

**Binder Josef**

**Synthese und Reaktivität von Si- Sn-  
Verbindungen mit Kohlenstoff- Spacern**

**Diplomarbeit**

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom- Ingenieurs**

**der Studienrichtung Technische Chemie  
erreicht an der**

**Technische Universität Graz**

**Betreuer: Univ.- Prof. Frank Dieter Uhlig  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Graz**

**2008**

## **Danksagung**

Uhlig Frank für das Überlassen eines interessanten Themas und dass er immer für ein stressfreies Arbeiten gesorgt hat.

Seibt Barbara, für die Diskussionen bei Problemen und die sofortigen Hilfestellungen.

Fischer Roland, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Den gesamten Leuten der Arbeitsgruppe für das nette Arbeitsklima und besonders Wilfling Petra, die mich die ganze Studienzeit über unterstützt und motiviert hat und daher sehr viel zum günstigen Studienverlauf beigetragen hat.

Meinen Eltern und Geschwistern, die mich immer unterstützt und immer an mich geglaubt haben, meinen Freunden und meiner Freundin Stacher Johanna, die mir Kraft, Rückhalt und Motivation gegeben hat.

## Inhaltsangabe

1) Einleitung und Aufgabenstellung .....	5
2) Diskussion der Ergebnisse .....	8
2.1) Ausgangssubstanzen .....	8
2.2) Allgemeine Darstellung von oligomeren Stannylsilanen .....	9
2.3) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Hydridosilanen der rigiden Spacer .....	9
2.4) Halogenierung der rigiden Spacer .....	10
2.4.1) Chlorierung von (1) mittels Pd- Katalysator .....	10
2.4.2) Chlorierung von (2) mittels Pd- Katalysator .....	11
2.4.3) Chlorierung von (3) mittels Pd- Katalysator .....	12
2.4.4) Versuch der Chlorierung von (2) mittels $PCl_5$ .....	12
2.4.5) Chlorierung von (3) mittels $PCl_5$ .....	13
2.4.6) Darstellung von 1,3- Hydridosilanen mit flexiblen Spacern .....	13
2.4.7) Chlorierung von flexiblen Spacern mittels $NfOH$ und $Et_3NHCl$ .....	14
2.5) Darstellung von 1,3- Bis(chlordimethylsilyl)propan (8) durch Hydrosilylierung .....	16
2.5.1) Versuch zur Synthese von Verbindung (9) mit unterschiedlichen Endgruppen mittels Hydrosilylierung .....	16
2.6) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen .....	18
2.6.1) Wurtz-Kupplung von $Ph_2SnCl_2$ mit Dialkyl- substituierten Dichlorsilanen .....	18
2.6.2) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit (4).....	20
2.6.3) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit (5).....	21
2.6.4) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit (6).....	26
2.6.5) Darstellung von verschieden großen Ringen .....	27
2.7) Bestrahlung der Ringe mit UV- Licht.....	28
2.7.1) Bestrahlung des 12- Rings mit UV- Licht in Pentan.....	32
2.7.2) Bestrahlung des 12- Rings mit UV- Licht in Decan.....	33
2.7.3) Bestrahlung des 10- Rings mit UV- Licht in Decan.....	34
3) Ausblick.....	35
4) Experimenteller Teil.....	36
4.1) Allgemeine Arbeitstechnik.....	36
4.2) Darstellung der Ausgangssubstanzen .....	37
4.3) Darstellung von Hydrosilanen .....	37
4.3.1) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(dimethylsilyl)- p- benzol (1).....	37
4.3.2) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(dimethylsilyl)- o- xylen (2).....	38
4.3.3) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(dimethylsilyl)- p- xylen (3).....	39
4.3.4) Versuch zur Darstellung von 1,3- Bis(dimethylsilyl)propan (7).....	40
4.4) Darstellung von Chlorsilanen .....	41
4.4.1) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(chlordimethylsilyl)- p- benzol (4) .....	41
4.4.2) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(chlordimethylsilyl)- o- xylen (5) .....	42
4.4.3) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(chlordimethylsilyl)- p- xylen (6) mit Hilfe des Pd- Katalysators .....	43
4.4.4) Darstellung von $\alpha,\omega$ - Bis(chlordimethylsilyl)propan (8) mittels $NfOH$ .....	45
4.4.5) Darstellung von Verbindung (9) mit unterschiedlichen Endgruppen.....	46
4.5) Umsetzung der Chlorsilane mit Wurtz- Kupplungen .....	47
4.5.1) Umsetzung von $Ph_2SnCl_2$ mit $\alpha,\alpha'$ - Bis(chlordimethylsilyl)- p- benzol (4).....	47
4.5.2) Umsetzung von $Ph_2SnCl_2$ mit $\alpha,\alpha'$ - Bis(chlordimethylsilyl)- o- xylen (5).....	49
4.5.3) Umsetzung von $Ph_2SnCl_2$ mit $\alpha,\alpha'$ - Bis(chlordimethylsilyl)- p- xylen (6).....	52
4.5.4) Umsetzung zu verschieden großen Ringen .....	53
4.6) Bestrahlung verschiedener Ringverbindungen mit UV- Licht .....	55

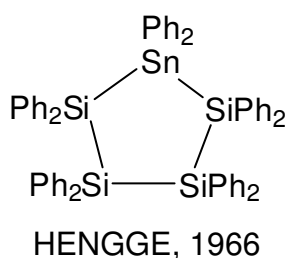
4.6.2) 12- Ring- Bestrahlung in Decan .....	55
4.6.1) 10- Ring- Bestrahlung in Decan .....	57
4.6.3) 12- Ring- Bestrahlung in Pentan .....	58
5) Verbindungsverzeichnis .....	61
6) Literaturverzeichnis .....	63

## 1) Einleitung und Aufgabenstellung

Die Bedeutung des Siliciums und seiner Verbindungen hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Neben dem Einsatz von Reinstsilicium in der Halbleiterindustrie existiert eine Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten für Siliciumverbindungen.<sup>1)</sup> So werden beispielsweise Siliconöle als Isolierstoffe und Dichtmassen verwendet.<sup>2)</sup> Siliconkautschuke dienen als Implantate in der Chirurgie.<sup>3)</sup> Organosiliciumverbindungen spielen ebenfalls in der pharmazeutischen Chemie eine wichtige Rolle als Schutzgruppen und Alkylierungsmittel. Neuere Anwendungsgebiete liegen in der Darstellung von Siliciumcarbid-Keramiken und Siliciummetallphasen für neuartige Halbleiter mittels Chemical Vapor Deposition-Verfahren (CVD).<sup>4)</sup>

Eine Kombination der beiden Elemente Zinn und Silicium in elementorganischen Verbindungen könnte zu neuen Stoffen mit interessanten Eigenschaften führen. Für Silane weitreichend erforscht, beschränken sich die Beispiele für Polymere und Copolymere der höheren Homologen der 14. Gruppe auf Einzelfälle.

Über oligomere bzw. polymere Organostannylsilane ist im Gegensatz zu den Monomeren nur wenig bekannt. Das erste bekannte cyclische Organostannylsilan wurde durch E. HENGGE et al. dargestellt.<sup>5)</sup>

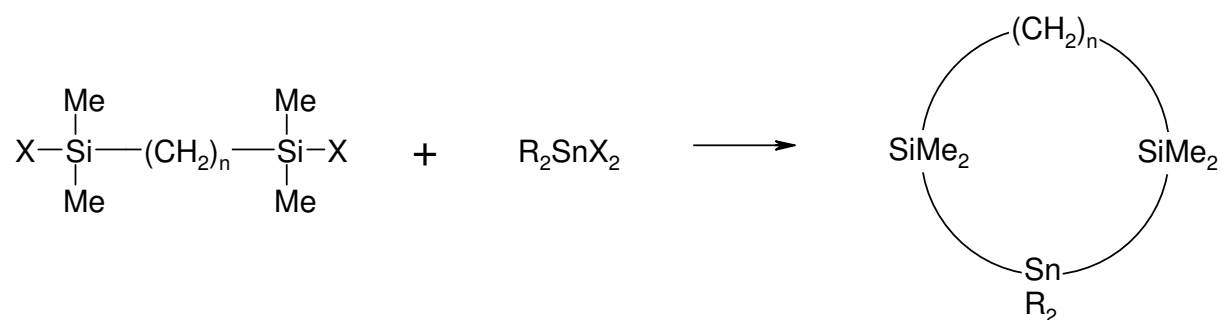


In Publikationen sowie der Habilitationsschrift von UHLIG et al.<sup>6)</sup> wurden die Versuche zur Darstellung von polymeren Stannylsilanen näher beschrieben. Dabei wurden drei Methoden erwähnt: die Wurtz- Kupplung, die dehydrierende Kupplung und die ringöffnende Polymerisation.

Die Phenylgruppen der oben gezeigten Verbindung verursachen jedoch eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und machen so weitere Reaktionen unmöglich.

Die Vorarbeiten zur Synthese von monomeren, kohlenstoffüberbrückten, cyclischen Organostannylsilanen mit genau definierter Ringgröße wurden bereits in der Arbeitsgruppe F. UHLIG durchgeführt.<sup>7)</sup>

Eine mögliche Nutzung cyclischer C- Si- Sn- Verbindungen ist ihr Einsatz als Precursoren zur Darstellung neuartiger Polymere.<sup>8)</sup>

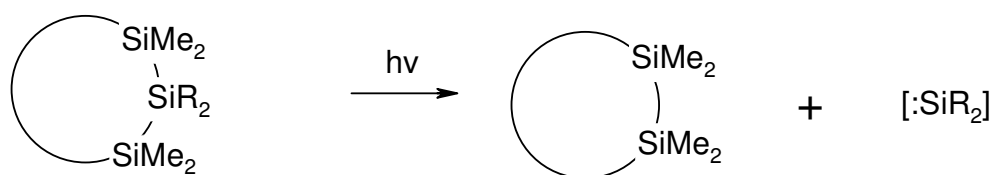


$n = 2, 3, 4$

$\text{X} = \text{Cl}$

$\text{R} = \text{Me, Ph}$

Bei MALDI- TOF- Untersuchungen fällt eine Fragmentierung dieser monomeren, cyclischen Organostannylsilanverbindungen auf. Als mögliche Ursache wurde die Bestrahlung mit einem UV- Laser bei der Analyse vermutet. Ähnliche Vorgänge wurden schon von LEIGH et al. bei Si- C- Systemen beobachtet.<sup>9)</sup>



Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand daher aus den folgenden Schritten:

1.) Die Synthese von Organostannylsilan- Ringen mit unterschiedlichen flexiblen Spacern.

2.) Die Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit rigiden Spacern wie z.B.  $\alpha,\alpha'$ - p- Benzol,  $\alpha,\alpha'$ - o- Xylen und  $\alpha,\alpha'$ - p- Xylen. Es sollte geklärt werden, welchen Einfluss die einzelnen Spacer (Komponenten) auf das Ergebnis der jeweiligen Reaktion haben.

3.) Die Bestrahlung von Ringen unterschiedlicher Größe mit UV- Licht, um sie auf solchem Wege als potentielle Ausgangsstoffe für Polymere mit geordneten Sequenzen nutzen zu können.

## 2) Diskussion der Ergebnisse

### 2.1) Ausgangssubstanzen

Bei der Verwendung von C- verbrückten Silanen muss die Art des Spacers (flexibel oder rigid) berücksichtigt werden. Je nach Spacerart sind verschiedene Reaktionsverläufe möglich, von denen einige im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht wurden. Die folgende Abbildung gibt je ein Beispiel für ein über einen flexiblen bzw. rigiden Spacer verbundenes Disilan.

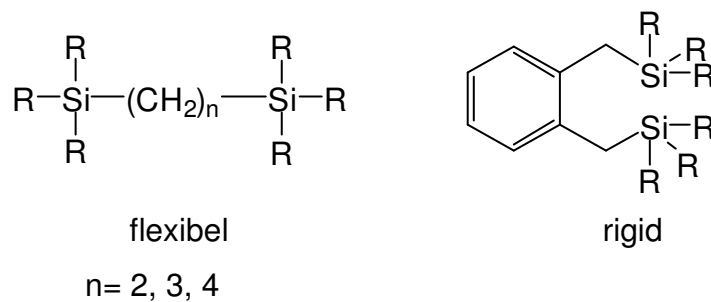


Abbildung 1: Beispiele für flexible und rigide Spacer

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden beide Arten von Spacern verwendet. Im Bereich der rigiden Spacer wurden vor Anfertigung dieser Arbeit nur Reaktionen mit Sn- Atomen anstelle der Si- Atome durchgeführt.<sup>10)</sup>

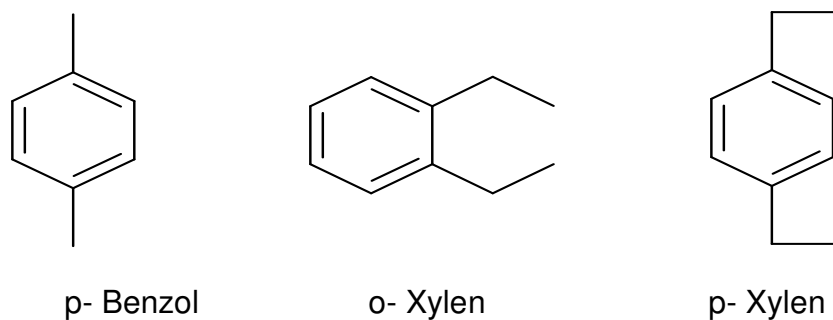


Abbildung 2: Eingesetzte rigide Spacer

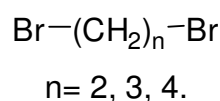


Abbildung 3: Eingesetzte flexible Spacer mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten



## 2.2) Allgemeine Darstellung von oligomeren Stannylsilanen

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zur Si- Sn- Bindungsknüpfung bekannt. Die ersten Stannylsilane wurden von Kraus et al. 1933 dargestellt.<sup>11)</sup> Diese Verbindungen sind in der Regel durch Methathesereaktionen zwischen  $R_3SnM$  und  $R_3SiX$  bzw.  $R_3SnX$  und  $R_3SiM$  (mit  $M = Li, Na, K, MgX$  und  $X = Halogen$ ) zugänglich.

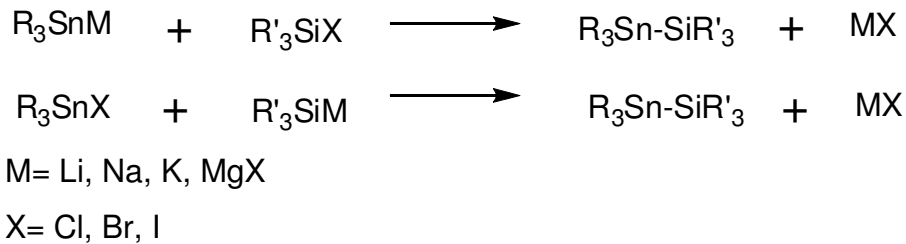
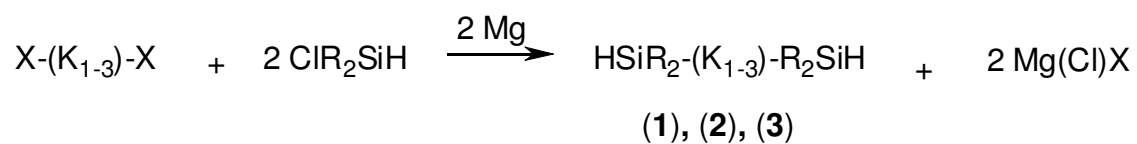


Abbildung 4: Darstellung von oligomeren Stannylsilanen

## 2.3) Darstellung von $\alpha, \alpha'$ -Hydrosilanen der rigiden Spacer

Ausgangspunkt der Versuche waren die  $\alpha, \alpha'$ -Dibromverbindungen der rigiden Spacer, die mit  $ClR_2SiH$  umgesetzt wurden.

Hierbei wird zunächst in situ eine Grignard- analoge Verbindung vom Typ  $BrMg-(K_{1-3})-MgBr$  gebildet, die dann mit dem Chlorsilan unter Bindungsknüpfung von  $HR_2Si-(K_{1-3})-SiR_2H$  und Abspaltung von  $Mg(Cl)X$  reagiert.



$K_1 = 1,4$ - p- Benzol

$K_2 = 1,2$ - o- Xylen

$K_3 = 1,4$ - p- Xylen

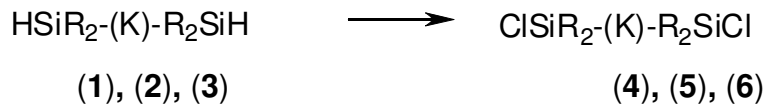
$R = Me$

Abbildung 5: Darstellung von  $\alpha, \alpha'$ -Hydrosilanen mit rigiden Spacern

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um farblose, hydrolyseempfindliche Substanzen.

## 2.4) Halogenierung der rigiden Spacer

$\alpha,\alpha'$ - Dichlordisilantetramethylkohlenstoffverbindungen lassen sich aus  $\alpha,\alpha'$ -Hydrosilanverbindungen durch Substitution je eines Wasserstoffatoms durch je ein Halogenatom darstellen.



R= Me

K<sub>1</sub>= 1, 4- p- Benzol

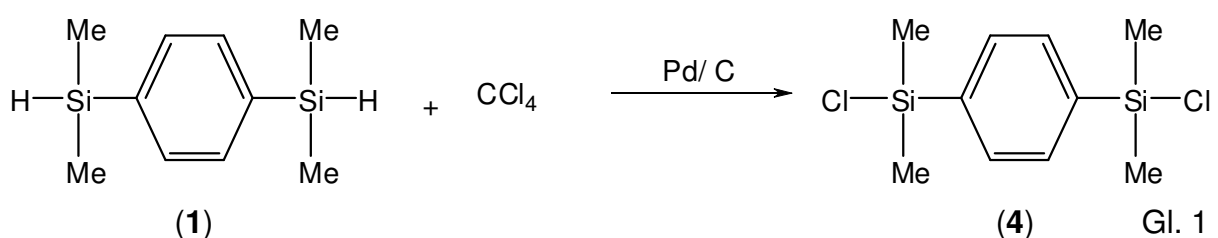
K<sub>2</sub>= 1, 2- o- Xylen

K<sub>3</sub>= 1, 4- p- Xylen

Abbildung 6: Halogenierung der rigiden Spacer

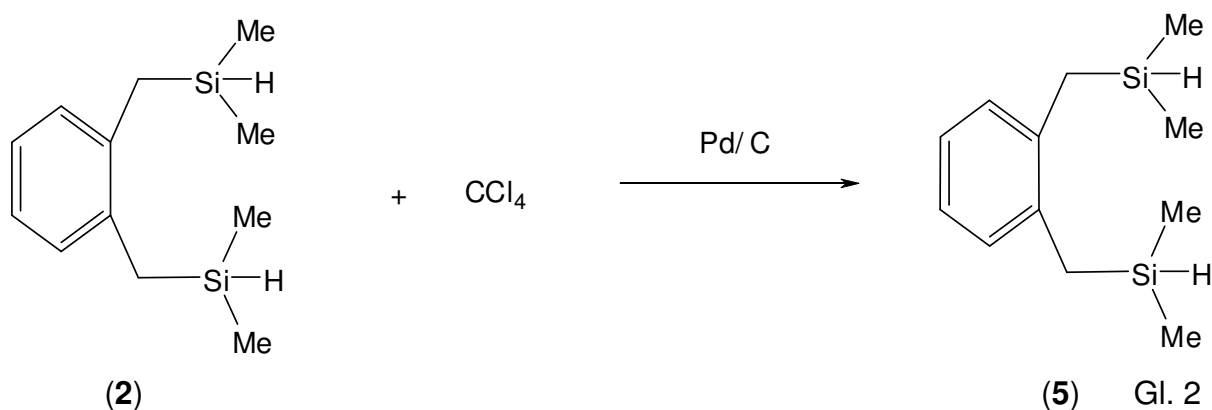
Es wurden zwei verschiedene literaturbekannte Chlorierungsmethoden verwendet, da meist nur eine Variante quantitative Ausbeuten zulässt. Einerseits die Chlorierung mit Pd- Katalysator (Palladium auf Kohle) in  $\text{CCl}_4$ <sup>12)</sup> und andererseits mittels  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$ .<sup>13)</sup> Bei der zweiten Chlorierungsvariante ist auffällig, dass im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Reaktion bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie (zwei Teile  $\text{PCl}_5$  zu einem Teil Edukt) ausschließlich das dichlorierte Produkt entsteht.

### 2.4.1) Chlorierung von (1) mittels Pd- Katalysator



Bei der Reaktion entsteht zu ca. 80 % das gewünschte chlorierte Produkt, aber auch ein Nebenprodukt. Dieses wurde nicht identifiziert, da es mit Hilfe einer Umkondensation vom Produkt abgetrennt werden kann und somit für die weitere Umsetzung von Verbindung (4) nicht von Bedeutung ist.

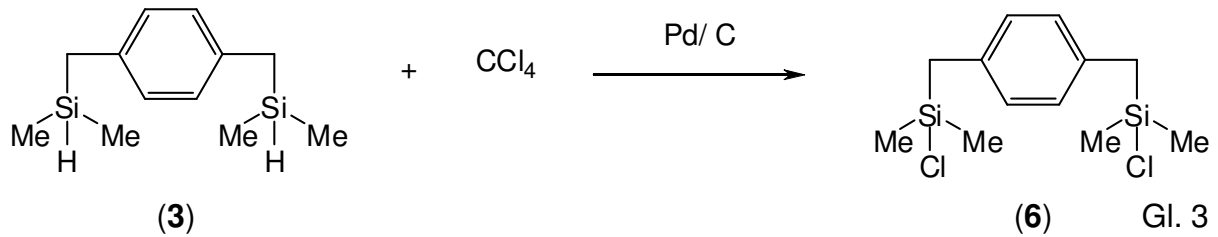
### 2.4.2) Chlorierung von (2) mittels Pd- Katalysator



Hauptprodukt war eine Verbindung mit einer  $^{29}\text{Si}$ - NMR- Verschiebung von 27,1 ppm. Hierbei handelte es sich um das gewünschte chlorierte Produkt mit einer Ausbeute von 28 %. Es entstand noch ein Nebenprodukt, dessen Peak bei 6,3 ppm liegt; dieses wurde aber nicht näher charakterisiert.

Aufgrund der geringen Ausbeute wurde mit  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  chloriert. Diese Durchführung ist unter Punkt 2.4.4 beschrieben.

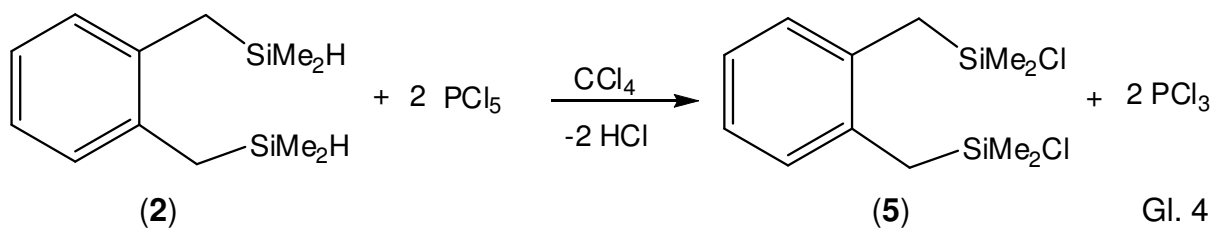
### 2.4.3) Chlorierung von (3) mittels Pd- Katalysator



Auch bei der Umsetzung von Verbindung (3) mittels Pd- Katalysator in CCl<sub>4</sub> bildete sich neben dem gewünschten Dichlorid (6) zu 50 % ein nicht näher identifiziertes Nebenprodukt.

Daher wurde versucht, über den Alternativweg die Ausbeuten von Verbindung (6) zu verbessern.

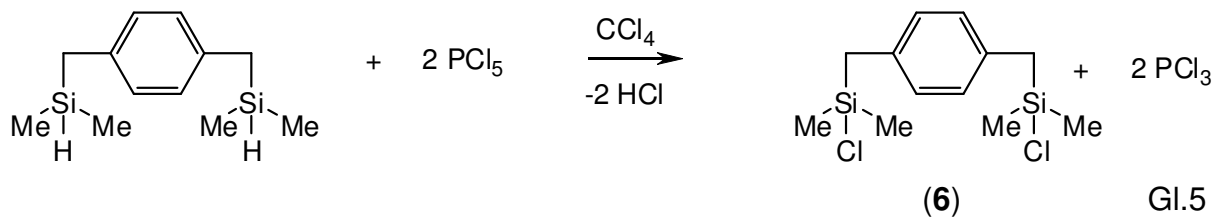
### 2.4.4) Versuch der Chlorierung von (2) mittels PCl<sub>5</sub>



Hierbei wird Verbindung (2) in frisch destilliertem CCl<sub>4</sub> vorgelegt und dann im exakten Verhältnis 2:1 das PCl<sub>5</sub> zugegeben.

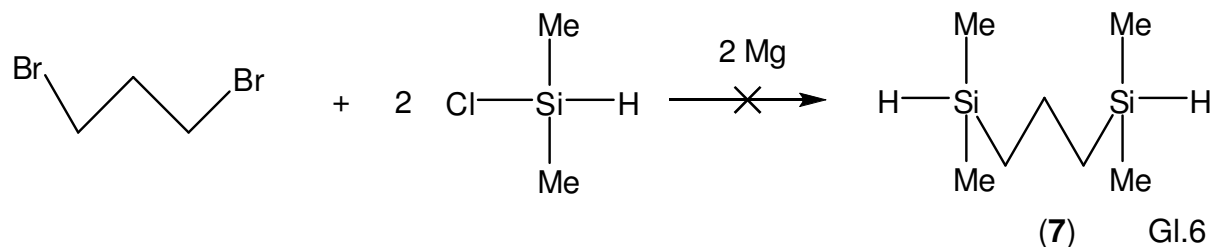
Das dabei entstandene PCl<sub>3</sub> kann leicht mit Hilfe einer Destillation abgetrennt werden. Die Ausbeute liegt bei 78 %.

### 2.4.5) Chlorierung von (3) mittels $\text{PCl}_5$



Alle Nebenprodukte können abdestilliert werden, das reine Produkt bleibt zurück und kann durch Umkondensation erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 90 %.

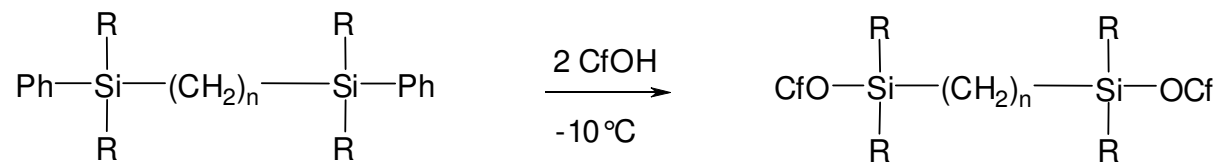
### 2.4.6) Darstellung von 1,3- Hydridosilanen mit flexiblen Spacern



Für flexiblere Spacer (z.B. 1,3- Dibrompropan) führte dieser Weg nicht zum gewünschten Produkt. Im  $^{29}\text{Si}$ - NMR sind sehr viele verschiedene Peaks zu sehen, aber auch, dass sich ein großer Teil des Edukts noch nicht umgesetzt hat. Vermutlich haben sich bei dieser Reaktion Disilane gebildet. Auf weitere Versuche, die Verbindung auf diesem Weg herzustellen, wurde verzichtet, da ein Alternativweg bessere Ergebnisse brachte. Dieser ist unter Punkt **2.4.7** gezeigt.

### 2.4.7) Chlorierung von flexiblen Spacern mittels NfOH und Et<sub>3</sub>NHCl

Die Darstellung der Edukte erfolgte im Rahmen der Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe. Einen eleganten Weg zur Abspaltung von Phenylgruppen findet man in der Umsetzung mit perfluorierten Alkylsulfonsäuren.<sup>14)</sup>



R= Ph, Me

n= 2, 3, 4

CfO= TfO, NfO

TfO= CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

NfO= C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>

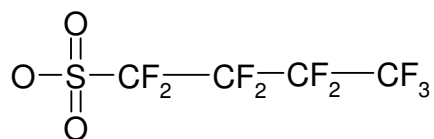
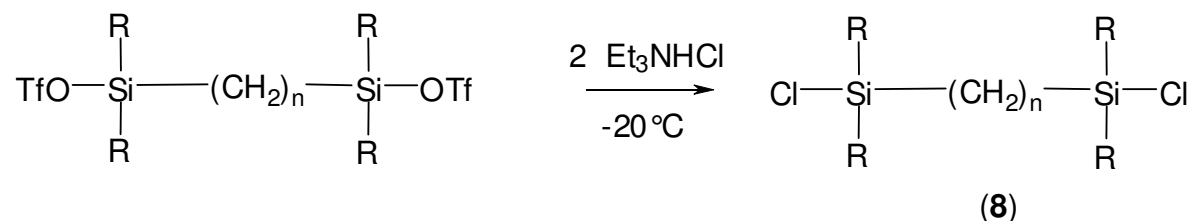


Abbildung 7: Abspaltung der endständigen Phenylgruppen mittels perfluorierten Alkylsulfonsäuren

Durch die anschließende Zugabe von zwei Äquivalenten Et<sub>3</sub>NHCl wird die Säuregruppe wieder abgespalten und es entsteht quantitativ das gewünschte Dichlorsilan.



n= 2, 3, 4

Abbildung 8: Chlorierung mittels Et<sub>3</sub>NHCl

Unverzichtbar ist ein exaktes Einhalten der Stöchiometrie. Schon geringe Abweichungen führen zu Produktgemischen, die kaum trennbar sind. Von entscheidender Bedeutung ist der Einsatz von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel, da nur so ungewollte Nebenreaktionen verhindert werden können. Wichtig ist auch, dass die jeweiligen Temperaturen während der Reaktion, wie in Abb. 7 und 8 gezeigt, konstant gehalten werden.

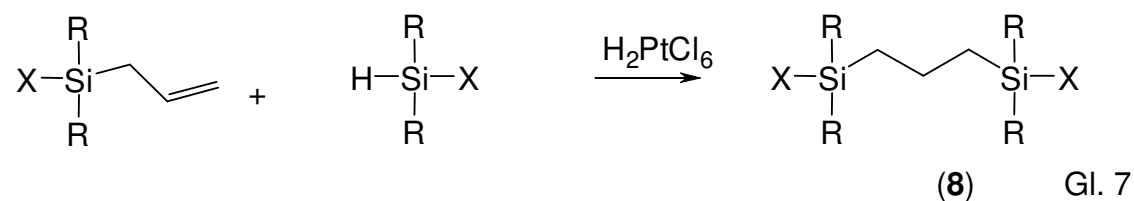
Es spielt dabei keine Rolle, ob Trifluormethansulfonsäure oder Nonafluorbutansulfonsäure verwendet wird. Wird die Reaktivität der beiden Säuren untersucht, so zeigen sich keine Unterschiede. Nonafluorbutansulfonsäure wird als Alternative zu Trifluormethansulfonsäure gewählt, weil diese großtechnische Anwendung als Katalysator für Umlagerungsreaktionen von Cyclooligosiloxanen findet und aus diesem Grund preisgünstiger zu erwerben ist.

Da die Chlorierung mit Trifluormethansulfonsäure oder Nonafluorbutansulfonsäure eine sehr aufwendige Synthese darstellt, wurde nach einem Alternativweg gesucht.

## 2.5) Darstellung von 1,3- Bis(chlordimethylsilyl)propan (8) durch Hydrosilylierung

Es sollte ein einfacherer Weg zur Synthese von Verbindung (8) gefunden werden.

In diesem Fall ist die Hydrosilylierung<sup>15)</sup> von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  mit Allylchlordimethylsilan zu 1,3- Bis(dimethylsilyl)propan gezeigt.



X= Cl

R= Me

Als Katalysator wird der sogenannte Speier- Katalysator verwendet. Die Reaktion wird in Toluol durchgeführt, der Katalysator und das Alken vorgelegt und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  langsam zugetropft.

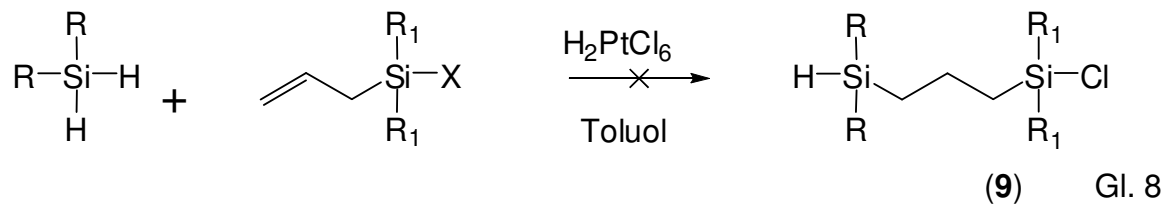
Im  $^{29}\text{Si}$ - NMR- Spektrum sind nur wenige Verunreinigungen zu erkennen. Die Aufarbeitung durch Destillation ist relativ einfach und man erhält ein sauberes Produkt mit einer Ausbeute von ca. 82 %.

### 2.5.1) Versuch zur Synthese von Verbindung (9) mit unterschiedlichen Endgruppen mittels Hydrosilylierung

Im nächsten Schritt wurde versucht, eine Verbindung zu erhalten, bei der zwei verschiedene Silyl- Endgruppen am Molekül gebunden sind. Anstelle des  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  wurde  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  verwendet.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten könnte eine solche Verbindung in einer Vielzahl von weiteren Reaktionen als Ausgangssubstanz eingesetzt werden.





R= Ph

R1= Me

X= Cl

Die Reaktion wird in Toluol durchgeführt. Das Alken und der Katalysator werden vorgelegt und das  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  wird zugetropft. Nachdem die Reaktion fertig und aufgearbeitet ist, wird ein  $^{29}\text{Si}$ - NMR- Spektrum gemessen. Dabei ist zu sehen, dass sich etwa 20 % zum Produkt umgesetzt haben. Bei den restlichen 80 % handelt es sich um Verunreinigungen, die nicht abgetrennt werden konnten. Aufgrund dessen wurde dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt.

## 2.6) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen

### 2.6.1) Wurtz-Kupplung von $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ mit Dialkyl- substituierten Dichlorsilanen

Die Vorarbeiten zu dieser Reaktion wurden von K. DECKER in ihrer Dissertation durchgeführt.<sup>16)</sup> DECKER betrachtete dabei das Reaktionsverhalten von Diphenylzinnchlorid mit Dialkyl- substituierten Silanen in Gegenwart von Magnesium. Untersucht wurde die Auswirkung von unterschiedlichen Substituenten ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$ ) an der Siliciumkomponente auf die Ringgröße bei gleichbleibenden Substituenten am Zinn- Atom.

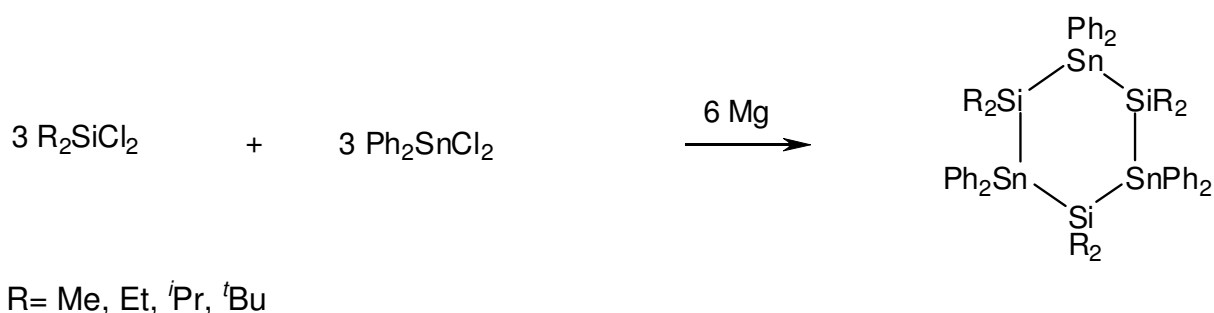


Abbildung 9: Wurtz- Kupplung mit  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$

Die systematisch durchgeführten Wurtz- Kupplungen von Diorganodichlorstannanen mit Diorganodichlorsilanen zeigten, dass sowohl die Ringgröße als auch das Substitutionsmuster stark vom sterischen Anspruch der Substituenten an den Ringatomen abhängen. Sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Wurtz- Kupplungen von  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  mit unterschiedlich substituierten Dichlorsilanen führten entweder zu Sechsringen oder bei großem sterischen Anspruch zu Fünfringen oder linearen Verbindungen. Zur Knüpfung der Sn- Si- Bindungen erwies sich Magnesium gegenüber Alkalimetallen aufgrund der schonenden Reaktionsführung als vorteilhaft.

Bei den Reaktionen in dieser Arbeit wurden die drei chlorierten Spacer (4), (5) und (6) verwendet.

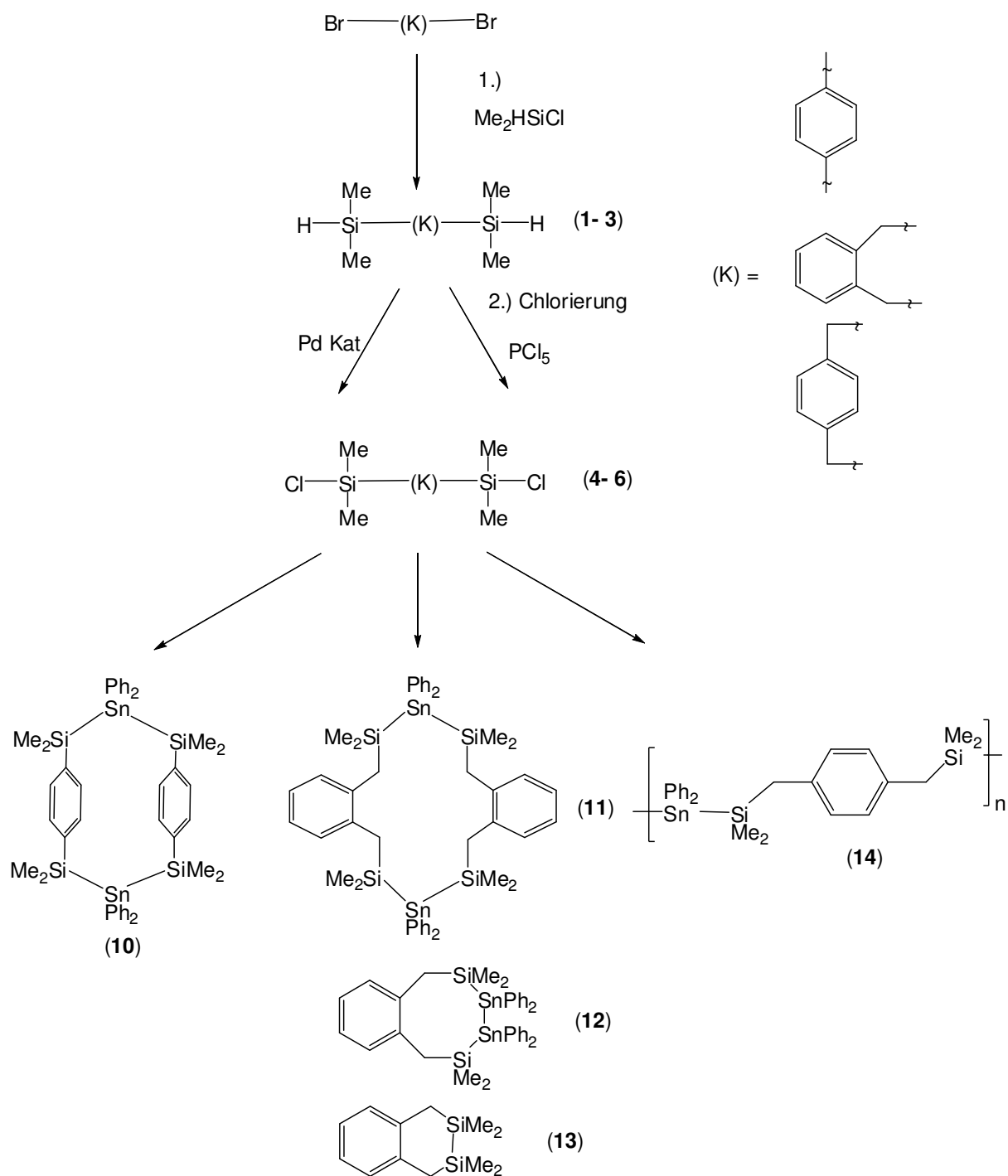
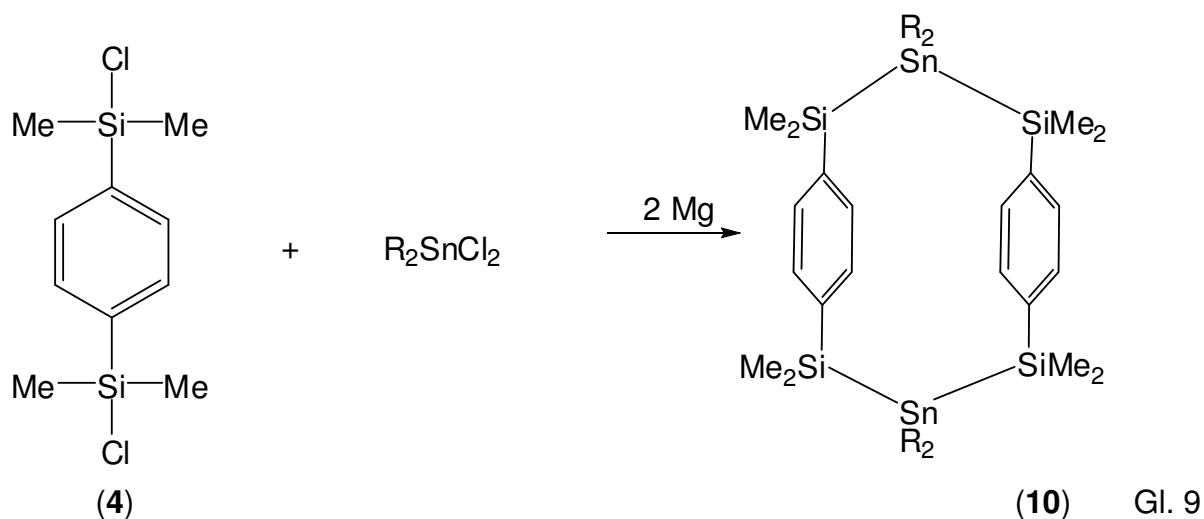


Abbildung 10: Syntheschema der Cyclisierung der rigiden Spacer

Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss die verschiedenen rigiden Spacer bei der Umsetzung der chlorierten Verbindungen mit einer Zinnverbindung  $R_2SnX_2$  und einem Überschuss an Magnesium haben. Aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse wurde erwartet, bei diesen Umsetzungen cyclische Strukturen zu erhalten.

### 2.6.2) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit (4)

Setzt man  $Cl-Me_2Si-(K)-SiMe_2-Cl$  in Gegenwart von Magnesium mit  $Ph_2SnCl_2$  um, so wird nur eine cyclische Struktur erwartet.

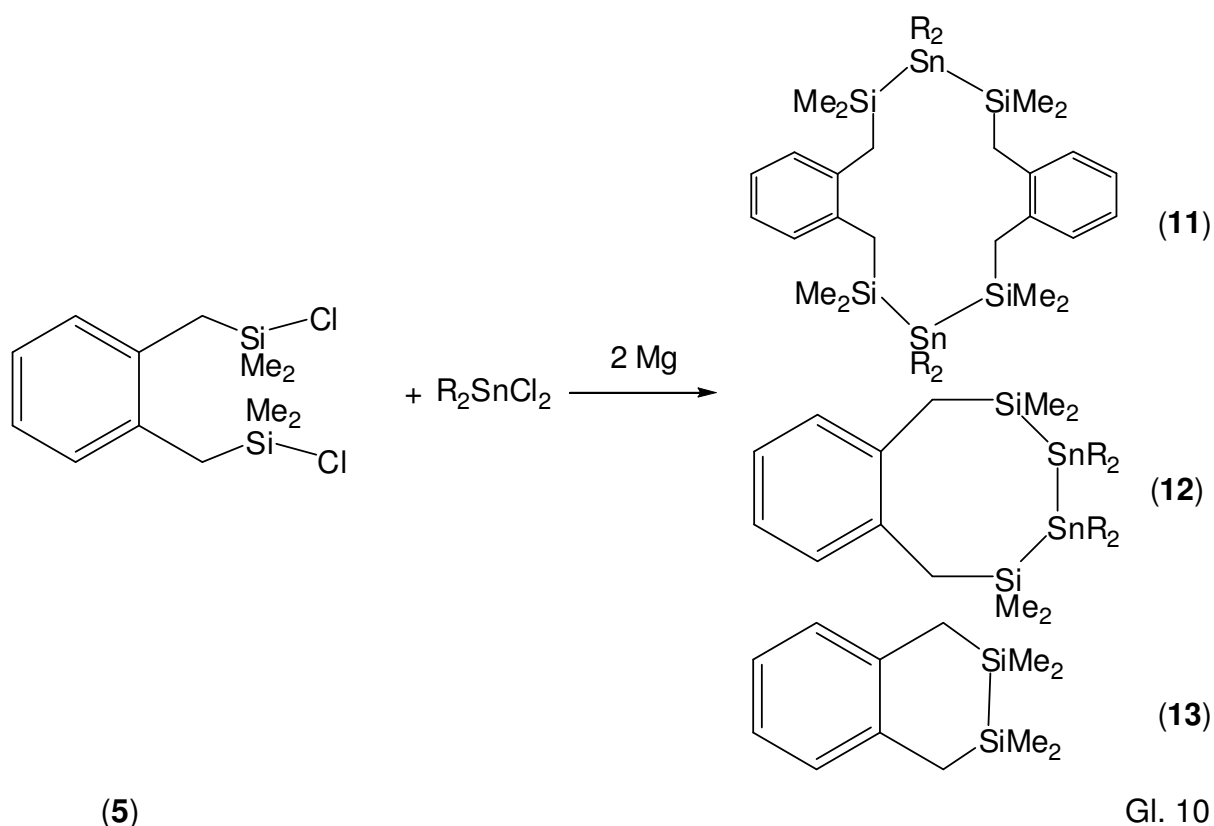


R= Ph

Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen wird mit der Standardaufarbeitung (diese wird im Experimentellen Teil unter Punkt 4.1 näher beschrieben) begonnen. Es bleibt eine farblose Substanz im Kolben zurück, die in Pentan umkristallisiert wird.

Die  $^{29}Si$ - NMR- und  $^{119}Sn$ - NMR- Messungen ergeben Signale, die sich dem 10- Ring (10) zuordnen lassen.

### 2.6.3) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit (5)



R= Ph

Das chlorierte Edukt und  $Ph_2SnCl_2$  werden in THF mit einem 150 %igen Überschuss an Magnesium bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach vier Tagen wird mit der Standardaufarbeitung begonnen. Dabei bleibt eine gelbliche Substanz im Kolben zurück, die in Pentan umkristallisiert wird.

NMR- spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich drei Produkte gebildet haben. Einerseits wurde der gewünschte Si- Sn- Si- Ring dargestellt, andererseits eine zweite Verbindung (**12**), die eine Distannanbrücke im Molekül enthält. Dies kann aufgrund der Kopplungskonstanten bestimmt werden. (vgl. Tab. 5:  $^{119}Sn$ - und  $^{29}Si$ -NMR Daten der verschiedenen Reaktionen).

Als drittes Produkt entstand ein Molekül ohne Zinn- Atome. Dabei handelt es sich um eine Disilanverbindung, die mittels MS eindeutig identifiziert wird.

Die Trennung der beiden Hauptprodukte erfolgt durch Umkristallisation in reinem  $Et_2O$ , wobei aber nur Produkt (**11**) vollständig von Produkt (**12**) abgetrennt wird. In

Produkt **(12)** finden sich auch Spuren von Produkt **(11)**. Leider wird das dritte Produkt in den beiden anderen Produkten wiedergefunden. Es konnte bis zum Abschluss dieser Arbeit noch nicht abgetrennt werden.

Um die Selektivität der Darstellung von Verbindungen **(11)**, **(12)** und **(13)** zu erhöhen, erfolgte eine Variation verschiedenster Parameter, wie z.B. Temperatur, Zutropfgeschwindigkeit und Reihenfolge der Chemikaliengabe.

Durch Variation der oben genannten Parameter konnten keine wesentlichen Veränderungen erreicht werden. Lediglich die Produktverteilung hat sich durch die Änderung zu niedrigeren Temperaturen in Richtung von Verbindung **(11)** verschoben.

Von Verbindung **(11)** konnte eine Röntgenkristallstruktur erhalten werden.

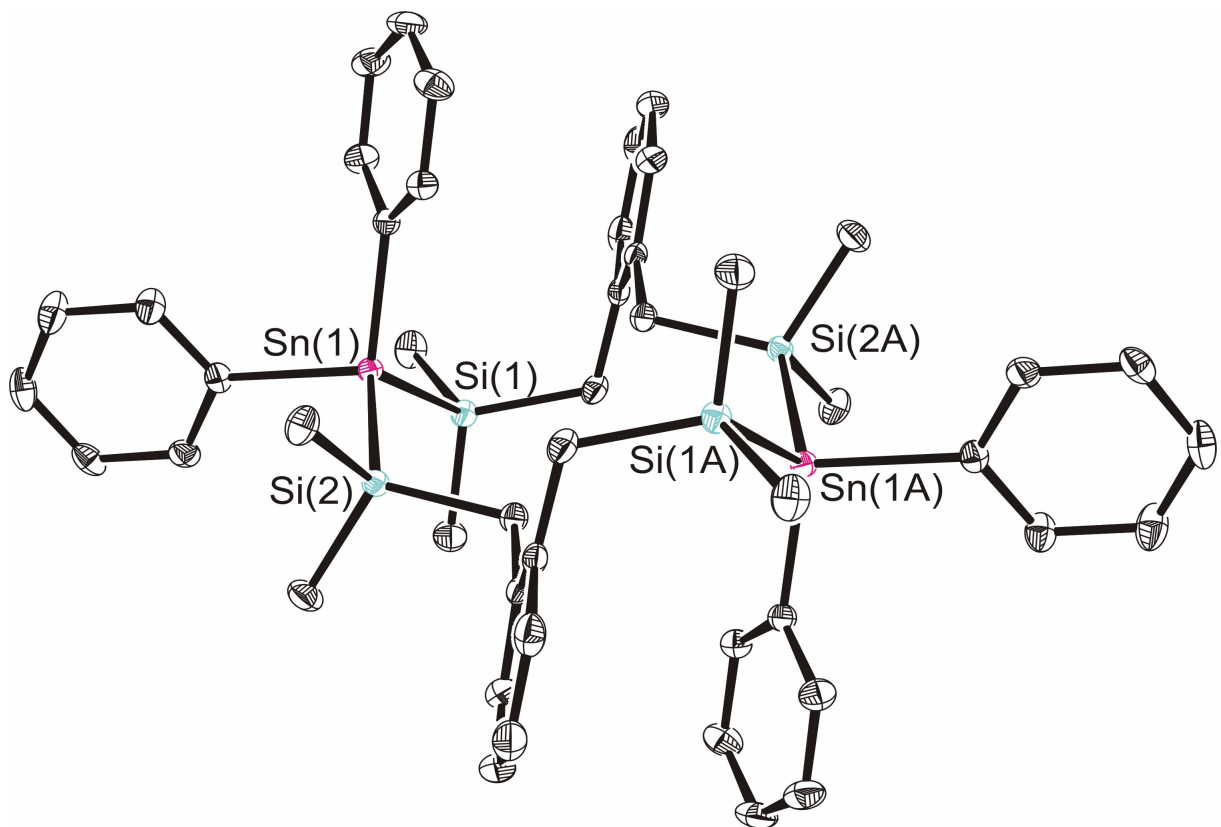


Abbildung 11: Röntgenkristallstruktur von (11)

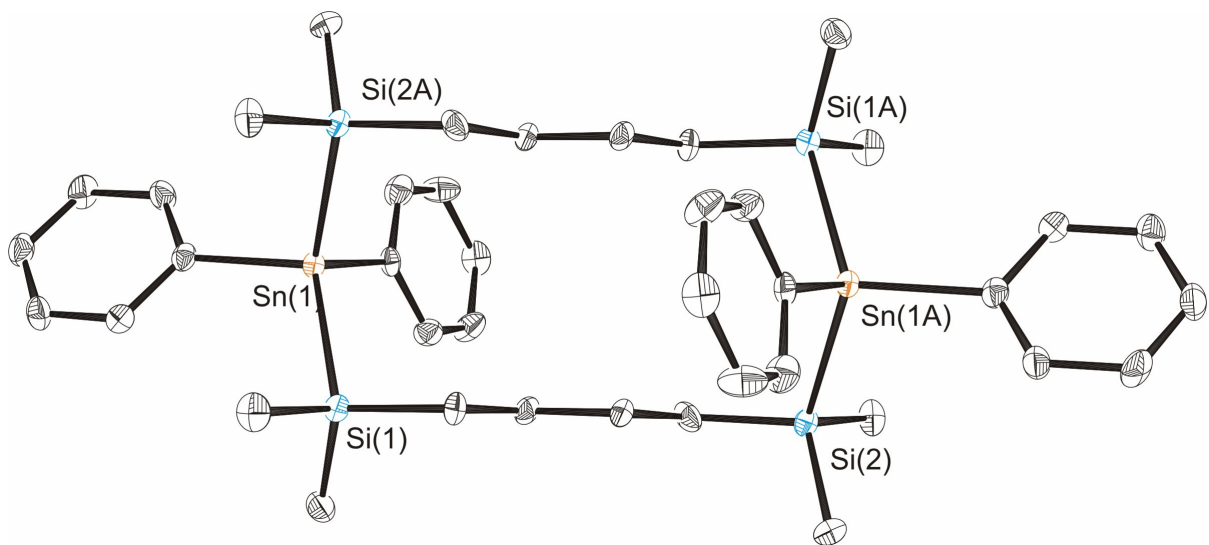


Abbildung 12: Röntgenkristallstruktur von (17)

Tabelle 1: Zelldaten von Verbindung (11)

Zelltyp	P-1
a [Å]	8.8633
b [Å]	10.7277
c [Å]	13.7722
$\alpha$ [°]	77.612
$\beta$ [°]	75.916
$\gamma$ [°]	73.272
Anzahl der Moleküle	1

In der Arbeitsgruppe konnte schon in vorangegangenen Arbeiten eine Kristallstruktur von Verbindung (17) (siehe Punkt 2.6.5) erhalten werden. Da es sich bei der Verbindung ebenfalls um einen Kohlenstoff- verbrücktes Silylstannanringssystem handelt, wird ein Vergleich der Strukturdaten durchgeführt. Alle relevanten Daten wurden in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindung (11) und (17)

Verbindung (11)		Verbindung (17)	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Sn1 C8	2,1497(12)	Sn1 C8	2,164(5)
Sn1 C1	2,1647(12)	Sn1 C1	2,171(5)
Sn1 Si1	2,5756(4)	Sn1 Si1	2,5793(13)
Sn1 Si2	2,5809(4)	Sn1 Si2	2,5829(14)
Si1 Si3/ Länge der C-Kette	5,406	Si1 Si3/ Länge der C-Kette	7,125

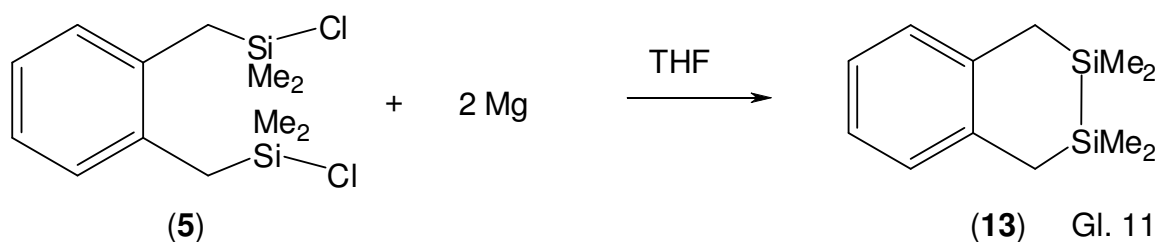


Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C8 Sn1 C1	102,17(5)	C8 Sn1 C1	104,56(17)
C8 Sn1 Si1	113,73(3)	C8 Sn1 Si1	105,92(12)
C1 Sn1 Si1	102,72(3)	C1 Sn1 Si1	110,61(13)
C8 Sn1 Si2	111,88(3)	C8 Sn1 Si2	110,83(14)
C1 Sn1 Si2	104,23(3)	C1 Sn1 Si2	112,74(13)
Si1 Sn1 Si2	119,485(11)	Si1 Sn1 Si2	111,73(4)
Sn1 Si1 C- Kette	114	Sn1 Si1 C- Kette	109

Bei der Gegenüberstellung der Daten ist zu erkennen, dass sich die Abstände der Sn- C- und der Sn- Si- Atome - mit 2,1572 Å und 2,5783 Å - nicht wesentlich unterscheiden und den üblichen Sn- C- beziehungsweise Sn- Si-Abständen entsprechen. Allerdings ist ein großer Unterschied bei der Länge der C- Kette zu beobachten (5,406 Å (**11**) im Vergleich zu 7,125 Å (**17**)). Dieser Umstand ist aber nicht sehr verwunderlich, da Verbindung (**11**) über einen rigiden o- Xylen- Spacer und Verbindung (**17**) über eine flexible C4- Kette verbrückt sind. Diese Tatsache spiegelt sich auch im Vergleich der Winkel wieder. Bei Verbindung (**11**) sind die Si1 Sn1 Si2- Winkel mit 119.485° als auch die Sn1 Si1 C- Kette- Winkel mit 114° größer als bei (**17**) (111.73° bzw. 109°). Dementsprechend sind die Winkel der Substituenten sowohl am Si als auch am Sn unterschiedlich. Auch bei der Gesamtansicht bemerkt man, dass aufgrund der verschiedenen Spacer- Arten Verbindung (**11**) eine eher kreisförmige Struktur hat im Vergleich zu Verbindung (**17**), die eine gestreckte Anordnung besitzt.

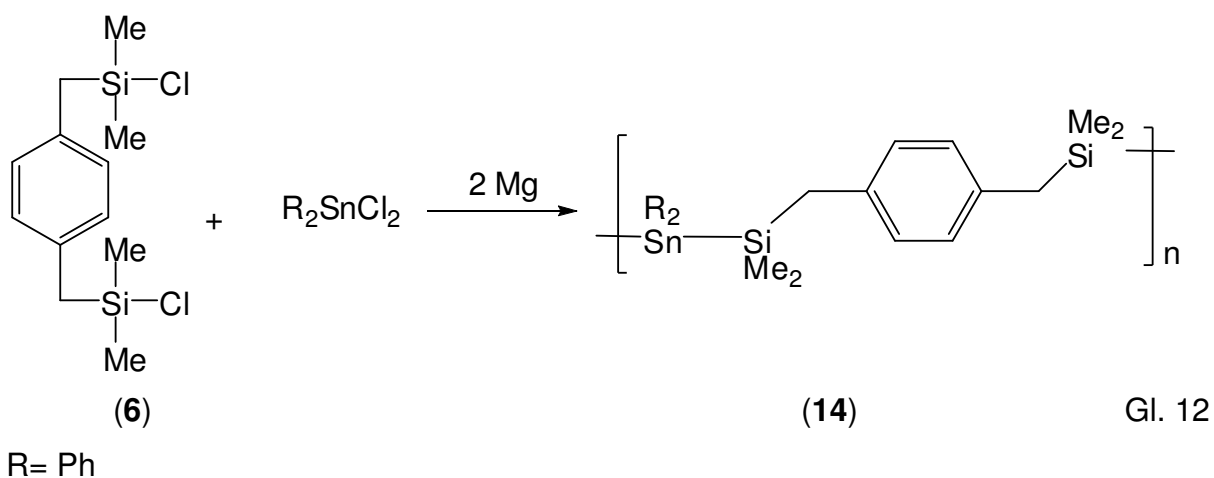
### 2.6.3.1) Identifikation der Verbindung 2, 2 ,3 ,3- Tetramethyl- 2, 3- disila- 1,2,3,4- tetrahydronaphtalin (13)

Mit diesem Versuch wurde überprüft, ob es sich bei dem in Kapitel 2.6.3 beschriebenen Produkt tatsächlich um Verbindung (13) handelte.



Dabei wird Verbindung (5) mit einem Überschuss an Magnesium in THF umgesetzt und mittels  $^{29}\text{Si}$ - NMR und GC- MS analysiert. Es wurde eindeutig bewiesen, dass es sich um Verbindung (13) handelt.

### 2.6.4) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen mit (6)

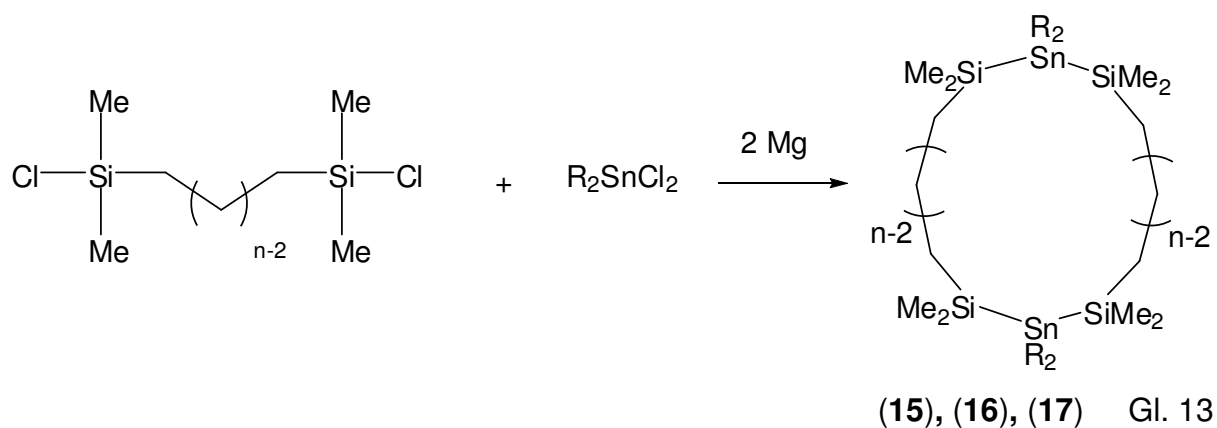


Das chlorierte Edukt und  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  werden in THF gelöst und mit einem 150 %igen Überschuss an Magnesium zur Reaktion gebracht. Nach fünf Tagen wird mit der Standardaufarbeitung begonnen. Im Kolben bleibt eine gelbliche Substanz zurück, die in Pentan mehrmals umkristallisiert wird.

Im  $^{119}\text{Sn}$ - NMR- Spektrum findet man ein sehr breites Signal im Bereich von -250 ppm bis -260 ppm. Dies deutet auf ein Polymer oder Oligomer hin. Ausgehend von bisherigen Erfahrungen sollte dieses auf die Bildung von Makrocyclen zurückzuführen sein.

Diese Annahme wird mit Hilfe einer GPC- Analyse überprüft. Dabei stellt sich heraus, dass es sich um ein Oligomerengemisch mit 2,88 Repetiereinheiten handelt.

### 2.6.5) Darstellung von verschieden großen Ringen



R= Ph

n= 2, 3, 4

Der Verlauf der Reaktionen ist dem in Kapitel 2.6.4 beschriebenen ähnlich. Die chlorierten Edukte und  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  werden in THF gelöst und mit einem Überschuss an Magnesium zur Reaktion gebracht. Nach fünf Tagen wird mit der Standardaufarbeitung begonnen. Man erhält die Ringe (15), (16) und (17) in Ausbeuten von 50 % (15), 72 % (16) und 66 % (17).

Von allen Verbindungen konnte eine Kristallstruktur gemacht werden. In Tabelle 3 sind die Daten von Verbindung (17) angegeben. Die Kristallstruktur und die Diskussion dieser sind in Punkt 2.6.3 zu finden.

Tabelle 3: Zelldaten von Verbindung (17)

Zelltyp	P-1
a [Å]	8.8633
b [Å]	10.7277
c [Å]	13.7722
$\alpha$ [°]	77.612
$\beta$ [°]	75.916
$\gamma$ [°]	73.272
Anzahl der Moleküle	1

## 2.7) Bestrahlung der Ringe mit UV- Licht

Ziel dieser Versuche war es, zu untersuchen, welchen Einfluss UV- Licht mit genau definierter Wellenlänge auf verschieden große Ringsysteme hat, welche neuen Si- Verbindungen bei der Bestrahlung entstehen und was mit den Sn- Komponenten passiert.

Wie eingangs erwähnt, hat sich die Arbeitsgruppe von LEIGH et al. mit ähnlichen Reaktionen beschäftigt.<sup>17)</sup>

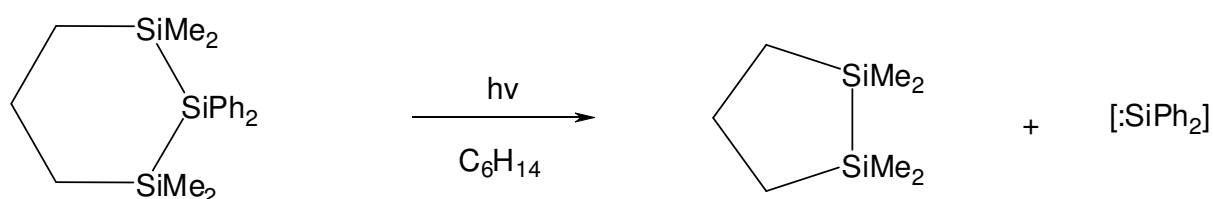
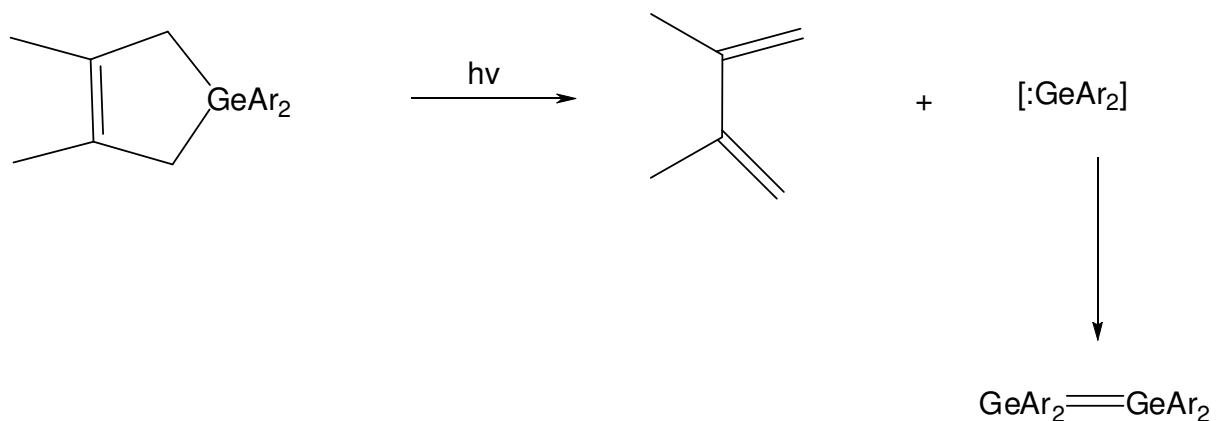


Abbildung 13: Bestrahlung mit UV- Licht

Dabei stellte sich heraus, dass das abgespaltene  $\text{SiPh}_2$  mit dem Lösungsmittel - verwendet wurden Aceton oder Methanol - eine Reaktion eingeht. Mit Hilfe derartiger sogenannter Abfangreaktionen konnten nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden.

Weiters beschäftigte sich die Arbeitsgruppe LEIGH mit ähnlichen Reaktionen von Ge- Verbindungen.<sup>18)</sup>



Ar = Ph, 4- MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4- FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4- F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Abbildung 14: Bestrahlung von Ge- Verbindungen mit UV- Licht

Dabei wurden Germylene mit verschiedenen polaren Substituenten als Abgangsverbindungen gewählt. Der Verlauf der Reaktionen wurde durch Abfangen der gebildeten Germylene verfolgt. Als Reagenzien für die Abfangreaktionen wurden THF oder Et<sub>2</sub>NH verwendet. GeAr<sub>2</sub> geht mit diesen Lösungsmitteln einfache und gut bekannte Lewis- Säure- Base- Reaktionen ein.

Die Bestrahlungsversuche für die vorliegende Diplomarbeit werden in einem UV- Reaktorsystem der Firma „UV- Consulting Peschl“ durchgeführt.



Abbildung 15: UV- Reaktorsystem

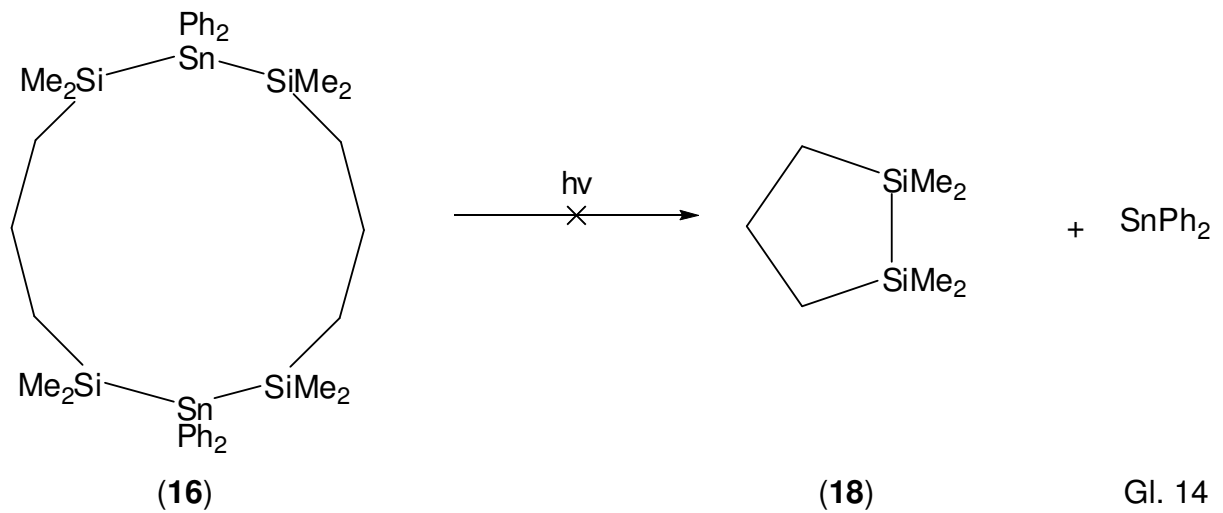
Das Reaktorsystem besteht aus einem Reaktionsgefäß, einem Kühlrohr, einem Tauchrohr und einem UV- Tauchstrahler TQ 150. Der UV- Tauchstrahler ist ein Quecksilber- Mitteldruckstrahler mit einer breitbandigen Emission im UV- Bereich oberhalb von 190 nm. Der Intensitätsverlust des UV- Strahlers im Tauchrohr und Kühlrohr (Quarz) mit Kühlwasser bezogen auf den freibrennenden UV- Strahler TQ 150 beträgt bei UV- C- Strahlung ca. 18 %; bei UV- A- und UV- B- Strahlung ca. 26 %.

Bei den Versuchen können vier UV- Lampen eingesetzt werden, die jeweils eine andere erhöhte Strahlungsintensität aufweisen:

TQ 150: Standardlampe mit einem Bereich von 190- 600 nm ohne erhöhte Strahlungsintensität.



### 2.7.1) Bestrahlung des 12- Rings mit UV- Licht in Pentan



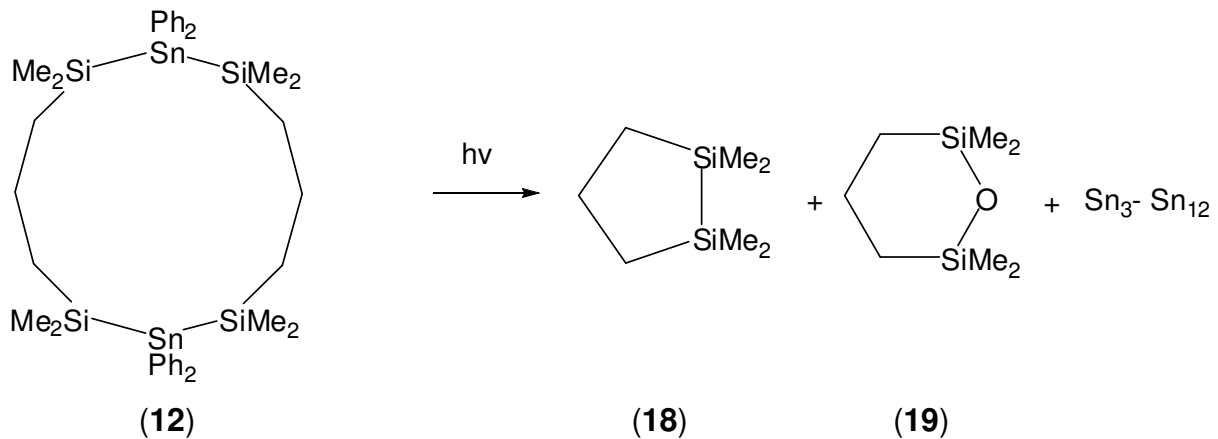
Der Versuch wird in Pentan durchgeführt, da sich der 12- Ring **(16)** darin sehr gut löst. Das Reaktionsgefäß wird mittels Wasser auf etwa 20°C gekühlt, um ein Verdampfen des Pentans zu vermeiden.

Nach drei Stunden wird die Bestrahlung beendet und mit der Aufarbeitung begonnen. Die Aufarbeitung ist im experimentellen Teil näher beschrieben.

Im <sup>29</sup>Si- NMR, <sup>119</sup>Sn- NMR und im GC- MS ist zu erkennen, dass die Reaktionszeit zu kurz war, da man ca. 85 % des Edukts wiederfindet. Auch kann keine Silicium-Verbindung des Typs **(18)** nach der Aufarbeitung gefunden werden. Die Ursache dafür ist vermutlich, dass die Siedepunkte des neuen Produktes und des Pentans in einem sehr ähnlichen Bereich liegen.



### 2.7.2) Bestrahlung des 12- Rings mit UV- Licht in Decan



Gl. 15

Bei dieser Reaktion wird Decan als Lösungsmittel eingesetzt. Der Siedepunkt ist wesentlich höher als bei Pentan und dies sollte eine Trennung zwischen Lösungsmittel und den möglichen neuen Silicium- Verbindungen erleichtern. Die Dauer der Bestrahlung wird wesentlich erhöht, damit ein vollständiger Umsatz gewährleistet ist. Bevor die Reaktion aufgearbeitet wird, sind in der orangen Lösung weiße, flockenartige Festkörper zu erkennen.

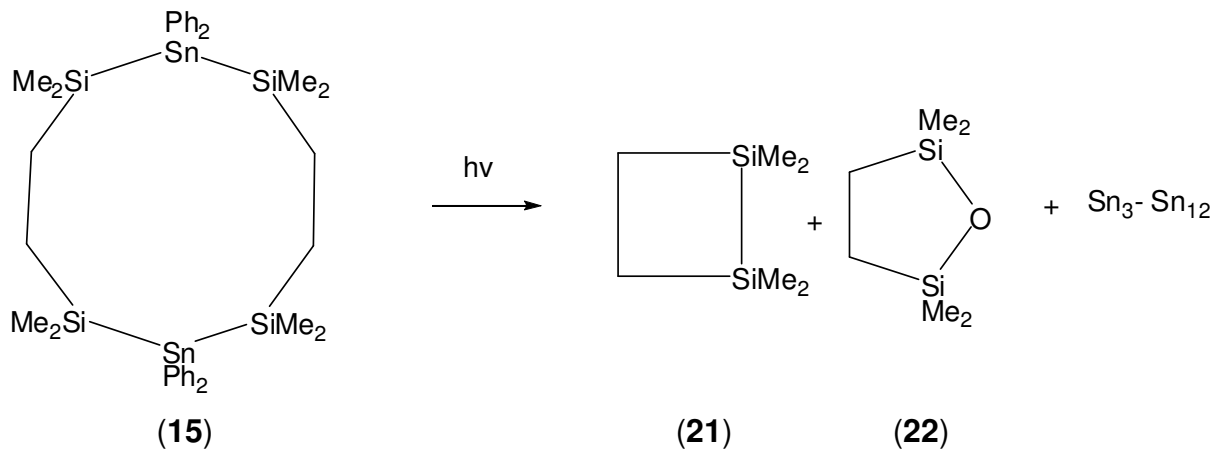
Man erhält einen weißen festen Rückstand, der nach dem Abfiltrieren in der Fritte zurückbleibt und eine Substanz, die vom Decan abgetrennt werden kann. Von dieser Substanz werden nun ein <sup>29</sup>Si- NMR und ein GC- MS angefertigt.

Es handelt sich dabei um Benzol (welches durch die Abspaltung der Phenylgruppe vom Sn entsteht), den Si- Si- Fünfring (18), ein Siloxan (19) und eine bis jetzt noch nicht identifizierte Verbindung.

Diese drei Si- Verbindungen sind im <sup>29</sup>Si- NMR im Verhältnis 1:1:1 zu sehen.

Der feste Rückstand aus der Fritte wird nun über den gesamten Bereich des <sup>119</sup>Sn- NMRs (+1200- -1200 ppm) gemessen. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, dass der Feststoff sich nur sehr schwer löst. Am besten ist die Substanz in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> löslich. Es zeigt sich, dass über den gesamten Bereich keine Signale zu erkennen sind.

### 2.7.3) Bestrahlung des 10- Rings mit UV- Licht in Decan



Gl. 16

Das Lösungsmittel wird vor der Reaktion über Nacht mit N<sub>2</sub> gespült, damit es absolut frei von Sauerstoffspuren ist und somit keine unerwünschten Nebenprodukte auftreten. Der 10- Ring (15) wird im Lösungsmittel Decan gelöst. Nach Beendigung der Bestrahlung ist das Lösungsmittel gelblich gefärbt und es sind Flocken eines weißen Feststoffes zu erkennen.

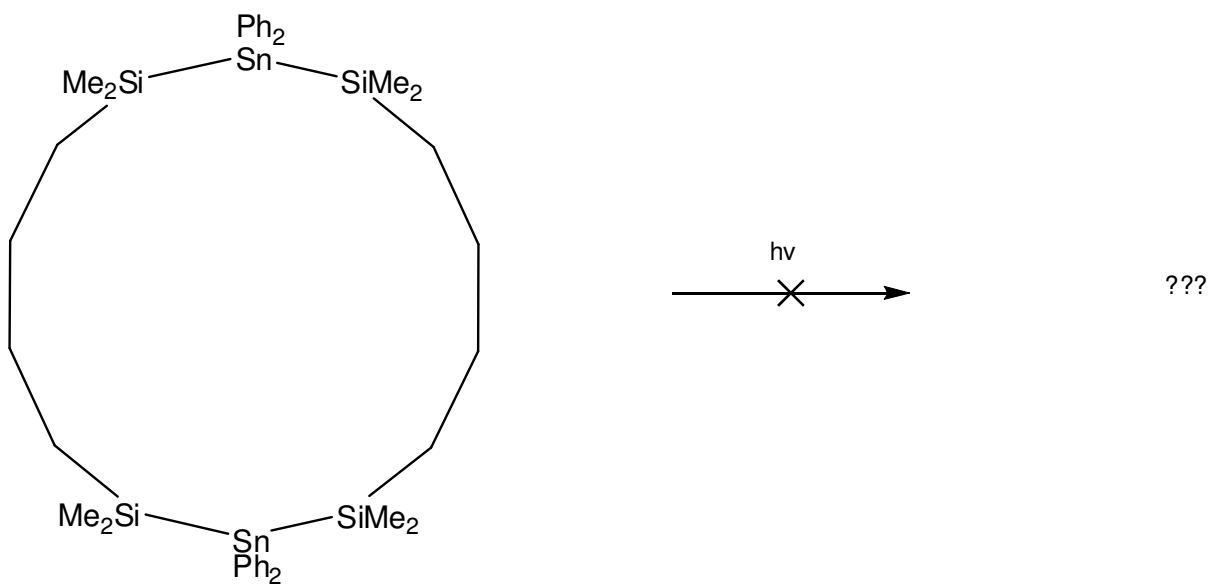
Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhält man Endsubstanz (21, 22), die mittels <sup>29</sup>Si- NMR und GC- MS identifiziert wird.

Es handelt sich bei diesem Produkt um ein Gemisch aus verschiedenen Substanzen, die nicht getrennt werden können. Es liegen Benzol, das bei der Abspaltung der Phenylgruppen vom Zinn entsteht, die Monomerverbindung (21) (C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>16</sub>), die Siloxanverbindung (22) (C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>OH<sub>16</sub>) und eine bis jetzt noch nicht identifizierte Verbindung vor.

Bei dem festen Rückstand aus der Fritte handelt es sich um eine Zinns substanz. Im <sup>119</sup>Sn- NMR sieht man drei Peaks. Einer entspricht dem eingesetzten 10- Ring (15), was darauf hindeutet, dass die Reaktionszeit zu kurz gewählt wurde. Die beiden anderen Peaks sind bei 845,9 und 636,0 ppm zu finden. Bei beiden Signalen werden Sn- Sn- Kopplungen gefunden. In Zusammenhang mit der eingangs erwähnten MALDI- TOF- Untersuchung können diese Signale als Signale von Zinnclustern zugeordnet werden.

### 3) Ausblick

In zukünftigen Arbeiten sollen weitere Ringsysteme, beispielsweise Verbindung (17) im Hinblick auf den Einfluss von UV- Licht untersucht werden.



Weiters sollen neben der bisher verwendeten Standardlampe TQ 150 auch andere Strahlungsquellen eingesetzt werden, um den Einfluss der Wellenlänge auf das Fragmentierungsverhalten der Ringe zu untersuchen.

## 4) Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $N_2$ ) durchgeführt. Die Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Methoden. Pentan, Diethylether, THF, Toluol, Heptan und Benzol wurden mit Hilfe eines Lösungsmitteltrockensystems der Firma „Innovative Technology“ getrocknet.

Die Aufnahme der NMR- Spektren erfolgte auf einem Gerät Varian Mercury 300 der Firma „Varian“. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Tabelle 4 zeigt eine Aufstellung der Messfrequenzen und Standards.

Tabelle 4: Aufstellung der Messfrequenzen und Standards der NMR- Messungen

Kernart	Messfrequenz [MHz]	Standard
$^1H$	300,22	Me <sub>4</sub> Si
$^{13}C$	75,74	Me <sub>4</sub> Si
$^{29}Si$	59,65	Me <sub>4</sub> Si
$^{119}Sn$	111,92	Me <sub>4</sub> Sn

Die GC- MS- Aufnahmen wurden mit dem MSD- Gerät der Serie 5975 mit einem 6890 GC der Firma „Agilent Technologies“ gemessen (Säulenlänge 25 m, Polydimethylsiloxansäule).

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden auf einem „Bruker SMART“ CCD- Diffraktometer durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden mit einem „Elementar Vario EL“ durchgeführt.

Wenn nicht anders erwähnt, wurden alle Ansätze nach demselben Schema aufgearbeitet, dieses wird daher an dieser Stelle näher beschrieben.

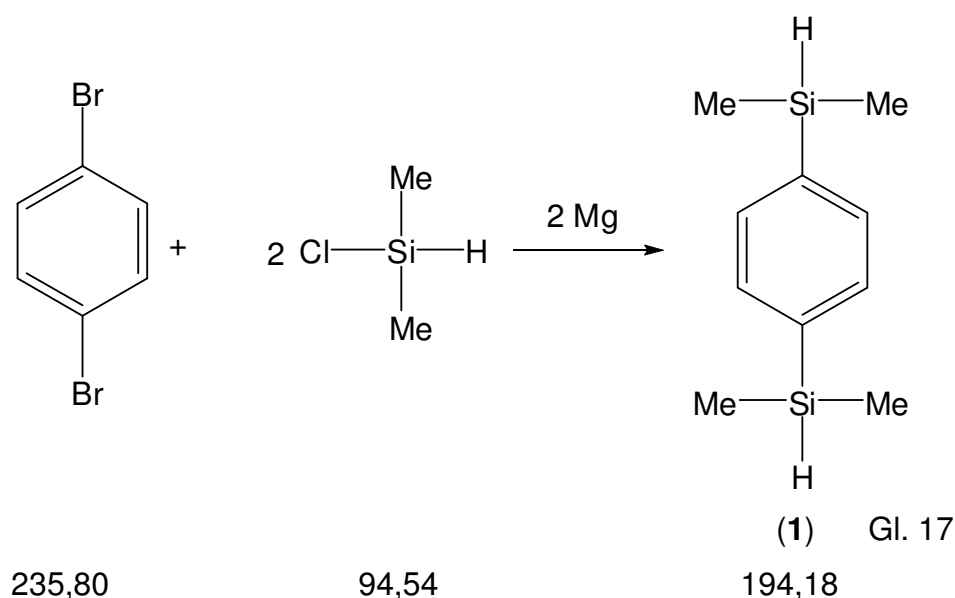
Die Standardaufarbeitung beginnt mit dem Abziehen des Lösungsmittels. Danach wird der Rest, der im Kolben zurückbleibt, in ausreichendem Volumen Pentan gelöst und für ca. zwei Stunden gerührt. Es bildet sich ein grauer Niederschlag, der abfiltriert wird. Die Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in Pentan umkristallisiert.

## 4.2) Darstellung der Ausgangssubstanzen

Alle Edukte außer Diphenylzinndichlorid, das nach Vorschrift<sup>19)</sup> dargestellt wurde, wurden käuflich erworben.

## 4.3) Darstellung von Hydrosilanen

### 4.3.1) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Bis(dimethylsilyl)-p-benzol (1)



In einem 250 ml- 3- Halskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 50 ml THF vorgelegt. Dann werden 3,74 g (0,154 mol) Magnesium (150 %iger Überschuss) und ca. 17 ml (0,309 mol) frisch destilliertes  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  zugegeben (3- facher Überschuss).

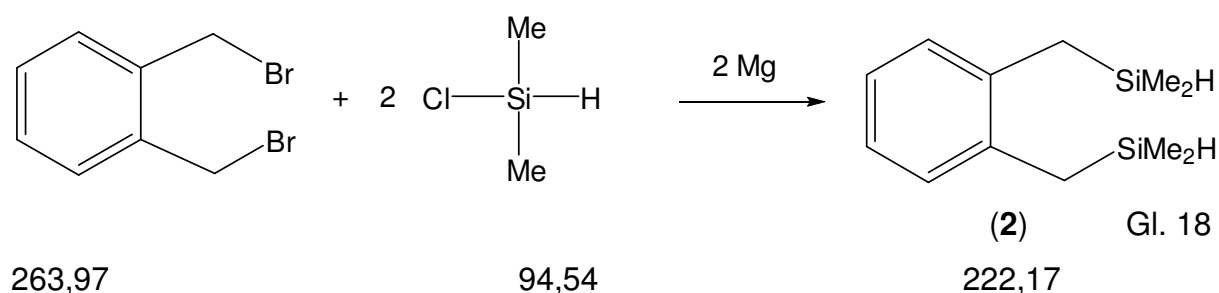
Im Tropftrichter werden 50 ml THF vorgelegt und 6,07 g (0,0515 mol) Dibrombenzol darin gelöst. Das gelöste Dibrombenzol wird nun so langsam zugetropft, dass sich die Lösung nicht zu stark erwärmt. Die Lösung verfärbt sich hierbei braun. Nach einem Tag kann mit der Standardaufarbeitung begonnen werden.

Durch Destillation erhält man das Produkt als klare Lösung. Der Siedepunkt liegt bei 35 Torr bei 118 °C.

$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -17,5$  ppm

Ausbeute: 6,8 g (68 %)

#### 4.3.2 Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Bis(dimethylsilyl)- o- xylene (2)

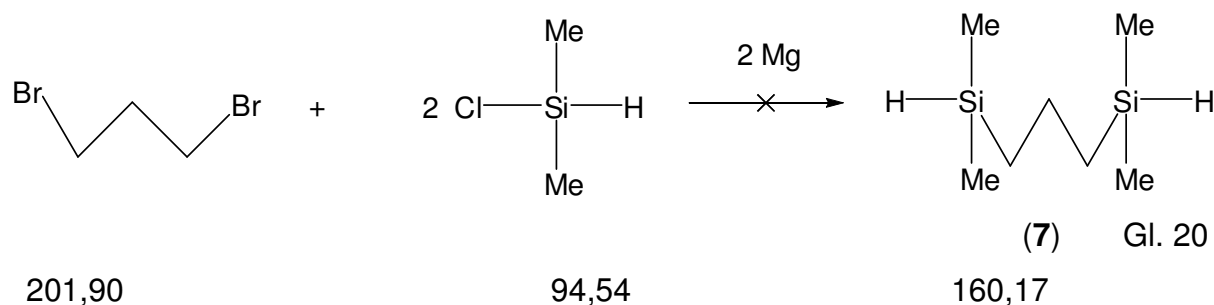


In einem 250 ml- Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 50 ml THF vorgelegt und 1,09 g (0,203 mol) Magnesium (150 %iger Überschuss) und 14,7 ml (0,405 mol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  (3- facher Überschuss) hinzugegeben. Im Tropftrichter werden ca. 50 ml THF vorgelegt und 5,94 g (0,0675 mol)  $\alpha,\alpha'$ - Dibrom- o- xylene zugegeben und gelöst. Beim Zutropfen erwärmt sich die Lösung stark.

Nach einem Tag Reaktionsdauer kann mit der Standardaufarbeitung begonnen werden. Es bleibt eine leicht gelbliche, zähe Flüssigkeit zurück.



#### 4.3.4) Versuch zur Darstellung von 1,3- Bis(dimethylsilyl)propan (7)



In einem 250 ml- Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 50 ml THF vorgelegt, 2,28 g (0,0936 mol) Magnesium (150 %iger Überschuss) und 20,4 ml (0,187 mol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  (3- facher Überschuss) zugegeben.

Im Tropftrichter werden in ca. 50 ml THF 3,18 ml (0,0312 mol) 1,3- Dibromopropan gelöst. Nun wird langsam zugetropft. Dabei erwärmt sich die Lösung stark.

Die Reaktionsdauer beträgt zwei Tage. Danach wird mit der Standardaufarbeitung begonnen.

Im  $^{29}\text{Si}$ - NMR sieht man sehr viele Peaks, die über den ganzen Messbereich von +30- -30 ppm verteilt sind.

$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 29,5$ ;  $\delta = 6,7$ ;  $\delta = -2,4$ ;  $\delta = -7,9$ ;  $\delta = -15,0$ ;  $\delta = -21,7$ ;  $\delta = -28,2$ ;

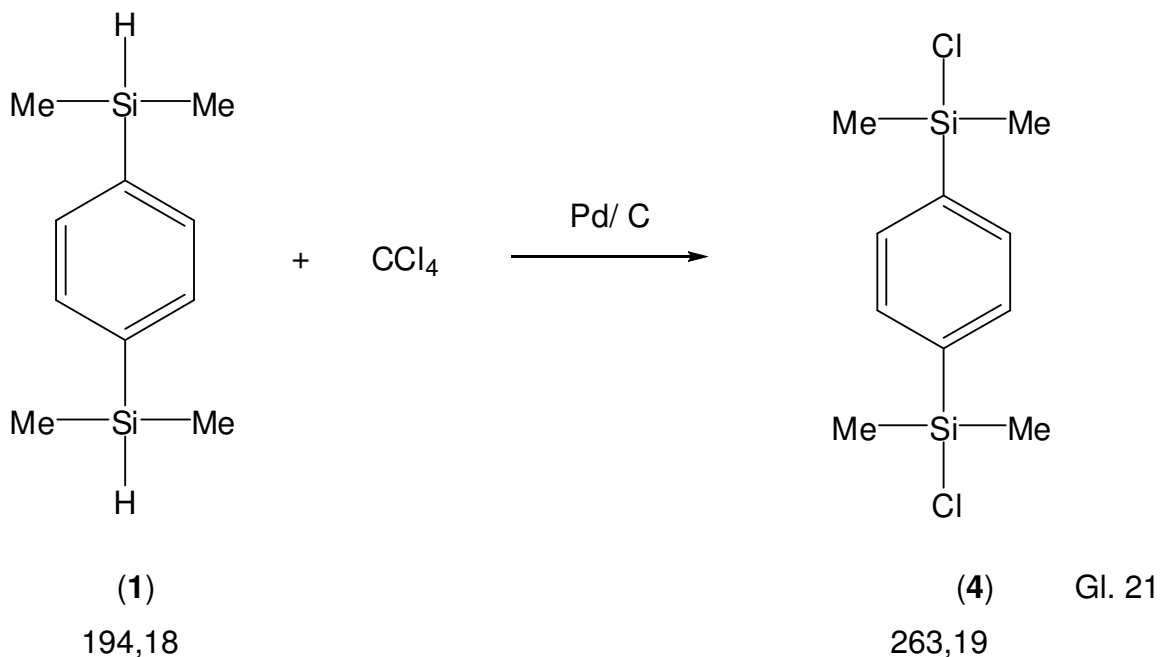
Es zeigte sich, dass der gewünschte Reaktionsverlauf nicht stattgefunden hat.

Ein nochmaliger Ansatz der gleichen Reaktion unter den gleichen Bedingungen führt zum selben Ergebnis.



## 4.4) Darstellung von Chlorsilanen

### 4.4.1) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-p-benzol (4)



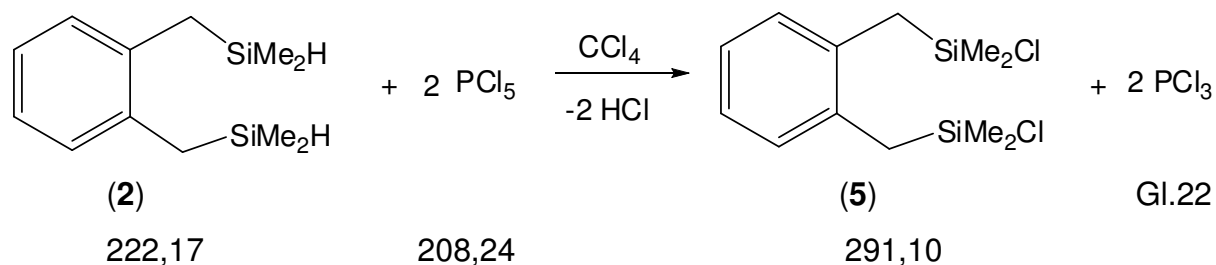
In einem 100 ml- Schlenk mit Rückflusskühler werden ca. 10 ml CCl<sub>4</sub>, (vorgetrocknet) und 2 g von (1) zugegeben und gelöst. Dann werden ca. 250 mg des Katalysators (Palladium auf Kohle) zugegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort schwarz und erwärmt sich sehr stark. Nach einer Reaktionsdauer von einem Tag wird ein <sup>29</sup>Si-NMR gemessen. Dabei sieht man, dass sich neben dem Hauptprodukt noch mindestens ein Nebenprodukt gebildet hat.

Aufarbeitung: Der Katalysator wird über eine Fritte größtenteils abgetrennt. Im Kolben entsteht nach einigen Minuten ein weiß- grauer Niederschlag. Der Feststoff wird umkondensiert.

Der Siedepunkt liegt bei einem Druck von 1,5 Torr bei 110 °C.

<sup>29</sup>Si- NMR (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O):  $\delta = +20,3$  ppm

#### 4.4.2) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-xylen (5)



Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten werden im Abzug unter Schutzgas durchgeführt.

In einem 100 ml- Schlenk werden 15 ml  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und 2 g (0,009 mol) von (2) zugegeben. Danach wird 3,75 g (0,018 mol)  $\text{PCl}_5$  zugegeben. Die Lösung erwärmt sich dabei sehr stark und kühlt dann wieder ab. Die Einwaage von (1) zu  $\text{PCl}_5$  muss im exakten Verhältnis 1:2 erfolgen. Durch Destillieren kann das reine Produkt erhalten werden.

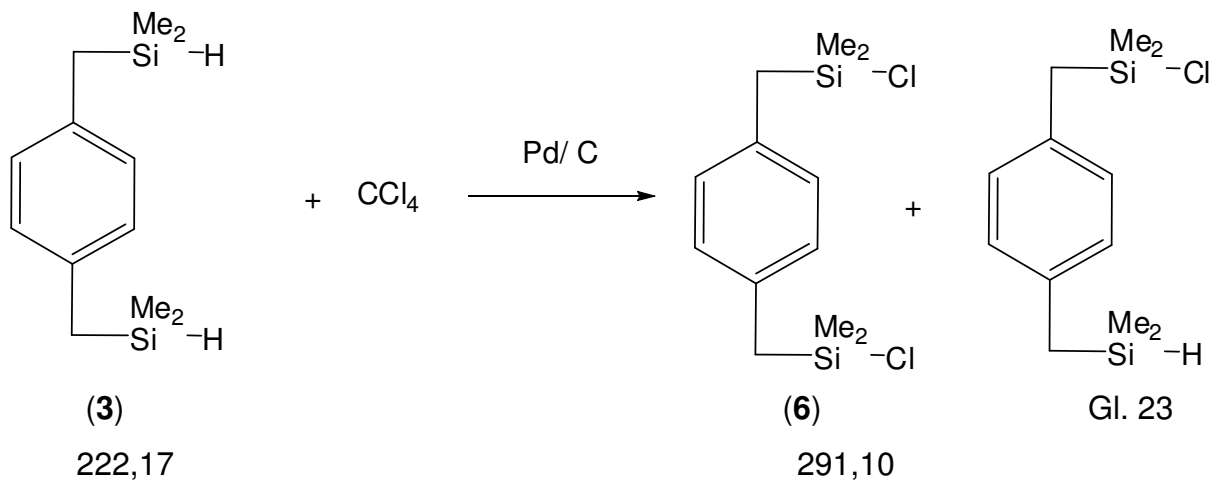
$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = +27,7$  ppm

Ausbeute: 2,0 g (78 %)

##### 4.4.2.1) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-xylen (5) mit Hilfe des Pd- Katalysators

In einem 100 ml- Schlenk mit Rückflusskühler werden 2 g Edukt und ca. 200 mg des Katalysators in 10 ml  $\text{CCl}_4$  zusammengegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung sehr stark. Am nächsten Tag wird ein  $^{29}\text{Si}$ - NMR gemacht. Dabei ist zu sehen, dass sich das eigentliche chlorierte Produkt bei 27,1 ppm nur zu einem sehr geringen Teil gebildet hat, im Gegensatz zu einem Nebenprodukt, das einen Peak bei 6,3 ppm zeigt.

#### 4.4.3 Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-*p*-xylen (**6**) mit Hilfe des Pd- Katalysators



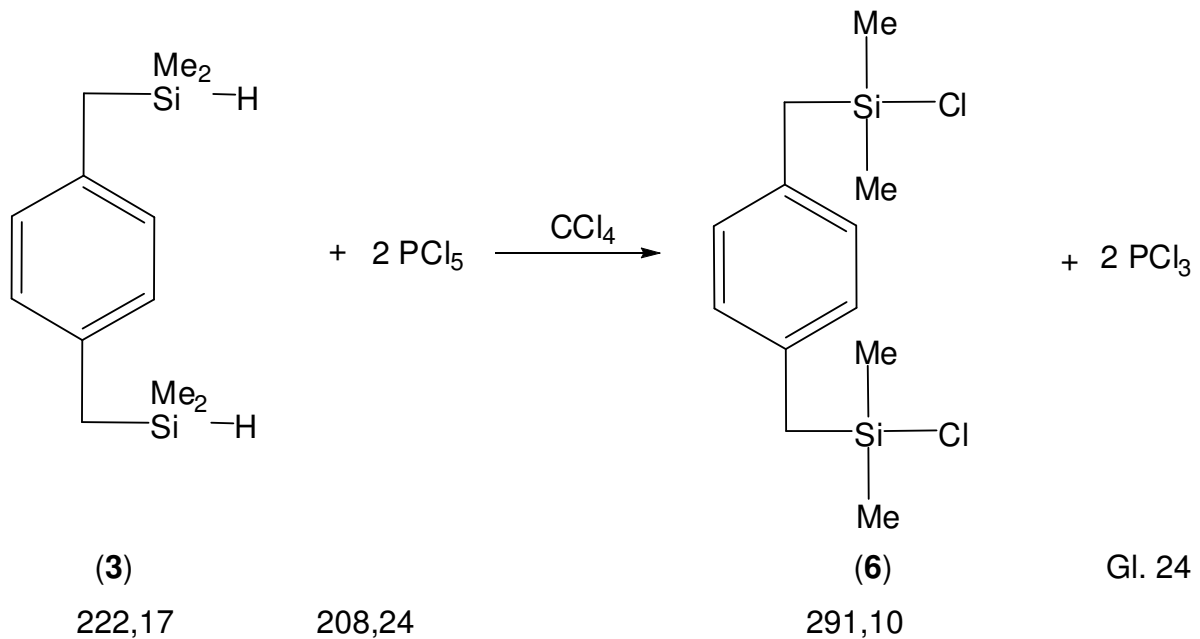
In einem 100 ml- Schlenk mit Rückflusskühler werden ca. 2 g von **(3)** und ca. 200 mg Katalysator in ca. 10 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst.

Dabei wird die Lösung nach einigen Minuten sehr heiß und kühlt dann wieder langsam auf Raumtemperatur ab.

Im  $^{29}\text{Si}$ - NMR mit  $\text{D}_2\text{O}$  Kapillare sind zwei Peaks bei 26,6 und 4,7 ppm zu erkennen.

Laut NMR bildet sich wahrscheinlich neben dem gewünschten Produkt die monochlorierte Verbindung im Verhältnis 1:1.

#### 4.4.3.1) Darstellung von $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-*p*-xylene (**6**) mit $\text{PCl}_5$



In einem 100 ml- Schlenk werden 15 ml  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und 2 g (0,009 mol) von **(3)** gegeben. Danach werden 3,75 g (0,018 mol)  $\text{PCl}_5$  zugegeben. Die Lösung erwärmt sich dabei für einige Minuten sehr stark und kühlt dann wieder ab.

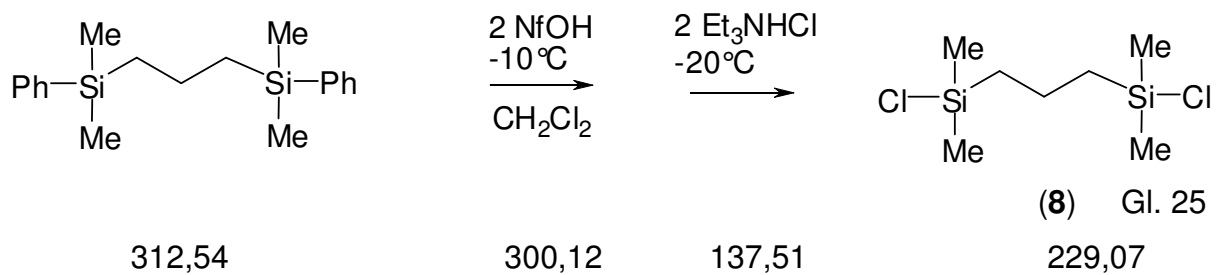
Bei der Aufarbeitung müssen die Nebenprodukte abgetrennt werden. Daher werden zuerst bei Normaldruck  $\text{PCl}_3$  und das Lösungsmittel abdestilliert.

Es bleibt eine gelbe Flüssigkeit im Kolben zurück, die nach ca. einer Stunde fest wird. Nach dem Umkondensieren wird ein weißer Feststoff erhalten.

$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28,0$  ppm

Ausbeute: 2,0 g (78 %)

#### 4.4.4) Darstellung von $\alpha,\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)propan (**8**) mittels NfOH



Ca. 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden in einem 100 ml Schlenk vorgelegt und auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt (mit MeOH und  $\text{N}_2(l)$ ). Nun werden 2 g (0,0064 mol) Ausgangsmaterial dazugegeben. 2,11 ml (0,0128 mol) NfOH werden über eine Spezialspritze aus Glas und Septum langsam in den Kolben getropft.

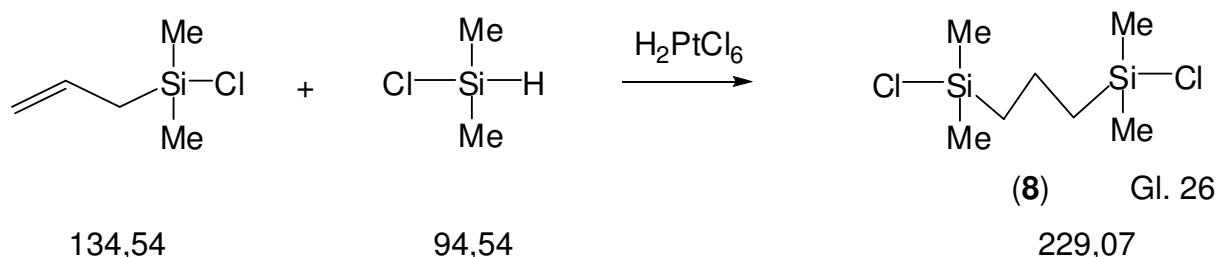
Ca. vier Stunden später wird die Lösung auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und 1,1 g (0,0128 mol)  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden wird die Lösung langsam aufgetaut und verfärbt sich dabei leicht rosa.

Die Reinigung des Produktes (**8**) erfolgt durch Umkondensation.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = +30,7$  ppm

Ausbeute: 1,0 g (68 %)

#### 4.4.4.1) Synthese von $\alpha,\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)propan (**8**) über Hydrosilylierung



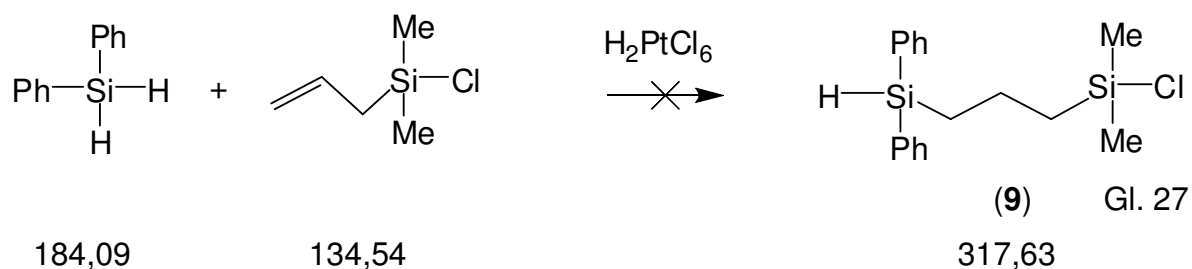
Im 100 ml Schlenk werden ca. 15 ml Toluol vorgelegt und nacheinander 1,12 ml (0,00743 mol) Allylchlorodimethylsilan und zwei Tropfen Hexachloroplatinsäurelösung zugegeben. Dabei werden 0,1 ml vom reinen Katalysator (100% konzentriert) in 5 ml Cyclohexanon gelöst und von dieser Substanz ca. zwei Tropfen - das entspricht ca 0,08 ml - zugegeben. Danach wird langsam 0,81 ml (0,00743 mol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  zugetropft und über Nacht gerührt.

Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt über mehrmaliges Destillieren.

$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 30,1$  ppm

Ausbeute: 1,57 g (92 %)

#### 4.4.5) Darstellung von Verbindung (9) mit unterschiedlichen Endgruppen



In einem 100 ml Schlenk werden 15 ml Toluol, 1,12 ml (0,0074 mol) Allylchlorodimethylsilan und 2 Tropfen (ca. 0,08 ml) Hexachloroplatinsäurelösung vorgelegt. 1,37 ml (0,0074 mol)  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  werden langsam zugetropft. Die Lösung bleibt durchsichtig und es kann keine Erwärmung festgestellt werden.

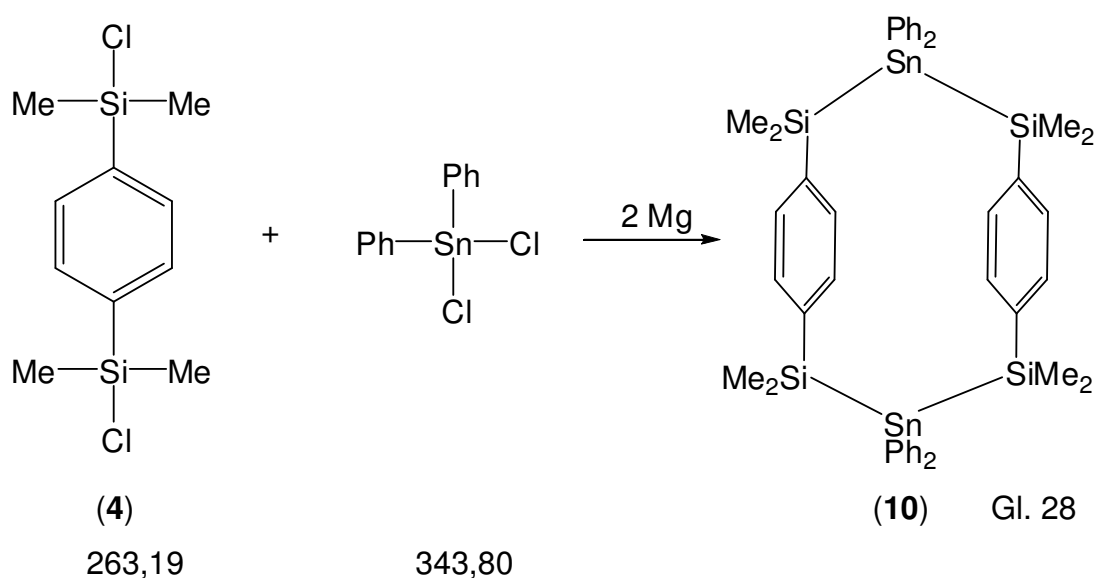
Da nach dem ersten Tag noch kein Umsatz erfolgt, werden noch einmal 3 Tropfen Katalysatorlösung zugegeben und für 12 Stunden auf Rückfluss erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgt durch mehrmaliges Destillieren. Der Siedepunkt liegt bei 760 Torr bei 379+/-25 °C.

<sup>29</sup>Si- NMR (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 30,0; δ=27,5; δ=27,0; δ=10,1; δ=4,9; δ=-5,9; δ=-15,9; δ=-32,8;

#### 4.5) Umsetzung der Chlorsilane mit Wurtz- Kupplungen

##### 4.5.1) Umsetzung von Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> mit α,α'- Bis(chlordimethylsilyl)- p-benzol (4)



In einem 250 ml- Kolben werden ca. 100 ml THF vorgelegt und 1,5 g (0,0057 mol) von (4) und 1,9 g (0,0057 mol) Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> zugegeben. Die Reaktion wird mit einem 150 %igen Überschuss an Magnesium gestartet - 0,42 g (0,0171 mol).

Die Lösung verfärbt sich nach einigen Stunden grün und dann dunkelgrün bis schwarz.

Es dauert einige Tage, bis sich das gesamte Ausgangsmaterial zum Produkt umgesetzt hat. Nach der Standardaufarbeitung bleibt eine weiße Substanz im Kolben zurück. Diese Substanz wird mehrmals in Pentan umkristallisiert. Mittels NMR-Untersuchung konnte dieser Ring eindeutig als Ring (**10**) identifiziert werden.

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= +27,7 ppm (<sup>1</sup>J (<sup>117-119</sup>Sn- <sup>29</sup>Si) 500/522 Hz)

**<sup>119</sup>Si- NMR** (111,9 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -266,3 ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 140,2 [Benzol- ortho- C]; δ= 139,7

[Phenyl- ipso- C]; δ= 138,4 [Phenyl- metha- C]; δ= 133,2 [Benzol- ipso- C]; δ= 128,6

[Phenyl- ortho- C]; δ= 127,9 [Phenyl- para- C]; δ= -0,3 [Si- Me<sub>2</sub>]

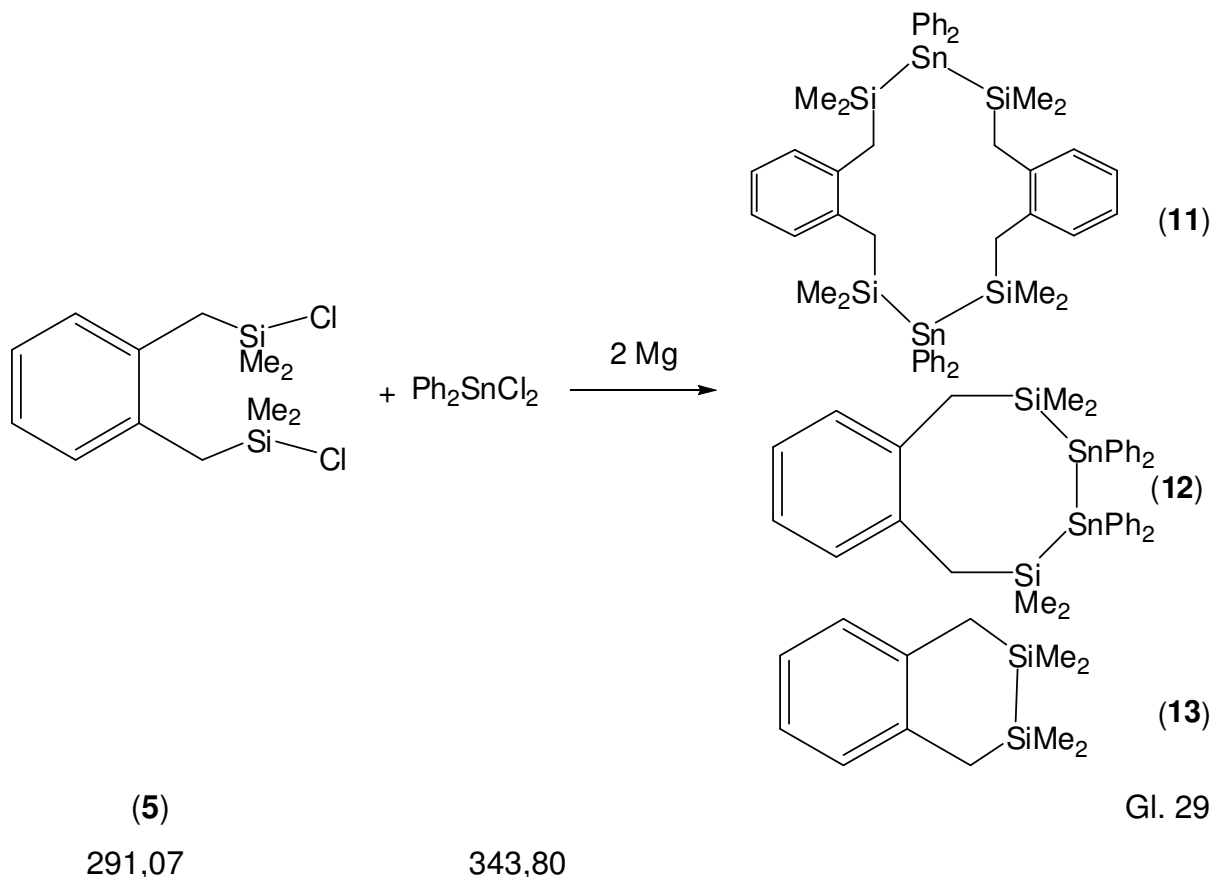
**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,6- 7,0 [aromatische H]; 0,6 [s, Si- Me<sub>2</sub>]

**C,H-Analyse:** C(berechnet) gefunden: (56,75 %) 56,75 %

H(berechnet) gefunden: (5,96 %) 5,59 %



#### 4.5.2) Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ mit $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-*o*-xylene (**5**)



In einem 250 ml- Kolben werden 100 ml THF vorgelegt und zuerst 1,5 g (0,00515 mol) von **(5)** und anschließend 1,77 g (0,00515 mol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  zugegeben. Die Reaktion wird mit einem 150 %igen Überschuss an Mg gestartet - 0,375g (0,0155 mol).

Bis zum nächsten Tag verfärbt sich die Lösung schwarz. Die Lösung wird vier Tage lang weitergerührt und dann nach dem Standardverfahren aufgearbeitet.

Im  $^{29}\text{Si}$ - NMR zeigt sich, dass sich drei Produkte gebildet haben. Einerseits der gewünschte Si- Sn- Si- Ring (**11**), andererseits ist auch eine zweite Verbindung mit einer Si- Sn- Sn- Si- Einheit (**12**) entstanden.

Beim dritten Produkt handelt es sich um eine Disilanverbindung, die mittels MS eindeutig als Verbindung (**13**) identifiziert wurde.

Produkt (11):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= -5,47ppm (<sup>1</sup>J(<sup>117-119</sup>Sn- <sup>29</sup>Si) 460/480 Hz)

**<sup>119</sup>Sn- NMR** (111,9 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= -253,74ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 138,3 [Xylen- ortho- C]; δ= 137,1 [Phenyl- ipso- C];  
δ= 136,6 [Phenyl- metha- C]; δ= 130,6 [Xylen- ipso- C]; δ= 128,4 [Phenyl- ortho- C];  
δ= 127,7 [Phenyl- para- C]; δ= 125,2 [Xylen- meta- C]; δ= 26,6 [überbrückendes C,  
<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C- <sup>117/119</sup>Sn) = 60 Hz]; δ= -0,5 [Si- Me<sub>2</sub>]

**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 7,3- 7,7 [aromatische H]; δ= 2,6  
[s, überbrückendes C- H]; δ= 0,8[s, Si- Me<sub>2</sub>];

Produkt (12):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= -0,93ppm (<sup>1</sup>J(<sup>117-119</sup>Sn- <sup>29</sup>Si) 478/500 Hz)

**<sup>119</sup>Sn- NMR** (111,9 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= -236,6ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 138,2 [Xylen- ortho- C]; δ= 137,1 [Phenyl- ipso- C];  
δ= 136,2 [Phenyl- metha- C]; δ= 130,1 [Xylen- ipso- C]; δ= 129,1 [Phenyl- ortho- C];  
δ= 128,4 [Phenyl- para- C]; δ= 124,8 [Xylen- meta- C]; δ= 27,3 [überbrückendes C,  
<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C- <sup>117/119</sup>Sn) = 62 Hz]; δ= -0,3 [Si- Me<sub>2</sub>]

**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 6,6- 7,5 [m, aromatische H]; δ= 2,0  
[s, überbrückendes C- H]; δ= -0,1 [s, Si- Me<sub>2</sub>];

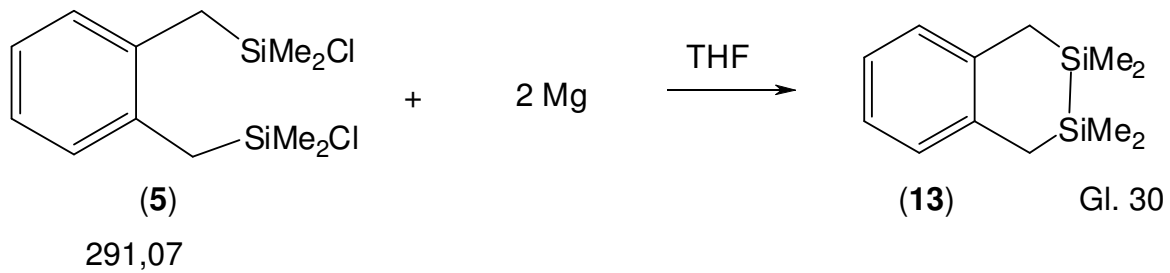
Produkt (13):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= +6,78ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 137,2 [Xylen- ortho- C]; δ= 129,9 [Xylen- ipso- C];  
δ= 125,3 [Xylen- meta- C]; δ= 26,0 [überbrückendes C]; δ= -0,8 [Si- Me<sub>2</sub>]

**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 7,0- 7,5 [m, aromatische H]; δ= 2,3  
[s, überbrückendes C- H]; δ= 0,2 [s, Si- Me<sub>2</sub>];

#### 4.5.2.1) Versuch zur Identifikation von Verbindung (13)



Es werden 1 g (0,0034 mol) der Ausgangssubstanz (5) mit einem 150 %igen Überschuss an Magnesium (0,25 g) in 20 ml THF in einem Schlenk zusammengefügt. Die Reaktion wird für fünf Tage gerührt.

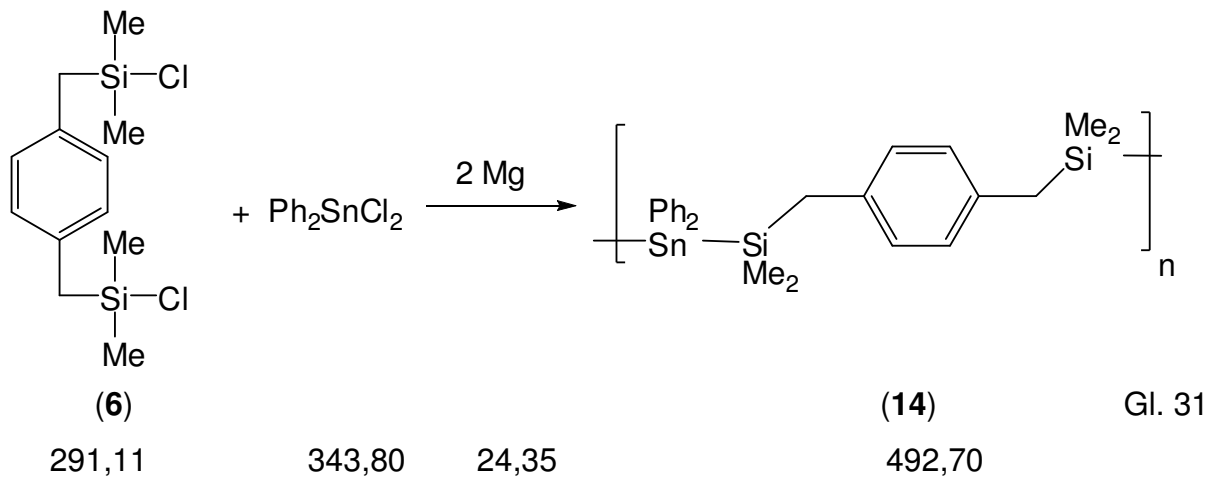
Im NMR kann man sehen, dass sich Verbindung (5) zu ca. 40 % zu (13) umgesetzt hat.

<sup>29</sup>Si- NMR (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= +6,78ppm

<sup>13</sup>C- NMR (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 137,2 [Xylen- ortho- C]; δ= 129,9 [Xylen- ipso- C]; δ= 125,3 [Xylen- meta- C]; δ= 26,0 [Überbrückendes C]; δ= -0,8 [Si- Me<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H- NMR (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 7,0- 7,5 [m, aromatische H]; δ= 2,3 [s, überbrückendes C- H]; δ= 0,2 [s, Si- Me<sub>2</sub>];

### 4.5.3) Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ mit $\alpha,\alpha'$ -Bis(chlordimethylsilyl)-*p*-xylene (**6**)



In einem 250 ml- Kolben werden 100 ml THF vorgelegt. Es werden 1,5 g (0,00515 mol) von **(6)** und anschließend 1,77 g (0,00515 mol) von  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  in den Kolben gegeben. Die Reaktion wird mit einem 150 %igen Überschuss an Magnesium gestartet (0,37 g).

Damit die Reaktion besser abläuft, wird die Lösung über Nacht auf 50°C erhitzt und dann bei Raumtemperatur fünf Tage lang weitergerührt.

Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Oligomer. Die Peaks sind sowohl im  $^{29}\text{Si}$ - als auch im  $^{119}\text{Sn}$ - NMR über einen großen Bereich verteilt.

Im  $^{29}\text{Si}$ - NMR ist ein breites Signal im Bereich von +6 bis -6ppm zu erkennen.

Im  $^{119}\text{Sn}$ - NMR ist ein breites Signal im Bereich von -250 bis -260ppm zu sehen.

Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Oligomer mit ca. 3 (2,88) Wiederholeinheiten.

Daten der GPC- Analyse:

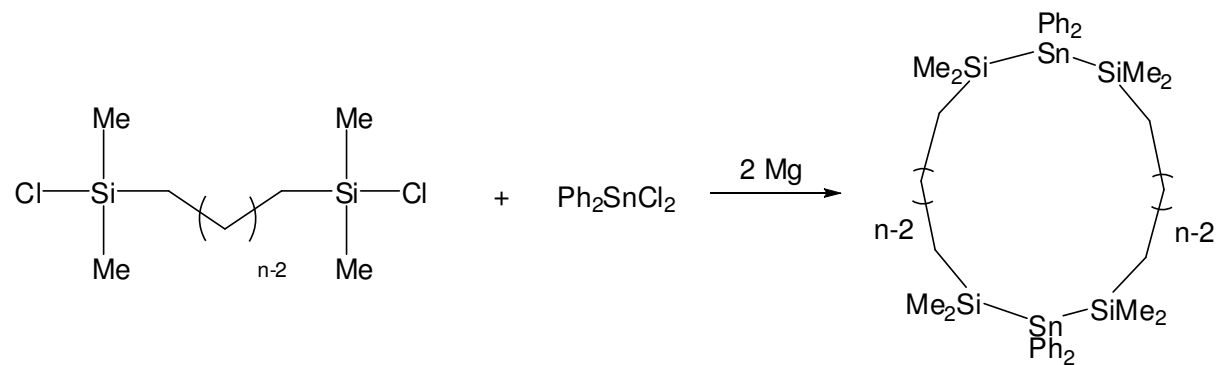
$m_{\text{Mn}}$  [g/M]= 1120

$m_{\text{Mw}}$  [g/M]= 1420

$m_{\text{Mz}}$  [g/M]= 2020

$m_{\text{Mw/Mn}}$ = 1,268

#### 4.5.4 Umsetzung zu verschieden großen Ringen



$n = 2, 3, 4$

(15) (16) (17) Gl. 32

Ein 250 ml- Kolben muss sehr gut ausgeheizt werden. Darin werden 150 ml THF vorgelegt und die angegebenen Chemikalien auf 10 g Produkt eingewogen. Die Reaktion wird mit einem 150 %igen Überschuss an Mg gestartet.

Die Reaktion wird für vier Tage gerührt und danach mit dem Standardverfahren aufgearbeitet. Die Umkristallisation erfolgt in Pentan.

Dabei erhält man die verschieden große Ringe (10- Ring (15), 12- Ring (16), 14- Ring (17)). Diese sauberen Ringe werden dann im nächsten Schritt bei den Bestrahlungsversuchen eingesetzt.

10- Ring (15):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -1,1ppm (<sup>1</sup>J(<sup>117-119</sup>Sn- <sup>29</sup>Si) 474/493 Hz)

**<sup>119</sup>Sn- NMR** (111,9 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -256,9ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 140,2 [Phenyl- ipso- C]; δ= 138,4 [Phenyl- metha- C]; δ= 128,4 [Phenyl- ortho- C]; δ= 127,7 [Phenyl- para- C]; δ= 13,35 [-CH<sub>2</sub>Si]; δ= -0,36 [SiMe<sub>2</sub>]

**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,2- 7,6 [aromatiche H]; δ= 0,9 [s, Si- CH<sub>2</sub>]; δ= 0,3 [s, Si- Me<sub>2</sub>];

12- Ring (16):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -4,81ppm (<sup>1</sup>J(<sup>117-119</sup>Sn- <sup>29</sup>Si) 472/494 Hz)

**<sup>119</sup>Sn- NMR** (111,9 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -257,3ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 140,3 [Phenyl- ipso- C]; δ= 138,3 [Phenyl- metha- C]; δ= 128,4 [Phenyl- ortho- C]; δ= 127,6 [Phenyl- para- C]; δ= 23,7 [-CH<sub>2</sub>Si]; δ= 22,2 [-CH<sub>2</sub>-]; δ= -0,36 [SiMe<sub>2</sub>]

**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,2- 7,7 [aromatiche H]; δ= 1,3 [s, Si- CH<sub>2</sub>]; δ= 1,0 [m, -CH<sub>2</sub>-] δ= 0,3 [s, Si- Me<sub>2</sub>];

14- Ring (17):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -3,54ppm (<sup>1</sup>J(<sup>117-119</sup>Sn- <sup>29</sup>Si) 494/522 Hz)

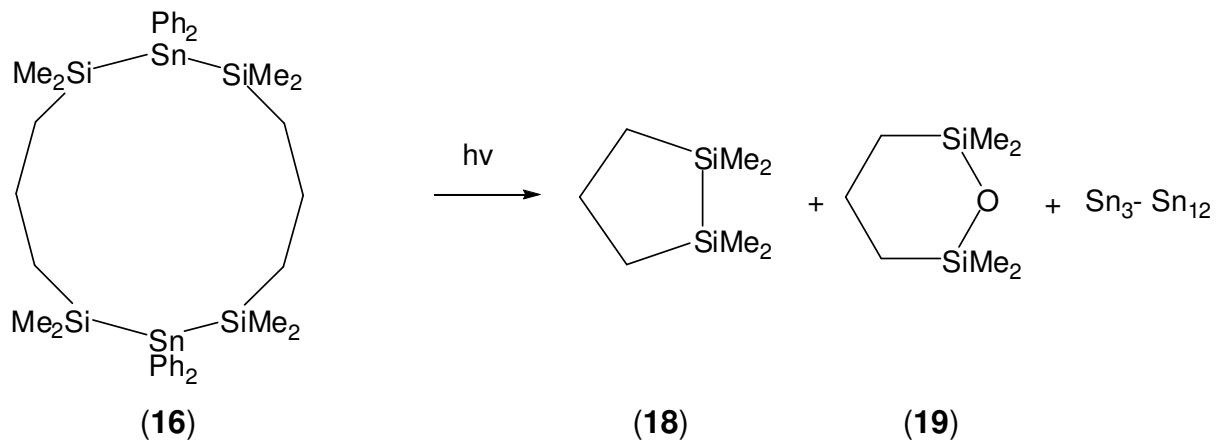
**<sup>119</sup>Sn- NMR** (111,9 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= -256,9ppm

**<sup>13</sup>C- NMR** (75,74 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 140,3 [Phenyl- ipso- C]; δ= 138,4 [Phenyl- metha- C]; δ= 128,5 [Phenyl- ortho- C]; δ= 127,8 [Phenyl- para- C]; δ= 23,1 [CH<sub>2</sub>Si]; δ= 22,8 [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si]; δ= -0,36 [SiMe<sub>2</sub>]

**<sup>1</sup>H- NMR** (300,22 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,2- 7,8 [aromatiche H]; δ= 1,5 [s, Si- CH<sub>2</sub>]; δ= 1,1 [m, -CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>-]; δ= 0,5[s, Si- Me<sub>2</sub>];

## 4.6) Bestrahlung verschiedener Ringverbindungen mit UV- Licht

### 4.6.2) 12- Ring- Bestrahlung in Decan



Gl. 34

Durchführung:

- Standardlampe (200- 600 nm)
- 500 ml Decan
- 2 g des 12- Ringes (16)
- Wasserkühlung
- Dauer ca. 14 Stunden

Nach der Bestrahlung sind viele kleine Teilchen in der Lösung zu sehen. Diese werden mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und in einem Schraubvial aufbewahrt.

Von der Lösung werden ca. 2/3 in einen anderen Kolben umkondensiert.

Der nächste Schritt ist das vorsichtige Destillieren/Umkondensieren. Die Lösung wird auf 100 ml eingeengt.

Als nächstes werden diese 100 ml noch einmal destilliert. Von der destillierten Substanz werden ein <sup>29</sup>Si- NMR und ein GC- MS gemacht. So können die Substanzen identifiziert werden.

Benzol:

**MS:** 78

Verbindung (18):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O):  $\delta = -13,8\text{ppm}$

**MS:** 158 [C<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>18</sub>]; 143 [C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>15</sub>]; 128 [C<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>12</sub>]; 113 [C<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>9</sub>] 98 [C<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]

Verbindung (19):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O):  $\delta = 0,7\text{ppm}$

**MS:** 174 [C<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>OH<sub>18</sub>]; 159 [C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>OH<sub>15</sub>]; 143 [C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>15</sub>]; 131 [C<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>15</sub>]; 117 [C<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>13</sub>]

Verbindung (unidentifiziert):

**<sup>29</sup>Si- NMR** (59,56 MHz; D<sub>2</sub>O):  $\delta = 11,6\text{ppm}$

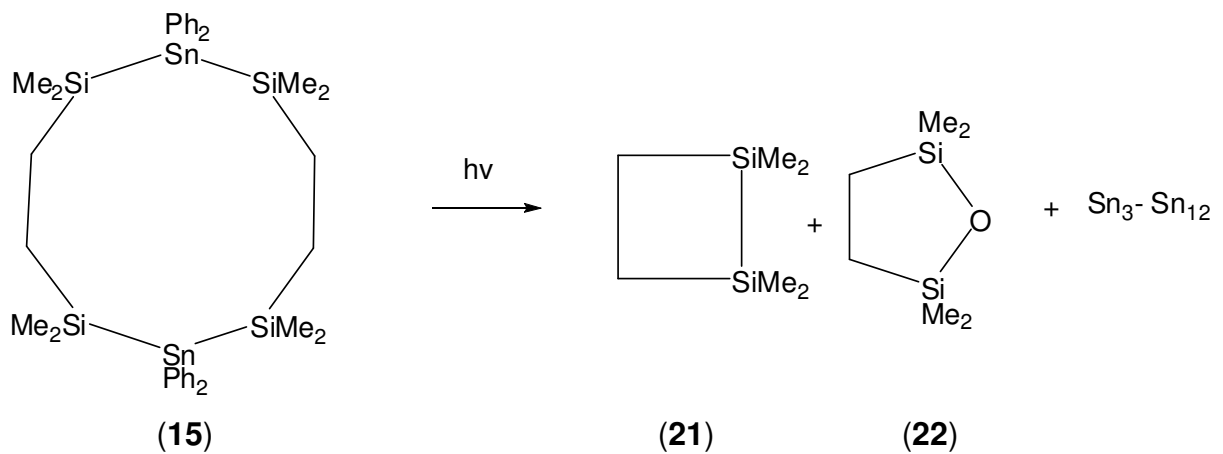
**MS:** Die Struktur der Verbindung konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Es wird nun versucht, das entstandene Benzol vom Produkt zu entfernen. Es kann jedoch nicht abgetrennt werden und weitere Versuche zur Trennung werden eingestellt, da die entstanden Si- Produkte schon identifiziert wurden.

Der feste Rückstand aus der Fritte wird nun über den gesamten Bereich im <sup>119</sup>Sn-NMR (+1200- -1200ppm) vermessen. Aufgrund der schweren Löslichkeit des Rückstandes, konnte über den gesamten Messbereich kein <sup>119</sup>Sn Signal bestimmt werden.



### 4.6.1) 10- Ring- Bestrahlung in Decan



Gl. 33

Reaktionsparameter:

- Standardlampe (200- 600 nm)
- 500 ml Decan
- 1 g des 10- Ringes (15)
- Wasserkühlung
- Rührung
- Dauer ca. 16 Stunden

Nach der Bestrahlung sind viele kleine Teilchen in der Lösung zu sehen und die Lösung hat sich bei der Umsetzung von durchsichtig nach orange- gelb verfärbt.

Aufarbeitung: Der bei der Reaktion entstandene Feststoff wird abfiltriert und in einem Schraubvial aufbewahrt.

Von der Lösung werden ca. 2/3 in einen anderen Kolben umkondensiert.

Der nächste Schritt ist das vorsichtige Destillieren/Umkondensieren. Somit wird die ganze Lösung auf ca. 100 ml eingeeengt.

Als nächstes werden diese 100 ml noch einmal destilliert, dieses Mal jedoch bei Normaldruck, damit eine bessere Trennung der Komponenten möglich ist.

Von dieser Substanz werden nun ein <sup>29</sup>Si- NMR und ein GC- MS gemacht. Dabei können die Substanzen eindeutig identifiziert werden.

Benzol:

MS: 78

Verbindung (21):

$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = +7,9$  ppm

MS: 144,8 [ $\text{C}_6\text{Si}_2\text{H}_{16}$ ]; 130,8 [ $\text{C}_5\text{Si}_2\text{H}_{14}$ ]; 116,8 [ $\text{C}_4\text{Si}_2\text{H}_{12}$ ];

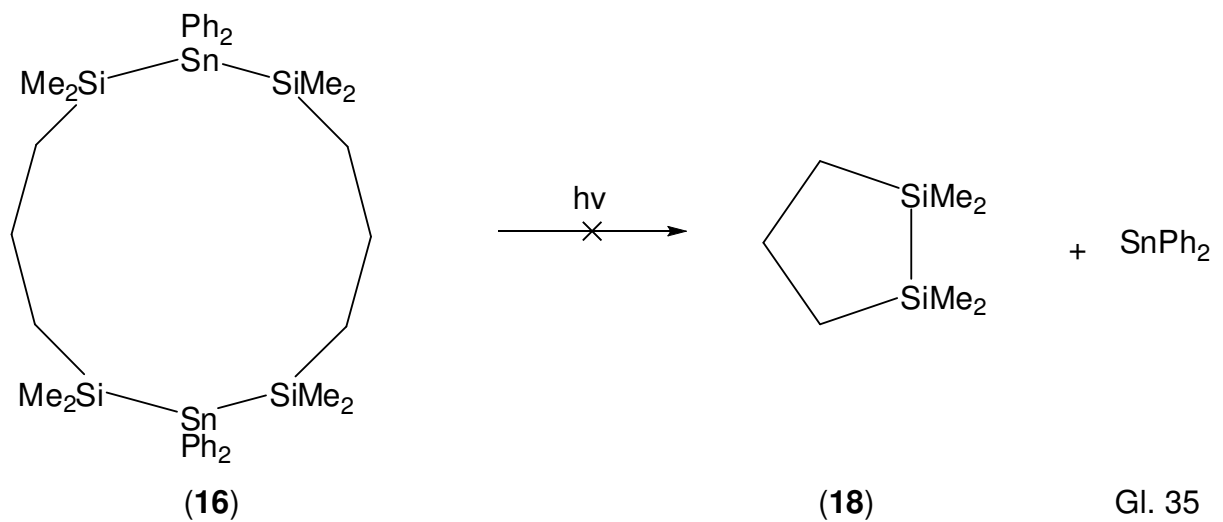
Verbindung (22):

$^{29}\text{Si}$ - NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 8,0$  ppm

MS: 160 [ $\text{C}_6\text{Si}_2\text{OH}_{16}$ ]; 145 [ $\text{C}_5\text{Si}_2\text{OH}_{13}$ ]; 132 [ $\text{C}_4\text{Si}_2\text{OH}_{11}$ ]; 117 [ $\text{C}_3\text{Si}_2\text{OH}_8$ ]

Neben Verbindung (21) und (22) bildet sich eine bisher noch unidentifizierte Verbindung mit einer  $^{29}\text{Si}$ - NMR Verschiebung von 7,5 ppm

#### 4.6.3) 12- Ring- Bestrahlung in Pentan



Reaktionsparameter:

- Standardlampe (200- 600 nm)
- 500 ml Pentan
- 2,5 g des 12- Ringes (**16**)
- Wasserkühlung und Eisbad auf 0 °C
- keine Rührung
- Dauer ca. drei Stunden

Nach der Bestrahlung hat sich ein gelber Niederschlag am Rand des Reaktionsgefäßes abgelagert. Die gesamte Lösung wird aus dem Reaktionsgefäß in einen neuen Kolben überführt und das Lösungsmittel zu  $\frac{3}{4}$  abgezogen. Der gelbe Niederschlag setzt sich am Boden ab. Von der Lösung wird ein  $^{29}\text{Si}$ - NMR gemessen. Danach wird das ganze Lösungsmittel abgezogen und vom Niederschlag ein  $^{119}\text{Sn}$ - NMR gemacht.

Bei diesen Spektren können keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden. Es ist lediglich das Ausgangsmaterial zu sehen.

## Zusammenfassung der NMR Daten:

Tabelle 5:  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ - NMR Daten der verschiedenen Reaktionen

Formel	$^{29}\text{Si}$	$^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
<b>K1</b>				
HSi	-17,50			
CISi	+20,34			
Produkt (10)	-10,27	500/522	-266,32	
<b>K2</b>				
HSi	-14,08			
CISi	+27,69			
Produkt (11)	-5,47	460/480	-253,74	
Produkt (12)	-0,93	478/500	-236,60	1372
Produkt (13)	+6,78			
<b>K3</b>				
HSi	-12,95			
CISi	+28,03			
Produkt (14)	Polymerspektrum, von -250 bis -260; breites Signal im $^{119}\text{Sn}$ - NMR; Signal zw +6ppm im $^{29}\text{Si}$ - NMR			
<b>Daten vom 10-, 12-,14- Ring</b>				
<b>n=2</b>				
CISi	32,90			
Produkt (15)	-1,10	474/493	-256,90	
<b>n=3</b>				
CISi	31,00			
Produkt (16)	-4,81	472/ 494	-257,27	
<b>n=4</b>				
CISi	32,00			
Produkt (17)	-3,54	494/ 522	-256,90	

## 5) Verbindungsverzeichnis

- 1)  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - Bis(dimethylsilyl)- p- benzol
- 2)  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - Bis(dimethylsilyl)- o- xylen
- 3)  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - Bis(dimethylsilyl)- p- xylen
- 4)  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - Bis(chlordimethylsilyl)- p- benzol
- 5)  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - Bis(chlordimethylsilyl)- o- xylen
- 6)  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - Bis(chlordimethylsilyl)- p- xylen
- 7) 1, 3- Bis(dimethylsilyl)propan
- 8) 1, 3- Bis(chlordimethylsilyl)propan
- 9) Chlor (3-( diphenylsilyl) propyl) dimethylsilan
- 10) 1,1,3,3,10,10,12,12- Octamethyl- 2,2,11,11- tetraphenyl- 1,3,10,12- tetrasila- 2,11- distanna- [3.3]- paracyclophan
- 11) 6,6,8,8,15,15,17,17-Octamethyl-7,7,16,16-tetraphenyl-5,6,7,8,9,14,15,16,17,18- decahydrodibenzo[e,l][1,3,8,10,2,9]tetrasiladistannacyclotetradecine
- 12) 2,2,5,5-tetramethyl-3,3,4,4-tetraphenyl-1,2,3,4,5,6 hexahydrobenzo [f] [1,4,2,3] disiladistannocine
- 13) 2,2,3,3-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d][1,2]disiline
- 14) Poly- [(4-((dimethyl(methyldiphenylstannyl)silyl)methyl)benzyl)trimethylsilane]
- 15) 1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-2,2,7,7-tetraphenyl-1,3,6,8,2,7- tetrasiladistannacyclodecan
- 16) 1,1,3,3,7,7,9,9-octamethyl-2,2,8,8-tetraphenyl-1,3,7,9-tetrasila-2,8- distannacyclododecane
- 17) 1,1,3,3,8,8,10,10-octamethyl-2,2,9,9-tetraphenyl-1,3,8,10-tetrasila-2,9- distannacyclotetradecane
- 18) 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilolane
- 19) 2,2,6,6-tetramethyl-1,2,6-oxadisilinane
- 21) 1,1,2,2- tetramethyl- 1, 2- disilacyclobutan
- 22) 2,2,5,5- tertramethyl- 1,2,5- oxadisilolane

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für flexible und rigide Spacer.....	8
Abbildung 2: Eingesetzte rigide Spacer.....	8
Abbildung 3: Eingesetzte flexible Spacer mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten .....	8
Abbildung 4: Darstellung von oligomeren Stannylsilanen.....	9
Abbildung 5: Darstellung von $\alpha,\alpha'$ - Hydrosilanen mit rigiden Spacern.....	9
Abbildung 6: Halogenierung der rigiden Spacer.....	10
Abbildung 7: Abspaltung der endständigen Phenylgruppen mittels perfluorierten Alkylsulfonsäuren.....	14
Abbildung 8: Chlorierung mittels $\text{Et}_3\text{NHCl}$ .....	14
Abbildung 9: Wurtz- Kupplung mit $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ .....	18
Abbildung 10: Syntheschema der Cyclisierung der rigiden Spacer .....	19
Abbildung 11: Röntgenkristallstruktur von (11).....	23
Abbildung 12: Röntgenkristallstruktur von (17).....	23
Abbildung 13: Bestrahlung mit UV- Licht.....	28
Abbildung 14: Bestrahlung von Ge- Verbindungen mit UV- Licht.....	29
Abbildung 15: UV- Reaktorsystem.....	30
Abbildung 16: Syntheschema zur Bestrahlung mit UV- Licht .....	31

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zelldaten von Verbindung (11) .....	24
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindung (11) und (17). 24	
Tabelle 3: Zelldaten von Verbindung (17) .....	28
Tabelle 4: Aufstellung der Messfrequenzen und Standards der NMR- Messungen ..	36
Tabelle 5: $^{119}\text{Sn}$ - und $^{29}\text{Si}$ - NMR Daten der verschiedenen Reaktionen .....	60

## 6) Literaturverzeichnis

- 1) *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1977** Bd. 21, Siliciumverbindungen.
- 2) C. A. Pearce, Silicon Chemistry and Applications, *Chemical Society Monograph for Teachers*, Nr. 20, **1972**.
- 3) B. Arkles, *Chem. Tech.*, **1983**, 542-555.
- 4) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1983**, 62.
- 5) E. Hengge, U. Brychy, *M. Chem*, **1966**, 95/7, 1309.
- 6) F. Uhlig; *Habilitationsschrift*, Universität Dortmund; **1999**.
- 7) F. Uhlig et al; unpublished.
- 8) K. Decker; *Dissertation*; Technische Universität Graz; **2007**.
- 9) W. J. Leigh; Andrey G Moiseev; *Organometallics*, **2007**, 26, 6268- 6276.
- 10) E. Zarl; *Dissertation*; Technische Universität Graz; **2008**.
- 11) C. A. Kraus, H. Eatough, *J. Am. Chem. Soc.*; **1933**, 55, 5008.
- 12) M. Hajime; *J. Org. Chem.*; **2005**, 70, 9693- 9701.
- 13) M. Jankowiak; *J. Org. Chem.*; **2005**, 690, 4478-4487
- 14) W. Uhlig; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **1993**, 619, 1479-1482.
- 15) M. Brandstätter; *Diplomarbeit*; Technische Universität Graz; **2007**.
- 16) K. Decker; *Dissertation*; Technische Universität Graz; **2007**.
- 17) W. J. Leigh.; Moiseev, Andrey G; *Organometallics* **2007**, 26, 6268- 6276.
- 18) W. J. Leigh; Huck, Lawrence A; *Organometallics*, **2007**, 26, 1339- 1348.
- 19) A. Zabardasti; *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2006**, 43(5), 1157- 1160