

Dipl.-Ing. Margot Isabella Brandstätter

Funktionelle Silikone und Siloxane

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der technischen
Wissenschaften

erreicht an der
Technischen Universität Graz

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Frank Uhlig
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz

2010

Danksagung

Univ.-Prof. Dr. Frank Uhlig

danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft, unzählige Hilfestellungen sowie für die Überlassung des für mich so spannenden Themas!

fForte Wissenschaftlerinnenkolleg FreChe Materie

Danke an die Personen, die dieses Kolleg so erstklassig leiten, vor allem Univ.-Prof. Dr. Gabriele Berg, Univ.-Prof. Dr. Frank Uhlig sowie Amtsdirektorin Johanna Klostermann. Danke, an alle „Freche Materie“ Dissertantinnen, ProfessorInnen und MentorInnen für die gute Zusammenarbeit und Freundschaft.

Landesrätin Mag. Kristina Edlinger-Ploder und Dr. Jelena Fischer

die mir als Mentorinnen im Rahmen von „FreChe Materie“ bzw. „FIT Mentoring“ sehr aufschlussreiche Einblicke in ihre Arbeit ermöglichten, die ihre Erfahrungen, Netzwerke und Wissen so gerne mit mir geteilt haben und mir so neue Zukunftsperspektiven eröffnet haben.

Sehr herzlich danke ich mich bei den **Mitgliedern der Arbeitsgruppe Uhlig**, insbesondere bei den Laborpartnern aus dem Labor 016 und 419 sowie den Bürokollegen aus dem Büro 420, für die gute Zusammenarbeit, Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. Vielen **Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie** gilt mein Dank für diverse Hilfestellungen und Diskussionsansätze. Für die Kristallstrukturanalysen danke ich **Ass. Prof. Dr. Roland Fischer** und **Ao. Univ.-Prof. Dr. Jörg Albering**.

Ing. Birgit Six danke ich für ihre wissenschaftliche Mitarbeit. Bei den Studenten **Ariane Fankl, Claudia Payerl, Dilek Halici, Kin Yang** und **Clemens Banko** möchte ich mich für die Durchführung von Projektarbeiten und Bachelorarbeiten zu dem Dissertationsthema bedanken.

Prof. Dr. Jack Passmore und seiner Forschungsgruppe gebührt mein Dank für einen so interessanten und lehrreichen Auslandsaufenthalt.

Kurzfassung

Funktionelle Silikone und Siloxane

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger funktioneller Silikone und Siloxane. Ausgehend von der gezielten Darstellung streng monofunktionaler endständiger Hydridooligosiloxane mit definierter Kettenlänge durch die anionische ringöffnende Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan wird untersucht, wie sich andere funktionelle Cyclosiloxane im Fall dieser anionischen Ringöffnung verhalten. In einem ersten Schritt werden neue monohydridosubstituierte Cyclotrisiloxane synthetisiert und charakterisiert. Diese hydridofunktionellen sechsgliedrigen Siloxanringe werden danach auf ihr Reaktionsverhalten untersucht. Durch Hydrosilylierungsreaktionen können weitere funktionelle Gruppen quantitativ in die Ringe eingebaut werden. Das Polymerisationsverhalten dieser Verbindungsklasse wird analysiert und die Möglichkeit der Darstellung von funktionellen Oligo- bzw. Polymeren mit periodischer Mikrostruktur aufgezeigt.

Abstract

Functional Silicones and Siloxanes

The aim of this work is the synthesis and characterisation of new functional silicones and siloxanes. Starting from the preparation of strictly monofunctional chain type oligosiloxanes bearing one terminal silicon–hydrido bond via the anionic ring opening reaction of hexamethylcyclotrisiloxane the ring opening reaction of functional cyclosiloxanes is examined. As a first step new monohydrido substituted cyclotrisiloxanes are synthesized and characterised. The reaction behaviour of these functional six membered siloxane rings is investigated. Via the hydrosilylation reaction further functional groups can be introduced into the ring quantitatively. The polymerisation behaviour of this class of compounds is analyzed and the potential to produce functional oligomeric and polymeric structures with periodic microstructures is demonstrated.

Inhaltsverzeichnis

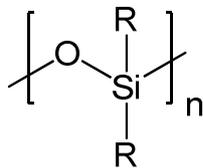
1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	6
1.1	Allgemeines	6
1.2	Aufgabenstellung	8
2	LITERATUR	10
2.1	Allgemeines	10
2.2	Allgemeines zur Ringöffnung von Cyclosiloxanen	11
2.3	Monofunktionelle Hydridooligosiloxane	12
2.4	Cyclosiloxanpseudokronenether	14
2.5	Cyclosiloxane mit CH ₂ -Gruppen im Ring	16
2.6	Hydridofunktionelle Cyclotrisiloxane	17
2.7	Hydrosilylierungsreaktion	19
2.8	Ringöffnung von funktionellen Cyclotrisiloxanen	21
2.9	Funktionelle Polymere	23
3	DISKUSSION UND ERGEBNISSE	26
3.1	Überblick	26
3.2	Monofunktionelle Hydridooligosiloxane	27
3.3	Cyclosiloxanpseudokronenether	31
3.4	Cyclosiloxane mit CH ₂ Gruppen im Ring	34
3.5	Monohydridofunktionelle Cyclotrisiloxane	37
3.6	Umsetzungen von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen	49
3.7	Hydrosilylierungsreaktionen	56
3.8	Hydrosilylierung von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen	60
3.9	Hydrosilylierung von tetrahydridfunktionellen Cyclotetrasiloxanen	63
3.10	Anionische Ringöffnung von monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen	64
3.11	Funktionelle Polymere	72
3.12	Hydrosilylierung von monofunktionellen Hydridooligosiloxanen	77
3.13	Anionische Ringöffnung von (21) und (22)	82

3.14	Ausblick	83
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	84
4.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	84
4.2	Analytik.....	84
4.3	Eduktdarstellung.....	86
4.4	Lösungsmittel	86
4.5	Chemikalien.....	86
4.6	Darstellung von literaturbekannten Ausgangsmaterialien.....	87
4.7	Monofunktionelle Hydridooligosiloxane.....	88
4.8	Cyclotrisiloxanpseudokronenether	91
4.9	Cyclosiloxane mit CH ₂ Gruppen im Ring	103
4.10	Hydridofunktionelle Cyclotrisiloxane	106
4.11	Umsetzungen von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen.....	110
4.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierungsreaktion	112
4.13	Hydrosilylierungsreaktionen von Modellsubstanzen	113
4.14	Hydrosilylierung von monofunktionellen Hydridooligosiloxanen	117
4.15	Hydrosilylierung von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen	122
4.16	Anionische Ringöffnungöffnungsreaktionen	125
4.17	Funktionelle Polymere.....	132
5	ANHANG.....	134
5.1	Abkürzungsverzeichnis	134
5.2	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	135
5.3	Kristallstrukturdaten.....	142
5.4	Abbildungsverzeichnis	146
5.5	Tabellenverzeichnis	148
5.6	Literaturverzeichnis	149

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Allgemeines

Silikone gehören neben Polyphosphazenen und Polysilanen zu den „klassischen“ anorganischen Polymeren und spielen aufgrund ihrer Temperatur-, Sauerstoff- und Wasserbeständigkeit eine bedeutende technische Rolle. Wie in Abbildung 1 gezeigt wird, sind Silikone aus so genannten „Siloxan“-Einheiten $(R_2SiO)_n$ aufgebaut.



R = Wasserstoff, Kohlenwasserstoff,...

Abbildung 1: Allgemeiner Aufbau einer Siloxan Einheit

Silikone als industriell realisierte Produkte gibt es in einer umfangreichen chemischen und physikalischen Bandbreite als niederviskose Flüssigkeiten, Öle, Fette, als Kautschuke und als Harze. Diese Bandbreite wird dadurch ermöglicht, dass eine – im Vergleich zu anderen anorganischen Polymeren – sehr große Anzahl unterschiedlicher Chlorsilane, als Bausteine der Silikone, industriell verfügbar ist¹. Die Produktion teilt sich im Wesentlichen auf Silikonelastomere, Silikonöle bzw. –fette und Silikonharze auf². Heute sind Oligo- und Polysilikone unverzichtbare Bestandteile unseres täglichen Lebens, sei es in der Form von hitzebeständigen Kunststoffen, als Dicht- oder Trennmittel, als Additive in diversen Farben und Lacken, als Schmiermittel, oder als Inhaltsstoffe in Kosmetikprodukten.

Obwohl schon durch Kipping Mitte der zwanziger Jahre des vorigen Jahrhunderts erstmals dargestellt, blieb diese Verbindungsklasse lange Zeit ohne praktische Bedeutung. Dies änderte sich erst 1940 durch Arbeiten von Müller und Rochow mittels derer die industrielle Darstellung von Chlorsilanen, als unverzichtbare Ausgangsbausteine für die Silikonherstellung, möglich wurde. Die klassische Methode das in der Müller-Rochow-Synthese dargestellte Dimethyldichlorsilan in

Dimethylsiloxane überzuführen ist die Hydrolyse¹. Es werden Gemische aus cyclischen und linearen OH-ständigen Oligomeren erhalten.

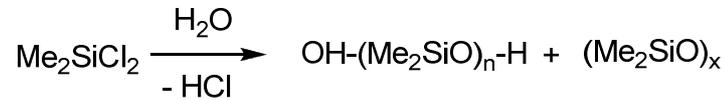


Abbildung 2: Herstellung von oligomeren Siloxanen durch Hydrolyse

Das Verhältnis von cyclischen zu linearen, sowie die Kettenlänge der linearen Oligomeren lassen sich durch die Hydrolysebedingungen beeinflussen. So spielen Konzentration und Kontaktdauer der Salzsäure mit dem gebildeten Siloxan eine entscheidende Rolle. Eine schnelle Entfernung oder Neutralisation der HCl führt zu kurzkettigen Siloxandiolen.

Wird der Prozess als kontinuierliche Hydrolyse geführt, kann das Chlorsilan vollständig in lineare OH-ständige Siloxane übergeführt werden. Ermöglicht wird dies durch die leichte Spaltbarkeit der Siloxanbindung mittels Katalysatoren. So können die aus dem Oligomerengemisch kontinuierlich abdestillierenden Cyclosiloxane zurückgeführt und säurekatalytisch mit Dimethyldichlorsilan zu α , ω - Dichlorsilanen gespalten werden.

Bei der Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan entstehen abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedene cyclische Siloxane. In den meisten Prozessen ist Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) das häufigste Nebenprodukt. Hexamethylcyclotrisiloxan (D3) sowie Decamethylcyclopentasiloxan (D5) fallen ebenfalls in größeren Mengen an. Bei der Hydrolyse entstehen geringe Mengen an Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6) und Tetradecamethylcycloheptasiloxan (D7). Während die größeren cyclischen Siloxane wichtige technische Anwendungen in der Kosmetik und der Lebensmittelindustrie finden, ist D3 oft ein unerwünschtes Nebenprodukt³.

Sollen in der Industrie gezielt Cyclosiloxane hergestellt werden, so geschieht dies in einem kontinuierlichen Verfahren mit anschließender Destillation der Produkte, wie es zum Beispiel in einem Patent der Firma „GE Bayer Silicones“ beschrieben wird⁴.

Ein außerordentlich umfangreiches Arsenal von Ausgangsverbindungen für die Silikon-Chemie eröffnet schließlich die Hydrosilylierung von Hydridosilanen. Durch diese Reaktion wird praktisch jede wichtige Organofunktion zugänglich. Insofern ist die Hydrosilylierungsreaktion im ganz besonderen Maße für die industriell verwirklichte

Produktvielfalt der Silikone verantwortlich und spielt auch in der vorliegenden Arbeit eine Schlüsselrolle.

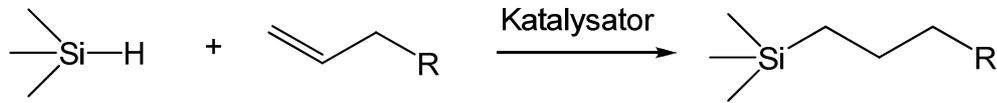
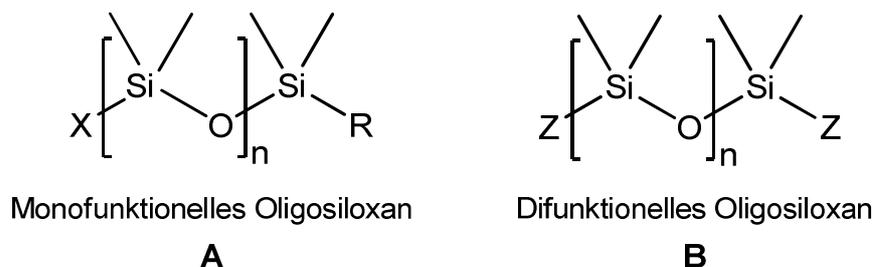


Abbildung 3: Hydrosilylierungsreaktion

1.2 Aufgabenstellung

Einen gegenwärtig eher noch geringeren Stellenwert, der aber kontinuierlich anwächst, nehmen silikonhaltige Spezialprodukte ein.

Hierzu gehören auch endständig funktionalisierte Oligo- und Polysiloxane sowie Oligosiloxane mit funktionellen Gruppen in der Kette. Während über difunktionelle Siloxane (siehe Abbildung 4, **B**) ein weit gefächertes Wissen und auch eine Vielzahl von Anwendungen bekannt sind, wurde über endständig monofunktionelle Siloxane (siehe Abbildung 4, **A**), speziell über solche mit terminalen Hydroxyorgano-Gruppen bisher nur wenig publiziert.



R = Alkyl, z.B. Me, Bu

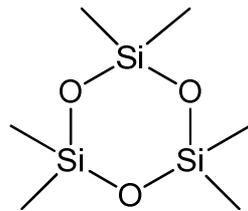
Z = Funktionelle Gruppe, z.B. H, -R-OH, R

X = Funktionelle Gruppe, z.B. H, -R-OH

Abbildung 4: Allgemeine Formel für difunktionelle und monofunktionelle Oligosiloxane

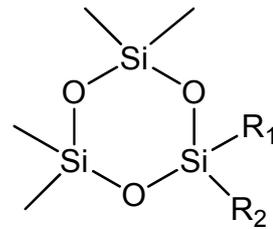
Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit besteht darin, Synthesevorschriften zur Darstellung von Hydroxyorganooligo- und Polysiloxanen des Typs **A** (Abbildung 4) zu entwickeln und die Produkte zu charakterisieren. Hierbei soll D3 als Modellsubstanz

zur anionischen ringöffnenden Polymerisation von cyclischen sechsgliedrigen Siloxanen verwendet werden (siehe 3.2). Ausgehend von der Arbeit zur Ringöffnung von D3 stellt sich aus diesen Ergebnissen heraus die Frage, wie sich andere funktionelle Cyclotrisiloxane (siehe Abbildung 5) im Fall der anionischen Ringöffnung verhalten.



(13)

Hexamethylcyclotrisiloxan "D3"



C

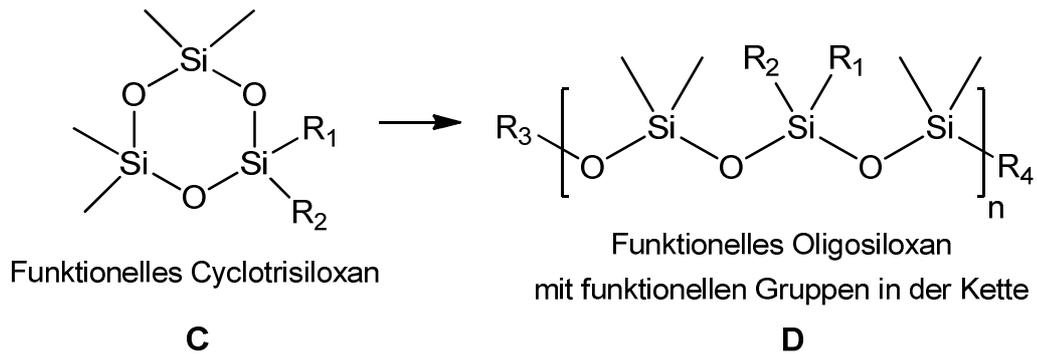
Funktionelles Cyclotrisiloxan

R₁ = Me, Ph, t-Bu; R₂ = H, -R-OH, ...

Abbildung 5: Formel für Hexamethylcyclotrisiloxan und für ein funktionelles Cyclotrisiloxan

Es werden zwei verschiedene Zugänge zur Funktionalisierung von Cyclosiloxanen versucht, einerseits die Funktionalisierung im Ring durch eine Komplexierung, andererseits die chemische Funktionalisierung direkt an den Atomen des Rings, wie in Abbildung 5, Typ **C** gezeigt. Beim zweiten von uns gewählten Zugang werden die verschiedenen Si-H funktionellen Cyclotrisiloxane des Typs **C** (Abbildung 6) durch die Hydrosilylierungsreaktion umgesetzt sowie ihr Polymerisationsverhalten im Fall der anionischen ringöffnenden Polymerisation analysiert. Es wird untersucht, ob funktionelle Cyclosiloxane des Typs **C** (Abbildung 6) zu genau definierten funktionalisierten Siloxanen des Typs **D** (Abbildung 6) umgesetzt werden können.

Des Weiteren werden verschiedene Modellsubstanzen synthetisiert, um das Verhalten der neuartigen funktionellen Cyclotrisiloxane zu erforschen und die Möglichkeit der Hydrosilylierungsreaktionen zu testen.



$R_1 \neq R_2$ = Funktionelle Gruppe, z.B. Alkyl, Aryl, H, -R-OH

$R_3 \neq R_4$ = Funktionelle Gruppe, z.B. Alkyl, H, -R-OH

Abbildung 6: Allgemeine Formel für funktionelle Cyclotrisiloxane und funktionelle Oligosiloxane mit funktionellen Gruppen in der Kette

2 Literatur

2.1 Allgemeines

Die Literaturübersicht gliedert sich in verschiedene Teile. In Kapitel 2.2 ist Allgemeines zur Ringöffnung von D3 erläutert. Den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit bilden die Versuche zur gezielten Darstellung monofunktionaler 1-Hydridooligosiloxane ausgehend von der anionischen ringöffnenden Polymerisation von D3. In Kapitel 2.3 wird eine Literaturübersicht hierzu gegeben.

Die Literatur zur Funktionalisierung von Cyclosiloxanen durch die Synthese von Cyclosiloxanpseudokronenether wird in Kapitel 2.4 zusammengefasst.

Kapitel 2.5 beschreibt den Literaturstand zu einer anderen funktionelle Klasse von Cyclosiloxanen, solcher mit Alkylgruppen im Ring.

Eine weitere Klasse funktioneller Cyclosiloxane, die hydridofunktionellen Cyclotrisiloxane, wird in Kapitel 2.6 diskutiert.

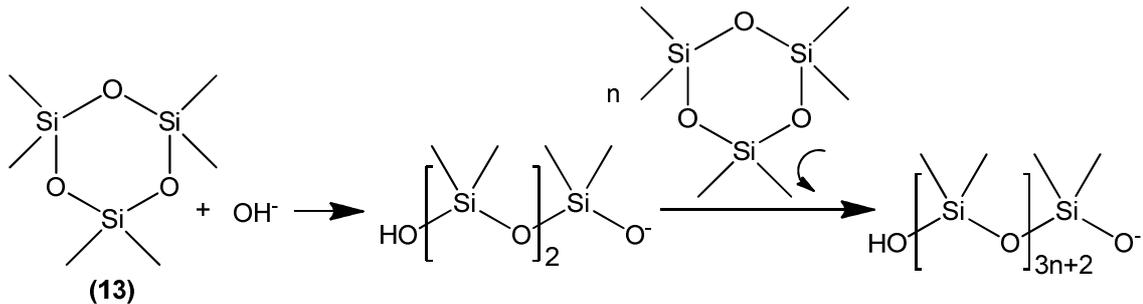
Umsetzungen durch die Hydrosilylierungsreaktion werden in Kapitel 2.7 ausführlich behandelt sowie einige konkrete Anwendungsbeispiele für die daraus resultierenden funktionellen Cyclotrisiloxane und deren Polymere gegeben.

Die Literatur zur Ringöffnung von funktionellen Cyclotrisiloxanen, wie sie in der vorliegenden Arbeit auch synthetisiert wurden, wird in Kapitel 2.8 diskutiert.

In Kapitel 2.9 wird die Literatur zu funktionellen Siliconpolymeren behandelt.

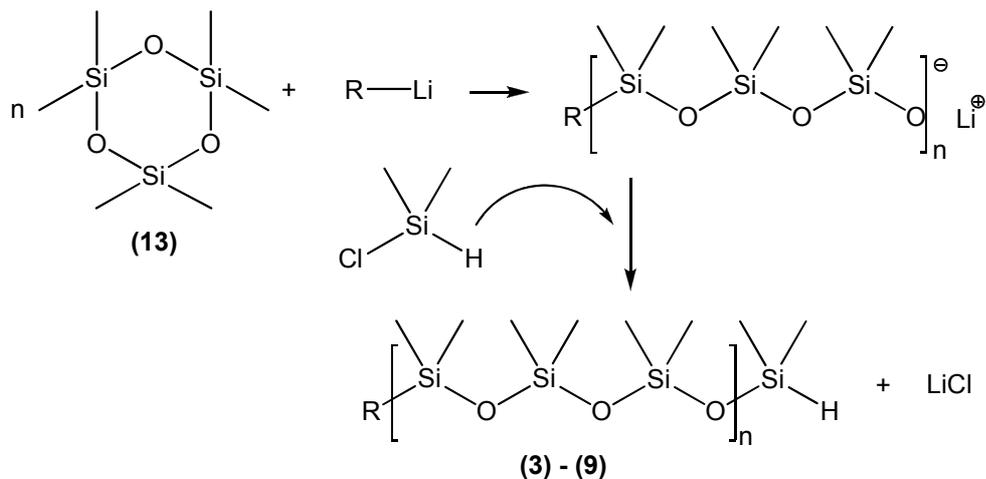
2.2 Allgemeines zur Ringöffnung von Cyclosiloxanen

Die häufigste Anwendung von D3 und D4 im industriellen Maßstab stellt die basen- oder säurekatalysierte ringöffnende Polymerisation zur Synthese von Polydimethylsiloxanen dar¹. In Schema 1 ist dies am Beispiel der Öffnung von D3 (**13**) mit der Base OH⁻ veranschaulicht.



Schema 1: Anionische ringöffnende Polymerisation von D3 (**13**)

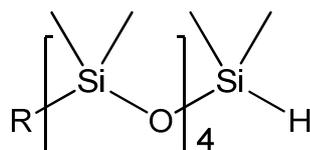
Die anionische ringöffnende Polymerisation von D3 (siehe Schema 2) kann durch Einsatz von Butyllithiumverbindungen unter besonders kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden. Das Polymerisationszentrum bleibt bei Ausschluss von Verunreinigungen, die mit Anionen reagieren (z. B.: Wasser oder CO₂ aus der Luft), bis zum gezielten Abbruch der Reaktion durch geeignete Reagenzien aktiv. In Schema 2 wird dies anhand von Dimethylchloresilan gezeigt.



Schema 2: Anionische ringöffnende Polymerisation von D3 (**13**) zur Darstellung eines monofunktionellen Oligosiloxans

2.3 Monofunktionelle Hydridooligosiloxane

Monofunktionelle Oligosiloxane mit definierter Kettenlänge können praktisch nur über die anionische ringöffnende Polymerisation von Cyclosiloxanen dargestellt werden (siehe 2.2, Schema 2). Einleitend ist zu sagen, dass nur wenige Artikel bzw. Patente zur Darstellung endständig monofunktioneller Hydridooligosiloxane mit definierter Kettenlänge bekannt sind (siehe Abbildung 7).



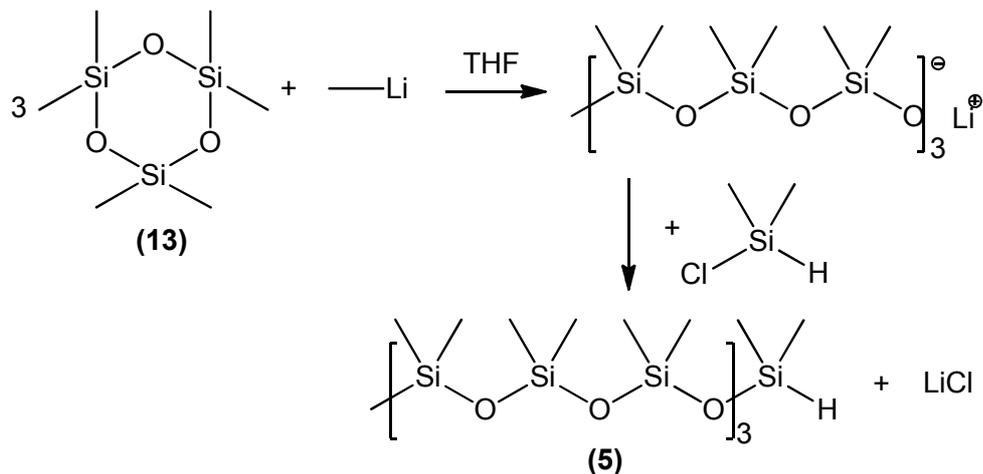
R = Me; n = 4: Undecamethyl-5-hydrido-pentasiloxan (3) und	P [5]-[9]
R = n-Bu.; n = 4: 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4)	J [10]-[15]
R = Me; n > 4: α-Methyl-ω-hydridooligo- bzw. polysiloxane	P [16]-[31] J [33]-[38]
R = n-Bu.; n > 4: α-n-Butyl-ω-hydridooligo- bzw. Polysiloxane	P [8], [39]-[47] J [48]-[59]

Abbildung 7: Literatur zu Monofunktionellen Hydridooligosiloxanen

(Legende: P = Patente; J = Publikation in wissenschaftlichen Fachzeitschriften)

Um die wesentlichen Aussagen der in Abbildung 7 zitierten Patente und wissenschaftlichen Publikationen zusammenzufassen, werden hier als Beispiele je 1 Darstellung monofunktioneller Hydridooligosiloxane beruhend auf D3 und D4 gezeigt. Die anionische ringöffnende Polymerisation von D3 wird mit stöchiometrischen Mengen des entsprechenden cyclischen Oligosiloxanes und des geeigneten ringöffnenden Reagenz durchgeführt³ (siehe Seite 11, Schema 2). Durch diese Methode ist ein Zugang zu streng monofunktionellen Oligosiloxanen mit einem geringen Polydispersitätsindex, also mit enger Molmassenverteilung, möglich. Mit Nebenreaktionen ist dann zu rechnen, wenn geringe Spuren an Verbindungen im Reaktionsgemisch sind, die durch Säure-Basen Reaktion die anionische lebende

Polymerisation stoppen können, wie zum Beispiel Spuren von Wasser. Schema 3 zeigt die gezielte Darstellung von 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (**5**). Das Produkt wird durch Umsetzung von D3 mit Methyllithium und Stoppen der Polymerisation durch Zugabe von Dimethylchlorsilan dargestellt. Eine Ausbeute von 84% wird berichtet⁶⁰.



Schema 3: Darstellung von 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5) ausgehend von D3

Bei der Ringöffnung von größeren Cyclosiloxanen kommt es hingegen häufiger zu unerwünschten Nebenreaktionen. So führt zum Beispiel die Ringöffnung von D4 nur zu 8 % zum gewünschten Produkt 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (**4**), da ein Produktgemisch aus Oligosiloxanen mit verschiedenen Kettenlängen entsteht^{5, 61}.

2.4 Cyclosiloxanpseudokronenether

Während Kronenether eine sehr häufig eingesetzte und gut charakterisierte Substanzklasse bilden, finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele für aus Cyclosiloxanen aufgebauten so genannten Pseudokronenether. Cyclosiloxanpseudokronenether haben eine wesentlich geringere Kapazität Kationen zu binden als ihre Kohlenstoffanaloga⁶².

In zwei Arbeitsgruppen wird über Reaktionen von Silikonfett zu Cyclosiloxanpseudokronenether berichtet. 1993 wird über die Darstellung von $KD_7^+[\text{InH}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]^-$ berichtet und dass es als Zufallsprodukt beim Versuch der Kristallisation von $\text{K}^+[\text{InH}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]^-$ in der Gegenwart von Kaliummetholat und Heptan entstand⁶³.

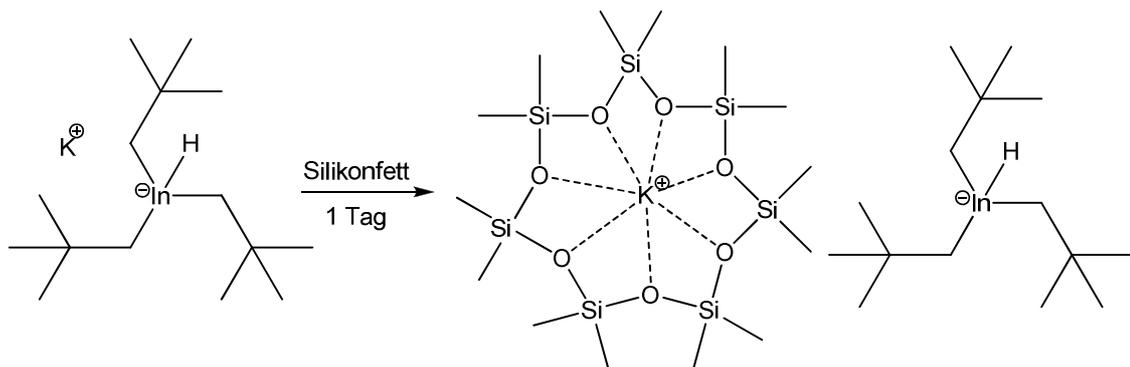


Abbildung 8: Reaktion von Silikonfett zu $KD_7^+[\text{InH}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]^-$

1995 wurde die Reaktion zu einem anderen stabilen Cyclosiloxanpseudokronenether durch die Reaktion von Silikonfett mit $\text{K}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2[\text{SiMe}_2(\text{C}=\text{CH}_2)]\}$ berichtet⁶⁴ (siehe Abbildung 9).

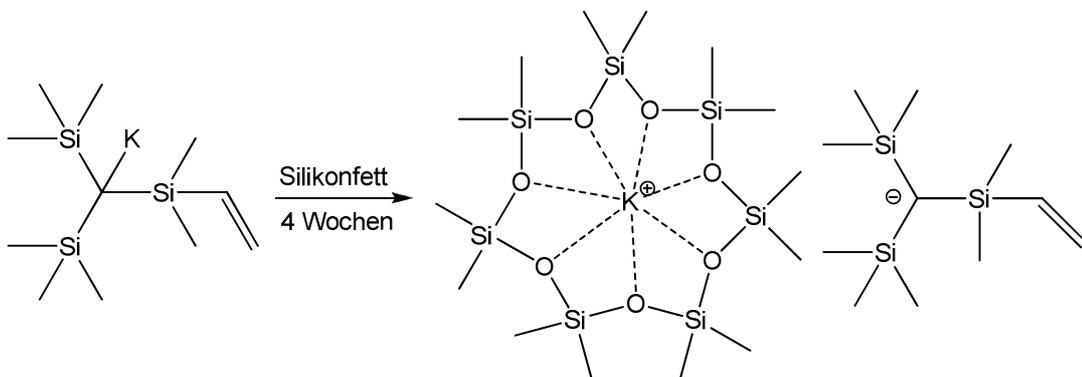


Abbildung 9: Reaktion von Silikonfett zu $KD_7[\text{K}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2[\text{SiMe}_2(\text{C}=\text{CH}_2)]\}]$

Die Direktsynthese von $\text{LiD}_6\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ mit einer Ausbeute von 95% wird in der Arbeitsgruppe Passmore beschrieben^{65, 66, 67}, nachdem der Komplex durch Zufall bei einer Reaktion von $\text{Se}_4(\text{AsF}_6)$ mit 2 $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ **(10)** („Lithium(undecametylcyclohexasiloxyl)tetrakis-(perfluoro-tert-butoxy)aluminat“) in der Gegenwart von Silikonfett entstand. Es wurden in der Folge auch $\text{LiD}_5\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$, und $\text{LiD}_6\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}]_4$ Pseudokronenether synthetisiert.

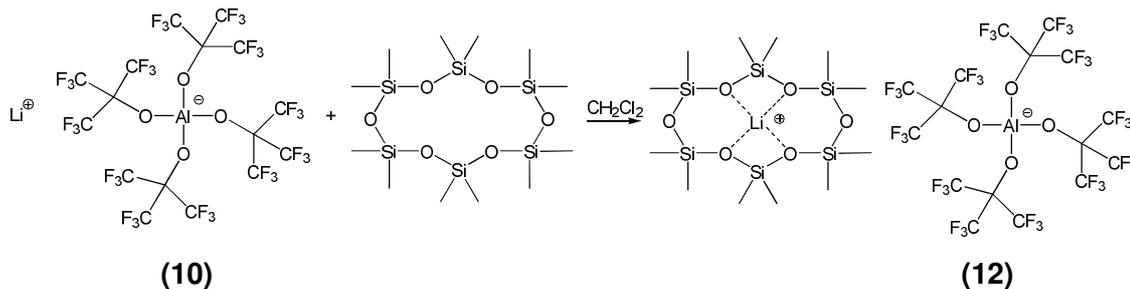
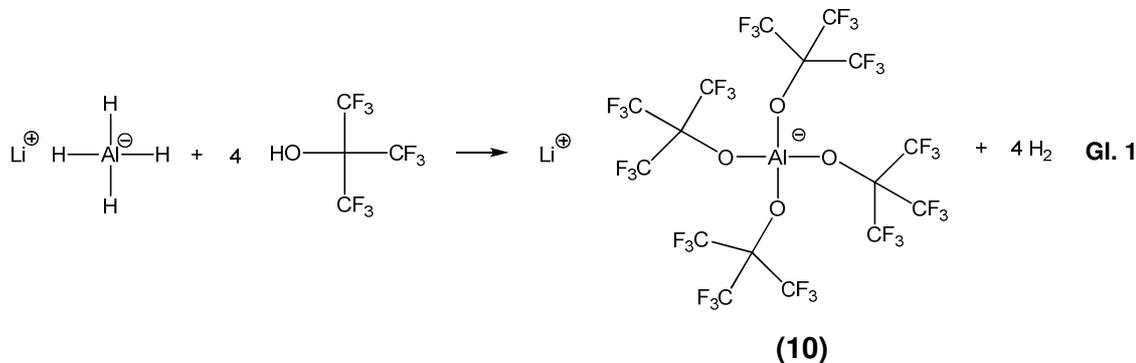
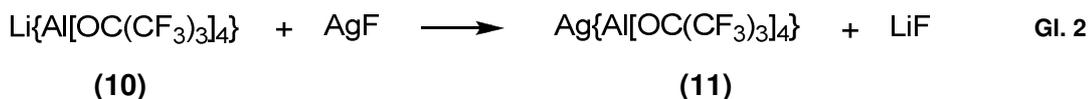


Abbildung 10: Direktsynthese von $\text{LiD}_6\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ **(12)**

Die Synthese der Ausgangsverbindung $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ **(10)** wurde von I. Krossing beschrieben⁶⁸ (siehe Gl. 1).



Da das Lithiumperfluoroalkoxyaluminat $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ **(10)** nicht gut in Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , Toluol oder Hexan löslich ist, wird die Synthese des entsprechenden Silbersalzes $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ **(11)** beschrieben^{68, 146} (siehe Gl. 2).

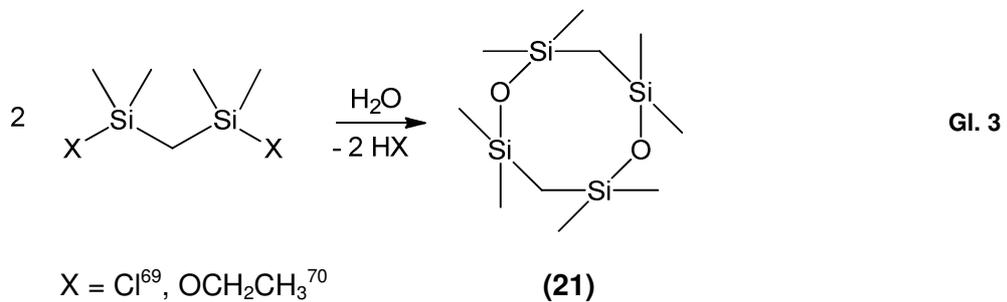


(10)

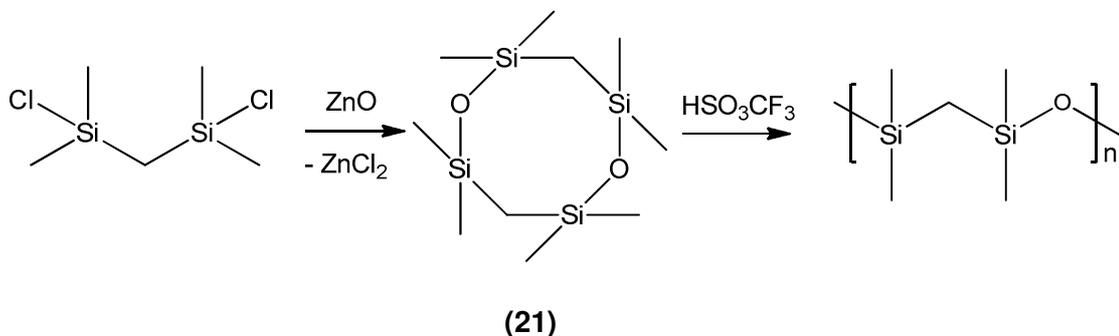
(11)

2.5 Cyclosiloxane mit CH₂-Gruppen im Ring

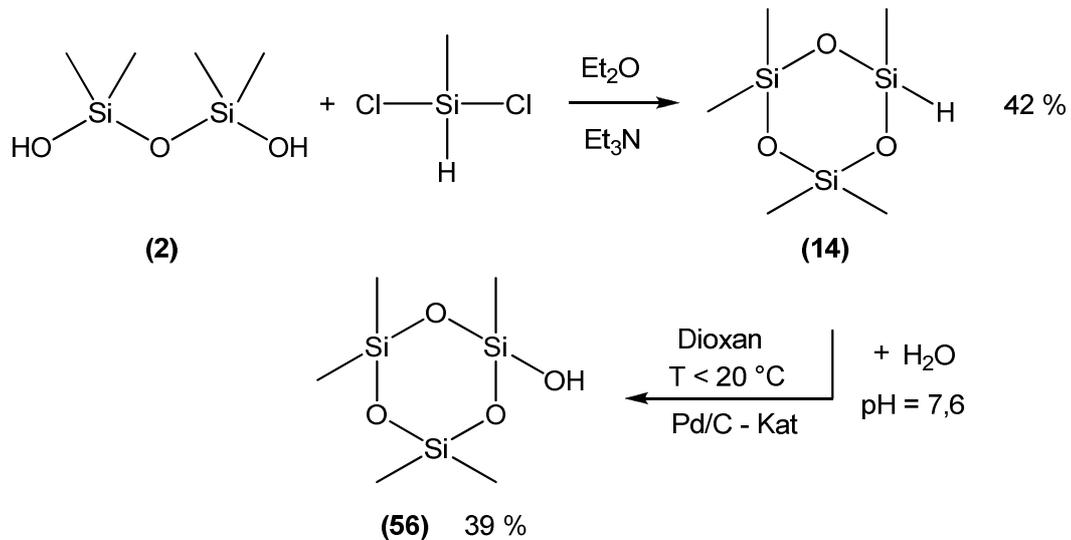
2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**) wurde erstmals im Jahr 1948 in einem Patent von GE beschrieben und sollte zur Darstellung von Schmiermitteln dienen. Die Darstellung erfolgt wie in Gl. 3 dargestellt über die Hydrolyse von Bis(chlordimethylsilyl)methan⁶⁹ oder Tetramethyldiethoxydisilylmethan⁷⁰. Eine ähnliche Synthese wie in Gl. 3 gezeigt ist die Reaktion von (ClSiMe₂)₂CH₂ mit Me₂Si(OK)₂ zu (**21**).⁷¹



Interrante et al. beschreiben die Synthese und kationische Polymerisation von (**21**) wie in Schema 4 gezeigt⁷²: Zusammen mit Hexamethyldisiloxan und Schwefelsäure reagiert es zu einem Polymer mit regelmäßiger -Si-CH₂-Si-O- Hauptkette⁷². Das Polymer kann zur Darstellung von dielektrischem Material mit verbesserter Belastbarkeit und verbesserten Si-C Bindungseigenschaften für Halbleiter eingesetzt werden⁷³.

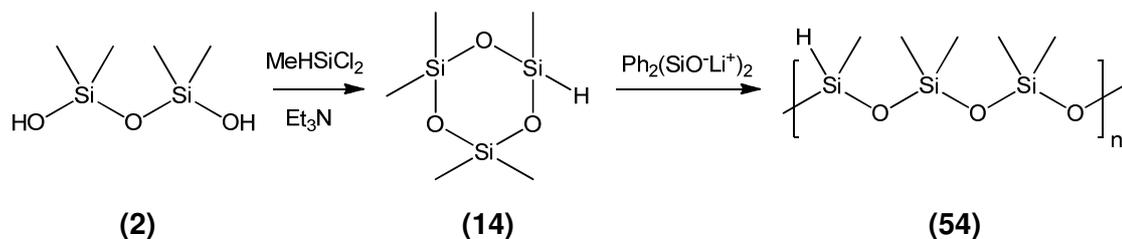


Schema 4: Darstellung eines Polymers ausgehend von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**)



Schema 5: Darstellung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14)

Weber stellte aus 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54) mit streng periodischer Mikrostruktur und hoher Molmasse her. Dies erfolgt wie in Schema 6 gezeigt durch die anionische ringöffnende Polymerisation, die mit Dilithiumdiphenylsilandiolat katalysiert und bei -78°C durchgeführt wird. Die streng periodische Mikrostruktur kann mittels NMR nachgewiesen werden.



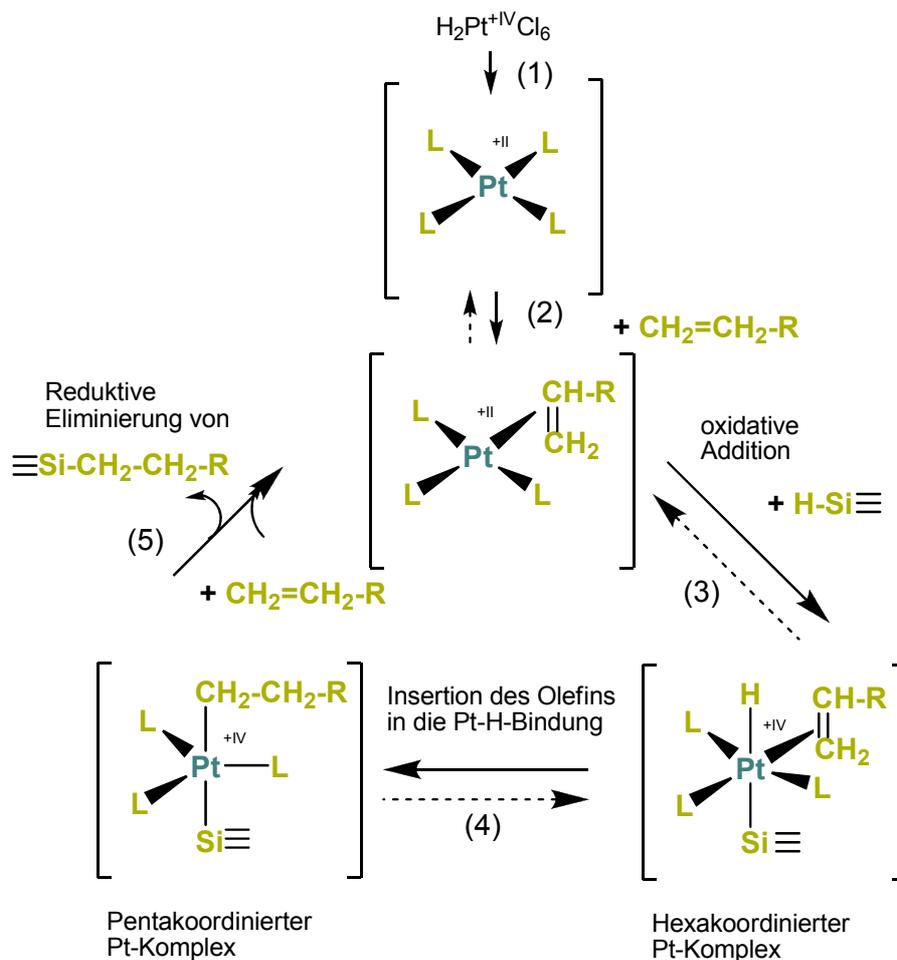
Schema 6: Darstellung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) und Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)

Einen grundsätzlich anderen Zugang zu funktionellen Cyclotrisiloxanen bietet der gezielte Abbau von Polysiloxanen. Beispielsweise wird die Darstellung von cyclischen Polysiloxanen mit verschiedenen Ringgrößen, unter anderem auch die von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14), durch die thermische Depolymerisation („cracking“) von linearen Polysiloxanen in Gegenwart eines Zeolith Katalysators bei 500 bis 700°C beschrieben⁷⁹.

2.7 Hydrosilylierungsreaktion

Hydrosilylierung wurde erstmals von Sommer et al. im Jahr 1947 beschrieben⁸⁰. Die Arbeitsgruppe Speier führte Hexachloroplatinsäure als äußerst effizienten Katalysator ein⁸¹. Als Mechanismus wird der so genannte „Chalk Harrods Mechanismus“ angenommen⁸². Das Schema des Mechanismus (siehe Schema 7) ist der Publikation „Silicone – Chemie und Technologie“ entnommen¹.

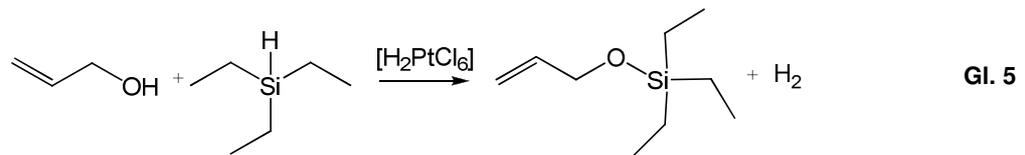
Der Prozess besteht aus fünf Stufen. Er beginnt mit der Reduktion von Platin der Oxidationsstufe +IV zu Platin der Oxidationsstufe +II (1). An dieses Platin wird das Olefin koordiniert, wobei der eigentliche Katalysator gebildet wird (2). Im dritten Schritt wird dann das $\equiv\text{Si-H}$ oxidativ an den Katalysator addiert (3). Im vierten Schritt findet eine Insertion des π -gebundenen Olefins in die Platinwasserstoffbindung unter Ausbildung eines σ -Komplexes statt (4). Der letzte Schritt ist dann die reduktive Eliminierung des Endproduktes (5).



Schema 7: Chalk- Harrods Mechanismus der Hydrosilylierungsreaktion

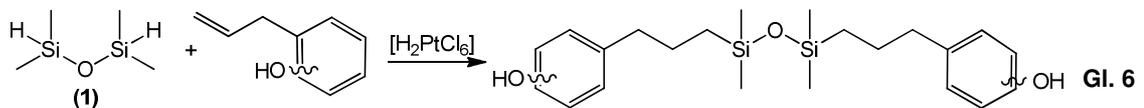
Die Reaktion verläuft stereospezifisch als syn-Addition⁸³. Nebenreaktion ist vor allem die dehydrogenative Silylierung. UV-Licht, Peroxide oder andere Übergangsmetallkomplexe wie z.B. die des Rhodiums können ebenfalls Hydrosilylierungsreaktionen katalysieren¹.

Der Weg der direkten Umsetzung des Alkenylalkohols und eines H-Siloxans mit Hexachloroplatinsäure führt zu einer Dehydrokondensation (siehe Gl. 5)⁸⁴.



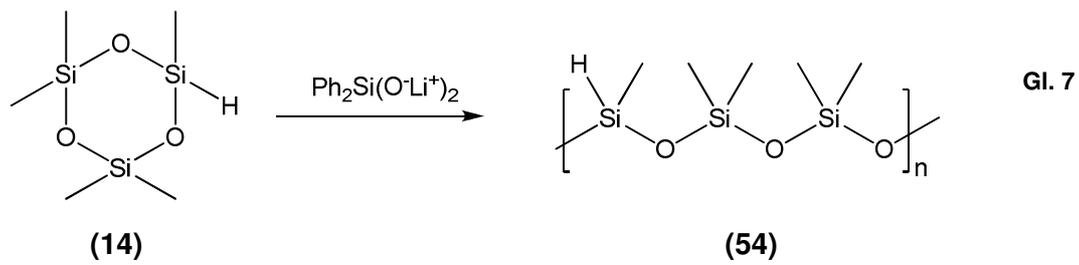
Die Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung von geschützten Alkenylalkoholen. Die Alkenylalkohole werden vor der Hydrosilylierungsreaktion durch Veresterung oder Veretherung geschützt. Die Hydrosilylierung von α,ω -difunktionellen Polysiloxanen mit Allylderivaten ist dann sehr gut quantitativ durchführbar⁸⁵. In der Literatur wird über zahlreiche solcher Reaktionen berichtet. An dieser Stelle sei nur an einen Übersichtsartikel von Marciniac verwiesen⁸⁶.

Im Gegensatz zu den Alkenylalkoholen können Allylphenole ohne Schutzgruppe an der Hydroxygruppe hydrosilyliert werden⁸⁴. Die Hydrosilylierung mit Allylphenolen ist eine literaturbekannte Methode⁸⁷ (siehe Gl. 6).

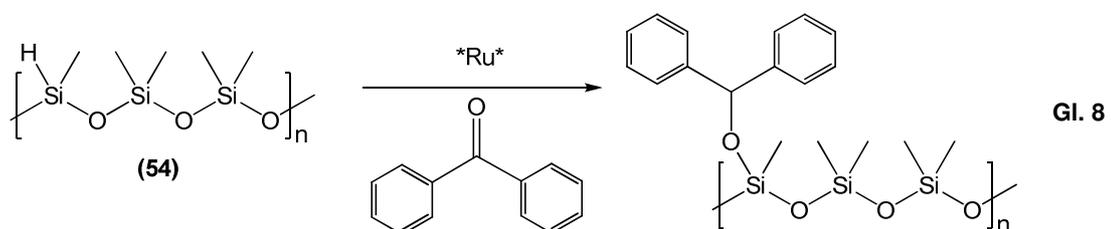


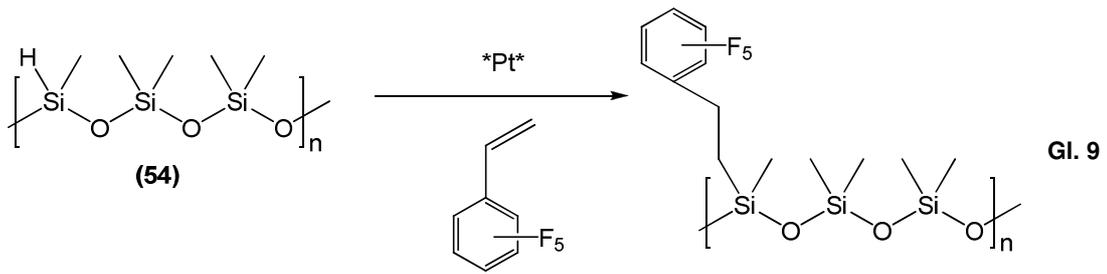
2.8 Ringöffnung von funktionellen Cyclotrisiloxanen

Versuche zur anionischen sowie kationischen Ringöffnung von organofunktionellen Cyclotrisiloxanen wurden in der Arbeitsgruppe Weber gemacht⁸⁸. Die anionische Ringöffnung mit Dilithiumdiphenylsilanoat führt zu periodischen Mikrostrukturen, bei säurekatalysierter Ringöffnung kommt es hingegen zu einer zufälligen Verteilung der Mikrostruktur durch Gleichgewichtsreaktionen⁹⁸. Weber beschreibt die Synthese von hochmolekularem Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**) durch die Dilithiumdiphenylsilandiolat katalysierte ringöffnende Polymerisation von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**)¹³³ (siehe Gl. 7).



Das Polymer hat eine Polydispersität von $M_w/M_n = 84600/53200$ und zeigt keine Vernetzung. Es wurde quantitativ mit Benzophenon durch einen Dihydridocarbonyltris(triphenylphosphin)ruthenium – Katalysator (siehe Gl. 8) sowie mit Pentafluorostyren durch einen Karstedt – Katalysator (siehe Gl. 9) hydrosilyliert. Die Ru katalysierte Hydrosilylierung erfolgt quantitativ¹³³, während die Pt katalysierte nur zu 95 % vollständig abläuft und langsamer ist.





Ein hochverzweigtes Polysiloxan kann aus 2,4,4,6,6-Pentamethyl-cyclotrisiloxan-2-ol (**56**) mit Phosphazene P₄-t-Bu Superbase („Schwesinger Base“: 3-(*tert*-Butylimino)-1,1,1,5,5,5-hexakis(dimethylamino)-3-[[tris(dimethylamino)-λ⁵-phosphanyliden]amino]-1λ⁵, 3λ⁵, 5λ⁵-triphosphadiaza-1,4-dien) effektiver dargestellt werden als durch die konventionelle Art mit Litiumsilanolaten⁸⁹. In Schema 8 erkennt man, dass das Cyclosiloxan an verschiedenen Stellen geöffnet wird und so bei den folgenden Ringöffnungsreaktionen keine lineare Kette entsteht. Der Unterschied von Phosphazene P₄-t-Bu Superbase zu anderen Basen, die die Polymerisation von cyclischen Siloxanen katalysieren, ist die Größe des Kations. Durch anionische ringöffnende Polymerisation von 2,4,4,6,6-Pentamethyl-cyclotrisiloxan-2-ol (**56**) mit der Schwesinger Base und mit anschließendem Abbruch („Quenchen“) mit Phenyltrimethylchlorosilan erhält man ein hochverzweigtes Material⁹⁰.

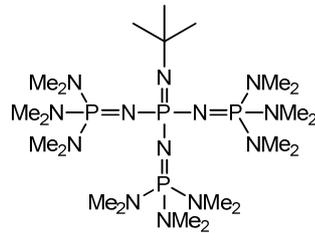
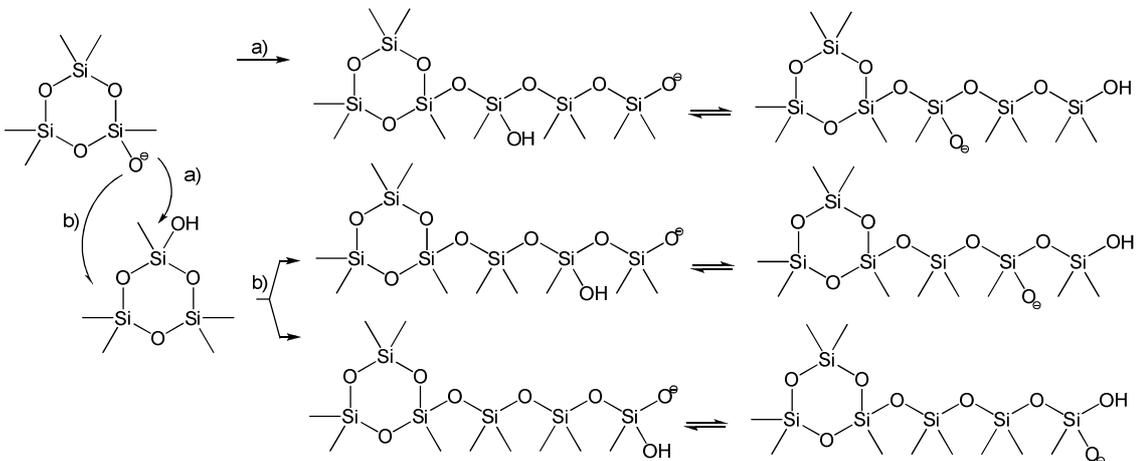


Abbildung 12: Schwesinger Base

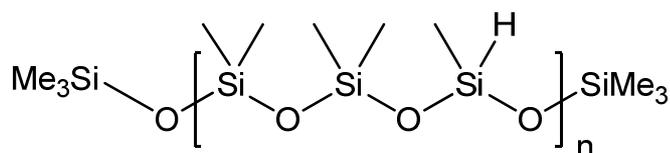


Schema 8: Darstellung eines hochverzweigten Polysiloxan aus (56)

2.9 Funktionelle Polymere

2.9.1 Poly[2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan] (51)

Im Handel erhältliche Copoly(dimethylsiloxan/methylhydridosiloxan)e haben große Molekulargewichtsverteilungen und signifikante Ungleichheiten in der Mikrostruktur¹³³. Diese Copolymere wurden durch Cohydrolyse von Dimethyldichlorsilan und Methylchlorosilan oder durch Triflat oder Trifluoressigsäure katalysierte Gleichgewichtspolymerisation von D4 und 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan (D^H_4) hergestellt^{91, 92, 93, 94, 95}. Als Nebenprodukt fallen cyclische Siloxane an, die abgetrennt werden müssen. Die so synthetisierten Copolymere sind nicht sehr homogen aufgebaut. Das hydridofunktionelle Polymer Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**) wird in der Literatur beschrieben. Es wurde durch Copolymerisation von Tetramethyldisiloxandiol (**2**) mit Dichlormethylsilan hergestellt⁹⁶.



(54)

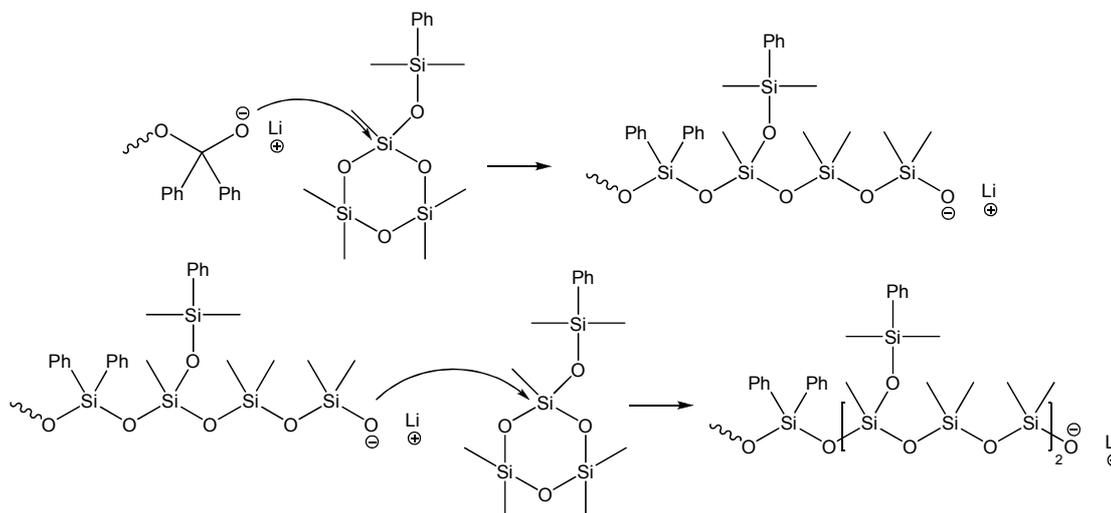
Abbildung 13: Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)

Basen werden normalerweise nicht für die Darstellung von Polymethylhydridosiloxanen verwendet, da ein nukleophiler Angriff an die Si-H Bindung, zum Beispiel durch Wasser, und dadurch die Bildung von Silanolaten (Si-OH) und somit eine Vernetzung („cross-linking“) als unerwünschte Nebenreaktion auftreten kann. Durch eine lebende anionische ringöffnende Polymerisation werden Nebenprodukte wie Ringe vermieden.

Die säurekatalysierte ringöffnende Polymerisation von mono- oder 1,1-difunktionellen Cyclotrisiloxanen oder Cyclotetrasiloxanen führt zu Copolysiloxanen mit zufälliger Mikrostruktur. Dies ist auf eine Gleichgewichtsreaktion zurückzuführen. Die säurekatalysierte Polymerisation von 1,1-Diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan beispielsweise zeigt, dass eine hohe Chemoselektivität ohne Nebenreaktionen gegeben ist. Trotzdem zeigt die kationische ringöffnende Polymerisation keine signifikante Regioselektivität^{97, 98}.

2.9.2 Polymerisation von funktionalisierten Cyclotrisiloxanen

Die ringöffnende anionische Polymerisation von 1-(Phenyldimethylsiloxy)-pentamethylcyclotrisiloxan läuft mit einer hohen Regioselektivität ab (siehe Schema 9)⁹⁰.



Schema 9: Polymerisation von 1-(Phenyldimethylsiloxy)pentamethylcyclotrisiloxan

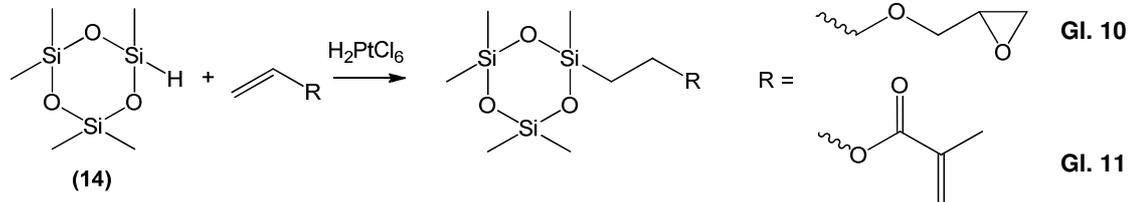
Ähnliche Ergebnisse werden mit Tetramethyl-1-(3'-trifluormethylphenyl)-1-phenylcyclotrisiloxan und 1-Vinyl-1,3,3,5,5-pentamethylcyclotrisiloxan erhalten⁹⁹. Hier erfolgt der Angriff zu 76 % am vinylsubstituierten Siliziumatom. Da die Selektivität aber nur 76 % beträgt ist das Polymer nicht streng periodisch aufgebaut¹⁰⁰.

2.9.3 Anwendungsbeispiele

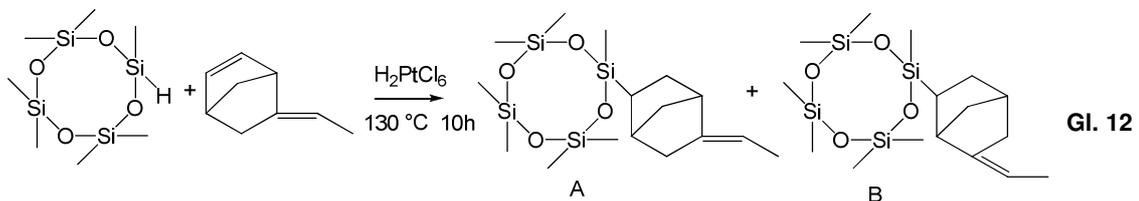
Im Folgenden werden einige ausgewählte Beispiele für Anwendungen funktioneller Silikone und Siloxane gezeigt.

Als erstes wird die Entwicklung neuer Vernetzungsreagenzien für vernetzbare Polymere diskutiert. Um Reagenzien zu entwickeln, die keine Nebenprodukte bei der Vernetzungsreaktion abstoßen wird 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit Allylmethacrylat beziehungsweise 2-Allyloxymethyloxiran in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure hydrosilyliert¹⁰¹, (siehe Gl. 10 und Gl. 11). Die Hydrosilylierung von verschiedenen Cyclosiloxanen mit 2-Allyloxymethyloxiran durch Katalyse mit dem

Speier Katalysator ist in der Literatur ebenfalls beschrieben¹⁰², auch epoxysubstituierten Organosilikonverbindungen sind bekannt¹⁰³.



Eine weitere Möglichkeit um Vernetzungsreagenzien für Polysiloxane herzustellen bietet die Umsetzung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan **(14)** und Heptamethylcyclotetrasiloxan durch Hydrosilylierung mit 5-Ethyliden-2-norbornen¹⁰⁴(siehe Gl. 12). Hierbei wird das 5-Ethylidenbicyclo(2,2,1)hept-2-en zusammen mit dem Katalysator Hexachloroplatinsäure auf 130 °C erhitzt und das monohydrierte Cyclosiloxan im Überschuss zugetropft. Nach der Destillation im Vakuum bleibt eine Mischung von **A** und **B** im Verhältnis 1,2 zu 1.



Auch zur Darstellung von hydrophilen Silikonen ist der Einsatz funktioneller Cyclosiloxane möglich¹⁰⁵.

Eine neue Klasse chemisch resistenter sowie hydrophober Elastomere sind mit Cyclosiloxan substituierte fluorierte Polyether¹⁰⁶.

Verschiedene cyclische Siloxane finden Anwendung als Benetzungshilfsmittel und Schaumstabilisatoren¹⁰⁷.

Als Reagenzien werden Hydridocyclosiloxane zum Beispiel zur Darstellung von organischen Membranen bestehend aus Polysacchariden und Methylsilikonharzen eingesetzt¹⁰⁸.

Durch Pt-Katalyse wurden ebenfalls bereits Poly(carbosilan/siloxan)dendrimere aufgebaut^{109,110}.

3 Diskussion und Ergebnisse

3.1 Überblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger funktioneller Silikone und Siloxane. Zuerst werden in Kapitel 3.2 die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung monofunktionaler Hydridooligosiloxane durch die anionische ringöffnende Polymerisation von D3 (**13**) diskutiert. Diese bilden die Basis für die vorliegende Arbeit. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde untersucht, wie sich funktionalisierte Cyclosiloxane im Fall der anionischen Ringöffnung verhalten. In Kapitel 3.3 werden Versuche zur Funktionalisierung von D3 (**13**) durch Komplexbildung unter Bildung so genannter „Cyclosiloxanpseudokronenether“ beschrieben. Des Weiteren wurde versucht, CH₂-Gruppen in Cyclosiloxanringe einzubauen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.4 beschrieben. Im Folgenden wurden neue monohydridosubstituierte Cyclotrisiloxane synthetisiert und charakterisiert. Die Diskussion der Synthesen neuer hydridofunktionaler Cyclotrisiloxane werden in Kapitel 3.5, sowie deren Reaktionsverhalten in Kapitel 3.6 zusammengefasst. Durch Hydrosilylierungsreaktionen wurden quantitativ weitere funktionelle Gruppen in die Ringe eingebaut. Hierzu wurden zuerst Hydrosilylierungsreaktionen an Modellsubstanzen durchgeführt (siehe 3.7). Auch die zuvor dargestellten monofunktionalen Hydridooligosiloxane (siehe 3.2) wurden durch Hydrosilylierungsreaktionen weiter funktionalisiert (siehe 3.12). In Kapitel 3.8 werden die Ergebnisse der Hydrosilylierung von hydridofunktionalen Cyclotrisiloxanen beschrieben. Die anionische ringöffnende Polymerisation von funktionellen Cyclotrisiloxanen sowie die Darstellung funktioneller Polymere werden in den Kapiteln 3.10 und 3.11 diskutiert. Das Polymerisationsverhalten dieser Verbindungsklasse wird analysiert und die Möglichkeit der Darstellung von funktionellen Oligo- bzw. Polymeren mit periodischer Mikrostruktur aufgezeigt.

3.2 Monofunktionelle Hydridooligosiloxane

Erste Versuche zur anionischen ringöffnenden Polymerisation wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit „Monofunktionelle Oligosiloxane“ unternommen¹¹¹. Ausgehend vom Stand der Literatur (siehe 2.2) konnten neue Ergebnisse erzielt werden.

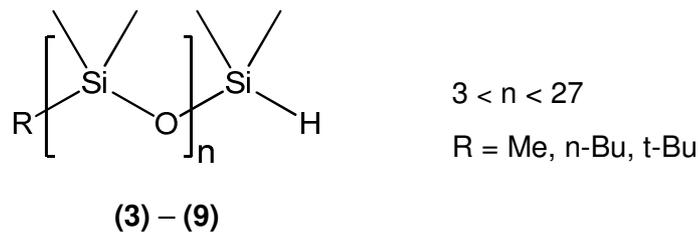
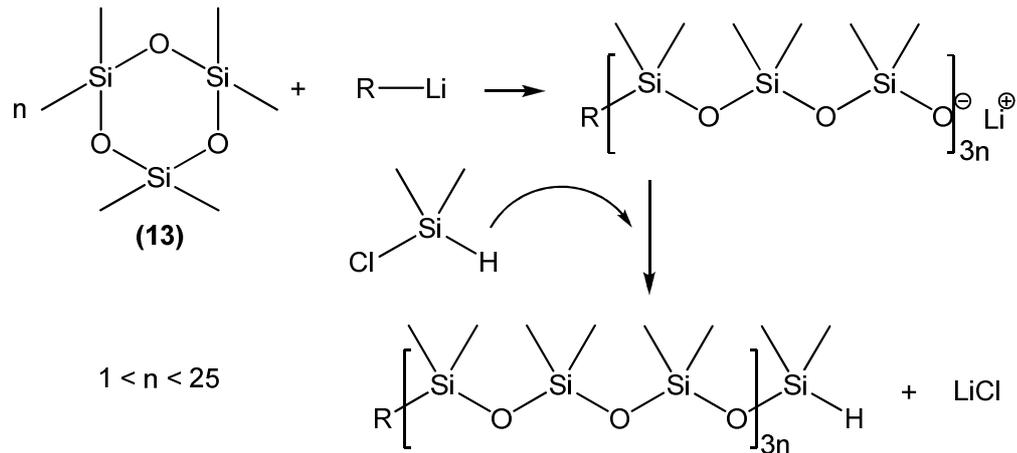


Abbildung 14: Monofunktionelles Hydridooligosiloxan

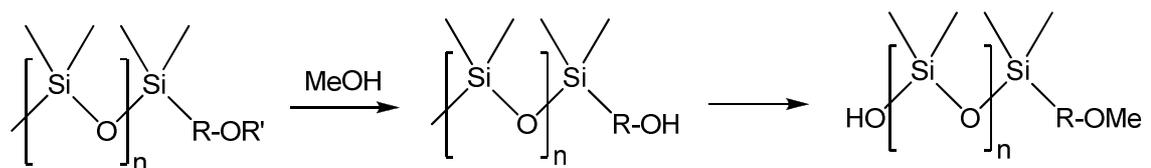
Ziel war es, Synthesevorschriften zur Darstellung von Hydroxyorganooligosiloxanen des Typs **(3) – (9)** (siehe Abbildung 14) zu entwickeln und die Produkte zu charakterisieren. Die Polydispersität der Produkte soll nach Möglichkeit einen Wert von 1,25 nicht überschreiten und eine strenge Monofunktionalität gegeben sein. Für die Darstellung von funktionellen Silikonen und Siloxanen durch die anionische ringöffnende Polymerisation (siehe Schema 10) eignet sich D3 besonders gut, da es eine größere Ringspannung als die größeren Cyclosiloxane aufweist und sich dadurch besonders gut und unter genau kontrollierbaren Reaktionsbedingungen öffnen lässt¹¹¹. D3 hat eine Ringspannung von 10,5 kJ/mol, während die Ringspannung von D4 oder D5 hingegen nur mehr rund 0,8 kJ/mol beträgt¹¹².



Schema 10: Anionische ringöffnende Polymerisation von D3 (13) zur Darstellung eines monofunktionellen Oligosiloxans

Zum Aufbau von 1-Hydridooligosiloxanen mit unterschiedlicher Si-O-Kettenlänge ausgehend von D3 wurden die gewünschten Äquivalente D3 mit einem Äquivalent Organolithiumreagenz umgesetzt (siehe Schema 10). Als Alkylolithiumverbindungen wurden zunächst Methyllithium und n-Butyllithium eingesetzt. Das mit dem Lithiumalkyl geöffnete D3 reagiert in Form einer anionischen lebenden Polymerisation mit weiterem D3. Die Kettenlänge wird durch das Verhältnis von D3 zu Organolithiumverbindung gesteuert. Die Einhaltung einer exakten stöchiometrischen Menge an Ausgangsstoffen ist dabei Grundvoraussetzung für eine strenge Polydispersität. Anschließend erfolgt die Einführung der Hydridofunktion durch Zugabe eines Äquivalentes Dimethylchlorsilan. An dieser Hydridofunktion können danach weitere Reaktionen durchgeführt werden (siehe 3.12).

Die als Erstes durchgeführten Synthesen mit Methyllithium und n-Butyllithium stellten sich als problematisch heraus, da es in weiteren Reaktionen zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten kam (siehe Schema 11). Es traten intermolekulare und intramolekulare Reaktionen auf, die zur Bildung von Si-OH Gruppen führten. Ein Beispiel für eine solche unerwünschte Nebenreaktion ist in Schema 11 gezeigt.



R = Alkyl oder Aryl Gruppe, R' = SiMe₃, 3 < n < 75

Schema 11: Unerwünschte Nebenreaktion bei der Entfernung einer Schutzgruppe

Dieses Problem konnte sehr gut durch die Verwendung von t-Butyllithium und damit die Einführung des sperrigen t-Butylrestes gelöst werden. Bei 1-t-Butyl- ω -hydridooligosiloxanen konnten diese störenden Nebenreaktionen praktisch nicht mehr oder nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet werden. Die Verwendung von t-Butyllithium anstelle von Methyllithium oder n-Butyllithium stellt somit eine äußerst gute und effiziente Methode zur Darstellung der 1-Hydridooligosiloxane dar. Daher wurde auch t-Butyllithium im Folgenden auch zur ringöffnenden Polymerisation von funktionellen Cyclotrisiloxanen verwendet (siehe 3.10 und 3.11).

Im Zuge der Arbeit konnten neue 1-Hydridooligosiloxane mit definierten Kettenlängen synthetisiert werden. Die Ausbeuten konnten ohne Destillation bis auf >80% bei einer Reinheit von >95% optimiert werden. Einen Überblick aller synthetisierten Verbindungen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Überblick und Nummerierung der synthetisierten monofunktionellen Oligosiloxane

Formel	Verbindungsnummer und Name
	1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4)
	10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5)
	1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (6)
	1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)
	1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)
	1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)

Abbildung 15 zeigt ein ^{29}Si NMR Spektrum von 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5). Grundsätzlich bestehen die ^{29}Si -NMR-Signale von 1-Hydridooligosiloxanen aus drei Gruppen, für die Si-H, SiMe_2R und $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ -Signale. Das Vorhandensein eines Signals bei -12 bis -15 ppm zeigt hingegen immer die Anwesenheit einer Si-OH-Gruppe und damit einer unerwünschten Nebenreaktion an. (siehe Schema 2). Durch das integrale Verhältnis der ^1H -NMR Signale kann die Anzahl von Endgruppen zu $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in der Oligosiloxankette ermittelt werden. Endgültige Klarheit über die Kettenlänge geben aber natürlich erst die GPC Daten.

Anhand dieses Spektrums kann man sehr gut erkennen, dass, wie bei allen anderen Reaktionen dieser Art, D4 als einziges Nebenprodukt anfällt.

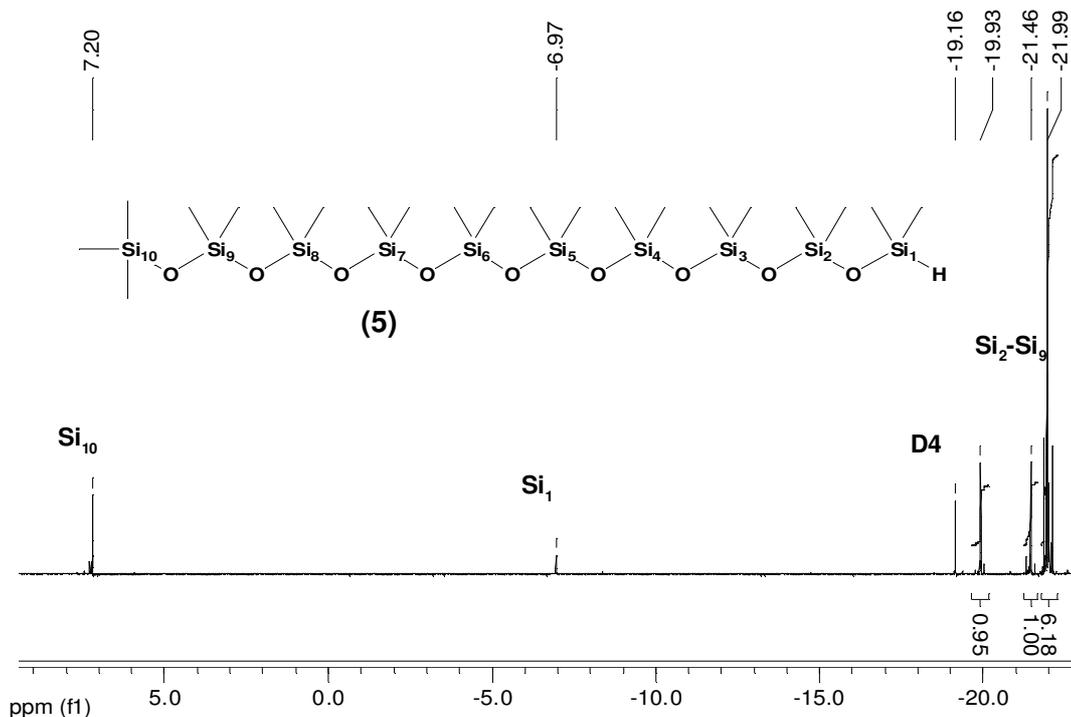
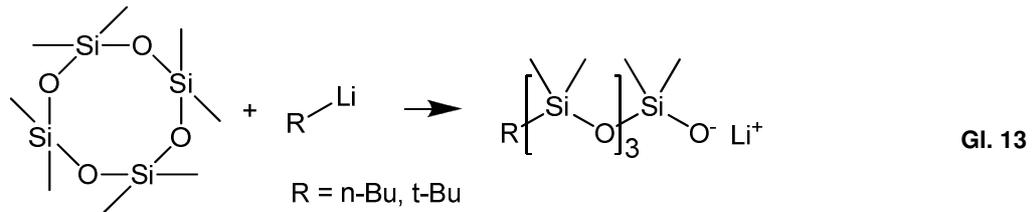


Abbildung 15: ^{29}Si NMR Spektrum von 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5) vor Abdestillieren des D4

Es wurde ebenfalls versucht, D4 mit Alkylolithium Reagenzien zu öffnen. Die Reaktion bleibt im Gegensatz zu Umsetzungen mit D3 auf der Stufe des Lithiumsilanolates stehen (siehe Gl. 13). Ursache ist die im Vergleich zum D3 deutlich geringere Ringspannung des D4.



Die Arbeit zur Ringöffnung von D3 wird in der Arbeitsgruppe Uhlig in der Dissertation von G. Witek weitergeführt. Die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften der Ringöffnungsreaktion von cyclischen Siloxanen werden am Beispiel von D3 untersucht. Ziel dieser Arbeit ist im ersten Schritt die reaktionstechnische Aufklärung der Reaktion von D3 mit tert-Butyllithium. Auf Basis der thermodynamischen reaktionstechnischen Ergebnisse der einzelnen Prozessschritte wird in der Folge ein mikroverfahrenstechnisches Reaktorkonzept entwickelt um danach die Synthese von monofunktionellen Oligosiloxanen mit Polydispersität $< 1,1$ in einem größeren Maßstab durchführen zu können¹¹³.

3.3 Cyclosiloxanpseudokronenether

Um anstelle des D3 funktionelle Cyclotrisiloxane für die anionische ringöffnende Polymerisation einsetzen zu können, gilt es diese zunächst herzustellen. Ein erster Ansatz in diese Richtung ist die Komplexierung von D3 um so „Cyclosiloxanpseudokronenether“ zu erhalten und anschließend Substitutionsreaktionen am Silizium durchführen zu können. Grundsätzlich setzen sich diese Pseudokronenether aus einem Cyclooligosiloxan (bekannt waren bisher D5, D6 oder D7) und einem Metallsalz mit einem extrem schwach koordinierenden Anion (wie zum Beispiel $\text{LiAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**10**)) zusammen. In Abbildung 16 ist als Beispiel für einen solchen Cyclosiloxanpseudokronenether $\text{LiD}_6\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**12**) dargestellt¹¹⁴.

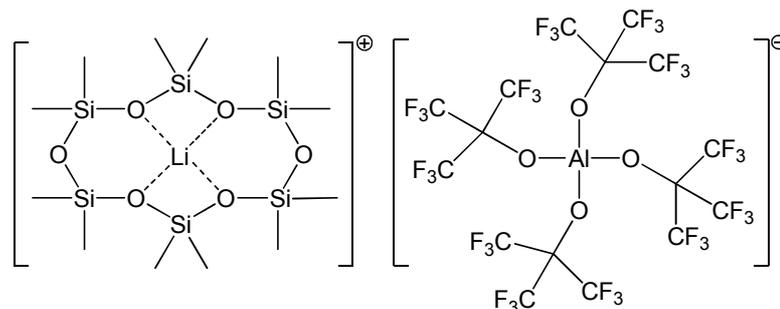


Abbildung 16: $\text{LiD}_6\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**12**)

In einem 2-monatigen Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe Passmore, wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersucht, ob auch D3 (**13**) solche Cyclosiloxanpseudokronenether – Addukte mit Li^+ - Ionen bildet. Auch der Einfluss anderer Kationen wie zum Beispiel Ag^+ wurde getestet. Dabei wurde nach Möglichkeit das Lösungsmittel SO_2 – das „Standardlösungsmittel“ der Arbeitsgruppe Passmore – durch Dichlormethan ersetzt.

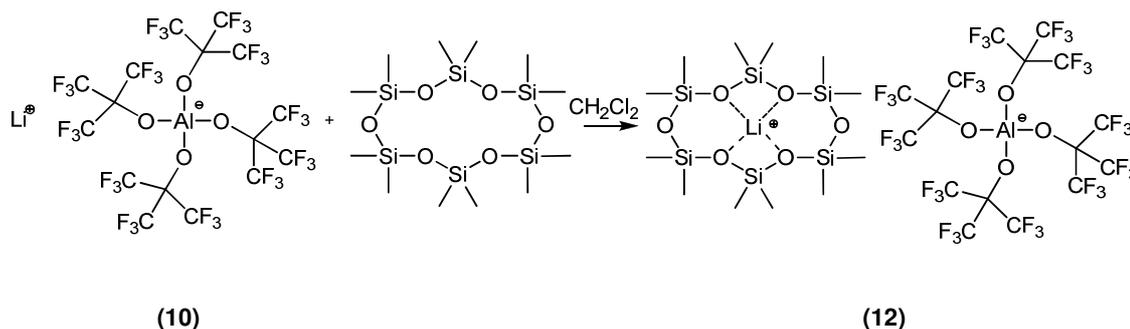
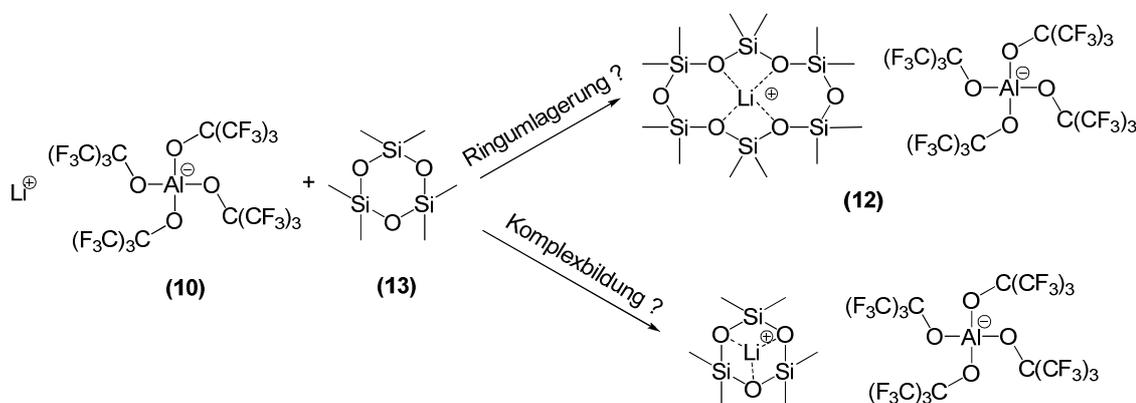


Abbildung 17: Direktsynthese von $\text{LiD}_6\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**12**)

Die Fragestellung lautete, ob Verbindungen des Typs $\text{LiD}_3\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ isolierbar und anschließend funktionalisierbar sind oder ob es zu Ringumlagerungsreaktionen kommt (siehe Schema 12).



Schema 12: Mögliche Reaktion von D3 (**13**) mit $\text{Li}[\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4]$ (**10**)

In einem ersten Experiment wurde D3 (**13**) mit $\text{LiAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**10**) in einem Verhältnis von 10:1 in CH_2Cl_2 umgesetzt (4.8.2). Das Experiment wurde mit einem Verhältnis D3 (**13**) zu $\text{LiAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**10**) von 2:1 wiederholt. Hier konnten keine Umsetzungen von D3 erzielt werden (siehe 4.8.3). Die Umsetzung wurde auch in SO_2 durchgeführt und ebenfalls keine Reaktion beobachtet (siehe 4.8.5). Es wurden D3 (**13**) zu $\text{LiAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**10**) in einem Verhältnis von 2:1 mit Schwefelsäure als Katalysator

umgesetzt (4.8.3 und 4.8.4). In diesen Experimenten sieht man sofort eine Umsetzung im ^{29}Si NMR. In den Messungen nach der Zugabe der Säure ist zu sehen, dass die Intensität des D3 Signals mit der Zeit deutlich abnimmt und im Bereich von D5 und D5 neue Signale entstehen. (siehe Abbildung 18).

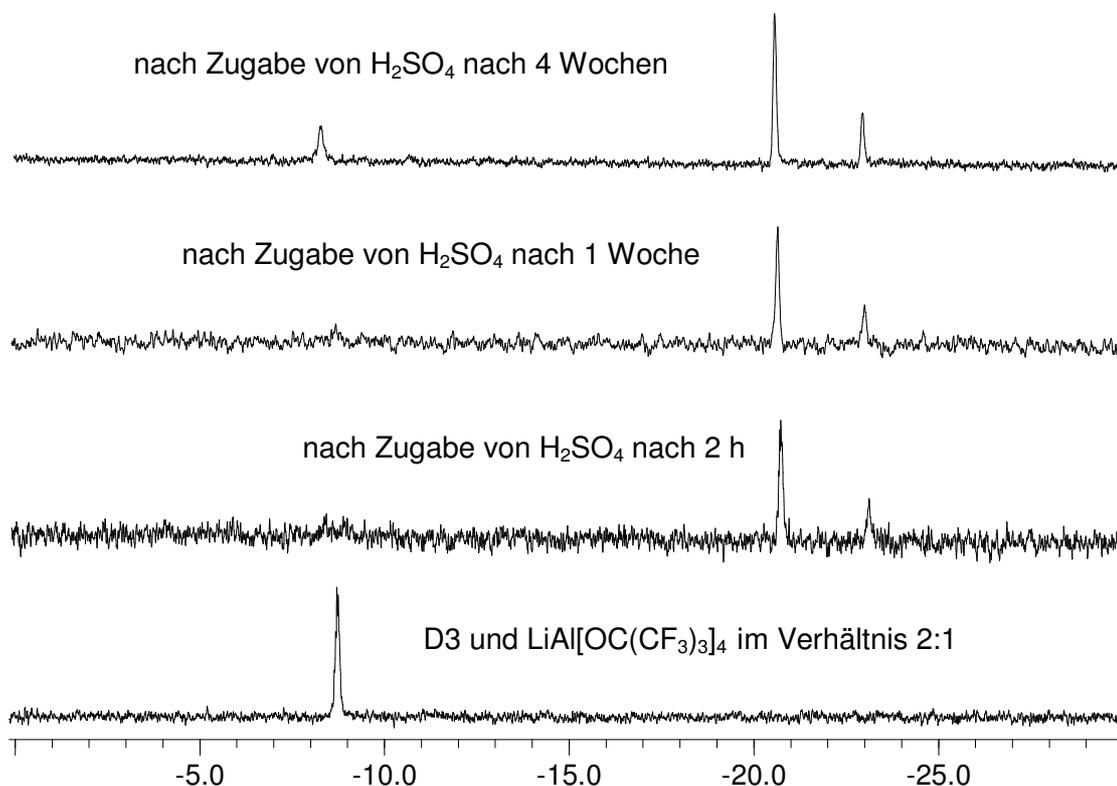


Abbildung 18: ^{29}Si NMR Spektrum der Reaktion 4.8.3

In weiteren Experimenten wurde D3 mit den Silbersalzen $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3\text{-F-Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]$ (**57**) und $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**11**) umgesetzt um zu sehen, ob es zu Umlagerungs- oder Ringstabilisierungsprodukten kommt (analog zu Schema 12 - anhand von $\text{LiAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ (**10**) gezeigt).

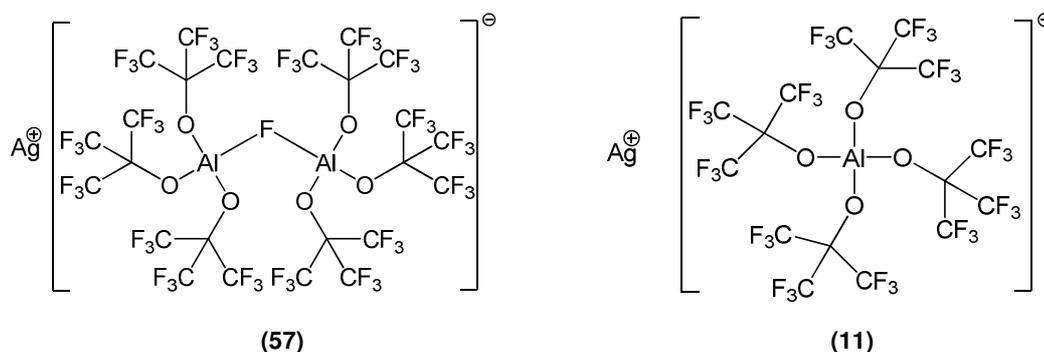


Abbildung 19: $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3\text{-F-Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]$ (**57**) und $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**11**)

Bei der Reaktion von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3\text{-F-Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]$ (**57**) mit D3 in einem Verhältnis von 2 zu 1 in Dichlormethan kam es zu einer Umsetzung des D3. Jedoch lassen die NMR Daten schließen, dass Polymere entstehen und es konnten keine Produkte eindeutig zugeordnet werden (siehe 4.8.6).

Ein weiteres Silbersalz, $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**11**), wurde mit D3 ebenfalls in einem Verhältnis von 2 zu 1 in Dichlormethan umgesetzt. Hier kam es zu keiner Umsetzung des D3 (siehe 4.8.7).

Ein Screeningexperiment, in dem 2 Äquivalente D3 mit Et_4NF in SO_2 umgesetzt wurden, um der Frage nachzugehen, ob eventuell auch Fluorid-Ionen den D3 Ring stabilisieren können, zeigte sich eine Zersetzung des D3, wahrscheinlich durch Spuren von HF.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Versuche, stabile Cyclosiloxanpseudokronenether mit D3 zu synthetisieren, nicht erfolgreich waren. Es konnten Ringumlagerungsreaktionen beobachtet werden, allerdings liegt die Vermutung nahe, dass dies durch Katalyse durch Verunreinigungen der Reaktanden, z.B. durch F^- , passiert.

3.4 Cyclosiloxane mit CH_2 Gruppen im Ring

Um Siloxanologomere und Silikonpolymere mit CH_2 -Gruppen in der Siloxankette darzustellen, sind Precursor, also Siloxanringe mit CH_2 -Gruppen im Ring die Ausgangsstoffe. Um zu untersuchen, wie sich Cyclosiloxane mit CH_2 -Gruppen im Siloxangerüst des Ringes bei der anionischen ringöffnenden Polymerisation verhalten, wurden die Verbindungen 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**) und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**) synthetisiert (siehe Abbildung 20).

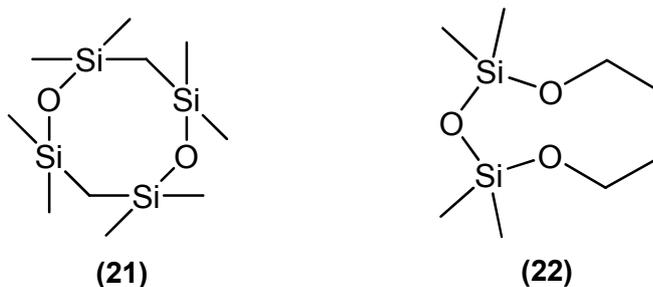
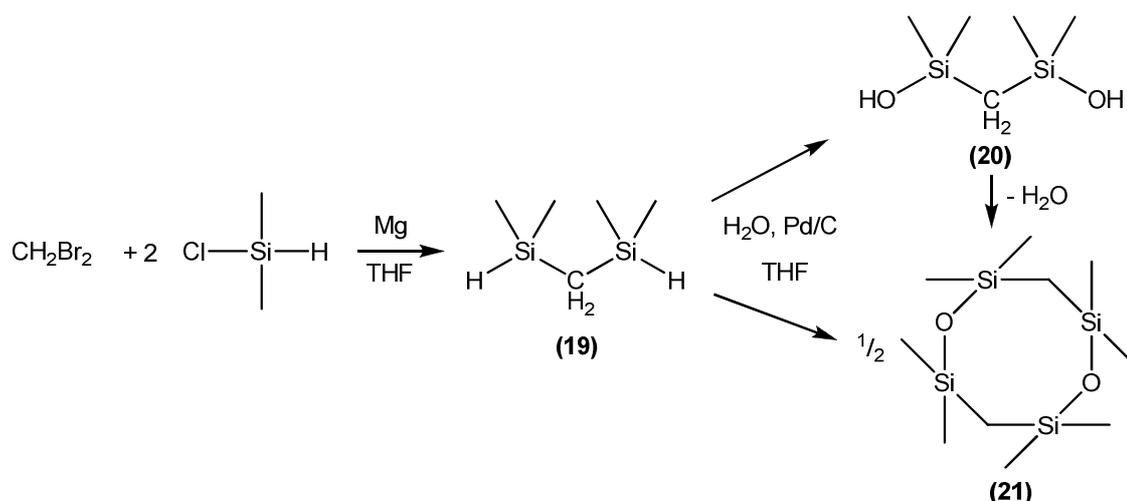


Abbildung 20: 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**) und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**)

3.4.1 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (21)

Bis(dimethylsilyl)methan (**19**) wird, wie in Schema 13 gezeigt, durch eine Grignard Reaktion dargestellt (4.9.1). Die Isolierung von Bis(hydroxydimethylsilyl)methan (**20**) laut Schema 13 funktioniert jedoch im Gegensatz zum Siloxan-analogen nicht, es kommt immer sofort zu einer Folgereaktion zum 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**). Obwohl bereits aus Arbeiten von Bluestein und Interrante (u.a.) bekannt^{115,116}, konnten wir erstmals eine Kristallstruktur messen.



Schema 13: Grignard Reaktion zur Darstellung von Bis(dimethylsilyl)methan (19) und katalytische Umsetzung von Bis(dimethylsilyl)methan (19) mit Wasser

Abbildung 21 zeigt die Kristallstruktur von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**). Sie ist nach derzeitigem Literaturstand die einzige bekannte Kristallstruktur eines monocyclischen 1,5-Dioxa-2,4,6,8-tetrasilaoctanringes. Lediglich ein ähnliches bicyclisches System wurde bislang von Eaborn publiziert¹¹⁷. Zur Diskussion der Kristallstrukturdaten von (**21**) sind in Tabelle 2 und 3 ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel aufgezählt. Verbindung (**21**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/n und weist ein cyclisches achtgliedriges Ringsystem mit alternierenden Si-CH₂- und Si-O-Einheiten als konstituierende Bauelemente auf. Der Ring besitzt eine unregelmäßig gefaltete Struktur. Die CH₃ Gruppen nehmen abwechselnd axiale und äquatoriale Positionen ein. Der Silizium-Sauerstoff Abstand mit einer Länge von 1,639 Å entspricht dem des ähnlichen Ringes von Eaborn¹¹⁷. Dasselbe gilt für den Silizium-Kohlenstoff Abstand mit einer Länge von 1,867 Å. Die Si-C-Abstände entsprechen mit 1,859 – 1,869 Å dem typischen Silizium-Kohlenstoff Einfachbindungen¹¹⁸.

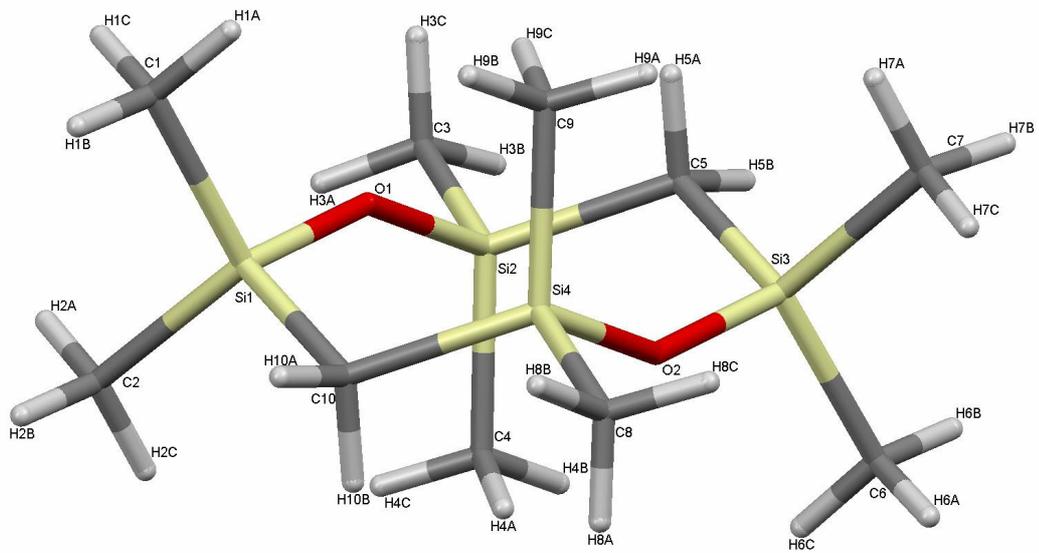


Abbildung 21: Kristallstruktur von (21)

Tabelle 2: Ausgewählte Atomabstände von (21) in Å

Si(1)-O(1)	1.6392(7)	Si(1)-C(1)	1.8623(9)
Si(2)-O(1)	1.6395(7)	Si(1)-C(2)	1.8650(10)
Si(3)-O(2)	1.6392(7)	Si(2)-C(4)	1.8682(9)
Si(4)-O(2)	1.6382(7)	Si(2)-C(3)	1.8615(9)
Si(1)-C(10)	1.8667(9)	Si(3)-C(7)	1.8650(10)
Si(3)-C(5)	1.8668(9)	Si(3)-C(6)	1.8617(9)
Si(4)-C(10)	1.8654(9)	Si(4)-C(9)	1.8688(9)
Si(2)-C(5)	1.8666(9)	Si(4)-C(8)	1.8592(9)

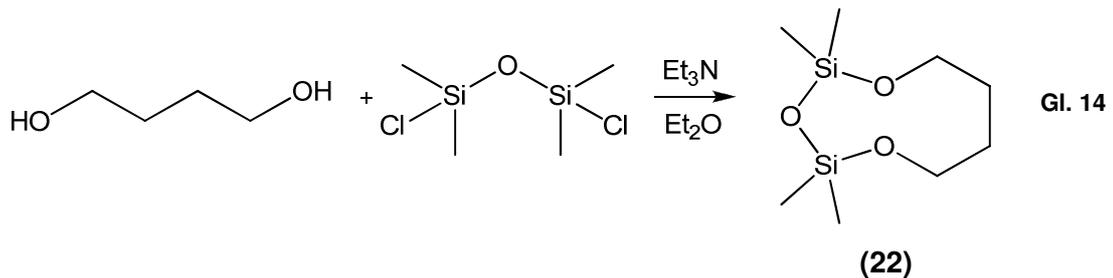
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungswinkel von (21)

O(1)-Si(1)-C(10)	109.61(4)	C(10)-Si(1)-O(1)-Si(2)	68.51(9)
O(2)-Si(3)-C(5)	109.14(4)	C(5)-Si(2)-O(1)-Si(1)	-120.94(8)
O(1)-Si(2)-C(5)	107.98(4)	C(10)-Si(4)-O(2)-Si(3)	122.68(8)
O(2)-Si(4)-C(10)	107.71(4)	C(5)-Si(3)-O(2)-Si(4)	-71.20(9)
C(1)-Si(1)-C(2)	109.35(5)	O(1)-Si(2)-C(5)-Si(3)	73.61(6)
C(3)-Si(2)-C(4)	110.15(4)	O(2)-Si(3)-C(5)-Si(2)	-35.14(6)
C(6)-Si(3)-C(7)	109.27(5)	O(2)-Si(4)-C(10)-Si(1)	-73.26(6)
C(8)-Si(4)-C(9)	109.09(5)	O(1)-Si(1)-C(10)-Si(4)	35.90(6)
Si(1)-O(1)-Si(2)	147.11(5)		
Si(2)-C(5)-Si(3)	117.28(5)		
Si(4)-O(2)-Si(3)	146.77(5)		

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle an.

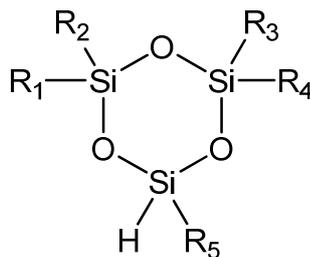
3.4.2 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (22)

2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**) wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Die Darstellung erfolgt wie in Gl. 14 gezeigt durch die Reaktion von 1,4-Butandiol mit Dichlortetramethyldisiloxan in Diethylether. Als Base wird Triethylamin eingesetzt. Das flüssige Produkt konnte mittels NMR vollständig charakterisiert werden (siehe 4.9.3).



3.5 Monohydridofunktionelle Cyclotrisiloxane

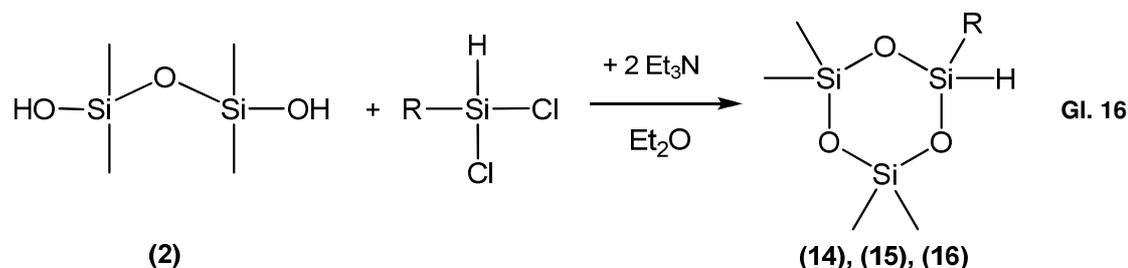
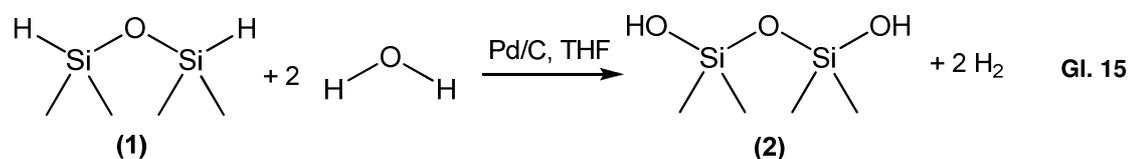
Unter monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen wird ein Cyclotrisiloxan mit einer Si-H Funktion im Ring verstanden (siehe Abbildung 22). Literaturrecherchen zeigen, dass es nur wenige literaturbekannte Verbindungen dieser Art gibt (siehe Abbildung 22). Es sind keine Kristallstrukturdaten zu diesen Verbindungen vorhanden. Die Literatur zu 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) ist nicht in der Abbildung angeführt, da sie im Folgenden genauer besprochen wird.



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Literatur
Me	Vinyl	Me	Vinyl	Me	119
Me	Me	Me	Me	Vinyl	120
Me	-CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃	Me	-CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃	Me	121,122
Me	Ph	Me	Ph	Me	123,124,125, 126,127
CH(Me) ₂	CH(Me) ₂	CH(Me) ₂	CH(Me) ₂	Me	128
Ph	Ph	Ph	Ph	Me	129,130,131
Me	Ph	Me	Ph	Ph	132

Abbildung 22: Literatur zu monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

Die Darstellung der hydridofunktionellen Cyclotrisiloxane erfolgt wie in Gl. 16 gezeigt durch die Reaktion von Tetramethyldisiloxandiol (**2**) mit Dichlormethylsilan zur Darstellung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**), mit Dichlorphenylsilan für 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) und *t*-Butyldichlorsilan für 6-*t*-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**). Diese Synthesen folgen im Wesentlichen einer Arbeitsvorschrift für die Synthese von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) von Weber¹³³.



R = Me: 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**)

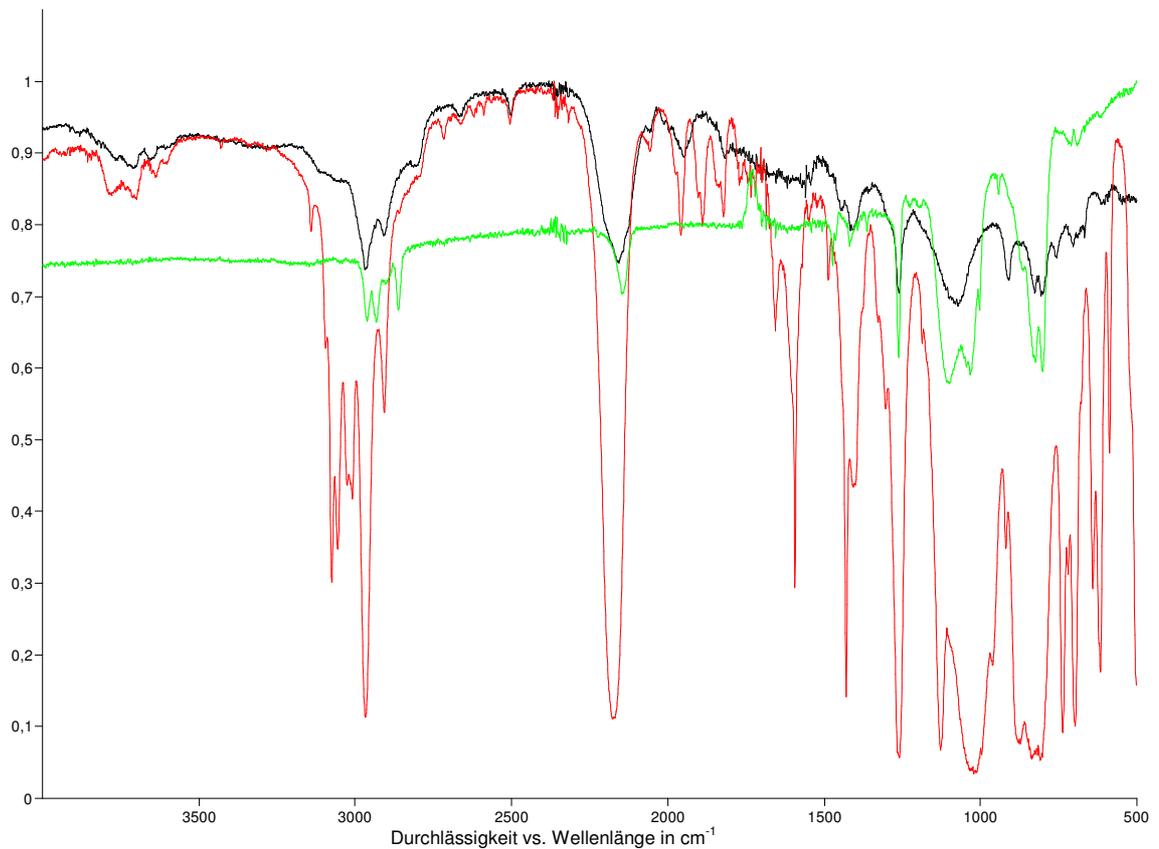
R = Ph: 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**)

R = *t*-Butyl: 6-*t*-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**)

Zusammenfassend ist zu den Reaktionen zu sagen, dass die Synthese von cyclischen sechsgliedrigen Siloxanen nicht ohne Nebenreaktionen abläuft, wie man in den NMR Spektren der Reaktionen beobachten kann. Es entstehen sowohl größere Ringe, also auch oligomere und polymere Siloxane. Die Bildung von **(14)** - **(16)** kann sowohl durch die Verwendung von stabilisierenden Lösungsmitteln wie Ether oder THF als auch durch die Reaktionsführung bei niedrigen Temperaturen begünstigt werden. Die Nebenreaktionen wie die Bildung von anderen Cyclosiloxanen bzw. Siloxanoligo- und polymeren sind im Fall von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan **(14)** häufiger als bei der Reaktion zu 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan **(15)** oder 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan **(16)**. Dies ist wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen. Ein bei der Darstellung von **(14)** bei -37,6 ppm auftretendes ^{29}Si -NMR Signal ist bereits als das im entsprechenden Polymer auftretende $\text{DD}\mathbf{D}^{\mathbf{H}}\text{DD}$ Signal identifiziert worden¹³⁴.

Des Weiteren ist bei der Aufarbeitung der Produkte durch Destillation zu berücksichtigen, dass methylsubstituierte Cyclotrisiloxane leicht thermisch polymerisierbar sind (siehe auch 3.11).

Zur Charakterisierung von funktionellen Gruppen in Organosiliziumverbindungen eignet sich die Infrarot Spektroskopie (IR) hervorragend (siehe Abbildung 23). Bei jeweils etwa 2200 cm^{-1} erkennt man die charakteristische Si-H Schwingungsbande, wie sie dann auch in dem entsprechenden Oligo- und Polymer zu sehen ist (siehe 3.10 und 3.11). Des Weiteren sind im Bereich um 3000 cm^{-1} die aliphatischen und aromatischen C-H Valenzschwingungen und bei 1260 cm^{-1} die Si-CH₃ Gruppen sehr gut zu erkennen.



Schwarz: 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**)

Rot: 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**)

Grün: 6-*t*-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**)

Abbildung 23: Vergleich der IR Spektren von (14), (15) und (16)

Ausgehend von den Ergebnissen der Ringöffnung von D3, wie in Kapitel 3.2 besprochen, wurde untersucht, wie sich die hydridofunktionellen Cyclotrisiloxane 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**), 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) und 6-*t*-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**) bei einer anionischen Ringöffnungsreaktion verhalten. Beabsichtigt ist, durch die gezielte Öffnung des hydridofunktionellen Cyclotrisiloxans hydridofunktionelle Oligo- und Polysiloxane mit streng periodischer Mikrostruktur darzustellen. Die Ergebnisse der entsprechenden Ringöffnungsreaktion werden in den Kapiteln 3.10 und 3.11 besprochen.

3.5.1 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Wie bereits in Kapitel 2.6 besprochen wurde, ist diese Verbindung bislang nicht bekannt. Es konnten durch Kristallisation in Substanz bei -10°C mit Hilfe eines OHCD Lasers erstmals Kristalle gewonnen werden.

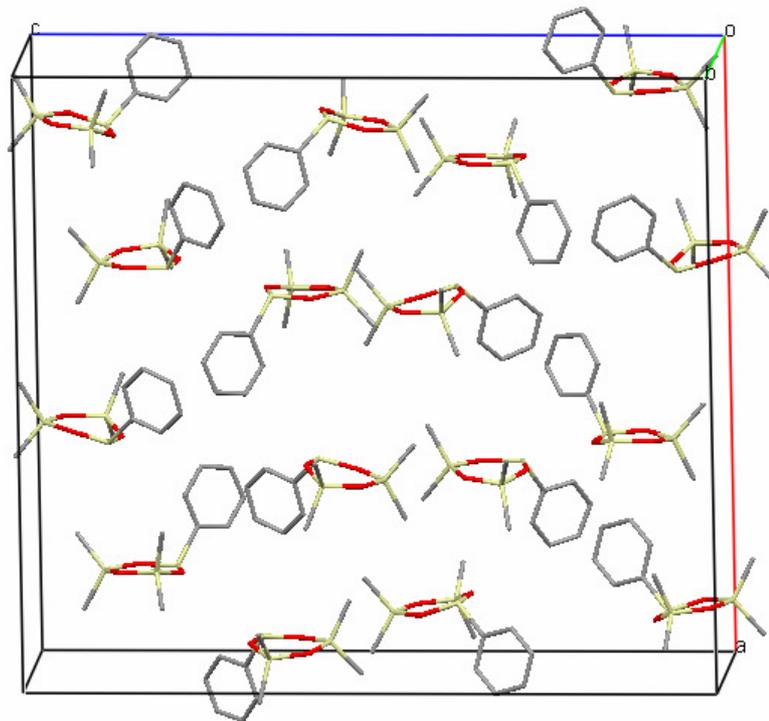


Abbildung 24: Packung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Zur Diskussion der Kristallstrukturdaten von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15) ist in Abbildung 24 die Packung der 16 Moleküle in der Einheitszelle gezeigt. In der asymmetrischen Einheit liegen 4 in den Strukturparametern leicht unterschiedliche Moleküle, in der Einheitszelle vier asymmetrische Einheiten, also 16 Moleküle, vor.

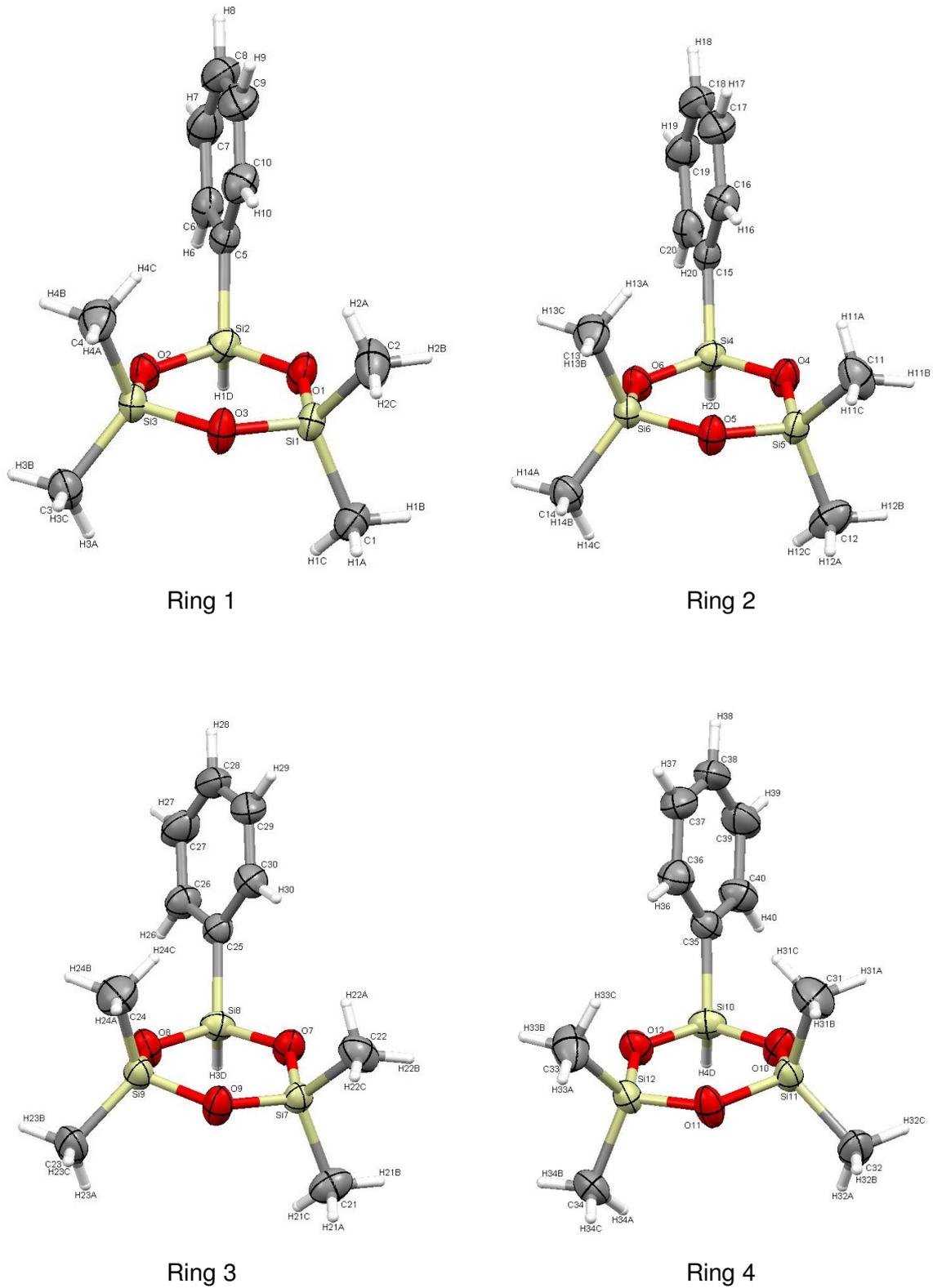


Abbildung 25: Kristallstruktur von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Tabelle 4: Ausgewählte Atomabstände von (15) in Å

<u>Ring 1</u>		<u>Ring 3</u>	
Si(1)-O(3)	1.6361(16)	Si(7)-O(9)	1.6362(17)
Si(1)-O(1)	1.6439(18)	Si(7)-O(7)	1.6565(16)
Si(1)-C(2)	1.846(3)	Si(7)-C(21)	1.825(3)
Si(1)-C(1)	1.857(3)	Si(7)-C(22)	1.834(3)
Si(2)-O(2)	1.6391(16)	Si(8)-O(7)	1.6355(17)
Si(2)-O(1)	1.6406(18)	Si(8)-O(8)	1.6364(17)
Si(2)-C(5)	1.855(2)	Si(8)-C(25)	1.851(2)
Si(2)-H(1D)	1.40(3)	Si(8)-H(3D)	1.46(3)
Si(3)-O(3)	1.6422(16)	Si(9)-O(9)	1.6423(18)
Si(3)-O(2)	1.6501(16)	Si(9)-O(8)	1.6465(17)
Si(3)-C(4)	1.843(3)	Si(9)-C(24)	1.837(3)
Si(3)-C(3)	1.846(2)	Si(9)-C(23)	1.842(2)
<u>Ring 2</u>		<u>Ring 4</u>	
Si(4)-O(6)	1.6393(16)	Si(10)-O(12)	1.6337(18)
Si(4)-O(4)	1.6402(17)	Si(10)-O(10)	1.6359(18)
Si(4)-C(15)	1.852(2)	Si(10)-C(35)	1.855(2)
Si(4)-H(2D)	1.42(2)	Si(10)-H(4D)	1.41(3)
Si(5)-O(5)	1.6396(16)	Si(11)-O(11)	1.6385(18)
Si(5)-O(4)	1.6553(17)	Si(11)-O(10)	1.6512(18)
Si(5)-C(12)	1.830(3)	Si(11)-C(32)	1.835(3)
Si(5)-C(11)	1.838(3)	Si(11)-C(31)	1.845(3)
Si(6)-O(5)	1.6418(16)	Si(12)-O(11)	1.6410(17)
Si(6)-O(6)	1.6527(17)	Si(12)-O(12)	1.6475(17)
Si(6)-C(13)	1.839(3)	Si(12)-C(33)	1.843(3)
Si(6)-C(14)	1.848(2)	Si(12)-C(34)	1.858(3)

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle an.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel von (15)

<u>Ring 1</u>		<u>Ring 3</u>	
O(3)-Si(1)-O(1)	106.64(9)	O(9)-Si(7)-O(7)	106.46(9)
O(2)-Si(2)-O(1)	107.42(8)	O(7)-Si(8)-O(8)	107.64(8)
O(3)-Si(3)-O(2)	105.57(8)	O(9)-Si(9)-O(8)	106.07(9)
Si(2)-O(1)-Si(1)	132.18(10)	Si(8)-O(7)-Si(7)	131.07(10)
Si(2)-O(2)-Si(3)	132.07(9)	Si(8)-O(8)-Si(9)	130.97(11)
Si(1)-O(3)-Si(3)	133.89(11)	Si(7)-O(9)-Si(9)	132.51(11)
C(2)-Si(1)-C(1)	112.96(15)	C(21)-Si(7)-C(22)	111.88(17)
C(4)-Si(3)-C(3)	112.19(12)	C(25)-Si(8)-H(3D)	109.1(10)
C(5)-Si(2)-H	109.2(10)	C(24)-Si(9)-C(23)	113.13(15)
<u>Ring 2</u>		<u>Ring 4</u>	
O(6)-Si(4)-O(4)	107.44(8)	O(12)-Si(10)-O(10)	108.01(8)
O(5)-Si(5)-O(4)	106.46(9)	O(11)-Si(11)-O(10)	105.78(9)
O(5)-Si(6)-O(6)	105.94(8)	O(11)-Si(12)-O(12)	106.28(9)
Si(4)-O(4)-Si(5)	131.61(10)	Si(10)-O(10)-Si(11)	130.91(10)
Si(5)-O(5)-Si(6)	133.44(10)	Si(11)-O(11)-Si(12)	133.19(10)
Si(4)-O(6)-Si(6)	131.83(10)	Si(10)-O(12)-Si(12)	131.80(10)
C(15)-Si(4)-H(2D)	109.9(10)	C(35)-Si(10)-H(4D)	111.2(11)
C(12)-Si(5)-C(11)	112.89(16)	C(32)-Si(11)-C(31)	112.86(15)
C(13)-Si(6)-C(14)	111.96(12)	C(33)-Si(12)-C(34)	113.07(16)
<u>Ring 1</u>		<u>Ring 3</u>	
O(2)-Si(2)-O(1)-Si(1)	2.62(19)	O(8)-Si(8)-O(7)-Si(7)	13.87(18)
O(3)-Si(1)-O(1)-Si(2)	-8.3(2)	O(9)-Si(7)-O(7)-Si(8)	-18.13(19)
O(1)-Si(2)-O(2)-Si(3)	13.14(17)	O(7)-Si(8)-O(8)-Si(9)	10.67(18)
O(3)-Si(3)-O(2)-Si(2)	-17.98(16)	O(9)-Si(9)-O(8)-Si(8)	-23.32(18)
O(1)-Si(1)-O(3)-Si(3)	0.9(2)	O(7)-Si(7)-O(9)-Si(9)	-0.3(2)
O(2)-Si(3)-O(3)-Si(1)	9.74(19)	O(8)-Si(9)-O(9)-Si(7)	17.25(19)
<u>Ring 2</u>		<u>Ring 4</u>	
O(6)-Si(4)-O(4)-Si(5)	7.52(19)	O(12)-Si(10)-O(10)-Si(11)	-11.36(19)
O(5)-Si(5)-O(4)-Si(4)	-15.36(19)	O(11)-Si(11)-O(10)-Si(10)	21.99(19)
O(4)-Si(5)-O(5)-Si(6)	6.47(19)	O(10)-Si(11)-O(11)-Si(12)	-17.5(2)
O(6)-Si(6)-O(5)-Si(5)	7.41(18)	O(12)-Si(12)-O(11)-Si(11)	3.4(2)
O(4)-Si(4)-O(6)-Si(6)	12.92(17)	O(10)-Si(10)-O(12)-Si(12)	-9.22(19)
O(5)-Si(6)-O(6)-Si(4)	-18.95(17)	O(11)-Si(12)-O(12)-Si(10)	12.5(2)

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle an.

Diese 4 in den Strukturparametern nur leicht unterschiedlichen Moleküle werden in Abbildung 25 als Ring 1-4 bezeichnet. In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind die entsprechenden Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel aufgelistet. 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ und weist ein cyclisches sechsgliedriges Ringsystem mit alternierenden Si-O-Einheiten als konstituierende Bauelemente auf. Der Ring besitzt eine fast planare Struktur mit maximalen Torsionswinkeln von -23 bis 22° . Der Ring ist leicht getwistet. Die Werte für die Silizium-Sauerstoff Bindungslängen liegen zwischen $1,634$ bis $1,656 \text{ \AA}$ und die entsprechenden Bindungswinkel zwischen $130,91$ und $133,89^\circ$. Die Silizium-Kohlenstoffabstände liegen zwischen $1,825$ und $1,858 \text{ \AA}$. Diese Werte stimmen mit Werten ähnlicher Ringe überein. (vgl. Kristallstruktur von Hexaphenylcyclotrisiloxan¹³⁵ bzw. D3 (**13**)^{136,137}) Der Winkel der C(Phenyl)-Si-H Bindung beträgt in den vier Ringen 109 bis 111° , der Silizium-Wasserstoff Bindungsabstand $1,40$ bis $1,46 \text{ \AA}$. 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) ist nach unserem Wissenstand die erste Kristallstruktur eines alkyl-/arylsubstituierten Cyclotrisiloxans mit einer Si-H Bindung am Ring.

Abbildung 26 zeigt das ^1H NMR Spektrum des Produkts. Es zeigt sich, dass bei den Methylgruppen zwischen äquatorial und axial unterschieden werden kann. Die $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplung beträgt 255 Hz . Die ^{29}Si NMR Daten zeigen das $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Signal bei $-6,5 \text{ ppm}$ und das $\text{Si}(\text{HPh})$ Signal bei $-37,7 \text{ ppm}$ mit einer $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplung von 254 Hz . Abbildung 27 zeigt das $\{^1\text{H}\}$ gekoppelte ^{29}Si NMR Spektrum von (**15**). Es ist zu erkennen, dass die zwei CH_3 -substituierten Siliziumatome durch die $^2\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplungen mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppen in ein Septett aufgespalten sind ($^2\text{J}_{\text{Si-H}} = 7,4 \text{ Hz}$). Das wasserstoffsubstituierte Siliziumatom wird durch die $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplung in ein Dublett ($^1\text{J}_{\text{Si-H}} = 255 \text{ Hz}$), sowie durch die $^3\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplung mit den zwei aromatischen Wasserstoffatomen ein Triplet aufgespalten ($^3\text{J}_{\text{Si-H}} = 5,9 \text{ Hz}$).

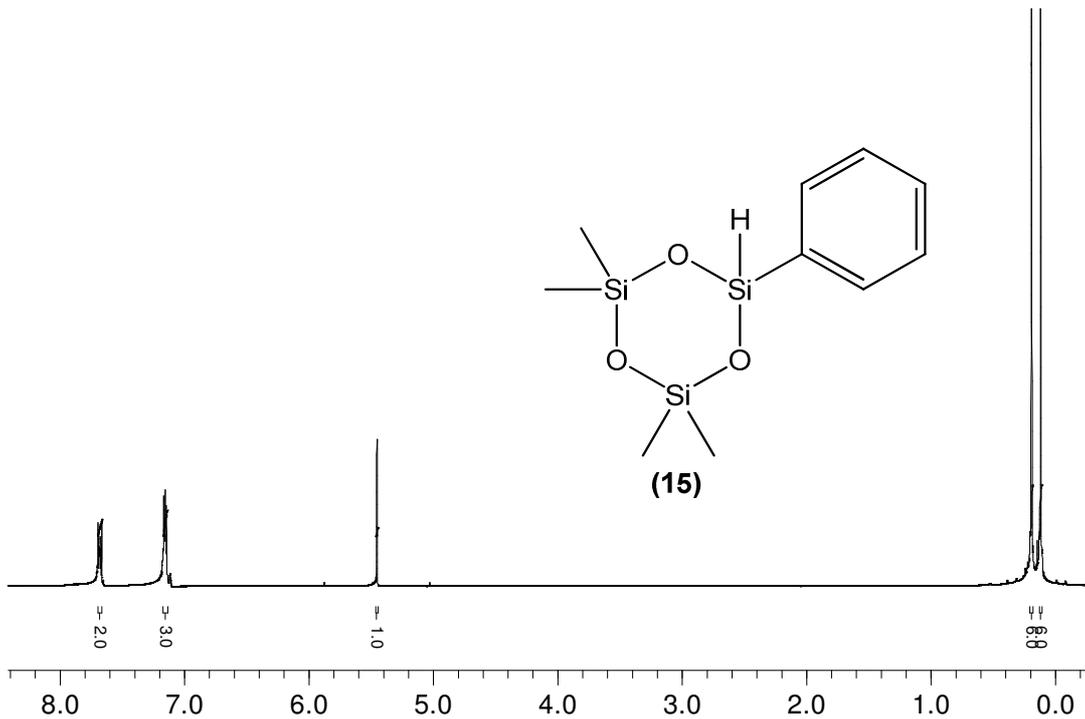


Abbildung 26: ^1H NMR Spektrum von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

$$\delta = -6,51, \quad {}^2J_{\text{Si-H}} = 7,4 \text{ Hz}$$

$$\delta = -37,7$$

$${}^1J_{\text{Si-H}} = 255 \text{ Hz}, \quad {}^3J_{\text{Si-H}} = 5,9 \text{ Hz}$$

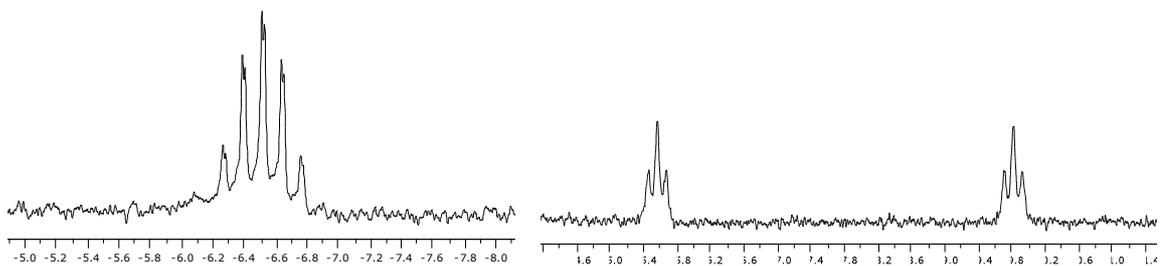
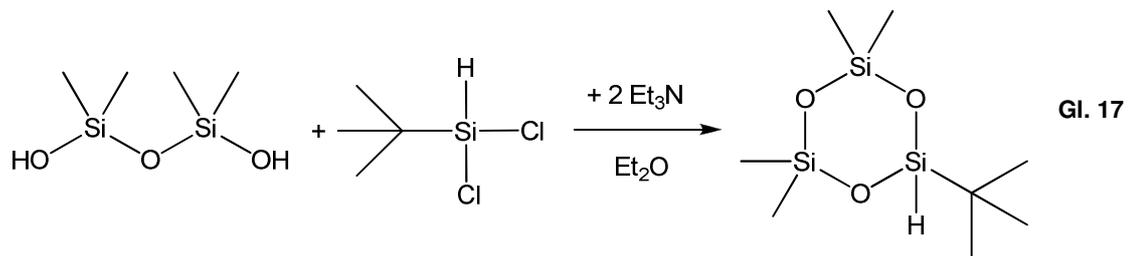


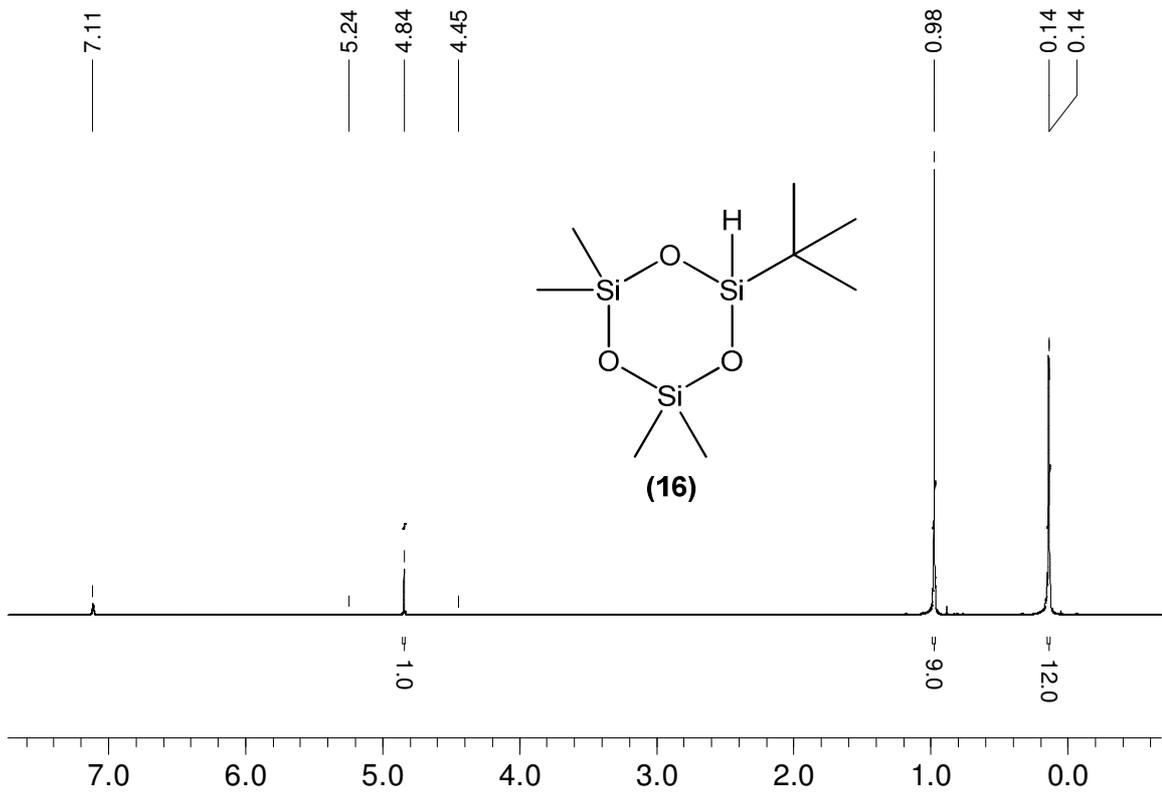
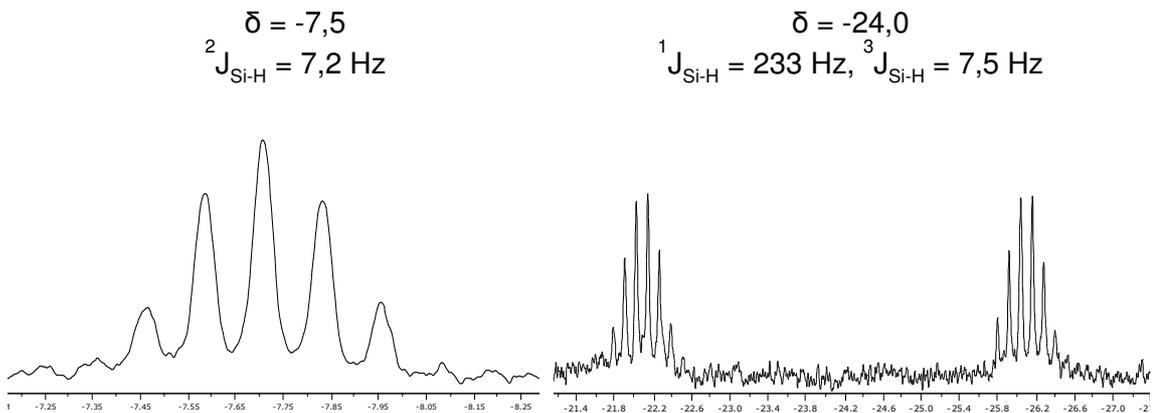
Abbildung 27: ^1H -gekoppeltes ^{29}Si NMR Spektrum von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Diese Spektren zeigen deutlich, dass die im Kristall gefundenen unterschiedlichen Spezies auf Packungseffekte zurückzuführen sind. In Lösung werden dagegen nur die erwarteten zwei Signalsätze beobachtet.

3.5.2 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (16)



Die Synthese von 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**) nach Gl. 17 verläuft ebenso im Wesentlichen analog zu der von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) (siehe vorheriges Kapitel). Abbildung 28 zeigt das ^1H NMR Spektrum des Produkts. Es zeigt ebenfalls, dass bei den Methylgruppen zwischen äquatorial und axial unterschieden werden kann. Die $^1J_{\text{Si-H}}$ Kopplung beträgt 240 Hz. Das Signal bei 7,11 ppm sind Spuren von C_6H_6 des deuterierten Lösungsmittels. Abbildung 29 zeigt das $\{^1\text{H}\}$ gekoppelte ^{29}Si NMR Spektrum von (**15**). Die ^{29}Si NMR Daten zeigen das $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Signal bei -7,8 ppm ($^2J_{\text{Si-H}} = 7,5$ Hz) und das $\text{Si}(\text{HPh})$ Signal bei -24,0 ppm mit einer $^1J_{\text{Si-H}}$ Kopplung von 233 Hz. Das wasserstoffsubstituierte Siliziumatom wird durch die $^1J_{\text{Si-H}}$ Kopplung in ein Dublett ($^1J_{\text{Si-H}} = 233$ Hz), sowie durch die $^3J_{\text{Si-H}}$ Kopplung mit den neun Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppe ein Multiplett aufgespalten ($^3J_{\text{Si-H}} = 7,5$ Hz).

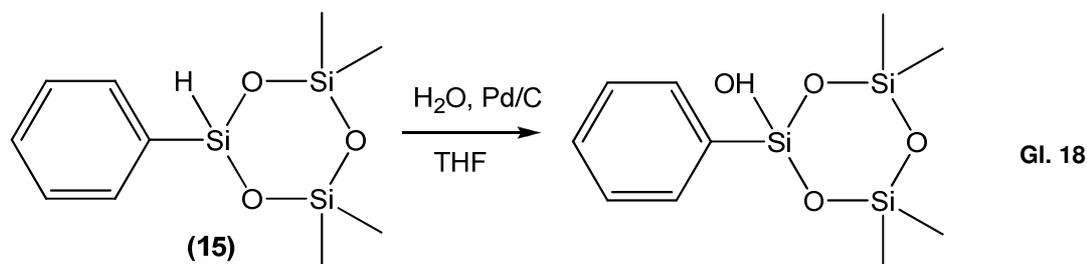
Abbildung 28: $^1\text{H NMR}$ Spektrum von 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (16)Abbildung 29: $^{29}\text{Si NMR}$ Spektrum von 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (16)

3.6 Umsetzungen von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

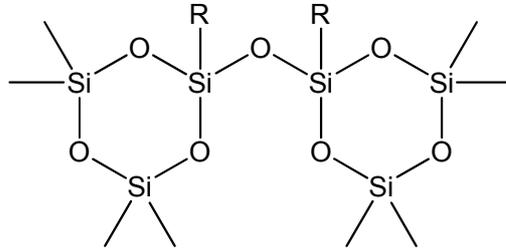
Es wurden verschiedene Reaktionen der hydridofunktionellen Cyclotrisiloxane D3 (**13**), 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) und 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) durchgeführt, einige sind in diesem Kapitel als Beispiel für das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse beschrieben. Die Hydrosilylierung und anionische Ringöffnung dieser cyclischen Siloxane wird in den Kapiteln 3.8, 3.10 und 3.11 behandelt.

3.6.1 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (**23**)

Zunächst sollte versucht werden Verbindung (**15**) in Analogie zur Hydrolyse von Tetramethyldisiloxan (**1**) zu Tetramethyldisiloxandiol (**2**) (siehe 4.6.1) in das Hydroxyderivat zu überführen (siehe Gl. 18). Überraschenderweise zeigte sich, dass stattdessen das Sauerstoff – verbrückte Dimer 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (**23**) gebildet wird. (siehe Gl. 19) Die Reaktion bleibt also nicht auf der Hydroxystufe stehen, sondern läuft sofort unter Wasserabspaltung zu Verbindung (**23**) weiter.



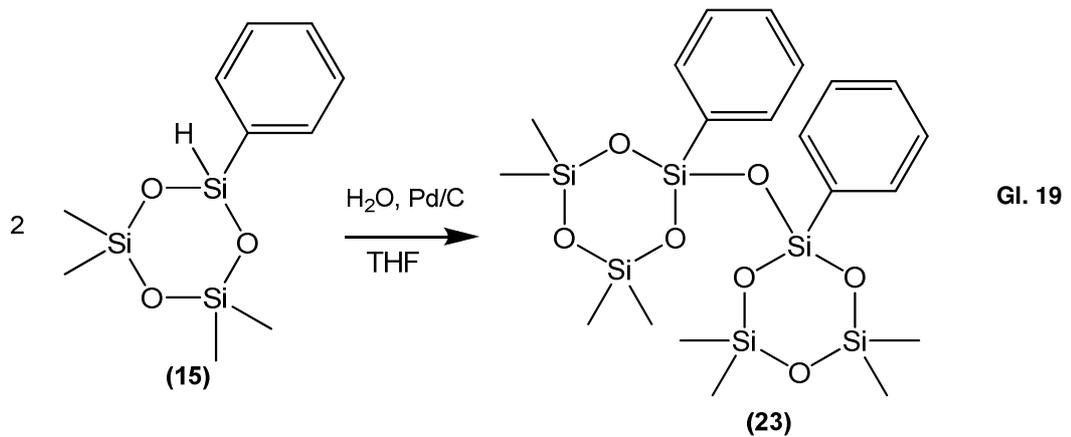
Verbindung (**23**) war nicht literaturbekannt. Lediglich 2,2'-Oxybis(2,4,4,6,6-pentamethylcyclotrisiloxan) (**24**) wird in einer Publikation, in der allerdings nur die ^{29}Si NMR Spektroskopen von (**24**) beschrieben sind, erwähnt¹³⁸.



R = Ph: 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (**23**)

R = Me: 2,2'-Oxybis(2,4,4,6,6-pentamethylcyclotrisiloxan) (**24**)

Abbildung 30: 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23) und 2,2'-Oxybis(2,4,4,6,6-pentamethylcyclotrisiloxan) (24)



Durch Umkristallisation von Verbindung (**23**) konnten Einkristalle erhalten werden (siehe Abbildung 31).

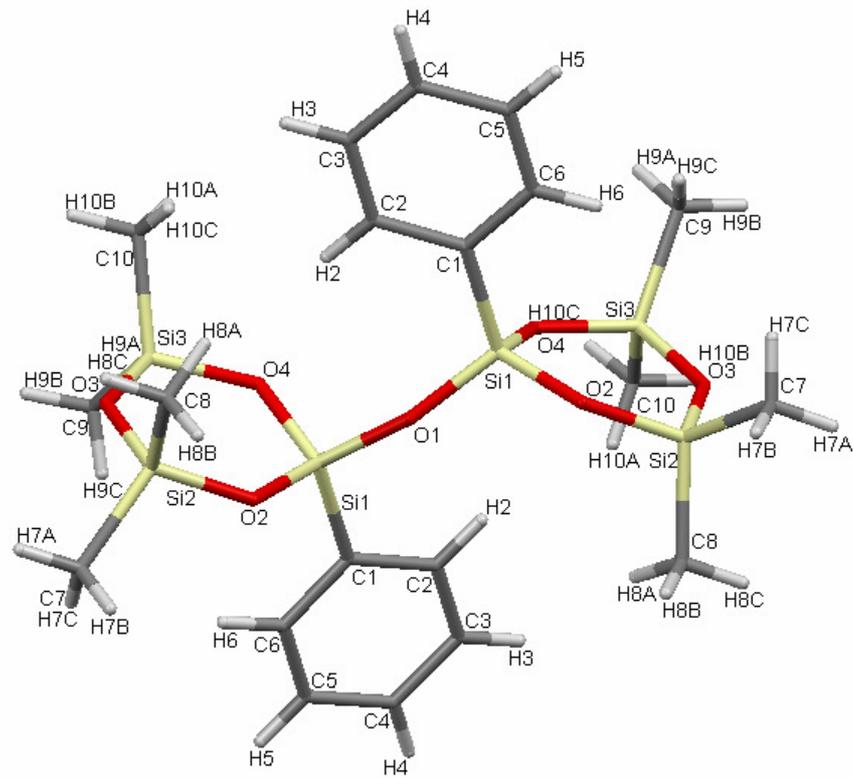


Abbildung 31: Kristallstruktur von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23)

Tabelle 6: Ausgewählte Atomabstände von (23) in Å

Si(1)-O(1)	1.6105(5)	Si(3)-O(4)	1.6456(10)
Si(1)-O(2)	1.6233(10)	Si(1)-C(1)	1.8534(15)
Si(1)-O(4)	1.6274(10)	Si(2)-C(7)	1.8398(16)
Si(2)-O(2)	1.6492(10)	Si(2)-C(8)	1.8408(16)
Si(2)-O(3)	1.6429(11)	Si(3)-C(9)	1.8443(18)
Si(3)-O(3)	1.6406(11)	Si(3)-C(10)	1.8413(16)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel von (23) in °

Si(1)-O(1)-Si(1)	158.17(11)	Si(1)-O(2)-Si(2)	132.15(6)
O(1)-Si(1)-O(2)	109.75(6)	Si(3)-O(3)-Si(2)	132.32(7)
O(1)-Si(1)-O(4)	109.29(6)	Si(1)-O(4)-Si(3)	131.91(7)
O(2)-Si(1)-O(4)	107.26(5)	O(1)-Si(1)-C(1)	109.27(5)
O(3)-Si(2)-O(2)	106.26(5)	C(7)-Si(2)-C(8)	112.08(8)
O(3)-Si(3)-O(4)	106.41(5)	C(10)-Si(3)-C(9)	112.79(9)

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle an.

Die Kristallstruktur von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (**23**) wird in Abbildung 31 gezeigt, Tabelle 6 und Tabelle 7 beinhalten die dazugehörigen Atomabstände und Bindungswinkel. Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und hat eine Symmetrieebene. Das Cyclotrisiloxan im Molekül ist fast planar und weist nur einen geringen Torsionswinkel von maximal $-15,37$ bis $16,75^\circ$ auf. Der Silizium-Sauerstoff Abstand im Ring mit einer Länge von $1,623$ bis $1,645$ Å entspricht dem ähnlicher Ringe (vgl. Kristallstruktur von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**), Kapitel 3.5.1, bzw. Kristallstruktur von Hexaphenylcyclotrisiloxan¹³⁵ bzw. D3 (**13**)^{136,137}). Dasselbe gilt für den Silizium-Kohlenstoff Abstand mit einer Länge von $1,840$ bis $1,853$ Å. Sie entsprechen den typischen Silizium-Kohlenstoff Einfachbindungsängen¹³⁹. Die Winkel der Si-O-Si Bindungen im Ring betragen zwischen $131,9$ und $132,3^\circ$. Der Winkel der Si-O-Si Brücke hat einen Wert von $158,2^\circ$. Dieser liegt damit zwischen dem von Hexamethyldisiloxan mit 149° und dem von Hexaphenyldisiloxan mit 180° ¹⁴⁰. Die Si-O Bindungslänge der Brücke beträgt $1,611$ Å und ist somit etwas kürzer als die von Hexamethyldisiloxan mit $1,626$ und Hexaphenyldisiloxan mit $1,616$ ¹⁴⁰.

In Abbildung 32 und Abbildung 33 sind das ^1H und das $\{^1\text{H}\}$ entkoppelte ^{29}Si NMR Spektrum von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (**23**) gezeigt. Wie schon bei dem entsprechenden Edukt 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) zeigt sich, dass bei den Methylgruppen zwischen äquatorial und axial unterschieden werden kann. Die ^{29}Si NMR Daten zeigen das $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Signal bei $-6,9$ ppm und das SiHPh Signal bei $-71,7$ ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplung von 254 Hz. Abbildung 27 zeigt das $\{^1\text{H}\}$ entkoppelte ^{29}Si NMR Spektrum von (**15**). Es ist zu erkennen, dass die zwei CH_3 -substituierten Siliziumatome durch die ^2J Kopplungen mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppen in ein Septett aufgespalten sind ($^2\text{J}_{\text{Si-H}} = 7$ Hz). Das wasserstoffsubstituierte Siliziumatom wird durch die durch die ^2J Kopplung mit den zwei aromatischen Wasserstoffatomen in ortho- Stellung ein Triplett aufgespalten, durch die nächsten zwei Wasserstoffatome in meta- Stellung erfolgt eine weitere Aufspaltung in ein Triplett. (siehe Abbildung 33).

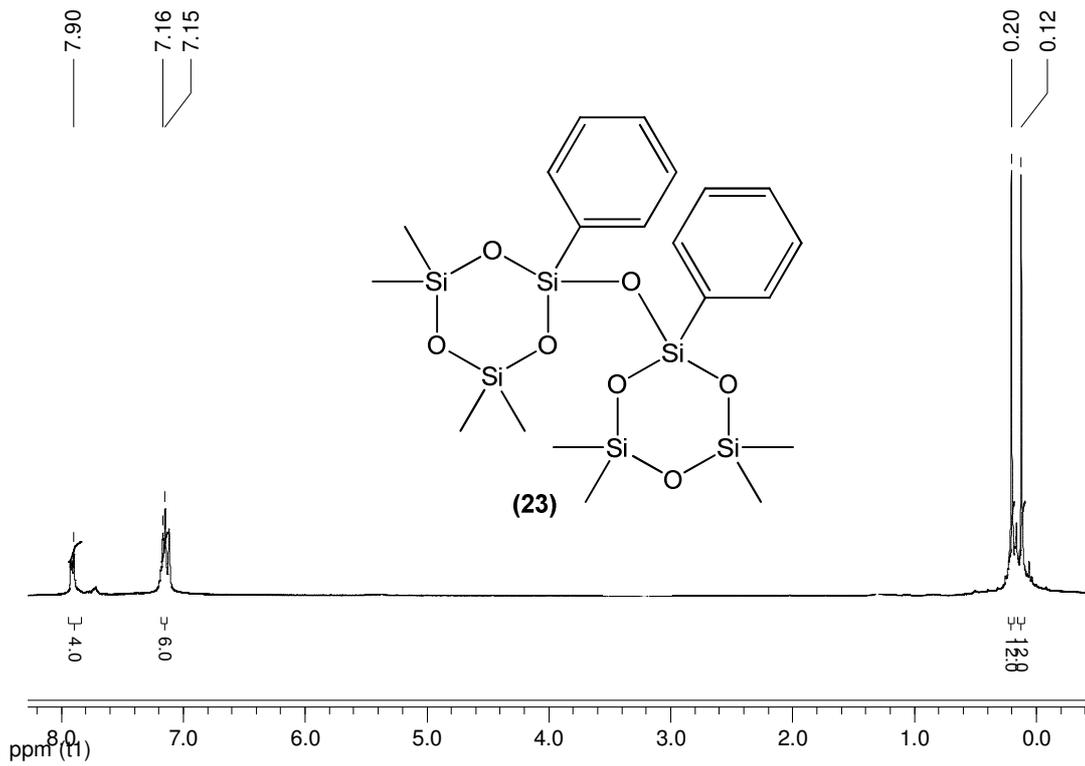


Abbildung 32: ^1H NMR Spektrum von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23)

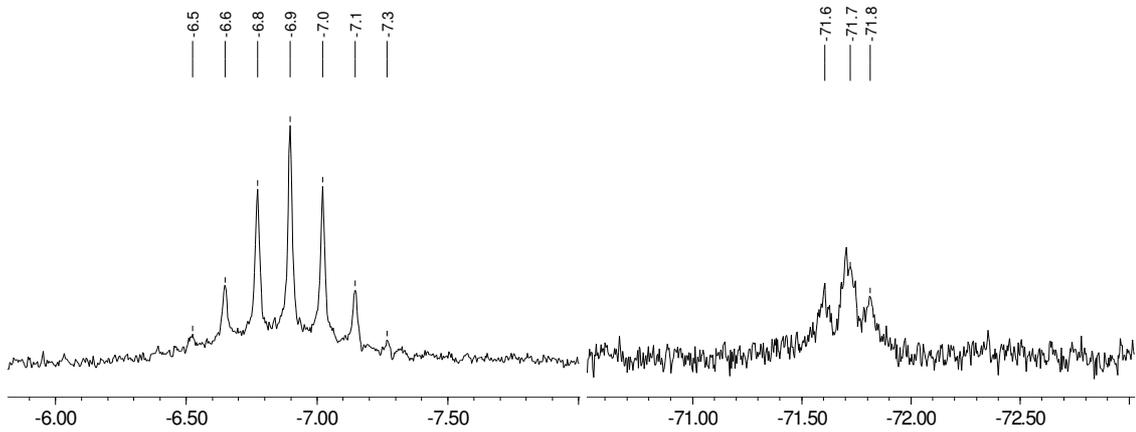
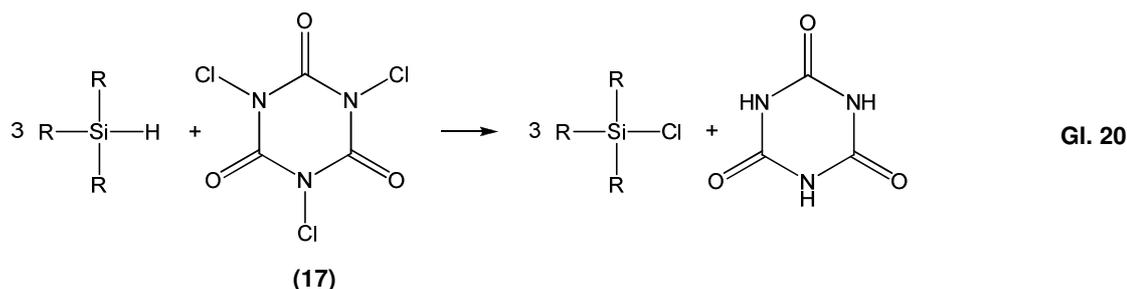


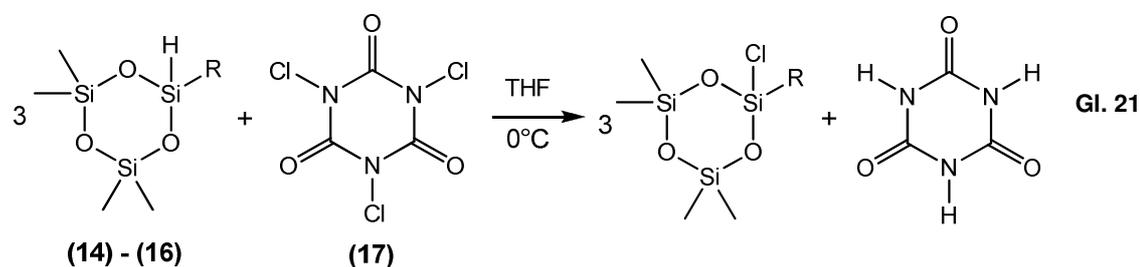
Abbildung 33: ^{29}Si NMR Spektrum von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23)

3.6.2 Katalytische Umsetzung mit Chlor

Um Si-H Bindungen zu halogenieren, wurde in dieser Arbeit Trichlorisocyanursäure (**17**) als Chlorierungsreagenz verwendet¹⁴¹. Trichlorisocyanursäure (**17**) setzt sich durch die Abgabe von 3 Äquivalenten Chlor zu Isocyanursäure um, siehe Gl. 20.



Auch die monohydridfunktionellen Cyclotrisiloxane (**14**) – (**16**) lassen sich problemlos in Chlor-funktionelle Cyclotrisiloxane umsetzen (siehe Gl. 21).



Monhydridofunktioneller Ring: R = Me (**14**), Ph (**15**), t-Bu (**16**); monochlorierter Ring: R = Me, Ph (**18**), t-Bu

Im Folgenden wird die Chlorierung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) mit Trichlorisocyanursäure (**17**) zum flüssigen 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (**18**) genauer besprochen. Die Reaktion läuft selektiv ohne Bildung von Nebenprodukten. Anhand der ¹H und ²⁹Si NMR Spektren kann das bislang unbekannte 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (**18**) eindeutig identifiziert werden (siehe Abbildung 34 und Abbildung 35). Vergleicht man es mit den Spektren des entsprechenden Ausgangsproduktes 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) (siehe Abbildung 26 und Abbildung 27, Seite 46), so ist wiederum im ¹H NMR Spektrum die Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen CH₃ Gruppen zu sehen. Im {¹H} gekoppelten ²⁹Si NMR Spektrum kann

man wiederum die $^2J_{\text{Si-H}}$ Kopplung der CH_3 substituierten Siliziumatome von 7,4 Hz, sowie die $^3J_{\text{Si-H}}$ Kopplung mit den aromatischen Wasserstoffatomen in einer Größe von 6,7 Hz sehen.

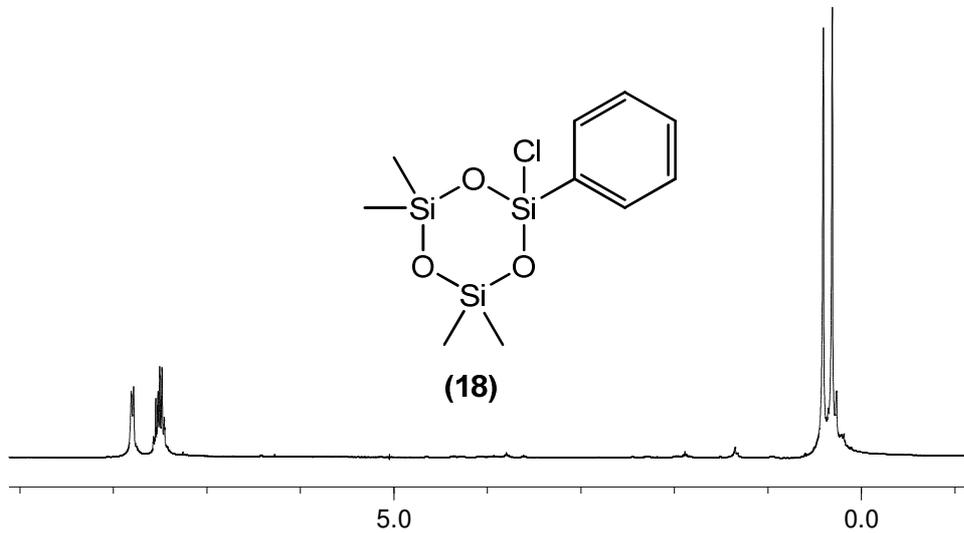


Abbildung 34: ^1H NMR Spektrum von 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (18)

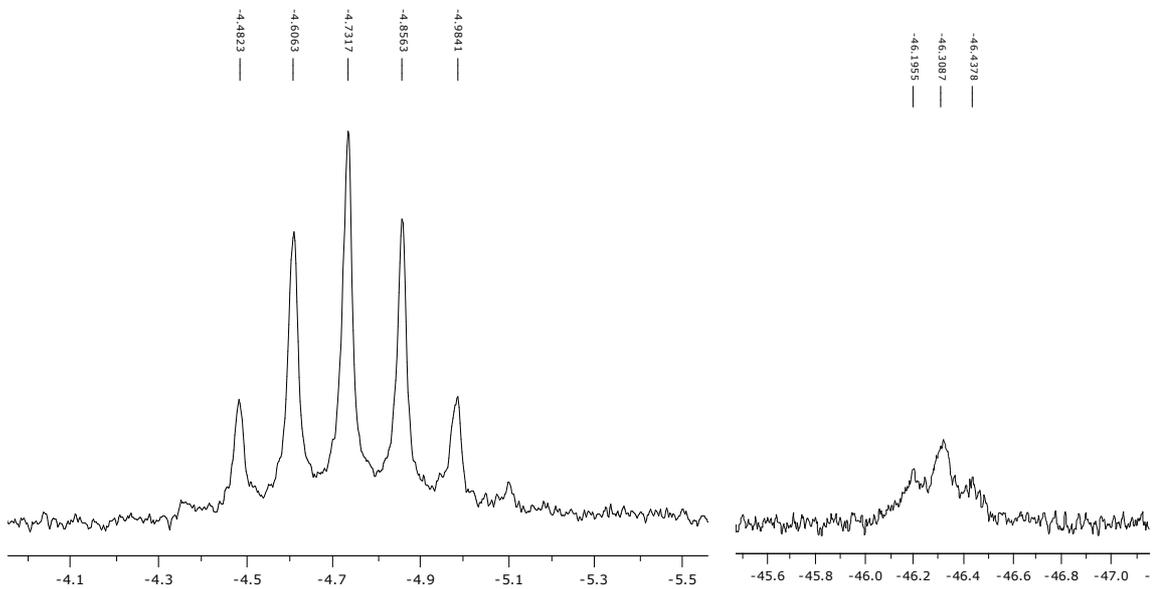


Abbildung 35: ^{29}Si NMR Spektrum von 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (18)

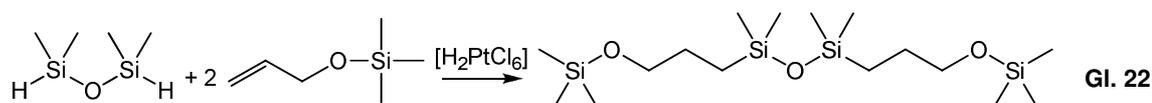
3.7 Hydrosilylierungsreaktionen

Eine weitere Methode der Funktionalisierung von Si-H-Gruppen stellen Hydrosilylierungsreaktionen dar.

Um geeignete allylsubstituierte funktionelle Hydrosilylierungsreagenzien zur Umsetzung der dargestellten hydridofunktionellen Cyclotrisiloxane zu finden, wurden zunächst Versuche mit Modellsubstanzen durchgeführt.

In diesem Kapitel werden die wesentlichsten Versuche, die auch die Grundlage zu darauf folgenden Versuchen mit den Verbindungen 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**), 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) und 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**) bilden, beschrieben.

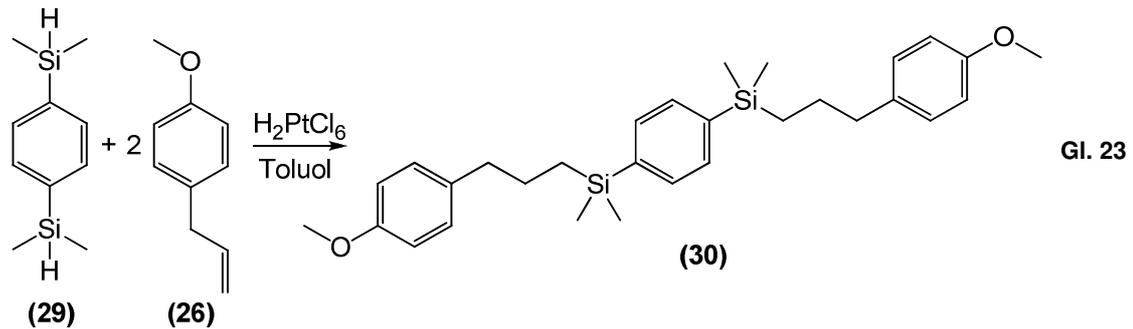
Als wichtigste Arbeitsvorschrift für diese Arbeit diente ein Artikel von Braun et al, der die Umsetzung von α,ω -Dihydridooligosiloxanen mit Allyloxytrimethylsilan beschreibt¹⁴² (siehe Gl. 22).



Als Modellsubstanzen zur Evaluierung der Reaktionsbedingungen wurde 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol (**29**) verwendet.

3.7.1 1,4-Bis{[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (**30**)

Die bislang unbekannte Verbindung wird durch die Hydrosilylierungsreaktionen von 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol (**29**) mit 4-Allylanisol (**26**), wie in Gl. 23 gezeigt, synthetisiert. Die Hydrosilylierung erfolgt mittels H_2PtCl_6 in Toluol bei 110°C. Von der Verbindung 1,4-Bis{[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (**30**) konnten durch Umkristallisation aus Isopropanol Kristallstrukturdaten erhalten werden und die Kristalle gemessen werden.



1,4-Bis[[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol **(30)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. In Abbildung 37 ist die Packung der Moleküle gezeigt. Abbildung 36 zeigt, dass zwei in den Strukturparametern leicht unterschiedliche Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Jedes der zwei Moleküle ist symmetrisch aufgebaut. In Tabelle 8 und Tabelle 9 sind die entsprechenden Bindungslängen sowie Bindungswinkel aufgelistet. Die Werte für die Silizium-Sauerstoff Bindungslängen liegen zwischen 1,368 bis 1,643 Å, die Silizium-Kohlenstoffabstände zwischen 1,867 und 1,882 Å, also in dem für diese Bindungen typischen Bereich. Der Winkel der C(Phenyl)-Si-C(Alkyl) Bindung beträgt in den beiden Molekülen 108,4 und 111,0 °.

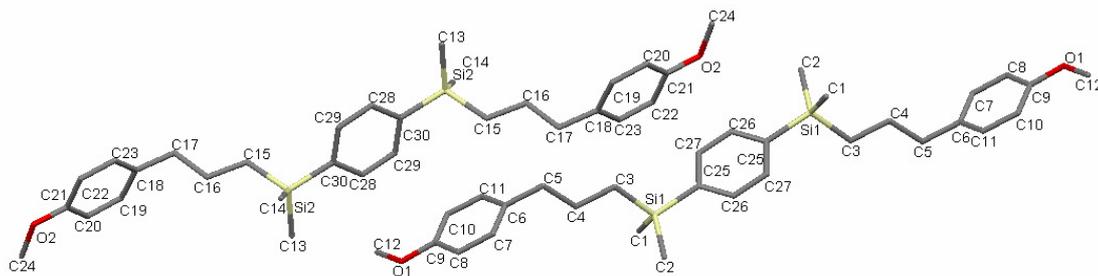


Abbildung 36: Kristallstruktur von 1,4-Bis[[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol (30)

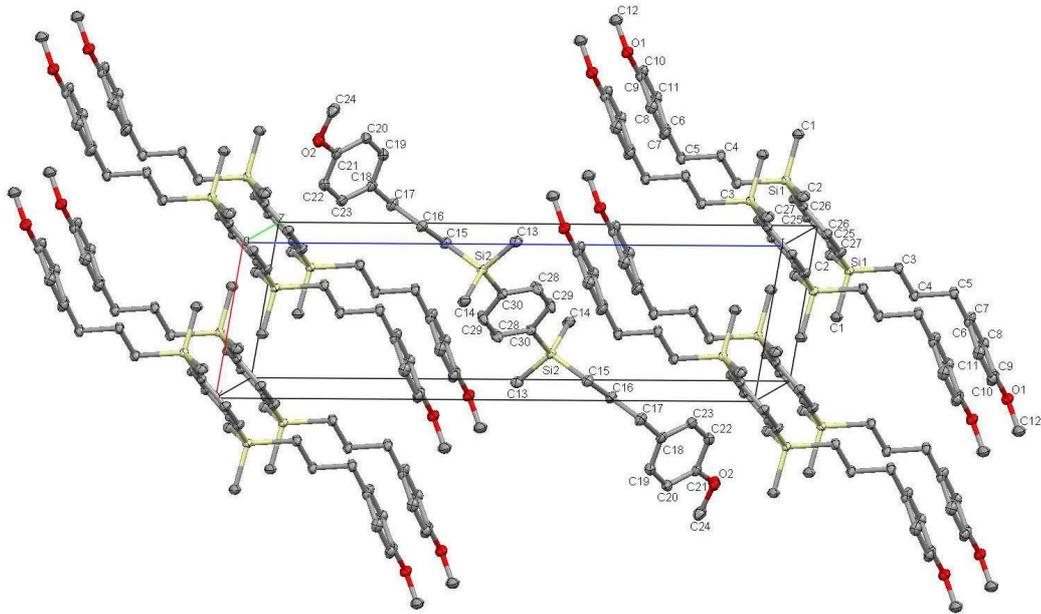


Abbildung 37: Packung von 1,4-Bis[[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol (30)

Tabelle 8: Ausgewählte Atomabstände von (30) in Å

Si(1)-C(1)	1.8695(11)	Si(2)-C(15)	1.8788(11)
Si(1)-C(2)	1.8725(11)	Si(2)-C(30)	1.8790(10)
Si(1)-C(25)	1.8754(10)	O(1)-C(9)	1.3679(12)
Si(1)-C(3)	1.8817(10)	O(1)-C(12)	1.4239(14)
Si(2)-C(13)	1.8668(11)	O(2)-C(21)	1.3756(13)
Si(2)-C(14)	1.8691(11)	O(2)-C(24)	1.4275(15)

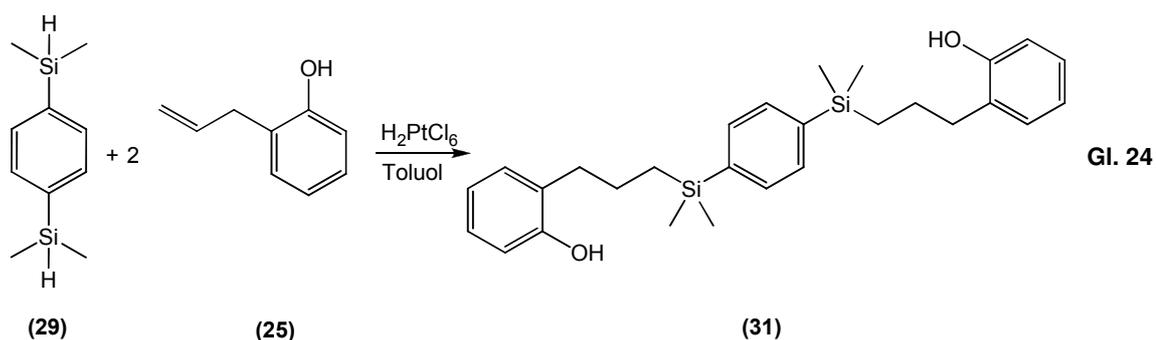
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel von (30) in °

C(1)-Si(1)-C(2)	109.80(5)	C(13)-Si(2)-C(15)	109.52(5)
C(1)-Si(1)-C(25)	108.60(5)	C(14)-Si(2)-C(15)	108.32(5)
C(2)-Si(1)-C(25)	110.03(5)	C(13)-Si(2)-C(30)	108.80(5)
C(1)-Si(1)-C(3)	108.46(5)	C(14)-Si(2)-C(30)	110.36(5)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.92(5)	C(15)-Si(2)-C(30)	108.35(5)
C(25)-Si(1)-C(3)	111.00(4)	C(9)-O(1)-C(12)	117.07(9)
C(13)-Si(2)-C(14)	111.44(5)	C(21)-O(2)-C(24)	116.72(9)

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle an.

3.7.2 1,4-Bis{[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (31)

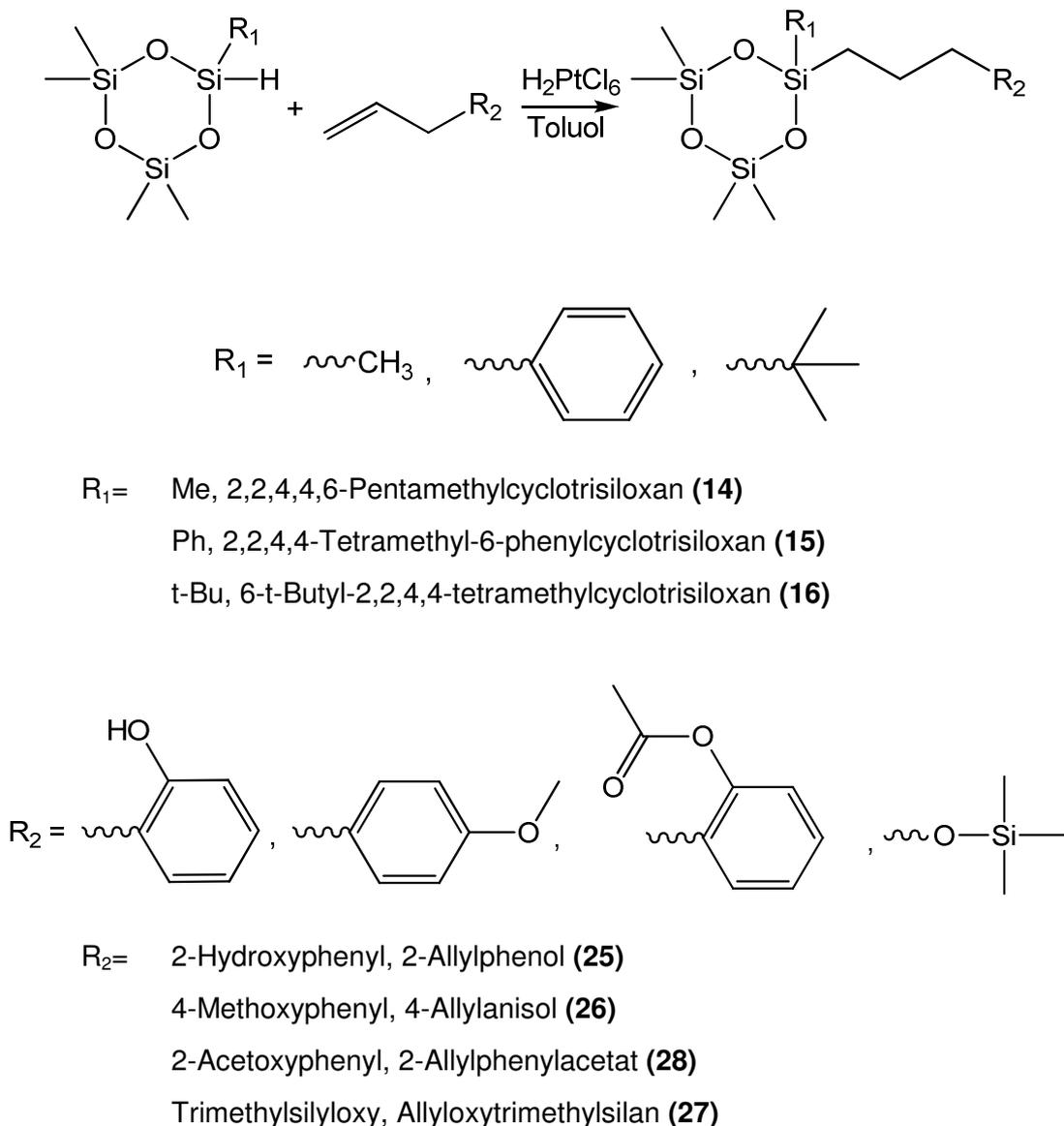
1,4-Bis{[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (**31**) wird in einem japanischen Patent¹⁴³ von Dow Corning Silicones erwähnt und soll zur Modifizierung von Polycarbonaten dienen. Aus dem Patent konnte jedoch keine Information über spektroskopische Daten sowie Schmelz- und Siedepunkt des Produktes gewonnen werden. Die Darstellung von (**31**) in dieser Arbeit erfolgte ebenfalls wie in Gl. 24 gezeigt durch Hydrosilylierung von 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol (**29**) mit 2-Allylphenol (**25**) mit einem Pt- Katalysator. Die Umsetzung funktioniert, ebenso wie die von 4-Allylanisol (**26**) (siehe vorherige Seite), problemlos, auch die Hydroxyfunktion bleibt erhalten. Aus diesem Grund wurden sowohl 2-Allylphenol als auch 4-Allylanisol als Reagenzien zur Hydrosilylierung der neu dargestellten hydridofunktionellen Cyclo- und Oligosiloxane eingesetzt.



Aus diesem Grund wurden sowohl 2-Allylphenol als auch 4-Allylanisol als Reagenzien zur Hydrosilylierung der neu dargestellten hydridofunktionellen Cyclo- und Oligosiloxane eingesetzt.

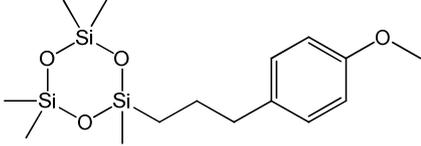
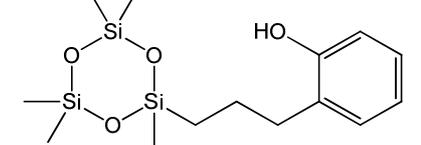
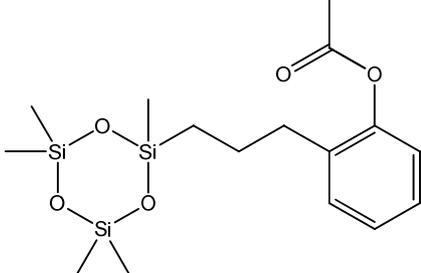
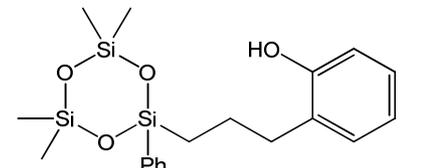
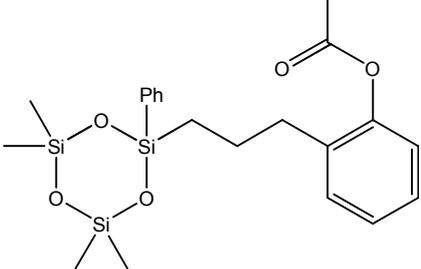
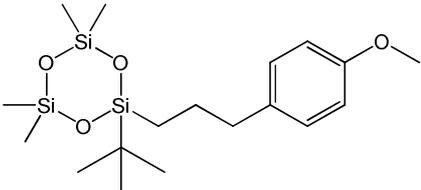
3.8 Hydrosilylierung von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

Der Reaktionsablauf der Hydrosilylierung von monohydridofunktionellen Cyclooligosiloxanen ist in Schema 14 gezeigt. Insgesamt ist zu sagen, dass alle Kombinationen der Hydrosilylierung, die sich aus Schema 14 ergeben, quantitativ ablaufen. Tabelle 10 gibt eine Übersicht der auf diesen Weg erhaltenen Verbindungen.



Schema 14: Hydrosilylierung von monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

Tabelle 10: Übersicht der hydrosilylierten monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxane

Formel	Verbindungsnummer und Name
	2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (43)
	2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (44)
	2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (45)
	2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (58)
	2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (59)
	2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2- <i>t</i> -butyl-cyclotrisiloxan (60)

Die Hydrosilylierungen von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit 2-Allylphenol (**25**), 4-Allylanisol (**26**) und 2-Allylphenylacetat (**28**) nach Schema 14 führen zu den Produkten 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**43**), 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**44**) und 2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**45**) (siehe 4.15.1, 4.15.2 und 4.15.3).

Die Hydrosilylierungen von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit 2-Allylphenol (**25**) und 2-Allylphenylacetat (**28**) nach Schema 14 führen zu 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (**58**) und 2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (**59**) (siehe 4.16.4 und 4.15.5).

Die Hydrosilylierung von 6-*t*-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (**16**) mit 4-Allylanisol (**26**) nach Schema 14 führt zu 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-*t*-butyl-cyclotrisiloxan (**60**) (siehe 4.15.6).

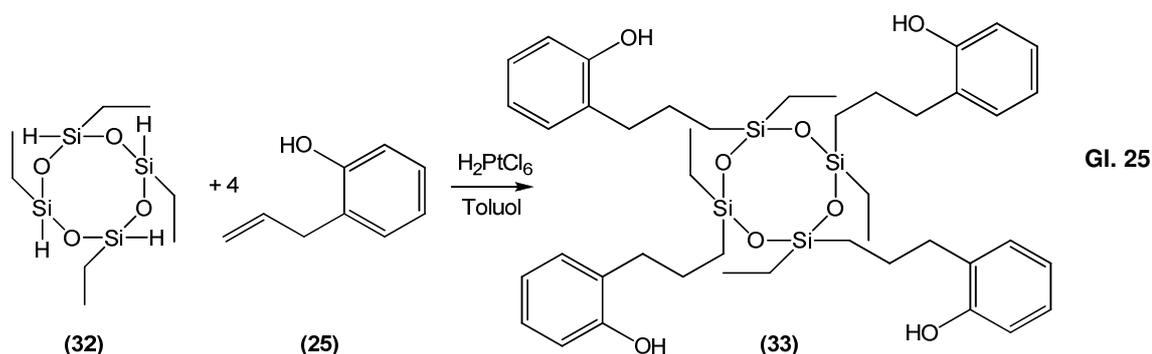
Wie bereits in Kapitel 3.7 und 3.12 ausgeführt wurde, funktioniert die Hydrosilylierung zu 100 % laut ^1H NMR. Mit dem Hydrosilylierungsprodukt 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**43**) wurde eine anionische Ringöffnung durchgeführt, siehe Kapitel 3.10.4.

3.9 Hydrosilylierung von tetrahydrofunktionellen Cyclotetrasiloxanen

Um zu überprüfen, ob die mehrfache Hydrosilylierung an hydridofunktionellen Polymeren der Art (54) und (55) quantitativ durchführbar ist, wurde dies anhand der tetrahydrofunktionellen Modellspezies 2,4,6,8-Tetraethylcyclotetrasiloxan (32) getestet.

3.9.1 2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (33)

Die Verbindung wird wie in Gl. 25 gezeigt durch die Hydrosilylierung von 2,4,6,8-Tetraethylcyclotetrasiloxan (32) mit 2-Allylphenol (25) dargestellt. Der Umsatz erfolgt zu 100 % und ergibt das erwartete Isomergemisch.



3.9.2 2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (34)

Die Darstellung von 2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (34) erfolgt analog zur 2,4,6,8-Tetraethylcyclotetrasiloxan (32) nach Gl. 25. Auch hier funktioniert die Umsetzung laut NMR zu 100 %.

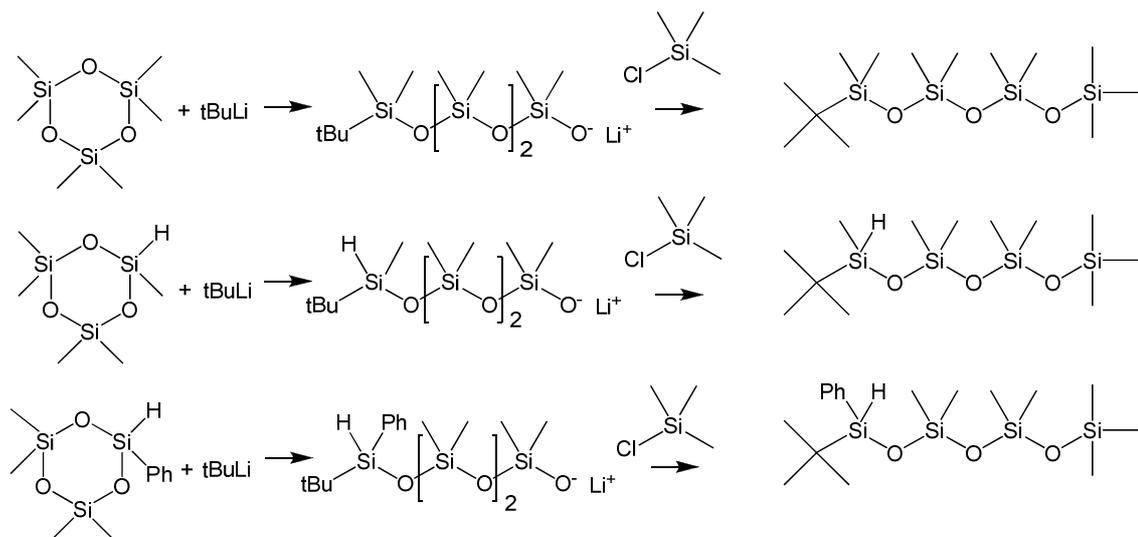
Die erfolgreiche mehrfache Hydrosilylierung an einem hydridofunktionellen Ring diente somit als Ausgangsbasis für die folgenden Hydrosilylierungen an erstmals synthetisierten monofunktionellen Oligosiloxanen und hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen (siehe 3.12 und 3.8).

3.10 Anionische Ringöffnung von monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

Bei der anionischen Ringöffnung von monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen stellt sich die Frage, ob solche Ringe gezielt an einer Stelle geöffnet werden können und somit Oligo- und Polymere mit streng periodischer Kettenabfolge aufgebaut werden können.

3.10.1 Vergleich der anionischen Ringöffnung von D3 (13), 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) und 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Die Verbindungen (13) – (15) wurden mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 umgesetzt und die Reaktion durch Zugabe von Trimethylchlorsilan gestoppt. Die 3 Reaktionen (siehe 4.16.1, 4.16.2 und 4.16.3) wurden zur gleichen Zeit parallel durchgeführt um eine gute Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ringöffnung an der Si-H substituierten Stelle des Cyclotrisiloxans stattfindet, wie in Schema 15 gezeigt wird. Dies kann anhand der Spektren (siehe Abbildung 38) bewiesen werden.



Schema 15: Anionische Ringöffnung von D3 (13), 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) und 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Man erkennt im ^{29}Si NMR Spektrum bei 7,0 bis 7,2 ppm jeweils klar das trimethylsilylsubstituierte Kettenende. Bei 10,1, -0,2 und -8,3 ppm kann man jeweils die *tert*-butylsubstituierte Gruppe sehen. Es ist gut zu erkennen, dass in den Spektren von 7-*t*-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (**49**) und 7-*t*-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (**50**) (siehe Abbildung 38) das Signal des Si-H substituierten Kettenendes eindeutig dominierend ist. Ein *tert*-butyldimethylsubstituiertes Kettenende wie bei 1-*t*-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonamethyltetrasiloxan (**46**) (siehe Abbildung 38), das bei rund 10 ppm zu sehen ist, ist hier nur als Nebenprodukt (unter 10%) entstanden. Somit kann gesagt werden, dass das Cyclotrisiloxan selektiv an der Si-H substituierten Bindung geöffnet wird. Gleichzeitig lässt sich jedoch ebenso klar erkennen, dass parallel eine lebende ringöffnende Polymerisation abläuft und neben den Tetrasiloxanen (**49**) und (**50**) im Falle von (**14**) und (**15**) auch längere Siloxane entstehen.

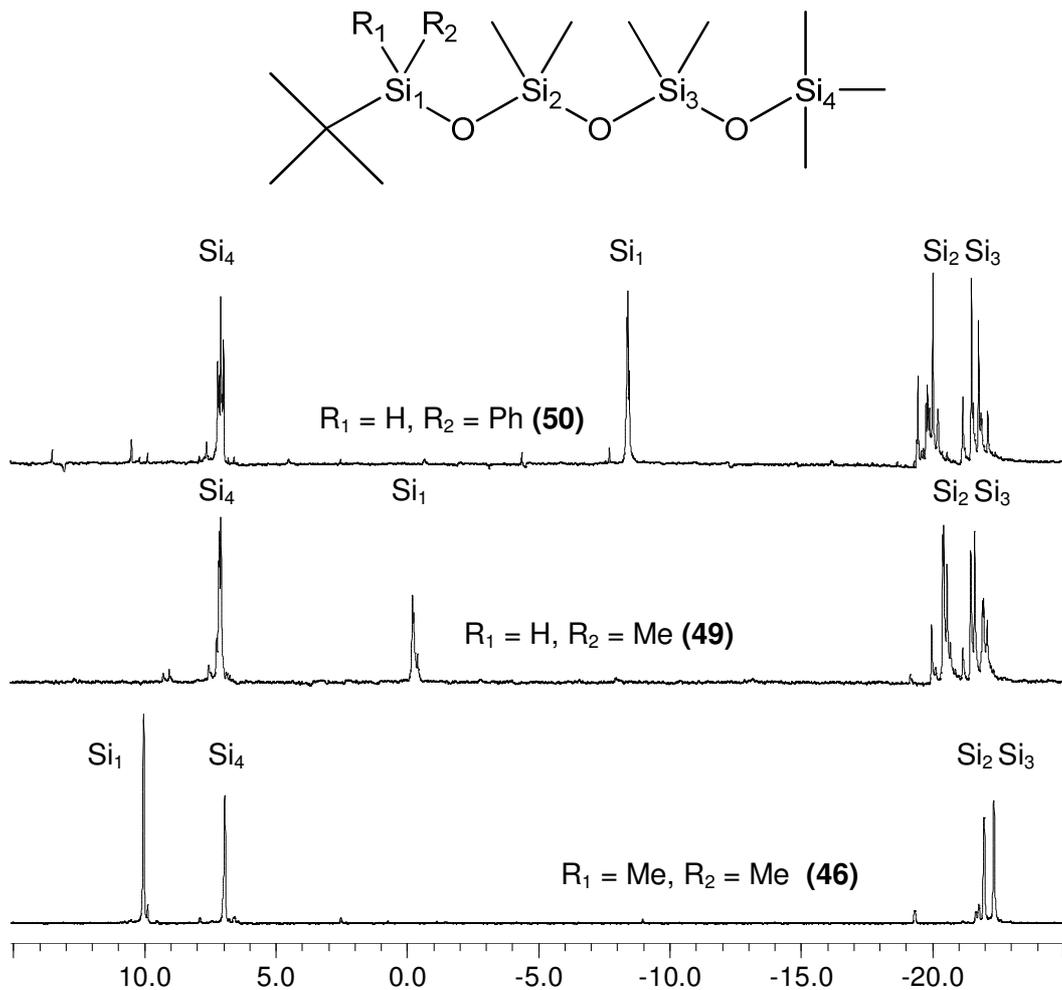
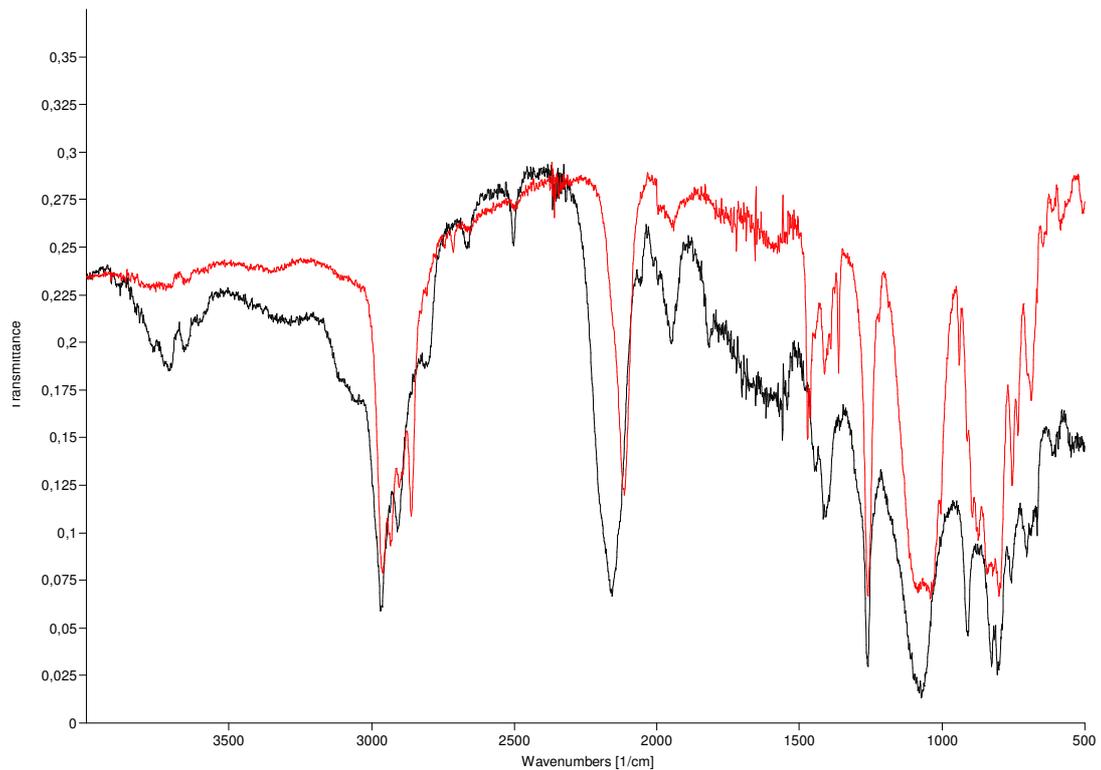


Abbildung 38: ^{29}Si INEPT NMR Spektren von 1-*t*-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonamethyltetrasiloxan (**46**), 7-*t*-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (**49**) und 7-*t*-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (**50**)

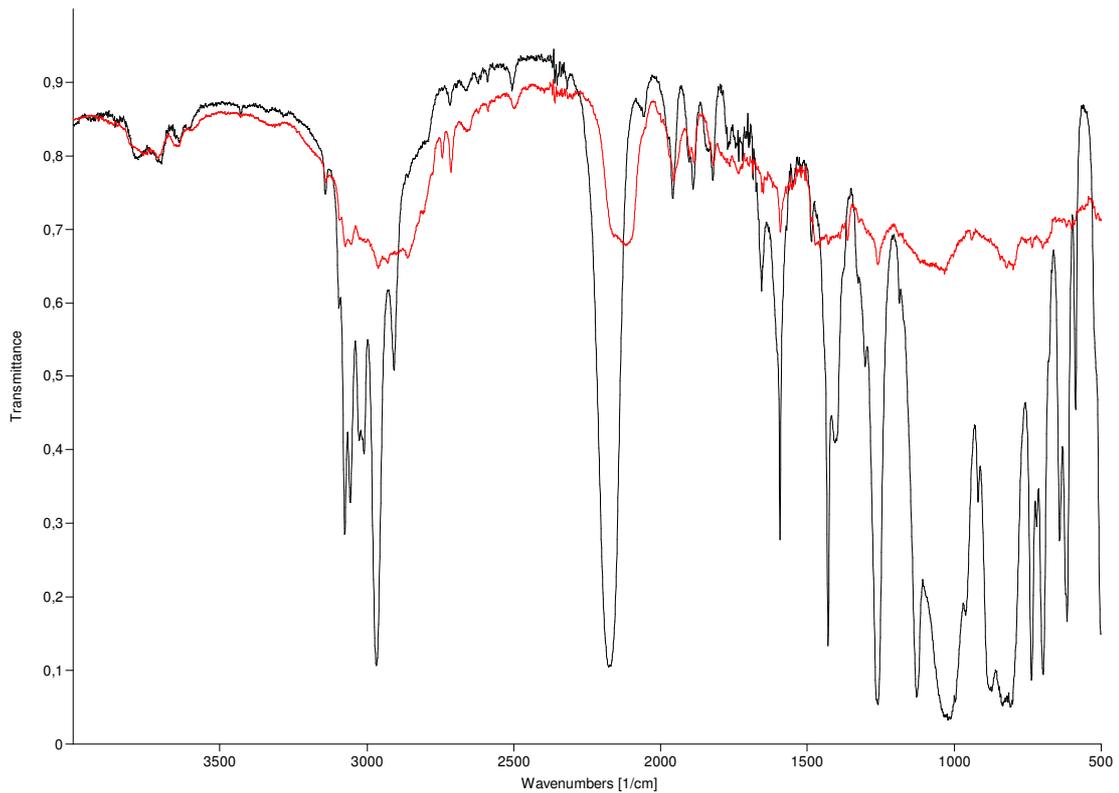
Ein Vergleich der IR Spektren der monomeren Cyclotrisiloxane 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) und 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) mit deren Oligomeren 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (**49**) und 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (**50**) ist in Abbildung 39 und Abbildung 40 gezeigt. Die beiden Abbildungen zeigen klar, dass die Si-H Funktion im Oligomer erhalten bleibt. In Abbildung 40 kann man die Verbreiterung der Banden des Oligomers im Vergleich zum Monomer erkennen.



Schwarz: 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**)

Rot: 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (**49**)

Abbildung 39: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) und 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (49)



Schwarz: 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**)

Rot: 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (**50**)

Abbildung 40: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15**) und 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (**50**)**

3.10.2 Destillation von 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (**49**)

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) zu 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (**49**) umgesetzt und das Produkt bei einem Druck von 0,05 mbar destilliert. Es soll geklärt werden, ob auch Isomere bei der Ringöffnung von (**14**) entstehen.

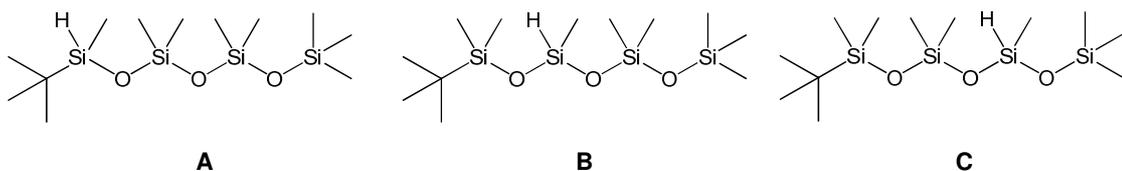


Abbildung 41: Mögliche Isomere Strukturen von (45**)**

In Abbildung 41 sind die möglichen Isomere, die bei der Ringöffnung entstehen können, gezeigt. Anhand der ^{29}Si INEPT NMR Spektren in Abbildung 43 zeigt sich, dass nur Isomer **A** bzw. längere Ketten mit endständigen Si-H Funktionen in größeren Mengen isolierbar ist. Die Isomere **B** und **C** entstehen in wesentlich geringeren Mengen und lassen sich nicht durch Destillation isolieren (kleine Signale zwischen 0 bis 10 ppm können von einem $\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Me}_2$ – substituierten Siliziumatom am Kettenende stammen, wie sie im Fall von Isomer **B** oder **C**, Abbildung 41, zu erwarten sind).

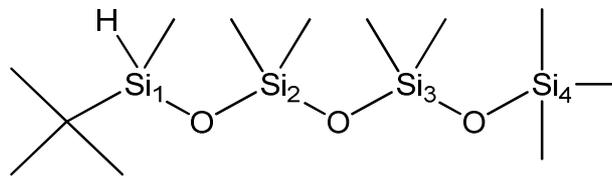


Abbildung 42: Formel von (49) zur Erklärung der ^{29}Si INEPT NMR Spektren aus Abbildung 43

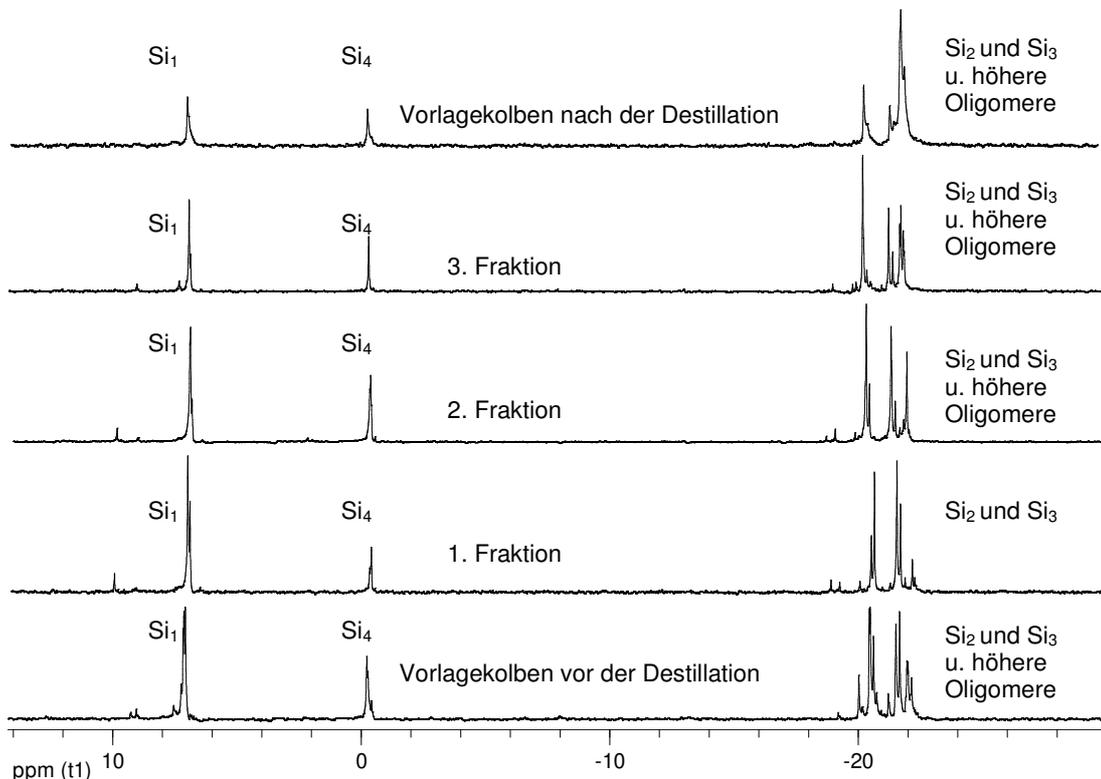


Abbildung 43: Vergleich der ^{29}Si INEPT NMR Spektren der Destillation von 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (49)

3.10.3 Ringöffnung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15) mit *t*-BuLi im Verhältnis 1:3 zu 19-*t*-Butyl-pentadecamethyl-7,13,19-triphenyl-7,13,19-trihydrido-decasiloxan (61)

Die anionische Ringöffnung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15) mit *t*-BuLi im Verhältnis 1:3 führt zu über 90 % zu 19-*t*-Butyl-pentadecamethyl-7,13,19-triphenyl-7,13,19-trihydrido-decasiloxan (61). Andere Ringöffnungsprodukte, wie in Kapitel 3.10.2 in Abbildung 43 gezeigt, oder Polymere, wie in Kapitel 3.10.2 in Abbildung 41 anhand von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) gezeigt, entstehen nur in geringen Mengen (siehe Abbildung 44).

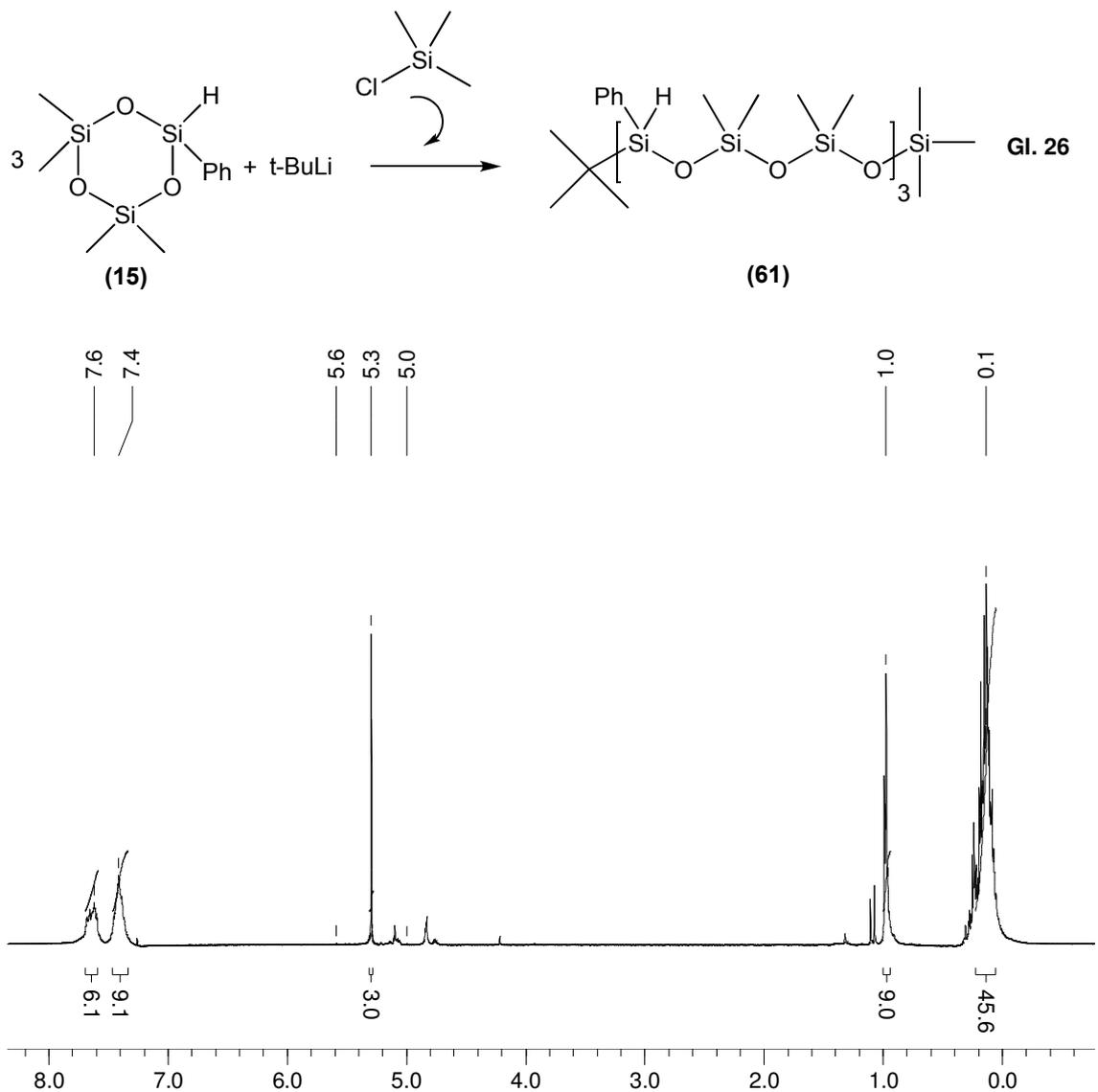


Abbildung 44: ^1H NMR Spektrum von (61)

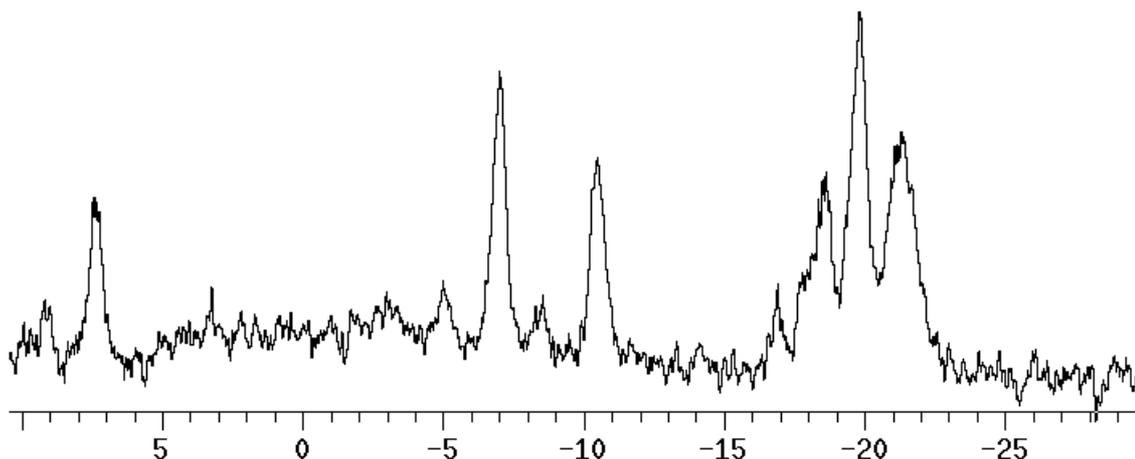


Abbildung 45: ^{29}Si NMR Spektrum von (61)

Im ^{29}Si NMR Spektrum von (61) erkennt man bei 7,5 ppm das Signal des t-butyl-substituierten Kettenendes, bei -8,8 das durch die $^1J_{\text{Si-H}}$ -Kopplung in ein Duplett aufgesplante phenylsubstituierte Siliziumatom, sowie im Bereich von -22 bis -18 ppm die weiteren methylsubstituierten Siliziumatome in der Kette (siehe Abbildung 45).

3.10.4 Ringöffnung von (43)

2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (43) wurde im Verhältnis 1:1 mit t-BuLi geöffnet und die Reaktion durch Zugabe von Dichlormethylsilan beendet (siehe Gl. 27). Anhand des ^{29}Si INEPT NMR Spektrums sieht man, dass der Ring zu über 90 % am funktionellen Siliziumatom geöffnet wird (siehe Abbildung 46). Hauptnebenprodukt sind länger-kettige Verbindungen des Typs $t\text{-Bu}[-\text{Me}(\text{R})\text{Si}-\text{O}-(\text{SiMe}_2\text{O})_2]_n\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$, wobei n 2 oder 3 und R ein 3-(4-Methoxyphenyl)-propyl – Rest sind.

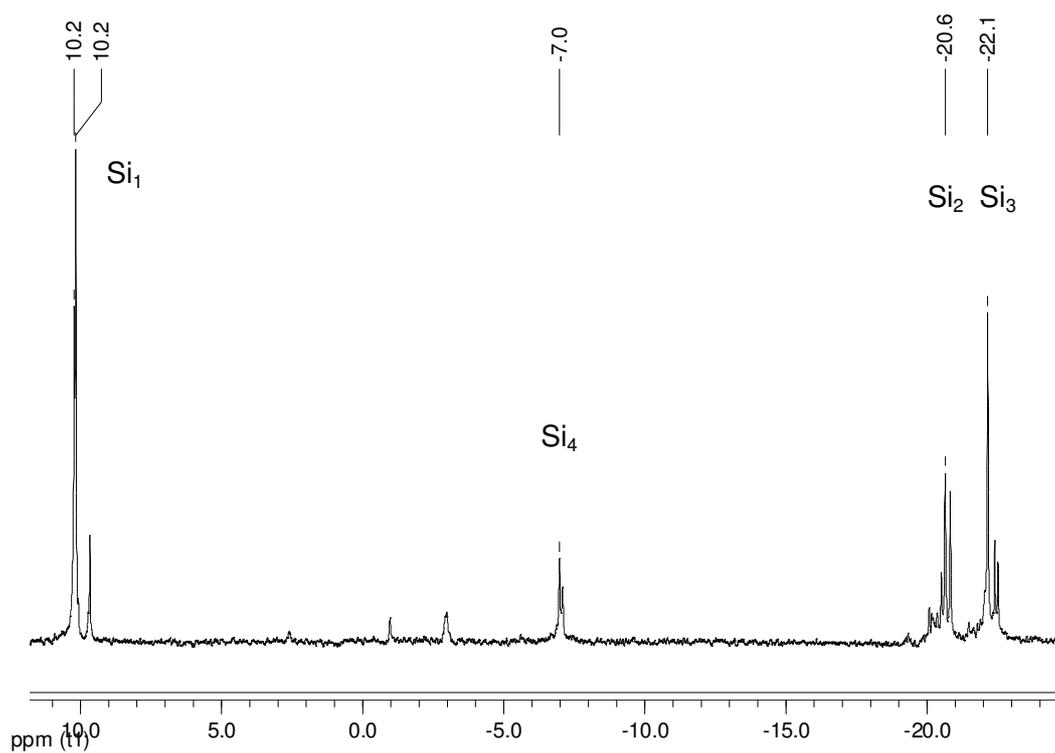
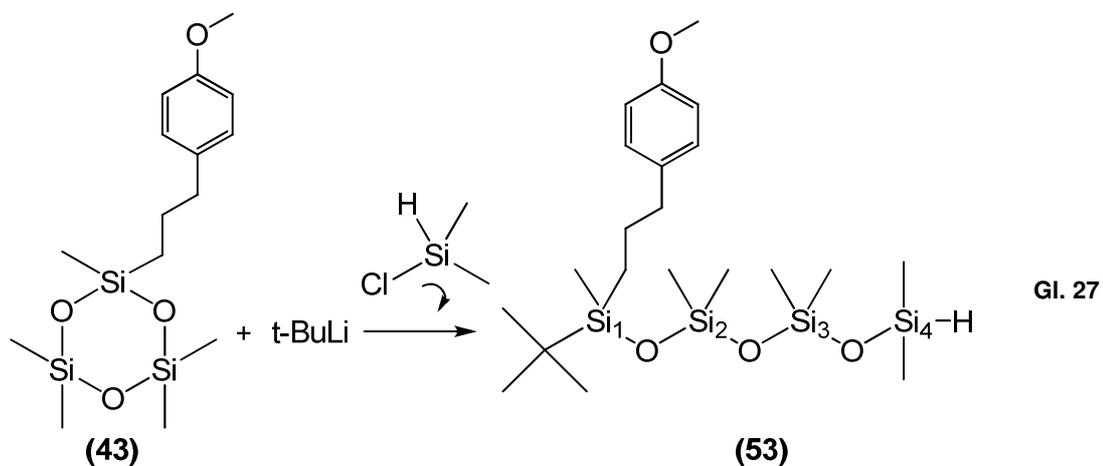


Abbildung 46: ^{29}Si INEPT NMR Spektrum von 1-(t-Butyl)-1-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-1,3,3,5,5,7,7-heptamethyl-tetrasiloxan (53)

3.11 Funktionelle Polymere

Die Verbindungen 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) und 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) sollten hinsichtlich ihres thermischen Polymerisationsverhaltens untersucht werden.

3.11.1 Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**)

Das hydridofunktionelle Polymer α -(Trimethylsilyl)- ω -[(trimethylsilyl)oxy]-poly[pentamethylcyclotrisiloxan] ist literaturbekannt⁹⁶. Bereits bei Versuchen (**14**) herzustellen und destillativ zu reinigen konnte beobachtet werden, dass sich größere Mengen (**54**) bilden.

Die Verbindung 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) kann sehr leicht thermisch polymerisiert werden. Bereits bei einer Temperatur von 70 °C kommt es zur Polymerisation, wie in Gl. 28 gezeigt wird. Abbildung 47 zeigt das Produkt Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**) als Rückstand einer Vakuumdestillation von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**). Bei einer weiteren Erhöhung der Badtemperatur der Destillation entsteht das Polymer Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**) (siehe 4.17.1). Dieses Polymer wurde im Vergleich zu dem von Handke⁹⁶ in der Literatur beschriebenen nicht durch Copolymerisation von Tetramethyldisiloxandiol (**2**) mit Dichlormethylsilan sondern durch die ringöffnende Polymerisation von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) dargestellt.

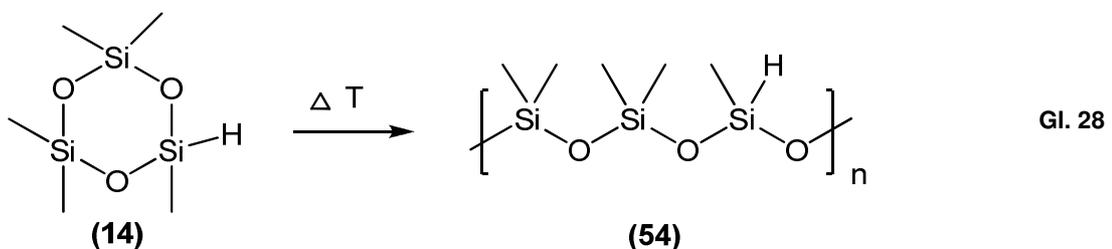




Abbildung 47: Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)

Anhand des ^1H NMR Spektrums (siehe Abbildung 47) ist ersichtlich, dass das Polymer von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) vorliegt (vgl. Weber¹⁴⁷). Ein ^{29}Si NMR Spektrum des von uns erstmals dargestellten Polymers Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (**55**) befindet sich in Kapitel 3.11.2, Abbildung 52.

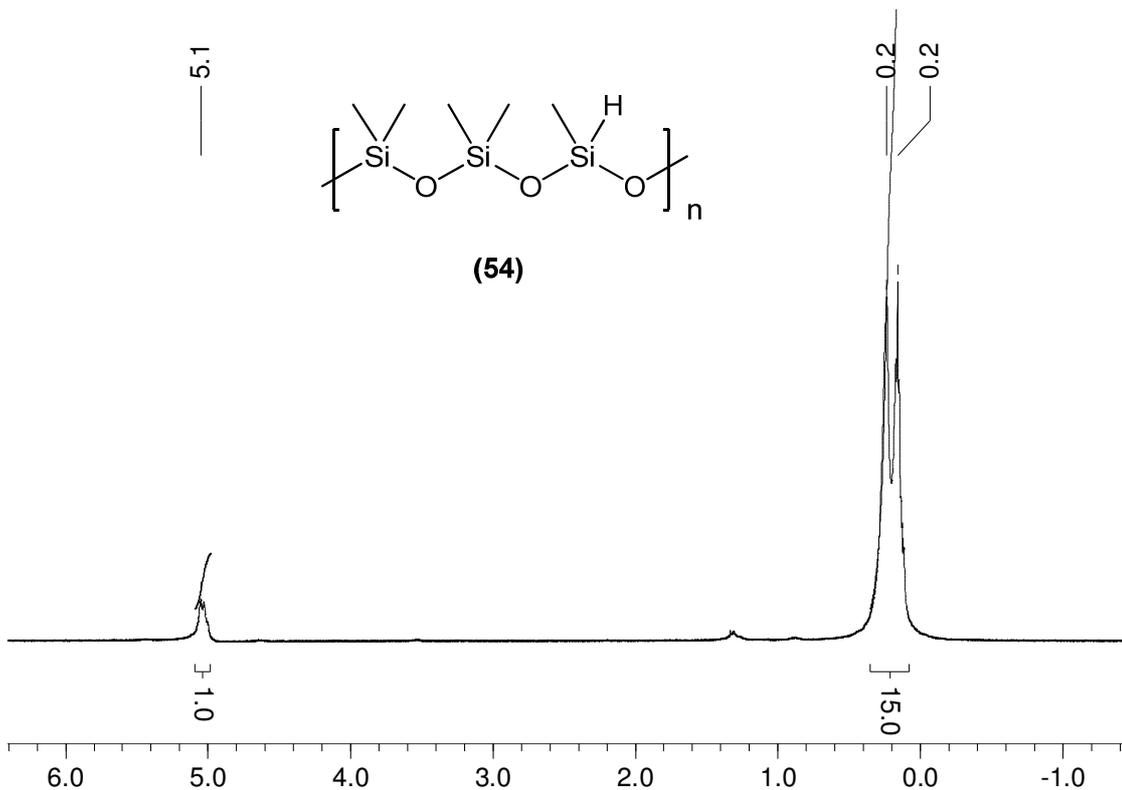
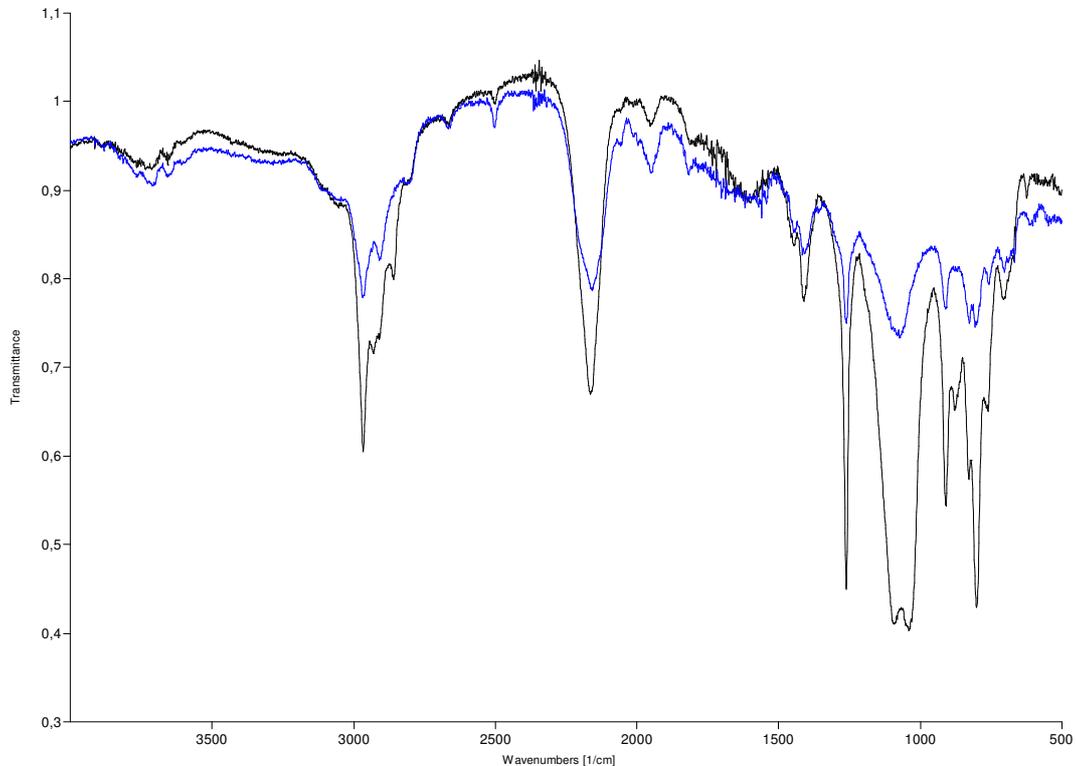


Abbildung 48: ^1H NMR Spektrum von Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)

Ein Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) und Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**) zeigt deutlich, dass die

funktionelle Si-H Gruppe, die im IR bei rund 2200 cm^{-1} sehr charakteristisch zu erkennen ist, bei der Polymerisation erhalten bleibt.



Legende:

schwarz: 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**)

blau: Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**)

Abbildung 49: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14**) Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**)**

3.11.2 Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (**55**)

Auch 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) kann sehr leicht thermisch polymerisiert werden. Bereits bei einer Temperatur von 80 °C kommt es zur Polymerisation, wie in Gl. 29 gezeigt wird. Abbildung 50 zeigt das Produkt Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (**55**) als Rückstand einer Vakuumdestillation von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**). Bei Erhitzen der Destillation auf eine Badtemperatur von über 80 °C kommt es zu einer Polymerisation, siehe Abbildung 50. Der verbleibende Ausgangsstoff 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) kann bei $T = 60\text{ °C}$ abdestilliert werden, bei

einer weiteren Erhöhung der Badtemperatur der Destillation entsteht das Polymer Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) **(55)** (siehe 4.17.2).

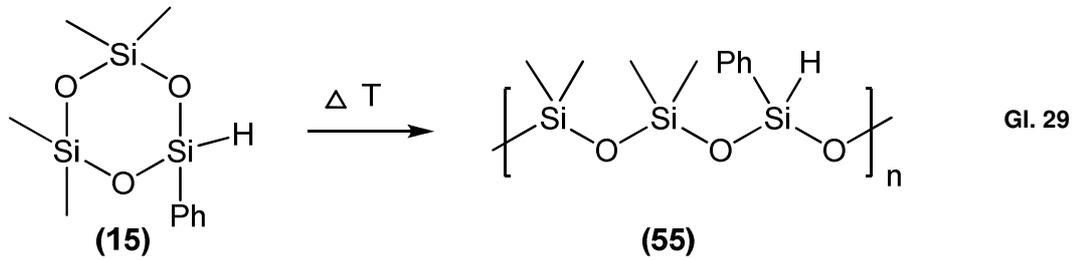
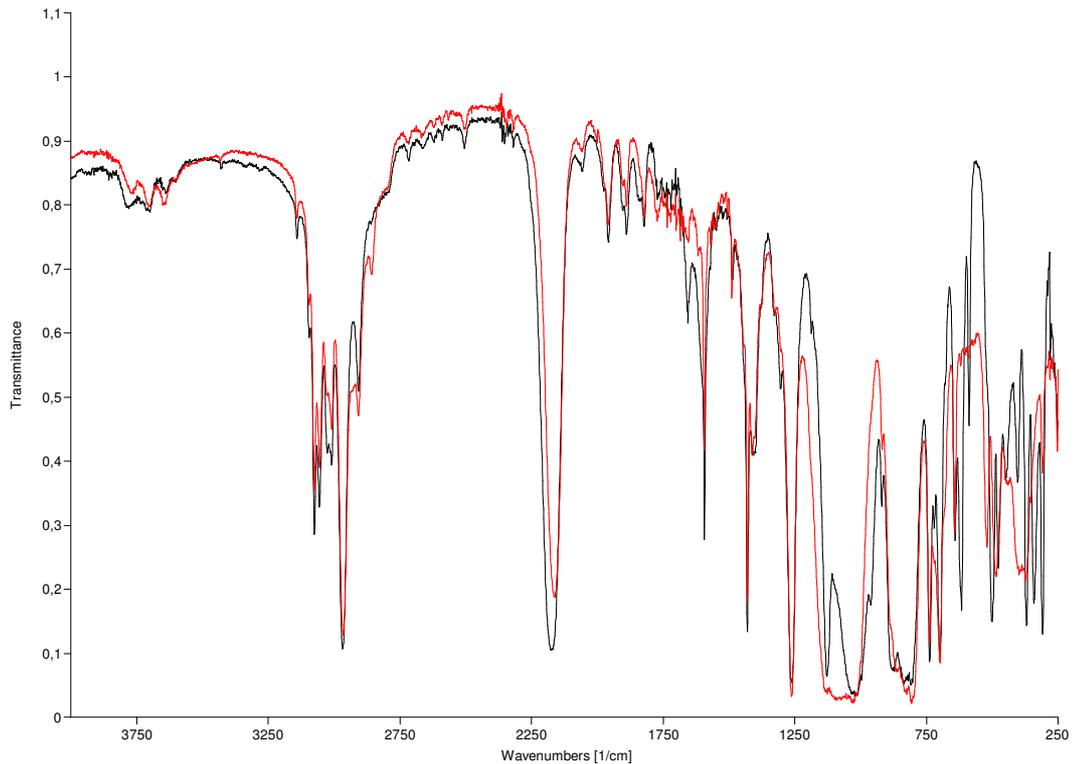


Abbildung 50: Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55)

Das IR Spektrum von Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) **(55)** im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan **(15)** zeigt deutlich, dass die im IR sehr charakteristisch zu bei 2200 cm^{-1} zu erkennende funktionelle Si-H Gruppe bei der Polymerisation erhalten bleibt, es ändern sich nur die Gerüstschwingungen rund um 500 cm^{-1} durch die Änderung der Struktur von einem Ring hin zu einer Kette.



Legende:

schwarz: 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**)

rot: Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (**55**)

Abbildung 51: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15**) und Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (**55**)**

Anhand des ^{29}Si NMR Spektrums (siehe Abbildung 52) erkennt man klar die SiHPH-Gruppen bei $\delta = -49,9$ mit einer $^1J_{\text{Si-H}}$ Kopplung von 250 Hz sowie die $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Gruppen bei $-19,3$ ppm. Dies ist vergleichbar mit den ^{29}Si NMR Spektren von Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (**54**) aus der Arbeit von Weber¹⁴⁷.

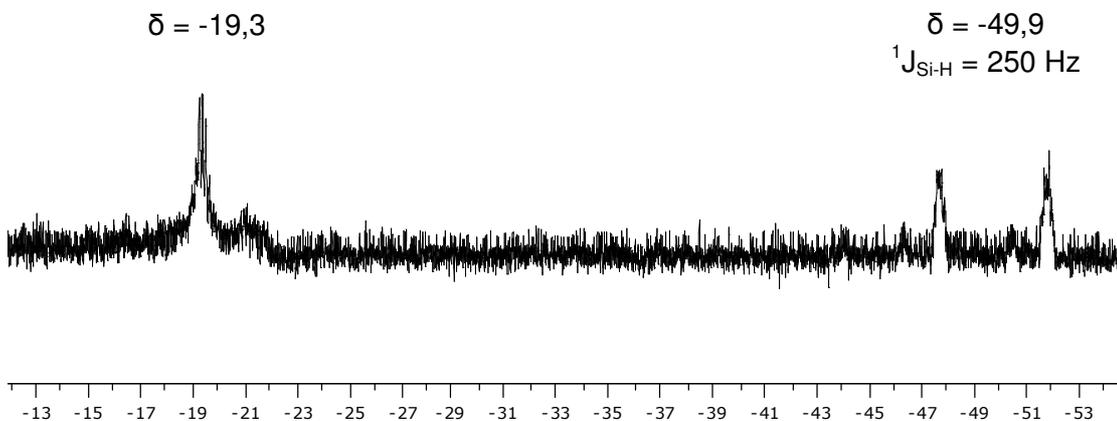
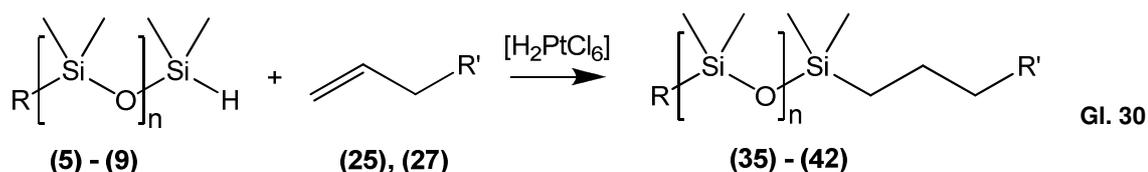


Abbildung 52: ^{29}Si NMR Spektrum von Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55**)**

3.12 Hydrosilylierung von monofunktionellen Hydridooligosiloxanen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Hydrosilylierung von monofunktionellen oligomeren und polymeren Hydridooligosiloxanen, deren Darstellung schon in Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Die Reaktion erfolgt wie in Gl. 30 dargestellt durch eine Hydrosilylierung des entsprechenden monofunktionellen Hydridooligosiloxans 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan **(4)**, 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan **(5)**, 1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan **(6)**, 1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan **(7)**, 1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan **(8)**, oder 1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan **(9)** mit einer Allylverbindung. Wie bereits in Kapitel 3.7 besprochen wurde, wurden im Zuge dieser Arbeit die Verbindungen 2-Allylphenol **(25)**, 4-Allylanisol **(26)** und Allyloxytrimethylsilan **(27)** verwendet.



R = Me; n = 9: **(5)**

R = n-Bu; n = 9: **(6)**

R = t-Bu; n = 9, 18, 27: **(7), (8), (9)**

R' = 2-Hydroxyphenyl: **(25)**

R' = Trimethylsilyloxy: **(27)**

R = t-Bu; n = 9, 18, 27 R' = 2-Hydroxyphenyl: **(35) - (37)**

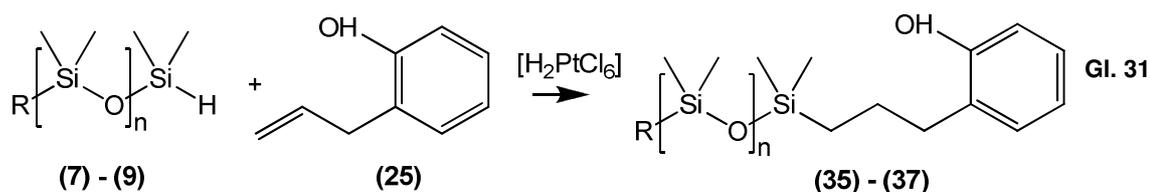
R = Me; n = 9, R' = 2-Hydroxyphenyl: **(28)**

R = n-Bu; n = 9, R' = 2-Hydroxyphenyl: **(39)**

R = t-Bu; n = 9, 18, 27 R' = Trimethylsilyloxy: **(35) - (37)**

3.12.1 Synthesen mit 2-Allylphenol

Durch Reaktion von 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (**4**), 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (**5**), 1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (**6**), 1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (**7**), 1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (**8**), und 1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (**9**) mit 2-Allylphenol (**25**) lassen sich quantitativ monofunktionelle Oligosiloxane aufbauen (siehe Gl. 31). Allylphenole lassen sich mit Si-H-Funktionen umsetzen, ohne dass dabei eine Schutzgruppe notwendig ist (siehe auch 2.7). Diese Reaktion gelingt sehr gut mit allen dargestellten 1-Hydridooligosiloxanen und findet praktisch ohne Nebenreaktionen quantitativ statt. Die Reaktionen wurden in Toluol unter Zugabe von Hexachloroplatinsäure als Katalysator bei 60°C durchgeführt.



Anhand der ^1H und ^{29}Si -NMR Spektren kann eine eindeutige Bestimmung der Produkte durchgeführt werden. Dies soll anhand der gezeigten Spektren (siehe, Abbildung 53, Abbildung 54 sowie Tabelle 11) veranschaulicht werden. Abbildung 53 zeigt ein ^1H -NMR Spektrum von 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (**36**). Das ^1H NMR Spektrum der Reaktionslösung gibt Aufschluss über den Umsetzungsgrad der Hydrosilylierungsreaktion. Wichtig sind hier vor allem die Signale der Propylengruppe, die sich im Verhältnis zu den Signalen der Allylgruppe des nicht umgesetzten Allylphenols in ihren chemischen Verschiebungen deutlich unterscheiden. Somit kann der Reaktionsfortschritt mittels ^1H -NMR verfolgt werden. In Tabelle 11 sind die entsprechenden Zuordnungen erläutert.

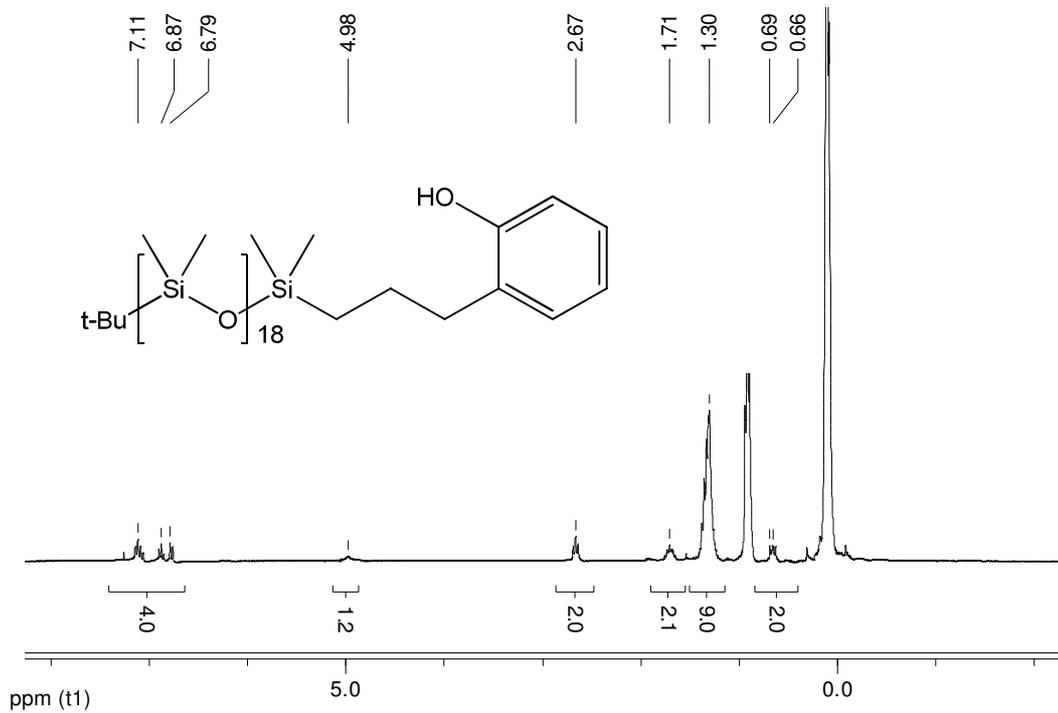


Abbildung 53: ¹H NMR von 1-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)

Tabelle 11: Interpretation des ¹H NMR Spektrums von 1-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)

ppm	Anzahl	Zuordnung	ppm	Anzahl	Zuordnung
0,1	114	Si(CH ₃) ₂	1,7	2	-CH ₂ -
0,7	2	-CH ₂ -	2,7	2	-CH ₂ -
0,9		D4-Reste	5	1	Ph-O-H
1,3	9	-C(CH ₃) ₃	6,8-7,1	4	-Ph-H

Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie lässt sich ebenfalls sehr gut zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte verwenden. Grundsätzlich zerfallen die ^{29}Si -NMR-Daten wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt in drei Gruppen von Signalen, SiMe_2R_1 , SiMe_2R_2 und $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$, wobei SiMe_2R_1 , SiMe_2R_2 die zwei verschieden substituierten Kettenenden darstellen. Deren Signale sind in Abbildung 54 mit Si_1 bzw. Si_{19} gekennzeichnet. Ein Signal bei -12 bis -15 ppm würde wiederum die Anwesenheit einer Si-OH Gruppe und damit einer unerwünschten Nebenreaktion anzeigen. (siehe Schema 2). In Abbildung 54 ist deutlich ersichtlich, dass das Produkt im angeführten Beispiel sehr rein erhalten werden kann.

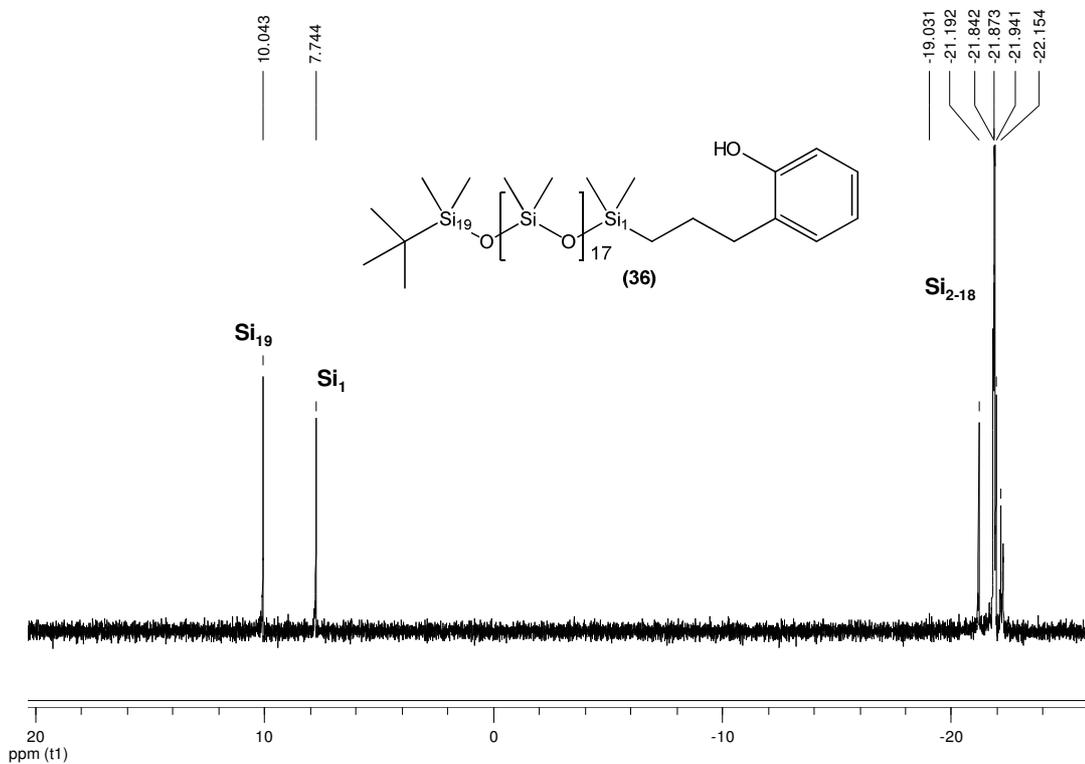
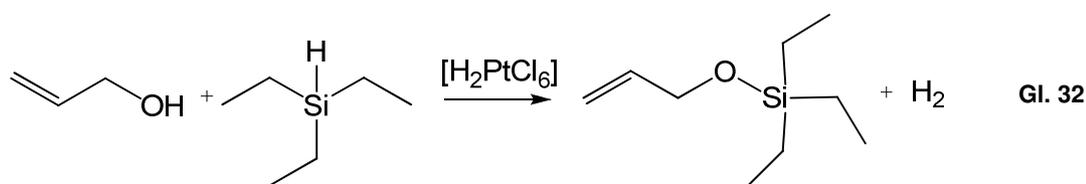


Abbildung 54: ^{29}Si NMR von 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)

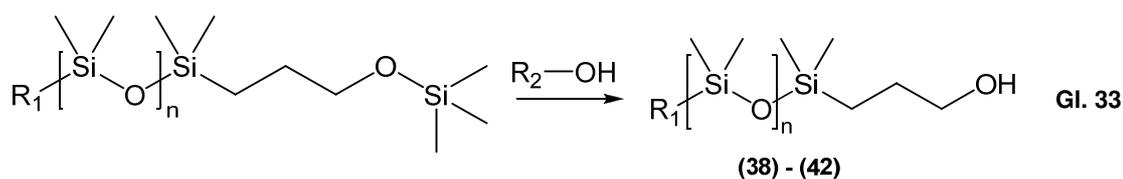
3.12.2 Synthesen mit Allyloxytrimethylsilan

Der Weg der direkten Umsetzung des Alkenylalkohols und eines H-Siloxans mit Hexachloroplatinsäure führt zu einer Dehydrokondensation (siehe Gl. 5)⁸⁴.



Die Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung von geschützten Alkenylalkoholen. Die Alkenylalkohole werden vor der Hydrosilylierungsreaktion durch Veresterung oder Veretherung geschützt. Die Hydrosilylierung von α,ω -difunktionellen Polysiloxanen mit Allylderivaten ist dann sehr gut quantitativ durchführbar⁸⁵. In der Literatur werden zahlreiche solcher Reaktionen berichtet. An dieser Stelle sei nur an einen Übersichtsartikel von Marciniec verwiesen⁸⁶. Wie in Kapitel 2.7 erwähnt, gibt es ein Patent¹⁴⁴, das die direkte Addition von Allylalkohol an Si-H-Siloxane beschreibt, doch dabei muss mit vielen Nebenreaktionen gerechnet werden⁸⁴. Ein diesbezüglich durchgeführter Vorversuch ergab auch bei unseren Untersuchungen nicht die gewünschte Reaktion. Daher wurde Allyloxytrimethylsilan als Reagenz verwendet, danach kann die Trimethylsilyl-Schutzgruppe abgespalten werden und man erhält die gewünschte Si-OH monofunktionale Verbindung. Ausgehend von einer Arbeitsvorschrift von Braun¹⁴², wurde dieser Syntheseweg angepasst und optimiert zur Darstellung von 1-Hydroxypropyl-Oligosiloxanen. Der Nachteil im Vergleich zur Verwendung von 2-Allylphenol liegt eindeutig darin, dass ein Abspalten einer Schutzgruppe dort nicht mehr notwendig ist.

Die wie in Kapitel 3.2 beschrieben hergestellten 1-Hydridooligosiloxane 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (**4**) - 1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (**9**) wurden mit Allyloxytrimethylsilan (**27**) hydrosilyliert (siehe Gl. 30) und danach durch Umsetzung mit einem Alkohol die Schutzgruppe entfernt. (siehe Gl. 33).



Bei Reaktionen mit Allyloxytrimethylsilan stellte das Abspalten der Trimethylsilyl-Schutzgruppe ein Problem dar. Die Additionsprodukte gemäß Gl. 30 wurden mit den primären Alkoholen Methanol und Ethanol (in der Literatur ist auch Essigsäure bekannt¹⁴⁵) umgesetzt um die Schutzgruppe zu entfernen. Der zur Desilylierung eingesetzte Alkohol reagierte auch mit dem Alkyl-substituierten Kettenende des Oligosiloxans und führte dabei die Si-OH Funktion in das Oligosiloxan ein. Auch Versuche, dies durch Verwenden eines sekundären Alkohols wie Isopropanol zu verhindern, waren nicht erfolgreich.

Die Bildung der Si-OH Nebenprodukte lässt sich allerdings verringern, wenn nicht mit reinen Alkoholen sondern beispielsweise mit Alkohol/Ether-Gemischen gearbeitet wird. Eine wesentliche Verringerung der Si-OH Anteile lässt sich jedoch nur durch zusätzliche Veränderung des R₁-Restes erreichen. Aus diesem Grund wurde der sperrige *t*-Butylrest bevorzugt verwendet, um die Hydridooligosiloxane aufzubauen. Mit dem *t*-Butyl substituierten Oligosiloxanen konnte das Entstehen der Si-OH erfolgreich unterdrückt werden.

3.13 Anionische Ringöffnung von (21) und (22)

Versuche zur Ringöffnung von Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**) und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**) waren im Vergleich zu Ringöffnung von 6-gliedrigen Siloxanringen erwartungsgemäß weniger erfolgreich. Es konnte kein gezielter Aufbau von funktionellen Polymeren erreicht werden. Die Ringöffnungsreaktion von Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**) ist vergleichbar mit der von D4. Es konnte keine Oligomerisation beobachtet werden (siehe 4.9.4). Dies wurde auch schon im Rahmen der Diplomarbeit für D4 beobachtet und liegt an der geringeren Ringspannung von 8-gliedrigen Ringen im Vergleich zu 6-gliedrigen¹¹¹. Ähnliches konnte auch beim 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**) festgestellt werden, auch hier konnte kein gezielter Aufbau von Oligomeren mit *t*-BuLi erreicht werden, da sich der Ring in unseren Versuchen nicht öffnete (siehe 4.9.5).

3.14 Ausblick

Nächste Schritte zu dieser Arbeit werden weitere Untersuchungen und Optimierungen der Reaktionsbedingungen zur Anionischen Ringöffnungsreaktion der funktionellen Cyclotrisiloxane **(14)** bis **(16)**, **(43)** bis **(45)** und **(58)** bis **(60)** sein. Hier sollen die Versuche hin zu höheren Kettenlängen weitergeführt werden. Zwei mögliche zukünftige Anwendungen dieser neuartigen Verbindungsklasse sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 gezeigt. Einerseits ist die Darstellung neuartiger Hybridmaterialien durch Umsetzen eines endständig monofunktionellen Siloxanes mit organischen Polymeren durch die Hydrosilylierung möglich. Hydrosilylierungen von funktionellen Oligosiloxanen konnten wir anhand von Testverbindungen bereits erfolgreich durchführen, wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit besprochen wird. Einen weiteren viel versprechenden Ansatzpunkt stellt die gezielte Modifizierung von Oberflächen statt. Hierbei kommt es durch den Einsatz von streng periodisch aufgebauten Oligosiloxanen mit mehreren funktionellen Gruppen in der Kette zu einer gezielten „einlagigen“ Beschichtung der Oberfläche.

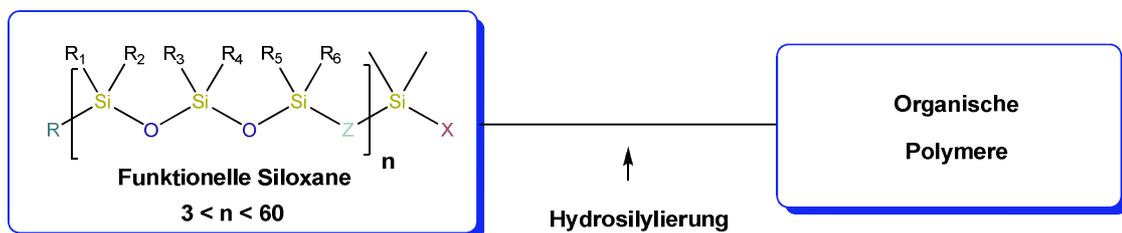


Abbildung 55: Darstellen neuer Hybridmaterialien durch Verbinden eines monofunktionellen Oligosiloxanes mit einem organischen Polymer

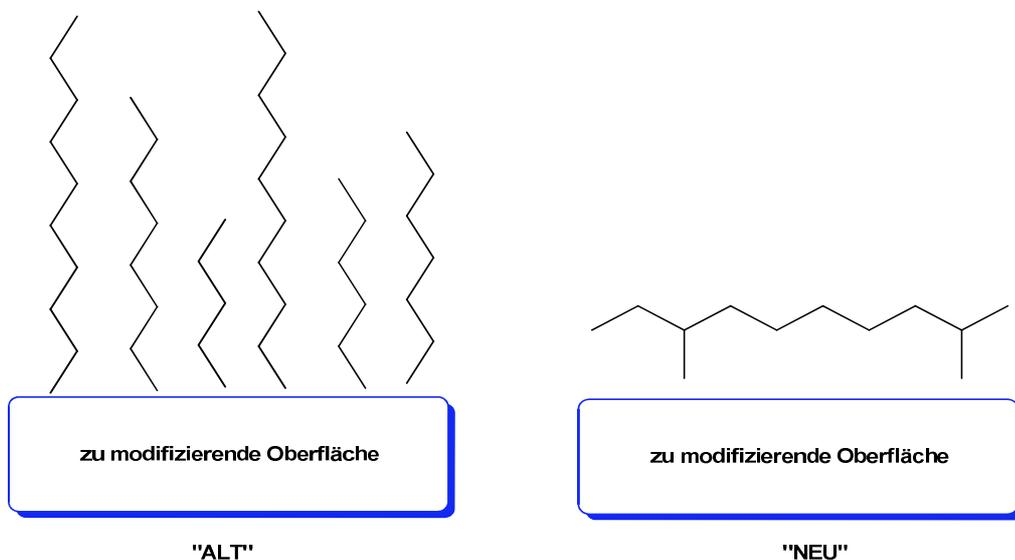


Abbildung 56: Oberflächenmodifizierung durch streng regelmäßig aufgebaute neuartige Siloxane

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Arbeiten mit hydrolyse- beziehungsweise oxidationsempfindlichen Substanzen, die am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz durchgeführt wurden, erfolgten unter Einsatz von Stickstoff als Inertgas. Dieser wurde vorher durch einen mit Molekularsieb A4 gefüllten Trockenturm und danach durch einen mit Phosphorpentoxid gefüllten Trockenturm geleitet. Alle Reaktionen wurden mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt.

Die Arbeiten am „Chemistry Department“ der „University of New Brunswick“ wurden in Pyrex Glasgefäßen mit Teflon-gestielten „J. Young“ oder „Rotoflo“ Ventilen durchgeführt. Diese Gefäße bestehen aus zwei Glaskolben (je nach Bedarf zwischen 25 und 100 ml Größe), die durch eine Glasfritte verbunden sind. Die Gefäße werden an eine „Monel“ Vakuumanlage angeschlossen und vor der Verwendung evakuiert und ausgeheizt.

4.2 Analytik

Sämtliche NMR-Spektren am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz wurden mit einem Gerät „Varian Mercury 300“ der Firma Varian aufgenommen. Alle Messungen fanden bei 25°C statt, falls nicht anders beschrieben. Die NMR Signale sind in ppm angegeben. Die ^{29}Si NMR wurden teilweise mit dem Pulsprogramm INEPT gemessen. Es folgt eine Aufstellung der Messfrequenzen und Standards des Gerätes:

Tabelle 12: Messfrequenzen und Standards der NMR Messungen an der TU Graz

Kernart	Messfrequenz / MHz	Standard
^1H	300,22	Me_4Si
^{13}C	75,45	Me_4Si
^{29}Si	59,65	Me_4Si

Am „Chemistry Department“ der „University of New Brunswick“ wurden alle NMR Spektren mit einem „Varian UNITY-400“ Spektrometer bei 25 °C gemessen, einige Messungen wurden als Tieftemperaturmessungen bei -70 °C durchgeführt. Es wurden verschließbare evakuierbare Glasrohre mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Alle Proben wurden ohne lock gemessen und extern referenziert. Die NMR Referenzproben wurden jeweils vor der NMR Messung ebenfalls bei 25 °C gemessen. Die NMR Signale sind in ppm angegeben.

Tabelle 13: Messfrequenzen und Standards der NMR Messungen an der University of New Brunswick

Kernart	Messfrequenz / MHz	Standard
^1H	399,95	Me_4Si in SO_2
^7Li	155,43	LiAsgF_6 in SO_2
^{13}C	100,58	Me_4Si in SO_2
^{19}F	376,28	CFCl_3 in SO_2
^{29}Si	79,45	TMS in SO_2
^{27}C	104,22	AlCl_3 in $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$

Die GC-MS Analyse am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz wurde am Gerät „Agilent Technologies 7890A GC System“ gekoppelt mit einem „Agilent Technologies 5975 C VL MSD“ durchgeführt. GC-MS Analysen in der Arbeitsgruppe Passmore wurden von Gilles Vautour (Chemistry Department, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick) auf einem Kratos MS-50TC Gerät mit Elektronenstoßionisation bei Verwendung einer Ionisierungsspannung von 27 eV aufgenommen.

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde ein Heitztischmikroskop des Typs „Stuart Scientific SMP 10 (bis 300 °C)“ verwendet.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät „Elementar Vario EL“ durchgeführt.

Die IR Spektren wurden auf dem Gerät „Perkin Elmer 883 Infrared Spectrophotometer“ als Flüssigkeits- oder Polymerfilm zwischen zwei Kaliumbromidplättchen gemessen.

4.3 Eduktdarstellung

Alle Ausgangsverbindungen die nicht explizit in der Herstellung beschrieben sind, wurden bei den Firmen Merck oder Aldrich kommerziell erworben.

D3 und D4 wurden von der Firma GE Bayer Silicones bezogen.

4.4 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet, die meisten mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma „innovative technology, inc“ unter Einsatz eines Molekularsiebs. Weitere Lösungsmittel wurden nach den bekannten Standardmethoden zur Lösungsmitteltrocknung aufgereinigt und über CaH_2 oder Molekularsieb aufbewahrt. Schwefeldioxid (Matheson, 99,98%) wurde vakuumdestilliert und über CaH_2 aufbewahrt.

4.5 Chemikalien

Pd/C Katalysator: Als Palladium-Katalysator wurde „330116 Aldrich, Palladium on carbon, extent of labeling: 5 wt. % loading (dry basis), matrix activated carbon, wet support, Degussa type E101 NO/W“ verwendet.

Speier Katalysator: 0,1 g Hexachloroplatinsäurehexahydrat werden in 10 ml 2-Propanol gelöst.

Karstedt Katalysator: 0,1 g Hexachloroplatinsäurehexahydrat werden in 10 ml Cyclohexanon gelöst.

4.6 Darstellung von literaturbekannten Ausgangsmaterialien

Die Darstellung von einigen bereits literaturbekannten Ausgangsmaterialien wird hier noch einmal beschrieben, da teilweise neue Synthesewege gefunden wurden bzw. bereits bekannte Wege optimiert werden konnten.

4.6.1 Tetramethyldisiloxandiol (2) (literaturbekannt)

Eine Spatelspitze Palladium Katalysator (5 % auf Aktivkohle, 330116 Aldrich) wird in einem 3-Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 3-mal ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. 400 ml THF werden in den Kolben gegeben und mit einem Wasser/Eisbad auf 0 °C gekühlt. 21,5 g (1,19 mol) Wasser werden zum THF in den Kolben gegeben. Über den Tropftrichter werden 80 g (0,60 mol) Tetramethyldisiloxan in 40 ml THF verdünnt langsam über 2h zugetropft. Der entstehende Wasserstoff wird über den Überglucker in den Abzug geleitet. Das Ende der Reaktion ist erreicht wenn kein Wasserstoff mehr gebildet wird und kann mittels ^{29}Si NMR überprüft werden. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass es zu keinem Abspalten von Wasser und damit zu einer Ringschlussreaktion zu D4 kommt. Dies kann am besten durch Kühlen auf 0°C erreicht werden. Die entstehenden farblosen Kristalle können aus Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute: 80%.

^1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,20$ (12H, s, CH_3 Gruppen), $\delta = 5,36$ ppm (2H, s, OH Gruppen)

^{29}Si { ^1H } NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -14,5$ ($\text{OHSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OH}$);

Nebenprodukte: $\delta = -7,1$ und $\delta = -13,9$ ($\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OH}$), $\delta = -21,9$ und $\delta = -22,1$ (cyclische methylsubstituierte Siloxane)

Schmelzpunkt: 65 °C

4.7 Monofunktionelle Hydridooligosiloxane

4.7.1 Aufbau monofunktioneller Hydridooligosiloxane ausgehend von D3

D3 wird in der dreifachen Gewichtsmenge THF auf -35°C gekühlt. Über den Tropftrichter wird die gewünschte Menge Alkylolithium (gelöst in Pentan oder Diethylether) zugetropft. Es wird über Nacht gerührt und dabei langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über ^{29}Si -NMR. Dabei wird die Probe mit einem Tropfen Dimethylchlorsilan abgebrochen („gequencht“). Hat das D3 vollständig reagiert, wird die dem Alkylolithiumreagenz entsprechende Menge frisch Dimethylchlorsilan bei 0°C zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel und niedermolekulare Verbindungen werden abdestilliert. Die NMR Daten aller synthetisierten 1-Hydridooligosiloxane sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefasst.

Da die ^{29}Si NMR Daten der Ausgangsverbindungen und Verunreinigungen bekannt sind, kann die Reinheit des Produktes anhand der ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR Daten bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmung befinden sich in Tabelle 19.

Tabelle 14: ^1H NMR Daten der Verbindungen 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4) bis 1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)

Nr.	^1H NMR (300,22 MHz, CDCl_3); δ in ppm		
1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4)	0,2 bis 0,4 (m,30,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 bis 2,6 (m,9,n-C ₄ H ₉ Si-)	5,0 (m,1,-SiH)
10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5)	0,1 bis 0,3 (m,54,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,(CH ₃) ₃ Si)	5,0 (m,1,SiH)
1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (6)	0,1 bis 0,3 (m,54,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 bis 2,6 (m,9,n-C ₄ H ₉ Si-)	4,8 (m,1,SiH)
1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)	0,1 bis 0,3 (m,54,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,tert-C ₄ H ₉ Si)	5,0 (m,1,SiH)
1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)	0,1 bis 0,3 (m,114,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,tert-C ₄ H ₉ Si)	4,7 (m,1,SiH)
1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)	0,1 bis 0,3 (m,168,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,tert-C ₄ H ₉ Si)	4,7 (m,1,SiH)

Tabelle 15: ^{29}Si NMR Daten der Verbindungen 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4) bis 1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)

Nr.	^{29}Si { ^1H } NMR (59,65 MHz, CDCl_3); δ in ppm		
1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4)	-20 bis -22 (s,3,OSiMe ₂ -Kette)	7,6 (s,1,n-BuMe ₂ Si-)	-7,1 (s,1,Me ₂ SiH)
10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	7,0 (s,3,Me ₃ Si-)	-7,0 (s,1,Me ₂ SiH)
1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (6)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	7,6 (s,3,n-BuMe ₂ Si-)	-7,0 (s,1,Me ₂ SiH)
1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	7,8 (s,3,tert-BuMe ₂ Si-)	-7,0 (s,1,Me ₂ SiH)
1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)	-20 bis -22 (m,17,OSiMe ₂ -Kette)	7,9 (s,1,tert-BuMe ₂ Si-)	-7,2 (s,1,Me ₂ SiH)
1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)	-20 bis -22 (m,29,OSiMe ₂ -Kette)	10 (s,1,tert-BuMe ₂ Si-)	-7,1 (s,1,Me ₂ SiH)

Tabelle 16: GPC- Daten zweier verschieden großer Ansätze von 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5)

M _n	M _w	MP	M _z	M _{z+1}	Polydispersität
692	741	686	812	911	1,07
552	580	536	618	666	1,05

Tabelle 17: GPC- Daten von 1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)

M _n	M _w	MP	M _z	M _{z+1}	Polydispersität
854	992	784	1170	1383	1,16

Tabelle 18: GPC- Daten von 1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)

M _n	M _w	MP	M _z	M _{z+1}	Polydispersität
1138	1394	1347	1710	2070	1,22

Tabelle 19: Monofunktionelle Hydridooligosiloxane, Ausbeute ausgewählter Reaktionen und Reinheit laut ²⁹Si-NMR-Daten

Nr.	EW Edukt	AW Produkt	Ausbeute Mol-%	Reinheit %	Nebenprodukt	Anmerkung
1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4)	10 g D4	5,6 g	40	85	15% D4	Nach Umkondensation des Produktes
10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5)	5g D3	0,9 g	16	>99	-	Nach Umkondensation des Produktes, GPC siehe Tabelle
1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (6)	25g D3	22 g	80	96	4% D4	Nach Abdestillation von D3 und D4
1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)	25 g D3	4,5 g	16	96	4% D4	Nach Umkondensation des Produktes, GPC siehe Tabelle
1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)	5 g D3	0,3 g	5	>99	-	Nach Umkondensation des Produktes, GPC siehe Tabelle
1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)	156 g D3	122 g	72	97	3% D4	GPC siehe Tabelle 18

4.8 Cyclotrisiloxanpseudokronenether

Anmerkung: NMR Signale, die nicht mit Sicherheit zugeordnet werden konnten, sind mit einem Fragezeichen versehen. Kleinere Signale in den Spektren, die von Verunreinigungen herrühren könnten, wurden ebenfalls mit ausgewertet und sind mit „Verunreinigung“ gekennzeichnet.

4.8.1 Ausgangssubstanzen

Die Verbindung $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) wird im folgenden Kapitel teilweise mit $\text{Li}[\text{Al}_F]$ abgekürzt, wobei $[\text{Al}_F]$ für $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ steht.

$\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**)

$\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) wurde von X. Wang (Arbeitsgruppe Jack Passmore an der University of New Brunswick) nach einer Darstellungsmethode von I. Krossing synthetisiert⁶⁸.

NMR Messung von 0,33 g $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) in 5 ml SO_2

(für die Experimente 4.8.2 und 4.8.4 verwendet)

^7Li **NMR** (155,4 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -0,47$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_F]$), ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ **NMR** (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 121,64$ (q, $^1J_{\text{C,F}} = 290$ Hz, 3 C, CF_3); $\delta = 79$ (s, 1 C, OCCF_3), ^{19}F **NMR** (376,3 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -75,22$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_F]$), ^{27}Al **NMR** (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 39,42 - 38,68$ (d, Verunreinigung); 35,03 (s, $[\text{Al}_F]$)

NMR Messung von 0,22 g $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) in 5 ml SO_2

(für Experiment 4.8.3 verwendet)

^7Li **NMR** (155,4 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -0,37$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_F]$), ^{19}F **NMR** (376,3 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -75,17$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_F]$); kleiner zweiter Peak, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ **NMR** (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 121,66$ (q, $^1J_{\text{C,F}} = 290$ Hz, 3 C, CF_3); $\delta = 79$ (s, 1 C, OCCF_3), ^{27}Al **NMR** (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 39,43 - 38,70$ (d, Verunreinigung); 35,08 (s, $[\text{Al}_F]$)

NMR Messung von 0,80 g $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) in 5 ml SO_2

(für die Experimente 4.8.5, 4.8.6 und 4.8.7 verwendet)

^7Li NMR (155,4 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -0,61$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_F]$), ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 121,46$ (q, $^1J_{\text{C,F}} = 290$ Hz, 3 C, CF_3); $\delta = 79$ (s, 1 C, OCCF_3), ^{19}F NMR (376,3 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -75,40$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_F]$); $\delta = -75,50$ (s, Verunreinigung), ^{27}Al NMR (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 34,86$ (s, $[\text{Al}_F]$)

NMR von D3 (13)

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -10,35$ (s, D3)

NMR von D6

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -23,83$ (s, D6)

4.8.2 D3 mit $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ im Verhältnis 10 zu 1 in CH_2Cl_2

Die Fragestellung, ob D3 (**13**) mit $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) reagiert und es zu Ringumlagerungsreaktionen kommt und/oder es Stabilisierungsprodukte wie zum Beispiel $\text{LiD}_3\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ gibt, soll in diesem Experiment geklärt werden.

Ein NMR Röhrchen mit 10 mm Durchmesser wird 3-mal im Vakuum ausgeheizt und in die Glovebox eingeschleust. Es werden 0,16 g $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) (0,164 mmol) und 0,37 g D3 (**13**) (1,66 mmol) eingewogen. Über die Vakuumline werden 15 ml trockenes CH_2Cl_2 in das NMR Röhrchen einkondensiert. Das D3 löst sich sofort auf, die $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ Kristalle nicht. Die gelbliche Lösung wird für 62 Stunden in ein Ultraschallbad gegeben und so auf 50 °C und Rückfluss gebracht. NMR Spektren wurden nach 72, 96 und 120 Stunden im Ultraschallbad gemessen (siehe auch 3.3). Um festzustellen, ob ein Gleichgewicht zwischen D6 und dem Komplex $\text{LiD}_6\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ in der Lösung vorliegt, wurde die Probe bei -20 °C gelagert und nach 4 Tagen ein Tieftemperatur NMR gemessen. Es konnte kein Nachweis für ein solches Gleichgewicht gefunden werden. Das Lösungsmittel wurde entfernt und ein weißer Feststoff blieb über. Die Vermutung liegt nahe, dass in diesem Experiment eine Verunreinigung zur Umsetzung des D3 geführt hat, weshalb in der Folge Experimente mit Katalysator ausprobiert wurden.

NMR nach 72 Stunden

¹H NMR: (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,95 (d, D3 und D6); δ = 4,25 (m, CH₂Cl₂),
⁷Li NMR (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = - 0,2 (s, Verunreinigung); δ = - 0,3
(s, Verunreinigung); δ = - 0,7 (s, Li[Al_F]), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂, RT):
δ = 0,12 (s, D3, D6); δ = 53,0 (m, CH₂Cl₂); δ = 120,4 (q, ¹J_(C,F) = 290 Hz, 3 C, CF₃),
Anmerkung: OCCF₃ nicht sichtbar, wahrscheinlich wegen langer Relaxationszeit
¹⁹F NMR (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -75,49 (s, Li[Al_F]), δ = -76,71 (s, LiD6[Al_F]),
²⁷Al NMR (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 33,9 (s, [Al_F]); **²⁹Si {¹H} NMR** (79,4 MHz,
CH₂Cl₂, RT): δ = -10,19 ppm (m, D3), δ = -23,30 (m, D6 (?))

NMR nach 96 Stunden

²⁹Si {¹H} NMR (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -10,24 (m, D3, 70%), δ = -23,32 (m, D6 ?,
30%)

NMR nach 120 Stunden

⁷Li NMR (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = - 0,69 (s, Li[Al_F]); δ = - 0,43 (s, Verunreinigung);
δ = - 0,24 (s, Verunreinigung), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,30
(m, D3, D6); δ = 52,91 (m, CH₂Cl₂); δ = - (Nicht gefunden) (OCCF₃); δ = 120,39
(d, J_(C,F) = 290 Hz, 3 C, CF₃) **¹⁹F NMR** (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -76,71
(s, Li[Al_F]); δ = -75,50 (s, LiD6[Al_F]), **²⁷Al NMR** (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 33,91
(s, [Al_F]), **²⁹Si {¹H} NMR** (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -23,35 (m, 30%, D6 (?));
δ = -10,23 (m, 70%, D3)

NMR nach 144 Stunden

²⁹Si {¹H} NMR (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -23,29 (m, 30%, D6 (?)); δ = -10,20
(m, 70%, D3)

Tieftemperatur **NMR** 144 Stunden und 4 Tage Lagerung bei -20 °C

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, -70 °C): δ = -1,22 (breites s, D3 und D6); δ = 4,03 (s,
CH₂Cl₂), **⁷Li NMR** (155,4 MHz, CH₂Cl₂, -70 °C): δ = - 1,37 (s, Verunreinigung);
δ = - 1,16 (s, Verunreinigung); δ = - 0,66 (s, Li[Al_F]), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂,
-70 °C): δ = 0,42 (m, D3?); δ = 54,12 (m, CH₂Cl₂); δ = (nicht gefunden für OCCF₃);

$\delta = 120,64$ (q, $J(\text{C},\text{F}) = 290$ Hz, 3 C, $\text{CF}_3?$), ^{19}F NMR (376,3 MHz, CH_2Cl_2 , -70°C):
 $\delta = -77,02$ (s, 69%, $\text{Li}[\text{Al}_\text{F}]$), $\delta = -75,34$ (s, 31%, $\text{LiD}_6[\text{Al}_\text{F}]$), ^{27}Al NMR (104,2 MHz, CH_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 36, 27$ (s, $[\text{Al}_\text{F}]$); ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , -70°C):
 $\delta = -22,49$ (m, 40% $\text{D}_6?$); $\delta = -9,52$ (m, 60%, D_3)

4.8.3 D3 mit $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ im Verhältnis 2 zu 1 in CH_2Cl_2

Die Reaktion stellt eine Wiederholung der vorherigen Reaktion in einem anderen molaren Verhältnis mit der analogen Fragestellung nach Ringumlagerungs- oder Stabilisierungsprodukten dar.

Ein NMR Röhrchen mit 10 mm Durchmesser wird 3-mal im Vakuum ausgeheizt und in die Glovebox eingeschleust. Es werden 0,45 g (2,0 mmol) D3 (**13**) und 0,97 g (1,0 mmol) $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**10**) eingewogen. Über die Vakuumline werden 15 ml trockenes CH_2Cl_2 in das NMR Röhrchen einkondensiert. Es entsteht eine Lösung mit weißem Feststoff (nicht gelöstes $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$), die bei -20°C über Nacht gelagert wird und am nächsten Tag im NMR vermessen wird („NMR nach 0 Stunden Reaktionszeit“). Die Reaktion wird in ein Ultraschallbad gegeben und für 6 Tage reagieren gelassen. Die Farbe des Niederschlags wird braun („NMR nach 6 Tagen Reaktionszeit“). Das NMR zeigt keine Reaktion des D3, daher werden nach weiteren 6 Tagen Reaktionszeit („NMR nach 12 Tagen Reaktionszeit“) 0,08 ml konzentrierte Schwefelsäure (96%) zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich auf gelblich grün („NMR 15 min nach Zugabe der Schwefelsäure“). Es werden NMR Messungen durchgeführt („NMR 60 min nach Zugabe der Schwefelsäure bis NMR 240 min nach Zugabe der Schwefelsäure“). Die Lösung wurde nach Messen des NMR bei 5°C gelagert und es wurden regelmäßig NMR Proben gemessen („NMR 1 Woche nach Zugabe der Schwefelsäure und NMR 4 Wochen nach Zugabe der Schwefelsäure“). Nach 4 Wochen entstehen weiße Kristalle, die bei -20°C gelagert werden. Diese sind nicht löslich in CH_2Cl_2 und könnten aus $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ oder $\text{LiD}_n\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ bestehen ($\text{D}_n = \text{D}_5$ oder D_6 zum Beispiel).

NMR nach 0 Stunden Reaktionszeit

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -1,05$ (m, D3 oder D6 ?); $\delta = 4,10$ (m, CH₂Cl₂),
⁷Li NMR (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -1,13$ (s, Li[Al_F]); $\delta = -0,91$ (s, Li[Al_F],
 Verunreinigung); $\delta = -0,32$ (s, Verunreinigung), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂,
 RT): $\delta = -0,38$ (m, D3 oder D6); $\delta = 52,81$ (m, CH₂Cl₂) $\delta = ?$ (q, ¹J_(C,F) = 290 Hz, 3 C,
 CF₃), **¹⁹F NMR** (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -78,88$ (s, Verunreinigung); $\delta = -76,84$
 (s, Li[Al_F]); $\delta = -76,57$ (s, Li[Al_F]); $\delta = -75,52$ (s, Verunreinigung), **²⁷Al NMR** (104,2 MHz,
 CH₂Cl₂, RT): $\delta = 35$ bis 37 (d, ? Li[Al_F]); 42 (s, Verunreinigung), **²⁹Si {¹H} NMR**
 (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -10,25$ (s, D3)

NMR nach 6 Tagen Reaktionszeit

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -1,07$ (m, D3 oder D6 ?); $\delta = 4,10$ (m, CH₂Cl₂),
⁷Li NMR (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -1,06$ (s, Li[Al_F]); $\delta = -0,86$ (s, Li[Al_F],
 Verunreinigung); $\delta = -0,30$ (s, Verunreinigung); **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂,
 RT): $\delta = -0,38$ (m, D3 oder D6); $\delta = 52,88$ (m, CH₂Cl₂) $\delta = 120,12$ (q, ¹J_(C,F) = 290 Hz,
 3 C, CF₃), **¹⁹F NMR** (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -78,88$ (s, Verunreinigung);
 $\delta = -76,82$ (s, Li[Al_F]); $\delta = -76,59$ (s, Li[Al_F]); $\delta = -75,50$ (s, Verunreinigung), **²⁷Al NMR**
 (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = 35,49 - 37,67$ (d, ? Li[Al_F]); $42,97$ (s, Verunreinigung),
²⁹Si {¹H} NMR (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -10,20$ (s, D3)

NMR nach 12 Tagen Reaktionszeit

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -1,13$ (m, D3 oder D6?); $\delta = -0,92$
 (m, Verhältnis der beiden: 61 zu 37) $\delta = 4,10$ (m, CH₂Cl₂), ⁷Li NMR (155,4 MHz,
 CH₂Cl₂, RT): $\delta = -0,94$ (s, 87%, Li[Al_F]); $\delta = -0,66$ (s, 8%, Li[Al_F]); $\delta = -0,58$
 (s, 5%, Verunreinigung); **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -0,51$ (m, D3
 oder D6); $\delta = 52,78$ (m, CH₂Cl₂) $\delta = 120,37$ (q, ¹J_(C,F) = 290 Hz, 3 C, CF₃), **¹⁹F NMR**
 (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = -76,66$ (s, 26%); $\delta = -76,76$ (s, 74% Li[Al_F]), **²⁷Al NMR**
 (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): $\delta = 33,76$ (a, Li[Al_F]), **²⁹Si {¹H} NMR** (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT):
 $\delta = -10,20$ (s, D3)

NMR 15 Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure

^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): kein Signal erkennbar, D3 Signal ist verschwunden

NMR 60 Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure

^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -23,22$ (m, D6?, 17%); $\delta = -20,78$ (m, D5?, 83%)

NMR 120 Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure

^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -23,22$ (m, D6?, 16%); $\delta = -20,78$ (m, D5?, 84%)

NMR 240 Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure

^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -23,22$ (m, D6?, 9%); $\delta = -20,78$ (m, D5?, 90%)

NMR 1 Woche nach Zugabe der Schwefelsäure

^1H NMR (400,0 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -1,13$ (s, D3 oder D6?); $\delta = -0,93$ (m, Verhältnis der beiden: 64 zu 34) $\delta = 4,11$ (s, CH_2Cl_2), **^7Li NMR** (155,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -0,93$ (s, 87%, $\text{Li}[\text{Al}_\text{F}]$); $\delta = -0,66$ (s, 8%, $\text{Li}[\text{Al}_\text{F}]$); $\delta = -0,58$ (s, 5%, Verunreinigung); **^{13}C { ^1H } NMR** (100,6 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -0,56$ (s, D3 oder D6); $\delta = 52,78$ (m, CH_2Cl_2) $\delta = 120,38$ (q, $^1J_{\text{C,F}} = 290$ Hz, 3 C, CF_3), **^{19}F NMR** (376,3 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -75,65$ (s, 38%); $\delta = -76,76$ (s, 56% $\text{Li}[\text{Al}_\text{F}]$), **^{27}Al NMR** (104,2 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = 33,73$ (s, $\text{Li}[\text{Al}_\text{F}]$)

NMR 4 Wochen nach Zugabe der Schwefelsäure

^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -23,11$ (m, D6?, 15%); $\delta = -20,71$ (m, D6?, 63%); $\delta = -8,29$ (m, D3 oder $\text{LiDn}[\text{Al}_\text{F}]$, 22%), Nachtmessung

4.8.4 D3 mit $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ im Verhältnis 2 zu 1 in CH_2Cl_2 mit H_2SO_4

Auch hier lautet die Fragestellung ob es zu einer Ringumlagerungsreaktion oder Stabilisierungsprodukten wie zum Beispiel $\text{LiD}_6\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**12**) kommt.

Die Reaktion wird mit der Schlenktechnik durchgeführt. In einem 3-mal evakuierten und ausgeheizten 250 ml Schlenkkolben werden in der Glovebox 1,14 g (1,17 mmol) $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) und 0,82 g (3,69 mmol) D3 (**13**) eingewogen. Es werden 50 ml trockenes CH_2Cl_2 als Lösungsmittel dazugegeben. Unter Rühren werden ca. 0,04 ml 96%ige Schwefelsäure dazugegeben. Die Lösung hat eine leicht gelbliche Farbe und die $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ lösen sich langsam auf. Es werden noch 0,657 g (0,675 mmol) $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ zugegeben, um eine exakte Stöchiometrie einzuhalten. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur über 72 Stunden gerührt. Es entsteht eine gelbliche Lösung mit einem weißen Niederschlag, die bei -20°C noch 72 Stunden aufbewahrt wird. Danach wird der weiße Niederschlag abfiltriert, unter Vakuum getrocknet und mittels Massenspektroskopie charakterisiert.

1. Fraktion: Auswaage: 1,0 g. Schmelzpunkt: 210°C .

0,16 g des Niederschlags werden in CH_2Cl_2 gelöst und NMR Spektren gemessen. Weder in CH_2Cl_2 noch in SO_2 konnte ein ^{29}Si NMR Signal des Niederschlags gemessen werden. Um den Rest des Produkts zu gewinnen, wurde das Lösungsmittel entfernt und das weiße Produkt unter Vakuum getrocknet.

2. Fraktion: 0,53 g Produkt werden erhalten.

Ein MS der 1. Fraktion gibt Hinweise, dass D6 in der Probe enthalten sein könnte. Allerdings ist im ^{29}Si NMR der 1. Fraktion kaum Silizium zu sehen. Dies könnte daher kommen, dass zu wenig Silizium in der Probe ist. In der 2. Fraktion zeigt sich im ^{29}Si NMR ein Signal bei $-14,42$, dies könnte auf $\text{LiD}_6\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ hindeuten.

MS der 1. Fraktion

m/z : 518 (D7, < 5%); 429 (D6 minus CH_3 , ca. 10%), weitere Signale im Bereich cyclischer Siloxane von D3 bis D5.

NMR**1. Fraktion (1,0 g)**

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -1,01 (m, D3 oder D6 ?); δ = -0,89 (s, D3 oder D6 ?); δ = 4,18 (m, CH₂Cl₂), **⁷Li NMR** (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,46 (s, Li[Al_F]), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,10 (m, D3?); δ = 52,88 (m, CH₂Cl₂); δ = 79 (m, OCCF₃), δ = 120,48 (q, ¹J_(C,F) = 290 Hz, 3 C, CF₃), **¹⁹F NMR** (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -76,68 (s), **²⁷Al NMR** (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 33,91 (s), **²⁹Si {¹H} NMR** (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): kein Signal

NMR**2. Fraktion (0,53 g)**

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,93 (m, D3 oder D6 ?); δ = -0,04 (s, D3 oder D6 ?); δ = 4,10 (m, CH₂Cl₂), **⁷Li NMR** (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,59 (s, Li[Al_F]); -0,33 (s, ?), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,49 (m, D3?); δ = 28,79 (s, Verunreinigung); δ = 52,85 (m, CH₂Cl₂); δ = 79 (m, OCCF₃) δ = 120,32 (q, ¹J_(C,F) = 290 Hz, 3 C, CF₃), **¹⁹F NMR** (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -76,77 (s,); δ = -75,67 (s, Verunreinigung); **²⁷Al NMR** (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 33,87 (s), **²⁹Si {¹H} NMR** (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -9,13 (s, D3, ~30%); δ = -14,42 (s, Dn[Al_F]?, ~70%)

4.8.5 D3 mit Li{Al[OC(CF₃)₃]₄} im Verhältnis 2 zu 1 in SO₂

Die Reaktion stellt erneut die Frage, ob sich mit D3 (**13**) und Li{Al[OC(CF₃)₃]₄} (**10**) Ringstabilisierungsprodukte bilden oder es zu einer Ringumlagerungsreaktion kommt – diesmal mit SO₂ als Lösungsmittel.

Ein NMR Röhrrchen mit 10 mm Durchmesser wird 3-mal im Vakuum ausgeheizt und in die Glovebox eingeschleust. Es werden 0,33 g (0,339 mmol) Li{Al[OC(CF₃)₃]₄} und 0,17 g (0,764 mmol) D3 eingewogen. Über die Vakuumline werden 15 ml trockenes SO₂ in das NMR Röhrrchen einkondensiert. Das NMR Rohr wird für 5 Tage bei 5°C gelagert und danach NMR gemessen. Es zeigt sich keine Reaktion.

NMR

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,0021 (m, Verunreinigung?); δ = 0,11 (s, Dn, 90%); δ = 0,28 (s, Dn, 10%), **⁷Li NMR** (155,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = - 0,48 (s, Li[Al_F]), **¹³C {¹H} NMR** (100,6 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 0,67 (s, D3, D6); δ = 121,58 (q, J(C,F) = 290 Hz, 3 C, CF₃), **¹⁹F NMR** (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -75,47 (s, Li[Al_F], 5%), δ = -75,22 (s, LiD6[Al_F], 92% ?); δ = -74,43 (s, LiD6[Al_F], 4% ?), **²⁷Al NMR** (104,2 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 34,99 (s, [Al_F]), **²⁹Si {¹H} NMR** (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -8,16 (s, D3)

4.8.6 D3 mit Ag[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] im Verhältnis 2 zu 1 in CH₂Cl₂

Der Frage, ob D3 (**13**) mit dem Silbersalz Ag[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] (**57**) einen Komplex der Art AgD3[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] bildet, wurde durch die Reaktion mit von D3 mit Ag[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] (**57**) nachgegangen. Die Reaktion wurde in einem Verhältnis von 2 zu 1 in 5 ml Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Das Silbersalz Ag[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] (**57**) wurde von X. Wang (Arbeitsgruppe Jack Passmore an der University of New Brunswick) nach einer Arbeitsvorschrift von I. Krossing synthetisiert¹⁴⁶.

0,641 g (0,40 mmol) Ag[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] (**57**) werden in der Glovebox in ein NMR Rohr mit 10 mm Durchmesser eingewogen. 10 ml SO₂ werden über die Vakuumlíne als Lösungsmittel einkondensiert. Das Salz löst sich auf, die Lösung hat eine leicht graue Farbe. Eine NMR Probe wird gemessen („NMR Edukt“). Das SO₂ wird wieder abgedampft und in der Glovebox werden 0,185 g D3 (0,83 mmol) in das NMR Röhrchen eingewogen. 5 ml CH₂Cl₂ werden als Lösungsmittel daraufkondensiert. Die Lösung ist jetzt gelblich und ein weißer Niederschlag des Silbersalzes Ag[Al(OC(CF₃)₃)₃-F-Al(OC(CF₃)₃)₃] (**57**) ist sichtbar. Die Reaktion wird 2 Tage lang bei 20 °C reagieren gelassen und danach ein NMR gemessen („NMR nach 2 Tagen Reaktionszeit“). Nach weiteren 5 Tagen beziehungsweise 12 Tagen Reaktionszeit werden weitere NMR Messungen durchgeführt („NMR nach 7 Tagen Reaktionszeit“ und „NMR nach 14 Tagen Reaktionszeit“). Es ist klar ersichtlich, dass sich das D3 umsetzt, jedoch müssten Kristalle gemessen werden, um mehr Klarheit zu erlangen.

NMR Edukt

^{13}C { ^1H } NMR (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 79$ (s, CCF_3) $\delta = 121,52$ (q, $^1J_{(\text{C},\text{F})} = 290$ Hz, 3 C, CF_3), ^{19}F NMR (376,3 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -75,24$ (s, CF_3 – Gruppen); (s, CF_3); $\delta = -185$ (s, F-Brücke), ^{27}Al NMR (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 34,89$ (s)

NMR nach 2 Tagen Reaktionszeit

^1H NMR (400,0 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -0,60$ (m, Verunreinigung?); $\delta = -0,47$ ppm (s, Dn, %); $\delta = -0,22$ ppm (s, Dn, %); $\delta = 4,58$ (s, CH_2Cl_2), ^{13}C { ^1H } NMR (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -0,14$ (s, Dn); $\delta = 53,13$ (s, CH_2Cl_2) $\delta = 78,45$ (s, CCF_3) $\delta = 120,88$ (q, $^1J_{(\text{C},\text{F})} = 290$ Hz, 3 C, CF_3), ^{19}F NMR (376,3 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -76,21$ (s, CF_3); $\delta = -74,21$ (s, Verunreinigung); $\delta = -75,54$ (s, Verunreinigung); $\delta = -71,99$ (s, Verunreinigung); $\delta = -70,19$ (s, Verunreinigung); ^{27}Al NMR (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 34,35$ (s), ^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -13,14$ (s, breiter Peak 81%); $\delta = -20,26$ (s, breiter Peak, 19%)

NMR nach 7 Tagen Reaktionszeit

^1H NMR (400,0 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = 0$ (m, Verunreinigung?); $\delta = -0,22$ (m, Verunreinigung?); $\delta = -0,45$ (s, Dn, %); $\delta = 4,60$ (s, CH_2Cl_2), ^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -13,14$ (s, breiter Peak, 81%); $\delta = -20,26$ (s, breiter Peak, 19%)

NMR nach 14 Tagen Reaktionszeit

^{29}Si { ^1H } NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -2,22$ (s, Verunreinigung); $\delta = -13,15$ (s, breiter Peak ~80%); $\delta = -20,33$ (s, breiter Peak, ~20%), Nachtmessung

4.8.7 D3 mit $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4\}$ im Verhältnis 2 zu 1 in CH_2Cl_2

In dieser Reaktion wird der Fragen nachgegangen, ob D3 (**13**) mit $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4\}$ (**11**) zu einem stabilen Komplex reagiert, oder sich stabile Umlagerungsprodukte der Art $\text{AgD}_6\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4\}$ bilden.

Zuerst wird $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**11**) aus AgSbF_6 und $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**10**) in SO_2 synthetisiert. Ein Reaktionsgefäß mit Magnetrührstäbchen bestehend aus zwei 50 ml Glaskolben, die durch eine Fritte verbunden sind und mit einem Teflon Hahn an die Vakuumlíne angeschlossen werden, wird 3-mal im Vakuum ausgeheizt. In der Glovebox werden 3,8 g (3,9 mmol) $\text{Li}[\text{AlF}_4]$ und 1,35 g (3,9 mmol) AgSbF_6 (das zuvor durch Sublimation gereinigt wurde) eingewogen. Über die Vakuumlíne werden 20 ml SO_2 einkondensiert – die Lösung färbt sich sofort schwarz. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel abkondensiert. Das hellgraue Produkt wird einen Tag lang im Vakuum getrocknet und das Produkt danach in der Glovebox gelagert.

Um die Reaktion von $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (**11**) mit D3 (**13**) zu testen, wurden 0,35 g (0,33 mmol) des dargestellten $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ in ein NMR Rohr mit 10 mm Durchmesser gegeben und 10 ml CH_2Cl_2 einkondensiert um eine NMR Messung zu machen („NMR von $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ “). Danach wird das Lösungsmittel wieder entfernt, in der Glovebox 0,15 g (0,67 mmol) D3 eingewogen und danach wieder 5 ml CH_2Cl_2 einkondensiert. Die Reaktionslösung wird bei 20 °C für einen Tag gelagert und danach ein NMR gemessen, es zeigt sich keine Umsetzung des D3. Danach wird die Reaktionslösung bei 5 °C gelagert.

NMR von $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (11**)**

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 53, \text{X}$ (s, CH_2Cl_2); $\delta = 77,94$ (s, CCF_3)
 $\delta = 120,27$ (q, $^1J_{(\text{C},\text{F})} = 290$ Hz, 3 C, CF_3), ^{19}F NMR (376,3 MHz, CH_2Cl_2 , RT):
 $\delta = -75,63$ (s, Verunreinigung); $\delta = -76,77$ (s, CF_3), ^{27}Al NMR (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 33,95$ (s)

NMR der Reaktion von D3 mit $\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$

^1H NMR (400,0 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -0,73$ (m, Dn,); $\delta = -0,27$ (s, Dn, Verunreinigung ?); $\delta = 4,45$ (s, CH_2Cl_2), ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100,6 MHz, SO_2 , RT): $\delta = -0,18$ (s, Dn);
 $\delta = 53,21$ (s, CH_2Cl_2) $\delta = \text{X}$ (s, CCF_3) $\delta = 120,72$ (q, $^1J_{(\text{C},\text{F})} = 290$ Hz, 3 C, CF_3),
 ^{19}F NMR (376,3 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -76,41$ (s, CF_3); $\delta = -75,94$ (s, Verunreinigung);
 $\delta = -75,29$ (s, Verunreinigung), ^{27}Al NMR (104,2 MHz, SO_2 , RT): $\delta = 34,16$ (s),
 ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79,4 MHz, CH_2Cl_2 , RT): $\delta = -9,63$ (s, D3)

4.8.8 D3 mit Et₄NF im Verhältnis 2 zu 1 in SO₂

Um der Frage nachzugehen, ob eventuell auch Fluoridionen den D3 Ring stabilisieren können, wurde in einer Screeningreaktion Et₄NF mit D3 in SO₂ in einem NMR Rohr umgesetzt. Ein NMR Röhrchen mit 10 mm Durchmesser wird 3-mal ausgeheizt und in der Glovebox werden 0,52 g (2,3 mmol) D3 und 0,15 g (1,0 mmol) Et₄NF eingewogen. Danach werden 15 ml SO₂ als Lösungsmittel an der Vakuumline daraufkondensiert. Die Reaktionslösung wird klar und gelblich und es bildet sich ein massiver unlöslicher „Silikonpolymerniederschlag“. Im NMR zeigt sich, dass das D3 sofort reagiert. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Si-O Bindungen gespalten werden, was zum Beispiel durch geringe Spuren an Wasser und somit der Bildung von HF möglich ist.

NMR

¹H NMR (400,0 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -0,13 (m, Dn₁); δ = 1,08 (s, CH₃); δ = 2,90 (s, ?); δ = 3,02 (s, CH₂); δ = 9,64 (s, HF?), ¹³C {¹H} NMR (100,6 MHz, SO₂, RT): δ = -1,62 (s, Dn); δ = 0,56 (s, CH₃); δ = 6,88 (s, CH₂); δ = 22,27 (s, Verunreinigung); δ = 52,41 (s, CH₂Cl₂), ¹⁹F NMR (376,3 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = 127,11 (s, Verunreinigung); δ = -127,43 (s, Et₄NF?); ²⁹Si {¹H} NMR (79,4 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = -21,80 (s, D6 oder Silikonfett, 2%); δ = -18,68 (s, D5?, 9%); δ = -9,07 (s, D3, 35%); δ = -5,60 (s, Dn?, 54%)

4.9 Cyclosiloxane mit CH₂ Gruppen im Ring

4.9.1 Bis(dimethylsilyl)methan (19) (literaturbekannt)

9,6 g Mg (0,395 mol) werden in einen 3-Halskolben versehen mit Rückflusskühler und Tropftrichter gegeben, dieser wird 3-mal ausgeheizt und evakuiert. 250 ml THF und danach 35 g (0,370 mol) Chlordimethylsilan werden dazugegeben. Über einen Tropftrichter werden 27,7 g (0,159 mol) Dibrommethan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich und wird nach Beendigung der Zugabe noch mindestens 10 h gerührt. Sobald sich die Reaktionslösung abgekühlt hat, fallen die Grignardsalze aus. Die Reaktionslösung wird auf 0°C abgekühlt und die Salze abfiltriert. Es folgt eine Destillation, um das Lösungsmittel vom Produkt zu trennen. Das THF wird bei Normaldruck bei 65 °C Kopftemperatur und 80°C Badtemperatur abdestilliert, das Produkt kommt bei 80 °C Kopftemperatur und 100°C Badtemperatur. Eine vollständige Trennung des Produktes vom Lösungsmittel gelingt kaum, ein Teil des Produktes kommt bereits mit der Lösungsmittelfraktion und umgekehrt befindet sich noch ein Teil des Lösungsmittels in der Produktfraktion. Um die Reinheit zu optimieren kann ein 2. Mal destilliert werden. Maximale Ausbeute: 10,5 g (50 %) farblose, ganz leicht gelbliche, klare Flüssigkeit.

NMR des destillierten Produktes mit D₂O Kapillare

¹H NMR (300,22 MHz, D₂O Kapillare): δ = 0,10 (t, 2H, CH₂), δ = 0,140 ppm (d, 12H, Si(CH₃)₂), δ = 4,29 (Septett, 2H, Si-H), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, D₂O Kapillare): δ = -1,8 ppm (CH₃); δ = -1,1 (CH₂), **²⁹Si NMR** (59,65 MHz, D₂O Kapillare): δ = -15,7 ppm (SiH, ¹J_{Si-H} = 186 Hz)

4.9.2 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (21)

Die Verbindung wird durch die katalytische Hydrolyse von Bis(dimethylsilyl)methan (19) dargestellt. 1,36 g (75,6 mmol) Wasser werden in 100 ml THF vorgelegt und eine Spatelspitze (circa 10 mg) Pd/C Katalysator dazugegeben. 5,0 g (37,8 mmol)

Bis(dimethylsilyl)methan (**19**) werden mit 20 ml THF verdünnt und über einen Tropftrichter über 30 Minuten zugetropft. Es ist eine Gasentwicklung (H_2) zu sehen. Die Reaktion wird 20 h lang gerührt. Danach wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es bleibt eine farblose Flüssigkeit, die zu farblosen Kristallen erstarrt. Ausbeute: 5,1 g, 91% (laut 1H NMR zu ca. 95 % rein)

NMR in C_6D_6

1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,24$ (s, 4H, CH_2), $\delta = 0,15$ (s, 24 H, CH_3), ^{13}C NMR (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,3$, $\delta = 8,7$, ^{29}Si { 1H } NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = 5,2$

Kristallstrukturdaten: siehe Kapitel 3.4.1 und 5.3.4.

GC-MS in Toluol: 277 (100%) [$M^+ - CH_3$]

Elementaranalyse: % C 43,10 (theor. 41,04), % H 9,55 (theor. 9,64)

4.9.3 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**)

24,9 g (0,246 mol) Triethylamin werden in einem 3-Halskolben zusammen mit 500 ml Diethylether vorgelegt und mit Wasser/Eis auf 0 °C gekühlt. 11,09 g (0,123 mol) 1,4 – Butandiol und 25 g (0,123 mol) 1,3 – Dichlortetramethyldisiloxan werden über zwei Tropftrichter langsam zugetropft. Es entsteht ein weißer Niederschlag aus Triethylaminhydrochlorid. Eine gesättigte Kaliumdihydrogenphosphatlösung wird hergestellt, davon werden circa 150 ml langsam zur Reaktion zugetropft. (Es soll soviel von der Kaliumdihydrogenphosphatlösung verwendet werden, dass sich die ausgefallenen Salze auflösen.) Die organische Phase wird noch einmal mit Kaliumdihydrogenphosphat ausgeschüttelt und kontrolliert, ob der pH Wert der ausgeschüttelten wässrigen Phase mit dem der hergestellten Kaliumdihydrogenphosphatlösung übereinstimmt. Falls dies nicht der Fall ist, muss noch einmal ausgeschüttelt werden. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum bis zu einer maximalen Badtemperatur von 60 °C (um eine thermische Polymerisation zu vermeiden) destilliert, zuerst werden Lösungsmittelreste,

danach etwas D3 (das wahrscheinlich während der Reaktion gebildet wurde) entfernt. Das im Vorlagekolben vorliegende Produkt ist laut NMR zu 100 % rein. Die Ausbeute beträgt 19,0 g (soll: 27,1 g). Ausbeute: 70%. Aussehen: klare, farblose Flüssigkeit.

NMR in CDCl_3

$^1\text{H NMR}$ (300,22 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,15$ (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 1,73$ (p, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), $\delta = 3,70$ (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), $^{13}\text{C } \{^1\text{H}\}$ NMR (75,45 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,90$ (4C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 29,19$ (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), $\delta = 62,24$ (2C, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), $^{29}\text{Si } \{^1\text{H}\}$ NMR (59,65 MHz, CDCl_3): $\delta = -13,2$

GC-MS: 219 (50%, M^+), 296 (45 %, D4), 444 (5%, D6)

Elementaranalyse: % C 43,26 (theor. 43,59), % H 9,07 (theor. 9,15)

4.9.4 Ringöffnung von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**)

In einem Schlenkkolben werden 1,90 g 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**21**) (6,49 mmol) in 25 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -40°C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und 4,0 ml tert-Butyllithium (1,6 mol/l Pentan; 6,5 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich gelb und wird über 2h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf -10°C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 1,40 g (12,9 mmol) Trimethylchlorsilan gestoppt, danach ist die Reaktionslösung wieder farblos. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen. Es bleibt ein gelbes, klares, flüssiges Produkt mit weißem Niederschlag von LiCl, der allerdings nicht mehr abgetrennt wurde, da im NMR ersichtlich ist, dass keine Ringöffnung stattfand.

NMR in CDCl_3

$^1\text{H NMR}$ (300,22 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,07$ (s, 4H, CH_2), $\delta = 0,10$ (s, 24 H, CH_3), $^{29}\text{Si } \{^1\text{H}\}$ NMR (59,65 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,0$

4.9.5 Ringöffnung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**)

In einem Schlenkkolben werden 2,00 g 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (**22**) (9,07 mmol) in 25 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -40 °C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und 5,7 ml tert-Butyllithium (1,6 mol/l Pentan; 9,1 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird über 2h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf -10 °C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 2,00 g (18,4 mmol) Trimethylchlorsilan gestoppt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen. Es bleibt ein farbloses, klares, flüssiges Produkt.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,15 (s, 12 H, Si(CH₃)₂), δ = 1,68 (p, 4H, -CH₂-CH₂-), δ = 3,71 (t, 4H, -O-CH₂-), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, CDCl₃): δ = -1,0 (Si(CH₃)₂), δ = 29,4 (-CH₂-CH₂-), δ = 62,14 (-O-CH₂-), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, CDCl₃): δ = -13,2

4.10 Hydridofunktionelle Cyclotrisiloxane

4.10.1 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**)

Die Synthese ist literaturbekannt und folgt im Wesentlichen einer Vorschrift von Weber¹⁴⁷. In einem Dreihalskolben werden 1,2 l Diethylether und 100 g (0,99 mol) Triethylamin vorgelegt. 80 g (0,48 mol) Tetramethyldisiloxandiol werden in 150 ml Diethylether gelöst und in einem Tropftrichter, der mit einem Überglucker versehen ist, vorgelegt. In den zweiten Tropftrichter werden 100 ml Diethylether und 55,3 g (0,48 mol) Dichlormethylsilan vorgelegt. Mit einem Eis/Wasserbad wird auf 0 °C gekühlt. Unter ständigem Rühren mit einem KPG Rührer werden die zwei Lösungen zeitgleich über circa 1,5 h zugetropft. Es entstehen weiße Nebel sowie ein weißer Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid. Danach wird die Reaktion noch eine Stunde lang gerührt. Danach wird eine gesättigte Kaliumdihydrogenphosphatlösung in einen der Tropftrichter gegeben und langsam zugetropft. Die ätherische Phase wird so lange mit

gesättigter Kaliumdihydrogenphosphatlösung ausgeschüttelt, bis der pH Wert der wässrigen Phase mit dem pH Wert der gesättigten Kaliumdihydrogenphosphatlösung übereinstimmt. Danach wird die ätherische Phase mit MgSO_4 getrocknet und der Ether abdestilliert. Es folgt eine Destillation unter Ölpumpenvakuum (0,005 mbar). Siedepunkt des Produktes: 50°C bei 0,005 mbar. Ausbeute nach der Destillation: 30 %.

NMR in C_6D_6

^1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,12$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 0,14$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 0,15$ (d, 3H, SiHCH_3), $\delta = 5,07$ (q, 1H, SiH , $^1J_{\text{Si-H}} = 245$ Hz), ^{13}C { ^1H } NMR (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,54$ (6C, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 0,92$ (6C, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) $\delta = 1,27$ (3C, s, SiHCH_3)
 ^{29}Si { ^1H } NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -24,32$ (SiHCH_3 , Anmerkung: bei ^{29}Si NMR { ^1H }-gekoppelt: $^1J_{\text{Si-H}} = 245$ Hz), $\delta = -7,87$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)

Information zu den Nebenprodukten: Wenn ein Peak bei circa $\delta = -20$ ppm und circa $\delta = -59$ ppm zu sehen ist, entspricht dies einem hochmolekularen hydridomodifizierten Polysiloxan¹⁴⁷. Nach weiterer Destillation kommt bei circa 120°C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum eine weitere Fraktion (^{29}Si NMR: $\delta = -20,2$ ppm, $\delta = -37,4$ ppm), wahrscheinlich der zwölfgliedrige Decamethylcyclohexasiloxanring mit 2 SiH Einheiten. Des Weiteren entstehen farblose Kristalle von Tetramethyldisiloxandiol im Kühler beziehungsweise im Vorlagekolben (^{29}Si NMR $\delta = -14,5$ ppm)

4.10.2 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

In einem Dreihalskolben werden 600 ml Diethylether und 12,8 g (0,13 mol) Triethylamin vorgelegt. 9,44 g (0,057 mol) Tetramethyldisiloxandiol werden in 50 ml Diethylether gelöst und in einem Tropftrichter, der mit einem Überglucker versehen ist, vorgelegt. In den zweiten Tropftrichter werden 40 ml Diethylether und 10,3 g (0,058 mol) Dichlorphenylsilan vorgelegt. Mit einem Eis/Wasserbad wird auf 0°C gekühlt. Unter ständigem Rühren mit einem KPG Rührer werden die zwei Lösungen zeitgleich über circa 0,75 h zugetropft. Es entstehen weiße Nebel sowie ein weißer Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid). Danach wird die Reaktion noch eine Stunde lang

gerührt. Danach wird eine gesättigte Kaliumdihydrogenphosphatlösung in einen der Tropftrichter gegeben und langsam zugetropft. Die ätherische Phase wird so lange mit gesättigter Kaliumdihydrogenphosphatlösung ausgeschüttelt, bis der pH Wert der wässrigen Phase mit dem pH Wert der gesättigten Kaliumdihydrogenphosphatlösung übereinstimmt. Danach wird die ätherische Phase mit MgSO_4 getrocknet und der Ether abdestilliert. Es folgt eine Destillation unter Ölpumpenvakuum (0,005 mbar). Siedepunkt des Produktes: Badtemperatur 60 °C, Kopftemperatur 35°C. Ausbeute nach der Destillation: 30 % (9,0 g flüssiges farbloses klares Produkt).

Siedepunkt: 35°C bei 0,005 mbar

NMR in C_6D_6

^1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,12$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 0,19$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 5,45$ (s, 1H, SiH, $^1J_{\text{Si-H}} = 554$ Hz), $\delta = 7,16$ (m, 3H, CH), $\delta = 7,70$ (t, 2H, CH),
 ^{13}C { ^1H } NMR (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,67$ und $0,90$ (CH_3), $\delta = 128,2$, $\delta = 130,8$,
 $\delta = 133,2$, $\delta = 135,8$, **^{29}Si NMR** (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -37,7$ (triplettisches dublett, 1Si, SiHCH_3 , $^1J_{\text{Si-H}} = 255$ Hz, $^3J_{\text{Si-H}} = 5,9$ Hz), $\delta = -6,5$ (septett, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{Si-H}} = 7,4$ Hz)

CG-MS in Benzol

m/z 270 Produkt, m/z 269 Produkt minus H, m/z 255 Produkt minus CH_3 , m/z 239 Produkt minus 2 CH_3 minus H

Elementaranalyse: % C 43,80 (theor. 44,40), % H 6,71 (theor. 6,71)

IR:

3000 cm^{-1} aromatische und aliphatische C-H Valenzschwingungen

2170 cm^{-1} charakteristische Si-H Schwingung

1260 cm^{-1} Si- CH_3 Gruppen

Kristallstruktur: siehe Kapitel 3.5.1 und 5.3.1

4.10.3 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (16)

In einem Dreihalskolben wird 1 l Diethylether und 6,44 g (0,064 mol) Triethylamin vorgelegt. In einem Tropftrichter mit Überglucker werden 5,3 g (0,032 mol) Tetramethyldisiloxandiol (**2**) in 100 ml Diethylether gelöst. In einem zweiten Tropftrichter werden 5 g (0,032 mol) *tert*-Butyldichlorsilan in 100 ml Diethylether vorgelegt. Die Reaktionslösung wird mittels eines Eis/Wasserbads auf 0 °C gekühlt. Die beiden Lösungen werden über 1,5 Stunden gleichzeitig unter Rühren mit einem KPG Rührer zugetropft. Ein weißer Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid entsteht. Die Reaktion wird für eine Stunde gerührt. Anschließend wird eine gesättigte Kaliumdihydrogenphosphatlösung langsam zugetropft. Der Niederschlag löst sich auf. Die ätherische Phase wird so lange mit gesättigter Kaliumdihydrogenphosphatlösung ausgeschüttelt, bis der pH Wert der wässrigen Phase mit dem pH Wert der gesättigten Kaliumdihydrogenphosphatlösung übereinstimmt. Danach wird die ätherische Phase mit MgSO₄ getrocknet und der Ether abdestilliert. Es folgt eine Destillation unter Ölpumpenvakuum (0,005 mbar). Siedepunkt des Produktes Badtemperatur 50 °C, Kopftemperatur 30 °C. Ausbeute nach der Destillation: 31 %, 2,5 g flüssiges farbloses klares Produkt, das bei -10 °C im Tiefkühler zu farblosen Kristallen erstarrt.

Siedepunkt: 35 °C bei 0,005 mbar

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,139 (s, 6H, Si(CH₃)₂), δ = 0,141 (s, 6H, Si(CH₃)₂), δ = 0,98 (s, 9H, Si(t-Bu)), δ = 4,85 (s, 1H, SiH, J_{Si-H} = 240 Hz), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, C₆D₆): δ = 0,65 und 0,82 (CH₃), δ = 17,7 und δ = 24,0 (t-Bu), **²⁹Si NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -24,1 (d, SiH, ¹J_{Si-H} = 240 Hz), δ = -7,5 (septett, Si(CH₃)₂, ²J_{Si-H} = 7,2 Hz)

CG-MS in Benzol: ^{m/z} 250 (78 %) [M⁺]

4.11 Umsetzungen von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

4.11.1 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23)

Die Verbindung wird durch die katalytische Umsetzung des neuen 6-gliedrigen Cyclosiloxans 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) mit Wasser dargestellt. Es entsteht das Sauerstoff verbrückte Dimer 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (**23**).

Eine Spatelspitze Pd/C Kat wird in einem 3-Halskolben versehen mit Tropftrichter und Rückflusskühler ausgeheizt. In den 3-Halskolben werden 40 ml THF und 0,1 g H₂O (5,6 mmol) gegeben. 2 g 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) (7,4 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und über einen Tropftrichter zugetropft. Die Lösung bleibt während der Reaktion auf 0°C gekühlt. Nach beendigter Reaktion (keine Gasentwicklung mehr, bzw. NMR Kontrolle) wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der entstandene weiße Niederschlag kann aus Isopropanol umkristallisiert werden. Aussehen: farblose Kristalle, Ausbeute nach der Umkristallisation: 55%.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,12 (6H, s, Si-CH₃), δ = 0,21 (6H, s, Si-CH₃), δ = 7,14 (2H, d, CH), δ = 7,17 (4H, t, CH), δ = 7,91 (2H, m, CH), ¹³C {¹H} NMR (75,45 MHz, C₆D₆): δ = 0,65; δ = 0,83 (je 4 CH₃ Gruppen); δ = 128,05; δ = 130,58; δ = 133,1; δ = 134,19; (C Atome des Phenylrings), ²⁹Si {¹H} NMR (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -19,3 (Si an der Brücke); δ = -6,9 (Si-CH₃)

Schmelzpunkt: 38°C

GC-MS

^{m/z} 555 (Molekülpeak), ^{m/z} 539 (Molekülpeak minus CH₃), ^{m/z} 524 (Molekülpeak minus 2 CH₃), ^{m/z} 509 (Molekülpeak minus 3 CH₃), ^{m/z} 477 (Molekülpeak minus Ph)

Elementaranalyse: %C 43,32 (theor. 43,28), %H 6,24 (theor. 6,17)

Kristallstrukturdaten

Siehe Kapitel 3.6.1 und 5.3.2

4.11.2 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (18)

Zur katalytischen Chlorierung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) mit TCCA (Trichlorisocyanursäure) werden 3,19 g (0,0118 mol) 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) in 40 ml THF auf 0 °C gekühlt, danach in mehreren Portionen 1,00 g (0,00430 mol) TCCA zugegeben. Es kommt zum Aufschäumen der Reaktion bei der Zugabe, zu Gasentwicklung sowie Entstehung von Chlorgeruch. Danach wird der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein farbloses öliges Produkt. Auswaage: 1,50 g (42% Ausbeute).

NMR in CDCl₃

¹H NMR: (300,22 MHz, CDCl₃) δ = 0,28 (6H, s, Si-CH₃), δ = 0,38 (6H, s, Si-CH₃), δ = 7,48 (3H, m, CH), δ = 7,76 (2H, d, CH), ¹³C {¹H} NMR (75,45 MHz, CDCl₃): δ = 0,95 (Si-CH₃), δ = 1,02 (Si-CH₃), δ = 128,4; 131,6; 132,2; 133,8 (aromatische C), ²⁹Si {¹H} NMR (59,65 MHz, CDCl₃): δ = -4,7 (Septett, Si-CH₃, ²J_{Si-H} = 7,4 Hz), -46,3 (Triplett, SiClPh, ³J_{Si-H} = 6,7 Hz)

GC-MS

^{m/z} 304 (88%) [M⁺]

Elementaranalyse: %C 43,26 (theor. 43,59), %H 9,07 (theor. 9,15)

4.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierungsreaktion

Da alle Hydrosilylierungsreaktionen sehr ähnlich durchgeführt wurden, ist hier eine allgemein gültige Arbeitsvorschrift angegeben. Zwei verschiedene Katalysatorlösungen wurden verwendet. Beide funktionieren bei allen erwähnten Reaktionen.

Ausgangsstoffe

Edukt 1: Molekül mit einer oder mehreren Si-H funktioneller Gruppe

Edukt 2: Molekül mit einer Allylfunktion

Katalysator 1: 0,1 g Hexachloroplatinsäurehexahydrat in 10 ml Cyclohexanon gelöst.

Katalysator 2: 0,1 g Hexachloroplatinsäurehexahydrat in 10 ml Isopropanol gelöst.

Lösungsmittel: Toluol

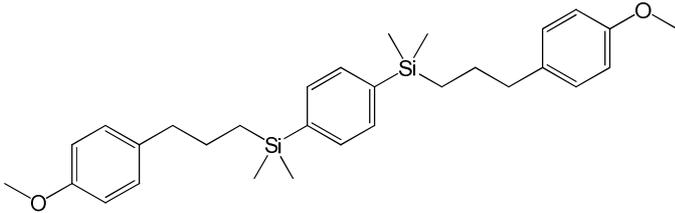
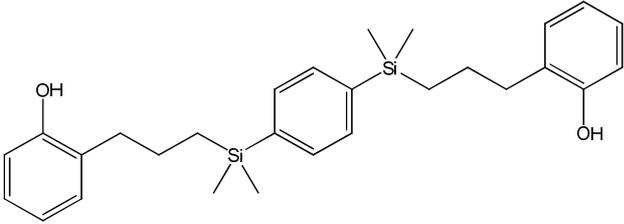
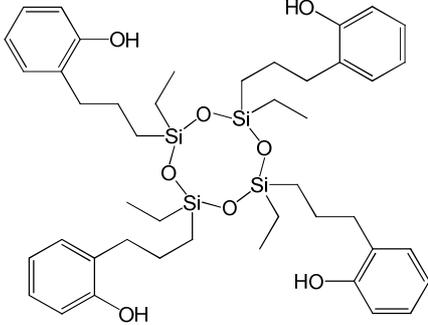
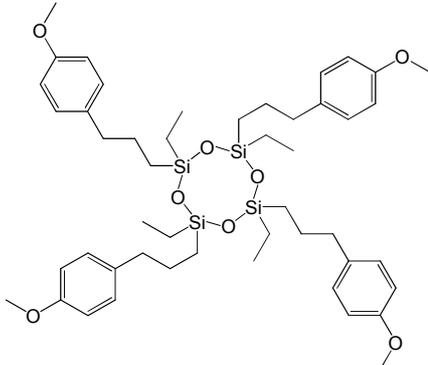
Filtrierhilfsstoff: Florisil Adsorbent for Chromatography Fluka 46385 60-100 mesh

Durchführung

In einem 3-Halskolben mit Rückflusskühler werden zuerst das Lösungsmittel (mindestens 20 ml pro Gramm Edukt 1) und danach Edukt 1 und Edukt 2 in äquimolarem Verhältnis zugegeben. (Ausnahme: wenn Edukt 1 mehrere Si-H funktionelle Gruppen trägt, ändert sich die Stöchiometrie der Reaktion dementsprechend). Danach gibt man circa 5 Tropfen der Katalysatorlösung zu und erhitzt für mindestens 4 Stunden auf Rückfluss. Die Reaktionskontrolle kann über ^1H oder ^{29}Si NMR-Spektroskopie erfolgen und die Reaktionszeit entsprechend verlängert werden. Dies war bei den im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Reaktionen allerdings nicht notwendig, die Reaktion war immer bereits nach einigen Stunden beendet. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Katalysator durch Filtration entfernt. Als Filtriermittel dient hierbei „Florisil Adsorbent for Chromatography Fluka 46385 60-100 mesh“. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt umkristallisiert. Die Reaktion läuft in allen beschriebenen Fällen zu 100 % ab (Grundlage: NMR Analyse). Die Ausbeuten bewegen sich danach je nach Art und Genauigkeit bei der Aufarbeitung zwischen 80 und 98%.

4.13 Hydrosilylierungsreaktionen von Modellsubstanzen

Tabelle 20: Übersicht der hydrosilylierten Modellsubstanzen

Name und Nummer der Verbindung	Formel
1,4-Bis[[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol (30)	
1,4-Bis[[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol (31)	
2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (33)	
2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (34)	

4.13.1 1,4-Bis{[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (30)

Die Verbindung wird durch die Hydrosilylierungsreaktionen von Bis(dimethylsilyl)benzol mit 4-Allylanisol dargestellt. 5 g (0,026 mol) Bis(dimethylsilyl)benzol und 3,5 g (0,026 mol) 4-Allylanisol werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Einige Tropfen einer Katalysatorlösung aus 0,1 g Hexachloroplatinsäurehexahydrat und 10 ml Isopropanol werden zugetropft. Danach wird über Nacht auf Rückfluss gekocht. Die Umsetzung kann über ^{29}Si NMR kontrolliert werden. Nach vollständiger Umsetzung wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Aussehen: farblose kristalline Nadeln, Ausbeute: 95 %

Schmelzpunkt: 40 °C

NMR in C_6D_6

^1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,12$ (12H, s, Si- CH_3), $\delta = 0,75$ (4H, p, Si- CH_2), $\delta = 1,59$ (4H, p, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta = 2,74$ (4H, t, $\text{CH}_2\text{-C}$), $\delta = 3,29$ (6H, s, O- CH_3), $\delta = 6,74$ (2H, $\delta = 6,77$ (2H, CH neben O CH_3), $\delta = 6,92$ (2H, CH neben C-C-C- Kette am Ring), $\delta = 6,94$ (2H CH neben CH-CCC), $\delta = 7,38$ (4, s, CH am disubst. Benzolring), ^{13}C { ^1H } NMR (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = -3,11$ (Si- CH_3), $\delta = 15,49$ (Si- CH_2), $\delta = 26,51$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta = 39,13$ ($\text{CH}_2\text{-C}$), $\delta = 54,61$ (O- CH_3), $\delta = 113,97$ (CH-C-O), $\delta = 129,58$ (CH-C-CH_2), $\delta = 133,20$ (CHs am zweifach Si-substituierten Ring), $\delta = 134,45$ (C-CH_2), $\delta = 139,94$ (C-Si), $\delta = 158,30$ (C-O-CH_3), ^{29}Si { ^1H } NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -3,36$

CG-MS in Pentan

22,3 min: m/z 385 Produkt minus Ph-O- CH_3 , m/z 341 Produkt minus Ph-O- CH_3 minus C_3H_6 , 19,5 min: m/z 284 Produkt minus $(\text{CH}_3)_2\text{Si-Allylanisol}$, m/z 269 Produkt minus $(\text{CH}_3)_2\text{Si-Allylanisol}$ minus CH_3 , 11,7 min: m/z 148 (Allylanisol), m/z 133 (Allylanisol – CH_3), m/z 117 (Allylanisol – OCH_3), 10,6 min: m/z 148 (Allylanisol), m/z 133 (Allylanisol – CH_3), m/z 121 (Allylanisol – $\text{CH}=\text{CH}_2$)

Elementaranalyse: % C 73,41 (theor. 72,50), % H 8,62 (theor. 8,39)

Kristallstrukturdaten: Siehe Kapitel 3.7.1 und 5.3.3.

4.13.2 1,4-Bis{[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (31)

Die Verbindung wird durch die Umsetzung von 3,0 g (0,0154 mol) Bis(dimethylsilyl)benzol mit 4,1 g (0,0306 mol) 2-Allylphenol analog zu 4.13.1 dargestellt. Als Katalysator wurde H_2PtCl_6 in Isopropanol verwendet. Ausbeute: 95%

NMR in C_6D_6

$^1\text{H NMR}$ (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,18$ (s, 12H, Si- CH_3), $\delta = 0,76$ (t, 4H, Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -Ph-OH), $\delta = 1,61$ (m, 4H, CH_2 - CH_2 - CH_2), $\delta = 2,57$ (t, 4H, CH_2 - CH_2 - CH_2 -Ph-OH), $\delta = 6,27$ (d, 2H, CH neben C-OH), $\delta = 6,75$ (t, 2H, CH gegenüber von C-OH), $\delta = 6,89$ (d, 2H, CH neben C-OH), $\delta = 6,96$ (d, 2H, CH neben C- CH_2 -), $\delta = 7,45$ (s, 4H, CH vom disubstituierten Benzol), $^{13}\text{C } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = -3,1$ (Si- CH_3), $\delta = 15,76$ (Si- CH_2), $\delta = 24,58$ (Si- CH_2 - CH_2), $\delta = 34,08$ (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2), $\delta = 127,8$, $\delta = 130,7$, $\delta = 131,5$, $\delta = 140,0$ (aromatische Cs), $^{29}\text{Si } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -3,58$

CG-MS in Pentan

m/z 462 Molekülpeak, m/z 460 Molekülpeak minus 2H, m/z 445 Molekülpeak minus 2H minus CH_3

4.13.3 2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (33)

2,80 g (0,00944 mol) Tetraethylcyclotetrasiloxan und 5,00 g (0,0373 mol) Allylphenol werden mit 30 ml Toluol gelöst in und 0,2 ml Hexachloroplatinsäure Cyclohexanon in einen Schlenkkolben mit Rückflusskühler gegeben. Es wird vier Stunden lang auf 110 °C erhitzt. Die Filtration erfolgt über Florisil Adsorbent for Chromatography Fluka 46385 60-100 mesh, danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Auswaage: 7,0 g (89%) farbloses Öl.

NMR in CDCl₃

¹H NMR (300,22 MHz, CDCl₃): δ = 4,83 (4 H, Si-OH), δ = 2,59 (8 H, t, CH₂), δ = 1,67 (8 H, p, CH₂), 0,88 (16 H, CH₂-CH₃ und CH₂), δ = 0,47 (12 H, CH₃), δ = 6,85 (8 H, d, CH), δ = 7,08 (8 H, d, CH), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, CDCl₃): δ = 7,9 und 6,8 (CH₂-CH₃), δ = 15,6 (CH₂), δ = 23,6 (CH₂) δ = 33,8 (CH₂) δ = 115,5; 121,0; 127,3; 128,9; 130,6; 153,7 (aromatische C), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -21,0

Elementaranalyse % C 64,05 (theor. 63,42), % H 7,28 (theor. 7,74)

4.13.4 2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (34)

2,25 g (0,00758 mol) Tetraethylcyclotetrasiloxan und 4,50 g (0,0304 mol) Allylanisol werden mit 30 ml Toluol gelöst in und 0,2 ml Hexachloroplatinsäure Cyclohexanon in einen Schlenkkolben mit Rückflusskühler gegeben. Es wird vier Stunden lang auf 110 °C erhitzt. Die Filtration erfolgt über Florisil Adsorbent for Chromatography Fluka 46385 60-100 mesh, danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Ausbeute: 5,9 g (87 %) farbloses Öl.

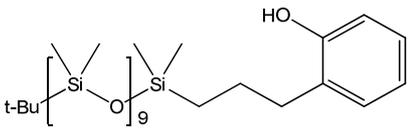
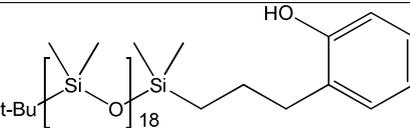
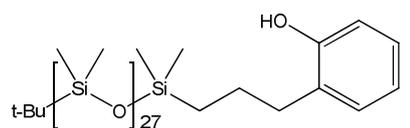
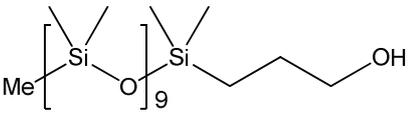
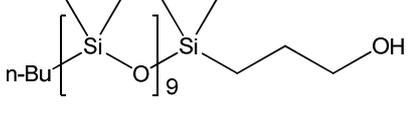
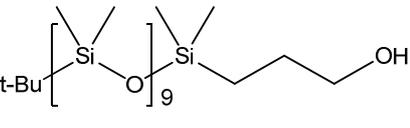
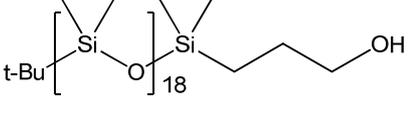
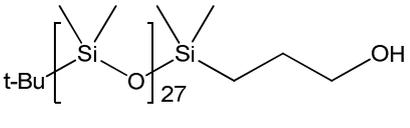
NMR in CDCl₃

¹H NMR (300,22 MHz, CDCl₃): δ = 0,56 (12 H, t, CH₂-CH₃), δ = 0,94 (14 H, m, 2 CH₂ Gruppen), δ = 1,65 (8 H, m, CH₂), δ = 2,66 (8 H, t, CH₂), δ = 3,80 (12 H, s, CH₃), δ = 6,85 (8 H, d, CH), δ = 7,08 (8 H, d, CH₂), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, CDCl₃): δ = 6,9 und 8,1 (CH₂-CH₃); δ = 15,6; 25,6; und 38,9 (CH₂-Gruppen), δ = 55,4 (OCH₃), δ = 114,1; 123,6; 127,3; 129,7; 134,9 und 158,1 (Aromatische C), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -21,0

Elementaranalyse % C 63,79 (theor. 64,82), % H 7,67 (theor. 8,16)

4.14 Hydrosilylierung von monofunktionellen Hydridooligosiloxanen

Tabelle 21: Übersicht der synthetisierten monofunktionellen Oligosiloxane

Formel	Verbindungsnummer und Name
	1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (35)
	1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)
	1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (37)
	1-(3-Hydroxypropyl)-henicosamethyl-decasiloxan (38)
	1-(3-Hydroxypropyl)-19-n-butylicosamethyl-decasiloxan (39)
	1-(3-Hydroxypropyl)-19-t-butylicosamethyldecasiloxan (40)
	1-(3-Hydroxypropyl)-37-t-butyl-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (41)
	1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)

4.14.1 Allgemeine Darstellungsmethode für monofunktionelle 3-(2-Hydroxyphenyl)propyloligosiloxane

2-Allylphenol wird in Toluol gelöst und in Cyclohexanon gelöste Hexachloroplatinsäure im Molverhältnis 1:5000 zugegeben. Das monofunktionelle Hydridooligosiloxan wird zugetropft. Die Reaktion wird 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und niedermolekular Bestandteile wird das Produkt über eine Säule von Kieselgel und Aktivkohle gereinigt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über ^{29}Si NMR. Die NMR Daten aller synthetisierten 3-(2-Hydroxyphenyl)propyloligosiloxane sind in Tabelle 22 und Tabelle 23 zusammengefasst. Da die ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR Daten der Ausgangsverbindungen und Verunreinigungen bekannt sind, kann die Reinheit des Produktes anhand der ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR Daten bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmung finden sich in Tabelle 24.

4.14.2 Allgemeine Darstellung von monofunktionellen 3-Hydroxypropyloligosiloxanen

Allyloxytrimethylsilan wird in Toluol gelöst und in Cyclohexanon gelöste Hexachloroplatinsäure im Molverhältnis 1:5000 zugegeben. Das monofunktionelle Hydridooligosiloxan wird zugetropft. Die Reaktion wird 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und niedermolekular Bestandteile wird das Produkt über eine Säule von Kieselgel und Aktivkohle gereinigt. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt durch anschließendes Rühren des Produktes in Diethylether mit Ethanol. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels ^{29}Si NMR. Die NMR Daten aller synthetisierten 3-Hydroxypropyloligosiloxanen sind in Tabelle 22 und Tabelle 23 zusammengefasst. Da die ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR Daten der Ausgangsverbindungen und Verunreinigungen bekannt sind, kann die Reinheit des Produktes anhand der ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR Daten bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmung finden sich in Tabelle 25.

Tabelle 22: ^1H NMR Daten der Verbindungen 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (35) bis 1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)

Nr.	^1H NMR (300,22 MHz, CDCl_3), δ in ppm			
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (35)	0,1 bis 0,3 (m,60,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,C(CH ₃) ₂)	0,7 (t, 2, -CH ₂ -) 1,7 (p, 2, -CH ₂ -) 2,6 (t, 2, -CH ₂ -)	4,3 (m,1,Ph-OH) 7,1 bis 6,7 (t bzw.d,4,-PhH)
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)	0,1 bis 0,3 (m,114,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (q,9,t-C ₄ H ₉ Si-)	0,7 (t, 2, -CH ₂ -) 1,7 (p, 2, -CH ₂ -) 2,7 (t, 2 -CH ₂ -)	5,0 (m,1,-PhOH) 6,9 bis 7,0 (d bzw.t,4,-PhH)
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (37)	0,1 bis 0,3 (m,168 OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (q,9,t-C ₄ H ₉ Si-)	0,7 (t,2,-CH ₂ -) 1,7 (p,2,-CH ₂ -) 2,7 (t,2-CH ₂ -)	5,2 (m,1,-PhOH) 6,8 bis 7,0 (d bzw. t, 4,-PhH)
1-(3-Hydroxypropyl)-henicosamethyl-decasiloxan (38)	0,1 bis 0,3 (m 54 OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,(CH ₃) ₃ Si)	1,3 (p,2,-CH ₂ -) 1,7 (t,2,-CH ₂ -) 2,6 (t,2,-CH ₂ -);	3,6 (m,1,-CH ₂ OH)
1-(3-Hydroxypropyl)-19-n-butyl-icosamethyl-decasiloxan (39)	0,1 bis 0,4 (m 60 OSiCH ₃ -Kette)	0,9 bis 2,6 (m,9,n-C ₄ H ₉ Si-)	1,3 (p,2,-CH ₂ -) 1,7 (t,2,-CH ₂ -) 2,6 (t,2,-CH ₂ -)	3,6 (m,1,-CH ₂ OH)
1-(3-Hydroxypropyl)-19-t-butyl-icosamethyldecasiloxan (40)	0,1 bis 0,2 (m 60 OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,t-C ₄ H ₉ Si)	0,5 (t,2-CH ₂ -) 1,2 (p,2,-CH ₂ -) 1,6 (t,2,-CH ₂ -)	3,6 (m,1,-CH ₂ OH)
1-(3-Hydroxypropyl)-37-t-butyl-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (41)	0,1 bis 0,3 (m,114,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,t-C ₄ H ₉ Si)	0,5 (t,2-CH ₂ -) 1,2 (p,2,-CH ₂ -) 1,6 (t,2,-CH ₂ -)	3,6 (m,1,-CH ₂ OH)
1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)	0,1 bis 0,3 (m,168,OSiCH ₃ -Kette)	0,9 (m,9,t-C ₄ H ₉ Si)	0,5 (t,2,-CH ₂ -) 1,2 (p,2,-CH ₂ -) 1,6 (t,2,-CH ₂ -)	3,8 (m,1,-CH ₂ OH)

Tabelle 23: ^{29}Si NMR Daten der Verbindungen 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (35) bis 1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)

Nr.	^{29}Si { ^1H } NMR (59,56 MHz, CDCl_3); δ in ppm		
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (35)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	9,9 (tert-BuMe ₂ Si-)	7,2 (s,1,HOPh(CH ₂) ₃ Si-)
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)	-20 bis -22 (m,17,OSiMe ₂ -Kette)	10 (s,1,tert-BuMe ₂ Si-)	7,8 (s,1,HOPh(CH ₂) ₃ Si-)
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (37)	-20 bis -22 (m,26,OSiMe ₂ -Kette)	10 (s,1,tert-BuMe ₂ Si-)	7,2 (s,1,HOPh(CH ₂) ₃ Si-)
1-(3-Hydroxypropyl)-henicosamethyl-decasiloxan (38)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	7,2 (s,1,Me ₃ Si-)	7,7 (s,1,HO(CH ₂) ₃ Si-)
1-(3-Hydroxypropyl)-19-n-butyl-icosamethyl-decasiloxan (39)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	7,6 (n-BuMe ₂ Si-)	7,9 (s,1,HOPh(CH ₂) ₃ Si-)
1-(3-Hydroxypropyl)-19-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (40)	-21 bis -22 (m,8,OSiMe ₂ -Kette)	9,8 (s,1,tert-BuMe ₂ Si-)	7,6 (s,1,HO(CH ₂) ₃ Si-)
1-(3-Hydroxypropyl)-37-t-butyl-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (41)	-21 bis -22 (m,16,OSiMe ₂ -Kette)	10 (s,1,tert-BuMe ₂ Si)	7,8 (s,1,HO(CH ₂) ₃ Si-)
1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)	-20 bis -22 (m,26,OSiMe ₂ -Kette)	9,7 (s,1,t-BuMe ₂ Si)	7,9 (s,1,HO(CH ₂) ₃ Si-)

Tabelle 24: Monofunktionelle 3-(2-Hydroxyphenyl)propyloligosiloxane, Ausbeute ausgewählter Reaktionen und Reinheit laut ^{29}Si -NMR-Daten

Nr.	EW Edukt	AW Produkt	Ausbeute Mol-%	Reinheit %	Nebenprodukt
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl-decasiloxan (35)	20 g H-Siloxan	11 g	47	92	3 % D4, 5 % Si-OH
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)	40 g H-Siloxan	25 g	57	96	4% D4
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)	110 g H-Siloxan	94 g	78	>97	2 % D4, <1%Si-OH
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (37)	110 g H-Siloxan	92 g	79	97	3 % D4

Tabelle 25: Monofunktionelle 3-Hydroxypropyloligosiloxanen, Ausbeute ausgewählter Reaktionen und Reinheit laut ^{29}Si -NMR-Daten

Nr.	EW Edukt	AW Produkt	Ausbeute Mol-%	Reinheit %	Nebenprodukt
1-(3-Hydroxypropyl)-37-t-butyl-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (41)	120 g H-Siloxan	95 g	76	94	5 % D4, 1% Si-OH
1-(3-Hydroxypropyl)-propyl-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)	25 g H-Siloxan	19 g	74	95	3 % D4, 2% Si-OH

4.15 Hydrosilylierung von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen

Dieses Kapitel beschreibt die Hydrosilylierungsreaktionen von hydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen mit verschiedenen Allyl-Verbindungen, hierzu findet sich eine Zusammenfassung in Kapitel 3.8, Tabelle 10.

4.15.1 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (43)

Die Verbindung wird durch die Hydrosilylierung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit 4-Allylanisol (**26**) dargestellt. In einem Schlenkkolben werden 5,0 g (24 mmol) (**14**) und 3,6 g (24 mmol) (**26**) in 30 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wird eine Spatelspitze $H_2(PtCl_6)$ -Katalysator zugefügt. Die Reaktion wird unter leichtem Rückfluss über 16 h gerührt, danach abgekühlt, zum Lösen des Katalysators werden dem Reaktionsgemisch ein bis zwei Spatelspitzen Filtriermittel (siehe Kapitel 4.12, Filtrierhilfsstoff) unter ständigem Rühren, zugefügt. Anschließend wird das Gemisch unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 6,5 g (76%) (Verluste durch Entnahme von Proben während der Reaktion)

NMR in C_6D_6

1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,14$ (3H, s, SiCH₃), $\delta = 0,15$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,16$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,64$ (2H, t, Si-CH₂-CH₂), $\delta = 1,74$ (2H, p, CH₂-CH₂-CH₂), $\delta = 2,52$ (2H, t, C-CH₂-CH₂), $\delta = 3,31$ (3H, s, O-CH₃), $\delta = 6,73$ (2H, d, O-C-CH), $\delta = 6,98$ (2H, d, CH₂-C-CH), ^{13}C { 1H } NMR (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,33$ (Si-CH₃), $\delta = 0,96$ (Si(CH₃)₂), $\delta = 16,94$ (CH₂-CH₂-CH₂), $\delta = 25,14$ (Si-CH₂-CH₂), $\delta = 38,41$ (C-CH₂-CH₂), $\delta = 54,55$ (O-CH₃), $\delta = 114,99$ (O-C-CH), $\delta = 129,47$ (CH₂-C-CH), $\delta = 134,26$ (C-CH₂-CH₂), $\delta = 158,28$ (O-C-CH), ^{29}Si { 1H } NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -9,58$ (1 Si, Si-CH₃), $\delta = -8,96$ (2 Si, Si(CH₃)₂)

GC-MS in Toluol

14,1 min.: m/z 356 (Molekülpeak), m/z 325 (Molekülpeak minus OMe), m/z 207 (2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**))

Elementaranalyse % C 48,23 (theor. 50,52), % H 7,52 (theor. 7,91)

4.15.2 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (44)

Die Verbindung wird durch die Hydrosilylierung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit 2-Allylphenol (**25**) dargestellt. In einem Schlenkkolben werden 6,4 g (0,307 mol) 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) und 4,1 g (0,0307 mol) in 50 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wird eine Spatelspitze $H_2(PtCl_6)$ -Katalysator zugefügt. Die Reaktion wird unter leichtem Rückfluss über 6 h gerührt, danach abgekühlt, zum Lösen des Katalysators werden dem Reaktionsgemisch ein bis zwei Spatelspitzen Filtriermittel (siehe Kapitel 4.12, Filtrierhilfsstoff) unter ständigem Rühren, zugefügt. Anschließend wird das Gemisch unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 9,5 g (90%) (Umsetzung laut NMR zu 100%, Verluste durch Entnahme von Proben während der Reaktion sowie bei den Reinigungsschritten)

NMR in C_6D_6

1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,03$ (3H, s, SiCH₃), $\delta = -0,02$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = -0,01$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,45$ (2H, t, Si-CH₂-CH₂), $\delta = 1,55$ (2H, p, CH₂-CH₂-CH₂), $\delta = 2,34$ (2H, t, C-CH₂-CH₂), $\delta = 4,70$ (1H, C-OH) $\delta = 6,77 - 7,12$ (4H, CH), ^{13}C { 1H } NMR (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,60$ (Si(CH₃)₂), $\delta = 0,74$ (Si(CH₃)₂), $\delta = 1,03$ (Si-CH₃), $\delta = 18,59$ (CH₂-CH₂-CH₂), $\delta = 27,37$ (Si-CH₂-CH₂), $\delta = 41,39$ (C-CH₂-CH₂), $\delta = 115,64, 120,55, 127,06, 127,63, 137,5$ und $153,02$ (CH), ^{29}Si { 1H } NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -9,87$ (1 Si, Si-CH₃), $\delta = -8,87$ (2 Si, Si(CH₃)₂)

GC-MS

m/z 342 (Molekülpeak), m/z 327 (Molekülpeak minus CH₃), m/z 207 (2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) minus H)

4.15.3 2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (45)

Die Reaktion verläuft ausgehend von den Reagenzien 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) und 2-Allylphenylacetat (**28**) analog zu der von 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**44**). Die Ausbeute beträgt ebenfalls 90 %. Aussehen des Produktes: farbloses Öl.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,11 (3H, s, SiCH₃), δ = 0,13 (6H, s, Si(CH₃)₂), δ = 0,14 (6H, s, Si(CH₃)₂), δ = 0,61 (2H, t, Si-CH₂-CH₂), δ = 1,71 (2H, p, CH₂-CH₂-CH₂), δ = 1,83 (CH₃-C=O) δ = 2,51 (2H, t, C-CH₂-CH₂), δ = 6,89 – 7,11 (4H, m, CHs),
¹³C {¹H} NMR (75,45 MHz, C₆D₆): δ = -0,50 (Si-CH₃), δ = 0,86 (Si(CH₃)₂), δ = 0,95 (Si(CH₃)₂), δ = 17,3 (CH₂-CH₂-CH₂), δ = 20,2 (CH₃-C=O), δ = 23,3 (Si-CH₂-CH₂), δ = 33,6 (C-CH₂-CH₂), δ = 122,7, δ = 125,8, δ = 127,0, δ = 1130,2, δ = 134,2, δ = 149,6 (aromatische Cs) δ = 168,2 (C=O), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -9,81 (1 Si, Si-CH₃), δ = -8,90 (2 Si, Si(CH₃)₂)

4.15.4 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (58)

Die Reaktion verläuft ausgehend von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) und 2-Allylphenol (**25**) analog zu der von 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**44**). Die Ausbeute beträgt ebenfalls 90 %. Aussehen des Produktes: farbloses, ganz leicht gelbliches Öl.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,06 (6H, s, Si(CH₃)₂), δ = 0,13 (6H, s, Si(CH₃)₂), δ = 0,80 (2H, t, Si-CH₂-CH₂), δ = 1,58 (2H, p, CH₂-CH₂-CH₂), δ = 2,22 (2H, t, Si-CH₂-CH₂), δ = 4,28 (H, s, OH), δ = 7,25 (m, 3H, CH), δ = 7,77 (t, 2H, CH),
²⁹Si {¹H} NMR (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -7,1 (2 Si, Si(CH₃)₂)

4.15.5 2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (59)

Die Reaktion verläuft ausgehend von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) und 2-Allylphenylacetat (**28**) analog zu der von 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**44**). Die Ausbeute beträgt ebenfalls 90 %. Aussehen des Produktes: farbloses Öl.

NMR in Toluol mit D₂O Kapillare

¹H NMR (300,22 MHz, D₂O): $\delta = 0,12$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,13$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,85$ (2H, t, Si-CH₂-CH₂), $\delta = 1,55$ (2H, p, CH₂-CH₂-CH₂), $\delta = 1,81$ (2H, t, Si-CH₂-CH₂), $\delta = 2,1$ (3H, s, C(O)CH₃), $\delta = 6,95 - 7,91$ (9H, m, CHs), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, D₂O): $\delta = -8,0$ (1 Si, Si-Ph), $\delta = -6,9$ (2 Si, Si(CH₃)₂)

**4.15.6 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-
cyclotrisiloxan (60)****4,4,6,6-tetramethyl-2-t-butyl-**

Die Reaktion verläuft analog zu der von 2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**44**). Die Ausbeute beträgt ebenfalls 90 %. Aussehen des Produktes: farbloses Öl.

NMR in CDCl₃

¹H NMR (300,22 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,13$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,14$ (6H, s, Si(CH₃)₂), $\delta = 0,85$ (2H, t, Si-CH₂-CH₂), $\delta = 0,98$ (s, 9H, Si(t-Bu)), $\delta = 1,55$ (2H, p, CH₂-CH₂-CH₂), $\delta = 1,81$ (2H, t, Si-CH₂-CH₂), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, CDCl₃): $\delta = -8,0$ (1 Si, Si-Ph), $\delta = -7,5$ (2 Si, Si(CH₃)₂)

4.16 Anionische Ringöffnungöffnungsreaktionen

Die folgenden 3 Reaktionen 4.16.1, 4.16.2 und 4.16.3 wurden zur gleichen Zeit parallel durchgeführt um eine gute Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten.

4.16.1 1-t-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonamethyltetrasiloxan (46)

Die Verbindung wird durch die anionische Ringöffnung von D3 (**13**) mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 und darauf folgende Zugabe von Chlortrimethylsilan hergestellt. In einem Schlenkkolben werden 1,13 g Hexamethylcyclotrisiloxan (5,1 mmol) in 25 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -70 °C gekühlt. Über ein

Septum werden langsam und unter Stickstoff 3,2 ml tert-Butyl Lithium (1,6 mol/l Pentan; 5,1 mmol) zugetropft. Das Kühlbad erwärmt sich auf -45°C , die Reaktionslösung färbt sich hellgrün und wird über 3h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf 0°C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 1,06 g (9,7 mmol) Trimethylchlorsilan gestoppt, danach ist die Reaktionslösung wieder farblos. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen. Anschließend wird das Produkt in Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Pentan wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleiben 1,63 g (4,6 mmol, 91%) farbloses, klares, flüssiges Produkt.

NMR in C_6D_6

$^1\text{H NMR}$ (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,06$ (6H,s, Si-t-Bu(CH₃)₂), $\delta = 0,10$ (21H, s, Si-CH₂), $\delta = 0,91$ (9H, s, Si-t-Bu), ^{13}C { ^1H } **NMR** (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = -3,02$ (Si-t-Bu-CH₃), $\delta = 1,12$ (Si(CH₂)₂), $\delta = 1,19$ (Si(CH₂)₂), $\delta = 25,71$ (Si-t-Bu-CH₃), ^{29}Si { ^1H } **NMR** (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -22,3$, $\delta = -22,0$ (2 Si Atome in der Kette); $\delta = 7,0$ (SiMe₃ Kettenende), $\delta = 10,1$ (Si-t-Bu-Kettenende)

CG-MS

$m/z = 337$ (100 %) [Molekülpeak minus CH₃]

Elementaranalyse % C 45,01 (theor. 44,26), % H 10,08 (theor. 10,29)

4.16.2 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (49)

Die Verbindung wird durch die anionische Ringöffnung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 und Stoppen mit Trimethylchlorsilan hergestellt. In einem Schlenkkolben werden 0,98 g 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) (4,7 mmol) in 25 ml THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -70°C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und unter Stickstoff 2,9 mL tert-Butyl Lithium (1,6 mol/l Pentan; 4,7 mmol) zugetropft. Das Kühlbad erwärmt sich auf -45°C , die Reaktionslösung färbt sich hellgrün und wird über 3 h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf 0°C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 0,90 g (8,3 mmol) Trimethylchlorsilan gestoppt, danach ist die Reaktionslösung wieder farblos. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen. Anschließend wird das Produkt in

Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Pentan wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleiben 1,45 g (4,3 mmol, 91%) farbloses, klares, flüssiges Produkt.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,12 (24H, m, Si-CH₃), δ = 0,94 (9H, s, tBu), δ = 4,61 (1H, m, Si-H), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, C₆D₆): δ = -4,0 (Si-t-Bu-CH₃), δ = 0,9 (Si(CH₂)₂), δ = 1,2 (Si(CH₂)₂), δ = 1,8 (Si(CH₃)₃), δ = 17,5 und δ = 25,3 (Si-t-Bu), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -21,7 ppm, δ = -20,5 ppm (2 Si Atome in der Kette); δ = -0,2 ppm (Si-H-Kettenende), δ = 7,1 ppm (SiMe₃ Kettenende)

GC-MS

$m/z = 337$ (100%) [Molekülpeak minus H], weitere gefundene Massen in diesem Signal:
 $m/z 323$ = [Molekülpeak minus CH₃], $m/z = 281$ [Molekülpeak minus t-Butylgruppe]

Elementaranalyse: % C 42,65 (theor. 42,55), % H 9,90 (theor. 10,12)

Tabelle 26: Destillationsprotokoll von (49) bei konstantem Druck von 0,05 mbar

Zeit/ min	KT/ °C	BT/ °C	Anmerkung	Produkt
0	23	23	Vorlagekolben vor der Destillation	
0-15	40	0-60	1. Fraktion	Produkt (49)
15-55	50	73	2. Fraktion	Produkt (49)
55-90	90	142	3. Fraktion	Produkt (49)
Abbruch	-	-	Vorlagekolben nach der Destillation	Polymer

Legende: KT...Kopftemperatur, BT...Badtemperatur

4.16.3 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (50)

Die Synthese erfolgt durch die anionische Ringöffnung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 und Stoppen durch Trimethylchlorsilan. In einem Schlenkkolben werden 0,94 g 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) (3,5 mmol) in 25 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -70 °C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und unter Stickstoff 2,2 mL tert-Butyl Lithium (1,6 mol/l Pentan; 3,5 mmol) zugetropft. Das

Kühlbad erwärmt sich auf -45°C , die Reaktionslösung färbt sich leicht gelblich und wird über 3h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf 0°C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 0,89 g (8,2 mmol) Trimethylchlorsilan gestoppt, danach ist die Reaktionslösung wieder farblos. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen. Anschließend wird das Produkt in Pentan aufgenommen und unter Luftausschluss abfiltriert. Das Pentan wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleiben 1,30 g (3,2 mmol, 93%) farbloses, klares, flüssiges Produkt.

NMR in C_6D_6

$^1\text{H NMR}$ (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,09 - 0,12$ (18H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 0,10$ (21H, s, Si- CH_2), $\delta = 5,0$ (1H, m, Si-H), $\delta = 7,16$ (3H, m, CH), $\delta = 7,6$ (2H, t, CH), $^{13}\text{C } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (75,45 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,68, 1,17$ und $1,79$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 25,4$ und $28,9$ (tBu), $\delta = 127,8, 129,9, 133,4$ und $134,2$ (CH), $^{29}\text{Si } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -21,4$, $\delta = -19,9$ (2 Si Atome in der Kette); $\delta = -8,3$ (Si-H Kettenende), $\delta = 7,2$ (SiMe_3 - Kettenende)

GC-MS

$m/z = 385$ (100%) [Molekülpeak minus CH_3], weitere gefundene Massen in diesem Signal: $m/z = 343$ (Molekülpeak minus t-Butylgruppe)

Elementaranalyse % C 52,06 (theor. 50,94), % H 9,07 (theor. 9,05)

4.16.4 1-t-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7-octamethyltetrasiloxan (47)

Die Verbindung wird durch die anionische Ringöffnung von D3 (**13**) mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 und darauf folgende Zugabe von Chlordimethylsilan hergestellt. In einem Schlenkkolben werden 2,00 g D3 (**13**) (9,0 mmol) in 25 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -40°C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und unter Stickstoff 5,6 ml tert-Butyl Lithium (1,6 mol/l Pentan; 9,0 mmol) zugetropft und 3h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf ca. 0°C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 1,7 g (1,8 mmol) Chlordimethylsilan gestoppt. Das Lösungsmittel wird unter

Vakuum abgezogen. Anschließend wird das Produkt in Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Pentan wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleiben 2,6 g (7,7 mmol, 87%) farbloses Öl.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,27 – 0,38 (24 H, CH₃-Gruppen), δ = 1,1 (9 H, s, t-Bu Gruppe), δ = 4,9 (1 H, septett, Si-H)

²⁹Si {¹H} NMR (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -21,9 und -20,4 (2 Si Atome in der Kette); δ = -7,0 (SiHMe₂ Kettenende, bei {¹H} – gekoppelter Messung : ¹J_{Si-H} = 220Hz), δ = 10,3 (Si-t-Bu-Kettenende)

4.16.5 1-t-Butyl-1,3,3,5,5,7,7-heptamethyltetrasiloxan (48)

Die Verbindung wird durch die anionische Ringöffnung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 und Stoppen mit Dimethylchlorsilan hergestellt. Die Durchführung verläuft analog der von 1-t-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonamethyltetrasiloxan (**46**). Die Ausbeute beträgt ebenfalls 90 %.

NMR in C₆D₆

¹H NMR δ = 0,12 (21 H, m, Si-CH₃), δ = 0,94 (9H, s, tBu), δ = 3,59 und 4,40 (je 1H, m, Si-H), ²⁹Si NMR δ = -22,0, δ = -19,3 ppm (2 Si Atome in der Kette); δ = -11,8 und 9,5 (Kettenenden)

Elementaranalyse: % C 52,06 (theor. 50,94), % H 9,07 (theor. 9,05)

4.16.6 1-n-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7-octamethyltetrasiloxan (51)

Die Synthese erfolgt durch die anionische Ringöffnung von D3 mit n-BuLi im Verhältnis 1:1 und Zugabe von Dimethylchlorsilan.

In einem Schlenkkolben werden 5,2 g 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) (0,0234 mol) in 35 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -50 °C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und unter Stickstoff 9,3 ml (0,0234 mol) n-

Butyl Lithium (2,5 mol/l Pentan) zugetropft. Das Kühlbad erwärmt sich auf -45°C , die Reaktionslösung färbt sich leicht gelblich und wird über 3h gerührt. Während dieser Zeit wird dem Kühlbad kein neuer Stickstoff zugeführt. Es erwärmt sich auf 0°C und bei dieser Temperatur wird die Reaktion mit 2,37 g (0,0250 mmol) Dimethylchlorsilan gestoppt, danach ist die Reaktionslösung wieder farblos.

Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen. Anschließend wird das Produkt in Pentan aufgenommen und unter Luftausschluss abfiltriert. Das THF wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleiben 6,0 g (0,0185 mol) farbloses, öliges, zähflüssiges Produkt. Ausbeute: 79%. Die Reaktion diente als Vorversuch.

NMR in C_6D_6

^1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,50$ bis $1,3$ (9H, n-Butylgruppe), $\delta = 0,17$ (24 H, CH_3 -Gruppen), $\delta = 4,90$ (1H, m, Si-H), ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,65 MHz, C_6D_6):

4.16.7 7-t-Butyl-1,1-diisopropyl-3,3,5,5,7-heptamethyltetrasiloxan (52)

Die Verbindung wird durch die anionische Ringöffnung von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) mit t-BuLi im Verhältnis 1:1 und Stoppen mit Chlordiisopropylsilan hergestellt. Die Durchführung verläuft analog der von 1-t-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonamethyltetrasiloxan (**46**). Ausbeute: 80%. Die Reaktion diente als Vorversuch.

NMR in C_6D_6

^1H NMR (300,22 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,13$ (15 H, CH_3 -Gruppen), $\delta = 0,91$ (9 H, s, t-Bu Gruppe), $\delta = 1,02$ (12 H, t, Si mit *iso*-Propylgruppen), $\delta = 4,40$ (1H, s, Si-H), $\delta = 4,60$ (1H, t, Si-H), ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,65 MHz, C_6D_6): $\delta = -21,2$ bis $-21,0$ (2 Si Atome in der Kette, mehrere Signale); $\delta = -0,34$ (SiHMe_2 Kettenende, bei $\{^1\text{H}\}$ – gekoppelter Messung : $^1J_{\text{Si-H}} = 215$ Hz), $\delta = 2,4$ ($\text{SiH}(\text{iso-prop})_2$ substituiertes Kettenende, bei $\{^1\text{H}\}$ – gekoppelter Messung : $^1J_{\text{Si-H}} = 197$ Hz)

4.16.8 1-(*t*-Butyl)-1-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-1,3,3,5,5,7,7-heptamethyl-tetrasiloxan (53)

Die Synthese erfolgt durch die anionische Ringöffnung von 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**43**) mit *t*-BuLi im Verhältnis 1:1 und Beenden der Reaktion durch Zugabe von Dimethylchlorsilan.

In einem Schlenkkolben werden 0,3 g 2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-2,4,4,6,6-pentamethyl-cyclotrisiloxan (**43**) (8,4 mmol) in 25 mL THF gelöst, und anschließend mit Methanol/Stickstoff auf -60 °C gekühlt. Über ein Septum werden langsam und unter Stickstoff 5,3 mL *tert*-Butyllithium (1,6 mol/l Pentan; 8,4 mmol) zugetropft. Die Reaktion wird mit 0,8 g (8,4 mmol) Trimethylchlorsilan gestoppt, danach das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Anschließend wird das Produkt in Pentan aufgenommen und unter Luftausschluss abfiltriert. Das Pentan wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleiben 2,8 g (7,5 mmol, 88%) farbloses, klares, flüssiges Produkt.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,05 – 0,14 (21H, m, Si-CH₃), δ = 0,60 (2H, t, CH₂), δ = 0,90 (9H, s, *t*-Bu), δ = 1,70 (2H, p, CH₂), δ = 2,5 (2H, t, CH₂), δ = 3,32 (3H, s, OCH₃), δ = 4,93 (1H, p, Si-H), δ = 6,72 (2H, d, CH), δ = 6,98 (2H, d, CH), ²⁹Si {¹H} NMR (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -22,1, δ = -20,6 (2 Si Atome in der Kette); δ = -6,9 ppm (SiMe₃ Kettenende), δ = 10,2 ppm (Si-*t*-Bu-Kettenende)

4.16.9 19-*t*-Butyl-pentadecamethyl-7,13,19-triphenyl-7,13,19-trihydrido-decasiloxan (61)

Die Synthese erfolgt durch die anionische Ringöffnung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) mit *t*-BuLi im Verhältnis 3:1 und Beenden der Reaktion durch Zugabe von Dimethylchlorsilan. In der Glovbox werden 0,374 g 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) (1,39 mmol) in 25 mL THF gelöst und 0,23 mL *tert*-Butyllithium (1,6 mol/l Pentan; 0,46 mmol) zugetropft. Die Reaktion wird mit 1,0 g Trimethylchlorsilan gestoppt, danach der Niederschlag durch Zentrifugieren

abgetrennt. Das THF wird wiederum unter Vakuum abgezogen. Es bleibt ein farbloses, klares, flüssiges Produkt.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,1 (45 H, m, Si-CH₃), δ = 1,0 (9 H, s, t-Bu), δ = 5,3 (3 H, s, Si-H), δ = 7,4 (9H, m, CH), δ = 7,6 (6 H, t, CH), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -21,5 bis -18,5 (Si Atome in der Kette); δ = -8,7 ppm (Si-t-Bu Kettenende), δ = 7,4 ppm (SiMe₃-Kettenende)

4.17 Funktionelle Polymere

4.17.1 Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)

Dieses Polymer entsteht aus 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (**14**) durch thermische Polymerisation ab einer Temperatur von +35 °C. Aussehen des Polymers: siehe Abbildung 47.

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): δ = 0,14 – 0,21 ppm (m, Si(CH₃)₂), δ = 5,00 – 5,02 ppm (m, 1H, SiH), **²⁹Si {¹H} NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): δ = -37,6 ppm (SiH) , δ = -22,2 bis -20,4 ppm (Si(CH₃)₂)

4.17.2 Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55)

Dieses Polymer wird durch eine Destillation von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (**15**) unter Ölpumpenvakuum (0,005 mbar) hergestellt. Hier kann beobachtet werden, dass sich cirka 30 % des Produktes bei einer Badtemperatur von 60 °C und einer Kopftemperatur von 35°C destillieren lassen. Wird danach das Ölbad weiter erwärmt, kommt es zur vollständigen Polymerisation des Produktes ab einer Badtemperatur von cirka 80°C.

Ausbeute an Polymer (bezogen auf Monomer vor der Destillation): zwischen 50 und 60 %, je nach Ansatz, der Rest sind abdestilliertes Monomer und abdestillierte Lösungsmittelreste oder abdestillierte Nebenprodukte.

Aussehen des Polymers: siehe Abbildung 50

NMR in C₆D₆

¹H NMR (300,22 MHz, C₆D₆): $\delta = 0,12 - 0,20$ (m, Si(CH₃)₂), $\delta = 5,36 - 5,43$ (m, 1H, SiH), $\delta = 6,84$ bis $7,86$ (m, aromatische CH), **¹³C {¹H} NMR** (75,45 MHz, C₆D₆): $\delta = 0,68$ bis $1,03$ (m, CH₃), $\delta = 130,50$ bis $134,21$ (m, CHs), **²⁹Si NMR** (59,65 MHz, C₆D₆): $\delta = -49,80$ (d, 1Si, SiH, J_{Si-H} = 249 Hz), $\delta = -19,47$ bis $-19,21$ ppm (m), $\delta = -6,91$ (m)

IR: (siehe Abbildung 51)

Das Polymer wurde in Benzol gequollen und auf den IR Träger aufgebracht, das Benzol wurde verdampft und danach das IR gemessen.

3000 cm⁻¹ aromatische und aliphatische C-H Valenzschwingungen

2170 cm⁻¹ charakteristische Si-H Schwingung

1260 cm⁻¹ Si-CH₃ Gruppen

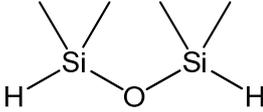
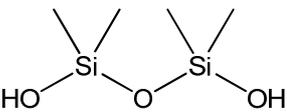
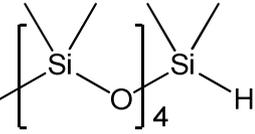
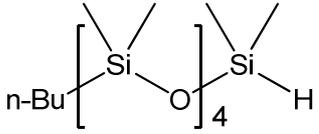
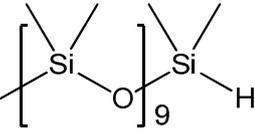
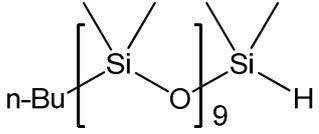
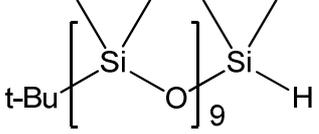
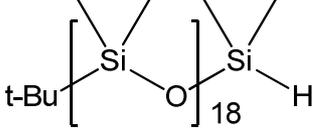
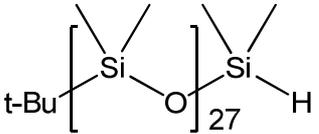
5 Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
n-Bu, t-Bu, Me, Ph	n-Butyl-, tertiärer Butyl, Methyl-, Phenyl-Rest
n-BuLi, t-BuLi, MeLi	n-Butyllithium, t-Butyllithium, Methylithium
D3	Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxan
D7	Tetradecamethylcycloheptasiloxan
Gl.	Gleichung
δ	chemische Verschiebung
Hz	Hertz
IR	Infrarot
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel (Gewichtsmittel) der Molmasse
M_z	Zentrifugenmittel der Molmasse
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
INEPT	Insensitive Nuclei Enhancement by Polarisation Transfer (NMR Experiment)
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis (MS)
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
TCCA	Trichlorisocyanursäure (17)
THF	Tetrahydrofuran
s, t, q, p, m	Singulett, Triplett, Quadruplett, Pentett, Multiplett (NMR)

5.2 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

Anmerkung: Die CAS Nummern sind in Klammer angegeben, soweit bekannt.

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
Tetramethyldisiloxan (1)		Kaufbares Edukt (3277-26-7)
Tetramethyldisiloxandiol (2)		Edukt, Eigensynthese (1118-15-6)
Undecamethyl-5-hydrido-pentasiloxan (3)		Produkt, literaturbekannt (17066-04-5)
1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4)		Produkt, literaturbekannt (121263-53-4)
10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5)		Produkt, literaturbekannt (3003-97-2)
1-n-Butyl-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (6)		Produkt, literaturbekannt (342651-70-1)
1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)		Produkt, bislang unbekannt
1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)		Produkt, bislang unbekannt
1-n-Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)		Produkt, bislang unbekannt

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
<p>$\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (10) Lithium[tetrakis(perfluoro-<i>t</i>-butoxy)aluminat] (= $\text{Li}[\text{Al}_F]$)</p>		<p>Edukt Cyclosiloxan- pseudokronenether (274933-96-9)</p>
<p>$\text{Ag}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (11) Silber[tetrakis(perfluoro-<i>t</i>-butoxy)aluminat]</p>		<p>Edukt Cyclosiloxan- pseudokronenether (428441-32-1)</p>
<p>$\text{LiD}_6\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ (12) Lithium(undecamethyl- cyclohexasiloxyl)tetrakis- (perfluoro-<i>t</i>-butoxy)aluminat</p>		<p>Produkt X. Wang⁶⁶ Cyclosiloxan- pseudokronenether (896448-91-2)</p>
<p>D3 (13) 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl- cyclotrisiloxan</p>		<p>Kaufbares Edukt (541-05-9)</p>
<p>2,2,4,4,6- Pentamethylcyclotrisiloxan (14)</p>		<p>Produkt, literaturbekannt (171812-53-6) und (84409-40-5)</p>
<p>2,2,4,4-Tetramethyl-6- phenylcyclotrisiloxan (15)</p>		<p>Produkt, bislang unbekannt</p>
<p>6-<i>t</i>-Butyl-2,2,4,4- tetramethylcyclotrisiloxan (16)</p>		<p>Produkt, bislang unbekannt</p>

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
Trichlorisocyanursäure (17)		Kaufbares Edukt Chlorierungsmittel (87-90-1)
2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (18)		Produkt literaturbekannt (72325-63-4)
Bis(dimethylsilyl)methan (19)		Edukt, Eigensynthese (18163-84-3)
Bis(hydroxydimethylsilyl)methan (20)		Edukt, Eigensynthese (18135-33-6)
2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (21)		Produkt, literaturbekannt (15261-06-0) und (334831-33-3)
2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (22)		Produkt, bislang unbekannt
6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23)		Produkt, bislang unbekannt
2,2'-Oxybis(2,4,4,6,6-pentamethylcyclotrisiloxan) (24)		(51776-31-9)

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
2-Allylphenol (25)		Kaufbares Edukt (1745-81-9)
4-Allylanisol (26)		Kaufbares Edukt (140-67-0)
Allyloxytrimethylsilan (27)		Kaufbares Edukt (18146-00-4)
2-Allylphenylacetat (28)		Edukt, Eigensynthese (1797-74-6)
1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol (29)		Edukt, Eigensynthese (2488-01-9)
1,4-Bis[[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol (30)		Produkt, bislang unbekannt
1,4-Bis[[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl]benzol (31)		Produkt (220940-36-3)
2,4,6,8-Tetraethylcyclotetrasiloxan (32)		Kaufbares Edukt 2554-06-5
2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(2-hydroxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (33)		Produkt, bislang unbekannt

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
2,4,6,8-Tetraethyl-2,4,6,8-tetrakis-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-cyclotetrasiloxan (34)		Produkt, bislang unbekannt
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10- <i>t</i> -butyl-icosamethyl-decasiloxan (35)		Produkt, bislang unbekannt
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19- <i>t</i> -butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36)		Produkt, bislang unbekannt
1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-28- <i>t</i> -butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (37)		Produkt, bislang unbekannt
1-(3-Hydroxypropyl)-henicosamethyl-decasiloxan (38)		Produkt, bislang unbekannt
1-(3-Hydroxypropyl)-19- <i>n</i> -butylicosamethyl-decasiloxan (39)		Produkt, bislang unbekannt
1-(3-Hydroxypropyl)-19- <i>t</i> -butylicosamethyldecasiloxan (40)		Produkt, bislang unbekannt
1-(3-Hydroxypropyl)-37- <i>t</i> -butyl-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (41)		Produkt, bislang unbekannt
1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28- <i>t</i> -butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42)		Produkt, bislang unbekannt

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]- 2,4,4,6,6-pentamethyl- cyclotrisiloxan (43)		Produkt, bislang unbekannt
2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]- 2,4,4,6,6-pentamethyl- cyclotrisiloxan (44)		Produkt, bislang unbekannt
2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]- 2,4,4,6,6-pentamethyl- cyclotrisiloxan (45)		Produkt, bislang unbekannt
1- <i>t</i> -Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7- nonamethyltetrasiloxan (46)		Produkt, bislang unbekannt
1- <i>t</i> -Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7- octamethyltetrasiloxan (47)		Produkt, bislang unbekannt
1- <i>t</i> -Butyl-1,3,3,5,5,7,7- heptamethyltetrasiloxan (48)		Produkt, bislang unbekannt
7- <i>t</i> -Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7- octamethyltetrasiloxan (49)		Produkt, bislang unbekannt
7- <i>t</i> -Butyl-1,1,1,3,3,5,5- heptamethyl-7- phenyltetrasiloxan (50)		Produkt, bislang unbekannt
1- <i>n</i> -Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7- octamethyltetrasiloxan (51)		Produkt (121263-52-3)
7- <i>t</i> -Butyl-1,1-diisopropyl- 3,3,5,5,7- heptamethyltetrasiloxan (52)		Produkt, bislang unbekannt

Nr. und Name	Struktur	Anmerkung
1-(<i>t</i> -Butyl)-1-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-1,3,3,5,5,7,7-heptamethyl-tetrasiloxan (53)		Produkt, bislang unbekannt
Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)		Produkt (1162836-66-9)
Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55)		Produkt, bislang unbekannt
2,4,4,6,6-Pentamethyl-cyclotrisiloxan-2-ol (56)		(106916-50-1)
Ag[Al(OC(CF ₃) ₃) ₃ -F-Al(OC(CF ₃) ₃) ₃] (57) Silber-μ-fluorodi[tris(perfluoro- <i>t</i> -butoxy)aluminat]		Edukt Cyclosiloxan-pseudokronenether (853064-26-3)
2-[3-(2-Hydroxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (58)		Produkt, bislang unbekannt
2-[3-(2-Acetylphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenyl-cyclotrisiloxan (59)		Produkt, bislang unbekannt
2-[3-(4-Methoxyphenyl)propyl]-4,4,6,6-tetramethyl-2- <i>t</i> -butyl-cyclotrisiloxan (60)		Produkt, bislang unbekannt
19- <i>t</i> -Butyl-pentadecamethyl-7,13,19-triphenyl-7,13,19-trihydrido-decasiloxan (61)		Produkt, bislang unbekannt

5.3 Kristallstrukturdaten

5.3.1 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)

Identification code	pca21	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ Si ₃	
Formula weight	270.51	
Temperature	190(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pca2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 25.660(5) Å	α = 90°
	b = 8.2958(16) Å	β = 90°
	c = 28.119(5) Å	γ = 90°
Volume	5985.7(19) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.201 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.308 mm ⁻¹	
F(000)	2304	
Crystal size	0.50 x 0.28 x 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	1.45 to 27.50°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 33, -10 ≤ k ≤ 10, -33 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	58920	
Independent reflections	13252 [R(int) = 0.0260]	
Completeness to theta = 27.50°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.9186 and 0.8611	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13252 / 1 / 605	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0807	
R indices (all data)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0869	
Absolute structure parameter	0.07(6)	
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.191 e.Å ⁻³	

5.3.2 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23)

Identification code	rf85_0m	
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₄ O ₇ Si ₆	
Formula weight	1312.24	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 10.3323(6) Å	α = 90°.
	b = 12.3302(7) Å	β = 100.377(2)°.
	c = 23.1367(13) Å	γ = 90°.
Volume	2899.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	3.006 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.673 mm ⁻¹	
F(000)	2440	
Crystal size	- mm ³	
Theta range for data collection	3.58 to 26.00°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -15<=k<=15, -28<=l<=28	
Reflections collected	11463	
Independent reflections	2824 [R(int) = 0.0164]	
Completeness to theta = 26.00°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2824 / 0 / 155	
Goodness-of-fit on F ²	1.117	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0772	
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0777	
Extinction coefficient	0.00000(18)	
Largest diff. peak and hole	0.484 and -0.239 e.Å ⁻³	

5.3.3 1,4-Bis{[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (30)

Identification code	ja2009_49_0m
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₂ O ₂ Si ₂
Formula weight	490.82
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 6.2001(3) Å α = 92.5790(10)° b = 11.5692(5) Å β = 97.6660(10)° c = 20.9440(9) Å γ = 105.1110(10)°
Volume	1432.40(11) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.138 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.147 mm ⁻¹
F(000)	532
Crystal size	0.25 x 0.14 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.83 to 30.00°
Index ranges	-8<=h<=8, -16<=k<=16, -29<=l<=29
Reflections collected	52451
Independent reflections	8366 [R(int) = 0.0224]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9912 and 0.9641
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8366 / 0 / 313
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0877
R indices (all data)	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0969
Largest diff. peak and hole	0.423 and -0.235 e.Å ⁻³

5.3.4 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (21)

Identification code	ja75fin
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₈ O ₂ Si ₄
Formula weight	292.68
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 8.3361(3) Å α = 90° b = 12.2822(5) Å β = 98.397(2)° c = 16.8877(7) Å γ = 90°
Volume	1710.52(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.137 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.336 mm ⁻¹
F(000)	640
Crystal size	0.56 x 0.38 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.06 to 32.50°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	127777
Independent reflections	6205 [R(int) = 0.0297]
Completeness to theta = 32.50°	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9867 and 0.8341
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6205 / 0 / 153
Goodness-of-fit on F ²	1.154
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0677
R indices (all data)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0742
Largest diff. peak and hole	0.409 and -0.234 e.Å ⁻³

5.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeiner Aufbau einer Siloxan Einheit.....	6
Abbildung 2: Herstellung von oligomeren Siloxanen durch Hydrolyse	7
Abbildung 3: Hydrosilylierungsreaktion	8
Abbildung 4: Allgemeine Formel für difunktionelle und monofunktionelle Oligosiloxane	8
Abbildung 5: Formel für Hexamethylcyclotrisiloxan und für ein funktionelles Cyclotrisiloxan	9
Abbildung 6: Allgemeine Formel für funktionelle Cyclotrisiloxane und funktionelle Oligosiloxane mit funktionellen Gruppen in der Kette.....	10
Abbildung 7: Literatur zu Monofunktionellen Hydridooligosiloxanen	12
Abbildung 8: Reaktion von Silikonfett zu $KD_7^+[InH(CH_2CMe_3)_3]$	14
Abbildung 9: Reaktion von Silikonfett zu $KD_7[K\{C(SiMe_3)_2[SiMe_2(C=CH_2)]\}]$	14
Abbildung 10: Direktsynthese von $LiD_6\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}$ (12)	15
Abbildung 11: 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14).....	17
Abbildung 12: Schwesinger Base.....	22
Abbildung 13: Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54).....	23
Abbildung 14: Monofunktionelles Hydridooligosiloxan.....	27
Abbildung 15: ^{29}Si NMR Spektrum von 10-Hydrido-heneicosamethyl-decasiloxan (5) vor Abdestillieren des D4	30
Abbildung 16: $LiD_6Al[OC(CF_3)_3]_4$ (12)	31
Abbildung 17: Direktsynthese von $LiD_6Al[OC(CF_3)_3]_4$ (12).....	32
Abbildung 18: ^{29}Si NMR Spektrum der Reaktion 4.8.3.....	33
Abbildung 19: $Ag\{Al[OC(CF_3)_3]_3-F-Al[OC(CF_3)_3]_3\}$ (57) und $Ag\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}$ (11)	33
Abbildung 20: 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (21) und 2,2,4,4- Tetramethyl-1,3,5-trioxa-2,4-disilacyclononan (22).....	34
Abbildung 21: Kristallstruktur von (21).....	36
Abbildung 22: Literatur zu monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxanen.....	38
Abbildung 23: Vergleich der IR Spektren von (14), (15) und (16).....	40
Abbildung 24: Packung von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15)	41
Abbildung 25: Kristallstruktur von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15).....	42
Abbildung 26: 1H NMR Spektrum von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15).....	46
Abbildung 27: 1H -gekoppeltes ^{29}Si NMR Spektrum von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15).....	46
Abbildung 28: 1H NMR Spektrum von 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (16).....	48
Abbildung 29: ^{29}Si NMR Spektrum von 6-t-Butyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotrisiloxan (16).....	48
Abbildung 30: 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23) und 2,2'-Oxybis(2,4,4,6,6- pentamethylcyclotrisiloxan) (24)	50
Abbildung 31: Kristallstruktur von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23).....	51
Abbildung 32: 1H NMR Spektrum von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23).....	53
Abbildung 33: ^{29}Si NMR Spektrum von 6,6'-Oxybis(2,2,4,4-tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan) (23).....	53
Abbildung 34: 1H NMR Spektrum von 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (18).....	55

Abbildung 35: ^{29}Si NMR Spektrum von 2-Chlor-4,4,6,6-tetramethyl-2-phenylcyclotrisiloxan (18)	55
Abbildung 36: Kristallstruktur von 1,4-Bis{[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (30).....	57
Abbildung 37: Packung von 1,4-Bis{[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-dimethylsilyl}benzol (30)	58
Abbildung 38: ^{29}Si INEPT NMR Spektren von 1-t-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonamethyltetrasiloxan (46), 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (49) und 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (50).....	65
Abbildung 39: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) und 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (49).....	66
Abbildung 40: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15) und 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-7-phenyltetrasiloxan (50).....	67
Abbildung 41: Mögliche Isomere Strukturen von (45).....	67
Abbildung 42: Formel von (49) zur Erklärung der ^{29}Si INEPT NMR Spektren aus Abbildung 43	68
Abbildung 43: Vergleich der ^{29}Si INEPT NMR Spektren der Destillation von 7-t-Butyl-1,1,1,3,3,5,5,7-octamethyltetrasiloxan (49).....	68
Abbildung 44: ^1H NMR Spektrum von (61)	69
Abbildung 45: ^{29}Si NMR Spektrum von (61)	70
Abbildung 46: ^{29}Si INEPT NMR Spektrum von 1-(t-Butyl)-1-[3-(4-methoxyphenyl)propyl]-1,3,3,5,5,7,7-heptamethyl-tetrasiloxan (53)	71
Abbildung 47: Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54)	73
Abbildung 48: ^1H NMR Spektrum von Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54).....	73
Abbildung 49: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4,6-Pentamethylcyclotrisiloxan (14) Poly(6-hydrido-2,2,4,4,6-pentamethyltrisiloxan) (54).....	74
Abbildung 50: Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55).....	75
Abbildung 51: Vergleich der IR Spektren von 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenylcyclotrisiloxan (15) und Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55).....	76
Abbildung 52: ^{29}Si NMR Spektrum von Poly(6-hydrido-2,2,4,4-tetramethyl-6-phenyltrisiloxan) (55).....	76
Abbildung 53: ^1H NMR von 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36).....	79
Abbildung 54: ^{29}Si NMR von 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl-octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36).....	80
Abbildung 55: Darstellen neuer Hybridmaterialien durch Verbinden eines monofunktionellen Oligosiloxanes mit einem organischen Polymer	83
Abbildung 56: Oberflächenmodifizierung durch streng regelmäßig aufgebaute neuartige Siloxane	83

5.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick und Nummerierung der synthetisierten monofunktionellen Oligosiloxane	29
Tabelle 2: Ausgewählte Atomabstände von (21) in Å.....	36
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungswinkel von (21)	36
Tabelle 4: Ausgewählte Atomabstände von (15) in Å.....	43
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel von (15)	44
Tabelle 6: Ausgewählte Atomabstände von (23) in Å.....	51
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel von (23) in °.....	51
Tabelle 8: Ausgewählte Atomabstände von (30) in Å.....	58
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel von (30) in °.....	58
Tabelle 10: Übersicht der hydrosilylierten monohydridofunktionellen Cyclotrisiloxane.....	61
Tabelle 11: Destillationsprotokoll von (45) bei konstantem Druck von 0,05 mbar	127
Tabelle 12: Interpretation des ¹ H NMR Spektrums von 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-19-t-butyl- octatriacontamethyl-nona-decasiloxan (36).....	79
Tabelle 13: Messfrequenzen und Standards der NMR Messungen an der TU Graz	84
Tabelle 14: Messfrequenzen und Standards der NMR Messungen an der University of New Brunswick. 85	
Tabelle 15: ¹ H NMR Daten der Verbindungen 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4) bis 1-n- Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)	89
Tabelle 16: ²⁹ Si NMR Daten der Verbindungen 1-n-Butyl-5-hydrido-decamethyl-pentasiloxan (4) bis 1-n- Butyl-28-hydrido-nonatriacontamethyl-octaicosasiloxan (9)	89
Tabelle 17: GPC- Daten zweier verschieden großer Ansätze von 10-Hydrido-heneicosamethyl- decasiloxan (5)	90
Tabelle 18: GPC- Daten von 1-(t-Butyl)-10-hydrido-icosamethyl-decasiloxan (7)	90
Tabelle 19: GPC- Daten von 1-(t-Butyl)-19-hydrido-octatriacontamethyl-nonadecasiloxan (8)	90
Tabelle 20: Monofunktionelle Hydridooligosiloxane, Ausbeute ausgewählter Reaktionen und Reinheit laut ²⁹ Si-NMR-Daten	90
Tabelle 21: Übersicht der hydrosilylierten Modellsubstanzen.....	113
Tabelle 22: Übersicht der synthetisierten monofunktionellen Oligosiloxane.....	117
Tabelle 23: ¹ H NMR Daten der Verbindungen 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl- decasiloxan (35) bis 1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42).....	119
Tabelle 24: ²⁹ Si NMR Daten der Verbindungen 1-{3-(2-Hydroxyphenyl)propyl}-10-t-butyl-icosamethyl- decasiloxan (35) bis 1-(3-Hydroxypropyl)-propyl}-28-t-butyl-nonaicosamethyl-octaicosasiloxan (42).....	120
Tabelle 25: Monofunktionelle 3-(2-Hydroxyphenyl)propyloligosiloxane, Ausbeute ausgewählter Reaktionen und Reinheit laut ²⁹ Si-NMR-Daten.....	121
Tabelle 26: Monofunktionelle 3-Hydroxypropyloligosiloxanen, Ausbeute ausgewählter Reaktionen und Reinheit laut ²⁹ Si-NMR-Daten.....	121

5.6 Literaturverzeichnis

- 1 *Silicone Chemie und Technologie*, Symposium am 28. April **1989** veranstaltet von den Firmen Bayer AG, Leverkusen, Th. Goldschmidt AG, Essen, Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, Vulkan-Verlag, Essen.
- 2 *RÖMPP Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, **1995**.
- 3 H.R. Kricheldorf, *Silicon in Polymer Synthesis*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**.
- 4 G. Maass, B. Degen, *DE 19934374 C1*, **2000**.
- 5 T. G. Selin, *US 3481965*, **1969**.
- 6 T. Nakanishi, A. Yamamoto, T. Ikeda, *EP 1597969 A1*, **2005**.
- 7 H. Takiguchi, S. Miyanaga, T. Oda, *JP 2001039845 A2*, **2001**.
- 8 K. Yoshino, M. Suda, A. Kawamata, *JP 03135985 A2*, **1991**.
- 9 T. Fujimoto, M. Shiono, O. Watanabe, K. Ito, *JP 62225513 A2*, **1987**.
- 10 P. F. Fu, S. Glover, R. K. King, C. I. Lee, M. R. Pretzer, M. K. Tomalia, *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry*, **2003**, 44, 1014.
- 11 T. Akimoto, K. Kawahara, Y. Nagase, T. Aoyagi, *Journal of Controlled Release*, **2001**, 77, 49.
- 12 S. V. Basenko, M. G. Voronkov, *Doklady Akademii Nauk*, **1994**, 339, 204.
- 13 M. G. Voronkov, S. V. Basenko, S. M. Nozdrya, V. Vitkovskii, V. Yu, R. G. Mirskov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1990**, 7, 1658.
- 14 M. Curtis, B. David; G. Larry, W. M. Butler, *Organometallics*, **1985**, 4, 701.
- 15 W. A. Gustavson, P. S. Epstein, M. D. Curtis, *J. Organomet Chem.*, **1982**, 238, 87.
- 16 M. Ozaki, S. Oguri, Y. Mizutani, *JP 2006016554*, **2006**.
- 17 K. Haubennestel, A. Bubat, H. W. Boegershausen, W. Griesel, U. Nolte, *EP 1614705 A1*, **2006**.
- 18 T. Nakanishi, A. Yamamoto, T. Ikeda, *EP 1597969 A1*, **2005**.
- 19 E. M. Maya, A. W. Snow, J. S. Shirk, S. R. Flom, S. G. Pong, G. L. Roberts, *Polymer Preprints* **2001**, 42, 253.
- 20 N. Ikenaga, *JP 2005171007*, **2005**.
- 21 M. Akimoto, E. Akiyama, N. Yu, *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **2004**, 36, 587.
- 22 G. Burkhart, G. Feldmann-Krane, I. Fleute-Schlachter, A. Weier, *EP 1104779 A2*, **2001**.
- 23 S. Gozan, K. Kobayashi, S. Wakamatsu, H. Sasaki, A. Kuriyama, *JP 11199853 A2*, **1999**.
- 24 H. Nagase, S. Akimoto, T. Aoyagi, E. Akiyama, *JP 11092490 A2*, **1999**.
- 25 C. Herzig, O. Zoellner, F. Hockemeyer, R. Banfic, *WO 9842789 A1*, **1998**.
- 26 C. Herzig, R. Banfic, O. Zoellner, F. Hockemeyer, *DE 19711694 A1*, **1998**.
- 27 T. Manzoi, T. Okawa, *JP 10158405 A2*, **1998**.
- 28 Y. Hayashi, J. Matsuda, M. Kawano, T. Kobayashi, A. Suginaka, *JP 09302087 A2*, **1997**.
- 29 T. Mizutari, M. Tsuzuki, K. Komya, *JP 06220198 A2*, **1994**.
- 30 T. Yamazaki, S. Morioka, I. Ono, S. Ichinohe, *JP 06256661*, **1994**.
- 31 K. Nakajima, H. Yasuda, *JP 06100695 A2*, **1994**.

- 32 K. Morita, K. Kobayashi, T. Tachibana, *JP 11246769 A2*, **1999**.
- 33 E. Akiyama, Y. Takamura, Y. Nagase, *Makromolekulare Chemie* **1992**, *193*, 1509.
- 34 J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, J. A. Cella, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3802.
- 35 M. Akimoto, E. Akiyama, N. Yu, *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **2004**, *36*, 587.
- 36 M. Akimoto, H. Yamazaki, J. Kimura, A. Kinoshita, Y. Nagase, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2001**, *26*, 1351.
- 37 T. Akimoto, K. Kawahara, Y. Nagase, T. Aoyagi, *Journal of Controlled Release* **2001**, *77*, 49.
- 38 H. Yamazaki, M. Ihara, A. Kinoshita, T. Honma, Y. Nagase, *Kobunshi Ronbunshu* **2000**, *571*, 685.
- 39 A. Matsuo, A. Nasu, K. Yoshida, *WO 2006075679*, **2006**.
- 40 T. Nakanishi, A. Yamamoto, T. Ikeda, *EP 1597969 A1*, **2005**.
- 41 Toyoda, H.; Uosaki, H.; Kan, K.; Ichinohe, S.; Shimizu, WO 2004035640 A1, 2004.
- 42 S. Ichinohe, T. Shimizu, *WO 2002003928 A1*, **2002**.
- 43 Nakanishi, T.; Ono, I.; Shimizu, T. JP 2001213966 A2, **2001**.
- 44 T. Nakanishi, I. Ono, *EP 1062944 A1*, **2000**.
- 45 H. Suzuki, A. Washimi, T. Yamamura, *JP 11199673 A2*, **1999**.
- 46 M. Takarada, S. Kosakai, A. Yamamoto, *JP 09132722 A2*, **1997**.
- 47 M. Itoh, A. Sakakibara, *EP 641832 A1*, **1995**.
- 48 J. F. Lutz, N. Jahed, K. Matyjaszewski, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 1939.
- 49 E. M. Maya, A. W. Snow, J. S. Shirk, R. G. Pong, S. R. Flom, G. L. Roberts, *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1603.
- 50 M. Waugaman, B. Sannigrahi, P. McGeedy, I. M. Khan, *European Polymer Journal* **2003**, *39*, 1405.
- 51 G. Kickelbick, J. Bauer, N. Huesing, M. Andersson, A. Palmqvist, *Langmuir* **2003**, *19*, 3198.
- 52 G. Kickelbick, J. Bauer, N. Husing, *Materials Research Society Symposium Proceedings (Organic/Inorganic Hybrid Materials)*, **2001**, *628*, CC3.1.1-CC3.1.7.
- 53 E. M. Maya, A. W. Snow, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. Pong, J. H. Callahan, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, *6*, 463.
- 54 N. Huesing, B. Launay, J. Bauer, G. Kickelbick, D. Doshi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26*, 609.
- 55 P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8760.
- 56 A. Vaidya, V. G. Kumar, *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **1999**; *A36*, 1323.
- 57 K. N. Power-Billard, I. Manners, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 607.
- 58 A. T. Holohan, M. H. George, J. A. Barrie, D. G. Parker, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, *195*, 2965.
- 59 H. K. Hall, A. B. Padias, T. F. Way, *Polymer Preprints* **1989**, *30*, 219.

- 60 T. Uozumi, G. Tian, C. Ahn, J. Jin, S. Tsubaki, T. Sano, K. Soga, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 1844.
- 61 G. Fleischmann, H. Eck, P. Wenzeler, *EP 302492 A2*, **1989**.
- 62 B. D. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5581.
- 63 M. R. Churchill, C. H. Lake, S. L. Chao, O. T. Beachley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1577.
- 64 C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Lzod, J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2679.
- 65 A. Decken, F. A. LeBlanc, J. Passmore, X. Wang, *J. Inorg. Chem.* **2006**, 4033.
- 66 A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2773.
- 67 Jack Passmore, talk, IRIS XI in Oulu from July, 30th to August, 4th, **2006**.
- 68 I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(2), 490.
- 69 R. O. Sauer, N. Y. Schenectady, General Electric Company, *US 2582799*, **1952**.
- 70 P.J. Wang, Y. J. Zeng, C. T. Huang, I. Lin, *J. Polym. Sci.* **1958**, *30*, 525.
- 71 N. S. Nametkin, T: Kh. Islamov, L. E. Gusel'nikov, V. M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1968**, *6*, 1329.
- 72 L. V. Interrante, Q. Shen, J. Li, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1545.
- 73 D.C. Edelstein, International Business Machines Corporation, *US 0165891 A1*, **2006**.
- 74 W. A. Gustavson, P. S. Epstein, M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *23*, 887.
- 75 T. Toshio, A. Masatoshi, Shin Etsu Chem Co Ltd, *JP 60115592 A*, **1985**.
- 76 S. Shinichi, A. Mastoshi, Shin Etsu Chem Co Ltd, *JP 61167694*, **1985**.
- 77 S. Norio, I. Minoru, S. Shinichi, T. Masaharu, Shin Etsu Chem Co Ltd, *JP 09059383*, **1997**.
- 78 G. H. Barnes, N. E. Daughenbaugh, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 885.
- 79 J. V. Crivello, J. L. Lee, *Chemistry of Materials*, **1989**, *1*, 445.
- 80 L. Sommer, E. Petrusza, F. Whitmore, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 188.
- 81 J. Speier, J. Webster, G. Barnes, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 974.
- 82 A. Chalk, J. Harrod, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 16.
- 83 G. Sonnek, E. Drahs, H. Jahncke, H. Hamann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 29.
- 84 B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon Press: Oxford, New York, Seoul, Tokyo, **1992**.
- 85 B. Marciniec, J. Gulinski, L. Kopylova, Maciejewski, H.; Grundwald-Wyspianska, M.; Lewandowski, *Applied Organometallic Chemistry* **1997**, *11*, 843.
- 86 B. Marciniec, *Silicon Chemistry* **2002**, *3*, 155.
- 87 Kobayashi, H.; Masatomi, S. Jpn. Kokai Tokkyo Koho *JP 11029639 A2*, **1999**.
- 88 T: Gädda, A. Nelson, W. Weber, *Polymer Preprints*, **2005**, *46*(2), 981.
- 89 J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Polymer Preprints*, **2000**, *41*(1), 159.
- 90 J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1585.
- 91 R. Okawara, M. Sakiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 236.
- 92 R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 962.
- 93 D. Seyferth, C. Prud'homme, G. H. Wiseman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2163.
- 94 R. Okawara, M. Sakiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 547.

- 95 V. Percec, B. Hahn, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1588.
- 96 M. Handke, B. Handke, A. Kowalewska, W. Jastrzębski, *Journal of Molecular Structure* **2009**, *924-926*, 254.
- 97 K. Kazmierski, M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Chojnowski, *Polym. Prepr.* **1998**, *39(1)*, 439.
- 98 P. Sigwalt, *Polym. J.* **1987**, *19(5)*, 567.
- 99 T. M. Gädda, A. K. Nelson, W. P. Weber, *Polymer Preprints*, **2004**, *45(1)*, 696.
- 100 G. W. Gray, W. D. Hawthorne, J.S. Hill, M.S. K. Lee, G. Nestor, M. S. White, *Polymer*, **1989**, *30(6)*, 964.
- 101 A. Mastoshi, I. Takeo, S. Shinichi, Shin Etsu Chem Co Ltd, *JP 61229886 A*, **1985**.
- 102 L. M. Khananashvili, D. A. Girgvliani; N. I. Tsomaya; T. N. Vardosanidze, *International Journal of Polymeric Materials* **1995**, *28(1-4)*, 43.
- 103 L. M. Khananashvili, D. A. Girgvliani, N. I. Tsomaya, Nodari, T. N. Vardosanidze, *Journal of Chemical and Biochemical Kinetics*, **1998**, *4(4)*, 235.
- 104 W. Junichiro, F. Yuichi, Toshiba Silicone Co Ltd, *EP 0176086 B1*, **1985**.
- 105 T. Masaharu, I. Minoru, S. Norio, Shin Etsu Chem Co Ltd, *JP 10110099 A*, **1998**.
- 106 S. Shinichi, K. Noriyuki, M. Takashi, Shin Etsu Chem Co Ltd, *JP 11005797 A*, **1999**.
- 107 K. Haubennestel, A. Bubatz, *DE 19631227 C1*, **1998**
- 108 M. Yoichi, K. Kunihiro, Y. Yasuhiko, Itochu Fine Chem, *JP 07256088 A*, **1994**.
- 109 E.A. Rebrov, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov, *Polym. Prepr.* **1998**, *39(1)*, 479, 481 und 581.
- 110 C. Herzig, B. Beubzer, *Polym. Prepr.* **1998**, *39(1)*, 477.
- 111 M. Brandstätter, F. Uhlig, *Diplomarbeit Monofunktionelle Oligosiloxane*, Institut für Anorganische Chemie TU Graz, **2006**.
- 112 B. Arkles, G. Larson, *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*, Gelest, Inc. Morrisville, PA, **2004**.
- 113 G. Witek, M. Brandstätter, M. Siebenhofer, F. Uhlig, *Chemie-Ingenieur-Technik Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen*, **2008**, *80*, 1258, sowie weitere Publikation und unveröffentlichte Forschungsergebnisse von von G. Witek an der TU Graz in den Arbeitsgruppen F. Uhlig und M. Siebenhofer.
- 114 A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2773.
- 115 B. A. Bluestein, *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70.
- 116 L. V. Interrante, Q. Shen, J. Li, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1545.
- 117 C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1983**, *252*, 281.
- 118 H. Lang, K. Brüning, G. Rheinwald, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, *633*, 157, sowie in dem Artikel zitierte Publikationen.
- 119 W. Ma, M. Qing; P. Helly, G. McFarlane, **2007**, US 2007077778 A1.
- 120 W. Ma, M. Qing, **2002**, US 2002132408 A1.
- 121 T. Shiobara, K.; Futatsumori, K. Arai, S. Ino, **1994**, JP 06157723 A.
- 122 T. Shiobara, K.; Futatsumori, K. Arai, S. Ino, H. Shimizu, **1993**, JP 05339279 A.
- 123 R. Gewalt, U. Scheim, R. Lang, K. Ruehlmann, R. Lehnert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *446(1-2)*, 79.

- 124 K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, E. F. Rodionova, N. G. Vasilenko, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A* **1976**, 18(7), 1642.
- 125 M. L. Khananashvili, D. A. Girgvliani, N. I. Tsomaya, T. N. Vardosanidze, *Synthesis and Properties of Polymers* **1996**, 55.
- 126 M. L. Khananashvili, D. A. Girgvliani, N. I. Tsomaya, T. N. Vardosanidze, *Journal of Chemical and Biochemical Kinetics* **1998**, 4(4), 235.
- 127 M. L. Khananashvili, D. A. Girgvliani, N. I. Tsomaya, T. N. Vardosanidze, *International Journal of Polymeric Materials* **1995**, 28(1-4), 43.
- 128 M. Arai, S. Sato, **1986**, JP 61167694 A.
- 129 K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, E. F. Rodionova, E. G. Vasilenko, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1975**, 45(11), 2444.
- 130 V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. A. Andreeva, Y. G. Bulycheva, K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, E. F. Rodionova, N. G. Vasilenko, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A* **1981**, 23(2), 428.
- 131 L. M. Khananashvili, O. V. Mukbaniani, I. A. Inaridze, G. V. Porchkhidze, K. E. Koberidze, *International Journal of Polymeric Materials*, **1992**, 18(3-4), 143.
- 132 K. A. Andrianov, A. I. Nogaideli, L. M. Khananashvili, L. I. Nakaidze, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1968**, 4, 828.
- 133 J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules*, **1999**, 32(20), 6574.
- 134 G.W. Gray, W. D. Hawthorne, D. Lacey, M. S. White, J. A. Semlyen, *Liquid Crystals*, **1989**, 6(5), 503.
- 135 P. E. Eomlins, J. E. Lydon, D. Akrigg, B. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, 41, 292.
- 136 G. Peyronel, *Atti Accad.Naz.Lincei* **1954**, 16, 23.
- 137 R.P. Hernandez, Y. Smolin, Y Shepelev, *Revista Cubana de Fisica* **1982**, 2(2), 153-63.
- 138 H. Jancke, G. Engelhardt, M. Magi, E. Lippmaa, *Z. Chem.* **1973**, 13(10), 392.
- 139 H. Lang, K. Brüning, G. Rheinwald, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 633, 157, sowie darin zitierte Publikationen.
- 140 M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Cryst.* **1979**, 35, 2093.
- 141 S. Varaprath, D. H. Stutts, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 1892.
- 142 F. Braun, L. Willner, M. Hess, R. Kosfeld, *J. Organomet Chem.* **1987**, 332, 63.
- 143 H. Kobayashi, M. Hayashi, T. Masatomi, Toray Dow Corning Silicone Co Ltd, *JP 11049785 A*, **1999**.
- 144 F. Hockemeyer, G. Preiner, *DE 3222839 A1*, **1983**.
- 145 H. Friedrich; I. Jansen, K. Ruehlmann, *DE 4216923 A1*, **1993**.
- 146 A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 5041.
- 147 J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6574.