Abbildung 5.32:** Sicht entlang des N2-Si-Vektors in der Kristallstruktur und der MP2-Berechnung von **33** verglichen zu  $F_3Si-N(Me)NMe_2$ . Die H-Atome und der Phenylring sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

### 5.3.2 Synthese und Kristallstruktur von Difluor-(*N,N'*-dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)hydrazido)-(4-trifluormethylphenyl)silan (34)

Eine  $F_3C$ -Gruppe, die als elektronenziehender Substituent direkt am Siliciumatom gebunden ist, verursacht äußerst intensive Wechselwirkungen in  $\beta$ -Donor-Akzeptorverbindungen (z. B. in  $F_3C-Si(F)_2-ONMe_2$ ), macht das Molekül allerdings thermisch außerordentlich instabil. Daher sollte untersucht werden, welchen Einfluss eine  $F_3C$ -Gruppe auf die Koordinationsgeometrie eines Hydroxylaminosilans hat, die ihren elektronenziehenden Einfluss über das konjugierte  $\pi$ -System einer Phenyleinheit verteilt. Dafür wurde zunächst die Vorstufe (4-Trifluormethylphenyl)trifluorsilan (**17**) hergestellt.



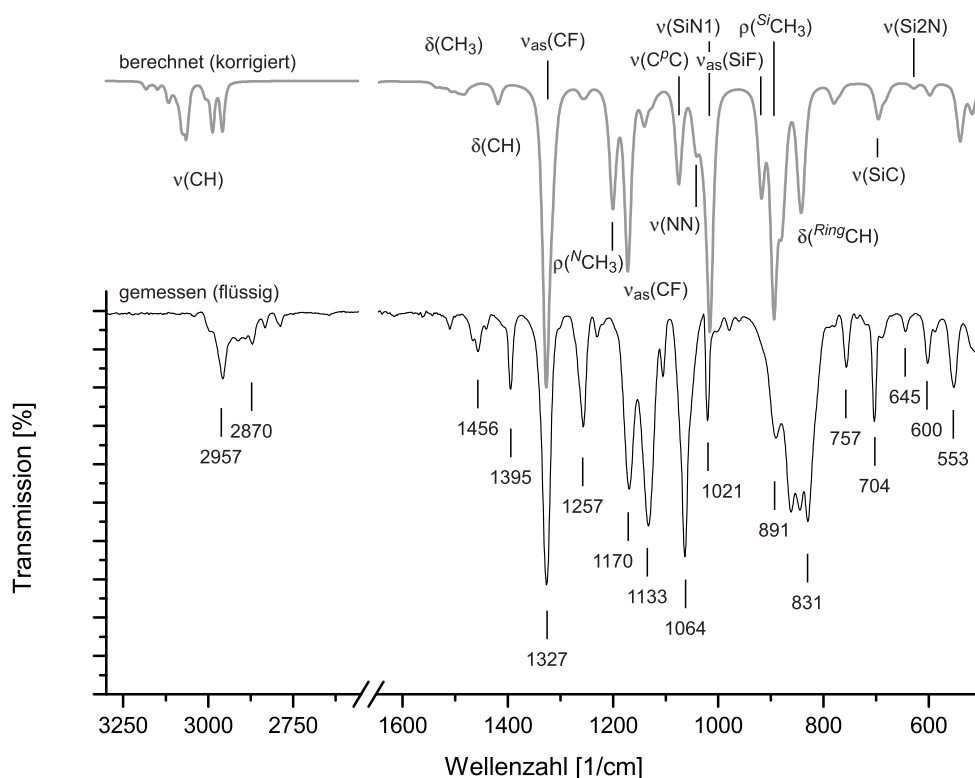
**Synthese:** Analog zu den Synthesen für Pentafluorphenyltrifluorsilan (**12**) ist auch 4- $F_3C-C_6H_4-SiF_3$  (**17**) zugänglich. Nach Gleichung 5.5 (s. Seite 44) kann 4-Monobrom-1-(trifluormethyl)benzol in einer GRIGNARD-Reaktion mit Tetraethoxysilan und Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht und das Produkt nachfolgend mit Thionylchlorid halogeniert werden. Ein Cl/F-Halogen austausch erfolgt in einer lösemittelfreien Reaktion mit Antimontrifluorid. Die Umsetzung nach Gleichung 5.21 mit  $Li-N(TMS)NMe_2$  (**3**) ergibt einen farblosen, luftempfindlichen Feststoff, der bei Handwärme schmilzt.



**Spektroskopische Charakterisierung:** IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die erfolgreiche Umsetzung bestätigen.

IR: Ein Vergleich zwischen berechnetem und als Flüssigkeit gemessenem IR-Spektrum der Verbindung ist in *Abbildung 5.33* gezeigt. Grundsätzlich stimmt der Kurvenverlauf beider Spektren überein und es lassen sich die Schwingungsbanden zuordnen. Im Bereich von  $800$  bis  $890\text{ cm}^{-1}$  fallen Ringdeformationsschwingungen, „rocking“-Schwingungen der TMS-Methylgruppen und die asymmetrischen Si-F-Valenzschwingungen als breite Signalgruppe auf.

Als eine sehr schwache Bande von  $645\text{ cm}^{-1}$  kann die Si-N-Valenzschwingung der TMS-Gruppe detektiert werden. Bei  $704\text{ cm}^{-1}$  erscheint das Signal für die Si-C-



**Abbildung 5.33:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und als Flüssigkeit gemessenen IR-Spektrums von **34**. Der Korrekturfaktor des berechneten Spektrums beträgt 0.988.

Valenzschwingung zum Phenylring. Die Valenzschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe dieses Phenylringes verursachen eine starke Absorption bei  $1133$  und  $1327\text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits in anderen  $\text{F}_3\text{C}$ -Verbindungen in dieser Arbeit erwähnt wurde, werden C–F-Valenzschwingungen bei etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum selbst mit großen Basissätzen mit unter zu hoch berechnet. Warum allerdings von manchen Verbindungen wie von  $\text{F}_3\text{C-Si}(\text{Cl})_2\text{-N}(\text{Me})\text{NMe}_2$  (s. *Abschnitt 5.1.3*, S. 31) korrekte C–F-Banden bestimmt werden können ist noch unklar.

**NMR:** Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erscheinen die Signale der Trimethylsilyl- und Aminomethylgruppen im erwarteten Bereich von  $0.23$  bzw.  $2.46\text{ ppm}$ . Die Signale für die Wasserstoffatome des Phenylringes werden als Dubletts bei  $7.57$  (*m*-H) und  $7.67\text{ ppm}$  (*o*-H) wiedergegeben. Das Kohlenstoffsignal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe erscheint im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum mit einer  $^1J_{\text{FC}}$ -Kopplungskonstante von  $272\text{ Hz}$  als Quartett bei  $124.0\text{ ppm}$ . Weitere Signale und ihre Aufspaltungsmuster sind dem Spektrum in *Abbildung 5.34* zu entnehmen. Im  $^{19}\text{F-NMR}$  Spektrum hat diese Gruppe eine chemische Verschiebung von  $-63.2\text{ ppm}$  und liegt somit im typischen Bereich. Die Fluoratome am Silicium sind stark hochfeldverschoben und erscheinen bei fast um  $30\text{ ppm}$  tieferen Frequenzen ( $-161.5\text{ ppm}$ ) als in Verbindung **29** ( $-133.9\text{ ppm}$ ). Das Signal für diese  $\text{SiF}_2$ -Einheit liegt im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum mit

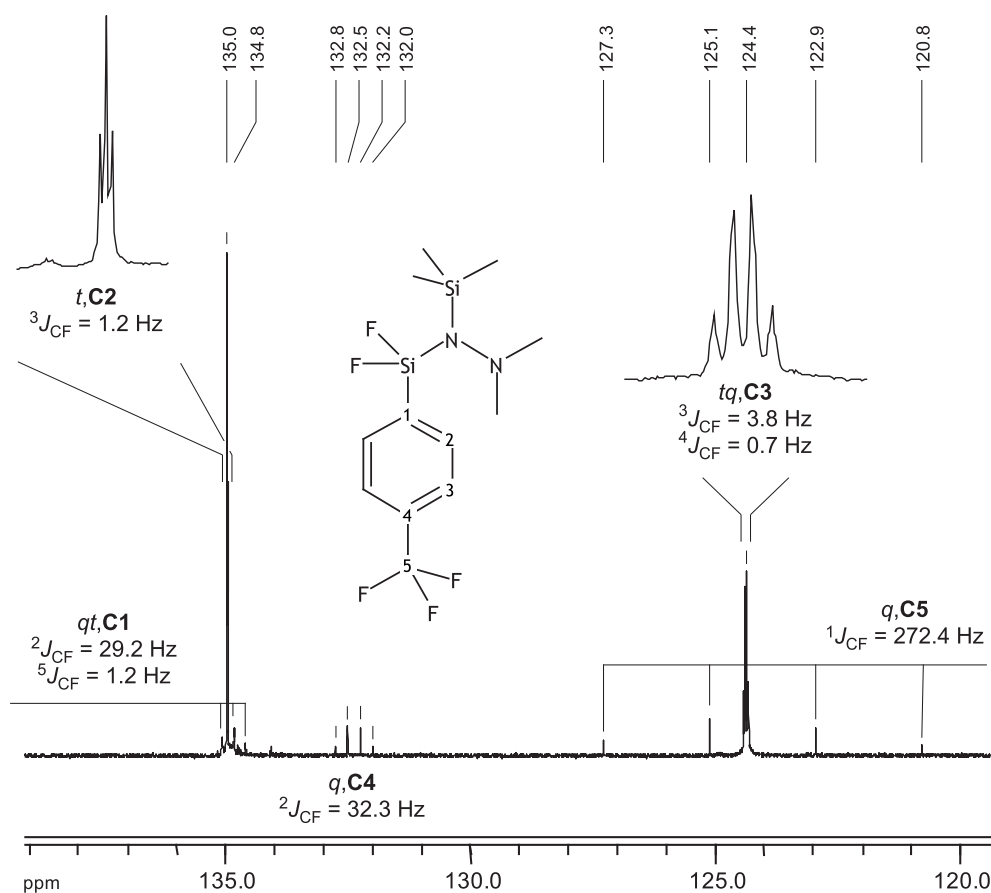


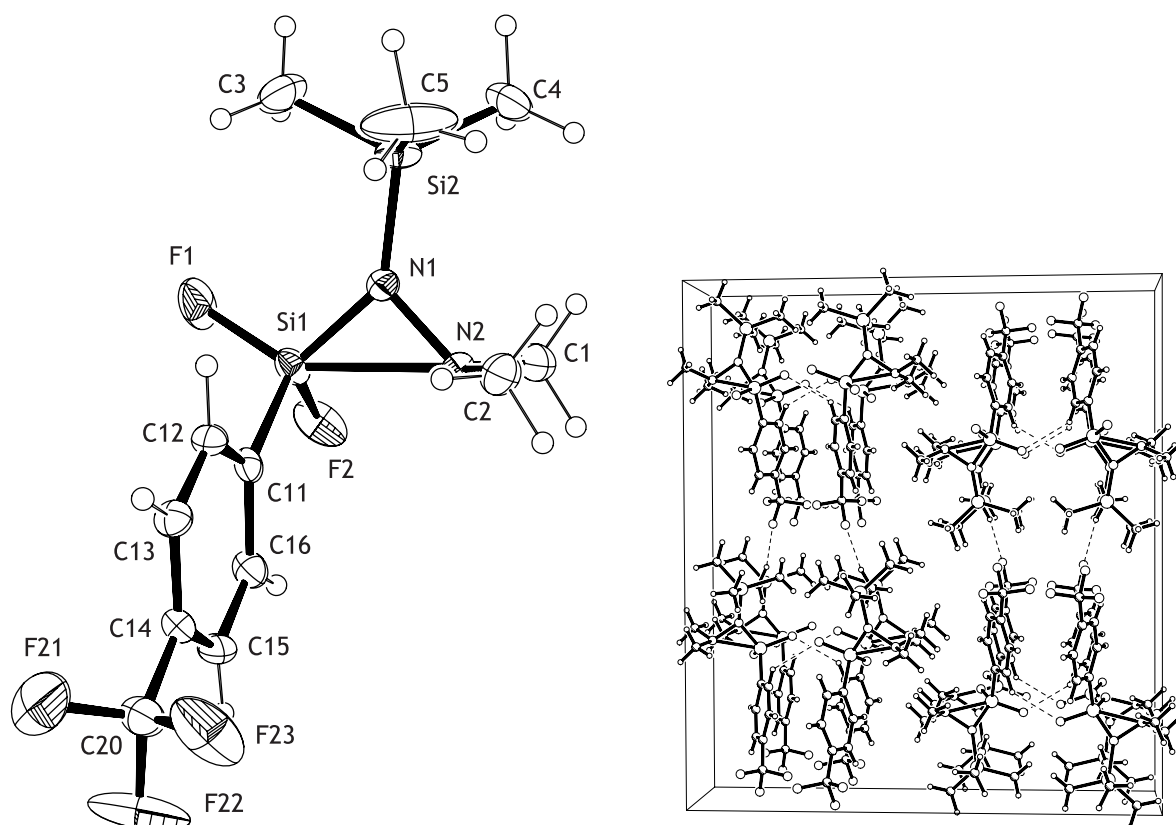
Abbildung 5.34:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **34** im Bereich von 120 bis 140 ppm veranschaulicht Signale und Kopplungsmuster.

–78.2 ppm bei tieferen Frequenzen als bisher in derartigen Arylsilanen beobachtet wurden (ca. –45 ppm).

**Kristallstrukturanalyse:** Nach Lagerung der Substanz bei  $-25^\circ\text{C}$  entstanden Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Diese Hydrazidosilanverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und enthält acht Moleküle in der Elementarzelle. Wie in *Abbildung 5.35* gezeigt wird, aggregieren jeweils vier Moleküle über Wasserstoff-Fluorkontakte zu einer Gruppe. Die Wechselwirkungen finden jeweils zwischen dem siliciumgebundenen Fluoratom zum *ortho*-ständigen Wasserstoffatom des Arenringes sowie zwischen einem F-Atom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und einem H-Atom der TMS-Gruppe statt. Die Fluoratome der  $\text{CF}_3$ -Gruppe sind im Molekül fehlgeordnet, was sich in den stark elongierten Ellipsoiden widerspiegelt.

Die Trifluormethylphenylgruppe findet sich, wie in allen hier vorgestellten arylsubstituierten Verbindungen, in *gauche*-Position. F1 und F2 haben etwa den gleichen Abstand zum Siliciumatom und sind um  $1.2^\circ$  weniger weit vom N1Si1-Vektor weggedrückt als in der pentafluorphenylsubstituierten Verbindung **28** (vgl. *Tabelle 5.16*), obwohl der SiNN-



**Abbildung 5.35:** Kristallstruktur und Elementarzelle von **34**. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Winkel in **34** um  $1.6^\circ$  größer ist. Der C11–Si1-Abstand ist mit  $1.853 \text{ \AA}$  genauso lang wie in **28**. Im Falle eines einfachen Phenylsubstituenten wie in **33** ist dieser C–Si-Abstand mit  $1.832 \text{ \AA}$  etwa  $0.02 \text{ \AA}$  kürzer. Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, dass eine  $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe offensichtlich eine etwas niedrigere Gruppenelektro negativität besitzt als eine Pentafluorphenylgruppe, was sich mit den im Kenntnisstand berechneten Gruppenelektro negativitäten deckt (s. *Abschnitt 4.4*, S. 22). Der etwas größere SiNN-Winkel in **34** dürfte, wie bereits in **33** beobachtet, auch am Auftreten von  $\text{F} \cdots \text{H}$ -Kontakten und somit an der Abschwächung des elektronenziehenden Einflusses des *anti*-ständigen Substituenten liegen. MP2-Berechnungen zu **34** ergeben verglichen mit den experimentell gefundenen Werten eine gute Übereinstimmung.

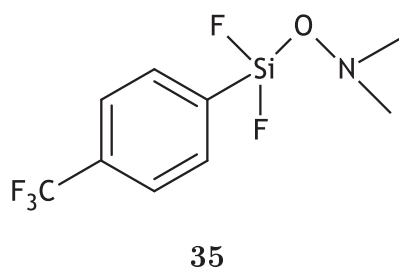


### 5.3. Ergebnisse zu weiteren arylsubstituierten Silanen

**Tabelle 5.16:** Vergleich der experimentellen mit MP2 berechneten Strukturparametern von **34** und der  $C_6F_5-Si(F)_2-ONMe_2$  (**28**) von S. 63; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

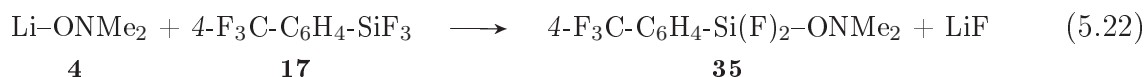
	<b>34</b>		<b>28</b>
	XRD	MP2/TZVPP	XRD
Si-F1	1.587(3)	1.610	1.583(2)
Si-F2	1.590(2)	1.605	1.574(3)
Si-C11	1.853(3)	1.856	1.854(4)
Si-N1	1.679(3)	1.706	1.660(3)
N1-N2	1.474(4)	1.461	1.494(5)
Si...N2	2.272(3)	2.271	2.241(4)
N2-C1	1.462(5)	1.455	1.461(5)
N2-C2	1.455(5)	1.456	1.449(5)
N1-Si2	1.760(3)	1.767	1.754(4)
$\sphericalangle$ SiN1N2	92.0(2)	91.3	90.4(2)
$\sphericalangle$ F1SiN1	108.1(1)	108.1	109.3(2)
$\sphericalangle$ F2SiN1	112.8(1)	112.6	114.3(2)
$\sphericalangle$ C11SiN1	117.7(2)	114.9	115.8(2)
$\sphericalangle$ SiN1Si2	139.6(2)	138.4	140.7(2)
$\sphericalangle$ N1Si2C3	105.4(2)	105.4	104.6(2)
$\tau$ C11SiN1N2	62.6(2)	61.5	65.5(2)
$\tau$ F1SiN1N2	-175.7(2)	-179.5	-177.9(2)
$\tau$ F2SiN1N2	-62.6(2)	-64.7	-62.8(2)
$\tau$ SiN1N2C1	-119.8(3)	-115.2	-113.2(3)
$\tau$ SiN1N2C2	112.4(3)	117.1	119.5(3)

### 5.3.3 Synthese und Berechnungen zu Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(4-trifluormethylphenyl)silan (35)



Wie in Verbindung **34** sollte nun auch der Einfluss der  $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe in Hydroxylaminosilanen untersucht werden.

**Synthese:** Nach Gleichung 5.22 wird bei niedriger Temperatur eine Lösung aus 4-Trifluormethylphenyltrifluorsilan (**17**) in Hexan zu einer Suspension  $\text{Li-ONMe}_2$  (**4**) in Hexan getropft.

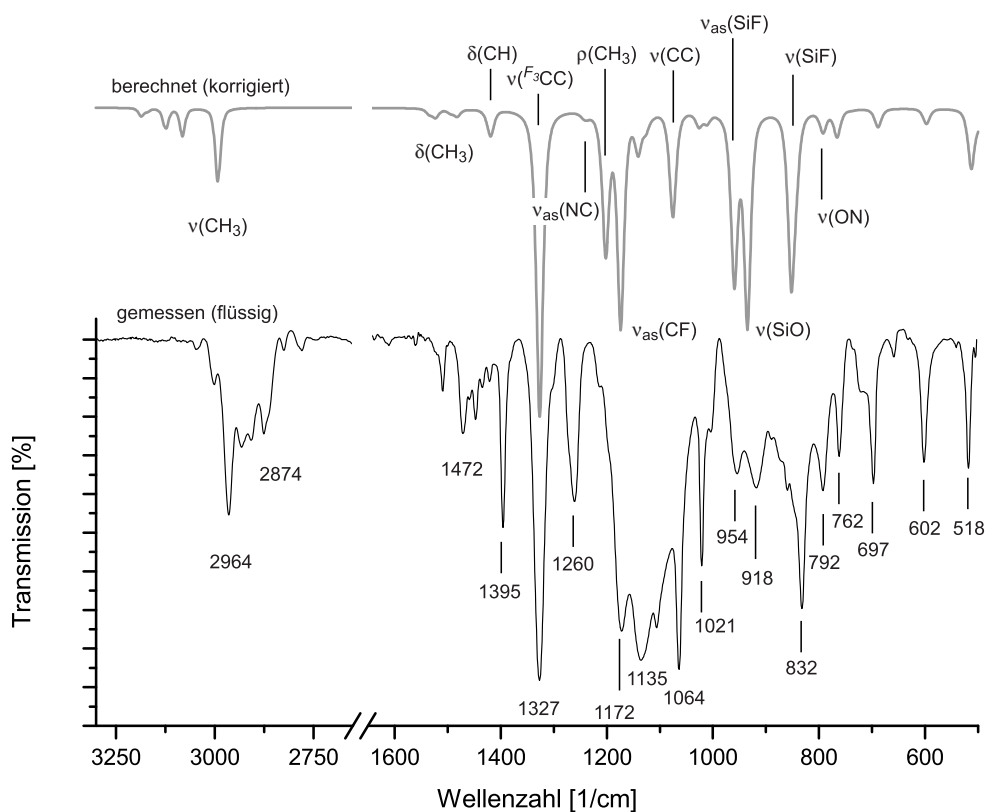


Das entstehende  $\text{LiF}$  kann abfiltriert werden, wobei eine trübe Flüssigkeit zurückbleibt. Durch Lagerung bei Trockeneistemperatur ( $-78^\circ\text{C}$ ) setzt sich das Produkt ab und das Lösemittel kann abkondensiert werden. Bei Hitze einwirkung zersetzt sich die Verbindung und kann somit nicht destillativ gereinigt werden. Nach längerer Lagerung bei  $-78^\circ\text{C}$  polymerisiert die Verbindung zu einer gelartigen Masse. Diese kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht eindeutig charakterisiert werden.

**Spektroskopische Charakterisierung:** IR: Es konnte bereits bei IR-Messungen von **34** festgestellt werden, dass mit B3LYP/6-31G\* berechnete Signale im Bereich von 700 bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  bei zu hohen Frequenzen wiedergegeben werden (s. Abbildung 5.36). Die drei Signale für die Gerüstschwingungen im Bereich von 500 bis  $700\text{ cm}^{-1}$  sind in den Spektren vergleichbar. Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Si-F-Bindungen finden sich als Banden bei  $832$  und  $953\text{ cm}^{-1}$ . Eine sehr intensive Signalgruppe im Bereich von  $1000$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  beinhaltet Schwingungsfrequenzen der  $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe, wobei das Signal bei  $1135\text{ cm}^{-1}$  den asymmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Dies findet im Vergleich zu bisher gemessenen Spektren von  $\text{CF}_3$ -Verbindungen (s. Seite 29 (**6**), 31 (**24**), 41 (**26**)) Bestätigung.

Das Signal bei  $1260\text{ cm}^{-1}$ , welches bereits im Spektrum von **34** verhältnismäßig intensiv auftritt, deutet auf asymmetrische Valenzschwingungen der Dimethylaminogruppe hin.

**NMR:** Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale des Phenylringes und der Aminomethylgruppen im erwarteten Bereich und entsprechen denen in Verbindung **29**. Allerdings kann das Quartett der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, welches bei 130 ppm mit einer  $^1J_{\text{CF}}$  Kopplung von etwa 330 Hz aufgespalten werden sollte, nicht gut aufgelöst werden. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-



**Abbildung 5.36:** Vergleich des berechneten (B3LYP/6-31G\*) und als Flüssigkeit gemessenen IR-Spektrums von **35**. Der Korrekturfaktor des berechneten Spektrums beträgt 0.988.

Spektrum erscheint ein Singulett für die siliciumständige Fluoratome bei  $-146.0$  ppm und damit bei tieferen Frequenzen als bei der vergleichbaren Pentafluorphenylverbindung  $C_6F_5Si(F)_2-ONMe_2$  ( $-133.8$  ppm). Das Fluorsignal für die *para*-ständige Trifluormethylgruppe findet sich bei  $-62.4$  ppm wieder.

**MS:** Die Identität der Verbindung konnte auch durch massenspektrometrische Analyse bestätigt werden. Das Mutterion stellt das Hauptsignal bei  $m/z = 271$  dar. Die Abspaltung des Hydroxylaminliganden wird mit einer Fragmentmasse von 211 und die des Phenylliganden bei 127 wiedergegeben.

**Quantenchemische Berechnungen:** Es war auch nach mehrfachen Versuchen nicht möglich, die Verbindung zu kristallisieren, da auch sie beim Abkühlen oder Schockgefrieren glasartig erstarrt. Trotzdem wurden quantenchemische Berechnungen angestellt, um ihre Strukturparameter im Vergleich zu denen der übrigen Moleküle zu bewerten.

In *Abbildung 5.37* ist die stabilere *gauche*-Konformation der Verbindung **35** dargestellt. Es wird deutlich, dass auch in diesem Molekül ein stark gestauchter SiON-Winkel zu finden ist ( $\sphericalangle SiON = 88.9^\circ$ ). Trotzdem ist er um knapp vier Grad größer als in der analogen pentafluorphenylsubstituierten Verbindung **29** und fast  $15^\circ$  größer als in  $F_3C-$

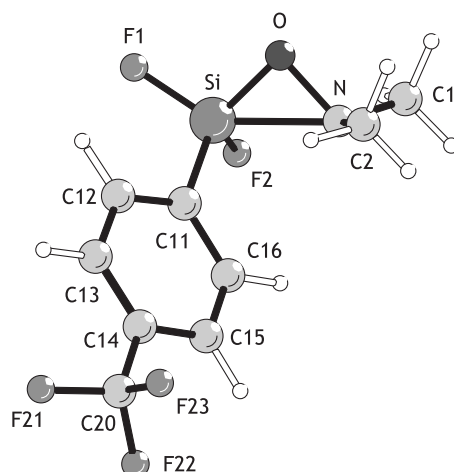

 Abbildung 5.37: Berechnete Struktur von **35**.

 Tabelle 5.17: Berechnete Strukturparameter (MP2/TZVPP) von **35**

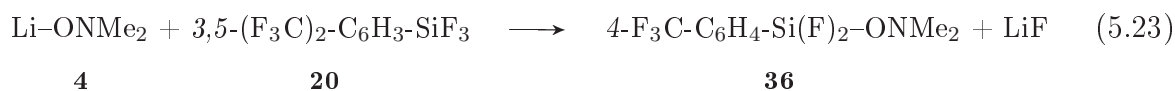
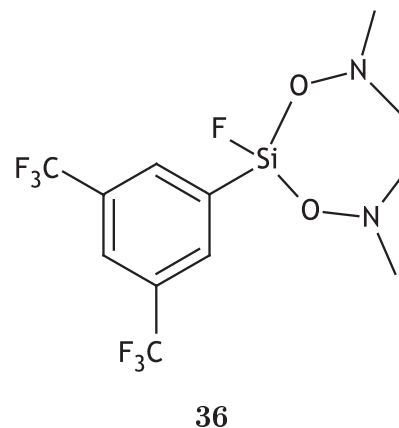
Abstände [Å]		Winkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Si–F1	1.602	∠ SiON	88.9	$\tau$ F1SiN1N2	179.5
Si–F2	1.598	∠ F1SiO	103.7	$\tau$ F2SiN1N2	–67.7
Si–C11	1.853	∠ F2SiO	111.7	$\tau$ C11SiN1N2	62.5
Si–O	1.663	∠ C11SiO	117.0	$\tau$ SiN1N2C1	119.6
O–N	1.477	∠ F21CC	112.2	$\tau$ SiN1N2C2	–121.1
Si···N2	2.203	∠ F22CC	111.9	$\tau$ C12C11SiO	92.9
N–C1	1.455	∠ F23CC	111.2		
N–C2	1.453				

$\text{Si}(\text{F})_2\text{-ONMe}_2$  ( $\angle \text{SiON} = 74.1(1)^\circ$ ). Dadurch vergrößert sich der  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand in **35** auf 2.203 Å. Durch die vermittelnde Phenylengruppe zwischen Si und  $\text{CF}_3$  wird der elektronenziehende Beitrag einer Trifluormethylgruppe deutlich abgeschwächt, was sich auch im Unterschied der berechneten Gruppenelektro negativitäten einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe (3.47) zur  $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe mit 2.61 bemerkbar macht.

### 5.3.4 Synthese und Berechnungen zu Monofluor-bis(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylsilan (**36**)

Als zweite Alternative zur Pentafluorphenylgruppe sollte eine Bis-(trifluormethyl)phenylgruppe in Hydroxylaminosilane eingeführt und auf ihre Auswirkungen auf die Stabilität der „SiON“-Verbindungen hin untersucht werden.

**Synthese:** Nach Gleichung 5.23 wird bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyltrifluorsilan (**20**) in Hexan zu einer Suspension aus dem Li-ONMe<sub>2</sub> (**4**) und Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt.

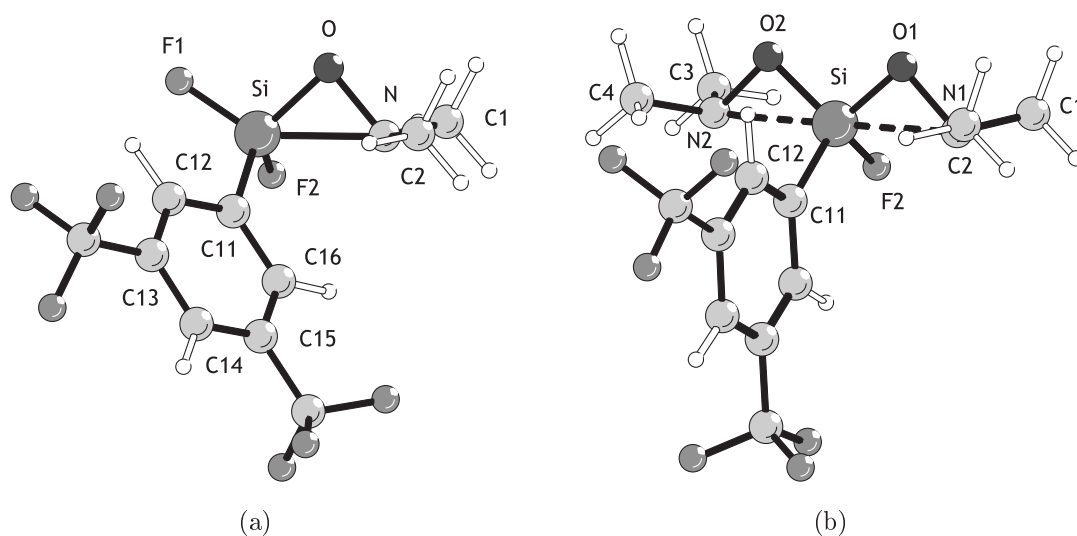


Bei der Synthese bzw. Aufreinigung der Verbindung kann, wie auch bei **35**, eine langsame Zersetzung unter Gelbfärbung beobachtet werden. Man erhält eine trübe, farblose Flüssigkeit, von dem das Lösemittel bei niedriger Temperatur (ca.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) *in vacuo* entfernt wird. Eine Einfachsubstitution sollte auch, wie bei anderen Synthesen, durch das Zutropfen einer Ligandsuspension zur Fluorsilanverbindung **20** (s. o.) möglich sein.

**Spektroskopische Charakterisierung:** Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutet aufgrund des Integralverhältnisses von 1:2:12 (*p*-H: *o*-H: NMe<sub>2</sub>) auf doppelsubstituiertes Produkt hin. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lassen sich die erwarteten Signale auch für die CF<sub>3</sub>-Gruppen finden, die wegen ihrer chemischen Äquivalenz nur ein Quartett bei 126.7 ppm mit einer <sup>1</sup>J-Kopplung zum Fluoratom von 183 Hz zeigen. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum werden diese Gruppen bei einer Verschiebung von  $-62.5\text{ ppm}$  angezeigt, die des Fluoratoms am Silicium bei  $-145.4\text{ ppm}$ . Ihre Integrale ergeben ein Verhältnis von 1:6.

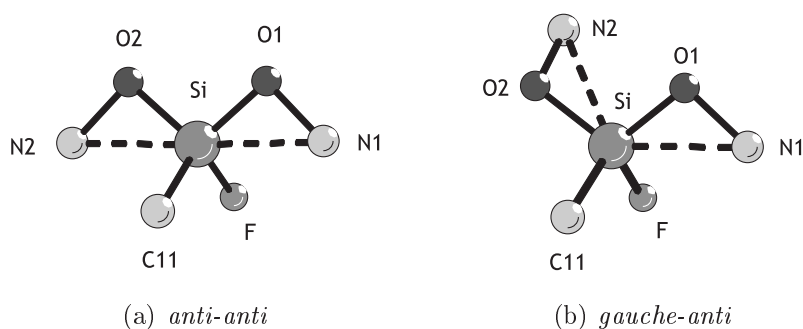
**Quantenchemische Berechnungen:** Die Resultate der quantenchemischen Berechnungen (MP2/TZVPP) für das einfach- und zweifachsubstituierte Hydroxylaminosilan sind in *Abbildung 5.38* dargestellt, außerdem sind ausgewählte Strukturparameter in *Tabelle 5.18* zusammengefasst.

Vergleichbar zu allen bisher in dieser Arbeit gezeigten Hydroxylaminosilanen lässt sich auch für **36** eine Hyperkoordination des Siliciumzentrums beobachten. Im Falle der Einfachsubstitution (s. *Abbildung 5.38 (a)*) besteht eine [4+1] Pentakoordination, wobei die trigonale Bipyramide deutlich verzerrt ist. Eine [4+2] Koordinationsgeome-



**Abbildung 5.38:** Berechnete Strukturen (MP2/TZVPP) vom einfach- (a) bzw. zweifach substituierten Hydroxylaminosilan **36** (b).

trie entsteht, wenn das Molekül mit zwei Hydroxylaminliganden substituiert ist. *Abbildung 5.38 (b)* zeigt die *anti-anti*-Konformation, d.h. beide OSiON-Torsionswinkel betragen etwa  $180^\circ$ . Sie nehmen also eine analoge Konformation wie  $\text{F}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ <sup>[94]</sup>, bzw.  $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ <sup>[125]</sup> ein. Eine weitere der vier Konformationsmöglichkeiten (*anti-anti*, *gauche-gauche*, *anti-gauche*, *anti*<sup>+</sup>-*gauche*<sup>-</sup>) zeigt  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ , die im Kristall ausschließlich in der *anti-gauche*-Konformation vorliegt.<sup>[126]</sup>



**Abbildung 5.39:** Zwei der möglichen Koordinationsgeometrien am Siliciumzentrum von **36**.

Die  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstände betragen in **36**  $2.358 \text{ \AA}$  und sind somit etwas kürzer als in der Mono(hydroxylamino)silanverbindung ( $2.171 \text{ \AA}$ ), s. *Abbildung 5.39 (a)*). Die SiON-Winkel betragen  $97.4^\circ$  und sind geringfügig kleiner als in der Kristallstruktur der fluoranalogen Verbindung  $\text{F}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$  (XRD:  $98.5^\circ$ ,  $100.2^\circ$ )<sup>[94]</sup>, aber größer als in  $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$  (XRD:  $94.2^\circ$  und  $96.1^\circ$ ). Zum Vergleich: Berechnungen auf MP2/TZVPP-Niveau sagen für  $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$  einen Wert von  $\sphericalangle \text{SiON} = 93.3^\circ$  voraus.

### 5.3. Ergebnisse zu weiteren arylsubstituierten Silanen

**Tabelle 5.18:** Berechnete Strukturparametern (MP2/TZVPP) vom einfach- bzw. zweifach substituierten Hydroxylaminosilan **36**; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	R-Si(F) <sub>2</sub> -ONMe <sub>2</sub>	R-Si(F)-(ONMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>28</b> )
Si-F1/O2	1.601	1.664
Si-F2	1.597	1.603
Si-C11	1.860	1.858
Si-O1	1.663	1.664
O-N	1.479	1.471
Si...N2	2.171	2.358
N-C1/C3	1.456	1.454
N-C2/C4	1.454	1.453
∠ SiON	87.2	97.4
∠ F1/OSiO	104.0	102.2
∠ F2SiO	112.4	110.4
∠ C11SiO	117.2	112.3
τ C11SiON	62.9	59.1
τ F1/OSiON	179.0	179.6
τ F2SiON	-68.0	-63.0/62.8
τ SiONC1	118.8	117.9
τ SiONC2	-121.7	-124.2
τ C12C11SiF2	-132.6	-179.7

Als zweite Möglichkeit kann die *gauche-anti*-Konformation in Betracht gezogen werden. Diese wurde bereits bei den chlor- und fluoranalogen Verbindungen (R<sub>2</sub>Si(ONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R = Cl<sup>[126]</sup>, F<sup>[94]</sup>) beobachtet. Hierbei beträgt der eine O2SiO1N-Torsionswinkel 180°, wohingegen der andere Hydroxylaminsubstituent aus der O2SiO1-Ebene gekippt ist und einen O1SiO2N2-Torsionswinkel von ca. 60° einnimmt. Die beiden anderen Konformationen, darunter die *gauche-gauche*-Konformation, sind energetisch ungünstiger und werden hier nicht einzeln aufgeführt.

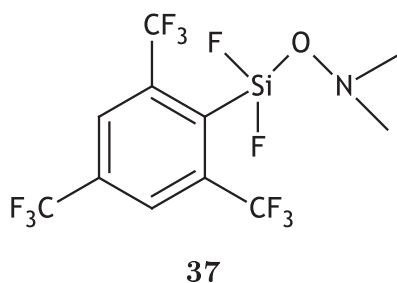
Der Grundzustand ist die *gauche-anti*-Konformationen (PBE/TZVPP) und liegt mit 0.7 kJ/mol niedriger in der Energie. Aufgrund dieses geringen Energieunterschieds dürften im Festkörper wie in den Verbindungen H<sub>2</sub>Si(ONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und F<sub>2</sub>Si(ONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vermutlich auch beide, also *anti-anti* und *gauche-anti*, Konformationsvarianten zu finden sein.

## 5.4 *Ab-initio* Berechnungen zu weiteren Silanen mit elektronegativen Gruppen

Wie im Laufe der Arbeit ersichtlich wurde, sind Silane mit Fluorarylsubstituenten wesentlich temperaturstabiler als ihre vergleichbaren  $F_3C$ -Verbindungen. So liegt es nahe, sich auf die Suche nach noch elektronegativeren Gruppen zu machen und sie auf ihre Auswirkungen in  $\beta$ -Donor-Akzeptorsilanen zu testen.

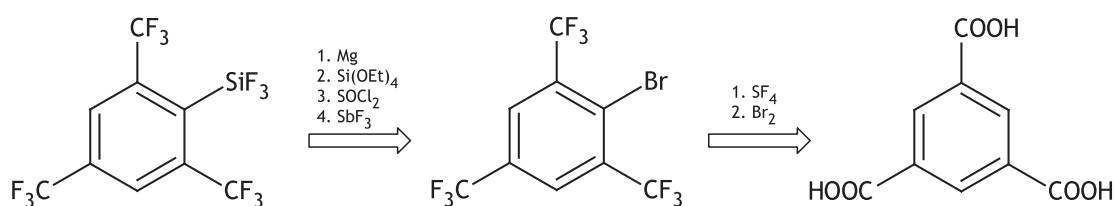
In Arbeiten von HOGE *et al.* wurden Phosphorverbindungen mit  $CF_3$ -substituierten Phenylgruppen synthetisiert, um einen elektronenziehenden Effekt am Phosphor zu bewirken.<sup>[127]</sup> Ob  $CF_3$ -Gruppen in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position einen jeweils unterschiedlichen Effekt auf Molekülparameter haben, ist schlecht abzuschätzen, sollte aber mit *ab-initio*-Rechnungen im Vergleich zu Verbindung **36**, die zwei  $CF_3$ -Gruppen in *meta*-Position trägt, untersucht werden.

### 5.4.1 Berechnungen zu Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl)silan (**37**)



Ein mit drei Trifluormethylgruppen substituierter Phenylring könnte eine Alternative für eine Pentafluorphenylgruppe sein. Er verbindet sterischen Raumanspruch mit elektronischer Stabilisierung und den elektronenziehenden Einfluss der  $CF_3$ -Gruppen. Synthetisch zugänglich sollte Verbindung **37** wie in *Abbildung 5.40* über die Benzol-1,3,5-tricarboxylsäure sein, die nach Umsetzung mit  $SF_4$ <sup>[128]</sup> einmal bromiert wird, um anschließend über eine GRIGNARD-

Reaktion zum Trifluorsilyl-Synthon zu führen (vgl. **12** ab S. 44). Bereits 1950 berichtete MCBEE und SANFORD von einer *in-situ*-Präparation der lithiierten Spezies  $((CF_3)_3C_6H_2^-Li)$  aus 1-Chlor-2,4,6-tris(trifluormethyl)benzol mit  $nBuLi$ .<sup>[129, 130]</sup>



**Abbildung 5.40:** Schema einer möglichen Retrosynthese für das Synthon  $R-SiF_3$ , das durch Umsetzung mit  $Li-ONMe_2$  (**4**) zur gewünschten Verbindung **37** führen kann.

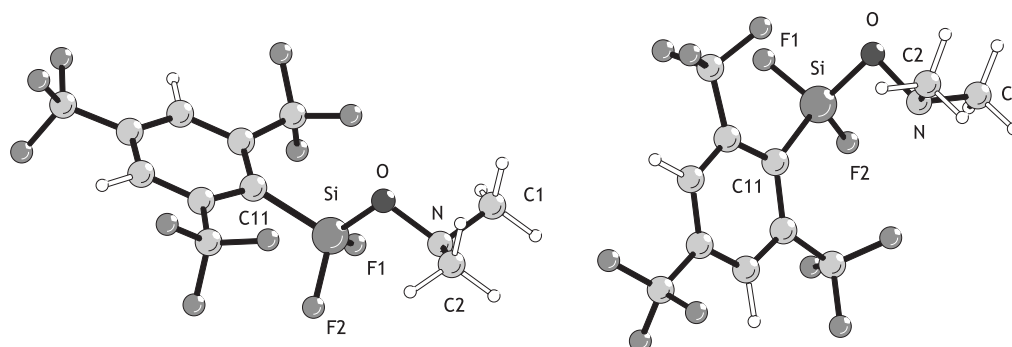


#### 5.4. *Ab-initio*-Berechnungen zu weiteren Silanen mit elektronegativen Gruppen

Aufgrund der Giftigkeit von SF<sub>4</sub> und seiner strengen Einfuhrbestimmungen wurde diese Synthese in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Dennoch wurden Berechnungen zu diesem Molekül mit *DFT*-Methoden PBE/TZVPP durchgeführt.

**Tabelle 5.19:** Berechnete (PBE/TZVPP) Strukturparameter der *anti*- und *gauche*-Konformere von **37** im Vergleich zu C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Si(F)<sub>2</sub>-ONMe<sub>2</sub>; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -Si(F) <sub>2</sub> ONMe <sub>2</sub>		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Si(F) <sub>2</sub> ONMe <sub>2</sub>	
	<i>anti</i>	<i>gauche</i>	<i>anti</i>	<i>gauche</i>
Si-F1	1.607	1.609	1.604	1.607
Si-F2	1.608	1.607	1.607	1.607
Si-C11	1.977	1.916	1.876	1.876
Si-O	1.653	1.661	1.656	1.663
O-N	1.501	1.492	1.500	1.495
Si ··· N	2.472	2.405	2.481	2.383
∠ SiON	103.1	99.2	103.6	97.8
∠ F1SiO	113.4	105.6	112.5	104.9
∠ F2SiO	113.2	110.2	112.4	111.5
∠ C11SiO	110.1	119.1	106.7	115.8
τ C11SiON	179.6	60.3	180	60.0
E <sub>PBE</sub> [Hartrees]	-1942.70305	-1942.69995		
E <sub>rel</sub> [kJ/mol]	0	8.1		



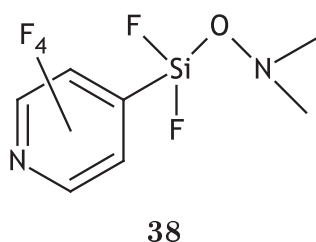
**Abbildung 5.41:** Berechnete Strukturen (PBE und MP2/TZVPP) des *anti*- bzw. des *gauche*-Konformers von **37**.

Mit einer berechneten Gruppenelektronegativität von 2.95 (vgl. *Abschnitt 4.4*, S. 22) dürfte die 1,3,6-Tris(trifluormethyl)phenylgruppe eine ähnlich elektronenziehende Wirkung besitzen wie eine Pentafluorphenylgruppe mit 3.01, der Raumanpruch ist allerdings

ungleich höher. Erste allgemeine Beobachtungen zeigen, dass die *ortho*-ständigen CF<sub>3</sub>-Gruppen dem Siliciumatom sehr nahe kommen. Wie schon Berechnungen mit dem Dichtefunktional PBE mit dem TZVPP Basissatz zeigen, beträgt der kürzeste nicht-kovalente Si···F-Kontakt 2.831 Å und dürfte deutliche Van-der-Waals-Wechselwirkungen bewirken.

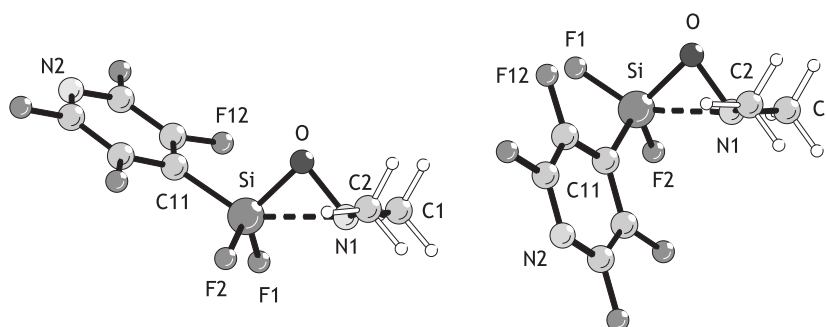
Ein Vergleich der berechneten Energien zeigt (s. Tabelle 5.19), dass mit Einführung dieser Tris(trifluormethyl)phenylgruppe die *anti*-Konformation mit ca. 8 kJ/mol energetisch begünstigt ist. Dies steht im Widerspruch zu allen bisher berechneten und gemessenen Strukturen, dass trotz des vier Grad größeren SiON-Winkels ( $\gamma = 103.1^\circ$ ) die Konformation mit der *anti*-ständigen Arylgruppe den Grundzustand darstellt.

### 5.4.2 Berechnungen zu Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)silan (38)



Quantenmechanische Rechnungen von HOGE *et al.* konnten bestätigen, dass durch den sukzessiven Austausch einer CF-Einheit der Pentafluorphenyl-Gruppe durch ein isolobales Stickstoffatom die elektronenziehende Wirkung der Gruppe erhöht wird.<sup>[127]</sup> Somit könnte der elektronenziehende Effekt, wie er bei jenen Phosphormolekülen nachgewiesen werden konnte, auch auf  $\beta$ -Donor-Akzeptor-Siliciumverbindungen übertragen werden.

In Verbindung **38** ist mit einem deutlichen Energieunterschied von 13 kJ/mol die *gauche*-Konformation begünstigt. Zudem wird in dieser Konformation der SiON-Winkel um fast 2° kleiner und der Abstand Si···N um knapp 0.04Å kürzer berechnet als in der *anti*-Konformation. Die Winkel  $\angle$ FSiO und  $\angle$ C11SiO weichen um ca. 5° von den idealen Tetraederwinkeln ab und deuten auf eine leichte Geometrieverzerrung am Siliciumzentrum hin.



**Abbildung 5.42:** Berechnete Strukturen (MP2/TZVPP) des *anti*- (links) bzw. des um 13 kJ/mol energetisch stabileren *gauche*-Konformers (rechts) von **38**.

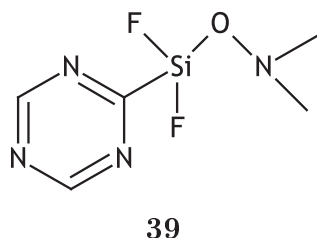
#### 5.4. *Ab-initio*-Berechnungen zu weiteren Silanen mit elektronegativen Gruppen

**Tabelle 5.20:** Vergleich beider Konformere von **38**; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	<i>anti</i>	<i>gauche</i>
Si–F1	1.592	1.596
Si–F2	1.589	1.592
Si–C11	1.883	1.874
Si–O	1.656	1.661
O–N	1.486	1.482
Si ··· N	2.163	2.127
∠ SiON	86.8	85.0
∠ F1SiO	115.7	104.8
∠ F2SiO	115.1	114.3
∠ C11SiO	103.8	115.7
τ C11SiON	–178.3	63.6
$E_{\text{SCS-MP2}}$ [Hartrees]	–1342.44780	–1342.45277
$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]	13.0	0

Für die Gruppenelektronegativität dieses Perfluorpyridylrests kann mit der im Kenntnisstand vorgestellten Methode (s. Seite 21) ein Wert von 3.00 PU ermittelt werden und entspricht damit in etwa dem einer Pentafluorphenylgruppe mit 3.01. Dies spiegelt sich auch im Winkel ∠ SiON der *gauche*-Konformation wider. Die Werte liegen nur 0.6° auseinander, wobei für **38** der kleinere Winkel berechnet wird. Der Si ··· N-Abstand verkürzt sich dementsprechend auf 2.127 Å. Der berechneter Energieunterschied zwischen beiden mit MP2/TZVPP optimierten Konformationen beläuft sich wie in C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Si(F)<sub>2</sub>ONMe<sub>2</sub> (**29**) auf ca. 13 kJ/mol und unterstreicht die vergleichbaren elektronischen Eigenschaften beider Gruppen.

### 5.4.3 Berechnungen zu Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(2,4,6-triazinyl)silan, (**39**)



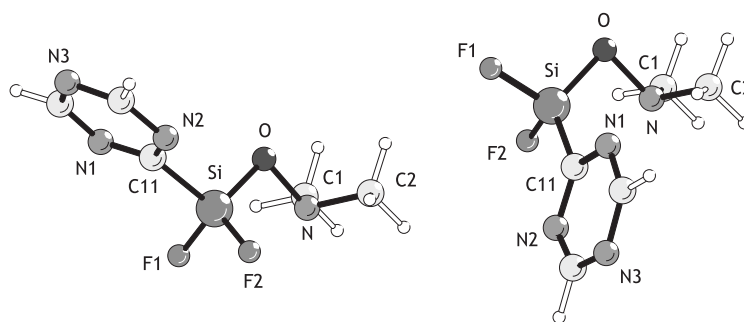
Aus *DFT*-Berechnungen für Triazinylphosphane aus [127] wird ersichtlich, dass selbst nichtfluorierte *s*-Triazinyl-Substituenten am Phosphan deutlich stärker elektronenziehend sind als die Pentafluorphenylgruppe, was an der Bindungslänge P–H abgelesen wird. Aufgrund dieser Beobachtung wird hier der Einfluss einer solchen Gruppe mit quantenchemischen Methoden in relevanten Silangerüsten simuliert. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 5.21* zusammengefasst.

**Tabelle 5.21:** Vergleich beider Konformere *gauche* und *anti* von **39**; Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	<i>anti</i>	<i>gauche</i>
Si–F1	1.589	1.596
Si–F2	1.589	1.591
Si–C11	1.882	1.879
Si–O	1.651	1.656
O–N	1.477	1.477
Si ··· N	2.347	2.231
∠ SiON	97.1	90.6
∠ F1SiO	112.9	105.1
∠ F2SiO	112.9	112.5
∠ C11SiO	105.8	116.0
τ C11SiON	180.0	60.5
$E_{\text{SCS-MP2}}$ [Hartrees]	–977.79978	–977.80513
$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]	14.0	0

Zwar ergibt die Berechnung der Gruppenelektro negativität für die Triazinylgruppe einen höheren Wert (3.10 PU) als für eine Pentafluorphenylgruppe (3.01 PU), doch ist aus den berechneten Strukturparametern in *Tabelle 5.21* keine größere Stauchung des Winkels ∠ SiON ( $\gamma = 90.6^\circ$ ) im Vergleich zur Verbindung **29** ( $\gamma = 85.6^\circ$ ) festzustellen. Dies würde man aufgrund der höheren Gruppenelektro negativität der Triazinylgruppe erwarten. Stattdessen weitet sich der Winkel um  $5^\circ$  auf und bewirkt einen Si ··· N-Abstand von 2.231 Å.

#### 5.4. *Ab-initio*-Berechnungen zu weiteren Silanen mit elektronegativen Gruppen



**Abbildung 5.43:** Berechnete Strukturen (MP2/TZVPP) des *anti*- bzw. des um 13 kJ/mol energetisch stabileren *gauche*-Konformers von **38**.

In der Gruppe um B. HOGE werden diese elektronenziehenden Gruppen in der Phosphorchemie eingesetzt und zeigen dort erstaunliche Auswirkungen auf Bindungslängen und Aggregationen.<sup>[127]</sup>



---

## 6 Exkurs

---

### 6.1 LASER-Kristallzucht mit der OHCD-Methode

#### 6.1.1 Theorie des Verfahrens

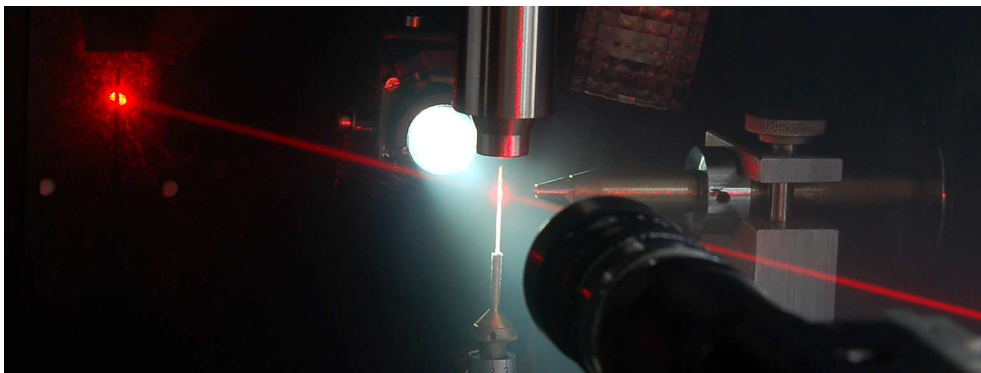


Abbildung 6.1: LASER-Kristallzucht mittels OHCD-Methode. Beschreibung im Text.

Die Tieftemperaturkristallzucht ermöglicht eine Bestimmung von Kristallstrukturparameter von Substanzen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Es wurden einige Verfahren entwickelt, die es auf unterschiedliche Art und Weise ermöglichen, auch bei tieferen Temperaturen gezielte Kristallisation von Substanzen zu initiieren und ein Kristallwachstum zu ermöglichen. Nachdem Geräte zur Verfügung standen, die eine exakte Temperaturkontrolle des Kühlstroms ermöglichten, konnte Kristallzucht in einer Kapillare durch sehr langsames Absenken der Temperatur realisiert werden. Bisher lieferte meist das langsame Auskristallisieren aus einem vorher sorgfältig eingestellten Fest/Flüssig-Gleichgewicht gute Ergebnisse. Es etablierten sich außerdem Techniken, die allesamt nach dem Prinzip des miniaturisierten Zonenschmelzverfahrens funktionieren. Dabei kann entweder die Kapillare an sich oder die Heizeinheiten bewegt werden.<sup>[131]</sup> Bei diesen Heizeinheiten handelt es sich um elektrische Heizschlaufen oder Heizplatten, die um die Kapillare positioniert sind. Später kam auch Infrarot-Licht zum Einsatz, das über Spiegel auf die Kapillare fo-

kusiert werden konnte. Der neueste Stand der Technik ist die von R. BOESE konzipierte OHCD-Methode (OHCD steht für Optical Heating Crystallization Device).<sup>[24]</sup>

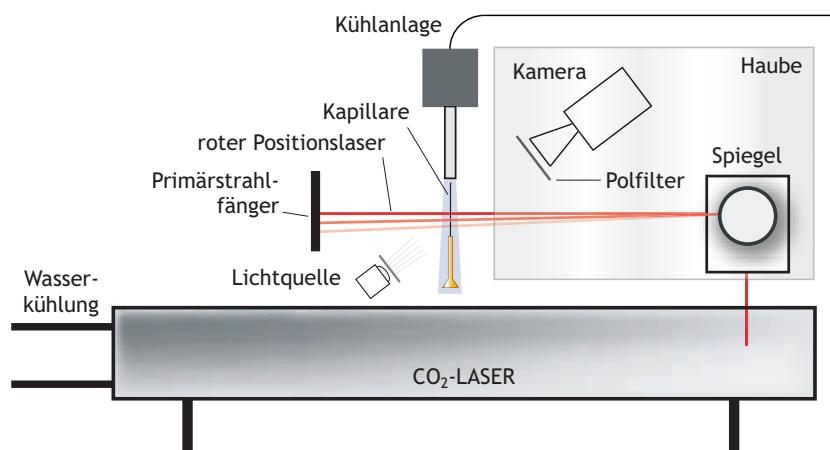
Bei der Durchführung einer Einkristallzüchtung wird eine Probe in einer Kapillare senkrecht in den Kühlstrom des Diffraktometers eingesetzt (s. *Abbildung 6.2*). Der punktuell fokussierte unsichtbare IR-Laser bewegt sich idealerweise über mehrere Stunden äußerst langsam aufwärts gegen die Kühlstromrichtung an der Glaskapillare entlang und schmilzt einen kleinen Bereich der kristallinen Masse auf. Hinter der Schmelzzone, also an der Phasengrenze, kann die Substanz wieder langsam kristallisieren.

Die besten Ergebnisse werden bei dieser Art der Züchtung erzielt, wenn die Intensität des Lasers am Startpunkt allmählich erhöht und am Endpunkt langsam abgesenkt wird. Eine sukzessive nach oben gesetzte Startposition nach jedem Zyklus (pro Durchlauf maximal 2 mm) ist ebenfalls zu empfehlen, da am Beginn gebildete Einkristalle dadurch erhalten bleiben.

Einziges Wermutstropfen: von Verbindungen, die tendenziell glasartig erstarren, können häufig auch nach vielen Versuchen keine Einkristalle erhalten werden.

In *Abschnitt 6.2* ab S. 111 sind Kristallstrukturen aufgeführt, die mit dieser Technik zugänglich sind. Von ihnen waren mit herkömmlichen Methoden bisher keine geeigneten Kristalle zu erhalten.

### 6.1.2 Das Prinzip einer OHCD-Anlage



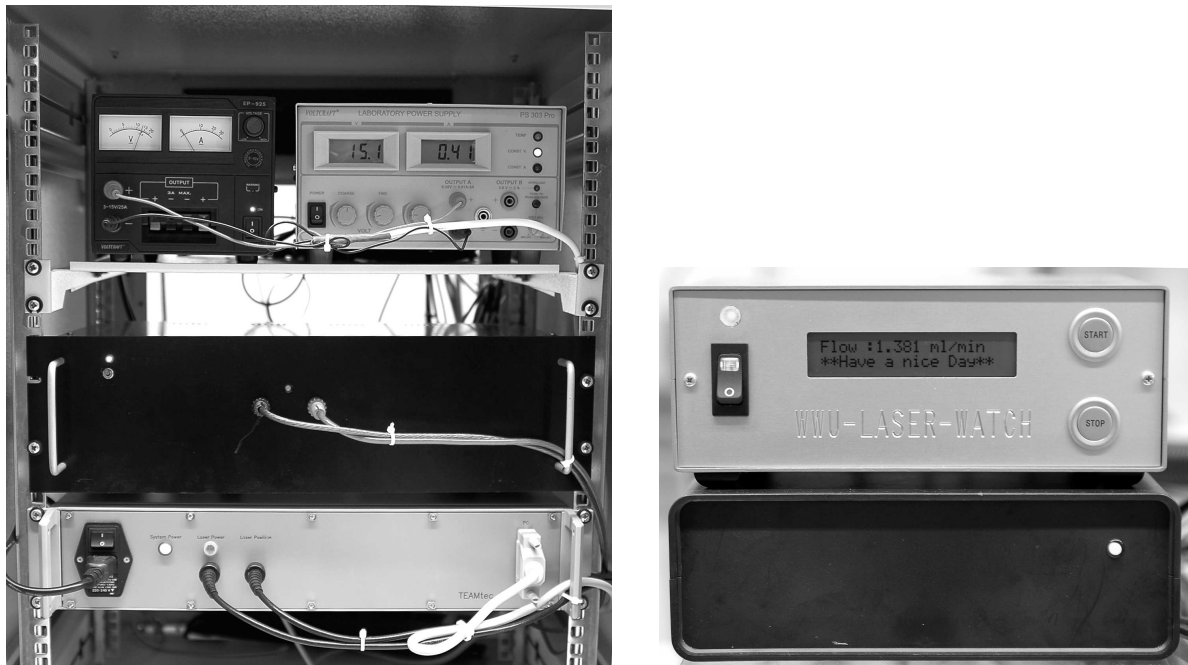
**Abbildung 6.2:** Das Prinzip einer OHCD-Laser Kristallzuchtanlage ist ein miniaturisiertes Zonenschmelzverfahren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine OHCD-Anlage auf einem STO E IPDS-I-Einkristalldiffraktometer installiert und bis zum Routinebetrieb optimiert. Die OHCD-



Apparatur besteht aus drei Gerätekomplexen: dem Laser mit Wasserkühlung und Spiegelmechanik, der Steuerung des Lasers incl. Computer und der Kühleinheit.

Nachdem die Schmelztemperatur für die jeweilige Probe mithilfe der Kryostromanlage ermittelt bzw. überprüft wurde, wird der Kühlstrom ca. 20 °C unterhalb dieser Temperatur eingestellt. Mithilfe des Computers und einer angeschlossenen Kamera kann die Leistung und Position des Lasers für die automatisierte Prozedur des Züchtungsprozesses eingestellt werden. Ein roter Positionslaser, der parallel zum CO<sub>2</sub>-Laserstrahl geführt wird, kann zugeschaltet werden, um den unsichtbaren CO<sub>2</sub>-Laser zu lokalisieren und zu positionieren. Wenn alle Sicherheitsvorkehrungen gegen unbeabsichtigten Strahlenausritt (s.u.) getroffen wurden, kann die Kristallzuchtung gestartet werden. Die weitere Steuerung übernimmt der Rechner.



**Abbildung 6.3:** Interface zur Steuerung der Leistung und Position des Lasers (links unten), Stromversorgung für den Laser (links Mitte) und den Spiegel (links oben); Wasserwächter zum Schutz des Lasers (rechts oben) und die Positionssteuerung für den Spiegel (rechts unten).

### 6.1.3 Anschließen einer OHCD-Anlage

In *Abbildung 6.3* sind die Geräte gezeigt, die für die Steuerung der Laserleistung und des Auslenkspiegels notwendig sind. Das Schema in *Abbildung 6.4* soll den Aufbau und die Verkabelung der Anlage verdeutlichen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Ein 25-poliges Kabel wird mit dem seriellen Anschluss des Laser-Interface und einem Computer mit Windows 2000 Betriebssystem verbunden. Der BNC-Anschluss „POWER“ auf

der Frontseite des Interface wird mit der „ANV“-Buchse am Laser-Controller UC2000 verbunden. Die Buchse „POSITION“ wird über ein BNC-Kabel an die Verteilerbox für die Spiegelsteuerung angeschlossen. Von dieser Box gehen drei fest angeschlossene Kabel zur Spiegelmechanik. Die Stromversorgung übernehmen zwei getrennte Netzteile (15 V, 0.4 mA), deren Kabelstrecke in einem XLR-Kabel zusammengefasst ist. Ein Y-Kabel wird an den „LASER“-Anschluss des Controllers UC2000 gesteckt, welches einerseits mit dem BNC-Stecker an der Laserrückseite<sup>1</sup> angeschlossen wird und andererseits für die Regulation der Spannung mit dem Verstärker fest verbunden ist. Ein Kabel des Gleichstromanschlusses wird über einen Not-Aus-Schalter mit dem Laser verbunden, während das andere Kabel über einen Wasserwächter zum Laser führt. Der Wasserwächter dient als Schutz, um bei Druckabfall oder Ausbleiben der Wasserkühlung den Laser abzuschalten, damit eine Überhitzung vermieden wird. Er ist auf ca. 1 Liter/min fest eingestellt. Die Rückseite des Lasergehäuses ist mit vier Wasseranschlüssen versehen, wobei zwei Einlässe und zwei Auslässe parallel geführt sind.

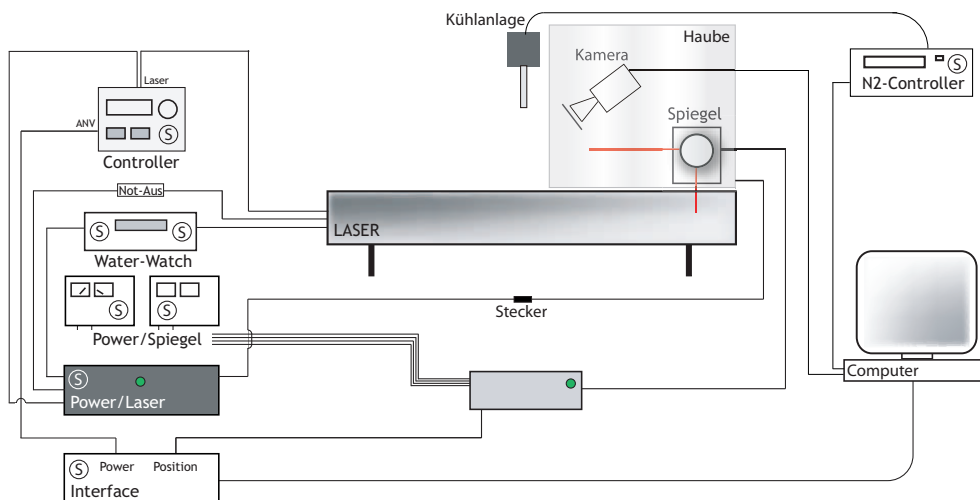
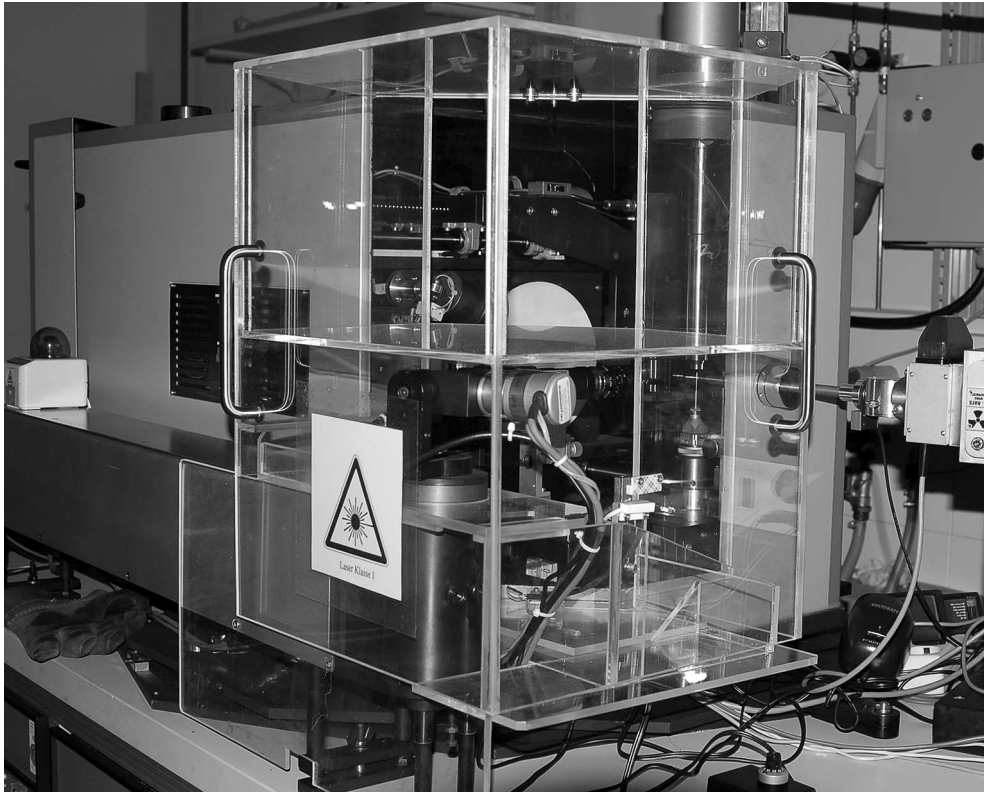


Abbildung 6.4: Aufbau einer OHCD-Laser Kristallzuchtanlage.

Zur Einstellung und Überwachung der Kristallisation wird eine CCD-Kamera mit Polarisationsfilter über ein BNC-Anschlusskabel an eine Framegrabber-Karte *Piccolo Pro 2* von *EurSYS*<sup>2</sup> angeschlossen. Als Lichtquelle kommt eine mit einem um 90° gedrehten Polarisationsfilter ausgestattete leistungsstarke LED zum Einsatz (s. *Abbildung 6.1*). Sie wird mit einer Halterung magnetisch im Innenraum des Diffraktometergehäuses so fixiert, dass der Image-Plate Detektorwagen nicht mit der Lichtquelle kollidieren kann. Die Regulierung der Lichtmenge erfolgt über ein stufenlos einstellbares Potentiometer.

<sup>1</sup>Es kommt ein *Series 48.2 Laser 25W* der Firma SYNRAD zum Einsatz.

<sup>2</sup>Wahlweise kann jede Framegrabber-Karte mit BNC-Anschluss zum Einsatz kommen.

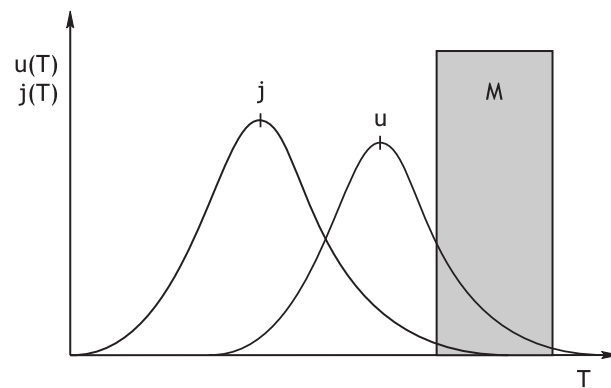


**Abbildung 6.5:** Die Plexiglashaube sorgt für die Absorption der im Inneren des Gehäuses reflektierten IR-Laserstrahlung.

Aus laserschutztechnischen Gründen sorgt eine für das CO<sub>2</sub>-Laserlicht intransparente Plexiglashaube (s. *Abbildung 6.5*) für die Absorption von unbeabsichtigt reflektierten IR-Laserstrahlen. Die Ecken, Kanten und Kontaktflächen sind derart verwinkelt und überlappend konstruiert, dass ein direkter Durchtritt für Strahlung unmöglich ist. Die Haube und eine Bodenplatte sind zusätzlich mit einem Magnetsicherheitsschalter ausgestattet, der mit der Stromversorgung des Lasers verbunden ist. So ist ein Anschalten des IR-Lasers ohne Schutzhaube nicht möglich. Der rote Positionslaser und der Spiegelmotor lassen sich auch ohne Schutzhaube steuern.

### 6.1.4 Inbetriebnahme

Nachdem die Substanz, die kristallisiert werden soll, in eine Kapillare (Durchmesser ca. 0.3 – 0.5 mm) gegeben und unter Vakuum abgeschmolzen wurde, kann die Kapillare auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers justiert werden. Dann können alle Geräte, die in *Abschnitt 6.1.3* beschrieben sind, an den Schaltern © (s. *Abbildung 6.4*) eingeschaltet werden. Nun muss die Kühlung so eingestellt werden, dass eine rasche Kristallisation eintritt. Als Faustregel kann etwa 20 K unterhalb des Schmelzpunktes angesetzt werden. Bei vielen Verbindungen ist es schwierig, eine Keimbildung zu initiieren. In manchen

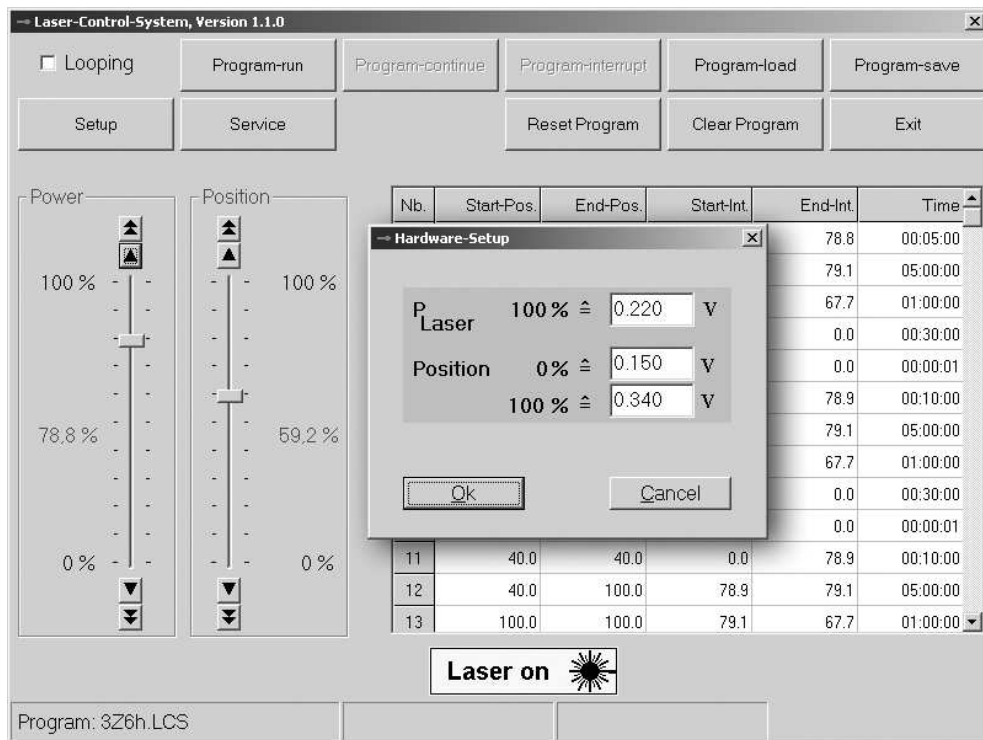


**Abbildung 6.6:** Rate des Kristallwachstums  $u(dT)$  und Rate Kristallkeimung  $j(dT)$  bei unterschiedlichen Temperaturen ( $M =$  metastabile Zone).

Fällen hilft es, mit einem sehr weichen Papiertuch, das mit Flüssigstickstoff getränkt wird, die Kapillare zu berühren. Dies muss allerdings in verschiedenen Temperaturbereichen ausprobiert werden. Eine sukzessive Abkühlung über mehrere Stunden kann ebenfalls zum Erfolg führen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Temperaturbereich optimaler Keimbildung oft bei deutlich tieferen Temperaturen liegt als der für das Kristallwachstum (s. *Abbildung 6.6*).<sup>[24]</sup>

Nachdem die Kapillare mit der polykristallinen Substanz ausgerichtet wird, muss der Start- und Endpunkt für den Laser eingestellt werden. Dies geschieht in der Laser-Steuerungssoftware (s. *Abbildung 6.7*) unter dem Knopf „Setup“ im Eintrag „Position“. In Abhängigkeit zur Länge der Kapillare werden die Werte für 0 % (ca. 0.15 V) und für 100 % (ca. 0.34 V) in Volt eingegeben. Dazu positioniert man den roten Positionslaser in der Steuerungssoftware auf die 0%-Marke und editiert im Setup den zugehörigen Wert. Nach drücken der Return-Taste springt der Laser auf den eingegebenen Wert. Diesen Vorgang wiederholt man sooft, bis sich der rote Laser an der gewünschten Position befindet. Für die Einstellung des 100%-Positionswertes verfährt man analog. Wenn die Kamera auf den Nullpunkt justiert ist, sollte der rote Laser bei ca. 50 - 60 %-Position im Kamerabild auf dem Monitor zu sehen sein. Der 25 Watt Laser sollte über das Hardware-Setup-Fenster (s. *Abbildung 6.7*) auf eine Versorgungsspannung von 0.22 und 0.33 V eingestellt werden. Mit der „OK“-Taste wird die Einstellung gespeichert. Bei zu hoch eingestellten Werten reicht die Laser-Leistung aus, um die Kapillare zu zerstören.

Bevor der  $\text{CO}_2$ -Laser in Betrieb genommen werden kann, muss die Schutzhaube aufgesetzt werden und die Bodenplatte mit dem Schutzschalter ganz an das IPDS-Gehäuse geschoben und verriegelt werden. Zur Kontrolle sollten jetzt an der Laserrückseite beide Kontroll-LEDs leuchten (grün und rot). Ist dies nicht der Fall, sind die Sicherheitskontakte oder der Controller nicht aktiv. Wenn die Kontrollleuchten brennen, kann die Leistung



**Abbildung 6.7:** Software zur Steuerung und Programmierung der Kristallzucht. Im Vordergrund ist die Steuerung der Laserleistung gezeigt. An der Positionssteuerung werden der 0 % und 100 % Punkt der Kapillare eingestellt.

des Lasers mit dem linken POWER-Regler in der Steuerungssoftware so weit bewegt werden, bis ein kleiner Bereich schmilzt (s. *Abbildung 6.9(b)*). Diese Prozentangabe wird für die Programmierung der Automation benötigt. Es ist zu beachten, dass sich der rote Positionslaser knapp oberhalb des CO<sub>2</sub>-Laserstrahl befindet.

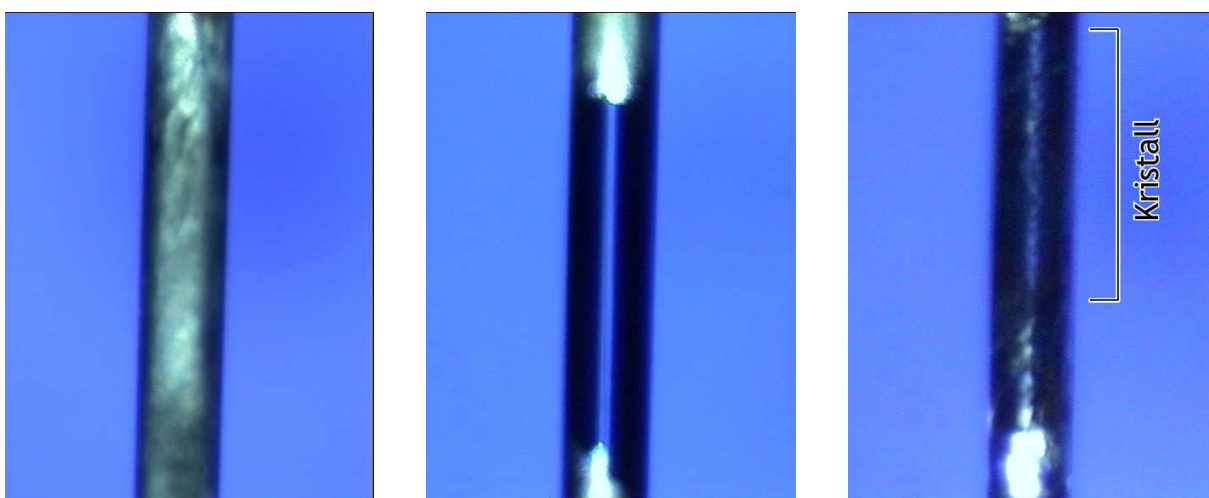
Eine Prozedur, wie sie in dieser Arbeit zur Anwendung kam, ist in *Abbildung 6.8* zu sehen: Zunächst wird innerhalb von 10 Minuten die Startintensität auf den beobachteten Wert X hochfahren (hier 78.8%). Dann soll sich der Laser über einen Zeitraum von 6 h von 10% nach 100% bewegen, während sich seine Intensität auf 79.2% erhöht. Am Endpunkt soll die Leistung über 1.5 h auf 65% langsam abnehmen bevor sie schließlich über 45 Minuten ganz heruntergefahren wird. Für einen neuen Durchlauf soll eine neue Position angefahren werden, die knapp oberhalb des letzten Startpunktes liegt (20%).

	Start.Pos.	End-Pos.	Start-Int.	End-Int.	Dauer
1					
2	00.0	00.0	00.0	78.8	0:10:00
3	10.0	100.0	78.8	79.2	6:00:00
4	100.0	100.0	79.2	65.0	1:30:00
5	100.0	100.0	65.0	00.0	0:45:00
6	100.0	20.0	00.0	00.0	0:00:01
7	20.0	20.0	00.0	78.8	0:10:00
8	20.0	100.0	78.8	79.2	6:00:00
9	100.0	100.0	79.2	65.0	1:30:00
10	100.0	100.0	65.0	00.0	0:45:00
11	100.0	30.0	00.0	00.0	0:00:01
12	...				

**Abbildung 6.8:** Beispielhafte Prozedur für die Durchführung einer Züchtung.

Diese Prozedur kann beliebig oft wiederholt werden. Als praktikabel haben sich zwei bis fünf Durchläufe herausgestellt. Mithilfe des Polfilters und der Kamera kann der Fortschritt der Kristallisation beobachtet werden. Ist nach der Prozedur kein geeigneter Einkristall in der Kapillare zu erkennen, so kann der Vorgang bei anderen Temperaturen und mit daraus resultierenden Leistungsstufen erneut durchgeführt werden.

Zusammenfassend muss erwähnt werden, dass das Vorliegen einer polykristallinen Masse (vgl. *Abbildung 6.9(a)*) unabdingbar ist. Bisher konnten keine Kristalle aus ausschließlich glasartig erstarrenden Substanzen gewonnen werden.



(a) polykristalliner Zustand

(b) Schmelzzone

(c) Einkristall löscht aus

**Abbildung 6.9:** Verschiedene Zustände des zu züchtenden Materials in einer Kapillare mit ca. 0.4 mm Durchmesser.

### 6.1.5 Ergebnisauswertung

In den *Abbildungen 6.9* sind Screenshots zu sehen (Anm.: Kristallzucht von  $\text{ZnMe}_2$ ), die eine erfolgreiche Züchtung verdeutlichen. In Bild *6.9(a)* zeigen helle und unregelmäßige Reflexionen den polykristallinen Zustand an. Nach Anwendung des  $\text{CO}_2$ -Lasers (Bild *6.9(b)*) und der Durchführung der Prozedur wie oben beschrieben kann nach einigen Stunden ein einkristalliner Bereich, wie Bild *6.9(c)* zeigt, erhalten werden. Im polarisierten Licht sieht man deutlich die Auslöschung des Kristalls.

Im Anschluss kann auf die zur Messung vorgesehene Temperatur eingestellt werden. Beim Abkühlen ist darauf zu achten, die Temperatur langsam zu verringern, um ein Brechen des Kristalls zu verhindern.

Im Laufe dieser Arbeit war es möglich, Verbindungen zu kristallisieren und damit Kristallstrukturen anzufertigen, zu denen bereits über viele Jahre theoretische Untersuchungen gemacht worden sind<sup>[132]</sup>, aber mangels einkristallinen Materials kein Vergleich zu aussagekräftigen experimentellen Strukturparametern aus dem festen Zustand möglich war. Hierzu gehören Metallalkyle der Gruppe 12  $\text{ZnMe}_2$ ,  $\text{ZnEt}_2$ ,  $\text{Zn}^i\text{Pr}_2$  und  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$ . Sie werden zusammen mit dem ebenfalls erstmals im Festkörper untersuchten höheren Homologen  $\text{CdMe}_2$  im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 6.2 OHCD-Kristallzucht zur Strukturbestimmung einfacher molekularer Metallalkyle

Von HAALAND *et al.* wurden bereits die Molekülstrukturen von sieben Dialkylzinkverbindungen ( $\text{ZnR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $^t\text{Bu}$  u.a.) mit der Dichtefunktionaltheorie B3LYP/SDD berechnet und die erhaltenen Strukturparameter solchen aus den experimentell bestimmten Gasphasenstrukturparametern aus Elektronenbeugungsexperimenten gegenübergestellt.<sup>[132]</sup> Bislang war es nicht möglich, Festkörperstrukturen dieser Verbindungen zu erhalten. Experimente zur Kristallzüchtung scheiterten zumeist am raschen Kristallwachstum und der damit verbundenen komplizierten Verzwilligung. Durch das zonenweise Aufschmelzen bei der OHCD-Methode umgeht man die Problematiken der bisher versuchten Züchtungsmethoden zumindest teilweise. Erst im Jahre 2003 wurden Kristallstrukturen der Trimethyl-Gruppe-13-Verbindungen, deren Einkristalle mit der OHCD-Methode gezüchtet wurden, von BOESE *et al.* gemessen und publiziert.<sup>[133]</sup> Dabei zeigte sich auch, dass der relativ hohe Temperaturgradient bei der OHCD-Methode bei der Kristallisation von  $\text{GaMe}_3$  eine monokline Phase ergibt, während in unserer Arbeitsgruppe kurz zuvor durch Kristallzucht aus einem Flüssig/Fest-Gleichgewicht eine tetragonale Phase von  $\text{GaMe}_3$  erhalten wurde.<sup>[134]</sup> Im Folgenden werden die Kristall-

strukturen der Zinkorganyle und des höheren Homologen  $\text{CdMe}_2$  in Tabellen zusammen mit berechneten Strukturparametern und ausgewählten Strukturparametern der Gasphasenstrukturen[132] aufgeführt und kurz diskutiert.

### 6.2.1 Bivalente Zinkorganyle

Die hier verwendeten Proben der Zinkverbindungen wurden freundlicherweise von meinem Laborkollegen M. ULLRICH zur Verfügung gestellt. Nachdem die Zinkorganyle in geeignete Kapillaren kondensiert und diese abgeschmolzen wurden, konnten mit den in *Tabelle 6.1* aufgelisteten Parametern erfolgreich Einkristalle gezüchtet werden. Als Kühlanlage kam das Gerät *Oxford Cryostream 700* zum Einsatz.

**Tabelle 6.1:** Parameter für eine Einkristallzucht mit der OHCD-Methode.

Parameter	$\text{ZnMe}_2$	$\text{ZnEt}_2$	$\text{Zn}^i\text{Pr}_2$	$\text{Zn}^t\text{Bu}_2$	$\text{CdMe}_2$	$\text{HgMe}_2$
Schmelzpunkt <sup>a</sup> [°]	-56	-43	-49	-15.3	-13.3	-43
Kühltemperatur [°]	-85	-80	-80	-50	-30	-140
$P_{\text{LASER}}$ [V]	0.330	0.330	0.330	0.330	0.330	0.320
$P_m$ <sup>b</sup> [%]	83.5	86.3	86.5	88.0	87.3	85.6
Zyklus [h/1cm]	$3 \times 7$	$2 \times 5$	$2 \times 4$	$2 \times 7$	$3 \times 7$	$2 \times 7.5$

<sup>a</sup>Der Schmelzpunkt wurde durch langsames Aufschmelzen der kristallinen Masse gemessen.

<sup>b</sup>Leistungsstufe des LASERs, bei der die Substanz im Kühlstrom gerade schmilzt.

#### $\text{ZnMe}_2$

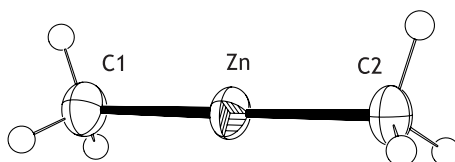
Dimethylzink kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle, die über intermolekulare Kontakte zwischen dem Zinkatom des einen und der Alkylgruppe der Nachbarmoleküle verknüpft sind. Die erhaltenen Beugungsintensitäten der  $\text{ZnMe}_2$ -Messung konnten zunächst auf unterschiedliche Weise indiziert werden. Bei einer tetragonalen Indizierung gelangt man zu einer falschen Strukturlösung mit stark gewinkelten  $\text{ZnMe}_2$ -Molekülen. Quantenchemische Berechnungen ergaben nämlich für das Biegepotential, das für den so fälschlicherweise verfeinerten Winkel von  $\angle \text{CZnC} = 88^\circ$  nötig wäre, unrealistisch hohe Werte (etwa  $120 \text{ kJ/mol}$ ). Ein solcher Energiebetrag könnte auch durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Kristall nicht aufgebracht werden. Eine monokline Indizierung mit wenigen Reflexen führte schließlich auf eine sinnvolle Strukturlösung mit annähernd linearer Koordinationsgeometrie am Zn-Atom. Die Dimethylzinkmoleküle sind im Kristall so angeordnet, dass sie abwechselnd senkrecht aufeinanderstehen (s. *Abbildung 6.11*).



## 6.2. OHCD-Kristallzucht zur Strukturbestimmung einfacher molekularer Metallalkyle

**Tabelle 6.2:** Vergleich der Strukturparameter von  $\text{ZnMe}_2$  im Kristall, in der Gasphase (GED) und aus Berechnungen (B3LYP/SDD). Längen in Å und Winkel in  $^\circ$ .

$\text{ZnMe}_2$	XRD	GED	B3LYP/SDD
Zn–C	1.936/9(3)	1.930(2)	1.945
C1A $\cdots$ Zn	3.266(3)		
C2B $\cdots$ Zn	3.377(3)		
C1C $\cdots$ Zn	3.398(3)		
C2D $\cdots$ Zn	3.619(3)		
$\sphericalangle$ CZnC	179.2(2)	180.0	180.0
$\sphericalangle$ ZnCH	111( $\emptyset$ )	112.5(5)	110.8
$\tau$ HCCH	5( $\emptyset$ )	150	180

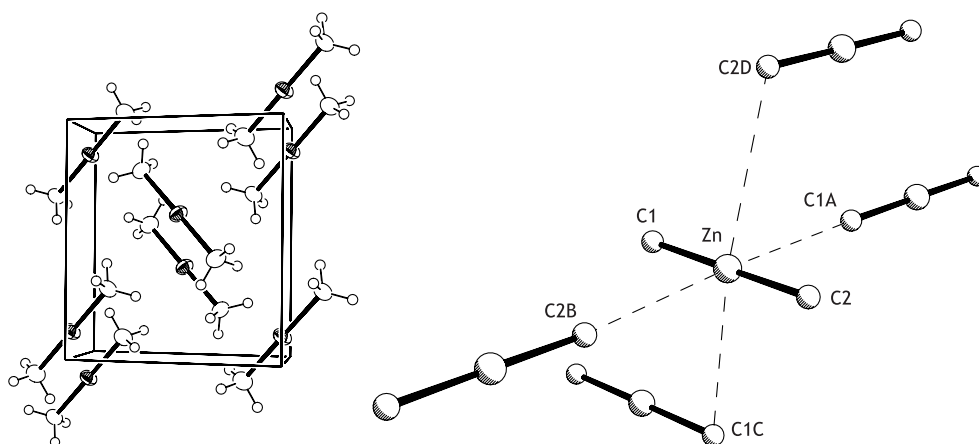


**Abbildung 6.10:** Kristallstruktur von Dimethylzink. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Das „Fischgrätenmuster“, das Dimethylzink hier in der Elementarzelle zeigt, erinnert an die Kristallstruktur von  $\text{XeF}_2$ , in dem ebenfalls drei Schweratome im Molekül linear angeordnet sind. Xenon(II)fluorid kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$ , allerdings mit nur zwei Molekülen in der Elementarzelle.<sup>[135]</sup>

Die Zn–C-Abstände betragen 1.936(3) bzw. 1.939(3) Å und zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten (1.945 Å) und der Gasphasenstruktur (1.930 Å). Der Winkel  $\sphericalangle$  CZnC beträgt im Kristall 179.2(2) $^\circ$  und weicht damit nur unwesentlich vom linearen Grundzustand für das freie Molekül ab.

Aufgrund der Schwierigkeiten, die Positionen der H-Atome im Röntgenbeugungsexperiment genau festzulegen werden hier die gut bestimmbaren intermolekularen Zn  $\cdots$  C-Abstände diskutiert. Die kürzesten dieser intermolekularen Metall-Kohlenstoff-Abstände zwischen Nachbarmolekülen betragen im Kristall von  $\text{ZnMe}_2$  3.266(2) Å (C1A  $\cdots$  Zn). Damit liegen sie in der gleichen Größenordnung wie im  $\text{GaMe}_3$  (3.149 Å), was auch zu erwarten ist, da die Kovalenzradien beider Metallatome mit 1.25 Å gleich groß sind.<sup>[134]</sup> Der C2B  $\cdots$  Zn-Kontakt zu einem weiteren Nachbarmolekül in der gleichen Ebene (s. *Abbildung 6.11*) ist mit 3.377(3) Å etwas länger. Die Kohlenstoff-Zink-Abstände zu den Molekülen der darüber und darunterliegenden Ebenen variieren zwischen 3.398(3) (C1C  $\cdots$  Zn)

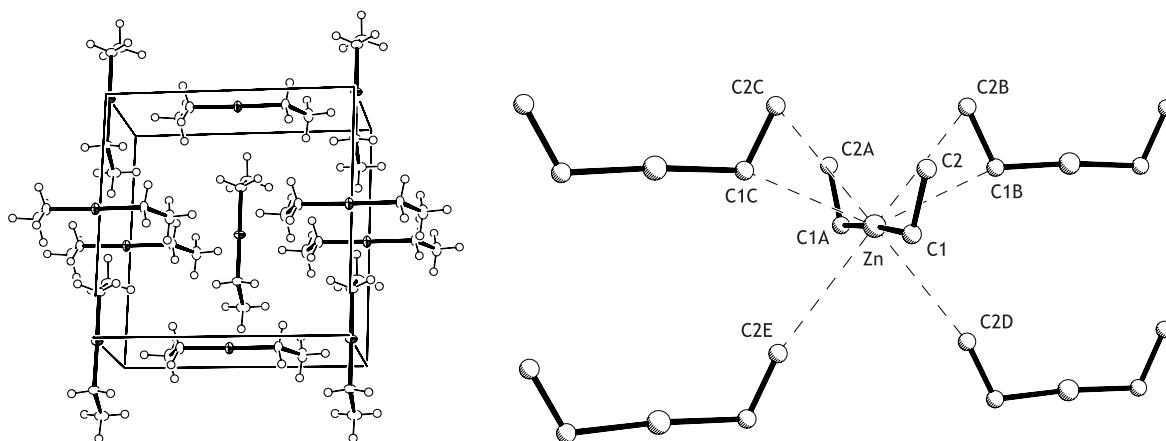


**Abbildung 6.11:** Darstellung der Elementarzelle (links) und der räumliche Umgebung eines Dimethylzinkmoleküls (rechts; die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

und  $3.619(3) \text{ \AA}$  ( $\text{C2D} \cdots \text{Zn}$ ). Somit ist das Zinkatom in einem Dimethylzinkmolekül von schwachen Kontakten zu Nachbarmolekülen geprägt.

### $\text{ZnEt}_2$

Diethylzink kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1md$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle, die über intermolekulare Kontakte zwischen den Zinkatomen und den Alkylgruppen benachbarter Moleküle verknüpft sind (s. *Abbildung 6.12*).



**Abbildung 6.12:** Darstellung der Elementarzelle (links) und der räumlichen Umgebung eines Diethylzinkmoleküls (rechts; die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

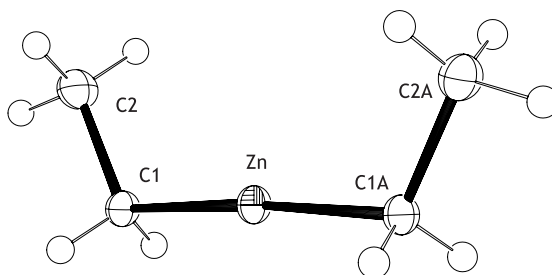
Der kürzeste intermolekulare  $\text{C} \cdots \text{Zn}$ -Abstand beträgt  $3.267(3) \text{ \AA}$  ( $\text{C1B/C} \cdots \text{Zn}$ , s. *Abbildung 6.12*) und ist somit genauso lang wie der kürzeste Zink-Kohlenstoffabstand im Kristall von  $\text{ZnMe}_2$  ( $3.266(3) \text{ \AA}$ ). Durch die versetzte Anordnung der Moleküle steht auch C2B in räumlicher Nähe zum benachbarten Zinkzentrum und hat einen Abstand von

## 6.2. OHCD-Kristallzucht zur Strukturbestimmung einfacher molekularer Metallalkyle

**Tabelle 6.3:** Vergleich der Strukturparameter von  $\text{ZnEt}_2$  im Kristall, in der Gasphase (GED) und aus Berechnungen (B3LYP/SDD). Längen in Å und Winkel in °.

$\text{ZnEt}_2$	XRD	GED	B3LYP/SDD
Zn–C	1.950(4)	1.950(2)	1.960
C1B/C...Zn	3.267(3)		
C2B/C...Zn	3.490(4)		
C2D/E...Zn	3.541(4)		
$\sphericalangle$ C1ZnC1A	175.6(3)	180.0	179.9
$\sphericalangle$ ZnC1C2	115.6(3)	114.5(3)	114.2
$\tau$ C2C1C1AC2A	0	79(12)	157

3.490(3) Å (C2B/C...Zn). Der Abstand vom Zinkatom zum nächsten Kohlenstoffatom in der darunterliegenden Ebene beträgt 3.541(4) Å, wodurch, wie auch in der Kristallstruktur von Dimethylzink, insgesamt vier Nachbarmoleküle um ein Zinkatom im Diethylzinkmolekül angeordnet sind.

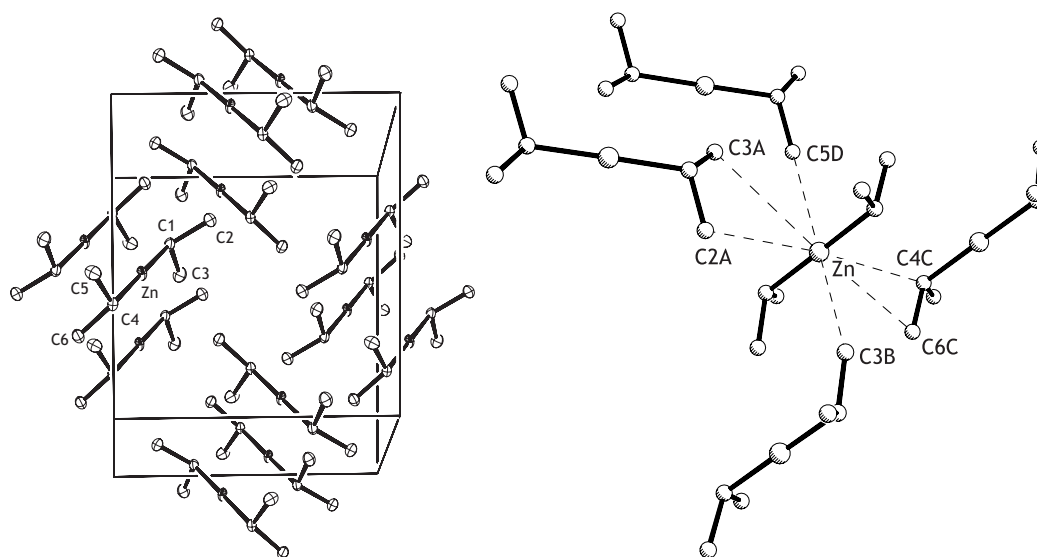


**Abbildung 6.13:** Kristallstruktur von Diethylzink. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Außerdem fällt in der Kristallstruktur von  $\text{ZnEt}_2$  auf, dass die endständigen, also  $\beta$ -ständigen Methylgruppen gleich ausgerichtet sind (s. *Abbildung 6.13*), während sowohl in berechneten als auch in der experimentellen Gasphasenstruktur abweichende Konformationen gefunden werden. Die Torsionswinkel  $\tau$  C2–C1–C1A–C2A sind XRD: 0°, GED: 79(12)° und B3LYP: 157°. Im Gegensatz dazu wird der Winkel  $\sphericalangle$  ZnCC durch quantenchemische Berechnungen mit 114.2° gut wiedergegeben. Er beträgt in der Kristallstruktur 115.6(3)° und in der Gasphasenstruktur 114.5(3)°. Die Zn–C-Abstände im Festkörper entsprechen den Bindungslängen in der Gasphase (1.950 Å) werden aber typischerweise etwas größer berechnet (1.960 Å).

### $\text{Zn}^i\text{Pr}_2$

Di-*iso*-propylzink kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle (s. *Abbildung 6.14*). Die Zn–C-Bindungslängen entspre-



**Abbildung 6.14:** Darstellung der Elementarzelle (links) und der räumlichen Anordnung um ein Di-*iso*-propylzinkmolekül (rechts). Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

chen im Kristall mit rund 1.963(2) bzw. 1.937(2) Å in etwa dem Abstand in der Gasphasenstruktur (1.961(3) Å, s. *Tabelle 6.4*).

**Tabelle 6.4:** Vergleich der Strukturparameter von  $\text{Zn}^i\text{Pr}_2$  im Kristall, in der Gasphase (GED) und aus Berechnungen (B3LYP/SDD). Längen in Å und Winkel in °.

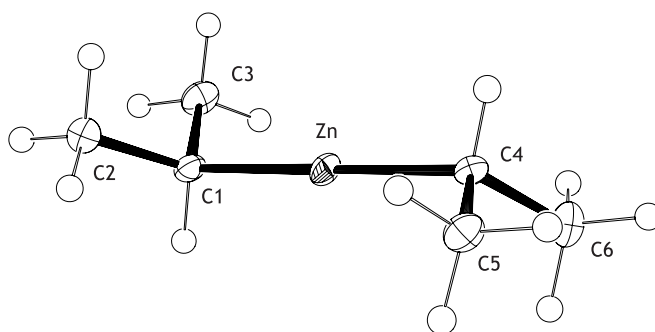
$\text{Zn}^i\text{Pr}_2$	XRD	GED	B3LYP/SDD
Zn–C	1.963/7(2)	1.961(3)	1.975
C6C...Zn	3.459(2)		
C4C...Zn	3.584(2)		
C2A...Zn	3.629(3)		
C3A...Zn	3.688(2)		
C3B...Zn	3.707(2)		
C5D...Zn	3.858(2)		
$\sphericalangle$ CZnC	179.1(1)	178.0(7)	179.9
$\sphericalangle$ ZnC1C2	112.5/113.0(2)	112.0(2)	111.8
$\sphericalangle$ C2C1C2	109.4(2)/110.7(2)	110.8(4)	110.9
$\tau$ HC1C4H	170	134(6)	146
$\tau$ C2C1C4H5	167.4(1)		

Die Umgebung am Zinkatom ist erwartungsgemäß linear ( $\sphericalangle$  C1ZnC4 = 179.1(1)°). Die zwei Winkel  $\sphericalangle$  ZnCC sind mit 112.5(2) bzw. 113.0(2)° so groß, wie sie auch im Rahmen der Standardabweichungen in der Gasphase zu finden sind. Die in  $\text{Zn}^i\text{Pr}_2$  gegenüberstehenden *iso*-Propylgruppen sind im Festkörper um die CZnC-Achse um rund 10°

## 6.2. OHCD-Kristallzucht zur Strukturbestimmung einfacher molekularer Metallalkyle

gegeneinander verdreht, was sich in einem HC1C4H-Torsionswinkel von  $170^\circ$  bzw. einem C2C1C4C5-Winkel von  $167.4(1)$  niederschlägt. Diese Verdrehung fällt bei der quantenchemisch berechneten Struktur und der Gasphasenstruktur noch stärker aus (s. *Tabelle 6.4*) und ergibt Werte von  $134(6)^\circ$  (GED) und  $146^\circ$  (B3LYP).

Wie Berechnungen ergaben, ist die Rotationsbarriere um die CZnC-Achse in allen Alkylzinkverbindungen extrem gering, was sich in den „large-amplitude-motions“ und damit hohen Standardabweichungen in den Gasphasenstrukturen widerspiegelt.



**Abbildung 6.15:** Kristallstruktur von Di-*iso*-propylzink. Die Ellipsoide zeigen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

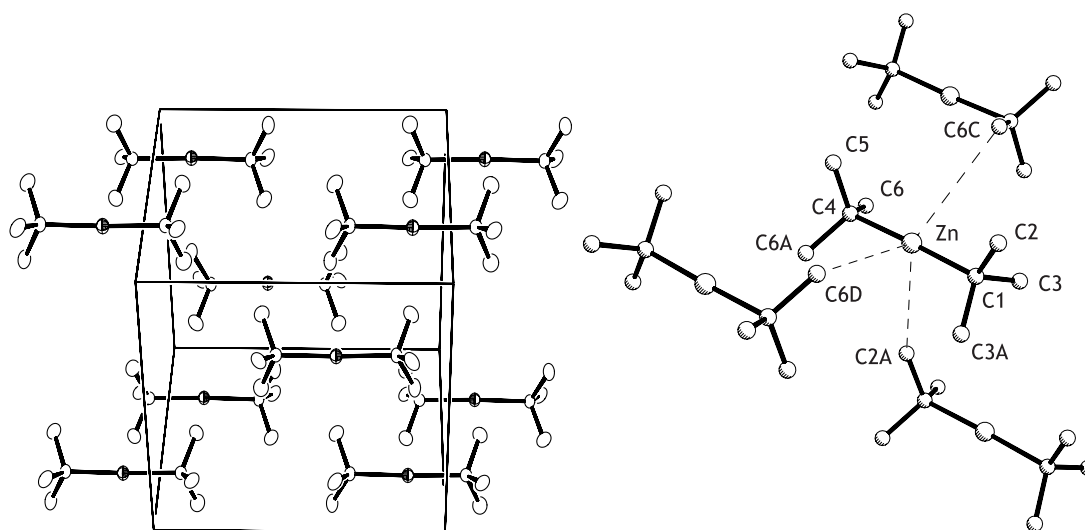
Die kürzesten intermolekularen Zn $\cdots$ C-Abstände benachbarter Moleküle betragen in Zn<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>  $3.459(2)$  und  $3.584(2)$  Å und sind damit rund  $0.2$  Å länger als in den Kristallstrukturen der Verbindungen ZnMe<sub>2</sub> und ZnEt<sub>2</sub>. Weitere intermolekulare Zink-Kohlenstoff-Abstände betragen in Zn<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>  $3.629(7)$  Å (C2A $\cdots$ Zn) bis  $3.858(2)$  Å (C5D $\cdots$ Zn). Dadurch ist ein Zinkzentrum von vier nächsten Nachbarmolekülen umgeben.

### Zn<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>

Als letzter Vertreter der Alkylzinkverbindungen wurde Di-*tert.*-butylzink kristallisiert und röntgenographisch untersucht. Diese Verbindung zeigt deutliche Temperatursensitivität. Sie zersetzt sich nicht nur äußerst schnell in der Kapillare, sondern lässt sich zudem nicht auf Temperaturen unter  $-75^\circ\text{C}$  abkühlen, ohne dass der gezüchtete Kristall zerstört wird. Ein Züchten bei tieferen Temperaturen gelang auch nach mehreren Anläufen nicht. Aus diesem Grunde konnte die Messung nur bei  $-70^\circ\text{C}$  durchgeführt werden.

Di-*tert.*-butylzink kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle, die alle gleich ausgerichtet sind.

Die Zn–C-Abstände werden in der Kristallstruktur im Vergleich zur berechneten Struktur mit  $1.988$  Å gut wiedergegeben (XRD:  $1.982(2)$ ,  $1.987(2)$  Å) und sind knapp  $0.01$  Å länger als in der experimentellen Gasphasenstruktur. Der Torsionswinkel  $\tau$  C2C1C4C6 von  $0.5^\circ$  zeigt in Zn<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub> an, dass die *tert.*-Butylgruppen zueinander über das Zinkatom hinweg *eclipsed* stehen und ist somit vergleichbar mit der experimentellen Gasphasenstruktur



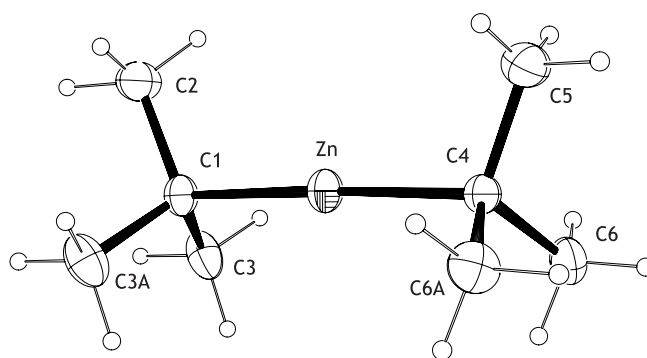
**Abbildung 6.16:** Darstellung der Elementarzelle (links) und der räumlichen Umgebung eines Di-*tert.*-butylzinkmoleküls (rechts). Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

**Tabelle 6.5:** Vergleich der Strukturparameter von  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$  im Kristall, in der Gasphase (GED) und aus Berechnungen (B3LYP/SDD). Längen in Å und Winkel in °.

$\text{Zn}^t\text{Bu}_2$	XRD	GED	B3LYP/SDD
Zn–C	1.982/7(2)	1.974(3)	1.988
C2A $\cdots$ Zn	3.902(2)		
C6C/D $\cdots$ Zn	3.950(2)		
$\sphericalangle$ CZnC	177.4(2)	180.0	180.0
$\sphericalangle$ ZnCC	109.2–112.6	110.3(2)	109.8
$\tau$ C2C1C4C6	0.5(1)	4(8)	0

( $\tau = 4(8)^\circ$ ). Allerdings liegen in der Gasphase beide Konformationen, *eclipsed* und *staggered*, aufgrund der geringen Rotationsbarriere um die Zn–C1-Bindung im Gleichgewicht vor ( $\Delta E_{\text{rot}} = 0.07 \text{ kJ/mol}$ ).

Ein  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$ -Molekül ist im Kristall von drei deutlich versetzten Nachbarmolekülen umgeben, die längere C  $\cdots$  Zn-Kontakte aufweisen als es in den Kristallstrukturen des Methyl-, Ethyl- oder *iso*-Propylzink der Fall ist. Diese intermolekularen Zn  $\cdots$  C-Abstände betragen im Kristall von Di-*tert.*-butylzink 3.902(2) (C2A  $\cdots$  Zn) bzw. 3.950(2) Å (C6C/D  $\cdots$  Zn) und sind somit 0.65 Å länger als die kürzesten in den anderen Dialkylzinkverbindungen gemessenen Abstände (3.266(3) Å in  $\text{ZnMe}_2$ ).



**Abbildung 6.17:** Kristallstruktur von Di-*tert.*butylzink. Die Ellipsoide zeigen 20%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

### Vergleich der Dialkylzinkverbindungen

Ein Vergleich aller vier Zinkorganyle macht deutlich, dass sich der Abstand vom Zinkatom zum  $\alpha$ -C-Atom kontinuierlich von der methyl- zur butyl-substituierten Verbindung verlängert (1.936(3) in  $\text{ZnMe}_2$  bis 1.987(2) Å in  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$ ). Zudem sind die hier vorgestellten Zinkalkylverbindungen am Zinkatom linear angeordnet, wobei der Winkel  $\angle \text{CZnC}$  um maximal  $4.4^\circ$  variiert. Die größte Rotationsbarriere um diese CZnC-Achse fällt mit  $0.25 \text{ kJ/mol}$  für Diethylzink sehr niedrig aus.

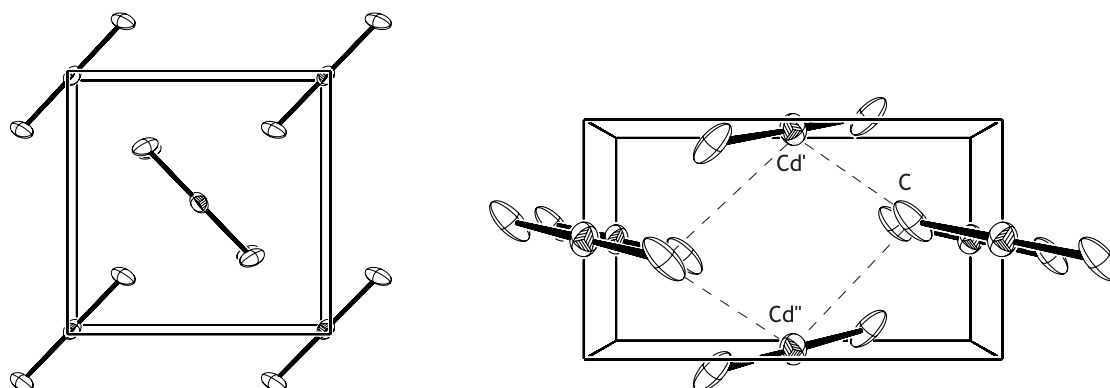
Die intermolekularen  $\text{Zn} \cdots \text{C}$ -Abstände sind in den untersuchten Zinkalkylen sehr unterschiedlich. Während in Dimethyl- und Diethylzink die nächsten Nachbaralkylgruppen nur 3.26 Å von Zinkatom entfernt sind, aggregiert Di-*iso*-propylzink sehr komplex mit vier Nachbarmolekülen mit  $\text{Zn} \cdots \text{C}$ -Abständen von 3.46 bis 3.86 Å. Schließlich ist auffällig, dass mit zunehmender Größe der Zinksubstituenten eine Ausrichtung der Moleküle stattfindet. Während Dimethyl- und Diethylzink eine  $90^\circ$ -Anordnung bevorzugen, stellt *iso*-Propylzink offensichtlich eine Zwischenstufe dar um im Kristall von Di-*tert.*-butylzink schließlich eine parallele Anordnung einzunehmen.

## 6.2.2 Weitere bivalente Gruppe-12-Alkyle

### $\text{CdMe}_2$

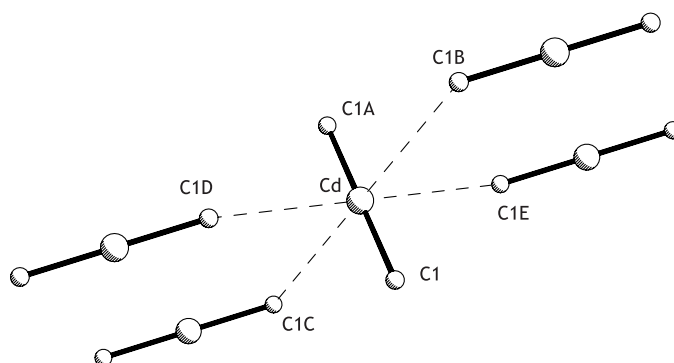
Der durch OHCD-Methode erhaltene  $\text{CdMe}_2$ -Kristall lag als Zwilling von Zwillingen vor, was durch die Metrik der Zelldimensionen möglich wird.

Dimethylcadmium kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n11$  und enthält zwei Moleküle in der Elementarzelle. Wie aus *Abbildung 6.18* ersichtlich liegen die Cd-Atome gleich ausgerichteter Moleküle in einer Ebene, von der die Cd-C-Vektoren um ca.  $9^\circ$  abweichen. Die Moleküle der nächsten Ebene sind um  $90^\circ$  zu den darunterliegenden gedreht und „auf Lücke“ versetzt angeordnet. Dadurch ist ein Cadmiumatom in



**Abbildung 6.18:** Kristallstruktur und Elementarzelle von Dimethylcadmium. Die Ellipsoide zeigen 20%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die H-Atome sind nicht eingezeichnet.

einem  $\text{CdMe}_2$ -Molekül von vier Nachbarmolekülen umgeben, wobei die intermolekularen  $\text{C} \cdots \text{Cd}$ -Abstände  $3.444(4) \text{ \AA}$  bzw.  $3.813(4) \text{ \AA}$  betragen (s. *Abbildung 6.19*).



**Abbildung 6.19:** Darstellung der räumlichen Anordnung um ein Cadmiumzentrum. Die H-Atome sind nicht eingezeichnet.

**Tabelle 6.6:** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{CdMe}_2$ . Längen sind in  $\text{\AA}$  und Winkel in  $^\circ$  angegeben.

$\text{CdMe}_2$	XRD
C–Cd	$2.128(4)$
C1D/E $\cdots$ Cd	$3.444(4)$
C1B/C $\cdots$ Cd	$3.813(4)$
$\sphericalangle$ CCdC	180

Der Kovalenzradius von Cadmium beträgt  $1.41 \text{ \AA}$  und ist somit  $0.16 \text{ \AA}$  größer als der des Galliums oder Zinks. Dies spiegelt sich in etwas längeren C–Cd-Abständen mit  $2.218(4) \text{ \AA}$  wider. Die kürzesten intermolekularen  $\text{C} \cdots \text{Cd}$ -Wechselwirkungen dürften mit  $3.444(4) \text{ \AA}$  hinsichtlich des größeren Van-der-Waals-Radius' und Kovalenzradius' des Cadmiumatoms

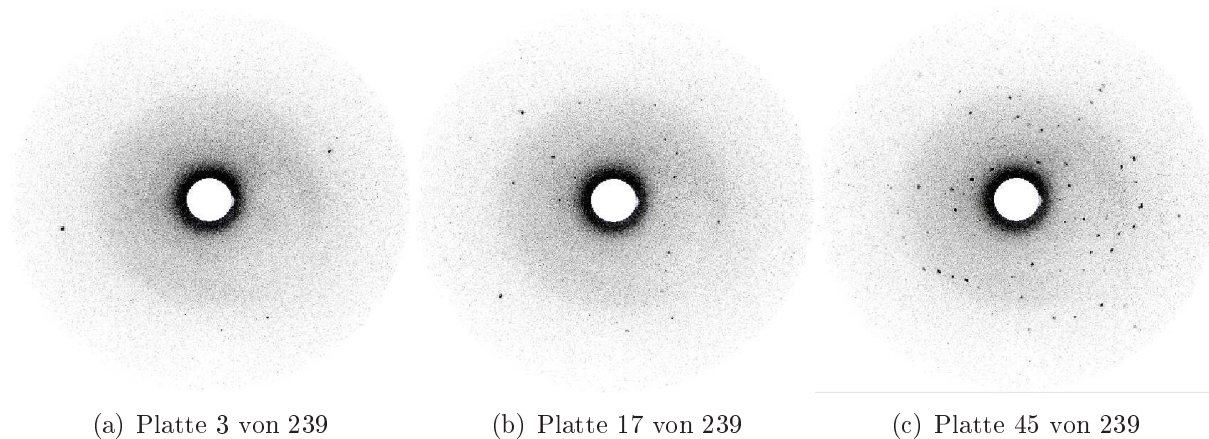


mit einem  $C \cdots Zn$ -Abstand von  $3.266(3) \text{ \AA}$  im Kristall von Dimethylzink vergleichbar sein. Gegenüber dem Alkyl des Nachbarlements Indium, dem Trimethylindium ( $In \cdots C' = 3.083 \text{ \AA}$ ,  $r_K = 1.50 \text{ \AA}^{[136]}$ ), fällt dieser Abstand allerdings im Cadmiummethyl deutlich länger aus.

### ***HgMe<sub>2</sub>***

Um die Reihe der Strukturuntersuchungen an den homologen Gruppe-12-Organylverbindungen zu komplettieren, wurde schließlich noch eine Probe von Dimethylquecksilber kristallisiert. Nach zahlreichen Versuchen mit unterschiedlichen OHCD-Kristallisationsprozeduren konnte einkristallines Material erhalten werden. Nachdem auf den ersten Imageplates nur sehr wenige Beugungsreflexe zu beobachten waren, nahm die Zahl der Signale bei einer Messtemperatur von  $133 \text{ K}$  über einen Zeitraum von  $2.5 \text{ h}$  zu (s. *Abbildung 6.20*). Nachdem die Platte für  $\varphi = 359^\circ$  deutlich mehr Reflexe zeigte als am Startpunkt der Messung bei  $\varphi = 0^\circ$ , wurde die Messung ohne Veränderung der Parameter neu gestartet. Beim zweiten Durchlauf zeigten die Imageplates 1 bis 40 im Gegensatz zum ersten Durchlauf eine Anzahl an Beugungsintensitäten, die mit denen der restlichen Platten vergleichbar waren. Dies kann als Indiz für einen Phasenübergang gewertet werden.

Leider ist es uns bis zur Abgabe dieser Arbeit nicht gelungen die Struktur zu lösen, da wie auch bei  $ZnMe_2$  und  $CdMe_2$  wahrscheinlich eine komplizierte Verzwilligung vorliegt.



**Abbildung 6.20:** Imageplate-Aufnahmen, die die zunehmende Verbesserung der Beugungsintensitäten während der Messung verdeutlichen. Bei der anschließenden zweiten Messung waren die Platten 1 bis 40 in ihren Beugungsintensitäten ähnlich der der auf Platte 45.



---

# 7 Experimenteller Teil

---

## 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden, falls nicht anders angegeben, unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Der als Schutzgas verwendete Stickstoff wurde mittels BTS-Katalysator (BASF AG) und Molekularsieb (4 Å) von Sauerstoff- und Wasserspuren gereinigt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden bei 150 °C im Trockenschrank ausgeheizt, im heißen Zustand zusammengefügt, mehrmals evakuiert und mit Stickstoff oder Argon gespült. Bei längerer Lagerung wurden Schliffe regelmäßig nachgefettet, da flüchtige und insbesondere halogenhaltige Siliciumverbindungen das verwendete Silikonfett anlösen. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden (CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, Na/K-Legierung, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) getrocknet, destilliert und unter Schutzgas und über Molekularsieb aufbewahrt. Reaktionen, die den Einsatz gasförmiger Verbindungen wie Trifluormethyltrifluorsilan, Tetrafluorsilan, Dichlorsilan, Dimethylether u.a. erfordern, und alle fraktionierten Kondensationen wurden an einer modifizierten Hochvakuumanlage nach STOCK<sup>[137]</sup> durchgeführt. Darüber hinaus stand für die Handhabung extrem luftempfindlicher Flüssigkeiten und Feststoffe ein Handschuhkasten Labmaster 130 der FA. M. BRAUN mit Argonatmosphäre zur Verfügung.

## 7.2 Methoden zur Stoffcharakterisierung

### 7.2.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Die C-, H- und N-Werte wurden nach der üblichen Verbrennungsmethode bestimmt. Wegen der Bildung von Siliciumcarbid bei der Verbrennung von Organosiliciumverbindungen fielen die C-Werte stets zu niedrig aus, was durch bekannte Korrekturfaktoren berücksichtigt

wurde. Die meisten Proben konnten allerdings nicht auf diesem Wege analysiert werden, da sie Fluor enthalten.

### 7.2.2 Schmelz- und Siedepunktbestimmung

Die Bestimmung der Tieftemperaturschmelzpunkte erfolgte wahlweise in einem entsprechend temperierten bzw. in Kristallisationskapillaren im Stickstoff-Kryostrom des Diffraktometers. Die Bestimmung der Siedepunkte erfolgte bei der destillativen Reinigung der Verbindungen.

### 7.2.3 Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden in getrockneten, deuterierten Lösemitteln aufgenommen. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich hierbei um bei 21 °C über K/Na-Legierung gelagertes C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (FA. MERCK) oder über Molsieb (4Å) getrocknetes CDCl<sub>3</sub>. Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgen nach der  $\delta$ -Konvention in ppm; Signale mit positiven Vorzeichen sind bezüglich des Standards zu höheren Frequenzen verschoben. Als Referenz dienen die Lösemittelsignale (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) oder es wurde auf externe Standards bezogen (<sup>19</sup>F: CCl<sub>3</sub>F, <sup>29</sup>Si: SiMe<sub>4</sub>). Kopplungskonstanten sind ohne Vorzeichen als skalare Beträge angegeben. Die Geräte in *Tabelle 7.1* standen im Institut zur Verfügung, welche vom technischen Personal der WWU Münster bedient wurden:

In weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird bei den NMR-Angaben auf das Gerät verwiesen. Die Frequenzen, die für die Messung der jeweiligen Kerne an den zur Verfügung stehenden Geräten verwendet wurden, sind folgender Tabelle zu entnehmen:

**Tabelle 7.1:** Frequenzen [MHz] der jeweiligen Kerne an zur Verfügung stehenden Geräten

Gerät	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>15</sup> N	<sup>19</sup> F	<sup>28</sup> Si	<sup>31</sup> P
AC 200 (FA. BRUKER)	200.00	50.33		188.30		80.01
Avance 400 (FA. BRUKER)	400.00	100.62		376.46	79.49	
500 INOVA (FA. VARIAN)	499.83	125.69	50.65	470.26	99.30	

### 7.2.4 Infrarotspektren

IR-Spektren von gasförmigen und flüchtigen Substanzen wurden in einer 10 cm Gasküvette mit KBr-Fenstern gemessen. Flüssigkeiten wurden direkt durch Auftragung eines Tropfens der Substanz und Feststoffe nach direkter Verreibung zwischen zwei KBr-Fenstern

unter Schutzgasatmosphäre gemessen. Der Untergrund wurde unmittelbar vor der Messung an der evakuierten Gasküvette ermittelt und subtrahiert. Die Schwingungsbanden sind in Wellenzahlen ( $1/\text{cm}$ ) angegeben, für Intensitätsangaben wurden folgende Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit. Für die Messungen wurde ein FT/IR-Gerät PROSPECT IR der FA. MIDAC verwendet, das für Gasphasenanalysen direkt mit einer STOCK'schen Hochvakuumapparatur verbunden wurde.

### 7.2.5 Massenspektrometrie

Für flüchtige Verbindungen konnten massenspektrometrische Messungen an einem Gerät der Firma PFEIFFER Modell QMG 422 mit Sekundär-Elektronenvervielfacher (SEM) gemessen werden. Es wurde, wie die IR-Gaskammer, direkt mit der STOCK'schen Hochvakuumapparatur über YOUNG-Hähne verbunden. Gasphasenmessungen werden im Experimentalteil mit „GP-MS“ gekennzeichnet. Feststoffe wurden für die Messung in einer Glovebox abgefüllt und auf einem Gerät MAT 212 der Firma VARIAN vom technischen Personal der WWU Münster gemessen. Flüssigkeiten konnten über ein GC/MS-Gerät der Firma FINNIGAN MAT IDT 800 gemessen werden.

### 7.2.6 Röntgenstrukturanalysen

Zur Erstellung der Datensätze der Kristallstrukturen standen ein Vierkreisdiffraktometer „Enraf Nonius CAD4“ (Delft/NL) mit Kappa-Geometrie, gesteuert durch einen PC, sowie ein IPDS I (STOE) mit Image-Plate-Detektor, gesteuert durch ein OpenVMS Workstation zur Verfügung (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator). Außerdem wurden Messungen auf folgenden Geräten durchgeführt: Bruker SMART APEX CCD (rot. Anode, Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator) sowie NONIUS Kappa CCD. Für die Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle wurden nach Überprüfung unter dem Polarisationsmikroskop in einen Tropfen inerten, ölartigen Perfluorpolyether überführt, welcher dann an einem dünnen Glasfaden auf den Goniometerkopf aufgebracht wurde. Durch das im Stickstoffkühlstrom zu einem Glas erstarrende Öl wurden die Kristalle fixiert. Einkristalle von Substanzen, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorlagen, wurden durch *in-situ*-Kristallisation in dünnwandigen Duranglas-Kapillaren, welche direkt auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers befestigt wurden, im temperierbaren Kryostrom des Diffraktometers gezüchtet. Nach der im Rahmen dieser Arbeit eingerichteten OHCD-Technik<sup>1</sup> konnten ebenfalls Kristalle gezüchtet werden, die für die röntgenografische Untersuchung geeignet sind (Näheres in *Kapitel 6.1*).

---

<sup>1</sup><http://www.ohcd-system.com/infos/infos.htm>

Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXTL)<sup>[138]</sup> und wurden mit Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen (SHELXL-97), Wasserstoffatome mit isotropen Verschiebungsparametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert. Wasserstoffatome, deren Verfeinerung nicht möglich war, wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet.

### 7.2.7 Quantenchemische Berechnungen

Zur Berechnung von Molekülgeometrien und deren Optimierungen kam das Programmpaket TURBOMOLE in der Version 5.6 mit den Basissätzen TZVP, TZVPP und QZVP sowie die Methoden PBE und MP2 zum Einsatz. Für die Energieberechnungen wurden teilweise Einzelpunktberechnungen aus den DFT-Rechnungen mithilfe der MP2-Methode ermittelt. Theoretische IR-Spektren wurden mit GAUSSIAN 98<sup>[139]</sup> bzw. GAUSSIAN 03<sup>[139]</sup> jeweils mit dem Basissatz 6-31G\*<sup>[140]</sup> oder 6-311G\*\*(d,p)<sup>[141]</sup>, und dem Dichtefunktional B3Lyp berechnet. Die Umsetzung zur Spektrendarstellung erfolgte mit dem Freewareprogramm MolView V3.0<sup>2</sup> der HU Berlin. Dabei wurden die Spektren, soweit nicht anders beschrieben, nicht mit dem programminternen Korrekturfaktor verrechnet. Außerdem wurde „Peakwidth“ auf einen Wert von 15<sup>1</sup>/cm und „Shape“, welche den Graphen mit Gauss- und Lorentzfunktionen interpoliert, auf ein Verhältnis von 70:30 gesetzt. Mit ORIGIN 7.0 wurden die Spektren für die vorliegende Arbeit aufbereitet. Alle Geometrien wurden mit dem frei erhältlichen Programm MOLDEN 4.1<sup>3</sup> vorbereitet und auf dem ZIV-Cluster der Universität Münster gerechnet.

---

<sup>2</sup><http://pro122lin.chemie.hu-berlin.de/Molview/> von Pablo Wessig

<sup>3</sup><http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>

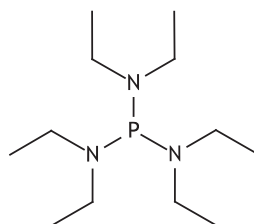
## 7.3 Synthese der Ausgangsverbindungen

### 7.3.1 Synthese der Edukte für die Ruppert-Reaktion

Für die Synthese der Ausgangsverbindungen Trifluormethyltrichlorsilan (**6**) und Trifluormethyltrifluorsilan (**7**) muss zunächst Tris(diethylamino)phosphan (**22**) synthetisiert werden. Das zur Verfügung stehende, gasförmige  $F_3CBr$  war nicht frei von Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff und musste deshalb kondensativ gereinigt werden.

#### 7.3.1.1 Synthese von Tris(diethylamino)phosphan (**22**)

In Anlehnung an eine Vorschrift von S. BUCHHEIM-SPIEGEL<sup>[142]</sup> werden in einem 500 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter 100 mL Pentan und 88 mL (0.6 mol) Diethylamin vorgelegt und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Hierzu werden nun 12.5 mL (0.1 mmol) frisch destilliertes Phosphor(III)chlorid unter starkem Rühren langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von ca. 40 mL entgastem Wasser werden beide Phasen getrennt und extrahiert, die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL trockenem Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird anschließend abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand erhält man mit Hilfe einer Vakuumdestillation bei einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von 0.1 mbar 18 g des gewünschten Produkts als farblose Flüssigkeit. Zur Aufbewahrung sollte sie bei höchstens  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden, da sie sich mit der Zeit unter Gelbfärbung zersetzt.



<b>Formel</b>	$C_{12}H_{30}N_3P$
<b>Molmasse</b>	247.23 g/mol
<b>Ausbeute</b>	18 g (73 mmol, 73 %)
<b>Sdp.</b>	$80\text{ }^\circ\text{C}$ (0.1 mbar)
<b>Dichte (25 °C)</b>	$\rho = 0.90\text{ g/mL}$
NMR-Bedingungen	$C_6D_6$ , $21\text{ }^\circ\text{C}$ , AC 200
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>	$\delta = 1.01\text{ ppm}$ (s, $CH_3$ ), $2.09\text{ ppm}$ (s, $CH_2$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = 14.1\text{ ppm}$ (s, $CH_3$ ), $39.6\text{ ppm}$ (s, $CH_2$ )
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b>	$\delta = 117.5\text{ ppm}$

### 7.3.1.2 Trocknung von Bromtrifluormethan

Zur Reinigung und Trocknung wird Bromtrifluormethan mit Hilfe dreier Kühlfallen fraktioniert kondensiert, wobei die erste Falle bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten wird, damit enthaltenes Wasser zurückbleibt. Die Mittlere wird mit einer Mischung fest-flüssigen Pentans auf eine Temperatur von  $-136\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und die dritte Kühlfalle wird schließlich mit Flüssigstickstoff temperiert. Die in der zweiten Kühlfalle enthaltene klare Flüssigkeit kann für die folgenden Reaktionen in eine dafür geeignete dickwandige Ampulle kondensiert werden. Wasserstoff und Sauerstoff, aber auch ein Teil des Bromtrifluormethans, werden hingegen in der dritten Falle kondensiert und können mittels angelegtem Vakuum entfernt werden. Mit dem Rückstand dieser Kühlfalle wird der Trocknungsprozess wiederholt und ebenfalls in eine dickwandige Ampulle mit Young-Hahn überführt, die in einem Trockeneis Dewargefäß gelagert wird.

### 7.3.2 Ruppert-Reaktion – Synthese von Trifluormethyltrichlorsilan (**6**)

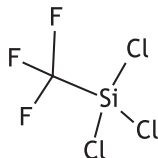
Zunächst wird das zur Reaktion benötigte Lösemittel Benzonitril über Nacht mit reichlich Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend bei ca.  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem verminderten Druck von 15 mbar destilliert.

Nach einer modifizierten, literaturbekannten Vorschrift von R. EUJEN *et al.*<sup>[103]</sup> werden in einem 500 mL Glaskolben mit Tropftrichter und Überdruckventil 100 mL Benzonitril und 85 mL Tetrachlorsilan bei einer Temperatur von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Vor Beginn der Reaktion leitet man für zwei Minuten Bromtrifluormethan durch ein in die Lösung tauchendes Glasrohr. Praktischerweise wird die  $\text{F}_3\text{CBr}$ -Ampulle während der Reaktion bei einer Temperatur von ca.  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, um nicht zu viel Druck aufzubauen. Dann lässt man langsam 125 mL  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  (**22**) in die stark gerührte Lösung tropfen und hält den Druck in der Apparatur bei ca. 0.2 bar. Es ist darauf zu achten, dass der Dampfdruck aus der Ampulle größer ist als der im Inneren des Kolbens, da sonst die Reaktionsmischung in die Ampulle zurückgedrückt werden kann. Die Lösung verfärbt sich zunehmend rötlich. Nachdem etwa 20 g Bromtrifluormethan in den Kolben geleitet wurden, wird bei Raumtemperatur noch für zwei Stunden gerührt. Das Produkt und nicht umgesetztes Tetrachlorsilan werden über zwei Tage in eine mit einem Kryostaten auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperierte Kühlfalle kondensiert, wobei die Reaktionsmischung sukzessive auf  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt wird.

Anders als in der Literatur beschrieben wird **6** vor der Fluorierung (s. Synthese 7.3.3) destilliert, um nicht umgesetztes  $\text{SiCl}_4$  (Sdp.  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zu entfernen, damit es nicht zu  $\text{SiF}_4$  fluoriert werden kann. Dies lässt sich erfahrungsgemäß im weiteren Verlauf der Reaktionen nicht mehr von  $\text{F}_3\text{C-SiF}_3$  separieren und macht eine zielgerichtete Synthese unmöglich.



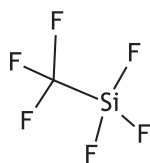
Man erhält **6** nach Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne bei 41 °C als sehr hydrolyseempfindliche, klare, stechend riechende Flüssigkeit, wobei nicht über 70 °C geheizt werden sollte, da sich das Produkt oberhalb dieser Temperatur zersetzt.



<b>Formel</b>	$\text{C F}_3 \text{Cl}_3 \text{Si}$
<b>Molmasse</b>	203.45 g/mol
<b>Ausbeute</b>	44.3 g (218 mmol, 43.5 %)
<b>Sdp.</b>	41 °C
<b>Dichte (25 °C)</b>	$\rho = 1.42 \text{ g/mL}$
NMR-Bedingungen	$\text{CDCl}_3$ , 21 °C, AC 200
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta = 114.2 - 133.0 \text{ ppm}$ (q, $^1J_{\text{CF}} = 316 \text{ Hz}$ )
$^{19}\text{F}$ -NMR	$\delta = -69.3 \text{ ppm}$ (s, $^1J_{\text{SiF}} = 314 \text{ Hz}$ )
<b>IR</b> (Gas)	$\tilde{\nu} = 539 \text{ (m)}$ $\delta_{\text{s}}(\text{SiCl})$ , 639 (vs) $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ , 1121 (vs) $\nu_{\text{as}}(\text{CF})$ , 1216 (m) $\nu(\text{SiC})$
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z = 183$ ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 2%), 168 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 8%), 152 ( $\text{M}^+ : \text{CF}_2$ , 1%), 133 ( $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ , 48%), 69 ( $\text{CF}_3$ , 26%), 50 ( $: \text{CF}_2$ , 63%), 31 (CF, 100%)

### 7.3.3 Synthese von Trifluormethyltrichlorsilan (**7**)

Wie in der Literatur<sup>[103]</sup> beschrieben, wird auf eine Suspension von 15.02 g Antimontrifluorid (84.0 mmol) und 40 mL trockenem Dibutylether 8.58 g (42.4 mmol) Trifluormethyltrichlorsilan (**6**) kondensiert. Die Reaktion wird bei -96 °C gestartet und über zwei Stunden auf maximal -45 °C erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile in eine mit Flüssigstickstoff gekühlte Falle kondensiert. Man erhält das sehr stechend riechende Gas nach einer fraktionierten Kondensation in der auf -130 °C temperierten Kühlfalle in mäßigen Ausbeuten mit starken Verunreinigungen an Tetrafluorsilan.



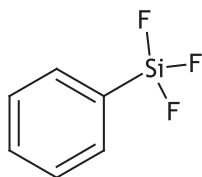

---

<b>Formel</b>	$\text{C F}_6 \text{ Si}$
<b>Molmasse</b>	154.09 g/mol
<b>Ausbeute</b>	2.9 g (18.8 mmol, 45 %)
<b>Smp.</b>	$-132^\circ\text{C}$
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 866, 1022$ (vs) $\nu(\text{SiF})$ , $1132$ (vs) $\nu(\text{SiC})$ , $1256$ (s) $\nu(\text{CF})$
<b>GP-MS (EI, 70 eV)</b>	$m/z = 154$ ( $\text{M}^+$ , 0.1%), $135$ ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 7.2%), $105$ ( $\text{M}^+ - \text{CF}_2$ , 1.9%), $85$ ( $\text{SiF}_3$ , 100%), $69$ ( $\text{CF}_3$ , 3.6%), $50$ ( $\text{CF}_2$ , 10.8%), $31$ ( $\text{CF}$ , 36.0%)

---

### 7.3.4 Synthese von Trifluor(phenyl)silan (21)

In Anlehnung an eine bekannte Synthese<sup>[122, 123]</sup> werden 40.2 g (190 mmol) Trichlor(phenyl)silan auf einen doppelten Überschuss Antimontrifluorid (67.9 g, 380 mmol) getropft und bei einer Temperatur von etwa  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach einer Stunde kann das Produkt in eine Kühlfalle oder ein Lagergefäß kondensiert werden. Man erhält 21.3 g Produkt als farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur gelagert werden kann.




---

<b>Formel</b>	$\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ F}_3 \text{ Si}$
<b>Molmasse</b>	162.18 g/mol
<b>Ausbeute</b>	21.3 g (0.13 mol, 69 %)
<b>Smp.</b>	$90^\circ\text{C}$
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 696$ (w), $740$ (w), $863$ (s), $972$ (vs), $1030$ (m), $1146$ (m), $1437$ (vw), $1602$ (vw), $3074$ (vw)
<b>MS (EI, 70 eV)</b>	$m/z = 162$ ( $\text{M}^+$ , 80.5%), $105$ ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 10.9%), $85$ ( $\text{SiF}_3$ , 46.7%), $77$ ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , 68.2%), $28$ ( $\text{F}_2$ , 100%)

---

### 7.3.5 Synthese der Perfluorphenylsilane

Das käuflich erworbene Brompentafluorbenzol kann ohne weitere Aufreinigung für die nachfolgenden Reaktionen nach gängigem GRIGNARD-Verfahren umgesetzt werden.

#### 7.3.5.1 Synthese von Triethoxy(pentafluorphenyl)silan (10)

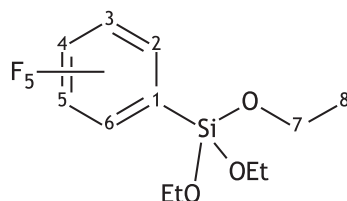
Für die Synthese von Triethoxy(pentafluorphenyl)silan sind zwei Varianten möglich. Wie sich in mehreren Versuchen gezeigt hat, erhält man bei der zweiten Variante höhere Ausbeuten.

**1. Variante:** In Anlehnung an eine Vorschrift von RANTALA et al.<sup>[143]</sup> werden 12.7 mL (24.7 g, 0.10 mol) Brompentafluorbenzol, 2.7 g (0.1 mol) Magnesiumspäne und 88.5 mL (83.2 g, 0.40 mol) Tetraethoxysilan in einen Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler gegeben. Dann werden langsam 70 mL trockener Diethylether zugetropft, um die Reaktion zu starten. Alternativ kann nach erfolgter Zugabe die Reaktionsmischung mit einer Heizpistole lokal erwärmt werden, bis sich die klare Lösung leicht bräunlich-trüb färbt. Verläuft die Reaktion zu heftig, kann sie mit einem bereitgestellten Eisbad verlangsamt werden. Nachdem die Reaktion gleichmäßig verläuft, wird mit einem Heizpilz für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die dunkelbraune Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist wird sie mit 150 mL <sup>n</sup>Heptan versetzt, um Magnesiumsalze zu präzipitieren. Über eine Vakuumdestillationsapparatur mit nachgeschalteter Kühlfalle (−196 °C) werden zunächst Lösemittel und flüchtige Bestandteile entfernt, um anschließend Triethoxypentafluorphenylsilan (**10**) bei einer Temperatur von 65 °C als farblose Flüssigkeit zu isolieren. Mit dieser Art der Reaktionsführung sind nicht mehr als 45 % Ausbeute zu erwarten.

**2. Variante:** 12.0 g (0.50 mol) Magnesiumspäne werden mit 20 mL Diethylether bedeckt und wenige Tropfen Brompentafluorbenzol zugegeben. Zum Starten der Reaktion gibt man ein paar Iodkristalle hinzu. Nach dem Reaktionsbeginn werden 30.8 mL (60.0 g, 0.24 mol) Brompentafluorbenzol in 80 mL Diethylether langsam zugetropft, so dass das Reaktionsgemisch bei gelindem Sieden gehalten wird. Anschließend lässt man die Lösung zwei Stunden unter Rückfluss rühren, bis das Magnesium weitestgehend verbraucht ist. Die so erhaltene, tiefbraune Lösung des GRIGNARD-Reagenzes wird unter Wasserbadkühlung zu einer Lösung von 213 mL (200 g, 1 mol,  $\rho = 0.94 \text{ g/mL}$ ) Tetraethoxysilan in 120 mL Diethylether getropft und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Anschließend werden 80 mL <sup>n</sup>Heptan zugegeben, um Magnesiumsalze auszufällen. Die Lösung wird über eine Fritte (Porung 4) filtriert und der Rückstand zweimal mit je 20 mL <sup>n</sup>Heptan gewaschen.

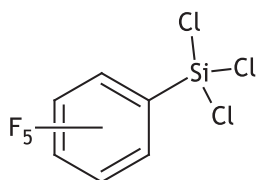
Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation über eine 20 cm-Füllkörperkolonne mit Raschigringen, nachdem das Lösemittel zunächst bei Raumtemperatur abkondensiert wurde. (1. Fraktion: 30 °C / 0.05 mbar (Si(OEt)<sub>4</sub>), 2. Fraktion: 65 °C / 0.05 mbar (Produkt)).



<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	330.32 g/mol
<b>Ausbeute</b>	42.24 g (128 mmol, 53 %)
<b>Sdp.</b>	65 °C (0.03 mbar)
NMR-Bedingungen	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, AC 200
<sup>1</sup> H-NMR	δ = 4.02 ppm (dq, CH <sub>2</sub> ), 1.28 (dt, CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	δ = 134.8 - 151.7 ppm (m, C2 - C6), 105.1 (t, C1), 59.1 (t, C7), 17.7 (q, C8)
<sup>19</sup> F-NMR	δ = -127.6 ppm (C2-F), -148.5 (C4-F), -160.5 (C3-F)

### 7.3.5.2 Synthese von Trichlor(pentafluorphenyl)silan (11)

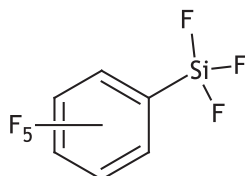
14.9 g (45.0 mmol) Triethoxy(pentafluorphenyl)silan (10), 19.8 mL (32.3 g, 0.27 mol) Thionylchlorid und eine Spatelspitze Pyridiniumchlorid werden beim Siedepunkt von Thionylchlorid (79 °C) für 24 Stunden refluxiert. Die Reinigung erfolgt durch eine fraktionierte Vakuumdestillation. Man erhält das Produkt mit Verunreinigungen an Pyridiniumchlorid in einem Temperaturbereich von 37 bis 42 °C und einem Druck von 0.67 mbar in fast quantitativen Ausbeuten (11.9 g, 39.6 mmol, 88 %). Das Produkt wird direkt weiter zu Trifluorpentafluorphenylsilan (12) umgesetzt.



<b>Formel</b>	C <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>5</sub> Si
<b>Molmasse</b>	301.50 g/mol
<b>Ausbeute</b>	11.9 g (39.5 mmol, 88 %)
<b>Sdp.</b>	37 - 42 °C (0.67 mbar)

7.3.5.3 Synthese von Trifluor(pentafluorphenyl)silan (**12**)

In Anlehnung an [123] werden 11.9 g (39.6 mmol) Trichlorpentafluorphenylsilan (**11**) auf einen doppelten Überschuss von Antimontrifluorid (14.3 g, 80 mmol) getropft. Anschließend wird bei moderater Hitze von ca. 70 °C die Mischung für zwei Stunden gerührt. Das Produkt erhält man durch Kondensation der Reaktionsmischung in eine auf -196 °C gekühlte Falle in guter Ausbeute oder destilliert bei einer Temperatur von 98 °C.



<b>Formel</b>	C <sub>6</sub> F <sub>8</sub> Si
<b>Molmasse</b>	252.09 g/mol
<b>Ausbeute</b>	7.66 g (30 mmol, 76 %)
<b>Sdp.</b>	98 °C
NMR-Bedingungen	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, AC 200
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	δ = 135.2 – 152.2 ppm (m)
<sup>19</sup> F-NMR	δ = -158.5 ppm ( <i>m</i> -F), -143.0 ( <i>p</i> -F <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 20.5 Hz, <sup>5</sup> J <sub>FF</sub> = 4.9 Hz), -129.5 (q, SiF <sub>3</sub> ), -126.4 ( <i>o</i> -F)
<b>IR</b> (Gas)	$\tilde{\nu}$ = 816 (m), 910 (m), 1001 (s), 1028 (vs) $\nu$ (SiF), 1113 (s) $\nu$ (SiC), 1113 (s), 1314 (w), 1489 (s), 1524 (m), 1651 (w)
<b>GP-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ = 252 (M <sup>+</sup> , 8%), 233 (M <sup>+</sup> -F, 2%), 148 (M <sup>+</sup> -SiF <sub>4</sub> , 41%), 85 (SiF <sub>3</sub> , 100%)

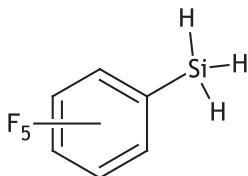
7.3.5.4 Synthese von Pentafluorphenylsilan (**13**)

Es können im Rahmen dieser Arbeit zwei neue Wege zur Synthese von Pentafluorphenylsilan (**13**) beschrieben werden.

**1. Variante:** Bei einer Temperatur von -60 °C werden zu 2.50 g (10.1 mmol) Pentafluorbrombenzol in 10 mL Pentan 6.25 mL (10.0 mmol, 1.6 M in Hexan) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzugegeben.<sup>[113]</sup> Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bis maximal -30 °C gerührt (oberhalb von -20 °C zersetzt sich Pentafluorphenyllithium explosionsartig!). Anschließend werden 12.5 mmol Monobromsilan auf die Suspension kondensiert und langsam

über zwei Stunden unter Rühren aufgetaut. 1.54 g (7.77 mmol, 78 %) Pentafluorphenylsilan werden durch mehrmaliges fraktioniertes Kondensieren aus der  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Kühlfalle isoliert.

**2. Variante:** 1.71 g (45.1 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 60 mL  $n$ Pentan werden über einen Tropftrichter mit integriertem Rührfisch bei einer Temperatur von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  sehr langsam zu 18.1 g (60 mmol) Pentafluorphenyltrichlorsilan (**11**) in 80 mL Diethylether getropft und gut gerührt. Man lässt innerhalb von drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird die Lösung vom entstandenen  $\text{LiAlCl}_4$  über eine Fritte getrennt und dreimal mit je 5 mL Diethylether nachgewaschen. Dann werden die Lösemittel Pentan und Ether über eine 6 cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Bei einem Siedepunkt von  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhält man 6.01 g (30.3 mmol, 67.2%) von **13**. Bis zu einer Ölbadtemperatur von  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  bleibt das Produkt unzersetzt.



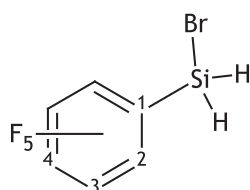
<b>Formel</b>	$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_5\text{Si}$
<b>Molmasse</b>	198.09 g/mol
<b>Ausbeute</b>	6.01 g (30.3 mmol, 67.2%)
<b>Smp.</b>	$-55\text{ }^{\circ}\text{C}$
<b>Sdp.</b>	$95\text{ }^{\circ}\text{C}$
NMR-Bedingungen	$\text{CDCl}_3$ , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 500 INOVA
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>	$\delta = 4.10\text{ ppm}$ (t, $^1J_{\text{SiH}} = 220\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FH}} = 5.5\text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = 100.6\text{ ppm}$ (s, C1), 136.0 – 150.0 ppm (m)
<b><math>^{19}\text{F}</math>-NMR</b>	$\delta = -160.9\text{ ppm}$ ( <i>m</i> -F), $-149.8$ ( <i>p</i> -F, $^3J_{\text{FF}} = 19.5\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FF}} = 3.5\text{ Hz}$ ), $-125.3$ ( <i>o</i> -F)
<b><math>^{29}\text{Si}</math>-NMR</b>	$\delta = -78.1\text{ ppm}$ (tq, $^1J_{\text{SiH}} = 220\text{ Hz}$ , $^3J_{\text{SiF}} = 10.4\text{ Hz}$ , $^5J_{\text{SiF}} = 1.7\text{ Hz}$ )
NMR-Bedingungen	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Avance 400
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>	$\delta = 4.03\text{ ppm}$ (t, $^1J_{\text{SiH}} = 220\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FH}} = 5.3\text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = 101.4\text{ ppm}$ (s, C1), 137.7 – 149.3 ppm (m)
<b><math>^{19}\text{F}</math>-NMR</b>	$\delta = -161.3\text{ ppm}$ ( <i>m</i> -F), $-150.5$ ( <i>p</i> -F, $^3J_{\text{FF}} = 20\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FF}} = 4.0\text{ Hz}$ ), $-125.9$ ( <i>o</i> -F)
<b><math>^{29}\text{Si}</math>-NMR</b>	$\delta = -80.0\text{ ppm}$ (tq, $^1J_{\text{SiH}} = 220\text{ Hz}$ , $^3J_{\text{SiF}} = 10.3\text{ Hz}$ , $^5J_{\text{SiF}} = 1.7\text{ Hz}$ )
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 688$ (w), 846 (w), 925 (vs), 983 (m), 1098 (s), 1299 (w), 1482 (vs), 1521 (s), 1646 (w), 2197 (m) $\nu(\text{SiH})$

GP-MS (EI, 70 eV)  $m/z = 198$  ( $M^+$ , 22.4%), 168 ( $M^+ - \text{SiH}_3$ , 7.2%), 31 ( $\text{SiH}_3$ , 85%)

### 7.3.5.5 Synthese von Monobrom(pentafluorphenyl)silan (14)

Zu einer Lösung aus 80 mL Pentan und 5.30 g (4.30 mL,  $\rho = 1.23 \text{ g/cm}^3$ , 30.2 mmol) Pentafluorphenylsilan (**13**) werden bei  $-15^\circ\text{C}$  4.82 g (30.2 mmol) reinst-Brom (99.9 %) so langsam zugetropft, dass man die Lösung nach jedem Tropfen entfärben lässt. Man erhält 6.10 g Monobrompentafluorphenylsilan nach einer Vakuumdestillation bei einer Temperatur von  $47 - 49^\circ\text{C}$  und einem Druck von 1 - 4 mbar in guten Ausbeuten als hellorangene Flüssigkeit. Das Produkt ist sehr hydrolyseempfindlich und sollte in eine gekühlte Vorlage destilliert und anschließend bei  $-25^\circ\text{C}$  gelagert werden.

Bei Zugabe einer überschüssigen Menge an Brom erhält man auch das zweifach bromierte Produkt,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiHBr}_2$  (s. Kap. 5.2.3).



<b>Formel</b>	$\text{C}_6\text{H}_2\text{BrF}_5\text{Si}$
<b>Molmasse</b>	277.06 g/mol
<b>Ausbeute</b>	6.10 g (22.0 mmol, 73 %)
<b>Smp.</b>	$-26.7^\circ\text{C}$
<b>Sdp.</b>	$47^\circ\text{C}$ (1 mbar)
NMR-Bedingungen	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $21^\circ\text{C}$ , Avance 400
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	$\delta = 4.63 \text{ ppm}$ (s, $^4J_{\text{HF}} = 5.3 \text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b>	$\delta = 102.9 \text{ ppm}$ (s, C1, $^2J_{\text{CH}} = 9 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{CF}} = 29 \text{ Hz}$ ), 137.5 (s, C3, $^1J_{\text{CF}} = 254 \text{ Hz}$ ), 144.1 (s, C4, $^1J_{\text{CF}} = 254 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{CF}} = 13 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{CF}} = 6 \text{ Hz}$ ), 149.1 (s, C2, $^1J_{\text{CF}} = 246 \text{ Hz}$ )
<b><math>^{19}\text{F-NMR}</math></b>	$\delta = -160.1 \text{ ppm}$ ( <i>m</i> -F), $-147.3$ ( <i>p</i> -F $^3J_{\text{FF}} = 20.5 \text{ Hz}$ , $^5J_{\text{FF}} = 4.9 \text{ Hz}$ ), $-127.3$ ( <i>o</i> -F)
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b>	$\delta = -46 \text{ ppm}$ (dt, $^1J_{\text{SiH}} = 264 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{SiF}} = 12.4 \text{ Hz}$ , $^5J_{\text{SiF}} = 5.3 \text{ Hz}$ )

## Kapitel 7. Experimenteller Teil

---

<b>IR</b> (flüssig, KBr)	$\tilde{\nu} = 550$ (m) $\nu(\text{SiH}_2)$ , 776 (m) $\tau(\text{SiH}_2)$ , 833 (vs) $\omega(\text{SiH})$ , 935 (vs) $\nu_s(\text{SiH})$ , 977 (vs), 1097 (s) $\nu(p\text{-CF})$ , 1297 (s), 1388 (s), 1473 (vs) $\delta_{as}(\text{CC})$ , 1518 (s) $\nu(\text{CC})$ , 1644 (s) $\delta(\text{CC})$ , 2217 (m) $\delta(\text{SiH})$
<b>GC-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z = 276$ ( $\text{M}^+$ , 24.3%), 196 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 29.7%), 168 ( $\text{C}_6\text{F}_5$ , 18.9%), 99 ( $\text{C}_2\text{F}_4$ , 100%)

---



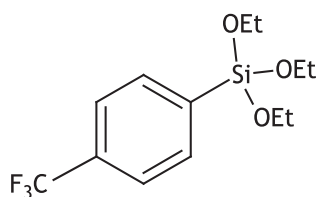
### 7.3.6 Synthese der 4-Trifluormethylphenylsilane

Das käuflich erworbene 4-Bromtrifluormethylbenzol kann ohne weitere Aufreinigung für nachfolgende Reaktionen nach gängigem GRIGNARD-Verfahren umgesetzt werden.

#### 7.3.6.1 Synthese von Triethoxy-(4-trifluormethylphenyl)silan (15)

**1. Variante:** In Anlehnung an eine Vorschrift von RANTALA et al.<sup>[143]</sup> werden 3.15 mL (5.26 g, 23.4 mmol) Brom-4-trifluormethylbenzol, 0.70 g (29.0 mmol) Magnesiumspäne und 22.1 mL (20.8 g, 100 mmol) Tetraethoxysilan in ein Schlenkgefäß gegeben. Dann werden 60 mL Diethylether zugetropft und die Lösung über Nacht bei gelindem Sieden unter Rückfluss gerührt. Die Lösung färbt sich bräunlich und ein beigefarbener Niederschlag fällt aus. Nach Zugabe von 20 mL <sup>n</sup>Heptan wird die Lösung vom ausgefallenen Feststoff mit einer Kanüle abgetrennt und der Rückstand zweimal mit 10 mL <sup>n</sup>Heptan gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne, nachdem das Lösemittel zunächst bei Raumtemperatur abgetrennt wurde (1. Fraktion: 27 - 30 °C / 0.5 mbar (Si(OEt)<sub>4</sub>), 2. Fraktion: 70 - 75 °C / 0.5 mbar (Produkt)). Die Ausbeute liegt bei 33 % (2.56 g, 8.30 mmol).

**2. Variante:** Zu 0.70 g (29.0 mmol) Magnesiumspänen werden 10 mL Diethylether und wenige Tropfen Brom-4-trifluormethylbenzol gegeben. Zum Starten der GRIGNARD-Reaktion wird ein Iodkristall zugegeben. Nach Reaktionsbeginn werden 3.15 mL (5.26 g, 23.4 mmol) Brom-4-trifluormethylbenzol in 10 mL Diethylether langsam zugetropft, so dass das Reaktionsgemisch bei gelindem Sieden gehalten wird. Anschließend wird die Lösung eine Stunde unter Rückfluss gerührt, bis das Magnesium weitestgehend verbraucht ist. Die so erhaltene, tiefbraune Lösung des GRIGNARD-Reagenzes wird unter Kühlung im Eisbad zu einer Lösung von 22.1 mL (20.8 g, 100 mmol) Tetraethoxysilan in 20 mL Diethylether getropft. Das Gemisch wird über Nacht bei gelindem Sieden gerührt. Anschließend werden 20 mL <sup>n</sup>Heptan zugegeben und die Lösung mit einer Kanüle vom entstandenen, bräunlichen Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wird zweimal mit 10 mL <sup>n</sup>Heptan gewaschen. Die Isolation des Produktes erfolgt durch Vakuumdestillation, nachdem das Lösemittel zunächst bei Raumtemperatur *in vacuo* abgetrennt wurde (1. Fraktion: 30 °C / 0.5 mbar (Si(OEt)<sub>4</sub>), 2. Fraktion: 70 - 75 °C / 0.5 mbar (Produkt)). Die Ausbeute ergibt mit 3.30 g 46 %.



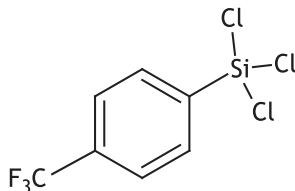

---

<b>Formel</b>	$C_{13}H_{19}F_3O_3Si$
<b>Molmasse</b>	308.37 g/mol
<b>Ausbeute</b>	3.30 g (10.7 mmol, 46 %)
<b>Sdp.</b>	70 - 75 °C (0.5 mbar)

---

### 7.3.6.2 Synthese von Trichlor-(4-trifluormethylphenyl)silan (16)

5.86 g (19.0 mmol) Triethoxy-(4-trifluormethylphenyl)silan (**15**), 8.30 mL (13.6 g, 114 mmol) Thionylchlorid und 0.27 g (2.37 mmol) Pyridinhydrochlorid werden in einen Schlenkkolben zusammengegeben und beim Siedepunkt von Thionylchlorid (79 °C) 24 h refluxiert. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid *in vacuo* abgetrennt und das Produkt destilliert (46 °C / 0.5 mbar). Die Ausbeute beträgt 62 % (3.28 g, 11.7 mmol).



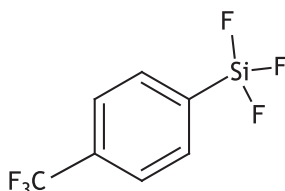

---

<b>Formel</b>	$C_7H_4Cl_3F_3Si$
<b>Molmasse</b>	279.55 g/mol
<b>Ausbeute</b>	3.28 g (11.7 mmol, 62 %)
<b>Sdp.</b>	46 °C (0.5 mbar)

---

7.3.6.3 Synthese von Trifluor-(4-trifluormethylphenyl)silan (**17**)

3.28 g (11.7 mmol) Trichlor-(4-trichlormethylphenyl)silan (**16**) werden zügig ohne Lösemittel zu einem doppelten Überschuss an Antimontrifluorid (24.0 mmol, 4.31 g) gegeben und für zwei Stunden bei etwa 80 °C gerührt. Dann kann das Produkt vom entstandenen Antimontrichlorid in eine -196 °C-Kühlfalle kondensiert werden.



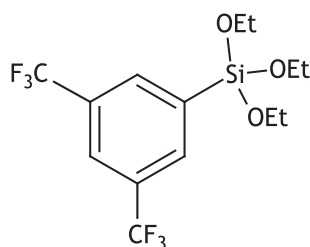
<b>Formel</b>	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> F <sub>6</sub> Si
<b>Molmasse</b>	230.18 g/mol
<b>Ausbeute</b>	2.30 g (10 mmol, 83 %)
<b>Sdp.</b>	ca. 100 °C
NMR-Bedingungen	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, AC 200
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	δ = 124.7 ppm (q, CF <sub>3</sub> ), 124.3 (tq, C3), 131.0 (q, C4), 134.2 (qt), 135.1 (t, C2)
<sup>19</sup> F-NMR	δ = -64.0 ppm (s, CF <sub>3</sub> ), -161.5 (s, SiF <sub>3</sub> )
<b>IR</b> (Gas)	$\tilde{\nu}$ = 512 (w), 863 (s), 981 (s), 1069 (s), 1161 (s), 1331 (vs), 2984 (vw)
<b>GP-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ = 230 (M <sup>+</sup> , 57%), 211 (M <sup>+</sup> -F, 44%), 161 (M <sup>+</sup> -CF <sub>3</sub> , 20%) 145 (M <sup>+</sup> -SiF <sub>3</sub> , 83%), 75 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 55%)

### 7.3.7 Synthese der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylsilane

Das käuflich erworbene Monobrom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol und Tetraethoxysilan werden ohne weitere Aufreinigung für nachfolgende Reaktionen nach gängigem GRIGNARD-Verfahren umgesetzt.

#### 7.3.7.1 Synthese von Triethoxy-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan (18)

5.95 mL (10.0 g, 34.1 mmol) Monobrom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol, 1.65 g (70.8 mmol) Magnesiumspäne und 30 mL Tetraethoxysilan werden in einen Kolben gegeben und vorsichtig 60 - 70 mL trockener Diethylether zugetropft, so dass der Ether gelinde siedet. Gegebenenfalls kann mit einer Heizpistole und ein paar Jodkristallen die Reaktion gestartet werden. Nach ca. 15-stündiger Rührzeit färbt sich die Reaktionsmischung tiefbraun. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der analogen Verbindung **10** über Zugabe von 40 mL Heptan, um Magnesiumsalze auszufällen. Nach Filtration und zweimaligem Nachwaschen mit 10 mL Heptan erhält man durch eine Vakuumdestillation das Produkt bei einer Temperatur von 58 °C und einem Druck von 0.09 mbar in guten Ausbeuten (7.65 g, 60 %).



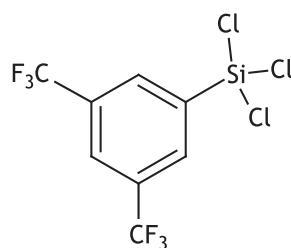
---

<b>Formel</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	376.37 g/mol
<b>Ausbeute</b>	7.65 g (20.3 mmol, 60 %)
<b>Sdp.</b>	58 °C (0.09 mbar)

---

#### 7.3.7.2 Synthese von Trichlor-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan (19)

7.65 g (20.3 mmol) Triethoxy-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan (**18**), 9.20 mL (15.0 g, 126 mmol) Thionylchlorid und 0.31 g (2.70 mmol) Pyridiniumchlorid (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·HCl) werden in einen Kolben zusammengegeben und bei der Siedetemperatur von SOCl<sub>2</sub> (79 °C) für 20 Stunden refluxiert. Anschließend wird überschüssiges Thionylchlorid bei Normaldruck abdestilliert und 5.73 g (ca. 3.5 mL, 16.5 mmol) Trichlor-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan in einer Vakuumdestillation bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 3 mbar isoliert. Die Ausbeute beträgt 81 %.



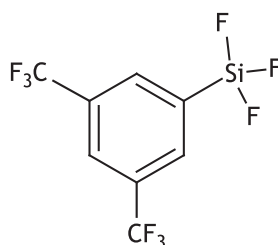

---

<b>Formel</b>	$C_8 H_3 Cl_3 F_6 Si$
<b>Molmasse</b>	347.54 g/mol
<b>Ausbeute</b>	5.73 g (16.5 mmol, 81 %)
<b>Sdp.</b>	60 °C (3 mbar)

---

### 7.3.7.3 Synthese von Trifluor-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan (20)

5.73 g (ca. 3.5 mL, 16.5 mmol) Trichlor-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan (**19**) werden bei einer Temperatur von etwa  $-20\text{ °C}$  zügig in einen Kolben mit 5.88 g (32.9 mmol) weißem, feingepulvertem Antimontrifluorid gegeben, dann langsam auf  $70\text{ °C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur für zwei Stunden gerührt. Anschließend kann das Produkt (**20**) in einen Schlenkkolben kondensiert werden.




---

<b>Formel</b>	$C_8 H_3 F_9 Si$
<b>Molmasse</b>	298.18 g/mol
<b>Ausbeute</b>	4.0 g (13.4 mmol, 81 %)
<b>Sdp.</b>	ca. $110\text{ °C}$
<b>Dichte (25 °C)</b>	$\rho = 1.64\text{ g/cm}^3$
<b>NMR-Bedingungen</b>	$CDCl_3$ , $21\text{ °C}$ , AC 200
<b><math>^1H</math>-NMR</b>	$\delta = 8.15\text{ ppm}$ (s, <i>p</i> -H), $8.18$ (s, 2H, <i>o</i> -H)
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b>	$\delta = 123\text{ ppm}$ (q, $CF_3$ , $^1J_{CF} = 275\text{ Hz}$ ), $127.2$ (t, C2), $134.6$ (s, C4)
<b><math>^{19}F</math>-NMR</b>	$\delta = -139.7\text{ ppm}$ (s, $SiF_3$ ), $-62.9$ (s, $CF_3$ , $^1J_{CF} = 137\text{ Hz}$ , $^5J_{SiF} = 15.3\text{ Hz}$ )

## Kapitel 7. Experimenteller Teil

---

<b>IR</b> (Gas)	$\tilde{\nu} = 687$ (w), 896 (w), 983 (m), 1110 (w), 1160 (s), 1188 (m), 1287 (s), 1370 (w), 1621 (w), 2991 (vw, $\nu(\text{CH})$ )
<b>GP-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z = 298$ ( $\text{M}^+$ , 13.3%), 279 ( $\text{M}^+\text{-F}$ , 22.6%), 229 ( $\text{M}^+\text{-CF}_3$ , 14.5%) 213 ( $\text{M}^+\text{-SiF}_3$ , 18.1%), 144 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3$ , 51.2%), 85 ( $\text{SiF}_3$ , 43.5%); 81 ( $\text{C}_2\text{F}_3$ , 100%), 75 ( $\text{C}_6\text{H}_3$ , 57.3%), 69 ( $\text{CF}_3$ , 50.8%)

---

### 7.3.8 Synthese des Perfluorphenylgerman

Das käuflich erworbene Brompentafluorbenzol kann ohne weitere Aufreinigung für nachfolgende Reaktionen nach gängigen GRIGNARD-Verfahren umgesetzt werden.

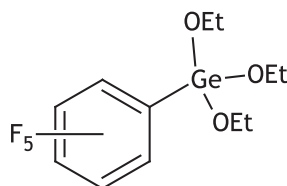
#### 7.3.8.1 Synthese von Tetraethoxygerman (8)

Analog zu einer bekannten Synthese<sup>[144]</sup> werden in 180 mL Ethanol als Lösemittel sukzessive 9.80 g (0.43 mol) kleine Natriumstücke gegeben. Wenn alles Natrium abreagiert ist, kann eine Menge von 20.0 g (0.09 mol) Tetrachlorgerman langsam zugetropft werden. Die Suspension wird über eine Fritte (Porosität 3) filtriert und der Rückstand dreimal mit je 10 mL Ethanol gewaschen. Anschließend wird zunächst das Ethanol entfernt und dann 4.57 g (18.1 mmol) Tetraethoxygerman bei einer Temperatur von 50 °C und einem Druck von 0.8 mbar destillativ gereinigt. Es wird direkt in der folgenden Synthese eingesetzt.

#### 7.3.8.2 Synthese von Triethoxy-(pentafluorphenyl)german (9)

Analog zu den Pentafluorphenylverbindungen<sup>[145]</sup> werden 1.14 mL (2.22 g, 9.00 mmol) Brompentafluorbenzol, 0.30 g (12.3 mmol) Magnesiumspäne und 4.57 g (18.1 mmol) Tetraethoxygerman (8) in einen Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler gegeben. Dann werden langsam 15 mL trockener Diethylether zugetropft, um die Reaktion zu starten. Anschließend wird mit einem Heizpilz für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Man lässt die dunkelbraune Suspension auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt sie mit 20 mL <sup>n</sup>Heptan, um Magnesiumsalze zu präzipitieren. Über eine Vakuumdestillationsapparatur mit nachgeschalteter Kühlfalle (−196 °C) werden zunächst Lösemittel und flüchtige Bestandteile *in vacuo* entfernt, um anschließend 1.30 g (3.47 mmol) Triethoxy-pentafluorphenylgerman bei einer Temperatur von 87 °C und einem Druck von 0.06 mbar als farblose Flüssigkeit zu isolieren. Die Substanz lässt sich, wie die siliciumanalogue Verbindung 10, bei Raumtemperatur lagern.



<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Ge
<b>Molmasse</b>	374.88 g/mol
<b>Ausbeute</b>	1.30 g (3.47 mmol, 39 %)
<b>Sdp.</b>	87 °C (0.06 mbar)

## Kapitel 7. Experimenteller Teil

---

NMR-Bedingungen	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, AC 200
<sup>1</sup> H-NMR	δ = 1.26 ppm (dt, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.91 (q, 2H, CH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	δ = 18.5 ppm (s, CH <sub>3</sub> ), 61.2 (s, CH <sub>2</sub> ), 135.0 - 150.9 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
<sup>19</sup> F-NMR	δ = -159.6 ppm ( <i>m</i> -F), -146.5 ( <i>p</i> -F, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 9 Hz), -126.4 ( <i>o</i> -F)
IR	$\tilde{\nu}$ = 685 (m), 823 (w), 918 (m), 974 (s), 1050 (s), 1089 (s), 1296 (s), 1386 (s), 1482 (vs), 1518 (s), 1646 (s), 1718 (w), 2887 (w) $\nu$ (CH <sub>3</sub> )
GC/MS (EI, 70 eV)	<i>m/z</i> = 375 (M <sup>+</sup> , 0.5%), 315 (M <sup>+</sup> -OEt,-Me, 10.0%)

---



### 7.3.9 Ligandsynthesen und allgemeine Lithiierungsreaktionen

Im Folgenden sind die Lithiierungsreaktionen aufgeführt, die für alle lithiierten Vorstufen und Liganden durchgeführt wurden. Außer bei **1** werden alle Liganden unmittelbar vor der Umsetzung mit den Silanen lithiiert.

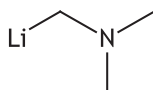
#### 7.3.9.1 Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethyl-lithium (**1**)

**1** kann über eine dreistufige Synthese erhalten werden, wobei Tributylstannyl-lithium *a*) mit *N,N*-Dimethyl-1-(phenylthio)methylamin zu *N,N*-Dimethylaminomethyltributylzinn *b*) umgesetzt wird, welches wiederum mit <sup>n</sup>BuLi *c*) zu **1** reagiert.

**a) Tributylstannyl-lithium:** Zu einer Suspension von 400 mL THF und 17.0 g (2.45 mol) frisch zerkleinerten Lithiumplättchen werden bei Eisbadkühlung langsam 244 mL (0.90 mol) Tributylzinnchlorid (<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>SnCl) getropft. Es wird über Nacht gerührt und anschließend über einen Trichter mit Glaswollstopfen filtriert. Es wird zweimal mit etwa 20 mL Ether nachgewaschen.

**b) *N,N*-Dimethylaminomethyltributylzinn:** Zu der in *a*) erhaltenen Suspension werden bei Eisbadkühlung 139 g (131 mL, 83.0 mol) *N,N*-Dimethyl-1-(phenylthio)methylamin, PhS-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>[146]</sup>, zugetropft. Nach ca. einer Stunde kann das Kühlbad entfernt und die Suspension über Nacht gerührt werden. Anschließend wird die braune Suspension mit 600 mL Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wird dreimal mit 150 mL vorge-trocknetem Ether ausgeschüttelt und über reichlich MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels kann durch eine Vakuumdestillation 179 g (0.50 mol, 64.2 %) Produkt bei 95 °C und einem Druck von 0.01 mbar als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

**c) *N,N*-Dimethylaminomethyl-lithium:** Zu einer Lösung von 69.0 mL (220 mmol) *N,N*-Dimethylaminomethyltributylzinn aus *b*) in 100 mL Pentan werden bei Eiskühlung 138 mL (1.6 M in Hexan) <sup>n</sup>BuLi langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und die Lösung über Nacht gerührt, wobei das Produkt als weißer Feststoff ausfällt, das anschließend abzentrifugiert wird. Das extrem luft- und hydrolyseempfindliche Produkt wird so lange mit Pentan gewaschen und zentrifugiert, bis die Waschlösung farblos bleibt. Es sollte gut gekühlt aufbewahrt werden.




---

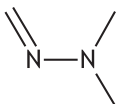
<b>Formel</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> LiN
<b>Molmasse</b>	65.04 g/mol
<b>Ausbeute</b>	13.0 g (200 mmol, 91 %)

---

### 7.3.9.2 Synthese von Lithium-*N,N',N'*-trimethylhydrazid- (2)

Um den gewünschten Liganden zu erhalten, werden zunächst Formaldehyddimethylhydrazon *a)* und daraus Trimethylhydrazin *b)* hergestellt, um anschließend mit BuLi deprotoniert zu werden *c)*.

**a) Formaldehyddimethylhydrazon:** In einen 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter werden zu 79.8 mL (63.1 g, 1.05 mol) *N,N*-Dimethylhydrazin 100 mL (1.23 mol, 37 %) wässrige Formaldehydlösung gegeben, wobei man die Temperatur zwischen 25 und 30 °C hält. Nach einer Stunde gibt man drei Löffel Natriumhydroxid hinzu, um die Phasen zu trennen. Die organische Phase (obere Phase) wird separiert und über reichlich Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wird das gelborange Rohprodukt unter Verwendung einer Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck destilliert. Man erhält Formaldehyddimethylhydrazon als farblose Flüssigkeit in der Fraktion zwischen 64 und 69 °C.

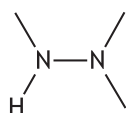



---

<b>Formel</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
<b>Molmasse</b>	72.11 g/mol
<b>Ausbeute</b>	58.7 g (0.80 mol, 76 %)
<b>Smp.</b>	64 - 69 °C
NMR-Bedingungen	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 21 °C, AC 200
<sup>1</sup> H-NMR	δ = 2.58 ppm (s, 6H, NCH <sub>3</sub> ), 5.85 und 5.93 (d, 1H, N=CH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	δ = 41.7 ppm (s, NCH <sub>3</sub> ), 121.2 (s, N=CH <sub>2</sub> )

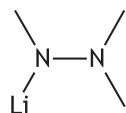
---

**b) *N,N',N'*-Trimethylhydrazin:** Zu einer Suspension von 10.0 g LiAlH<sub>4</sub> in 250 mL Diethylether werden über einen Zeitraum von zwei Stunden 58.7 g Formaldehyddimethylhydrazon aus *a)* zugetropft, so dass der Ether gelinde siedet. Anschließend wird für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Zur Entfernung von restlichem Lithiumaluminiumhydrid wird vorsichtig so lange dest. Wasser zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Es werden dann noch weitere 200 mL Wasser hinzugegeben. Nach Zugabe von 450 mL 6 N Salzsäure wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 300 mL eingengt. In 90 mL warmes Wasser (ca. 30 °C) werden 110 g NaOH gelöst und die Reaktionsmischung im noch warmen Zustand zugetropft. Trimethylhydrazin erhält man durch Destillation bei Normaldruck aus der Lösung in einem Temperaturbereich von 75 bis 79 °C.



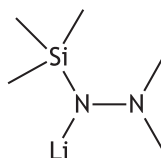
<b>Formel</b>	$C_3H_{10}N_2$
<b>Molmasse</b>	74.11 g/mol
<b>Ausbeute</b>	21.3 g (0.29 mol, 36 %)
<b>Smp.</b>	75 - 79 °C
$^1\text{H-NMR}$ ( $C_6D_6$ )	$\delta = 2.1$ ppm (b, 6H, $N(CH_3)_2$ ) und (b, 1H, NH), 2.36 (s, 3H, $HN(CH_3)_2$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta = 35.3$ ppm ( $HN(CH_3)$ ), 46.7 (s, $N(CH_3)_2$ )

c) **Lithium-*N,N',N'*-trimethylhydrazid (2)**: Zu einer Lösung von 2.22 mL (30.0 mmol) *N,N',N'*-Trimethylhydrazin und etwa 10 mL <sup>n</sup>Pentan wird bei einer Temperatur von -45 °C langsam ein geringer Unterschuss an <sup>n</sup>BuLi (18.2 mL, 1.6 M in Hexan) zugetropft, wobei sich die Lösung trübt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von anderthalb Stunden auf Raumtemperatur gebracht und noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel und restliches Edukt *in vacuo* entfernt. Für weitere Reaktionen wird das fast weiße Pulver mit Hexan oder Pentan suspendiert und ohne weitere Aufreinigung verwendet.



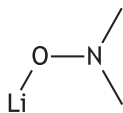
### 7.3.9.3 Lithiierung von *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin (3)

Zu einer geeigneten Menge des literaturbekannten *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazins<sup>[147]</sup> ( $M = 132.28$  g/mol,  $\rho = 0.77$  g/cm<sup>3</sup>) in reichlich Hexan wird ein geringer Unterschuss an <sup>n</sup>BuLi (1.6 M in Hexan) bei einer Temperatur von -30 °C zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und refluxiert die Reaktionsmischung für zwei Stunden. Anschließend wird das Lösemittel und restliches Edukt *in vacuo* entfernt. Das Produkt löst sich gut in organischen Lösemitteln und erscheint erst nach Entfernen des Hexans im Vakuum als hellgelber wachsartiger Feststoff. Für weiterführende Umsetzungen wird eine Hexan- oder Pentanlösung verwendet.



### 7.3.9.4 Lithiierung von *N,N*-Dimethylhydroxylamin (4)

Zu einer Lösung von 0.68 mL *N,N*-Dimethylhydroxylamin (0.61 g,  $\rho = 0.89 \text{ g/cm}^3$ , 10.0 mmol) in 20 mL Pentan wird bei  $-45^\circ\text{C}$  tropfenweise 6.25 mL <sup>n</sup>Butyllithiumlösung (10.0 mmol, 1.6 M in Hexan) zutropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Nachdem die Lösungsmittel und Reste des Edukts *in vacuo* entfernt wurden, suspendiert man das Lithiumorganyl Li–ONMe<sub>2</sub> mit 15 mL Pentan und gibt es in einen für Suspensionen präparierten Tropftrichter. Dieser ist mit einem Rührfisch ausgestattet, der knapp oberhalb des Hahns auf einer durchlöcherten Glasplatte zu liegen kommt. Mittels Magnetrührer kann so die Suspension während des Zutropfens homogen bleiben.



## 7.4 Synthese der Si-C-N Moleküle

### 7.4.1 Versuch zur Synthese von

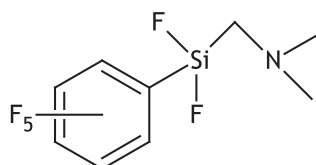
#### Difluor(trifluormethyl)-(N,N-dimethylaminomethyl)silan

Zu einer Suspension von 0.33 g (5.07 mmol)  $\text{LiCH}_2\text{NMe}_2$  (**1**, s. Synthese 7.3.9.1) und 20 mL Dimethylether, der zuvor frisch durch ein  $\text{CaH}_2$ -Rohr getrocknet und dreimal entgast wird, kondensiert man 1.23 g (7.27 mmol)  $\text{F}_3\text{C-SiF}_3$  (**7**) und startet die Reaktion bei  $-100^\circ\text{C}$ . Nach einer Stunde bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  entsteht eine klare Lösung. Es wird für weitere vier Stunden gerührt, wobei die Temperatur unter  $-25^\circ\text{C}$  gehalten werden muss. Durch eine fraktionierte Kondensation isoliert man einen weißen, sublimierbaren Feststoff aus der  $-50^\circ\text{C}$  kalten Kühlfalle, der sich bei Raumtemperatur unzersetzt lagern lässt. IR- und massenspektrometrische Daten bestätigen, dass ausschließlich literaturbekanntes  $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{NMe}_2$  entstanden ist.

### 7.4.2 Synthese von

#### Difluor-(N,N-dimethylaminomethyl)-(pentafluorphenyl)silan (**27**)

Eine Suspension von 0.15 g (2.31 mmol)  $\text{LiCH}_2\text{NMe}_2$  (**1**, s. Synthese 7.3.9.1) in 20 mL Pentan wird über einen Tropftrichter mit Magnetrührstäbchen zu einer Lösung aus 0.64 g (2.54 mmol) Trifluorpentafluorphenylsilan (**12**, s. Synthese 7.3.5) in 10 mL Pentan bei einer Temperatur von  $-50^\circ\text{C}$  getropft. Nachdem sich die Gefäßwand bei  $-30^\circ\text{C}$  bräunlich färbt, wird bei dieser Temperatur noch zwei Stunden weitergerührt. Danach wird die Lösung über eine Teflonkanüle gefiltert, zweimal mit knapp 5 mL Pentan gewaschen und anschließend um ein Drittel eingengt. Nach Lagerung bei  $-78^\circ\text{C}$  fällt das Produkt als weißer Feststoff in geringen Ausbeuten aus, der nochmals aus Pentan umkristallisiert wird. **27** ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich unter Rauchentwicklung rasch bei Berührung mit Umgebungsluft.




---

<b>Formel</b>	$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_7\text{N Si}$
<b>Molmasse</b>	291.24 g/mol
<b>Ausbeute</b>	0.15 g (0.52 mmol, 22 %)

<b>Smp.</b>	ca. $-5^{\circ}\text{C}$
NMR-Bedingungen	$\text{CDCl}_3$ , $21^{\circ}\text{C}$ , AC 200
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>	$\delta = 2.32$ ppm (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2$ ), $2.40$ (s, 2H, $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{FH}} = 4$ Hz)
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = 46.4$ ppm (s, $\text{CH}_2$ ), $49.4$ (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
<b><math>^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = -158.9$ ppm ( <i>m</i> -F), $-145.3$ ( <i>p</i> -F, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz), $-133.8$ (t, SiF, $^1J_{\text{SiF}} = 126$ Hz), $-126.5$ ( <i>o</i> -F)
<b>IR</b> (flüssig, KBr)	$\tilde{\nu} = 518$ (m) $\nu(\text{SiC})$ , $730$ (w) $\nu(\text{SiCH}_2)$ , $755$ (vw), $812$ (w) $\rho(\text{CH}_2)$ , $890$ (s) $\nu(\text{SiF})$ , $941$ (s) $\nu_{as}(\text{SiF})$ , $977$ (vs) $\nu_{as}(\text{CF})$ , $1042$ (w) $\rho(\text{NCH}_2)$ , $1103$ (vs) $\nu(^p\text{CF})$ , $1157$ (vw) $\tau(\text{SiH}_2)$ , $1180$ (vw) $\omega(\text{SiH}_2)$ $1251$ (w) $\delta(\text{CH}_2)$ , $1305$ (s) $\nu(\text{CF})$ , $1390$ (s) $\nu(\text{CC})$ , $1483$ (vs) $\delta_{as}(\text{CC})$ , $1521$ (vs) $\nu(\text{C}^p\text{C})$ , $1650$ (s) $\nu(^o\text{C}^m\text{C})$ , $2780 - 2989$ (w) $\nu(\text{CH})$
<b>GC-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z = 291$ ( $\text{M}^+$ , 92.4%), $289$ ( $\text{M}^+-2\text{H}$ , 100%), $123$ ( $\text{M}^+-\text{C}_6\text{F}_5$ , 3.8%), $57$ ( $\text{NMe}_3-2\text{H}$ , 5.9%)

---

### 7.4.3 Versuch zur Synthese von

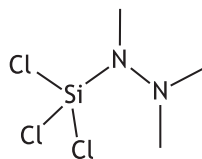
#### Diethoxy-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-(pentafluorphenyl)silan

Zu 1.65 g (1.44 mL, 5.00 mmol) Pentafluorphenyltriethoxysilan (**10**, s. Synthese 7.3.5.1) in 20 mL Pentan oder Diethylether wird eine Suspension von 0.32 g (5.00 mmol)  $\text{Li-CH}_2\text{NMe}_2$  (**1**, s. Synthese 7.3.9.1) in 20 mL Pentan bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  getropft. Man lässt über drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine gelbe Lösung mit braunem Niederschlag entsteht. Nach der Filtration erhält man eine klare, gelbe Lösung. Entfernt man das Lösemittel, bleibt ein tief violetter Feststoff zurück, der sich in keinem gängigen Lösemittel (Pentan, Hexan, Toluol, Dimethylsulfoxid, Diethylether, Tetrahydrofuran, Trichlormethan, Deuteriochloroform, Deuterobenzol) mehr lösen lässt. Der Feststoff ist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich und verfärbt sich unter Zersetzung braun.

## 7.5 Synthese der Si-N-N Moleküle

### 7.5.1 Synthese von Trichlor-(*N,N',N'*-trimethylhydrazido)silan (**23**)

Auf Lithium-*N,N',N'*-trimethylhydrazid (**2**, s. Synthese 7.3.9.2) wird etwa 30 mL Dimethylether, der durch ein mit  $\text{CaH}_2$  gefülltes U-Rohr getrocknet und anschließend dreimal entgast wird, kondensiert. Anschließend werden 6.10 g  $\text{F}_3\text{C-SiCl}_3$  (**6**, s. Synthese 7.3.2, unreinigt mit  $\text{SiCl}_4$ ) hinzukondensiert. Die Reaktionsmischung wird nun für zwei Stunden in einem Temperaturbereich von  $-75$  und  $-35$  °C gehalten. Flüchtige Bestandteile werden dann durch ein Serie von Kühlfallen ( $-25$ ,  $-74$  und  $-196$  °C) aufgetrennt und für Synthese 7.5.2 verwendet. Der Rückstand wird mit 40 mL Pentan gewaschen und mittels einer Teflonkanüle mit Glaswollefilter vom Präzipitat abfiltriert. Die Lösung wird unter Eisbadkühlung um die Hälfte eingeengt und zum Kristallisieren über Trockeneis aufbewahrt. Man erhält farblose, luftempfindliche Kristalle in einer deutlich roten Lösung, die für eine Kristallstrukturanalyse verwendet werden. Auf eine Bestimmung der Ausbeute wurde aufgrund der Eduktmischung verzichtet.

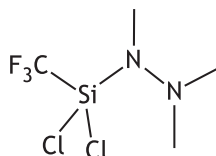


<b>Formel</b>	$\text{C}_3 \text{H}_9 \text{Cl}_3 \text{N}_2 \text{Si}$
<b>Molmasse</b>	207.56 g/mol
<b>Smp.</b>	$-5$ °C
NMR-Bedingungen	$\text{C}_6\text{D}_6$ , 21 °C, AC 200
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	$\delta = 2.03$ ppm (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2$ ), 2.13 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = 21.2$ ppm (s, $\text{NCH}_3$ ), 41.9 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )

## 7.5.2 Synthese von

**Dichlor(trifluormethyl)-(N,N',N'-trimethylhydrazido)silan (24)**

Nach der kondensativen Auftrennung aus Synthese 7.5.1 erhält man aus der  $-25^{\circ}\text{C}$ -Falle die gewünschte Verbindung als farblosen, extrem reaktiven Feststoff, der bei  $-17^{\circ}\text{C}$  schmilzt. Auf eine Bestimmung der Ausbeute wurde verzichtet (s. o.)




---

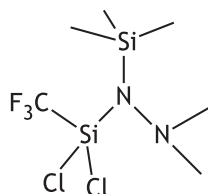
<b>Formel</b>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{Si}$
<b>Molmasse</b>	241.11 g/mol
<b>Smp.</b>	$-17^{\circ}\text{C}$
<b>NMR-Bedingungen</b>	$\text{CDCl}_3$ , $21^{\circ}\text{C}$ , AC 200
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>	$\delta = 2.52\text{ ppm (s, 6H, (CH}_3)_2)$ , $2.69\text{ (s, 3H, CH}_3)$
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta = 21.4\text{ ppm (s, NCH}_3)$ , $42.5\text{ (s, N(CH}_3)_2)$ , $125.0\text{ (m, CF}_3)$ , $^1J_{\text{SiF}} = 313\text{ Hz}$
<b><math>^{19}\text{F}</math>-NMR</b>	$\delta = -66.0\text{ ppm (s, CF}_3)$ , $^1J_{\text{SiF}} = 323\text{ Hz}$
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 500\ \delta_{as}(\text{CF})$ , $546\ \nu(\text{SiCl})$ , $596\ \nu_{as}(\text{SiCl})$ , $849\ \nu(\text{CN})$ , $1111\ \nu_{as}(\text{CF}_3)$ , $1217\ \nu(\text{SiC})$ , $1281\ \nu(\text{SiN})$ , $1416\ \delta_{as}(\text{CH}_3)$
<b>GP-MS (EI, 70 eV)</b>	$m/z = 240\ (\text{M}^+, 6.9\%)$ , $205\ (\text{M}^+ - \text{Cl}, 9.3\%)$ , $190\ (\text{M}^+ - \text{CF}_2, 33.2\%)$ , $171\ (\text{M}^+ - \text{CF}_3, 9.2\%)$ , $98\ (\text{SiCl}_2, 10.7\%)$ , $73\ (\text{CH}_2\text{NNMe}_3, 74.1\%)$ , $42\ ((\text{CH}_2)_2\text{N}^+, 100\%)$

---



### 7.5.3 Synthese von Dichlor(trifluormethyl)-(N',N'-dimethyl-N-(trimethylsilyl)hydrazido)silan (25)

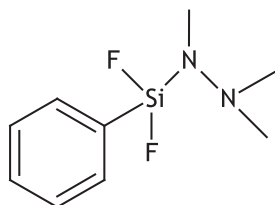
Zu einer Lösung aus 10 mL 30 mL Dimethylether, der durch ein mit CaH<sub>2</sub> gefülltes U-Rohr getrocknet und anschließend dreimal entgast wird, und 2.07 g (15.0 mmol) Li-N(SiMe<sub>3</sub>)NMe<sub>2</sub> (**3**, s. Synthese 7.3.9.3) werden 3.26 g (16.0 mmol) F<sub>3</sub>C-SiCl<sub>3</sub> (**6**) dazukondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C temperiert, um die Reaktion zu starten. Für etwa zwei Stunden wird unter Rühren auf maximal -30 °C erwärmt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Nachdem der verbleibende, flüssige Rest mit 15 mL Hexan gewaschen und von unlöslichem LiCl abkanüliert wurde, kann sehr wenig Produkt als farblose, temperaturlabile Flüssigkeit durch eine Vakuumdestillation bei einem Druck von 0.01 mbar und einer Temperatur von 60 °C erhalten werden.



<b>Formel</b>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
<b>Molmasse</b>	299.27 g/mol
<b>Smp.</b>	-12 °C
<b>Sdp.</b>	59 - 61 °C (0.01 mbar)
<b>NMR-Bedingungen</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 21 °C, 500 INOVA
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	δ = 0.28 ppm (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.51 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	δ = 2.87 ppm (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 47.6 (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 125.0 (q, CF <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 314 Hz)
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	δ = -65.2 ppm (s, CF <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 162 Hz, <sup>2</sup> J <sub>SiF</sub> = 34 Hz)
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b>	δ = -66.7 ppm (d), 1.4 (m, TMS)
<b>MS (EI, 70 eV)</b>	m/z = 298 (M <sup>+</sup> , 4.4%), 206 (M <sup>+</sup> -F, -TMS, 22.2%), 156 (M <sup>+</sup> -F <sub>3</sub> C, -TMS, 83.1%), 140 (Cl <sub>2</sub> SiNSi, 8.2%), 73 (SiMe <sub>3</sub> , 100%), 63 (SiCl, 9.3%), 58 (NNMe <sub>2</sub> , 22.7%), 43 (HNMe <sub>2</sub> , 20.8%)

### 7.5.4 Synthese von Difluor(phenyl)-(N,N',N'-trimethylhydrazido)silan (33)

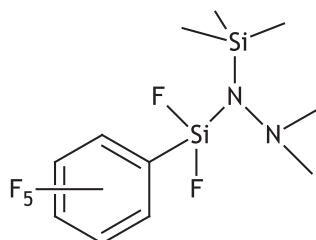
Eine Suspension von 0.80 g (10.0 mmol) frisch lithiiertem Trimethylhydrazin (**2**, s. Synthese 7.3.9.2) in 10 mL <sup>n</sup>Pentan wird in einen Tropftrichter mit Rührfisch gefüllt. Der Rührfisch dient dazu, während des Zutropfens die Suspension möglichst homogen zu halten. Diese Suspension wird bei einer Temperatur von ca. -40 °C langsam zu einer Lösung aus 1.95 g (12 mmol) Trifluor(phenyl)silan (**21**, s. Synthese 7.3.4) und 15 mL Pentan getropft. Man lässt über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Der Niederschlag wird filtriert und zweimal mit je 5 mL Pentan gewaschen. Nachdem das Volumen des Filtrats um die Hälfte eingengt wurde, wird es zur Kristallisation über Trockeneis gelagert. Man erhält nach Entfernen des Lösemittels bei -78 °C 0.70 g klare Kristalle des gewünschten Produkts.



<b>Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si
<b>Molmasse</b>	216.30 g/mol
<b>Ausbeute</b>	0.70 g (3.24 mmol, 32 %)
<b>Smp.</b>	ca. -20 °C
NMR-Bedingungen	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, Avance 400
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	δ = 2.46 ppm (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.71 (t, NCH <sub>3</sub> ), 7.47 - 7.78 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	δ = 22.7 ppm (s, NMe), 42.8 (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 127.9 - 134.6 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	δ = -146.5 ppm (s, SiF <sub>2</sub> <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 268 Hz)
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 508 (s), 700 (m), 725 (m), 742 (m), 832 (m) $\nu_{as}$ (NN), 862 (s) $\nu$ (SiF), 901 (s) $\nu_{as}$ (SiF), 1000 (w) $\nu$ (CH <sub>3</sub> ), 1134 (bs) $\nu$ (CC <sub>Ring</sub> ), 1285 (m) $\nu$ (SiN), 1432 (m) $\delta$ (CH <sub>3</sub> ), 1596 (m) $\nu$ (CC <sub>Ring</sub> ), 2867 - 2954 (m) $\nu$ (CH)

### 7.5.5 Synthese von Difluor-(*N',N'*-dimethyl-*N*-trimethylsilyl)hydrazido)-(pentafluorphenyl)silan (**28**)

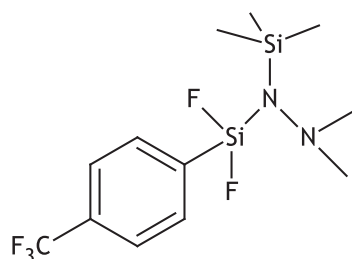
Eine Lösung von 0.48 g (3.50 mmol) frisch präpariertes Lithium-*N',N'*-dimethyl-*N*-trimethylsilylhydrazid (**3**, s. Synthese 7.3.9.3) in 10 mL <sup>n</sup>Pentan wird bei einer Temperatur von ca. -40 °C langsam zu einer Lösung aus 0.97 g (3.85 mmol) Pentafluorphenyltrifluorsilan (**12**, s. Synthese 7.3.5) und 15 mL Pentan getropft. Man lässt über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Der Niederschlag wird filtriert und zweimal mit 5 mL Pentan gewaschen. Nachdem das Volumen des Filtrats um die Hälfte eingengt wurde, kann es zur Kristallisation über Trockeneis gelagert werden. Nach Entfernen des Lösemittels bei -78 °C erhält man 1.10 g des gewünschten Produkts. Es kristallisiert sehr rasch in Nadelform.



<b>Formel</b>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> F <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
<b>Molmasse</b>	364.41 g/mol
<b>Ausbeute</b>	1.10 g (3.02 mmol, 86 %)
<b>Smp.</b>	ca. 35 °C
<b>NMR-Bedingungen</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 21 °C, Avance 400
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	δ = 0.29 ppm (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.54 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	δ = 2.0 ppm (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 48.0 (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	δ = -160.7 ppm ( <i>m</i> -F), -149.2 ( <i>p</i> -F, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 21 Hz), -133.9 (t, SiF, <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 175 Hz), -127.0 ( <i>o</i> -F)
<b>IR (KBr)</b>	$\tilde{\nu}$ = 508 (s), 700 (m), 760 (m), 809 (s), 841 (s), 904 (s, ν(SiF)), 974 (s, ν(CF)), 1021 (m), 1080 (bs, ν(SiN)), 1173 (m), 1230 (m), 1259 (s), 1291 (m), 1388, 1473, 1516, 1645, 2789 - 2964 (w, ν(CH))
<b>MS (EI, 70 eV)</b>	<i>m/z</i> = 364 (M <sup>+</sup> , 100%), 349 (M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> , 29.7%), 257 (M <sup>+</sup> -F, -Me, -TMS, 26.2%), 233 (M <sup>+</sup> -N(TMS)NMe <sub>2</sub> , 6.6%), 168 (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H, 11.7%), 73 (TMS, 83.4%)

### 7.5.6 Synthese von Difluor-(*N,N'*-dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)hydrazido)-(4-trifluormethylphenyl)silan (**34**)

Eine Lösung von 0.48 g (3.50 mmol) frisch präpariertem Lithium-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazid (**3**, s. Synthese 7.3.9.3) in 10 mL <sup>n</sup>Pentan wird bei einer Temperatur von ca. -40 °C langsam zu einer Lösung aus 0.85 g (3.70 mmol) Trifluor-(4-trifluormethylphenyl)silan (**17**, s. Synthese 7.3.6.3) und 10 mL Pentan getropft. Man lässt über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Der Niederschlag wird filtriert und zweimal mit 5 mL Pentan gewaschen. Nachdem das Volumen des Filtrats um die Hälfte eingengt wurde, wird es zur Kristallisation bei einer Temperatur von -78 °C gelagert. Man erhält klare, luftempfindliche Kristalle von **34** nach Lagerung über zwei Tage in 44 %-iger Ausbeute (0.53 g, 1.55 mmol).



<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
<b>Molmasse</b>	342.46 g/mol
<b>Ausbeute</b>	0.53 g (1.55 mmol, 44 %)
<b>Smp.</b>	ca. 25 °C
<b>NMR-Bedingungen</b>	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, 500 INOVA
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	δ = 0.23 ppm (s, 9H, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.8 Hz), 2.46 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 7.57 (d, 2H, <i>m</i> -H), 7.67 (d, 2H, <i>o</i> -H)
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	δ = 2.2 ppm (t, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>SiC</sub> = 56 Hz, <sup>4</sup> J <sub>FC</sub> = 1 Hz), 48.4 (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 124.0 (q, CF <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>FC</sub> = 272 Hz), 124 (tq, C3, <sup>3</sup> J <sub>CCF3</sub> = 3.8 Hz, <sup>4</sup> J <sub>CSiF</sub> = 0.7 Hz), 132.4 (q, C4, <sup>2</sup> J <sub>FC</sub> = 32 Hz), 134.8 (qt, <sup>2</sup> J <sub>FC</sub> = 29 Hz, <sup>5</sup> J <sub>FC</sub> = 1.2 Hz), 135.0 (t, C2, <sup>3</sup> J <sub>FC</sub> = 1.2 Hz)
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	δ = -63.2 ppm (s, CF <sub>3</sub> ), -161.5 (s, SiF <sub>2</sub> , <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 164 Hz)
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b>	δ = -78.17 ppm (t, SiF <sub>2</sub> , <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 266 Hz), 6.72 (t, SiMe <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 2.3 Hz)

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 553 (w), 600, (w), 645 (vw)  $\nu(\text{Si}_2\text{N})$ , 704 (m)  $\nu(\text{Si}_1\text{C})$ , 757 (w), 831 (br,s)  $\delta(\text{CH})$ , 891 (m)  $\nu_{\text{as}}(\text{SiF})$ , 1021 (m)  $\nu(\text{SiN}_1)$ , 1064 (br,s)  $\nu(\text{NN})$ ,  $\nu(\text{C}^p\text{C})$ , 1133 (s)  $\nu_{\text{as}}(\text{CF})$ , 1170 (s)  $\rho(^N\text{CH}_3)$ , 1327 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{CF})$ , 1395 - 1456 (w)  $\delta(\text{CH})$ , 2870 - 2957 (w)  $\nu(\text{CH})$

---

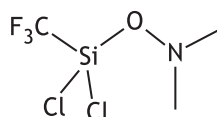
## 7.6 Synthese der Si-O-N Moleküle

### 7.6.1 Synthese von

#### Dichlor(trifluormethyl)-*N,N*-(dimethylhydroxylamino)silan (26)

In einem 100 mL Kolben werden 20 mL *n*-Pentan und 2.80 g  $F_3C-SiCl_3$  (13.8 mmol) bei  $-50^\circ C$  vorgelegt. Eine Suspension von 0.67 g (10.0 mmol)  $Li-ONMe_2$  (4, s. Synthese 7.3.9.4) und 10 mL Pentan werden über einen Zeitraum von einer halben Stunde zutropft. Man lässt die Reaktionsmischung für drei Stunden rühren, wobei man die Temperatur unter  $-10^\circ C$  hält. Die flüchtigen Bestandteile werden anschließend durch eine fraktionierende Kondensation ( $-40$ ,  $-80$  und  $-196^\circ C$ ) aufgetrennt. Es bleibt ein zunächst weißer Feststoff zurück, der sich allerdings rasch gelblich färbt.

In einer Ausbeute von 46 % (1.04 g) erhält man das Produkt in der auf  $-40^\circ C$  temperierten Kühlfalle. Es erscheint als eine klare, farblose, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, welche bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert werden sollte, da bei Raumtemperatur, bedingt durch die sehr instabile Si-Cl Bindung, bereits nach einer Stunde Zersetzung eintritt. Aus diesem Grund wurden die NMR-Spektren bei  $-30^\circ C$  aufgenommen. Ein IR- und Massenspektrum (vgl. Abb. 5.9, Seite 41) konnte unmittelbar nach der Auftrennung die erfolgreiche Umsetzung bestätigen.



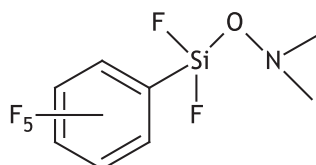
<b>Formel</b>	$C_3 H_6 Cl_2 F_3 N O Si$
<b>Molmasse</b>	228.07 g/mol
<b>Ausbeute</b>	1.04 g (4.56 mmol, 46 %)
<b>Smp.</b>	erstarrt glasartig
NMR-Bedingungen	$CDCl_3$ , $-30^\circ C$ , 500 INOVA
<b><math>^1H</math>-NMR</b>	$\delta = 2.90$ ppm (s, $CH_3$ )
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b>	$\delta = 49.3$ ppm (s, $CH_3$ ), 125.0 (q, $CF_3$ , $^1J_{FC} = 315$ Hz)
<b><math>^{15}N</math>-NMR</b>	$\delta = -241.2$ ppm
<b><math>^{19}F</math>-NMR</b>	$\delta = -66.6$ ppm ( $^1J_{FC} = 56$ Hz, $^2J_{SiF} = 34$ Hz)
<b><math>^{29}Si</math>-NMR</b>	$\delta = -66.3$ ppm (q)
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 555$ (s), 623 (s) $\nu(SiCl)$ , 758 (w) $\nu(SiO)$ , 933 (s) $\nu(NO)$ , 1001, 1116 (vs) $\nu(SiC)$ , 1224 (s) $\nu(CF)$ , 1446, 1478 (w) $\delta(NC)$ , 2916, 2982 (w) $\nu(CH)$

GP-MS (EI, 70 eV)  $m/z = 227$  ( $M^+$ , 1.4%), 176 ( $M^+ - CF_2$ , 11%), 158 ( $M^+ - CF_3$ , 4.5%), 98 ( $SiCl_2$ , 5.9%), 69 ( $CF_3$ , 13.8%), 60 ( $ONMe_2$ , 31%), 42 ( $ONC$ , 100%)

## 7.6.2 Synthese von

### Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (29)

1.26 g (5.00 mmol)  $C_6F_5-SiF_3$  (**12**, s. Synthese 7.3.5.1) werden auf 0.34 g (5.00 mmol)  $Li-ONMe_2$  (**4**, s. Synthese 7.3.5.1) in reichlich Diethylether kondensiert. Über einen Zeitraum von ca. drei Stunden lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ein Teil des entstandenen  $LiF$  in Ether gelöst bleibt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert. Von diesem Filtrat kondensiert man vorsichtig das Lösemittel und übriges Edukt ab, bis eine leicht ölige Flüssigkeit zurückbleibt. Durch Zugabe von ca. 10 mL Hexan fällt das restliche  $LiF$  aus und es kann erneut filtriert werden. Von dem auf  $-10^\circ C$  gekühlten Filtrat kann das Lösemittel in eine auf  $-196^\circ C$  temperierte Kühlfalle kondensiert werden und man erhält 0.73 g Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (**29**) als farblose Flüssigkeit.



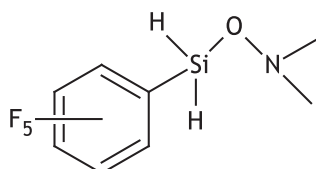
<b>Formel</b>	$C_8 H_6 F_7 N O Si$
<b>Molmasse</b>	293.21 g/mol
<b>Ausbeute</b>	0.73 g (2.49 mmol, 48 %)
<b>Smp.</b>	$10^\circ C$ , Kristallkeimung: $-35^\circ C$
NMR-Bedingungen	$CDCl_3$ , $-30^\circ C$ , Avance 400
<b><math>^1H</math>-NMR</b>	$\delta = 2.68$ ppm (s, 6H)
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b>	$\delta = 49.5$ ppm ( $CH_3$ ), 100.0 ( $C_{ipso}$ ), 149.3 - 137.3 (m, $C_6F_5$ )
<b><math>^{19}F</math>-NMR</b>	$\delta = -159.2$ ppm ( <i>m</i> -F), $-145.9$ ( <i>p</i> -F), $-133.8$ (t, SiF), $^1J_{SiF} = 252$ Hz), $-126.9$ ( <i>o</i> -F)
<b><math>^{29}Si</math>-NMR</b>	$\delta = -48.3$ ppm (s, $SiF_2$ )
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 518, 735, 816, 959, 982, 1109, 1179, 1308, 1399, 1483, 1522, 1649, 2876 - 2977$ (s) $\nu(CH)$

GP-MS (EI, 70 eV)  $m/z = 293$  ( $M^+$ , 0.2%), 168 ( $C_6F_5H$ , 81%), 148 ( $Si(ONMe_2)_2$ , 100%), 126 ( $M^+ - C_6F_5$ , 20%)

---

### 7.6.3 Synthese von *N,N*-Dimethylhydroxylamino-(pentafluorphenyl)silan (**30**)

Eine Suspension von 0.67 g (10.0 mmol) frisch hergestelltem Li-ONMe<sub>2</sub> (**4**, s. Synthese 7.3.9.4) in 40 mL <sup>n</sup>Pentan wird über einen Tropftrichter mit integriertem Rührfisch bei einer Temperatur von -25 °C langsam in eine Lösung von 3.00 g (10.8 mmol) Monobrom(pentafluorphenyl)silan (**14**, s. Synthese 7.3.5.5) in 50 mL Pentan getropft. Nach erfolgter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und man lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach insgesamt einer Stunde kann man das Ende der Reaktion am raschen Absinken des entstandenen, farblosen LiBr erkennen. Nachdem man die Lösung filtriert und dreimal mit je 5 mL Pentan nachgewaschen hat, entfernt man einen Großteil des Pentans durch Kondensation aus dem auf -30 °C gekühlten Filtrat. Anschließend erhält man einen Teil des Produkts durch fraktionierte Kondensation aus einer auf -35 °C temperierten Kühlfalle. Es bleibt eine helle, gelbgrüne, bei -25 °C lagerbare Flüssigkeit zurück, die sich ebenfalls als Produkt identifizieren lässt, enthält allerdings auch deutliche Signale von Nebenprodukten. Bei Lagerung bei Raumtemperatur verfärbt sich die grünliche Lösung zunehmend tiefgrün und deutet auf Zersetzung hin.




---

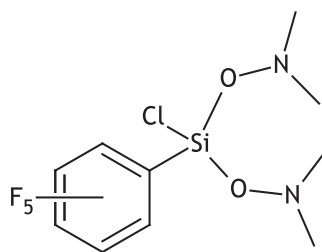
<b>Formel</b>	$C_8 H_8 F_5 N O Si$
<b>Molmasse</b>	257.23 g/mol
<b>Ausbeute</b>	1.7 g (6.61 mmol, 66 %)
<b>Smp.</b>	-71.3 °C
NMR-Bedingungen	$CDCl_3$ , -30 °C, Avance 400
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	$\delta = 2.69$ ppm (s, 6H), 5.03 (t, 2H, $^4J_{FH} = 5.2$ Hz)
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta = 48.8$ ppm ( $CH_3$ , $^1J_{CH} = 136.2$ Hz, $^3J_{CH} = 5.2$ Hz), 106.3 (s, C1, $^2J_{CH} = 10$ Hz, $^2J_{CF} = 32$ Hz, $^3J_{CF} = 3$ Hz, $^4J_{CF} = 3$ Hz), 137.3 (C3, $^1J_{CF} = 254$ Hz), 143.3 (C4, $^1J_{CF} = 256$ Hz, $^2J_{CF} = 13$ Hz, $^3J_{CF} = 6$ Hz), 149.3 (C2, $^1J_{CF} = 245$ Hz)



<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	$\delta = -161.4$ ppm ( <i>m</i> -F), $-149.9$ ( <i>p</i> -F, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 4$ Hz), $-128.2$ ( <i>o</i> -F)
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b>	$\delta = -47.0$ ppm ( $^1J_{\text{SiH}} = 249$ Hz, $^3J_{\text{SiF}} = 9.9$ Hz, $^5J_{\text{SiF}} = 2.5$ Hz)
<b>IR (Gas)</b>	$\tilde{\nu} = 785$ (vw) $\nu(\text{NO})$ , $839$ (w) $\nu(\text{SiC})$ , $904$ (s) $\omega(\text{SiH}_2)$ , $955$ (w) $\delta(\text{SiH}_2\text{O})$ , $981$ (m) $\delta(\text{SiH}_2)$ , $1099$ (s) $\nu(\text{C}^p\text{F})$ , $1300$ (m) $\nu(\text{CF})$ , $1391$ (w), $1478$ (vs) $\nu(\text{CC})$ , $1520$ (s) $\nu(\text{CC})$ , $1644$ (m) $\nu(\text{CC})$ , $2189$ (m) $\nu(\text{SiH})$ , $2980$ (vw) $\nu(\text{CH})$
<b>MS (EI, 20 eV)</b>	$m/z = 257$ ( $\text{M}^+$ , 39%), $242$ ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 18%), $198$ ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ , 7.5%), $168$ ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ , 100%), $74$ ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_5$ , -O, 10%), $44$ ( $\text{NMe}_2$ , 4.6%)

#### 7.6.4 Synthese von Monochlor-bis(*N,N*-dimethylhydroxylamino)- (pentafluorphenyl)silan (**31**)

Zu einer Suspension von 0.94 g (14.2 mmol) Lithium-*N,N*-dimethylaminoxid (**4**, s. Synthese 7.3.9.4) in 30 mL Hexan werden 4.40 g (14.5 mmol) Pentafluorphenyltrichlorsilan (**12**) in 10 mL Hexan bei Eisbadkühlung langsam zugetropft. Nachdem über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt wurde, können 1.8 g (4.56 mmol, 35.4 %) des doppelt substituierten Silans in einer Vakuumdestillation in einem Temperaturbereich von 55 bis 62 °C und bei einem Druck von 0.12 mbar isoliert werden. Das Produkt wird sofort weiter zu **32** hydriert.



<b>Formel</b>	$\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{Cl F}_5 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{Si}$
<b>Molmasse</b>	350.74 g/mol
<b>Ausbeute</b>	1.80 g (5.13 mmol, 37 %)
<b>Sdp.</b>	55 - 62 °C (0.12 mbar)
<b>NMR-Bedingungen</b>	$\text{CDCl}_3$ , 21 °C, AC 200
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	$\delta = 2.65$ ppm (s, 12H)

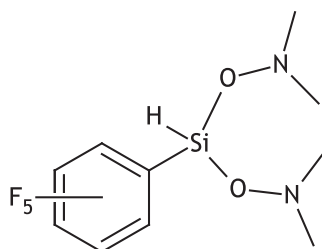
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta = 50.4$ ppm (CH <sub>3</sub> )
$^{19}\text{F}$ -NMR	$\delta = -161.6$ ppm ( <i>m</i> -F), $-150.2$ (t, <i>p</i> -F $^3J_{\text{FF}} = 20.2$ Hz), $-125.9$ ( <i>o</i> -F)

---

### 7.6.5 Synthese von

#### Bis(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (32)

Zu einer Lösung von 1.80 g (5.13 mmol) **31** (s. Synthese 7.6.4) in 20 mL Diethylether wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.04 g (1.15 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 35 mL Diethylether zugetropft. Man lässt über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile durch Kondensation in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  temperierte Kühlfalle. Der unflüchtige Rest wird mit 15 mL Diethylether gewaschen und filtriert. Das Produkt fällt bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  als weißer, flockiger Niederschlag aus. Als Nebenprodukt entsteht bei der Reaktion Pentafluorphenylsilan, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub>, welches durch fraktionierte Kondensation in eine auf  $-30^\circ\text{C}$  temperierten Kühlfalle isoliert werden kann. Auf eine Bestimmung der Ausbeute wurde verzichtet.



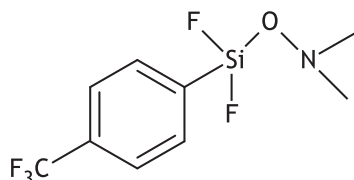

---

<b>Formel</b>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si
<b>Molmasse</b>	316.30 g/mol
NMR-Bedingungen	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, AC 200
$^1\text{H}$ -NMR	$\delta = 2.61$ ppm (s, 12H), 4.15 (t, 1H, $^4J_{\text{HSiF}} = 5.2$ Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta = 50.2$ ppm (CH <sub>3</sub> )
$^{19}\text{F}$ -NMR	$\delta = -161.6$ ppm ( <i>m</i> -F), $-150.5$ (t, <i>p</i> -F $^3J_{\text{FF}} = 20.0$ Hz), $-125.9$ ( <i>o</i> -F)
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu} = 794$ (w) $\nu(\text{NO})$ , 901 (m) $\nu(\text{SiC})$ , 973 (s), 1093 (s) $\nu(\text{CF})$ , 1286 (m) $\nu(\text{PCF})$ , 1468 (vs) $\nu(\text{CC})$ , 1518 (s) $\nu(\text{CC})$ , 1645 (m) $\nu(\text{CC})$ , 2340 (vw) $\nu(\text{SiH})$ , 2980 (vw) $\nu(\text{CH})$
<b>GC-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z = 315$ (M <sup>+</sup> , 34.5%), 271 (M <sup>+</sup> -NMe <sub>2</sub> , 20.6%), 167 (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> , 34%), 147 (Si(ONMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 100%), 45 (HNMe <sub>2</sub> , 90%)

---

### 7.6.6 Synthese von Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(4-(trifluormethyl)phenyl)silan (35)

Zu einer Suspension aus 0.23 g (3.43 mmol) frisch hergestelltem Li-ONMe<sub>2</sub> (**4**, s. Synthese 7.3.9.4) in 15 mL Hexan wird bei einer Temperatur von -20 °C langsam eine Lösung aus 0.81 g (3.50 mmol) 4-(F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Si(F)<sub>3</sub> (**17**, s. Synthese 7.3.6.3) in 15 mL Hexan zuge- tropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren über drei Stunden auf Raumtemperatur gebracht und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird bei niedrigen Temperaturen vom klaren Filtrat abkondensiert. Man erhält 0.70 g von **35** als leicht trübe Flüssigkeit, die sich unter Wärmeeinwirkung schnell unter Gelbfärbung zersetzt. Nach längerer Lagerung bei -78 °C polymerisiert die Verbindung zu einer gelartigen Masse.



<b>Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> F <sub>5</sub> N O Si
<b>Molmasse</b>	271.26 g/mol
<b>Ausbeute</b>	0.70 g (2.58 mmol, 75 %)
<b>NMR-Bedingungen</b>	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, Avance 400
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	δ = 2.67 ppm (s, CH <sub>3</sub> ), 7.41 – 7.92 (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	δ = 49.1 ppm (s, NMe <sub>2</sub> ), 124.3 (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	δ = -146.0 (s, SiF <sub>2</sub> , <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 130 Hz), -62.4 (s, CF <sub>3</sub> )
<b>IR</b> (flüssig, KBr)	$\tilde{\nu}$ = 518 (m), 601 (m), 697 (m), 832 (s), 918 (m), 953 (m), 1021 (s), 1171 (vs), 1260 (vs), 1327 (vs), 1395 (s), 1492 (w), 2969 (w)
<b>GC-MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ = 271 (M <sup>+</sup> , 100%), 211 (M <sup>+</sup> -ONMe <sub>2</sub> , 17.6%), 161 (M <sup>+</sup> -ONMe <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> , 8.3%), 127 (M <sup>+</sup> -CF <sub>3</sub> Ph, 50.0%), 89 (SiONMe <sub>2</sub> , 35.2%), 63 (SiF, 22.2%)

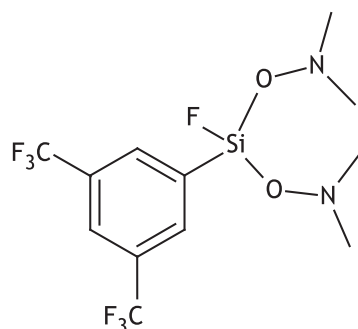
### 7.6.7 Synthese von Monofluor-bis(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)silan (36)

Zu einer Suspension aus 0.37 g (5.50 mmol) frisch hergestelltem Li-ONMe<sub>2</sub> (**4**, s. Synthese 7.3.9.4) in 15 mL Hexan wird bei einer Temperatur von -50 °C langsam eine Lösung aus

## Kapitel 7. Experimenteller Teil

---

1.64 g (5.50 mmol) 3,5-(F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiF<sub>3</sub> (**20**, s. Synthese 7.3.7.3) in 15 mL Hexan zuge-  
tropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren über drei Stunden auf Raumtemperatur  
gebracht und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird bei niedrigen Temperaturen vom  
klaren Filtrat abkondensiert. Man erhält 1.2 g an **36** als leicht trübe Flüssigkeit, die sich  
unter Wärmeeinwirkung schnell unter Gelbfärbung zersetzt. IR- und massenspektrome-  
trische Daten konnten nicht ausgewertet werden. Es war auf diesem Weg ebenfalls nicht  
möglich das mono-hydroxylaminosubstituierte Produkt zu isolieren oder zu detektieren.



---

<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> F <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si
<b>Molmasse</b>	380.33 g/mol
<b>Ausbeute</b>	0.67 g (1.76 mmol, 32 %)
<b>NMR-Bedingungen</b>	CDCl <sub>3</sub> , 21 °C, Avance 400
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	δ = 2.68 ppm (s, 12H, NMe <sub>2</sub> ), 8.05 (s, C4-H), 8.21 (s, C2-H)
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	δ = 49.4 (CH <sub>3</sub> ), 125.5 (q, C4, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 3.6 Hz), 135.1 (q, C2, <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 3.6 Hz), 126.7 (q, CF <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 183 Hz)
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	δ = -62.5 ppm (s, CF <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 135 Hz, <sup>5</sup> J <sub>SiF</sub> = 20.0 Hz), -145.4 (s, SiF, <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 130.0 Hz)

---

---

## 8 Röntgenexperimentaleil

---

In den folgenden Tabellen sind die kristallographischen Daten zu den vorgestellten Kristallstrukturanalysen beschrieben.

	5	6	14	23	27
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> Si	C Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> Si	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br F <sub>5</sub> Si	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Si	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> F <sub>7</sub> N Si
Molekülmasse [a. m. u.]	142.19	203.45	277.08	207.56	291.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Diffraktometer	STOE IPDS-I	Nonius CAD4	STOE IPDS-I	Bruker APEX	STOE IPDS-I
<i>a</i> [Å]	6.331(1)	11.664(2)	17.164(5)	7.466(1)	5.897(1)
<i>b</i> [Å]	9.595(2)	9.383(1)	4.850(2)	11.451(2)	10.326(2)
<i>c</i> [Å]	6.472(1)	6.227(1)	10.349(3)	10.704(2)	10.892(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	68.54(3)
$\beta$ [°]	103.15(3)	92.72(1)	91.88(2)	105.38(1)	80.39(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90	74.53(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	382.8(1)	679.6(2)	861.0(5)	882.3(3)	593.1(2)
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.737	1.989	2.137	1.563	1.631
<i>Z</i>	4	4	4	4	2
<i>F</i> (000) [e]	200	392	528	424	292
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [1/mm]	0.499	1.477	1.174	1.099	1.113
Temperatur [°C]	173(2)	113(2)	153(2)	123(2)	213(2)
2 $\Theta_{\text{max}}$ [°]	51.02	53.86	51.79	60.22	51.65
<i>h</i> -Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6
<i>k</i> -Bereich	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
<i>l</i> -Bereich	-7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	6250	2823	10202	9996	7718
Unabhängige Reflexe	4897	783	4884	2580	5631
Beobachtete Reflexe	4465	735	1494	2132	2020
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0558	0.0731	0.1391	0.0417	0.1231
verfeinerte Parameter	43	43	127	118	165
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]/ <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0558/0.1343	0.0342/0.0856	0.0621/0.1396	0.0306/0.0665	0.0811/0.1785
$\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.347/-0.266	0.790/-0.313	0.864/-0.642	0.422/-0.251	0.736/-0.310

	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>ZnMe<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> F <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>7</sub> N O Si	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Zn
Molekülmasse [a.m.u.]	364.41	293.23	216.31	335.42	95.44
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Diffraktometer	Bruker APEX	Nonius CAD4	Bruker APEX	STOE IPDS-I	STOE IPDS-I
<i>a</i> [Å]	28.767(11)	6.325(1)	7.528(2)	21.578(4)	7.426(2)
<i>b</i> [Å]	8.542(3)	10.809(1)	12.208(3)	6.398(1)	7.413(2)
<i>c</i> [Å]	6.264(2)	15.633(2)	12.383(3)	24.121(5)	7.454(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	90	90	114.40(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1539.2(10)	1068.8(2)	1137.9(4)	3329.9(12)	373.69(13)
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.573	1.822	1.263	1.338	1.696
<i>Z</i>	4	4	4	8	4
<i>F</i> (000) [e]	744	584	456	1368	192
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [1/mm]	0.913	1.033	1.055	1.027	1.001
Temperatur [°C]	153(2)	143(2)	153.0(2)	153(1)	123.0(2)
2 $\Theta_{\text{max}}$ [°]	60.08	54.30	60.14	51.67	51.91
<i>h</i> -Bereich	-40 ≤ <i>h</i> ≤ 40	-0 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
<i>k</i> -Bereich	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-7 ≤ <i>k</i> ≤ 7	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
<i>l</i> -Bereich	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 5	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Gemessene Reflexe	17049	3503	13184	23873	8110
Unabhängige Reflexe	4448	2320	3322	3048	4556
Beobachtete Reflexe	2893	1793	2886	2584	662
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.2516	0.0721	0.0328	0.1327	0.0964
verfeinerte Parameter	224	188	130	279	53
<i>R</i> [I > 2 $\sigma$ (I)]/w <i>R</i> <sub>2</sub>	0.0851/0.1507	0.0500/0.1184	0.0407/0.0935	0.0659/0.1541	0.0298/0.0691
$\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.046/-0.329	0.435/-0.357	0.417/-0.154	0.380/-0.398	0.485/-0.361

	ZnEt <sub>2</sub>	Zn <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	Zn <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	CdMe <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Zn	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Zn	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Zn	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cd
Molekülmasse [a.m.u.]	123.49	151.54	179.59	142.48
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>I4<sub>1</sub>md</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n11</i>
Diffraktometer	STOE IPDS I	STOE IPDS I	STOE IPDS I	STOE IPDS I
<i>a</i> [Å]	9.928(4)	8.112(2)	10.437(3)	7.184(3)
<i>b</i> [Å]	9.928(4)	9.184(3)	9.770(2)	7.184(3)
<i>c</i> [Å]	5.333(2)	10.376(2)	9.770(2)	4.114(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90.0
$\beta$ [°]	90	112.07(1)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	525.7(3)	716.3(3)	996.3(4)	212.32(3)
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.560	1.405	1.197	2.228
<i>Z</i>	4	4	4	2
<i>F</i> (000) [e]	256	320	384	180
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [1/mm]	1.207	1.162	1.288	4.905
Temperatur [°C]	123(2)	153(2)	203(2)	243(2)
2 $\Theta_{\text{max}}$ [°]	51.70	51.76	51.73	51.72
<i>h</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
<i>k</i> -Bereich	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
<i>l</i> -Bereich	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-4 ≤ <i>l</i> ≤ 4
Gemessene Reflexe	4476	11303	18066	1304
Unabhängige Reflexe	3464	7155	6566	321
Beobachtete Reflexe	263	1242	982	318
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1268	0.0946	0.1861	0.1393
verfeinerte Parameter	29	79	69	17
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]/ <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0264/0.0576	0.0279/0.0644	0.0481/0.1116	0.0458/0.1023/3 $\sigma$
$\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.402/-0.524	0.481/-0.536	0.565/-0.591	0.48/-0.63

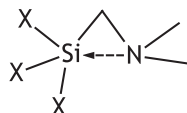


---

## 9 Zusammenfassung

---

Siliciumverbindungen, die eine Donorfunktion in geminaler Position zum Siliciumatom tragen, zeigen ungewöhnliche Reaktionsfreudigkeit und erstaunliche Aggregationsmuster. In der Literatur hat sich als Erklärung dafür der Begriff „ $\alpha$ -Effekt“ eingebürgert. Im klassischen Sinn des  $\alpha$ -Effekts kommt zwischen dem Siliciumatom und dem geminalen Donoratom eine direkte Wechselwirkung in Form einer dativen Bindung zustande.

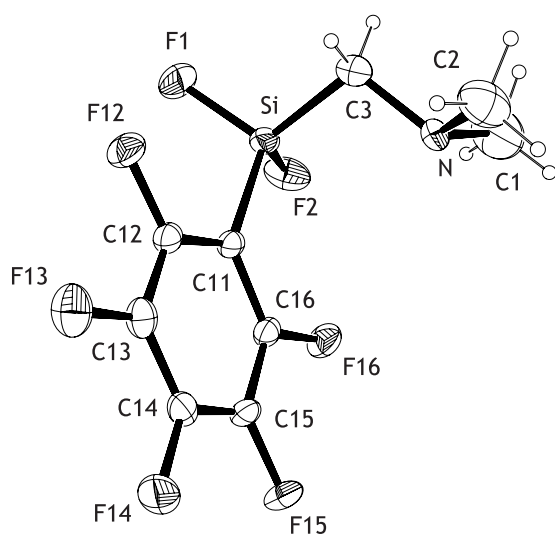
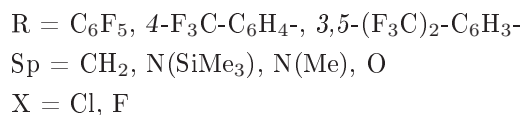
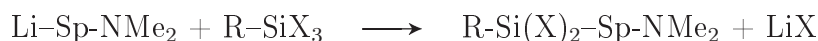
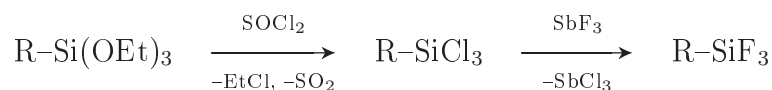
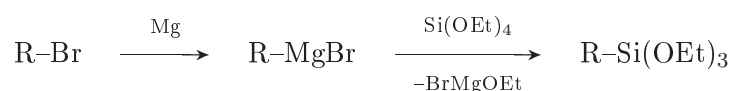


Die daraus resultierende Hyperkoordination am Si-Atom und die Ausbildung eines dreigliedrigen Ringes diente als Basis für die Erklärung unterschiedlicher Reaktivitäten und ungewöhnlicher spektroskopischer Befunde in einer Reihe solcher Systeme. Unterschiedliche Substitutionsmuster am Si-Atom und verschiedene Zusammensetzungen von Spacer- und Donorfunktionalitäten zeigen in jüngsten Arbeiten, dass es für Silylhydroxylamine und Silylhydrazine gelingt, die Ausbildung dreigliedriger SiON- und SiNN-Ringe strukturell in Festkörper und Gasphase nachzuweisen. Allerdings können in diesen Verbindungsklassen die  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen nicht als klassische dative Bindungen beschrieben werden. Für die industriell bedeutsamen Aminomethylsilane mit SiCN-Gerüst bleibt dieser Nachweis bisher aus. Das Postulat eines SiCN-Dreiringes wurde in jüngsten Beiträgen aus unserer Arbeitsgruppe sogar für Verbindungen mit extrem elektronegativen Substitutionsmuster am Si-Atom falsifiziert.

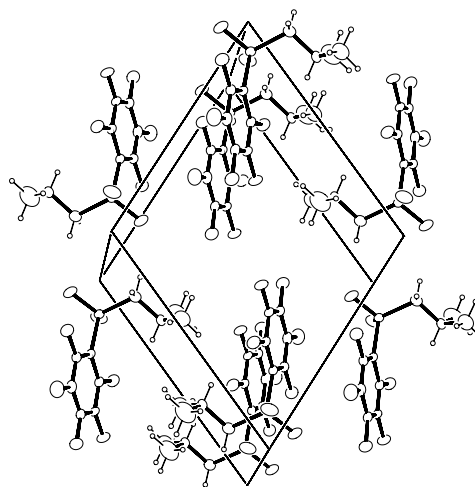
Im Rahmen dieser Arbeit sollten Fluoralkyl- und Fluorarylgruppen als Si-Substituenten in  $\alpha$ -donorfunktionalisierte Silanen eingeführt werden. Durch diese Variation des Siliciumsubstituenten sollte eine höhere thermische und hydrolytische Stabilität erreicht werden als mit F- oder Cl-Substituenten. Gleichzeitig sind Fluoralkyl- und Fluorarylgruppen in ihrer Elektronegativität durchaus mit Cl-, teils auch F-Funktionen zu vergleichen. Die Unfähigkeit zur Rückbindung macht z. B. die Trifluormethylgruppe gegenüber einem Siliciumzentrum zu einem stärker elektronenziehenden Substituenten als ein Fluoratom.

Durch das Einführen einer Pentafluorphenylgruppe lassen sich Fluorsilane mit *N,N*-Dimethylaminomethyl- und -arylsilane, z. B.  $C_6F_5-Si(F)_2-CH_2NMe_2$ , oder *N,N*-Dimethylhydroxylaminoliganden, z. B.  $C_6F_5-Si(F)_2-ONMe_2$ , erhalten, welche im Gegensatz zu den thermolabilen  $F_3Si$ -Verbindungen sogar monatelang bei Raumtemperatur beständig sind. Dies trifft auch für Silylhydrazine des Typs  $C_6F_5-Si(F)_2-N(R)NMe_2$  zu.

Als Ausgangsverbindungen für die Fluoralkyl- und -arylsilane dienten entsprechend substituierte Halogensilane. Deren Darstellung erfolgt zumeist über GRIGNARD-Reaktionen nach anschließender Chlorierung und Umhalogenierung. Über Salzeliminierungsreaktionen können daraus die entsprechenden  $\alpha$ -donorfunktionalisierten Silane gewonnen werden:



(a) **27**:  $\gamma = 107.0(3)^\circ$ ;  $Si \cdots N = 2.676(4) \text{ \AA}$

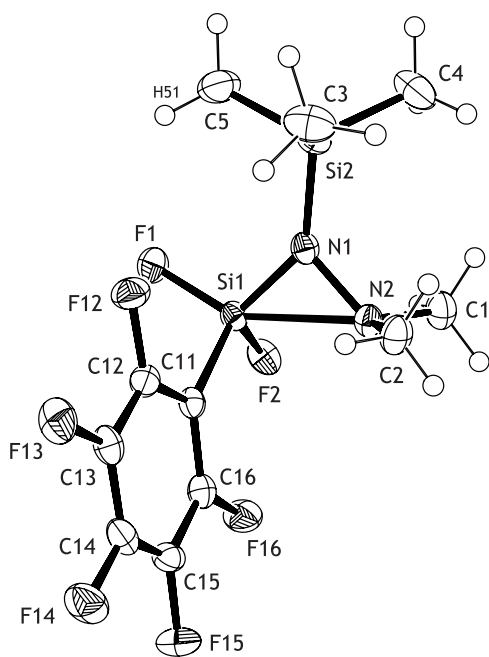


(b) Elementarzelle von **27**

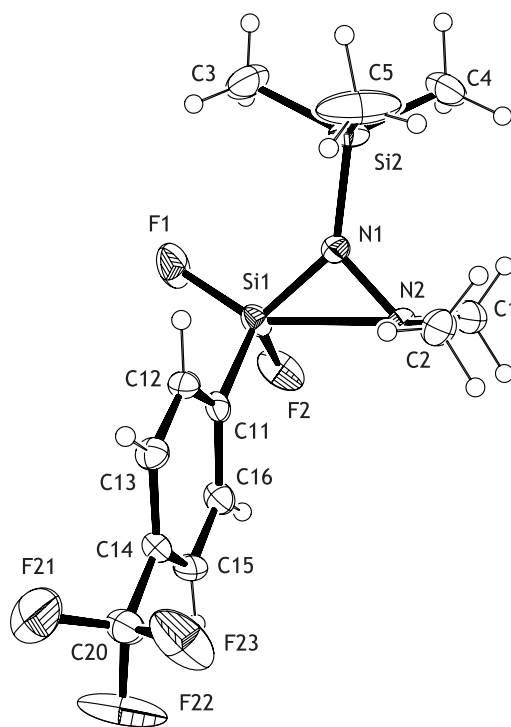
Eine gezielte Einfachsubstitution der Halogensilane R-SiX<sub>3</sub> konnte erst dadurch erreicht werden, dass eine Suspension bzw. Lösung (im Falle des entsprechend lithiierten Reaktanden) zum Halogensilan getropft wurde. Bei inverser Reaktionsführung kommt es zu Mehrfachsubstitutionen am Si-Atom. Bei den Produkten handelt es sich in der Regel um schwer flüchtige Flüssigkeiten.

Die Verbindungen Difluor-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-(pentafluorphenyl)silan (Sp = CH<sub>2</sub>: **27**), Difluor-(*N',N'*-dimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazido)(pentafluorphenyl)silan (Sp = N(TMS): **28**) und Difluor-(*N,N*-dimethylhydroxylamino)-(pentafluorphenyl)silan (Sp = O: **29**) wurden synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert.

Durch die Einführung der Pentafluorphenylgruppe konnte im Fall von **27** im Festkörper eine Dimerisierung, wie sie in kristallinem F<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> auftrat, verhindert werden. Allerdings zeigt auch **27** (s. *Abbildung a*) keine oder nur eine kaum nachweisbare intramolekulare Si···N-Wechselwirkung. Der SiCN-Winkel zeigt im Festkörper nur eine marginale Kontraktion ( $\sphericalangle$  SiCN = 107.0(3)°) und hat somit von allen bisher untersuchten Aminomethylsilanen den kleinsten SiCN-Winkel (H<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (GED): 114.7(3)°, Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (XRD): 116.4(1)°, F<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (GED): 110.3(7)°). Ein strukturchemischer Nachweis eines „ $\alpha$ -Effekts“ als dative Si···N-Bindung wie er in der Literatur für solche geminalen Systeme diskutiert wird, kann mit Sicherheit für den Grundzustand ausgeschlossen werden.



(c) **28**:  $\gamma = 90.4(2)^\circ$ ; Si···N = 2.241(4) Å

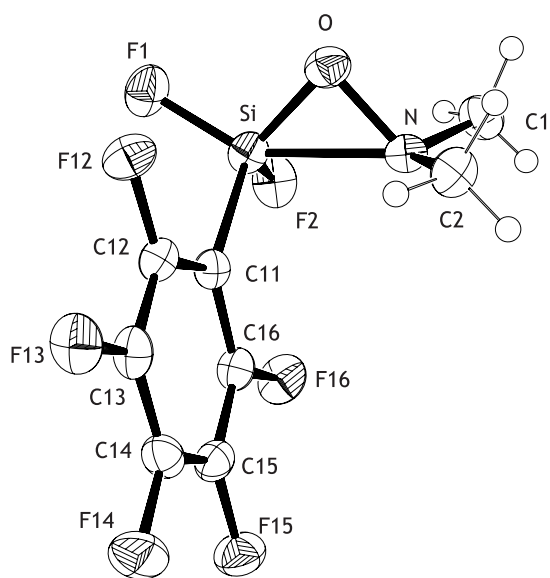


(d) **34**:  $\gamma = 92.0(2)^\circ$ ; Si···N = 2.272(3) Å

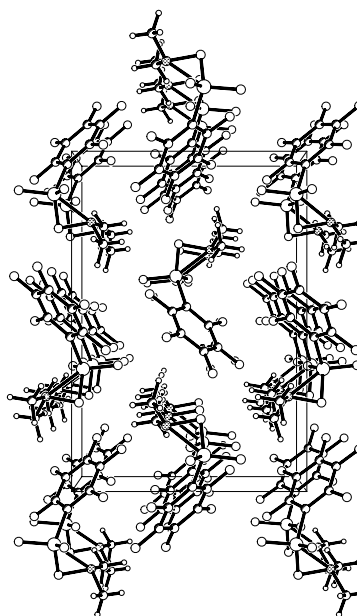
Im Gegensatz zu den Aminomethylsilanen zeigen entsprechende Hydrazidosilane (**28**) stark gestauchte SiNN-Winkel. Mit  $\sphericalangle \text{SiNN} = 90.4(2)^\circ$  und  $d(\text{Si} \cdots \text{N}) = 2.241(4) \text{ \AA}$  treten in **28** (s. *Abbildung c*) deutliche attraktive  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen auf und bewirken eine verzerrte [4+1]-Koordination am Siliciumatom Si1. Dies konnte auch schon bei der  $\text{F}_3\text{Si}$ -Verbindung beobachtet werden ( $\text{F}_3\text{SiN}(\text{TMS})\text{NMe}_2$ :  $\gamma = 83.6(1)^\circ$ ).

Ersetzt man die Pentafluorphenylgruppe durch eine Trifluormethylphenylgruppe (s. *Abbildung d*) mit etwas niedriger Gruppenelektronegativität, so weitet sich der SiNN-Winkel um zwei Grad auf ( $\sphericalangle \text{SiNN} = 92.0(2)^\circ$ ,  $d(\text{Si} \cdots \text{N}) = 2.272(3) \text{ \AA}$ ). Im kristallinen Zustand können in diesem Fall auch  $\text{F} \cdots \text{H}_{\text{Ring}}$ -Kontakte für eine Abschwächung des elektronenziehenden Einflusses der  $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe verantwortlich sein.

Durch die langsame Umsetzung von  $\text{Li-ONMe}_2$  mit Pentafluorphenyltrifluorsilan erhält man das einfach substituierte  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Si}(\text{F})_2\text{-ONMe}_2$  (s. *Abbildung e*), das erwartungsgemäß den kleinsten SiSpN-Winkel der arylsubstituierten Silane zeigt ( $\gamma = 85.1(2)^\circ$ ;  $d(\text{Si} \cdots \text{N}) = 2.117(3) \text{ \AA}$ ).

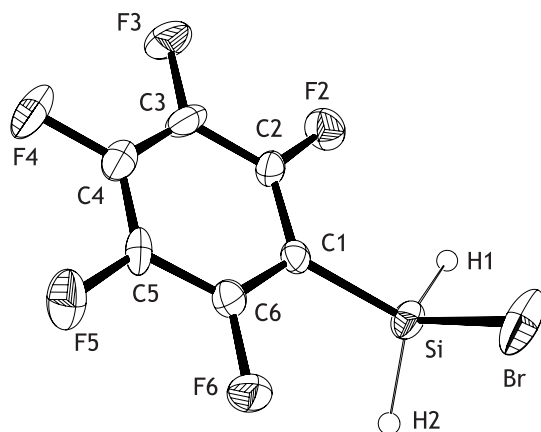


(e) **29**:  $\gamma = 85.1(2)^\circ$ ;  $\text{Si} \cdots \text{N} = 2.117(3) \text{ \AA}$



(f) Elementarzelle von **29**

Frühere Untersuchungen an Kristall- und Gasphasenstruktur von  $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$  zeigten einen starken Einfluss des *anti*-ständigen Si-Substituenten auf die Stärke der  $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung. Diese Ergebnisse wurden nun Untersuchungen an dem H-funktionellen Hydroxylaminosilan ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{H})_2\text{ONMe}_2$ , **30**) zur Seite gestellt. Dazu wurde das bislang unbekannte  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{H})_2\text{Br}$  (**14**) durch Hydrierung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiCl}_3$  und anschließender vorsichtiger Bromierung mit elementarem Brom synthetisiert.



(g) **14**:  $\tau$  BrSiC1C2 = 109.4(2) $^\circ$

Die Molekülstruktur von **14** (s. *Abbildung g*) wird durch kurze intermolekulare H $\cdots$ Br-Kontakten ( $d(\text{Br}\cdots\text{H}) = 2.900(18)$  Å) dominiert, so dass der Torsionswinkel  $\tau$  BrSiC1C2 = 109.4(2) $^\circ$  um ca. 20 $^\circ$  vom idealen 90 $^\circ$ -Winkel abweicht.

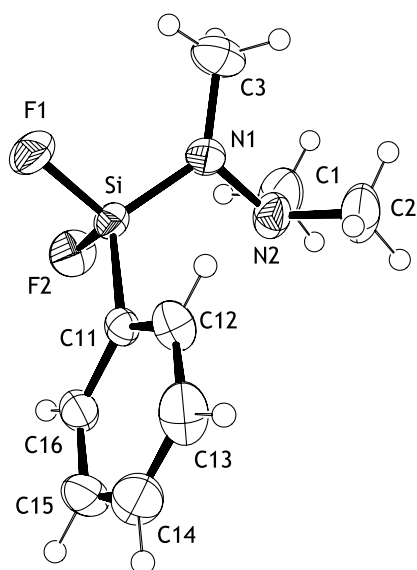
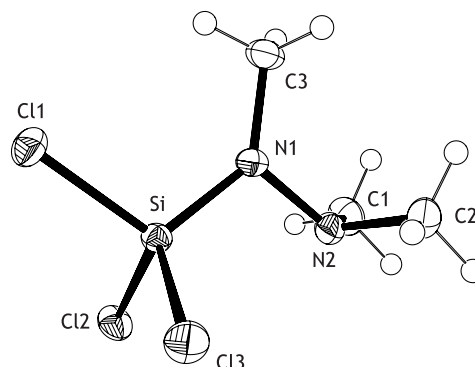
Durch Umsetzung von **14** mit Li-ONMe<sub>2</sub> ist **30** zugänglich, von dem aufgrund ungünstiger Kristallisationseigenschaften keine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte. Eine Aussage über die Konformation von **30** konnte durch einen Vergleich von experimentellen und berechneten IR-Spektren abgeleitet werden, der ergab, dass die *anti*-Konformation in der Gasphase dominiert. *Ab-initio*-Berechnungen (MP2/TZVPP) bestätigen dies, denn der geringe Energieunterschied beläuft sich auf 2.4 kJ/mol zugunsten der *anti*-Konformation. Der berechnete SiON-Winkel beträgt in dieser Konformation 93.7 $^\circ$ .

Um den elektronenziehenden Beitrag einer Pentafluorphenylgruppe zu verdeutlichen, wurde eine phenylsubstituierte Vergleichsverbindung in Form von PhSi(F)<sub>2</sub>N(Me)NMe<sub>2</sub> (**33**, s. *Abbildung h*) synthetisiert und strukturell untersucht.

Der im Kristall von **33** beobachtete SiNN-Winkel von 106.1(1) $^\circ$  zeigt das Vorliegen einer schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Trotz Substitution eines F-Atomes gegen eine Phenylgruppe ist dieser SiNN-Winkel nur zwei Grad größer als in F<sub>3</sub>Si-N(Me)NMe<sub>2</sub> ( $\gamma = 104.2(1)^\circ$ ). Im Zuge dieser Arbeit konnte außerdem die Chlorvariante Cl<sub>3</sub>Si-N(Me)NMe<sub>2</sub> (**23**, s. *Abbildung i*) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Mit einem SiNN-Winkel von 105.0(1) $^\circ$  liegt **23** zwischen **33** und F<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)NMe<sub>2</sub>.

Die stärksten Wechselwirkungen zwischen Si und N in geminalen Systemen konnten in F<sub>3</sub>C-substituierten  $\beta$ -Donor-Akzeptorsilanen beobachtet werden (F<sub>3</sub>C-Si(F)<sub>2</sub>ONMe<sub>2</sub>:  $\gamma = 74.1(1)^\circ$ ).

Durch die Reaktion von F<sub>3</sub>C-SiCl<sub>3</sub> **6** mit Li-ONMe<sub>2</sub> bzw. Li-N(Me)NMe<sub>2</sub> kann das jeweilige Hydroxylamino- bzw. Hydrazidosilan erhalten werden. Die extreme Temperaturempfindlichkeit von F<sub>3</sub>C-Si(F)<sub>2</sub>ONMe<sub>2</sub> kann auch bei den beiden neuen Verbindungen

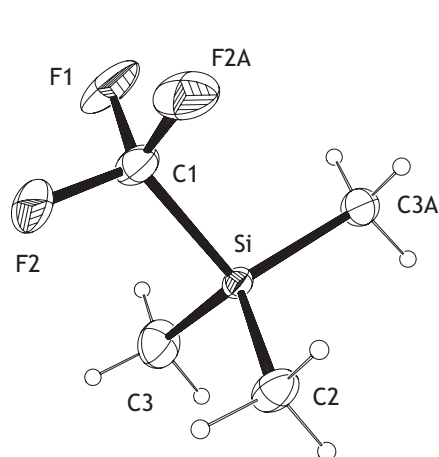

 (h) **33**:  $\gamma = 106.1(1)^\circ$ ;  $\text{Si} \cdots \text{N} = 2.480(2) \text{ \AA}$ 

 (i) **23**:  $\gamma = 105.0(1)^\circ$ ;  $\text{Si} \cdots \text{N} = 2.450(2) \text{ \AA}$ 

$\text{F}_3\text{C-Si}(\text{Cl})_2\text{ONMe}_2$  und  $\text{F}_3\text{C-Si}(\text{Cl})_2\text{N}(\text{Me})\text{NMe}_2$  beobachtet werden. Für eine Röntgenstrukturanalyse konnte nur von  $\text{F}_3\text{C-Si}(\text{Cl})_2\text{N}(\text{Me})\text{NMe}_2$  einkristallines Material erhalten werden, was jedoch unter Einwirkung von Röntgenstrahlung zerstört wird. Aus den wenigen Beugungsdaten kann lediglich auf das Vorliegen einer *gauche*-Konformation geschlossen werden, was durch quantenchemische Berechnungen als Grundzustand bestätigt werden kann.

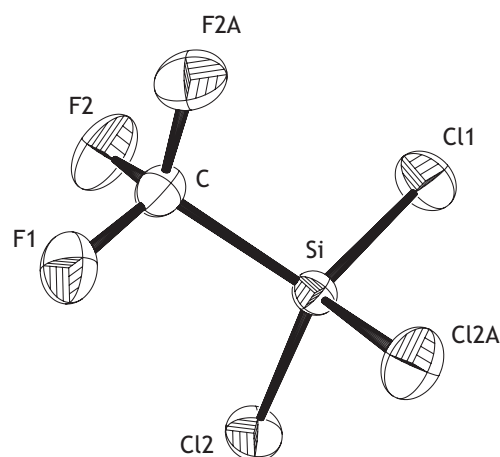
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine LASER-Kristallzuchtanlage nach Vorlage von R. BOESE (OHCD-Technik) aufgebaut, in Betrieb genommen und ihre Benutzung optimiert. Sie stellt eine Möglichkeit dar, Einkristalle in einem miniaturisierten Zonenschmelzverfahren zu züchten. Dazu bewegt sich ein IR-Laserstrahl an einer tiefgekühlten Kapillare entlang, welche die zu züchtende polykristalline Probe enthält, und schmilzt einen kleinen Bereich auf. An der Phasengrenze hinter dem Laserstrahl kristallisiert die Substanz sehr langsam aus. Mit dieser Methode der Einkristallzucht war es möglich, einige einfache Silane wie  $\text{F}_3\text{C-SiMe}_3$  (RUPPERT-Reagenz, **5**, s. *Abbildung j*) und  $\text{F}_3\text{C-SiCl}_3$  (**6**, s. *Abbildung k*) zu Vergleichszwecken zu kristallisieren und strukturell zu untersuchen.

Weitere Kristallisationsexperimente wurden an bivalenten Metallorganyle wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-*iso*-propyl- und Di-*tert*-butylzink, aber auch an Dimethylcadmium und -quecksilber erfolgreich durchgeführt, um sie anschließend strukturell zu untersuchen.

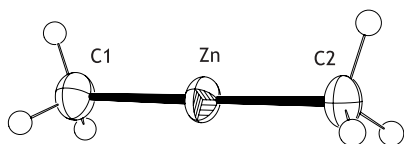
Alle in dieser Arbeit untersuchten Zinkorganyle sind am Zn-Zentrum annähernd linear koordiniert. Für den Winkel  $\angle \text{CZnC}$  ergeben sich in  $\text{ZnMe}_2$   $179.2(2)^\circ$ , für  $\text{ZnEt}_2$   $175.6(2)^\circ$ , in  $\text{Zn}^i\text{Pr}_2$   $179.1(1)^\circ$  und für  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$   $177.4(2)^\circ$ . Die Zn-C-Abstände nehmen mit zunehmender Größe der Substituenten zu ( $\text{ZnMe}_2$ :  $1.936/9(3) \text{ \AA}$ ;  $\text{ZnEt}_2$ :  $1.950(4) \text{ \AA}$ ;



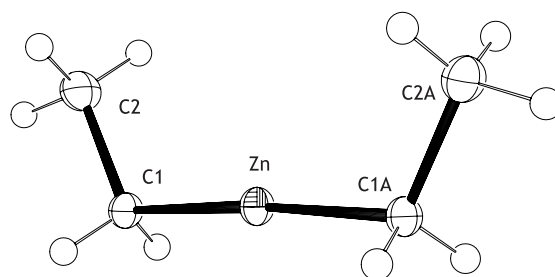
(j) **5**:  $\angle \text{FC1Si} = 114.1(0)^\circ$ ;  $\text{Si-C1} = 1.917(5) \text{ \AA}$



(k) **6**:  $\angle \text{FC1Si} = 110.8(0)^\circ$ ;  $\text{Si-C1} = 1.929(3) \text{ \AA}$

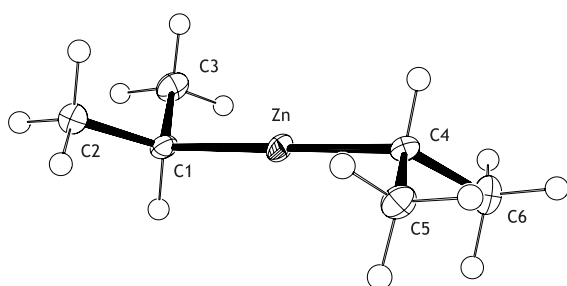


(l)  $\angle \text{CZnC} = 179.5(1)^\circ$ ;  $\text{Zn-C} = 1.935/9(4) \text{ \AA}$

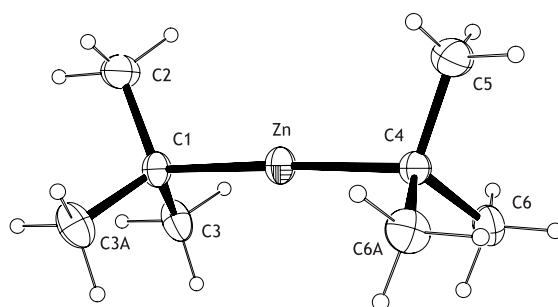


(m)  $\angle \text{CZnC} = 175.6(2)^\circ$ ;  $\text{Zn-C} = 1.950(1) \text{ \AA}$

$\text{Zn}^i\text{Pr}_2$ :  $1.963/7(2) \text{ \AA}$ ;  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$ :  $1.982/7(2) \text{ \AA}$ ). In der Kristallstruktur von Diethylzink zeigen die Ethylgruppen anders als in der Gasphase in die gleiche Richtung und stehen somit *syn* zueinander.



(n)  $\angle \text{CZnC} = 179.1(1)^\circ$ ;  $\text{Zn-C} = 1.963/7(2) \text{ \AA}$



(o)  $\angle \text{CZnC} = 177.4(1)^\circ$ ;  $\text{Zn-C} = 1.982/7(1) \text{ \AA}$

In der *iso*-Propylzinkverbindung (s. *Abbildung n*) weichen die Propylgruppen im Molekül um  $10^\circ$  von einer idealen *staggered*-Konformation ab.

Die Anordnung der *tert*-Butylgruppen von  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$  (s. *Abbildung o*) wird durch die quantenchemischen Berechnungen gut erfasst und ist auch im Kristall, wie auch mit geringem Energieunterschied in der experimentellen Gasphasenstruktur *eclipsed*.

Signifikante intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Zinkatomen und den Alkylgruppen des Nachbarmoleküls sind nur in  $\text{ZnMe}_2$  und  $\text{ZnEt}_2$  zu beobachten. Die kürzesten intermolekularen Metall-Kohlenstoff-Abstände betragen in  $\text{ZnMe}_2$   $3.266(3) \text{ \AA}$  und in  $\text{ZnEt}_2$   $3.267(3) \text{ \AA}$ . In  $\text{Zn}^i\text{Pr}_2$  entstehen durch eine komplexe Aggregation sechs  $\text{C} \cdots \text{Zn}$ -Fernkontakte zu den vier Nachbarmolekülen, wobei die Abstände sechs verschiedene Werte zwischen  $3.459(2)$  und  $3.858(2) \text{ \AA}$  haben. Die längsten  $\text{C} \cdots \text{Zn}$ -Abstände sind mit  $3.902 \text{ \AA}$  bzw.  $3.950(3) \text{ \AA}$  in  $\text{Zn}^t\text{Bu}_2$  zu finden, wobei ein Molekül nur noch von drei nächsten Nachbarmolekülen umgeben ist. Somit ist Di-*tert.*-butylzink das einzige in dieser Arbeit untersuchte Metallalkyl der Gruppe 12, welches nicht vier sondern drei nächste Nachbarmoleküle besitzt.

In der Kristallstruktur von Dimethylcadmium sind vergleichbare intermolekulare Metall-Kohlenstoff-Abstände wie in der Kristallstruktur von Dimethylzink zu finden, die allerdings durch die versetzte Anordnung benachbarter Moleküle in  $\text{CdMe}_2$  mit  $3.444 \text{ \AA}$  ( $\text{C} \cdots \text{Cd}'$ ) und  $3.813 \text{ \AA}$  ( $\text{C} \cdots \text{Cd}''$ ) verschieden lang ausfallen.



---

# 10 Dank

---

Mein Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Auswahl der interessanten Thematik der Dissertation, die geduldige Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und das große Interesse am Fortgang der Arbeit. Ganz besonders danke ich für die Möglichkeit, Organisationsaufgaben des AC-Praktikums und die Leitung der Tutorien des Lehramt Grundstudiums zu übernehmen, spezielle Kristallisationstechniken (*in situ* und OHCD) durchführen zu können, selbständig Strukturaufklärung zu betreiben und den Freiraum sich im Bereich der quantenchemischen Berechnung von Molekülen zu betätigen; außerdem für die Ermöglichung der Teilnahme an mehreren internationalen Konferenzen.
- Herrn Prof. Dr. S. Grimme und seinen Mitarbeitern M. Korth, Dr. C. Diedrich und Dr. M. Piacenza für die Hilfe bei unzähligen Fragen zu Gaussian und Turbomole, aber auch Herrn Prof. Dr. Würthwein für die Vermittlung wichtiger Grundlagen der Quantenchemie.
- Der Feinmechanikerwerkstatt mit Meister M. Krause und seinen Mitarbeitern für die Mitentwicklung und Abarbeitung einer schier unendlichen Auftragsliste. Aber auch Herrn H. Busak und Herrn M. Kieshauer für allerhand nervenaufreibende Elektroarbeiten.
- Der Glasbläserei mit J. Berendes und Mitarbeitern für die Bewältigung des Glasbruchs und der zahllosen „Kunstwerke“ :-).
- Frau I. Dudde und ganz besonders Herrn Dr. A. Hepp sowie Herrn Dr. K. Bergander für die Aufnahme und oft akribischen Aufklärungen der NMR-Spektren.
- Herrn H. Petermann und Frau Schön für die sorgfältige Durchführung und Aufnahme einiger Massenspektren.

- Frau D. Defayay für die Synthese von Vorstufen.
- Meinen Laborkollegen P. Bösing, D. Defayay, A. Gabor, I. Kamps, S. Jana, A. Venugopal, A. Willner und Dr. X. Tian für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Meinen „Themabrüdern“ und zugleich Korrektoren dieser Arbeit I. Gronde, M. Hagemann.
- Außerdem I. Gronde für die Bereitstellung von Bromsilan.
- M. Ullrich für ein unerschöpfliches Reservoir an möglichen und unmöglichen Ideen beim „Pizzabier“, sowie der Bereitstellung der Zinkorganyle.
- Dr. T. Nilges für die professionelle Lösung der Kristallstrukturen von  $MMe_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ).
- Meinen fleißigen Praktikantinnen und Praktikanten P. Spieß, H. Krieg, A. Willner, M. Rinke, N. Wichner, K. Wehming, V. Trepohl, C. Nilewski und C. Sicking im Rahmen der Fortgeschrittenenpraktika für Diplomchemiker.
- Dr. F. Rogel für die Einarbeitung auf dem STOE IPDS I und der Software des IPDS II.
- Frau T. Pape für Einkristall-Präparation sowie Aufnahme, Lösung und Verfeinerung röntgenographischen Daten von **23**, **28** und **33**.
- Herrn. Prof. Dr. J. Leker für die kurzfristige Problemlösung, um die Promotion in der vorgesehenen Zeit beenden zu können.
- Allen Programmierern der „packages“ rund um  $\LaTeX$  und dem Forum [www.mrunix.de](http://www.mrunix.de) mit seinen Mitgliedern für viele Problemlösungen.
- Weiterhin allen namentlich nicht aufgeführten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Institute und Fakultäten der WWU Münster, die durch ihre Hilfsbereitschaft und ihr Engagement zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben und nicht schnell genug vor mir flüchten konnten.
- Meinen Eltern für ihre vielfältige Unterstützung während des Studiums und der Promotion.
- Und ganz besonders meiner Verlobten Daniela, dass sie mich zur richtigen Zeit gefunden hat.

---

# Literaturverzeichnis

---

- [1] P. W. Atkins, *Im Reich der Elemente*; Spektrum Verlag, Heidelberg · Berlin: **1995**.
- [2] C. Friedel, J. M. Crafts, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 28.
- [3] R. Müller, DRP 14/36 **1934**, 377/38 **1938**.
- [4] E. G. Müller, *Silicium und Silicone*; 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin: 1<sup>st</sup>ed.: **1987**.
- [5] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963.
- [6] Wikipedia, <http://www.wikipedia.de> gef.: 17. Januar 2006.
- [7] R. Pool, *Science* **1988**, 242, 379.
- [8] Y. Hawakawa, *Spektrum d. Wissenschaften* **1997**, 6, 96.
- [9] W. Diltthey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 319.
- [10] F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1904**, 20, 15.
- [11] Wacker Chemie AG, [http://www.wacker.com/internet/noc/Products/P\\_SilanSilox/](http://www.wacker.com/internet/noc/Products/P_SilanSilox/) gef.: 14. 12. 2005.
- [12] M. Woski 3<sup>rd</sup>, *pers. Mitteilung* hug-engineering, Schweiz.
- [13] biomess.de, <http://www.biomess.de/biomess-Site/siloxane.htm> gef: 17. Januar 2006.
- [14] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press, Oxford: 1<sup>st</sup> ed.; **1982**, 412.
- [15] I. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 1.

- [16] R. E. Banks, *Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Chem.*; Ellis Horward, Chichester: **1982**.
- [17] L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4846.
- [18] C. Tamborski, E. J. Soloski, J. P. Ward, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4230.
- [19] F. W. G. Fearon, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 409.
- [20] A. Whittingham, A. W. P. Jarvie, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 125.
- [21] H. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37.
- [22] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637.
- [23] F. Kahlenberg, *Dissertation* **2004**, Universität Würzburg.
- [24] M. Nussbaumer, R. Boese, *Correlation, Transformations, and Interactions in Organic Crystal Chemistry, IUCr Crystallographic Symposia*; Oxford University Press: **1994**, chapter 7, 20.
- [25] J. Davy, *Phil. Trans.* **1812**, *102*, 352.
- [26] J. L. Gay-Lussac, L. J. Thenards, *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil* **1809**, *2*, 317.
- [27] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallog.* **1935**, *92*, 155.
- [28] Akiba, K. Y. *Chemistry of HyperValent Compounds*; Wiley-VCH: New York: **1999**.
- [29] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, C. J. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [30] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *93*, 1371.
- [31] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 33.
- [32] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 25.
- [33] M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 1.
- [34] R. Eujen, A. Roth, D. J. Brauer, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 109.
- [35] N. W. Mitzel, K. Vojinović, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5114.
- [36] N. W. Mitzel, C. Lustig, M. Woski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 397.

- [37] R. Rudman, W. C. Hamilton, S. Novick, T. D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5157.
- [38] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Cryst., Sect. C* **1984**, *40*, 895.
- [39] R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2015.
- [40] A. J. Blake, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, K. C. Franklin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 76.
- [41] A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser, M. Onyszchuk, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1402.
- [42] C. Pnitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1646.
- [43] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4143.
- [44] C. Bréliere, F. Carré, J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1831.
- [45] F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 43.
- [46] N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705.
- [47] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 743.
- [48] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (5), 3447.
- [49] N. W. Mitzel, C. Kiener, D. W. H. Rankin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3437.
- [50] K. Vojinović, L. J. McLachlan, S. L. Hinchley, D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3033.
- [51] N. W. Mitzel, U. Losehand, A. D. Richardson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5323.
- [52] N. W. Mitzel, U. Losehand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7320.
- [53] K. Vojinović, N. W. Mitzel, T. Foerster, D. W. H. Rankin, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1505.
- [54] U. Losehand, N. W. Mitzel, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4291.
- [55] N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Wu, D. Cremer, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4471.

- [56] J. M. Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328.
- [57] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- [58] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7429.
- [59] N. W. Mitzel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [60] N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 692.
- [61] U. Losehand, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3175.
- [62] unveröffentlichte *ab-initio*-Berechnungen.
- [63] R. A. Benkeser, J. M. Gaul, W. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 3666.
- [64] A. Tzschach, W. Uhlig, K. Kellner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 17.
- [65] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *310*, 32.
- [66] N. Wiberg, M. Veith, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3176.
- [67] H. Niederprüm, U. Wannagat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 270.
- [68] Z. J. Seregeeva, S. Tszyan, D. D. Tsitovich, *J. Allg. Chem.* **1960**, *30*, 964.
- [69] N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 692.
- [70] R. S. Ruoff, T. Emilsson, A. I. Jaman, T. C. Germann, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (5), 3341.
- [71] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, AIM2000 – Ein Programm zum Analysieren und Anzeigen von Atomen im Molekül (Atom in Molecules), *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- [72] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *THEOCHEM* **1988**, *169*, 41.
- [73] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- [74] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [75] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules*; Clarendon Press: Oxford, U. K.: **1990**.
- [76] N. W. Mitzel, U. Losehand, B. Bauer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1998.
- [77] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 1017.
- [78] G. Rösenthaller, *Nachr. a. d. Chem.* **2005**, *53*, 743.

- [79] J. Fried, E. F. Sabo, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1455.
- [80] F. Kober, *PdN.-Ch.* **1990**, *5/39*, 19.
- [81] J. Goubeau, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 246.
- [82] J. J. Lagowski, *Quart. Rev.* **1959**, *13*, 233.
- [83] L. J. Bellamy, R. L. Williams, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1956**, 2753.
- [84] A. Roth, *Dissertation* **1999**, Uni Wuppertal.
- [85] J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284.
- [86] J. E. Huheey, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 204.
- [87] R. T. Sanderson, *Science* **1955**, *121*, 207.
- [88] S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 101.
- [89] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*; Academic Press, New York: **1983**.
- [90] W. A. Sheppard, C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*; W. A. Benjamin Inc., New York: **1969**, 357.
- [91] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *93*, 5419.
- [92] G. K. S. Prakash, M. J. Mandal, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 123.
- [93] *Cambridge Crystal Structure Database* **2005**, Version 5.27.
- [94] U. Losehand, *Dissertation* **2000**, Technische Universität München.
- [95] K. Vojinović, *Dissertation* **2003**, Technische Universität München.
- [96] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2195.
- [97] G. K. Surya, G. K. S. Prakash, A. Yudin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757.
- [98] R. P. Singh, J. M. Shreeve, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7613.
- [99] J. A. Ma, D. Cahard, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6119.
- [100] H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1639.
- [101] S. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3956.
- [102] B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, J. E. Boggs, *Rev. Chim. Minér.* **1986**, *23*, 551.

- [103] H. Bürger, R. Eujen, P. Moritz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, 249.
- [104] H. Beckers, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 41.
- [105] H. Beckers, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 207.
- [106] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [107] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*; **1999**.
- [108] W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. H. Stetter, S. Tadros, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3955.
- [109] W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros, K. E. Schwarzhaus, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3944.
- [110] P. Raj, A. K. Saxena, K. Singhal, A. Ranjan, *Polyhedron* **1985**, 4, 251.
- [111] G. A. Molander, C. P. Corrette, *Organometallics* **1998**, 17(25), 5504.
- [112] L. G. L. Ward, *Inorg. Chem.* **1968**, 11, 159.
- [113] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Ilyod, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2293.
- [114] A. Kunai, T. Ochi, A. Iwata, J. Oshita, *Chem. Letters* **2001**, 1228.
- [115] T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1455.
- [116] N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 369.
- [117] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 25.
- [118] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York: 2<sup>nd</sup> ed.; **1988**.
- [119] H. J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 155.
- [120] V. Vongehr, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31B, 1423.
- [121] G. Gutekunst, A. G. Book, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1.
- [122] A. Golloch, H. Kuß, P. Sartori, *Anorganische Chemische Präparate*; de Gruyter, Berlin: **1985**.
- [123] R. K. Marat, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3845.
- [124] S. Berger, S. Braun, H. Katinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York: 4<sup>th</sup> ed.; **1994**.



- [125] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2807.
- [126] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2023.
- [127] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, P. Panne, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 831.
- [128] F. T. Edelmann, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *12*, 259.
- [129] E. T. McBee, R. A. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5574.
- [130] G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Homes, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 13.
- [131] M. A. Kravers, M. Yu. Antipin, V. I. Kulishov, Yu. T. Struchov, *Kystallografiya*, **22**, 1118; M. Yu. Antipin, S. I. Trayanov, Yu. T. Struchov, L. S. Bresler, *Metalloorg. Khim.*, **1988**, *1(1)*, 111, (Engl. Transl. in *Organomet. Chem., USSR*, **1988**), 1; M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchov, A. K. Shilova, *Metalloorg. Khim.*, **1989**, *2(3)*, 331, (Engl. Transl. in *Organomet. Chem., USSR*, **1988**, 3).
- [132] A. Haaland, J. C. Green, G. S. McGrady, A. J. Downs, E. Gullo, M. J. Lyall, J. Timberlake, A. V. Tutukin, H. V. Volden, K. Ostby, *Dalton Trans.* **2003**, 4356.
- [133] R. Boese, A. J. Downs, T. M. Greene, A. W. Hall, C. A. Morrison, S. Parsons, *Organometallics* **2003**, *22*, 2450.
- [134] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 140.
- [135] S. Siegel, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 240.
- [136] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., A* **1970**, *A*, 28.
- [137] D. F. Shriver, M. F. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*; Wiley Interscience, New York: 2<sup>nd</sup> ed.: **1986**.
- [138] "SHELXTL-PC 5.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.", 1990.
- [139] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseriaand, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vrevenand, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengarand, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J.

- Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02", Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [140] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2792.
- [141] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.
- [142] S. Buchheim-Spiegel, *Dissertation* **1999**, Universität Wuppertal.
- [143] J. T. Rantala, A. L. T. Maaninen, T. T. T. Tormanen, T. J. Maaninen, J. J. Pietikainen, *US Pat. No. 150625* **2002**, *10*,.
- [144] D. L. Tabern, W. R. Orndorff, L. M. Dennis, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2039.
- [145] J. Rantala, N. Hacker, J. Reid, W. McLaughlin, T. T. T. Tormanen, *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2005**, 63.
- [146] T. Grillot, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 706.
- [147] U. Wannagat, F. Hoeffler, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 976.