

Elektronische Eigenschaften sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Thomas Mitterfellner

2010

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische
Chemie der Technischen Universität Graz in der Zeit
zwischen April 2005 und August 2010 erstellt.

Dank

Besonderer Dank gilt zuallererst dem Betreuer meiner Dissertation, Professor HARALD STÜGER für die Möglichkeit, das interessante Thema zu bearbeiten, für die ausgezeichnete Betreuung, die motivierenden Diskussionen und für den Freiraum, der es mir ermöglichte, mich im Zuge dieser Arbeit in fachlicher sowie in persönlicher Hinsicht weiterzuentwickeln.

Frau Professor MICHAELA FLOCK sei für die theoretische sowie praktische Einführung in das Gebiet der quantenchemischen Methoden und für die Diskussion „computerchemischer“ Probleme gedankt. Weiters danke ich den Kristallographen Dr. JUDITH BAUMGARTNER, Professor JÖRG ALBERING und Dr. ROLAND FISCHER für das Messen und Lösen der Kristallstrukturen, insbesondere in Hinblick auf jene, welche Wasserstoffbrückenbindungen enthalten.

Dr. LÁSZLÓ NYULÁSZI danke ich für die Anregung, Adamatanoide gezielt herzustellen.

Dank an den Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie, Professor FRANK UHLIG, für die Bereitstellung von Institutsressourcen, und an den FONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG, welcher die Finanzierung des Projektes übernahm.

Ich möchte auch speziell den – aktuellen wie ehemaligen – Kollegen der Arbeitsgruppen STÜGER und GROGGER für das ausgezeichnete Arbeitsklima danken: Birgit, Susi, Christoph, Rita, Bernd, Uwe, Gottfried und Markus.

Zuletzt, jedoch keineswegs in geringerer Weise, danke ich *meiner Familie*, welche mich während der gesamten Zeit wo immer es ihr möglich war, unterstützt hat!

Kurzfassung

Die elektronischen Eigenschaften von sauerstoffsubstituierten, permethylierten Cyclohexasilanen wurden mit experimentellen sowie computergestützten theoretischen Methoden untersucht. Es zeigte sich mit zunehmender Zahl an OH-Gruppen am Ring eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande in den UV Spektren, welche hauptsächlich auf eine Stabilisierung des niedrigsten unbesetzten Orbitales zurückzuführen ist. Eine mithilfe von Dichtefunktional (DFT) Methoden durchgeführte Konformationsanalyse von *Cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (1) zeigte, dass das in der Festkörperstruktur beobachtete, über sechs intermolekulare H-Brücken verknüpfte Dimer deutlich stabiler als sämtliche der anderen gefundenen Konformere ist. Der Si₆ Ring ist also *de facto* konformationsfixiert, was auf Basis von NMR und IR Spektroskopie in unpolare Lösung untermauert werden konnte. Ein Vergleich der im experimentellen UV Spektrum beobachteten Absorptionsbanden mit den mittels Time-dependent DFT (TDDFT) berechneten elektronischen Übergängen des Dimers bzw. des stabilsten Monomers ließ jedoch keine eindeutige Zuordnung zu nur einer dieser Strukturen zu. Durch Reaktion von (1) mit trihalogenfunktionellen Verbindungen XCl₃ (X = ≡SiH, ≡SiMe, ≡GeMe, ≡P, ≡TiCp), resultierten unter Ausbildung kovalenter Bindungen adamantanartige Käfigstrukturen, bei welchen der Si₆ Ring in einer Sesselkonformation fixiert ist. Die Lagen der berechneten UV Übergänge stimmen in den Verbindungen, welche ausschließlich Hauptgruppenelemente enthalten, bemerkenswert gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, während dies jedoch für die Oszillatorstärken lediglich in qualitativer Weise gilt. Von den synthetisierten Molekülen wiesen lediglich die mit ≡SiH bzw. mit ≡SiMe überbrückten Adamantanoide eindeutig detektierbare Fluoreszenz auf, gekennzeichnet durch breite Emissionsbanden (mit Maxima bei 386 bzw. 380 nm), große Stokes-Shifts (7360 bzw. 6820 cm⁻¹) und geringe Quantenausbeuten (0,0070 bzw. 0,0047). Die Berechnung der Emissionsenergie des ≡SiMe Derivates wurde mit TDDFT und cc2 Methoden durchzuführen versucht, ergab jedoch keine mit dem experimentellen Spektrum vereinbaren Werte.

Schlagwörter: Cyclopolysilane, theoretische Chemie, Fluoreszenz

Abstract

The electronic properties of oxygen-substituted, permethylated Cyclohexasilanes were investigated using experimental as well as computational methods. With an increasing number of OH substituents at the ring, a bathochromic shift of the longest-wavelength band in the UV absorption spectrum was observed, which can be attributed mainly to a progressive stabilization of the lowest unoccupied molecular orbital. A conformational analysis of *Cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilane (1), carried out with density functional (DFT) methods, revealed that the dimeric structure (linked *via* six intermolecular hydrogen bridges), which is observed in the solid state, is far more stable than any of the other conformers found. This suggests that the Si₆ ring is in fact locked in its chair conformation, which is corroborated by IR and NMR measurements in non-polar solution. The electronic spectra of the dimer and the most stable monomeric structure, respectively, were calculated using Time-dependent DFT (TDDFT) methods. A comparison of the latter two with bands observed in the experimental UV absorption spectrum did not allow for an unequivocal assignment to just one of these structures. The reaction of (1) with trifunctional reagents XCl₃ (where X = ≡SiH, ≡SiMe, ≡GeMe, ≡P, ≡TiCp) led to the formation of bridged, adamantanoid structures in which the Si₆ ring is tightly locked in a chair conformation. While the positions of the calculated electronic transitions of the structures containing only main group elements fit those of the experimentally observed ones remarkably well, this is not true for the oscillator strengths which can merely be taken as a qualitative guide. Of the molecules synthesized, only the adamantanoids bridged with ≡SiH and ≡SiMe, respectively, exhibited clearly detectable fluorescence, characterized by broad emission bands (peaking at 386 and 380 nm, respectively) large Stokes shifts (7360 and 6820 cm⁻¹, respectively) and small quantum yields (0,0070 and 0,0047, respectively). Calculation of emission energies of the ≡SiMe derivative was attempted using TDDFT and cc2 methods. However, these did not yield any results corresponding to the experimental data.

Keywords: cyclopolysilanes, computational chemistry, fluorescence

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Methoden	7
3	Synthesen	12
3.1	Hydroxysubstituierte Cyclohexasilane	12
3.1.1	Allgemeines	12
3.1.2	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (<i>cis,cis</i> - CHS(OH) ₃)	13
3.2	Adamantanoide Derivate von <i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethyl- cyclohexasilan	14
3.2.1	Überbrückung mit Tetrelen (C, Si, Ge, Sn)	17
3.2.1.1	Überbrückung mit Silizium	17
3.2.1.2	Überbrückung mit Germanium	19
3.2.1.3	Überbrückung mit Zinn	19
3.2.1.4	Überbrückung mit Kohlenstoff	20
3.2.2	Überbrückung mit Phosphor	22
3.3	Metallierung von <i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan	25
3.3.1	Alkalimetalle	25
3.3.1.1	Lithium	25
3.3.1.2	Natrium	29
3.3.1.3	Kalium	29
3.3.2	Aluminium	30
3.3.3	Cyclopentadienyltitan, -zirconium und -hafnium	32
4	Spektroskopie	34
4.1	Absorptionsspektroskopie	34
4.2	Fluoreszenzspektroskopie	38
4.3	IR-Spektroskopie	41

4.4	NMR-Spektroskopie	44
5	Quantenchemische Berechnungen	47
5.1	Konformationsanalyse von 1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (CHS(OH) ₃)	48
5.1.1	<i>cis,cis</i> -Isomer	49
5.1.2	<i>cis,trans</i> -Isomer	54
5.2	NMR Rechnungen	56
5.3	Elektronische Eigenschaften	59
5.3.1	Molekülorbitale (MOs)	59
5.3.2	MOs von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	60
5.3.3	MOs der Adamantanoide	64
5.3.4	Elektronische Anregungen aus dem Grundzustand	68
5.3.4.1	Anregungen von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	69
5.3.4.2	Anregungen der Adamantanoide	73
5.3.4.3	OH-Substituenteneinfluss auf UV-Spektren	77
5.3.5	Angeregte Zustände	79
5.3.5.1	Allgemeines	79
5.3.5.2	Testmolekül MeSiO ₃ CHS	80
6	Kristallstrukturen	85
6.1	<i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	85
6.2	Adamantanartige Derivate von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	88
6.2.1	MeSiO ₃ CHS	89
6.2.2	MeGeO ₃ CHS	91
6.2.3	HSiO ₃ CHS	92
6.2.4	PO ₃ CHS	93
6.2.5	CpTiO ₃ CHS	95
6.3	AlO ₃ CHS	97
6.4	AlO ₃ CHS Trimer	99
6.5	CHSOH	103
6.6	Li ₃ O ₃ CHS	106
6.7	LiO ₃ CHS	109
7	Experimenteller Teil	111
7.1	Theoretische Methoden	111

7.1.1	Geometrieoptimierungen des Grundzustandes	111
7.1.1.1	TURBOMOLE	111
7.1.1.2	GAUSSIAN 03	111
7.1.2	Angeregte Zustände von MeSiO ₃ CHS	112
7.1.2.1	TDDFT	112
7.1.2.2	cc2	112
7.1.3	Frequenzrechnungen	112
7.1.4	Elektronische Anregungen	113
7.1.4.1	Simulation von UV-Spektren aus TDDFT Rech- nungsergebnissen	113
7.1.5	NMR-Rechnungen	113
7.1.6	Counterpoise Korrektur	114
7.1.7	Molekülbilder und Molekülorbitalplots	114
7.2	Arbeitstechnik und Analysemethoden	114
7.2.1	Synthesetechnik	114
7.2.2	NMR Spektroskopie	115
7.2.3	IR Spektroskopie	116
7.2.4	UV/Vis Spektroskopie	116
7.2.5	Fluoreszenzspektroskopie	116
7.2.6	GC/MS und MS	117
7.2.7	Elementaranalyse	117
7.2.8	Schmelzpunktbestimmung	118
7.2.9	Kristallstrukturanalyse	118
7.3	Synthesen	119
7.3.1	Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan zu 1,4-Di- chlordecamethylcyclohexasilan und 1,3,5-Trichlornoname- thylcyclohexasilan	119
7.3.2	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan, CHSOH ₃	120
7.3.3	Decamethyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decasilan, MeSiO ₃ CHS	122
7.3.4	1,5,6,6,7,8,8,9,9-Nonamethyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]- decasilan, HSiO ₃ CHS	124
7.3.5	Decamethyl-3-germa-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]de- casilan, MeGeO ₃ CHS	125
7.3.6	Nonamethyl-2,4,10-trioxa-3-phosphatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]- decasilan PO ₃ CHS	127

7.3.7	$\text{PO}_3\text{CHS}\cdot\text{BH}_3$	129
7.3.8	Trilithiumnonamethylcyclohexasilan- <i>cis,cis</i> -1,3,5-olat, $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$. .	130
7.3.9	<i>Cis,cis</i> -Lithium-1-oxo-3,5-dihydroxynonamethylcyclohexasilanolat, LiO_3CHS	131
7.3.10	Aluminiumnonamethylcyclohexasilan- <i>cis,cis</i> -1,3,5-olat (26), AlO_3CHS	132
7.3.11	3- η^5 -Cyclopentadienylnonamethyl-2,4,10-trioxa-3-titanatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decasilan, CpTiO_3CHS	134
7.3.12	1,5,6,6,7,8,8,9,9-Nonamethyl-3-phenyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decasilan (11), PhSiO_3CHS	135
7.3.13	Decamethyl-3-stanna-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decasilan, MeSnO_3CHS	136
8	Zusammenfassung	137
A	Anhang	140
A.1	Elektronische Übergänge der hochenergetischen Konformere von <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$	140
A.2	Elektronische Übergänge von MeSnO_3CHS	142
	Literaturverzeichnis	143
	Lebenslauf	155

Abbildungsverzeichnis

1.1	Struktur von Wöhler-Siloxen und Strukturmodelle für Kautsky-Siloxen . . .	6
2.1	Elektronenanordnungen, welche in der HF Methode gleiche Wahrscheinlichkeit aufweisen, in korrelierten Methoden jedoch nicht.	9
3.1	Syntheschema von <i>cis,cis</i> -1,3,5-CHS(OH) ₃	13
3.2	Syntheschema für adamantanoide Strukturen EO ₃ CHS aus CHS(OH) ₃ . .	14
3.3	Schematische Darstellung 1,3,5-substituierter, permethylierter Cyclohexasilane	15
3.4	Beispiele für ¹ H und ²⁹ Si NMR Spektren von C _{3v} /C ₃ -symmetrischen bzw. C _s -symmetrischen Verbindungen	16
3.5	Syntheschema für R–Si-überbrückte Strukturen RSiO ₃ CHS aus <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	17
3.6	Kristallstrukturen von MeSiO ₃ CHS (10) und HSiO ₃ CHS (9).	17
3.7	Schema für die Synthese von CHSO ₃ Si–SiO ₃ CHS (12)	18
3.8	Schema der basenkatalysierten Disproportionierung von Hexachlordisilan .	19
3.9	Syntheschema von MeGeO ₃ CHS (13) aus <i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan.	19
3.10	Kristallstruktur von (13).	19
3.11	Syntheschema von MeSnO ₃ CHS (14) aus <i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan.	20
3.12	Syntheschema von HCO ₃ CHS (15) aus <i>cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan.	20
3.13	Synthese eines organischen Adamantanoids	21
3.14	MeCO ₃ CHS (16).	21
3.15	Schema für die Synthesen von PO ₃ CHS, H ₃ BPO ₃ CHS und OPO ₃ CHS. . . .	22
3.16	Kristallstruktur von (17)	22
3.17	NMR-Spektren einer aufgearbeiteten Reaktion von PO ₃ CHS	23
3.18	Mögliche Nebenprodukte der Synthese von PO ₃ CHS	23

3.19	Synthese eines organischen adamantanartigen Phosphatesters aus <i>cis,cis</i> -1,3,5-Cyclohexantriol	24
3.20	Metallierung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ mit Alkalimetallen	25
3.21	Einheitszellen zweier Kristallstrukturen von lithiiertem <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	26
3.22	Schema der partiellen Hydrolyse von Li ₃ O ₃ CHS zu LiO ₃ CHS	27
3.23	Syntheschema der Reaktionen von Li ₃ O ₃ CHS mit HSiCl ₃ bzw. PCl ₃	28
3.24	Syntheschema der Metallierung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ mit NaH	29
3.25	Syntheschema der Metallierung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ mit KO ^t Bu und Derivatisierung	29
3.26	Syntheschema der Umsetzung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ mit Al[N(TMS) ₂] ₃	30
3.27	Syntheschema der Umsetzung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ mit Me- tallocalchloriden CpMCl ₃	32
3.28	Kristallstruktur von CpTiO ₃ CHS	32
3.29	²⁹ Si NMR Spektrum der Reaktion von (5) mit CpHfCl ₃	33
4.1	Absorptionsspektren von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ , MeSiO ₃ CHS, MeGeO ₃ CHSHSiO ₃ CHS, PO ₃ CHS und CpTiO ₃ CHS	36
4.2	Vergleich der Absorptionsspektren von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ , MeSiO ₃ CHS, MeGeO ₃ CHS und PO ₃ CHS	37
4.3	Anregungs-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von MeSiO ₃ CHS und HSiO ₃ CHS	38
4.4	Abhängigkeit des Emissionsspektrums von MeSiO ₃ CHS von der Anregungswellenlänge	40
4.5	Abhängigkeit des Anregungsspektrums von MeSiO ₃ CHS von der Beobachtungswellenlänge	40
4.6	IR Spektren von CHSOH und CHS(OH) ₃ , in CCl ₄ und als KBr Pressling	42
4.7	Isomerisierung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ in wasserfreiem THF über 11 Tage.	45
5.1	Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Berech- nung von Moleküleigenschaften	47
5.2	Verschiedene Sechsringkformationen	48
5.3	<i>Cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan und <i>cis,trans</i> - 1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan	49
5.4	Energieniveaudiagramm der vier gefundenen Minimumstruktu- ren und einer Übergangsstruktur von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	51

5.5	Kristallstruktur von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ und berechnete Dimerstruktur.	52
5.6	Vergleich der zwei sesselförmigen Konformere von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ ohne H-Brücken.	52
5.7	Schematische Darstellung der Gasphasendimerisierung von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	53
5.8	Energieniveaudiagramm der fünf gefundenen Minimumstrukturen von <i>cis,trans</i> -CHS(OH) ₃	55
5.9	Schematische Darstellung der Berechnung von NMR-Abschirmungskonstanten mit GAUSSIAN 03	56
5.10	Darstellung C ₃ -symmetrischer Verbindungen zur Illustration der berechneten bzw. beobachteten NMR-Signale	57
5.11	Vergleich von Kohn-Sham und Hartree-Fock Orbitalen	60
5.12	Energieniveaudiagramme der vier Minimumstrukturen von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ und des Dimers	61
5.13	Vergleich der Grenzorbitalplots der Strukturen „Dimer“ und „Sessel 1“ von CHS(OH) ₃	62
5.14	Vergleich weiterer Orbitalplots der Strukturen „Dimer“ und „Sessel 1“ von CHS(OH) ₃	63
5.15	Molekülorbitaldiagramme von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ (5), MeSiO ₃ CHS (10), MeGeO ₃ CHS (13) und MeSnO ₃ CHS (14)	64
5.16	Vergleich der Absorptionsspektren von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ , MeSiO ₃ CHS, MeGeO ₃ CHS und PO ₃ CHS	65
5.17	Vergleich der Molekülorbitalplots von HOMO–1 und LUMO von MeSiO ₃ CHS und MeGeO ₃ CHS	66
5.18	Plots der unbesetzten Orbitale von MeSnO ₃ CHS	67
5.19	Besonderheiten der Molekülorbitale in PO ₃ CHS	68
5.20	Vergleich von simulierten UV-Spektren von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ mit dem experimentellen Spektrum	71
5.21	Vergleich des simulierten UV-Spektrums von MeSiO ₃ CHS mit dem experimentellen Spektrum.	74
5.22	Vergleich des simulierten UV-Spektrums von MeGeO ₃ CHS mit dem experimentellen Spektrum	75
5.23	Simuliertes UV-Spektrum von MeSnO ₃ CHS	76
5.24	Simuliertes UV-Spektrum von PO ₃ CHS	76
5.25	Vergleich der UV-Spektren von CHS, CHSOH und <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	78

5.26 Vergleich der Energieniveaudiagramme von CHS, CHSOH (globales Minimum) und <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃ , Sessel 1 Konformer.	78
5.27 Schematische Darstellung der Anregungsmöglichkeiten von MeSiO ₃ CHS . . .	81
5.28 Vergleich der mit B ₃ -LYP in C ₁ Symmetrie optimierten Geometrien des Grund- bzw. des ersten angeregten Zustandes von MeSiO ₃ CHS. . .	82
5.29 Differentielle Elektronendichte des ersten angeregten Zustandes von MeSiO ₃ CHS	83
6.1 Kristallstruktur von <i>cis,cis</i> -CHS(OH) ₃	85
6.2 Pyramidalisierungswinkel α	88
6.3 Kristallstruktur von MeSiO ₃ CHS	89
6.4 Kristallstruktur von MeGeO ₃ CHS	91
6.5 Kristallstruktur von HSiO ₃ CHS	92
6.6 Kristallstruktur von PO ₃ CHS	93
6.7 Kristallstruktur von CpTiO ₃ CHS	95
6.8 Adamantanoide Titanocen	96
6.10 Zentrales Al ₂ O ₆ Fragment von AlO ₃ CHS.	97
6.9 Kristallstruktur von AlO ₃ CHS	98
6.11 Winkel zur Beschreibung der Faltung eines Si ₆ Ringes mit C _s Symmetrie . . .	99
6.12 Kristallstruktur von trimerem AlO ₃ CHS	101
6.13 Kristallstruktur von CHSOH (8).	104
6.14 Kristallstruktur von Li ₃ O ₃ CHS	106
6.15 Kristallstruktur des Teilhydrolysats von LiO ₃ CHS	109
8.1 <i>Cis,cis</i> -1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (5) und dessen adamantanoide Derivate	137

Tabellenverzeichnis

1.1	Lage der längstwelligsten Absorptionsbande in den UV Spektren von C- bzw. Si-Catenanen	2
1.2	Lage der längstwelligsten Absorptionsbande in den UV-Spektren von Peralkylcyclopolysilanen ($(\text{SiR}^1\text{R}^2)_n$)	3
4.1	UV Daten und Peak-fitting Ergebnisse von $\text{CHS}(\text{OH})_3$, MeSiO_3CHS , MeGeO_3CHS , HSiO_3CHS und PO_3CHS	35
4.2	NMR Verschiebungen von <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln (ppm)	45
5.1	Konformerenergien von <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$	50
5.2	Konformerenergien von <i>cis,trans</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$	54
5.3	Ergebnisse der auf TMS referenzierten δ -Werte aus den NMR-Rechnungen von Sessel 2, Sessel 1 und Dimer im Vergleich mit den experimentell ermittelten δ -Werten.	58
5.4	Berechnete UV-Übergänge des <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$ (5) Sessel 1 Konformers	69
5.5	Berechnete UV-Übergänge des <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$ Dimers verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums	70
5.6	Berechnete UV-Übergänge von MeSiO_3CHS verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums	74
5.7	Berechnete UV-Übergänge von MeGeO_3CHS verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums	75
5.8	Berechnete UV-Übergänge von PO_3CHS verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums	77
6.1	Vergleich von Strukturparametern der Triolverbindungen (Fass-Strukturen)	86
6.2	Kristallographische Daten von $\text{CHS}(\text{OH})_3$	87
6.3	Strukturparameter von MeSiO_3CHS , MeGeO_3CHS , HSiO_3CHS , PO_3CHS , CpTiO_3CHS und $\text{CHS}(\text{OH})_3$	90

6.4	Kristallographische Daten von MeSiO_3CHS , MeGeO_3CHS , HSiO_3CHS und PO_3CHS	94
6.5	Vergleich von Strukturparametern in $\text{Cp}^{(*)}\text{Ti}(\text{OSi})_3$ Verbindungen	96
6.6	Kristallographische Daten von CpTiO_3CHS	97
6.7	Vergleich von Strukturparametern in Al_2O_6 -Verbindungen	99
6.8	Kristallographische Daten von AlO_3CHS Monomer und Trimer	102
6.9	Kristallographische Daten von CHSOH	105
6.10	Kristallographische Daten von $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ und dessen Teilhydro- lysat LiOCHS	108
7.1	NMR-Daten der drei niedermolekularen Produkte der Umset- zung von $\text{CHS}(\text{OH})_3$ mit $\text{Al}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$	133
A.1	Berechnete UV-Übergänge des <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$ Boot Konformers	140
A.2	Berechnete UV-Übergänge des <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$ Sessel 2 Konformers	141
A.3	Berechnete UV-Übergänge des <i>cis,cis</i> - $\text{CHS}(\text{OH})_3$ Twist Konformers	141
A.4	Berechnete elektronische Übergänge von MeSnO_3CHS	142

Abkürzungsverzeichnis

AlO_3CHS Aluminiumnonamethylcyclohexasilan-*cis,cis*-1,3,5-olat

AlPOSS Aluminopolysilsesquioxan

ATR Attenuated total reflection

ax axial

BSSE Basis set superposition error

CHS Dodecamethylcyclohexasilan bzw. Permethylcyclohexasilanyl Fragment

CHSOH Hydroxyundecamethylcyclohexasilan

$\text{CHS}(\text{OH})_3$ 1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan

CP Counterpoise Korrektur

CpTiO_3CHS 3- η^5 -Cyclopentadienylnonamethyl-2,4,10-trioxa-3-titana-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-
decasilan

DFT Dichtefunktional Theorie

eq äquatorial

FWHM Full width at half Maximum

GC/MS Gaschromatographie/Massenspektrometrie

GGA Generalized Gradient Approximation

GIAO Gauge-independent Atomic Orbitals Methode

$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PO}_3\text{CHS}$ Boran-Addukt von Nonamethyl-2,4,10-trioxa-3-phosphatrimethylcyclo[3.3.1.1^{3,7}]-
decasilan

HSiO_3CHS 1,5,6,6,7,8,8,9,9-Nonamethyl-2,4,10-trioxatrimethylcyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan

HF Hartree-Fock

ID Irreduzible Darstellung

INEPT Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer

IR Infrarot

KS Kohn-Sham

LAH Lithiumaluminiumhydrid

LiO_3CHS *Cis,cis*-Lithium-1-oxo-3,5-dihydroxynonamethylcyclohexasilanolat

$\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ Trilithiumnonamethylcyclohexasilan-*cis,cis*-1,3-5-olat

MeGeO_3CHS Decamethyl-3-germa-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan

MeSiO_3CHS Decamethyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan

MeSnO_3CHS Decamethyl-3-stanna-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan

MO Molekülorbital(e)

NMR Nuclear magnetic resonance

PhSiO_3CHS 1,5,6,6,7,8,8,9,9-Nonamethyl-3-phenyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan

POSS Polyhedral Oligosilsesquioxane

POSS(OH)_3 Polyhedral Oligosilsesquioxane Triol

PO_3CHS Nonamethyl-2,4,10-trioxa-3-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan

PPOSS Phospha-POSS

PW Pyramidalisierungswinkel

RDW Ringdiederwinkel

RMSD Root mean square distance, mittlere quadratische Abweichung der Abstände

RI Resolution of Identity

RT Raumtemperatur

SCF Self-consistent field

TDDFT Time-dependent DFT

THF Tetrahydrofuran

TMS Tetramethylsilan

UV ultraviolett

ZPE Zero-point vibrational energy E_{vib0}

1. Einleitung

Die elektronischen Eigenschaften von Polysilanen sind – vom Blickpunkt der organischen Chemie aus betrachtet – als ungewöhnlich zu bezeichnen. C–C Einfachbindungen absorbieren Licht im fernen UV Bereich^[1] um $\sim 150\text{ nm}$ ^[2], jenseits des mit Standard UV-Vis Spektrometern untersuchbaren Wellenlängenbereiches. Diese Absorptionen sind auf elektronische Übergänge zwischen bindenden σ_{CC} und antibindenden σ_{CC}^* Molekülorbitalen zurückzuführen^[3]. Die Absorptionswellenlänge der längstwelligen Bande steigt dabei mit wachsender Länge der Kohlenstoffkette *nur wenig* an, bei *n*-Pentan liegt diese bei etwa 161 nm (siehe Tabelle 1.1).

Elektronen in Si–Si Bindungen können in analoger Weise unter Absorption von Licht angeregt werden. Bei diesen ist jedoch eine *ausgeprägte Rotverschiebung* der längstwelligen Bande mit zunehmender Kettenlänge zu beobachten^[4]. Bei Disilan liegt diese Bande bei z.B. 164 nm^[5], bei *n*-Pentasilan bereits im mittleren UV^[6] bei 215 nm^[7]. Diese deutliche Bathochromie erinnert damit an jene in konjugierten Polyenen. Während in Polyenen die räumliche Ausdehnung von π Molekülorbitalen (MO) dafür verantwortlich ist, wurde für Silane analog σ -Delokalisierung entlang des Si Gerüsts postuliert.

Delokalisierung von σ_{SiSi} Elektronen ist auch in den gegenüber atmosphärischen Bedingungen wesentlich beständigeren peralkylierten Oligosilanen anzunehmen^[8]. Beispiels-

[1] Der ferne UV Bereich (FUV) ist gemäß ISO 21348:2007(E) als jener zwischen 122 und 200 nm definiert.

[2] (a) B. A. LOMBOS, P. SAUVAGEAU und C. SANDORFY, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, S. 253–269; (b) J. W. RAYMONDA und W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, S. 430–448; (c) B. P. STRAUGHAN und S. WALKER (Hrsg.), *Spectroscopy*, Bd. 3, Chapman und Hall, London, **1976**, S. 131; (d) L. W. PICKETT, M. MUNTZ und E. M. MCPHERSON, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, S. 4862–4865.

[3] Auch $\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$ Übergänge liegen in diesem Bereich.

[4] O. LEHTONEN und D. SUNDHOLM, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, S. 144314–9.

[5] U. ITOH, Y. TOYOSHIMA, H. ONUKI, N. WASHIDA und T. IBUKI, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, S. 4867–4872.

[6] 200 bis 300 nm, laut ISO 21348:2007(E).

[7] F. FEHER, *Molekülspektroskopische Untersuchungen auf dem Gebiet der Silane und der heterocyclischen Sulfane*, Westdeutscher Verlag, Köln, **1977**.

[8] (a) H. A. FOGARTY, D. L. CASHER, R. IMHOF, T. SCHEPERS, D. W. ROOKLIN und J. MICHL, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *71*, S. 999–1020; (b) R. WEST, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 2, Elsevier, **1995**; (c) C. G. PITT, in: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*,

weise zeigt sich auch bei diesen die bei den H-Silanen beobachtete Rotverschiebung der ersten Absorptionsbande mit wachsender Kettenlänge^{[9],[10]}. Insbesondere die präparativ gut zugänglichen und einfach handzuhabenden *Permethyloligosilane* bieten daher die Möglichkeit, elektronische Eigenschaften von Silanen sowohl theoretisch als auch praktisch zu erforschen.

n	Wellenlänge / nm		
	C _n H _{2n+2} ^a	Si _n H _{2n+2}	Si _n Me _{2n+2}
1	143	141 ^b	167 ^d
2	158	164 ^b	198 ^e
3	159	187 ^b	215 ^e
4	160	205 ^c	235 ^e
5	161	215 ^c	250 ^e

^a LOMBOS 1967 (Fußnote [2])

^b ITOH 1986 (Fußnote [5])

^c FEHER 1977 (Fußnote [7])

^d HARADA 1968 (Fußnote [9])

^e GILMAN 1964 (Fußnote [10])

Tabelle 1.1.: Lage der längstwelligen Absorptionsbande in den UV Spektren von C- bzw. Si-Catenanen

Siliziumringe. Erwartungsgemäß zeigen auch ringförmige Siliziumverbindungen (SiR₂)_n niederenergetische elektronische Anregungen. Interessanterweise ist bei den peralkylierten Ringen jedoch zunächst mit zunehmender Ringgröße eine *hypsochrome* Verschiebung der Absorptionsbanden zu beobachten^[11]. Bei [SiMe₂]₅ liegt die längstwellige Absorption bei 275 nm und sinkt in der homologen Reihe bis [SiMe₂]₉ auf 242 nm (siehe Tabelle 1.2). Ab Ringgröße 10 zeigt sich ein Anstieg auf 282 nm, welchen BROUGH und WEST einer nicht näher definierten konformativen Strukturänderung zuschreiben^[11]. Ab dieser Ringgröße steigen die Wellenlängen wieder tendentiell graduell an, ähnlich wie bei den linearen Polysilanen.

Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.

[9] Y. HARADA, J. MURRELL und H. SHEENA, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, 1, S. 595–596.

[10] H. GILMAN, W. H. ATWELL und G. L. SCHWEBKE, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, S. 369–371.

[11] L. F. BROUGH und R. WEST, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 103, S. 3049–3056.

Die kleineren Ringgrößen (drei^[12] und vier^{[13],[14]} Si Atome) sind nur mit Substituenten, welche sterisch anspruchsvoller sind als Methyl, beständig. Daher können diese nur bedingt mit den permethylierten Si Ringen verglichen werden, und auch der Vergleich untereinander erweist sich als schwierig.

Die längstwellige Absorptionsbande von $[\text{Si}^t\text{Bu}_2]_3$ liegt beispielsweise bei einem besonders großen Wert von 360 nm, was mit der großen Si–Si Bindungslänge von 2,511 Å in Zusammenhang steht. Mit kleineren Substituenten sinken sowohl $d(\text{Si}–\text{Si})$ als auch die Absorptionswellenlängen^[12] (vgl. Tabelle 1.2). Die längstwelligsten Absorptionsbanden sei Si_4 Ringen liegen bei ähnlichen Wellenlängen wie die der kleineren Dreiringe, auch hier ist ausgeprägter Einfluß der Substituentengröße gegeben.

Verbindung	λ / nm	n	$[\text{SiMe}_2]_n^d$		
			λ / nm	n	λ / nm
$[\text{Si}^t\text{Bu}_2]_3^a$	360	5	275	10	282
$[\text{Si}(\text{Et}_2\text{CH})_2]_3^a$	304	6	258	11	290
$[\text{Si}^i\text{Pr}_2]_3^a$	299	7	249	12	288
$[\text{SiEt}_2]_4^b$	304	8	246	13	290
$[\text{Si}^i\text{Pr}_2]_4^c$	290	9	242	24	294

^a WEIDENBRUCH 1995 (Fußnote [12])

^b WATANABE 1984 (Fußnote [13])

^c CARLSON 1983 (Fußnote [14])

^d BROUGH 1981 (Fußnote [11])

Tabelle 1.2.: Lage der längstwelligsten Absorptionsbande in den UV-Spektren von Peralkylcyclopolysilanen (SiR^1R^2)_n.

Substituenteneinfluss. Die Wechselwirkungen elektronegativer Substituenten am SiSi-Gerüst machen sich in den UV-Spektren deutlich bemerkbar. Bei persubstituierten Cyclohexasilanen Si_6X_{12} mit X = OMe, Cl, Br und I sind gegenüber $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ ausgeprägte bathochrome Verschiebungen der längstwelligsten Banden zu beobachten (Me: 258 nm, OMe: 316 nm, Cl: 322 nm, Br: 344 nm, I: 400 nm)^[15].

[12] M. WEIDENBRUCH, *Chemical Reviews* **1995**, 95, S. 1479–1493.

[13] H. WATANABE, T. MURAOKA, M. KAGEYAMA, K. YOSHIZUMI und Y. NAGAI, *Organometallics* **1984**, 3, S. 141–147.

[14] C. W. CARLSON und R. WEST, *Organometallics* **1983**, 2, S. 1792–1797.

[15] H. STÜGER und E. HENGGE, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, S. 873–887.

Siloxen. Bemerkenswerte elektronische Eigenschaften, wie Farbe und Raumtemperaturfluoreszenz, weisen die sogenannten *Siloxene*, polymere Silizium-Sauerstoff-Wasserstoff-Materialien, auf. Die Struktur des sogenannten Wöhler-Siloxens^[16] – welches in einer topochemischen Reaktion bei der Hydrolyse der Zintl-Phase CaSi_2 mit konzentrierter HCl resultierte – konnte aufgrund ihres regelmäßigen kristallinen Aufbaus mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden^[17]. Das intensiv blaugrün^[18] lumineszierende Material besteht aus gestapelten, gewellten Si-Schichten (annelierte Si_6 -Ringe in Sesselform) deren Valenzen über bzw. unter den Ebenen mit Wasserstoffen und Hydroxygruppen abgesättigt sind, sodass die Formel $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ resultiert (Abbildung 1.1a).

Im Gegensatz dazu herrscht über die genaue Struktur des Kautsky-Siloxens^[19] – gewonnen durch Reaktion von CaSi_2 mit verdünnter, ethanolischer Salzsäure^[20] – nach wie vor kein Konsens. Die bisher untersuchten Kautsky-Siloxene werden als nichtkristalline (röntgenamorphe) Festkörper beschrieben, und sind daher nur indirekter Strukturaufklärung zugänglich. KAUTSKY selbst, der zunächst von einer Formel $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen war, gelangte später aufgrund der Analyseergebnisse nach Substitution mit Iod zu dem Ergebnis, dass die kleinste Einheit des makromolekularen Feststoffes zumindest $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ sein müsse, und postulierte daher eine Sechsringstruktur der Grundbausteine.

In der Literatur findet man später zwei Strukturmodelle für das Kautsky-Siloxen. Das eine enthält dabei Si-Ketten, welche über Sauerstoffe miteinander verknüpft sind, das andere sauerstoffverbrückte Si_6 -Ringe^[21] (siehe Abbildungen 1.1b bzw. 1.1c).

KLEEWEIN und STÜGER fanden als Kriterium für die Lumineszenz siloxenähnlicher Polymere, dass die konstituierenden Subeinheiten *Ringstruktur* aufweisen müssen, sowie einen höheren Vernetzungsgrad, nachdem Polymere aus linearen Monomeren nicht lumineszierten^[22]. KURMAEV *et. al.* fanden, dass das nach einer von HÖNLE *et. al.*^[23] „optimierten Methode“ hergestellte Kautsky-Siloxen im IR Spektrum, zusätzlich zu der erwarteten

[16] F. WÖHLER, *Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, S. 257–274.

[17] U. DETTLAUF-WEGLIKOWSKA, W. HÖNLE, A. MOLASSIOTI-DOHMS, S. FINKBEINER und J. WEBER, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1997**, 56, S. 13132–13140.

[18] M. STUTZMANN, M. S. BRANDT, M. ROSENBAUER, H. D. FUCHS, S. FINKBEINER, J. WEBER und P. DEÁK, *J. Lumin.* **1993**, 57, S. 321–330.

[19] H. KAUTSKY und G. HERZBERG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, 139, S. 135–160.

[20] H. KAUTSKY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 117, S. 209–242.

[21] P. DEÁK, M. ROSENBAUER, M. STUTZMANN, J. WEBER und M. S. BRANDT, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, S. 2531–2534.

[22] A. KLEEWEIN und H. STÜGER, *Monatsh. Chem.* **1999**, 130, S. 69–77.

[23] W. HÖNLE, U. DETTLAUF-WEGLIKOWSKA, S. FINKBEINER, A. MOLASSIOTI-DOHMS und J. WEBER, in: *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds – From Molecules to Materials*, Viweg Verlag, Weinheim, **1996**.

H–Si–(Si₂O) Schwingung, weitere Si–H Schwingungsmoden^[24] aufwies. Dies ließ die Autoren zu dem Schluß kommen, dass es sich bei dem Material um eine Mischung verschiedener Modifikationen handele, deren Hauptbeitrag von der *Ringstruktur* stammte.

STUTZMANN *et al.* stellten fest, dass bei Hitzeeinwirkung auf Wöhler-Siloxen Oxidation zu einem dem Kautsky-Siloxen analogen Material eintrat, und beobachteten dessen Lumineszenz, sowie dessen Absorptionsmaximum, im *roten* Teil des Spektrums (Fußnote [18]).

Mit zunehmender Einführung von Sauerstoffsubstituenten an das Siloxengerüst verschieben sich sowohl dessen Absorptionsmaximum^[25] als auch dessen Emissionsmaximum^[26] zu geringerer Energie (bathochrom)^[27]. Diese Beobachtungen am Siloxen werfen die Frage nach den molekularen Grundlagen auf.

RENGER fand bei der Untersuchung von Kautsky-Siloxen analogen *Monomeren*, dass sich mit zunehmender Anzahl von Sauerstoffsubstituenten am Cyclohexasilangerüst deren längstwellige Absorptionsbande bathochrom verschiebt, sowie dass die Fluoreszenzintensität zunimmt^[28].

Über die Untersuchung *monomerer sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane* mit computer-gestützten Methoden können Erkenntnisse über die Natur des Einflusses des Sauerstoffes auf das Siliziumgerüst und dessen elektronische Struktur gewonnen werden. Der Vergleich von errechneten Eigenschaften mit den experimentell ermittelten Messergebnissen bietet einerseits die Möglichkeit der Validierung der quantenchemischen Methoden, andererseits ermöglicht er eine Interpretation der experimentellen Befunde, sodass man von einer „wechselseitigen Befruchtung“ sprechen könnte^[29]. Die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände stellt eine besondere Herausforderung dar, welche, wenn sie gelingt, Aufschluss die Natur dieser Zustände liefern kann.

[24] Nämlich H–Si–O₃ und H–Si–(SiO₂).

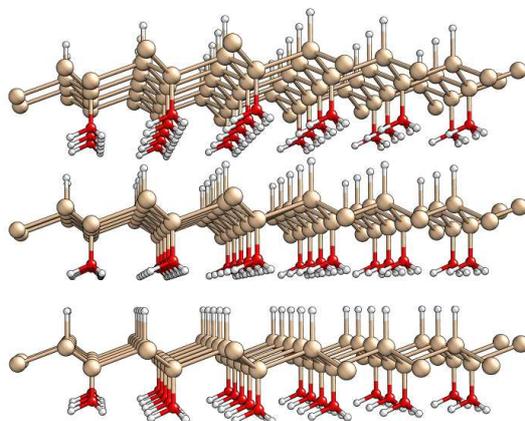
[25] Dieses liegt im unsubstituierten Siloxen nahe an der Grenze zum Sichtbaren: E. HENGGE und H. GRUPE, *Chem. Ber.* **1964**, 97, S. 1783–1788.

[26] Das Maximum der Emissionsbande in unsubstituiertem Siloxen liegt bei 20 700 cm⁻¹ (483 nm, blaugrün), HENGGE 1962 (folgende Fußnote).

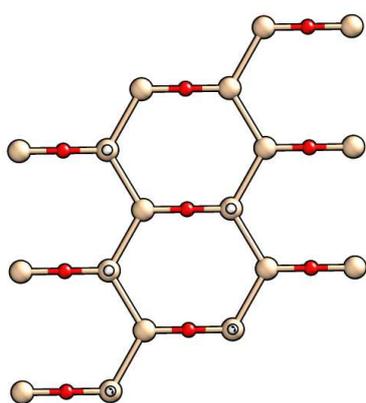
[27] E. HENGGE, *Chem. Ber.* **1962**, 95, S. 648–657.

[28] K. RENGGER, Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.

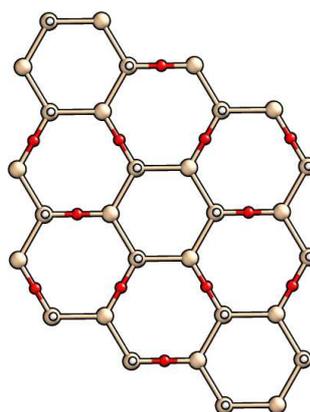
[29] Z. LIN, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, S. 602–611.



(a) Kristallstruktur von Wöhler-Siloxen (nach DETLAFF-WEGLIKOWSKA 1997).



(b) Strukturmodell für Kautsky-Siloxen mit linearen Untereinheiten (nach DEÁK 1992).



(c) Strukturmodell für Kautsky-Siloxen mit cyclischen Untereinheiten (nach DEÁK 1992).

Abbildung 1.1.: Struktur von Wöhler-Siloxen und Strukturmodelle für Kautsky-Siloxen.

2. Theoretische Methoden

Computergestützte theoretische Methoden stellen eine Möglichkeit dar, molekulare Eigenschaften wie Struktur, Spektroskopie, Energetik etc. bekannter sowie unbekannter Systeme zu untersuchen bzw. vorherzusagen. Bei *ab initio* Methoden versucht man, dies ausschließlich auf Basis theoretischer Prinzipien, welche von der Schrödingergleichung herleitbar sind, unter Einbeziehung verschiedener Näherungen zu erreichen^[30]. Bei semiempirischen Methoden hingegen werden Parameter, welche aus der Anpassung (Fitting) an experimentelle Größen resultieren, in die Rechnung einbezogen.

Die Dichtefunktional Theorie (DFT)^[31] könnte man in diesem Zusammenhang – u.a. abhängig von dem verwendeten Funktional^[32] – als eine Mischung aus *ab initio* und semiempirischer Methode klassifizieren^[33]. Die verfügbaren Austausch-Korrelationsfunktionale E_{XC} lassen sich dementsprechend grob in zwei Klassen unterteilen: *reine* und *Hybridfunktionale*^[34].

Der ersten Klasse sind etwa die Generalized Gradient Approximation (GGA) Funktionale B-P^[35] oder B-LYP^[36] zuzuordnen, der zweiten z.B. PBE0^[37] oder das sehr populäre B3-LYP^[38] Funktional.

[30] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., **2003**, S. 153.

[31] W. KOHN, A. D. BECKE und R. G. PARR, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, S. 12974–12980.

[32] Als *Funktional* wird in der Mathematik eine Funktion bezeichnet, welche als Parameter wiederum eine Funktion hat. Im Fall von Austausch-Korrelationsfunktionalen E_{XC} sind diese abhängig von der Elektronendichte ρ , welche eine Funktion des Ortes r ist: $E_{XC}[\rho(r)]$. Mit diesen Funktionalen wird jener Anteil der Energie berechnet, welcher von den *Zweielektronenintegralen* der Schrödingergleichung herührt.

[33] D. C. YOUNG, *Computational Chemistry – A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley, New York, **2001**, S. 43.

[34] Informationen über einige Hybridfunktionale und deren Güte finden sich in: D. JACQUEMIN, A. FEMENIAS, H. CHERMETTE, I. CIOFINI, C. ADAMO, J.-M. ANDRÉ und E. A. PERPÈTE, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, S. 5952–5959.

[35] (a) A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, S. 3098–3100; (b) J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, S. 8822–8824.

[36] C. LEE, W. YANG und R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, S. 785–789.

[37] J. P. PERDEW, M. ERNZERHOF und K. BURKE, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, S. 9982–9985.

[38] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, S. 5648–5652.

Hybridfunktionale sind durch die Zumischung eines gewissen Anteiles an *exaktem Elektronenaustausch* E_X^{HF} aus der Hartree-Fock (HF) Theorie charakterisiert. Diese liefern im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen „erstaunlich“ akkurate Ergebnisse^[34]. Insbesondere die Güte der mit B3-LYP ermittelten Resultate verschiedener chemischer Fragestellungen hat sich als „bemerkenswert gut“ herausgestellt^[39].

Neben den genannten Funktionaltypen (GGA und den Hybridfunktionale) existieren noch zahlreiche weitere Klassen an Funktionalen wie etwa die Local Spin-Density Approximation (LSDA) oder meta-GGA Funktionale^[40], auf welche aber nicht weiter eingegangen wird, da innerhalb dieser Arbeit nur die beiden erstgenannten Typen verwendet wurden.

Basissätze. Zwischen der HF Methode und den DFT Methoden besteht ein essentieller Unterschied: die HF Methode basiert auf der *Wellenfunktion* des Systems^[41], während die DFT dessen *Elektronendichte* zur Grundlage hat. Die Verläufe beider, sowohl der Wellenfunktion als auch der Elektronendichte, werden mithilfe von *Basissätzen* der einzelnen Atome beschrieben.

Jeder Basissatz ist eine wohldefinierte Zusammenfassung an *Basisfunktionen*, welche entweder einfache (primitive) mathematische Funktionen (wie etwa Gaußfunktionen) sind, oder Summen dieser primitiven Funktionen, *kontrahierte* Basisfunktionen. Für die Repräsentation jedes individuellen Atomorbitals (z.B. $3s, 2p_x$ etc.) muss dabei eine gewisse Anzahl an Basisfunktionen verwendet werden.

In sogenannten Split-Valence Basissätzen werden innere Orbitale gesondert von Valenzorbitalen behandelt. Erstere werden üblicherweise mit *einer größeren* Kontraktionen, d.h. mit mehr primitiven Basisfunktionen, als letztere beschrieben. Dafür werden für Valenzorbitale *mehrere kleinere* Kontraktionen verwendet, was eine flexiblere Beschreibung der chemischen Bindung ermöglicht. Die Anzahl der unabhängigen Valenzfunktionen findet sich in manchen Basissatzkürzeln als Zeta-Nomenklatur wieder, etwa Double- oder Triple-Zeta Valence^[42].

Weitere Flexibilität wird z.B. durch die Verwendung von Polarisationsfunktionen^[43] oder

[39] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., 2003, S. 251.

[40] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, L. A. CONSTANTIN, J. SUN und G. I. CSONKA, *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, S. 902–908.

[41] Diese hat die unintuitive Einheit der Quadratwurzel aus der Elektronendichte.

[42] Eine Ausführliche Erläuterung über die Basissatzthematik findet sich in den Kapiteln 3.5 und 3.6 in: A. SZABO und N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Mineola, 1996.

[43] Das sind Funktionen mit Symmetrien, die einer höheren Nebenquantenzahl l entsprechen, also z.B. d Funktionen für Elemente der 3. Periode.

diffusen (nicht atomzentrierten) Funktionen erzielt.

Mit der gesteigerten mathematischen Flexibilität, mit welcher im Allgemeinen auch die Qualität eines Basissatzes wächst, können sich also dutzende Basisfunktionen pro Atom akkumulieren, womit auch der rechnerische Aufwand wächst. Für die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich der Triple-Zeta Valence Basissatz TZVP^[44] verwendet, welcher auch Polarisationsfunktionen für die Nichtwasserstoffatome bereitstellt.

Korrelation. Neben dem zuvor erwähnten formalen Unterschied zwischen der HF Methode und DFT besteht ein großer Unterschied in der Behandlung der *Elektronenkorrelation*. Die HF Methode beruht auf der Näherung, dass jedes Elektron lediglich das *gemittelte Feld* der anderen im Molekül vorhandenen Elektronen erfährt^[45]. Unterschiedliche räumliche Elektronenanordnungen können innerhalb der HF Näherung also nicht voneinander unterschieden werden, weil sie die selbe Wahrscheinlichkeit aufweisen^[46] (Abbildung 2.1). Dadurch wird aber die gekoppelte Bewegung der Elektronen vernachlässigt. Elektro-

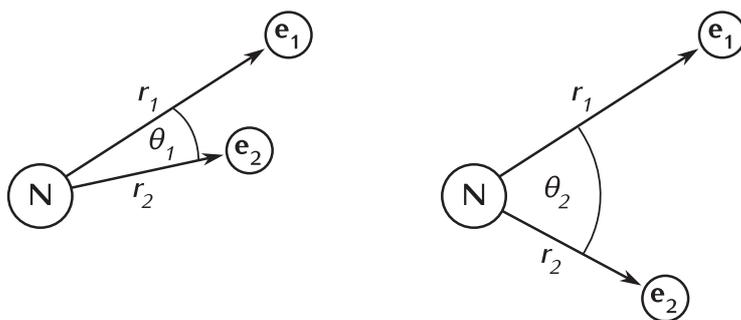


Abbildung 2.1.: Zwei Anordnungen zweier Elektronen e gegenüber dem Kern N . Diese Anordnungen weisen innerhalb der HF Methode gleiche Wahrscheinlichkeiten auf, in korrelierten Methoden jedoch unterschiedliche (nach YOUNG 2001^[46]).

nen „weichen einander aus, wie Kunden in einem Einkaufszentrum“^[47], wodurch deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe anderer Elektronen sinkt, was wiederum die Coulomb-Abstoßungsenergie verringert.

[44] A. SCHÄFER, C. HUBER und R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, S. 5829–5835.

[45] Y. APELOIG, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, PART I, John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 65.

[46] D. C. YOUNG, *Computational Chemistry – A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley, New York, **2001**, S. 22.

[47] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, L. A. CONSTANTIN, J. SUN und G. I. CSONKA, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, S. 902–908.

Obwohl die Elektronenkorrelation nur etwa 1-5 % der Gesamtenergie ausmacht, kann sie, chemisch gesehen, von großer Bedeutung sein. Bei der Dichtefunktional Theorie wird Elektronenkorrelation *implizit* in den Funktionalen berücksichtigt, genauer gesagt in den Austausch-Korrelationsfunktionalen $E_X C$, berücksichtigt.

Elektronenkorrelation kann in *ab initio* Methoden auch *explizit* berücksichtigt werden. Bei sogenannten Post-Hartree-Fock Methoden wie etwa der Møller-Plesset Störungsrechnung (MP2) oder der Coupled Cluster Methode^[48] (z.B. ccSD). Letztere ist bereits sehr akkurat, jedoch auch ausgesprochen aufwändig. Für ccSD wurde eine auf der Störungsrechnung zweiter Ordnung basierende Näherung (cc2) entwickelt, welche ähnliche Ergebnisse zu liefern vermag, aber weniger Rechenzeit benötigt^[49].

Rechnerischer Aufwand. Der rechentechnische Aufwand (die benötigte Prozessorzeit) von HF Rechnungen steigt mit der vierten Potenz der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen N . Im Gegensatz dazu sind DFT Methoden um den Faktor N weniger aufwändig, skalieren also nur mit N^3 ^[50]. Der bereits angedeutete immense Aufwand von ccSD Rechnungen drückt sich auch in deren Skalierungsverhalten aus: N^6 . Mit der cc2 Näherung kann dieses auf N^5 reduziert werden, was immer noch als sehr anspruchsvoll zu bezeichnen ist.

Eine erhebliche Geschwindigkeitssteigerung von DFT Berechnungen kann mit der Resolution of Identity (RI) Näherung erzielt werden^[51]. Bei dieser wird die Elektronendichte mit für diesem Zweck optimierten *Hilfsbasissätzen* angenähert und dadurch die aufwändige Berechnung der Coulombintegrale vereinfacht. Inzwischen kann die RI Näherung auch für hybride DFT Funktionale – welche ja exakten Austausch aus der HF Theorie beinhalten – angewendet werden^[52].

Die Resolution of Identity (RI) Näherung konnte auch für cc2 Rechnungen adaptiert werden^[53]. Dadurch lässt sich die benötigte Prozessorzeit um etwa eine Größenordnung verringern, ohne signifikante Auswirkungen auf die Genauigkeit der Ergebnisse zu haben^[54].

[48] R. J. BARTLETT, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, S. 1697–1708.

[49] O. CHRISTIANSEN, H. KOCH und P. JØRGENSEN, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, S. 409–418.

[50] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., **2003**, S. 253.

[51] C. K. SKYLARIS, L. GAGLIARDI, N. C. HANDY, A. G. IOANNOU, S. SPENCER und A. WILLETTS, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, *501-502*, S. 229–239.

[52] C. OCHSENFELD, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, S. 216–223.

[53] C. HÄTTIG, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, S. 7751–7761.

[54] C. HÄTTIG und F. WEIGEND, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, S. 5154–5161.

Angeregte Zustände. Für die Berechnung von molekularen Eigenschaften, welche mit dem angeregten Zustand verknüpft sind, müssen im Allgemeinen spezielle Methoden angewendet werden. Insbesondere für die elektronischen Anregungsenergien eines Moleküls muss die *zeitabhängige* Variante der jeweils zugrundeliegenden Methode verwendet werden.

Der Grundstein für zeitabhängige DFT (Time-dependent DFT, TDDFT) wurde 1984 von RUNGE und GROSS gelegt^[55]. TDDFT ist seither intensiv für die Erkundung angeregter Zustände und deren Eigenschaften eingesetzt worden^[56]. Dies hängt besonders mit dem verhältnismäßig geringen Aufwand zusammen, mit welchem damit akkurate, mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse zugänglich sind. Letzteres trifft besonders dann zu, wenn Hybridfunktionale wie B3-LYP verwendet werden, obwohl der Rechenaufwand in diesem Fall höher als bei der Verwendung reiner Funktionale ist.

Auch in der TDDFT kann durch die Nutzung der RI Näherung für die Coulombintegrale J eine beträchtliche Zeitersparnis erzielt werden, ohne die Ergebnisse wesentlich zu beeinflussen.

Abgesehen von der Berechnung von Anregungsenergien kann TDDFT mit der Verfügbarkeit entsprechender Gradienten zur Erkundung von Potentialhyperflächen angeregter Zustände eingesetzt werden^[57]. Dies ermöglicht auch Optimierungen der *relaxierten Geometrien* angeregter Zustände, was zur Berechnung von Emissionsenergien notwendig ist.

Die wellenfunktionsbasierten Methoden Time-dependent HF (TDHF) und Configuration Interaction Singles (CIS) liefern aufgrund der Vernachlässigung von Elektronenkorrelation schlechtere Ergebnisse als TDDFT. Die bereits bei den Grundzustandsmethoden erwähnte cc2 Methode berücksichtigt Elektronenkorrelation. Sie kann in ihrer zeitabhängigen Variante ebenfalls zur Berechnung von Anregungsenergien^[54] und Geometrien^[58] des angeregten Zustandes verwendet werden, ist jedoch wesentlich rechenintensiver.

[55] E. RUNGE und E. K. U. GROSS, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, S. 997–1000.

[56] Ein umfangreicher Überblick über TDDFT sowie andere Eindeterminantenmethoden zur Berechnung angeregter Zustände findet sich in: A. DREUW und M. HEAD-GORDON, *Chem. Rev.* **2005**, 105, S. 4009–4037.

[57] F. FURCHE und R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, S. 7433–7447.

[58] A. KÖHN und C. HÄTTIG, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, S. 5021–5036.

3. Synthesen

3.1. Hydroxysubstituierte Cyclohexasilane

3.1.1. Allgemeines

Die von BURKHARD bereits 1949^[59] als Nebenprodukt beschriebene Verbindung Dodecamethylcyclohexasilan (CHS) (**1**) kann gezielt mittels Wurtz-Kupplung von Me_2SiCl_2 mit Alkalimetallen wie Lithium^[60] oder Na/K Legierung^[61] dargestellt werden. Das gegenüber atmosphärischen Bedingungen sehr stabile und unreaktive CHS kann in weiterer Folge unter Abspaltung von Methylgruppen zu CHSX_n derivatisiert werden, wobei X für reaktive Abgangsgruppen wie etwa Halogenide oder Triflat^[62] steht. Aus diesen können wiederum mit nukleophilen Reagenzien weitere Derivate wie z.B. amino-, alkoxy- oder auch hydroxysubstituierte Cyclohexasilane CHS(OH)_n gewonnen werden.

Da die gezielte Synthese von CHS(OH)_n also auf die Hydrolyse der z.B. halogenierten Vorstufen CHSX_n angewiesen ist, ist die Anzahl der bisher bekannten *Stellungsisomere* stark eingeschränkt. Der einfachste Vertreter dieser Klasse von Verbindungen, Hydroxyundecamethylcyclohexasilan (CHSOH) wurde beispielsweise durch die Umsetzung von CHSBr ^[63] bzw. CHSCl ^[64] mit Wasser hergestellt.

An disubstituierten Si_6 -Ringen sind in der Literatur bisher lediglich 1,3- und 1,4-Dihydroxy Verbindungen beschrieben^[65]; 1,1- und 1,2-Disubstitution sind allerdings bisher

[59] C. A. BURKHARD, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, S. 963–964.

[60] H. GILMAN und R. A. TOMASI, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, S. 1651–1653.

[61] U. GRAF ZU STOLBERG, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, S. 206.

[62] H. STUEGER, G. FUERPASS, K. RENGER und J. BAUMGARTNER, *Organometallics* **2005**, *24*, S. 6374–6381.

[63] E. HENGGE und M. EIBL, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, S. 137–144.

[64] H. STUEGER, G. FUERPASS, J. BAUMGARTNER, T. MITTERFELLNER und M. FLOCK, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, *64b*, S. 1598–1606.

[65] (a) A. SPIELBERGER, P. GSPALTL, H. SIEGL, E. HENGGE und K. GRUBER, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, S. 241–246; (b) A. A. KORLYUKOV, D. Y. LARKIN, N. A. CHERNYAVSKAYA, M. Y. ANTIPIN und A. I. CHERNYAVSKII, *Mendeleev Commun.* **2001**, *11*, S. 195–196; (c) D. Y. LARKIN, A. A. KORLYUKOV, E. V.

unbekannt. Weiters wurde in der Literatur noch kein trihydroxysubstituierter Si_6 -Ring beschrieben, obwohl die entsprechende 1,3,5-Trichlor Verbindung bereits lange bekannt ist^[66].

3.1.2. *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (*cis,cis*-CHS(OH)₃)

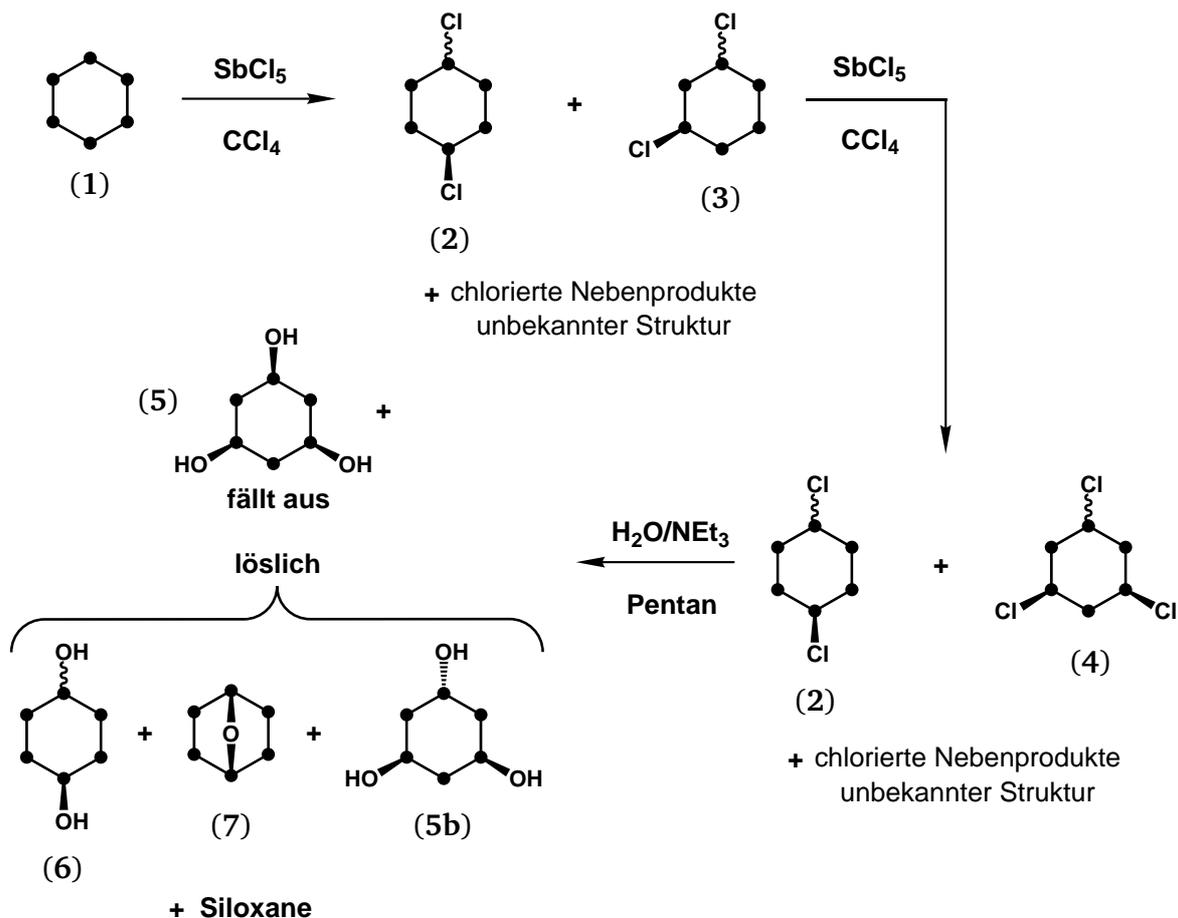


Abbildung 3.1.: Syntheschema von *cis,cis*-1,3,5-CHS(OH)₃

Die komfortabelste Methode, Methylsilane^[67] bzw. Dodecamethylcyclohexasilan^{[66],[68]}

MATUKHINA, M. I. BUZIN, N. A. CHERNYAVSKAYA, M. Y. ANTIPIN und A. A. CHERNYAVSKII, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, S. 1612–1622.

[66] M. EIBL, U. KATZENBEISSER und E. HENGGE, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, S. 29–35.

[67] (a) T. J. PINNAVAIA und L. J. MATIENZO, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, S. 3982–3984; (b) E. CARBERRY, T. KEENE und J. JOHNSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, S. 839.

[68] A. I. CHERNYAVSKII, D. Y. LARKIN und N. A. CHERNYAVSKAYA, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, S. 17–23.

(1) zu halogenieren, besteht in der stufenweise ablaufenden Chlorierung mittels Antimonpentachlorid. Dieses bei sehr milden Bedingungen einsetzbare Reagenz hat die Eigenschaft, **CHS** hauptsächlich so zu chlorieren, dass mindestens eine Dimethylsilylgruppe als Spacer zwischen den Chloratomen erhalten bleibt. Daher sind die primär zu beobachtenden Produkte 1,3- (**3**) und 1,4-substituiert (**2**). Daneben entstehen in geringen Mengen anderer Chlorsilane unbekannter Struktur. Setzt man weiteres SbCl_5 zu, so wird das zunächst gebildete 1,3-Produkt (**3**) weiter zum 1,3,5-Produkt (**4**) umgesetzt.

Isoliert man dieses Chlorsilangemisch aus (**2**) und (**4**) und hydrolysiert es in Gegenwart eines Säurefängers, so fällt *cis,cis*-1,3,5-**CHS(OH)₃** (**5**) in reiner Form als weißer Feststoff aus. Aus 100 g **CHS** (**1**) lassen sich so etwa 8 bis 9 g dieser Substanz gewinnen. Die anderen entstehenden Produkte bleiben indes in Lösung. Bei diesen Produkten handelt es sich um die beiden 1,4-Dihydroxy Isomere (**6**), das Oxasilanorbornan (**7**), das *cis,trans*-1,3,5-Trihydroxy Isomer (**5b**), sowie Polymere.

Bei der Rückchlorierung dieses Rückstandes durch Rühren mit Acetylchlorid/ H_2O kann ein Isomerengemisch von 1,4- CHSCL_2 (**2**) gewonnen werden, welches allerdings noch etwas 1,3,5- CHSCL_3 (**4**), und dessen *cis,cis*-Isomer, enthält. Eine Trennung mittels Umkristallisieren aus Pentan bringt nur wenig Anreicherung des 1,4-Isomers.

3.2. Adamantanoide Derivate von *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan

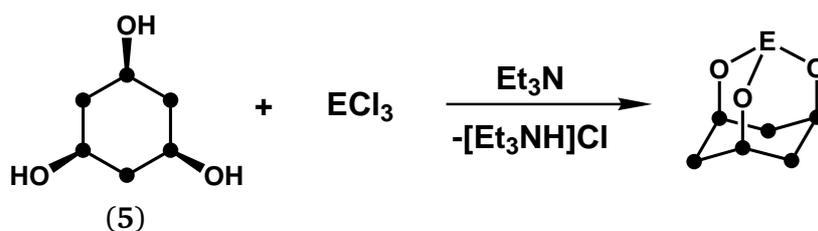


Abbildung 3.2.: Syntheschema für adamantanoide Strukturen EO_3CHS aus CHS(OH)_3

Die drei Sauerstoffe in *cis,cis*-**CHS(OH)₃** (**5**) können, gemäß dem Reaktionsschema in **Abbildung 3.2**, durch Reaktion mit trifunktionellen Halogeniden unter Einsatz einer Hilfsbase *überbrückt* werden. Dabei entstehen Käfige, deren Grundgerüst dem des Kohlenwasserstoffes Adamantan ähnelt. Da die nomenklaturgerechten Namen dieser adamantanoiden

Strukturen sehr sperrig und uninituitiv sind, werden in dieser Arbeit Kurznamen nach dem Schema EO_3CHS verwendet, wobei E für die jeweils an der Spitze des Käfigs mit den Sauerstoffen verbundenen Atome bzw. Gruppen steht, und O_3CHS das *cis,cis*-1,3,5-Trioxopermethylocyclohexasilanylfragment bezeichnet. Die entsprechenden nomenklaturgerechten Namen sind dem Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen.

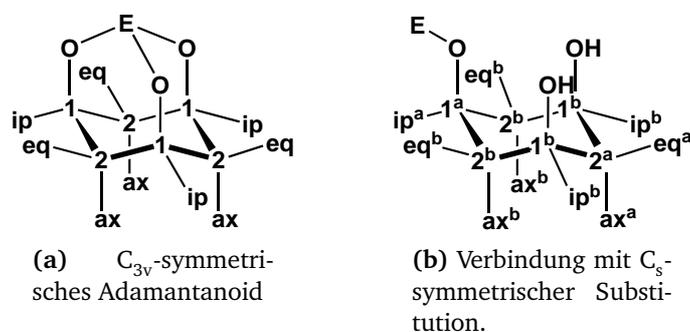


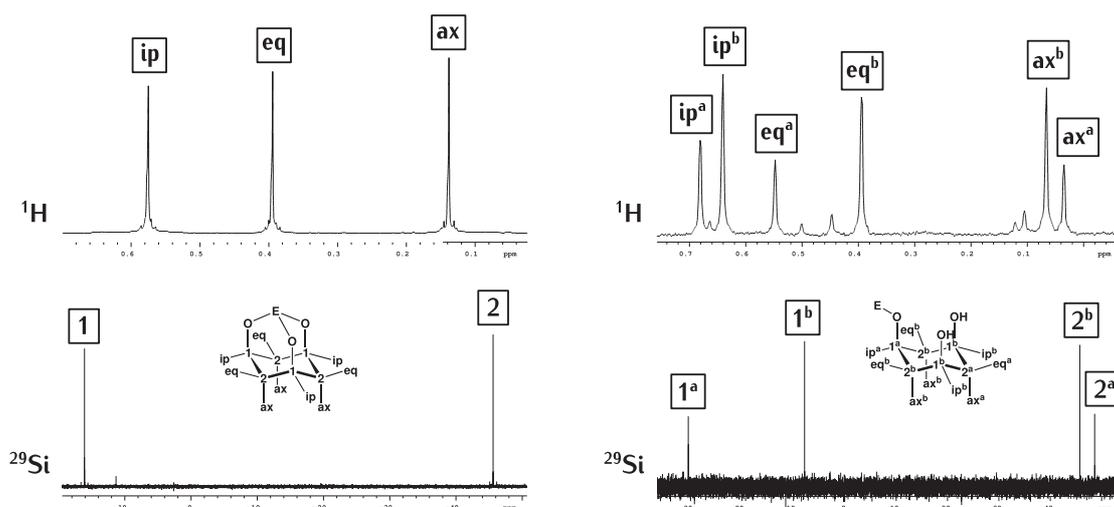
Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung 1,3,5-substituierter, permethylierter Cyclohexasilane (siehe Text für Erläuterung).

NMR Signalmuster. Den adamantanoiden Strukturen ist die (lokale) C_{3v} Symmetrie des Si_6 -Ringes gemein. Die dreizählige Drehachse bringt mit sich, dass die NMR Spektren dieser Verbindungen charakteristische Signalmuster aufweisen (dies gilt auch für C_3 -symmetrische Verbindungen).

Abbildung 3.3a zeigt die schematische Darstellung einer adamantanoiden Struktur. Darin stehen die Ziffern 1 und 2 für die Si Atome des Ringes, *ip* für die Methylgruppen, welche am O-substituierten Si hängen und *ax* bzw. *eq* für die axialen bzw. äquatorialen Methylgruppen der SiMe_2 Einheiten.

C_{3v} Symmetrie. In den ^{29}Si Spektren treten bei diesen C_{3v} -symmetrisch substituierten Verbindungen zwei Signale auf (Abbildung 3.4a unteres Spektrum). Das eine stammt von den drei Si 1, und findet sich im Tieffeldbereich des Spektrums bei positiven ppm Werten. Die andere Resonanz stammt von den übrigen drei Si 2, und liegt im Hochfeldbereich bei negativen ppm Werten.

In den ^{13}C bzw. ^1H NMR Spektren sind jeweils drei Signale zu sehen (Abbildung 3.4a oberes Spektrum). Eines stammt von den drei CH_3 Gruppen, die mit 'ip' bezeichnet sind, eines von den drei ax- und eines von den drei eq-Methylgruppen. Eine explizite Zuordnung



(a) C_{3v} -Symmetrie (Spektren von HSiO_3CHS (9)).

(b) C_s -Symmetrie (Spektren von $[\text{AlO}_3\text{CHS}]_2$ (26)).

Abbildung 3.4.: Beispiele für ^1H und ^{29}Si NMR Spektren von C_{3v}/C_3 -symmetrischen bzw. C_s -symmetrischen Verbindungen (Bezeichnungen wie Abbildung 3.3). Die Zuordnung der Signale in den ^1H Spektren ist willkürlich.

der drei Signale zu den jeweiligen Gruppen kann jedoch *a priori* nicht getroffen werden, könnte aber z.B. mithilfe von *ab initio* Methoden erfolgen.

C_s Symmetrie. Im Vergleich zu den C_{3v} -symmetrischen Adamantanoiden sind bei C_s -symmetrisch substituierten Verbindungen *mehr* NMR Signale zu beobachten. Zu derselben Klasse zählen z.B. auch *cis,trans*-1,3,5- $\text{CHS}(\text{OH})_3$ oder $[\text{AlO}_3\text{CHS}]_2$ (26).

In Abbildung 3.3b tragen die Si Atome des Ringes wiederum die Ziffern 1 und 2, die Methylgruppen wiederum die Bezeichnungen *ip*, *ax* und *eq*. Alle sind jedoch mit zusätzlichen hochgestellten Indices ^a und ^b versehen, die den relativen Intensitäten der integrierten Signale entsprechen (siehe unten).

Im ^{29}Si Spektrum einer derartigen Verbindung treten *vier* Signale auf, zwei im positiven ppm Bereich, zwei im negativen (Abbildung 3.4b unteres Spektrum). Die Signale haben in diesem Fall unterschiedliche Intensitäten, im Verhältnis 1:2:2:1. Diese korrespondieren mit dem Si Atom 1^a, den zwei Si 1^b, den zwei Si 2^b bzw. dem Si 2^a.

Die ^{13}C und ^1H Spektren zeigen jeweils *sechs* Signale im Verhältnis 1:2:2:2:1:1, welche von den Methylgruppen *ip*^a, *eq*^b, *ax*^b, *ip*^b, *ax*^a und *eq*^a herrühren (Abbildung 3.4b oberes

Spektrum).

Aus dem eben Beschriebenen geht hervor, dass die NMR Spektroskopie eine ausgezeichnete Analysenmethode zur Reaktionskontrolle bei der Synthese der Adamantanoide darstellt, weil das Linienmuster der Spektren schnell Hinweise auf die Struktur bzw. die Symmetrie der entstandenen Verbindungen liefern kann.

3.2.1. Überbrückung mit Tetrelen (C, Si, Ge, Sn)

3.2.1.1. Überbrückung mit Silizium

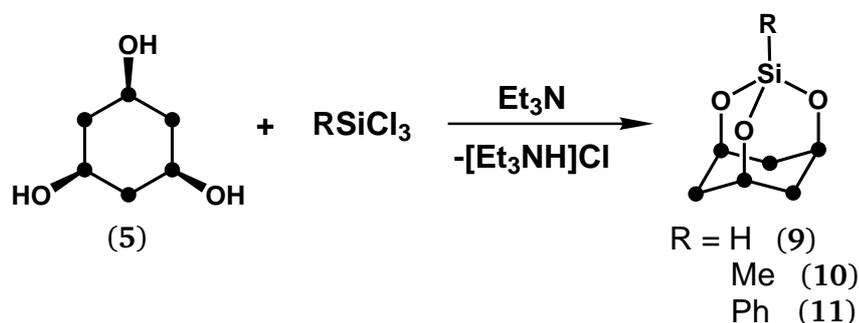


Abbildung 3.5.: Syntheschema für R–Si-überbrückte Strukturen RSiO_3CHS aus *cis,cis*- CHS(OH)_3 .

Die Reaktion von CHS(OH)_3 mit MeSiCl_3 bei 0°C oder Raumtemperatur (RT) in THF in Gegenwart von NEt_3 als Hilfsbase führte in glatter Reaktion zum erwarteten Produkt MeSiO_3CHS (10) in hoher Ausbeute (Abbildung 3.5). Von dieser konnten Kristalle gezüchtet und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 3.6a, Diskussion siehe Abschnitt 6.2.1, Seite 89). Mit analogen Reaktionsbedingungen und HSiCl_3 konnte

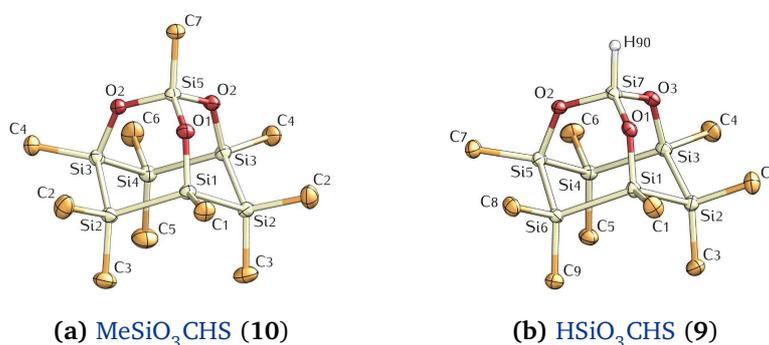


Abbildung 3.6.: Kristallstrukturen von MeSiO_3CHS (10) und HSiO_3CHS (9).

HSiO_3CH_3 (9) dargestellt werden, welches von welchem ebenfalls eine Kristallstruktur erhalten werden konnte (Abbildung 3.6b, Diskussion in Abschnitt 6.2.3, Seite 92).

Die Si–H Bindung in diesem Molekül erwies sich als sehr reaktionsträge, und es konnte keine weitere Derivatisierung erzielt werden. Mit Bromoform ergab sich weder bei RT, noch bei erhöhter Temperatur (50 bzw. 80 °C) die erwartete Bromierung der Si–H Bindung, stattdessen trat Polymerisation ein.

Mit *N*-Chlorsuccinimid trat bei RT ebenfalls keine Reaktion ein, und auch mit *N*-Bromsuccinimid konnte die Si–H Funktionalität *nicht* selektiv bromiert werden, da das Ausgangsmaterial polymerisierte.

Die Reaktion von (5) mit PhSiCl_3 führte zu $\text{PhSiO}_3\text{CH}_3$ (11) (erkennbar an den entsprechenden NMR Signalen, siehe Abschnitt 7.3.12, Seite 135), auf eine Isolierung wurde jedoch verzichtet.

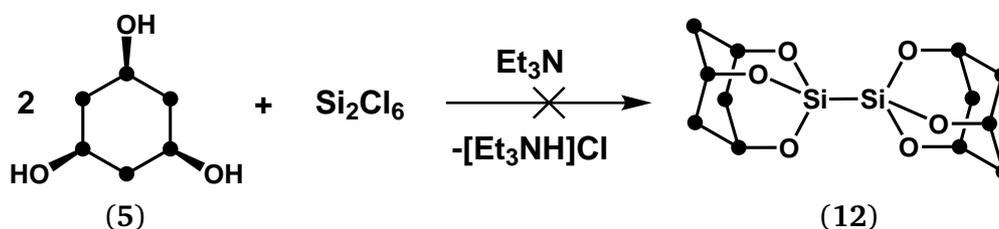


Abbildung 3.7.: Schema für die Synthese von $\text{CHSO}_3\text{Si}-\text{SiO}_3\text{CH}_3$ (12), zweier Moleküle (5), welche über eine Disilanbrücke verknüpft sind.

Es wurde auch versucht, mit Si_2Cl_6 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zwei über eine Disilanbrücke miteinander verknüpfte Käfige ($\text{CHSO}_3\text{Si}-\text{SiO}_3\text{CH}_3$ (12)) herzustellen (Abbildung 3.7). Dies gelang jedoch nicht, es konnten immer nur komplexe Produktgemische in den NMR Spektren beobachtet werden.

Dies dürfte auf eine durch Stickstoffbasen katalysierte rasche Disproportionierung von Si_2Cl_6 zu höheren, perchlorierten Silanen (z.B. *neo*-Pentasilan, $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_4$) und SiCl_4 zurückzuführen sein^{[69],[70]} (Abbildung 3.8).

[69] G. URRY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, S. 409–414.

[70] J. P. CANNADY und X. ZHOU, „Composition comprising neopentasilane and method of preparing same“, Pat. WO 2008/051328, 2008.

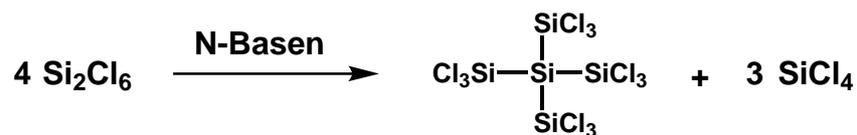


Abbildung 3.8.: Schema der basenkatalysierten Disproportionierung von Hexachlordisilan zu perchloriertem *neo*-Pentasilan und Tetrachlorsilan.

3.2.1.2. Überbrückung mit Germanium

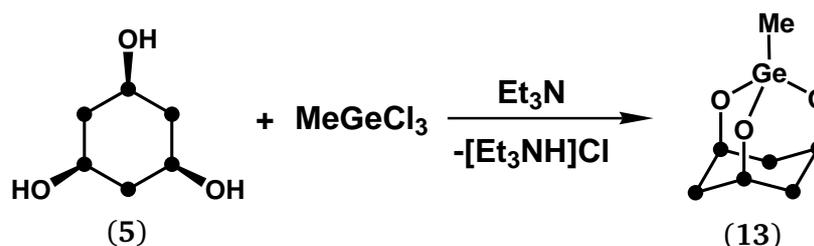


Abbildung 3.9.: Syntheschema von MeGeO_3CHS (13) aus *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan.

Mit MeGeCl_3 konnte aus (5) unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei (10) (THF, NEt_3 , 0°C) MeGeO_3CHS (13) in ebenfalls sehr guter Ausbeute synthetisiert werden. Die Kristallstruktur von (13) ist in Abbildung 3.10 dargestellt (Diskussion in Abschnitt 6.2.2, Seite 91) und zeigt wiederum die adamantanoide Käfigstruktur des Moleküls.

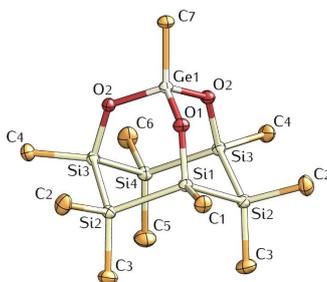


Abbildung 3.10.: Kristallstruktur von (13).

3.2.1.3. Überbrückung mit Zinn

In der Gruppe der Tetrele wurde ebenso versucht, das Methylzinnerivat MeSnO_3CHS (14) herzustellen (Abbildung 3.11). Bei der Reaktion von (5) mit MeSnCl_3 wurde (14)

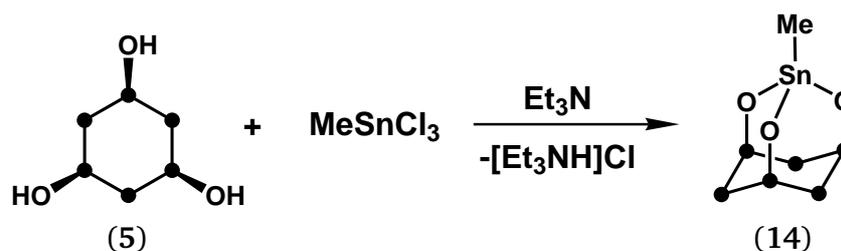


Abbildung 3.11.: Syntheschema von MeSnO_3CHS (14) aus *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan.

zwar prinzipiell gebildet, wie aus den **NMR** Spektren hervorging (Linienmuster, das einem C_{3v} -symmetrischen Produkt entspricht, vgl. Abschnitt 7.3.13, Seite 136), konnte vom ebenfalls entstandenen Polymer jedoch aufgrund seiner Instabilität nicht abgetrennt werden. Nach 24 h war **NMR**-spektroskopisch nur mehr polymeres Material unbekannter Struktur nachweisbar.

3.2.1.4. Überbrückung mit Kohlenstoff

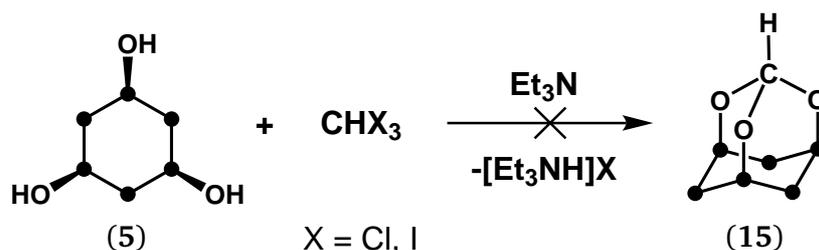


Abbildung 3.12.: Syntheschema von HCO_3CHS (15) aus *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan.

Das mit Kohlenstoff überbrückte Produkt (15) sollte durch Reaktion mit Chloroform hergestellt werden (Abbildung 3.12). In CHCl_3 als Lösungsmittel in Gegenwart von NEt_3 konnte bei RT keine Reaktion festgestellt werden. Nach Erhitzen auf Rückfluss machten sich im ^1H **NMR** Spektrum deutliche Anzeichen von Polymerisation bemerkbar. Später konnten im ^{29}Si Spektrum sechs Peaks detektiert werden, welche vermutlich von zwei Produkten stammten, einem C_{3v} -symmetrisch substituierten und einem C_s -symmetrisch substituierten, die jedoch nicht isoliert werden konnten.

Mit Triiodmethan in CHCl_3 in Gegenwart von NEt_3 trat bei RT ebenfalls keine Reaktion ein.

STRONG und KEANA^[71] stellten ähnliche organische Adamantanoide her. Nach der Acetylierung von *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol gelang dessen Cyclisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure zum methylsubstituierten Adamantanoid in mäßiger Ausbeute (Abbildung 3.13). Derartige adamantanartige Orthocarbonsäureester auf Phloroglucitbasis werden in der organischen Chemie als Schutzgruppe für die Carboxylfunktion verwendet^[72].

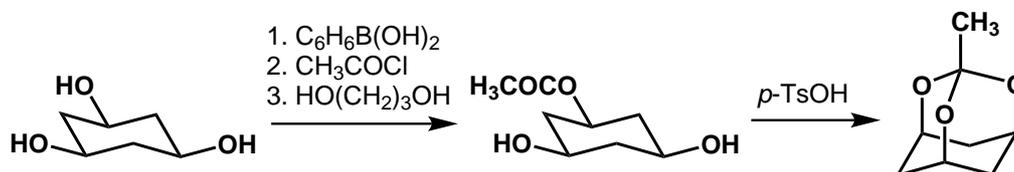


Abbildung 3.13.: Synthese eines organischen Adamantanoids aus *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol (Strong 1975, Fußnote [71]).

Ein ähnlicher Weg – Acetylierung und Cyclisierung – könnte auch für die Herstellung von MeCO_3CHS (16) aus $\text{CHS}(\text{OH})_3$ möglich sein, wurde jedoch nicht beschrieben.

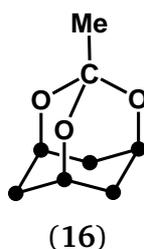


Abbildung 3.14.: MeCO_3CHS (16).

[71] P. N. STRONG und J. F. W. KEANA, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, S. 956–957.

[72] G. VOSS und H. GERLACH, *Helvetica Chimica Acta* **1983**, *66*, S. 2294–2307.

3.2.2. Überbrückung mit Phosphor

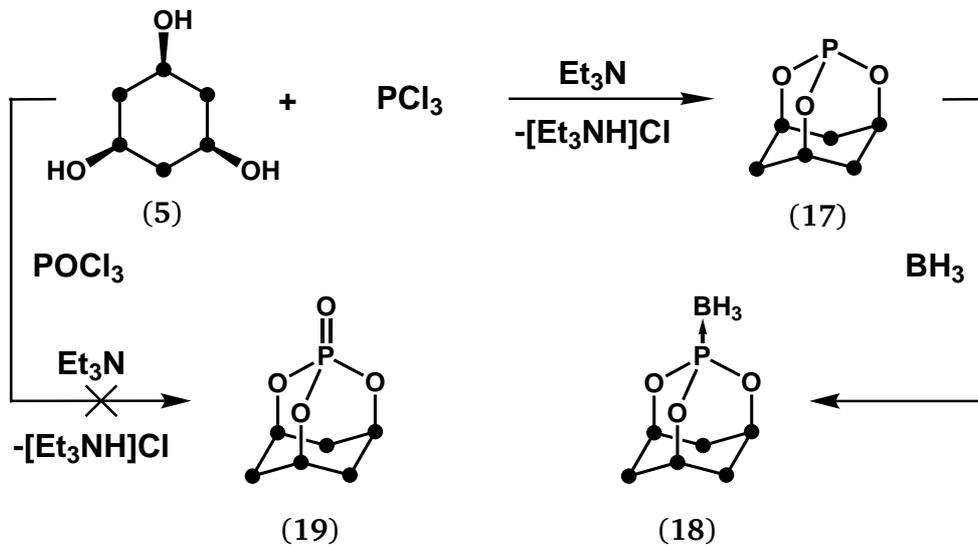


Abbildung 3.15.: Schema für die Synthesen von PO_3CHS (17), $\text{H}_3\text{BPO}_3\text{CHS}$ (18) und OPO_3CHS (19).

Die Synthese von PO_3CHS (17) gelang bei der Reaktion von (5) mit PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 unter milden Reaktionsbedingungen. Sehr langsames Zutropfen einer großzügig verdünnten PCl_3 Lösung in Pentan^[73] bei 0°C erwies sich als notwendig, um das recht labile Produkt herstellen zu können, da es andernfalls zur partiellen Chlorierung von (5) kam.

Durch die zügig durchgeführte Aufarbeitung und Kühlung der Produktlösung auf -30°C konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.16 zeigt die gelöste Struktur (Diskussion in Abschnitt 6.2.4, Seite 93).

Die Reinigung des Produktes war durch dessen Neigung zu Polymerisation beeinträchtigt. Es entstanden selbst bei Lösungen des gereinigten Produktes im Laufe der Zeit immer wieder schwerlösliche Niederschläge. Bei Aufbewahrung des festen Produktes bei Raumtemperatur unter Stickstoff setzte sich das ursprüngliche Produkt innerhalb eines Tages vollständig zu polymerem Material um.

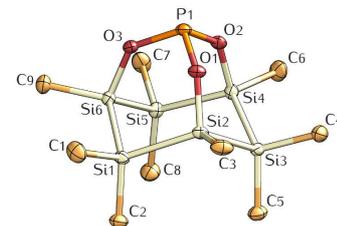


Abbildung 3.16.: Kristallstruktur von (17)

[73] THF stellte sich als inkompatibel mit dem Reagenz PCl_3 heraus.

Die in Abbildung 3.17 dargestellten ^1H und ^{31}P NMR Spektren einer aufgearbeiteten Reaktion geben Hinweise auf die Natur der entstehenden Neben- bzw. Folgeprodukte.

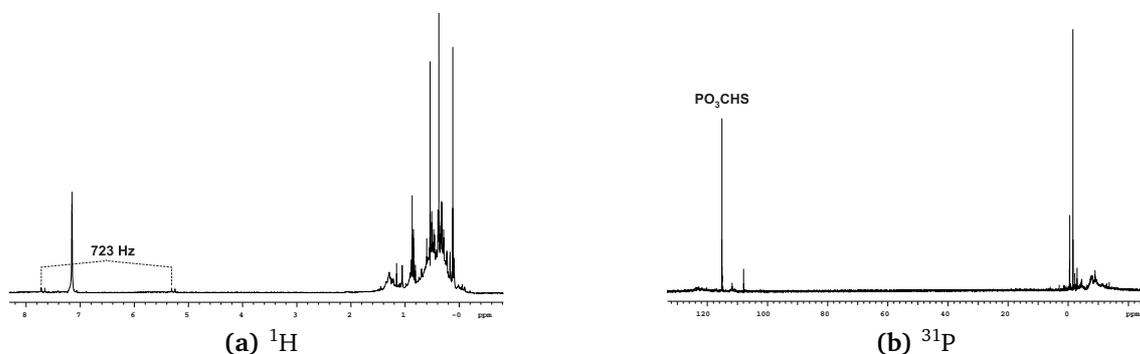


Abbildung 3.17.: NMR-Spektren einer aufgearbeiteten Reaktion von PO_3CHS . Außer dem Zielprodukt sind noch polymere Nebenprodukte sichtbar.

Das ^1H -Spektrum in Abbildung 3.17a zeigt die für ein C_{3v} -symmetrisches Produkt zu erwarteten drei Linien, welche auf einem Signalberg (Polymer) aufsitzen. Im Bereich zwischen 5 und 8 ppm sind vier besondere Signale detektierbar: zwei Dubletts mit einer großen Kopplungskonstante^[74] (723 Hz). Diese könnten von P–H Wasserstoffen in isomeren Phosphonsäureestern stammen^[75], welche zwei O Atome des *cis,cis*- $\text{CHS}(\text{OH})_3$ Moleküls überbrücken (siehe Abbildung 3.18a).

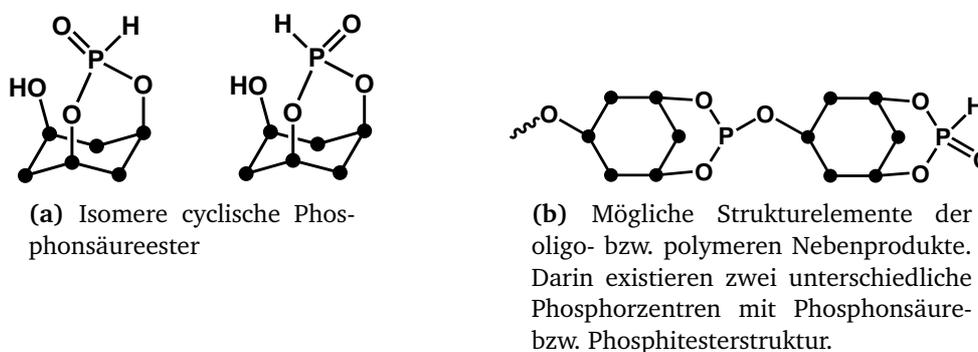


Abbildung 3.18.: Mögliche Nebenprodukte der Synthese von PO_3CHS .

Im ^{31}P Spektrum (Abbildung 3.17a) ist das zum Produkt gehörende Signal bei 115,45 ppm

[74] J. C. TEBBY (Hrsg.), *Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data*, CRC Press, Boca Raton, 1991, S. 290.

[75] J. A. MOSBO und J. G. VERKADE, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 204–209.

zu finden, was im üblichen Bereich für *Phosphitester* $P(OR)_3$ liegt^[76]. Im umgebenden Bereich (zwischen 126 und 108 ppm) ist breiter Signaluntergrund erkennbar. Breite Signallerge zeigen sich auch zwischen 4 und -18 ppm (Bereich für *Phosphonsäureester*^[74]). Beide dieser breiten Resonanzen sind – aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen – erklärbar mit komplexen Gemischen aus (polymeren) Verbindungen, welche die Struktur motive (cyclischer) Phosphitester bzw. Phosphonsäureester enthalten (siehe Abbildung 3.18b).

Adduktbildung. Das freie Elektronenpaar des Phosphors sollte maskiert werden, um so die Labilität von (17) gegenüber Polymerisation zu verringern. Durch Reaktion mit BH_3 , unmittelbar nach Filtration der Reaktionslösung von (17) konnte das Boranaddukt $H_3B \cdot PO_3CHS$ (18) gebildet werden (siehe Abbildung 3.15), welches mittels NMR Spektroskopie charakterisiert werden konnte (Abschnitt 7.3.7, Seite 129). Allerdings erleichterte dies die Isolierung des Produktes nicht, auch dieses Molekül wies eine ausgeprägte Neigung zur Polymerisation auf und konnte nicht isoliert werden.

Phosphatester. Im Gegensatz zu PCl_3 erwies sich $POCl_3$ in Pentan als sehr reaktionsträge. Bei Durchführung der Reaktion von (5) mit $POCl_3$ in THF in Gegenwart von NEt_3 (Abbildung 3.15) konnte in den NMR Spektren neben etwas Polymer anstatt des erwarteten C_{3v} -symmetrischen Phosphorsäureesters (19) ein C_s -symmetrisch substituiertes Produkt detektiert werden, welches allerdings nicht isoliert werden konnte.

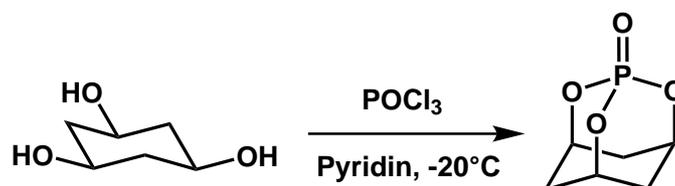


Abbildung 3.19.: Synthese eines organischen adamantanartigen Phosphatesters aus *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol (STETTER 1952, Fußnote [77]).

In einer analogen *organischen* Reaktion wurde *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol mit PCl_3 bzw. $POCl_3$ in absolutem Pyridin bei $-20^\circ C$ umgesetzt und so die entsprechenden adamantanartigen Phosphitester bzw. Phosphorsäureester erhalten^[77] (Reaktionsschema für den

[76] J. C. TEBBY (Hrsg.), *Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data*, CRC Press, Boca Raton, 1991, S. 72.

[77] H. STETTER und K. H. STEINACKER, *Chem. Ber.* 1952, 85, S. 451–454.

Phosphatester in Abbildung 3.19). Diese Reaktionsbedingungen wurden jedoch nicht auf (5) angewendet.

3.3. Metallierung von *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan

3.3.1. Alkalimetalle



Abbildung 3.20.: Metallierung von *cis,cis*-CHS(OH)₃ mit Alkalimetallen.

Die Hydroxylprotonen in *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan sollten durch Alkalimetallbasen MB abstrahiert werden, um die entsprechenden Alkalimetallsilanolate zu erhalten (Abbildung 3.20). Dies sollte einerseits den nukleophilen Charakter der Sauerstoffe bzw. die Reaktivität in Substitutionsreaktionen mit Halogenverbindungen erhöhen. Andererseits sollten diese Verbindungen den Einsatz von Hilfsbasen wie Triethylamin unnötig machen, deren Hydrohalogenide oftmals schwierig vollständig abzutrennen sind und möglicherweise auch Produktzerfall oder -polymerisation katalysieren.

3.3.1.1. Lithium

Mit *n*-Butyllithium in Pentan bei Raumtemperatur konnten die drei Hydroxylprotonen in (5) unter Bildung von (21) durch Lithium ersetzt werden. Die NMR-Spektren zeigen Signale, die auf zwei C_{3v}-symmetrisch substituierte Ringe in zwei leicht voneinander verschiedenen chemischen Umgebungen hindeuten.

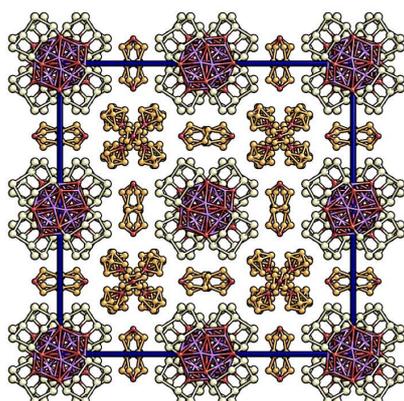
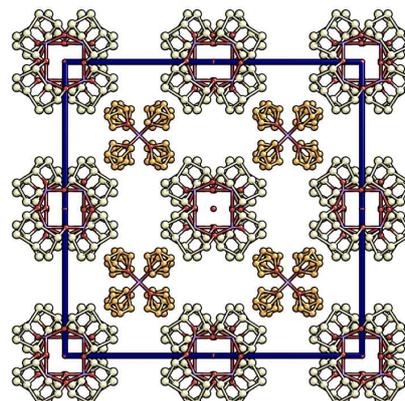
(a) Trilithiertes CHS(OH)_3 (21)(b) Teilhydrolysat (25). Dieses enthält nur ein Lithiumatom pro CHS(OH)_3 Ring (als Ecken eines Tetraeders, welcher in der Abbildung als Quadrat im Inneren der Cluster erscheint).

Abbildung 3.21.: Einheitszellen zweier Kristallstrukturen von lithiertem *cis,cis*- CHS(OH)_3 (21) und dessen Teilhydrolysat (25).

Aus den Reaktionslösungen konnten Kristalle gezüchtet werden. Die Kristallstruktur dieses Reaktionsproduktes, welche dessen Identität als (21) (Abbildung 3.20) bestätigt, zeigt Lithiumcluster von komplexer Geometrie und Stöchiometrie, um welche jeweils vier der CHSO_3 Fragmente zu annähernd kugelförmigen Aggregaten angeordnet sind (Abbildung 3.21a, ausführliche Diskussion in Abschnitt 6.6, Seite 106).

Im Inneren der Cluster wurde trotz sorgfältigen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschlusses immer ein Sauerstoffatom gefunden, welches vermutlich die Stabilisierung der kugelförmigen Clusterstruktur bewirkt. Weiters sind in der Elementarzelle auch von THF koordinierte Lithiumionen vorhanden.

WHEATLEY beschreibt das Phänomen der Oxophilie von Alkalimetall- und insbesondere Lithiumspezies in einem Übersichtsartikel^[78]. Spuren von Feuchtigkeit können Organometallverbindungen entsprechend den Gleichungen

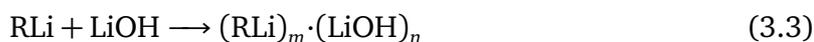


hydrolysieren ($\text{R} = \text{R}'_3\text{C}$, $\text{R}'\text{O}$, $\text{R}'_2\text{N}$)^{[78],[79]}.

[78] A. E. H. WHEATLEY, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, S. 265–273.

[79] C. LAMBERT, F. HAMPEL, P. RAGÉSCHLEYER, M. G. DAVIDSON und R. SNAITH, *Journal of Organometallic*

Das Reaktionsprodukt LiOH kann wiederum mit einem RLi gemischt-anionische Komplexe bilden^[79]:



LAMBERT *et al.* bemerken, dass auch „reine“ kommerziell erhältliche Lithiumalkyle, -alkoxide bzw. -amide derartige gemischt-anionische partielle Hydrolyseprodukte (durch Luftfeuchtigkeit) RLi·LiOH enthalten können, selbst wenn in der Lösung noch kein LiOH Niederschlag erkennbar ist.

Die in Kristallen von (21) gefundenen zusätzlichen Li bzw. O Atome könnten daher aus dem Alkyllithiumreagenz stammen, obwohl dies nicht verifiziert wurde.

Als mögliche O-Quelle kommt aber auch intrinsisch in (5) vorhandener Sauerstoff in Frage. Dieser könnte in Nebenreaktionen wie z.B. bei Kondensation einer geringen Anzahl der Silanolgruppen freigesetzt werden.

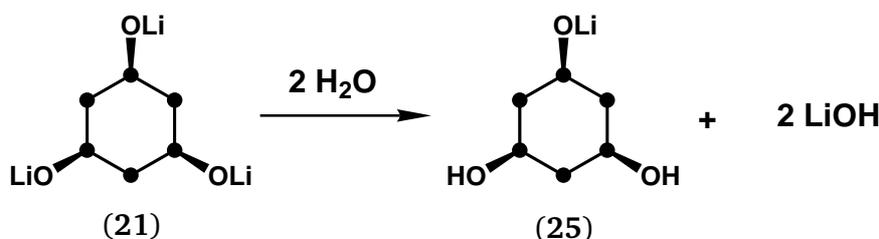


Abbildung 3.22.: Schema der partiellen Hydrolyse von $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ (21) zu LiO_3CHS (25).

Teilhydrolysat. In einem Fall wurden bei einem Kristallisationsversuch des Lithierungsproduktes (21) Kristalle erhalten, deren Struktur auf eine partielle Hydrolyse des ursprünglichen Produktes zu (25) hindeutet^[80] (Reaktionsschema in Abbildung 3.22, Einheitszelle der Kristallstruktur in Abbildung 3.21b, Diskussion in Abschnitt 6.7, Seite 6.7).

Ein direkter Vergleich der beiden Einheitszellen (Abbildung 3.21) zeigt deutlich den unterschiedlichen Gehalt an Lithium in den Zentren der kugelförmigen Aggregate: in der teilhydrolysierten Struktur (25) kommt lediglich *ein* Li auf ein CHSO_3 Fragment. Auch

Chemistry **1995**, 487, S. 139–141.

[80] Vergleiche Literaturbeispiel der partiellen partiellen Hydrolyse von ${}^t\text{BuOLi}$ durch Luftfeuchtigkeit zum gemischt-anionischen Komplex $({}^t\text{BuO})_{10} \cdot (\text{LiOH})_6$, Fußnote [79].

hier sind im Inneren der Cluster Sauerstoffionen vorhanden (formal OH^-). Die entsprechenden Wasserstoffe, welche zwangsläufig vorhanden sein müssen, konnten in der Kristallstruktur allerdings nicht lokalisiert werden.

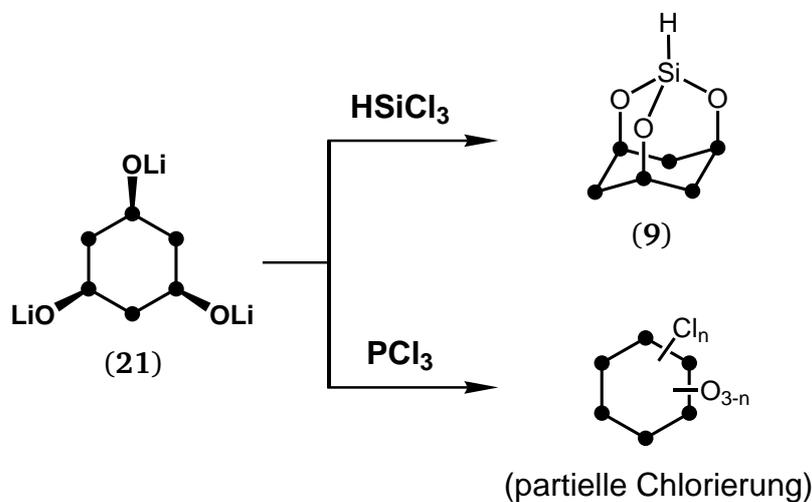


Abbildung 3.23.: Reaktionen von $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ (21) mit HSiCl_3 bzw. PCl_3 . Mit HSiCl_3 trat langsame Reaktion zu (9) ein, mit PCl_3 wurde eine partielle Chlorierung des Ringes beobachtet.

Reaktivität. Das aus der Reaktion von (5) mit Alkylolithium erhaltene trilithiierte Produkt (21) erwies sich in Substitutionsreaktionen als verhältnismäßig unreaktiv. Bei Zugabe von HSiCl_3 zur Reaktionslösung erfolgte sehr langsame Reaktion zu HSiO_3CHS . So war beispielsweise nach einem Tag noch (21) vorhanden. Bei Reaktion mit PCl_3 wurden nach einem Tag mittels NMR Spektroskopie partiell chlorierte Cyclohexasilane detektiert.

Die unerwartet geringe Reaktivität gegenüber HSiCl_3 lässt sich mit der sterischen Abschirmung der lithiierten Sauerstoffe im Zentrum der Cluster durch die voluminösen permethylierten Si_6 -Ringe erklären^[81]. PCl_3 wirkt als Chlorierungsreagenz und kann an den exponierten (den Sauerstoffen abgewandten) Seiten der Ringe angreifen.

[81] (a) J. S. DEPUE und D. B. COLLUM, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, S. 5524–5533;
 (b) A. C. JONES, A. W. SANDERS, M. J. BEVAN und H. J. REICH, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, S. 3492–3493.

3.3.1.2. Natrium



Abbildung 3.24.: Syntheschema der Metallierung von *cis,cis*-CHS(OH)₃ mit NaH. Die Reaktion führte nicht zu (22), sondern zu polymerem Material.

Die Reaktion von (5) mit drei Äquivalenten NaH führte nicht zum erwarteten Trinatrium-silanolat (22) (Abbildung 3.20, Seite 25). Stattdessen entstanden oligo- bzw. polymere Produkte, welche nicht zu (5) rehydrolysiert werden konnten.

3.3.1.3. Kalium

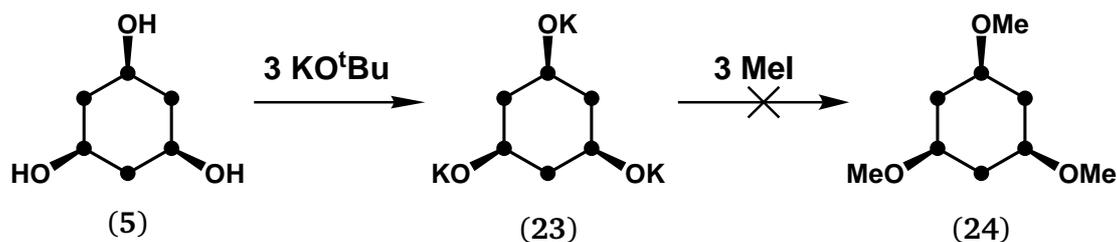


Abbildung 3.25.: Syntheschema der Metallierung von *cis,cis*-CHS(OH)₃ mit KO^tBu und Derivatisierung mit MeI.

Von der Reaktionslösung von (5) mit drei Äquivalenten KO^tBu in THF wurde ein NMR Spektrum aufgenommen, dessen ¹H Signalmuster auf ein C_{3v}-symmetrisches Produkt schließen ließen. Die Breite der Signale im ¹H Spektrum und das Fehlen des zu erwartenden Tieffeldsignals im ²⁹Si Spektrum deuten auf Austauschvorgänge in Lösung hin. Es gelang jedoch nicht, das Produkt zu isolieren. Auch ein Derivatisierungsversuch mit MeI zum indirekten Nachweis der Verbindung (23) gelang nicht, es konnte keine Reaktion detektiert werden (Abbildung 3.25).

3.3.2. Aluminium

cis,cis-CHS(OH)₃ (5) bietet sich mit seinen drei Sauerstoffen an, als dreizähliger Ligand für dreiwertige Metalle eingesetzt zu werden. Dafür wurde zunächst Aluminium als relativ kleines, hartes^[82] Zentralatom ausgewählt. Für die Einführung dieses Zentralatoms kam Al[N(TMS)₂]₃ zum Einsatz^[83].

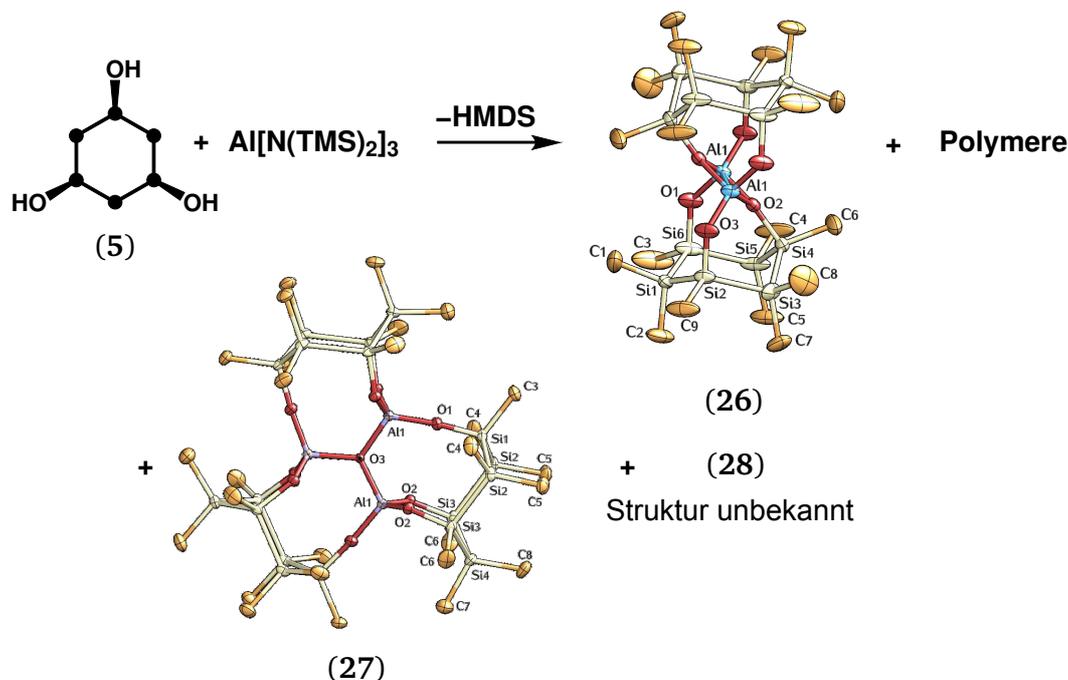


Abbildung 3.26.: Syntheschema der Umsetzung von *cis,cis*-CHS(OH)₃ mit Al[N(TMS)₂]₃. Mittels NMR Spektroskopie konnten aus dieser Reaktion drei Produkte (26), (27) und (28) detektiert werden. Durch Kristallstrukturanalyse konnten (26) als Dimer und (27) als teilhydrolysiertes Trimer identifiziert werden, die Struktur von (28) blieb uncharakterisiert.

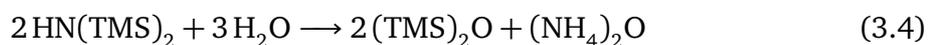
Bei der Reaktion von (5) mit Al[N(TMS)₂]₃ in refluxierendem Benzol entstand neben polymerem Material (aufgrund der NMR Verschiebungen vermutlich Koordinationspolymere und Siloxane) drei niedermolekulare Produkte: (26), (27) und (28), von welchen (26) den Hauptanteil bildete. Mittels Kristallstrukturanalyse konnte (26) als Dimer

[82] T.-L. Ho, *Tetrahedron* **1985**, *41*, S. 1–86.

[83] Aus AlCl₃ mit LiN(TMS)₂: (a) H. BÜRGER, J. CICHON, U. GOETZE, U. WANNAGAT und H. J. WISMAR, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, S. 1–12; (b) K. J. L. PACIOREK, J. H. NAKAHARA und S. R. MASUDA, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, S. 4252–4255; Aus HN(TMS)₂ mit LiAlH₄: J. PUMP, E. G. ROCHOW und U. WANNAGAT, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, S. 374.

$[\text{AlO}_3\text{CHS}]_2$ identifiziert werden (Kristallstruktur in Abbildung 3.26, Diskussion in Abschnitt 6.3, Seite 97). Die NMR Spektren dieser Verbindung zeigen in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, dass (26) C_5 -symmetrisch ist, erkennbar an vier Linien im Integralverhältnis 1:2:2:1 im ^{29}Si Spektrum und sechs Linien im Verhältnis 1:2:2:2:1:1 im ^1H und im ^{13}C Spektrum (Tabelle 7.1; Bezüglich der Symmetrie vgl. Abschnitt 3.2, Seite 14). Die zwei weiteren niedermolekularen Verbindungen (27) und (28) konnten mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden (siehe Tabelle 7.1, Seite 133).

Von (27) konnte auch eine Kristallstruktur erhalten werden (Abbildung 3.26, detaillierte Diskussion in Abschnitt 6.4, Seite 99). Dieser Struktur zufolge handelt es sich bei (27) um einen Komplex, der drei $\text{AlO}_3\text{Si}_6\text{Me}_9$ Einheiten enthält. Die drei Al-Atome sind über ein zusätzliches zentrales O-Atom verknüpft, welches zu einer $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ -Einheit gehört, deren Herkunft mit der Hydrolyse von Hexamethyldisilazan erklärt werden kann (Gleichung 3.4).



Das *in situ* entstandene $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ reagiert mit (26) nach Gleichung 3.5:



Als Sauerstoffquelle ist auch in diesem Fall intrinsisch in (5) vorhandenes Wasser anzunehmen, welches bei partieller Kondensation von (5) frei wird (Vergleiche Lithiumderivat, Seite 27).

Die Struktur des dritten Produktes (28) konnte nicht geklärt werden. Alle drei Produkte zeigten aber in den NMR Spektren Signalmuster, welche auf eine C_5 -symmetrische Substitution schließen lassen (Tabelle 7.1). Da die Verschiebungswerte von (28) jenen der Verbindung (26) ähnlich sind, ist anzunehmen, dass es sich dabei um ein Koordinationsisomer von (26) handelt.

Die Reaktionen von (5) mit $\text{AlCl}_3/\text{NEt}_3$ bzw. AlMe_3 ergaben ebenfalls primär (26), vereinfachten dessen Isolierung jedoch nicht.

3.3.3. Cyclopentadienyltitan, -zirconium und -hafnium

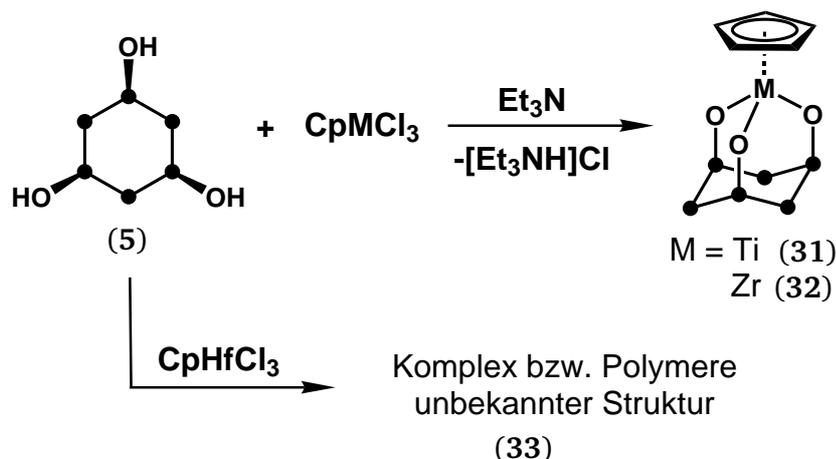


Abbildung 3.27.: Syntheschema der Umsetzung von *cis,cis*-CHS(OH)₃ mit Metallozentrichloriden CpMCl₃ zu den Käfigstrukturen (31) und (32) bzw. zu polymerem Material (33).

Die Synthese von (31) gelang durch die Reaktion von (5) mit CpTiCl₃ in Gegenwart von NEt₃ in Benzol (Abbildung 3.27). Von dem orange-gelben Produkt (31) konnte eine Kristallstruktur erhalten werden, die dessen adamantanoide Käfigstruktur bestätigt (Abbildung 3.28, Diskussion in Abschnitt 6.2.5, Seite 95).

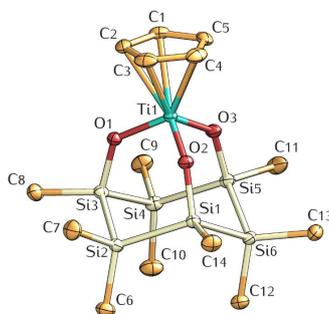


Abbildung 3.28.: Kristallstruktur von CpTiO₃CHS (31).

Die NMR-Spektren der analogen Reaktion mit CpZrCl₃ ließen zwar Signale erkennen, welche von dem gewünschten Produkt (32) stammten^[84], dieses konnte jedoch von den Nebenprodukten durch Kristallisation nicht abgetrennt werden.

[84] NMR, C₆H₆, D₂O-Kapillare, ¹H, ppm: 0,512, 0,439, 0,125; ²⁹Si, ppm: 10,47 (br), -51,76.

Für die Synthese der Hafnocenverbindung (**33**) wurde (**5**) mit CpHfCl_3 zur Reaktion gebracht. Das linienreiche ^{29}Si NMR Spektrum des dabei entstandenen farblosen Rohproduktes^[85] ließ jedoch darauf schließen, dass in diesem Fall keine C_{3v} -symmetrische Käfigverbindung entstanden war, sondern ein niedersymmetrischer oder völlig asymmetrischer Komplex mit mehreren intakten Si_6 -Ringen (Abbildung 3.29). Die Trennung dieses Produktes vom ebenfalls entstanden Polymer war jedoch nicht möglich.

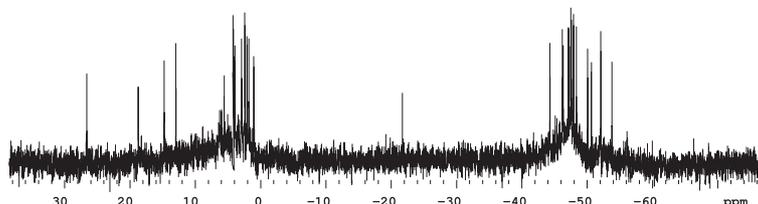


Abbildung 3.29.: ^{29}Si NMR Spektrum der Reaktion von (**5**) mit CpHfCl_3 .

[85] 24 Linien von ähnlicher Intensität, zwölf bei positiven, zwölf bei negativen ppm Werten

4. Spektroskopie

4.1. Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (**5**), MeSiO₃CHS (**10**), MeGeO₃CHS (**13**), HSiO₃CHS (**9**) und PO₃CHS (**17**) sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die experimentellen Spektren wurden mit mehreren Gaußfunktionen „gefittet“, um die Positionen der Banden zu bestimmen. Geleitet von den Ergebnissen der TDDFT-Rechnungen wurden dafür generell je sechs Funktionen verwendet. Die Lagen der intensiven Banden variierten im Zuge wiederholter Peakfittings (in Abhängigkeit von den Positionen der vorgegebenen Peaks) typischerweise um ca. ±2 nm. Die Lagen der schwachen Banden bzw. Schultern variierten etwas stärker wenn diese sehr nahe an intensiven Banden lagen (~ ±3 nm). Bei (**17**) und (**5**) war die Reproduzierbarkeit des Peakfittings mit sechs Funktionen dürftig, daher wurde bei ersterem auf eine Funktion im kurzwelligen Bereich verzichtet, bei letzterem auf eine im langwelligen Bereich. Die λ_{\max} und ϵ Werte der so erhaltenen gefitteten Banden sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Das Absorptionsspektrum von (**5**) weist nur ein abgesetztes Maximum bei 255 nm auf, welches offensichtlich aus mehr als einer Bande zusammengesetzt ist. Daneben erscheinen weitere Banden, sowohl an der lang- als auch an der kurzwelligen Seite, welche nur als Schultern erkennbar sind (Abbildung 4.1a).

Abbildung 4.2 zeigt einen Vergleich des UV-Spektrums von (**5**) mit den drei Käfigverbindungen (**10**), (**13**) und (**17**). Die UV Spektren der Käfigverbindungen sehen jenen der Stammverbindung im Allgemeinen sehr ähnlich. Die Veränderung an der Spitze des Käfigs stellt also offenbar eine verhältnismäßig kleine Störung des Systems dar. Allerdings hat die Überbrückung der Sauerstoffe eine Steigerung des Extinktionskoeffizienten zur Folge (vgl. ~7500 für (**10**) gegenüber 4800 L · mol⁻¹ · cm⁻¹ für (**5**)).

Verbindung	λ_{\max} / nm	ϵ / L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹	Peakhöhe / L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹
	255	4600	
	282 sh	470	390
	257	4400	4250
CHS(OH)₃ (5)	246 sh	3820	1790
	224 sh	7070	1510
	200 sh	–	20900
	251	7860	
	303	320	300
	283 sh	480	350
MeSiO₃CHS (10)	261	6710	4950
	250 sh	7830	6710
	232	5190	4780
	203 sh	–	42000
	265	5280	
	308	260	260
	287 sh	490	300
MeGeO₃CHS (13)	268	5030	3830
	256 sh	4810	4080
	235	5080	4160
	198 sh	–	51900
	250	7250	
	300 sh	380	200
	284 sh	460	410
HSiO₃CHS (9)	261 sh	5510	4500
	249	7200	6590
	232 sh	4930	4420
	196 sh	–	65700
	247	6190	
	293 sh	450	160
	280 sh	750	430
PO₃CHS (17)	252 sh	5750	3710
	241	5740	2540
	194 sh	–	35100

Tabelle 4.1.: UV Daten und Peak-fitting Ergebnisse von **CHS(OH)₃**, **MeSiO₃CHS**, **MeGeO₃CHS**, **HSiO₃CHS** und **PO₃CHS**. Die fettgedruckten Werte entsprechen jeweils der Maximalabsorption der resultierenden (beobachteten) Absorptionskurve zwischen 240 und 270 nm.

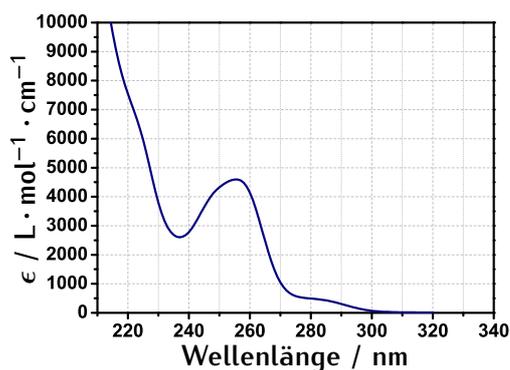
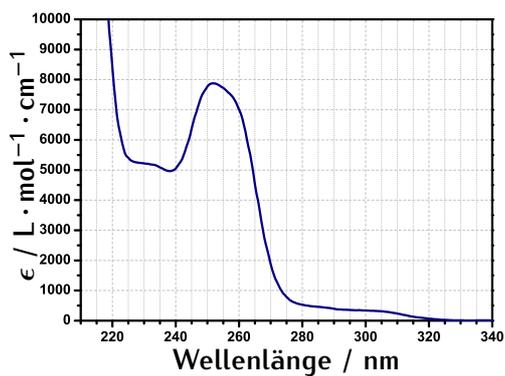
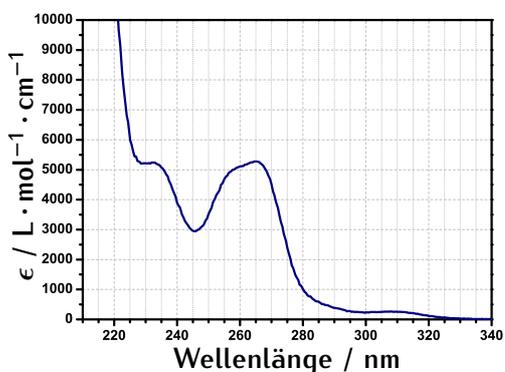
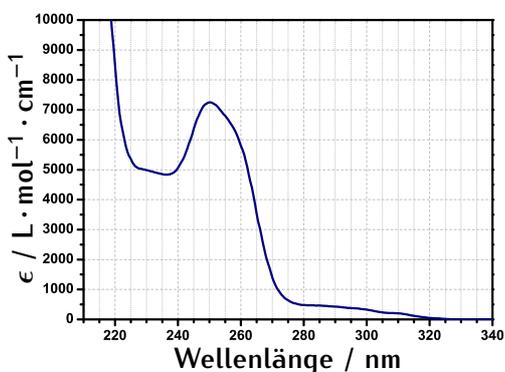
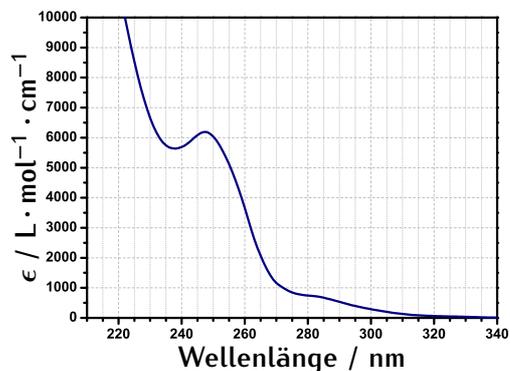
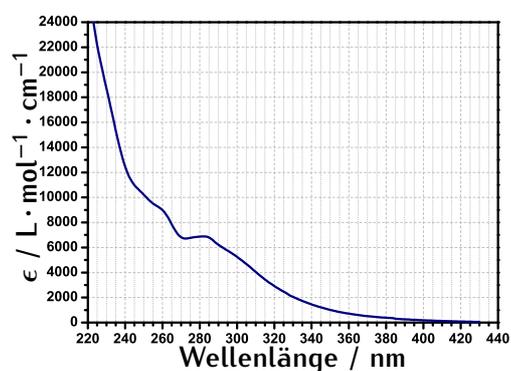
(a) *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5)(b) MeSiO₃CHS (10)(c) MeGeO₃CHS (13)(d) HSiO₃CHS (9)(e) PO₃CHS (17)(f) CpTiO₃CHS (31)

Abbildung 4.1.: Absorptionsspektren von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5), MeSiO₃CHS (10), MeGeO₃CHS (13), HSiO₃CHS (9), PO₃CHS (17) und CpTiO₃CHS (31) in Hexanlösung.

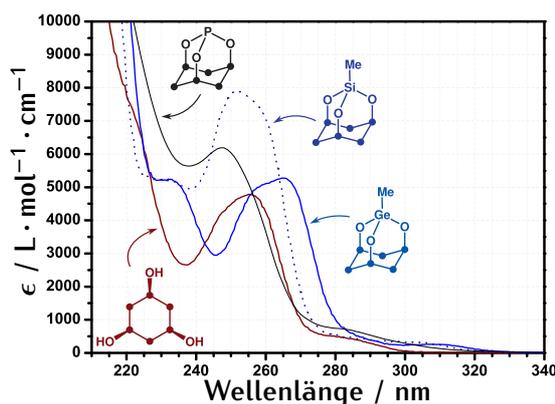


Abbildung 4.2.: Vergleich der Absorptionsspektren von *cis,cis*-CHS(OH)₃, MeSiO₃CHS, MeGeO₃CHS und PO₃CHS.

Bei allen Spektren dieser Verbindungen liegen die abgesetzten Maxima um 250 ± 5 nm, mit Ausnahme von (13) (Abbildung 4.1c), bei welchem es deutlich bathochrom verschoben ist (268 nm). Auffallend ist, dass dessen Extinktionskoeffizient wieder deutlich kleiner ist ($\sim 5300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), und damit eher mit dem von (5) zu vergleichen ist. Auch die längstwellige Bande liegt bei (13) bei höheren Wellenlängen als bei den restlichen Verbindungen (308 nm gegenüber ≤ 303 nm).

Bei (17) ist das Absorptionsmaximum gegenüber der Stammverbindung (5) etwas *hypsochrom* verschoben (247 nm gegenüber 255 nm), wodurch es näher an die intensiven kurzwelligen Übergänge rückt und stärker mit diesen verschmilzt.

Eine Sonderrolle nimmt (31) ein, das Spektrum hat deutlich anderen Charakter (Abbildung 4.1f). Die Absorption der orange gefärbten Verbindung reicht bis ca. 430 nm. Es ist *keine* deutlich abgesetzte langwellige Schulter erkennbar, die Absorption steigt stattdessen über eine schwach angedeutete Schulter bei etwa 305 nm bis zum Maximum bei 282 nm kontinuierlich an. Eine weitere Schulter liegt bei etwa 262 nm und über eine sehr kleine Schulter bei ca. 249 nm verläuft die Absorption in eine intensive Bande. Die ungewöhnliche Form der Banden lässt darauf schließen, dass an diesen eine große Zahl von unauflösbaren Übergängen beteiligt ist.

4.2. Fluoreszenzspektroskopie

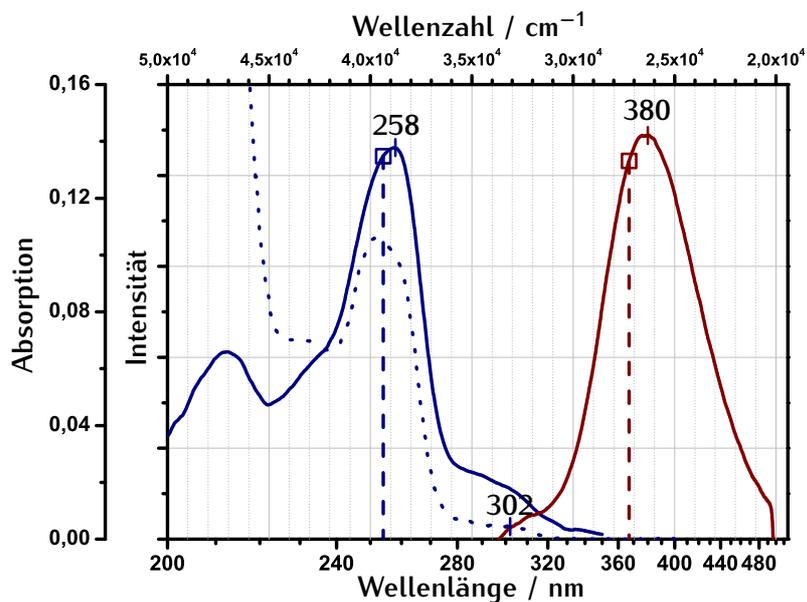
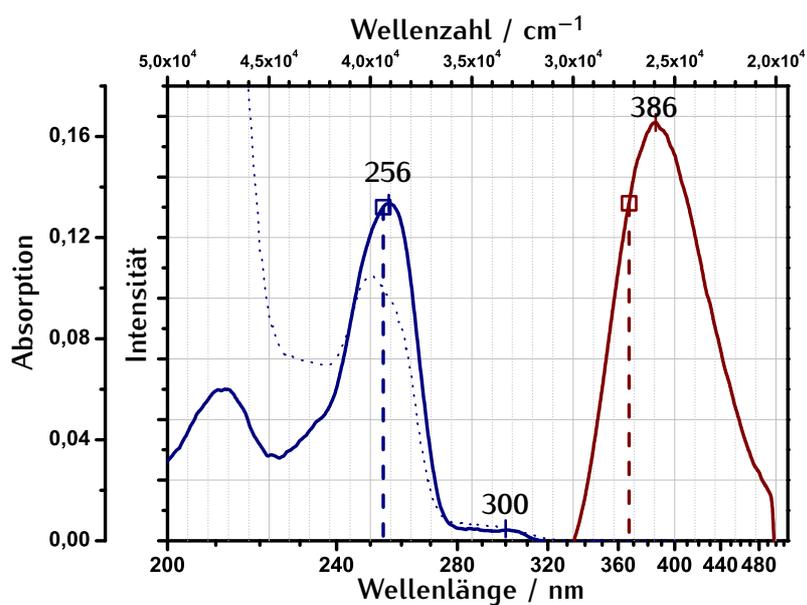
(a) MeSiO_3CHS (10), $1,341 \times 10^{-5} \text{ M}$ (b) HSiO_3CHS (9), $1,440 \times 10^{-5} \text{ M}$

Abbildung 4.3.: Anregungs- ($\lambda_{em} = 367 \text{ nm}$, linke Kurve), Fluoreszenz- ($\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$, rechte Kurve) und Absorptionsspektren (punktiert) von (a) MeSiO_3CHS (10) und (b) HSiO_3CHS (9) in Hexan. Linke Skala: Absorption, rechte Skala: Fluoreszenzintensität (willkürliche Einheiten).

Verbindungen, welche Si-Si Bindungen beinhalten, sind in der Lage, absorbiertes Licht in Form von Fluoreszenz wieder abzugeben^[86]. So weist auch die Käfigverbindung $\text{MeSiO}_3\text{CH}_3$ (**10**) ein Fluoreszenzspektrum auf, das aus einer breiten Bande^[87] mit einer Halbwertsbreite von $5\,400\text{ cm}^{-1}$ (80,4 nm) und einem Fluoreszenzmaximum bei $\sim 380\text{ nm}$ besteht (Abbildung 4.3a). Die Verbindung wurde bei 254 nm angeregt, und das zugehörige Anregungsspektrum unter Beobachtung bei 367 nm aufgenommen, weshalb die Maxima nicht die selbe Intensität aufweisen; die Intensitäten bei 254 nm im Anregungsspektrum bzw. bei 367 nm im Fluoreszenzspektrum sind jedoch gleich groß.

Bei (**9**) ähneln sowohl das Anregungs- als auch das Fluoreszenzspektrum jenen des Me-Derivates stark ($\lambda_{\text{max,em}} = 386\text{ nm}$, FWHM: $5\,230\text{ cm}^{-1}$), bei ersterem sind hauptsächlich Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Banden zu erkennen.

Sowohl für (**10**) als auch für (**9**) finden alle beobachtbaren Banden des Anregungsspektrums eine Entsprechung im jeweils zugehörigen Absorptionsspektrum.

Für (**13**) konnte weder bei niedrigen noch bei höheren Konzentrationen eine vom Untergrund unterscheidbare Fluoreszenz festgestellt werden. Es ist indes nicht klar, warum die Substitution von Si durch Ge zum vollständigen Verschwinden der Lumineszenz führt. Bei (**5**) und (**17**) war die beobachtete Fluoreszenz zu schwach, um zuverlässige Aussagen treffen zu können. Dasselbe gilt für (**31**).

Stokes-Shift. Der Stokes-Shift, gemessen vom Absorptionsmaximum der Bande bei größter Wellenlänge (302 nm) zum Fluoreszenzmaximum (380 nm), beträgt für Verbindung (**10**) $6\,820\text{ cm}^{-1}$ ^{[88][89]}. Dieser Wert ist verhältnismäßig groß, was darauf hindeutet, dass nach der vertikalen Anregung im Zuge der vibronischen Relaxation eine starke Änderung die Geometrie stattfindet, sich die Geometrien des Grund- und des angeregten Zustandes also deutlich voneinander unterscheiden. Der Stokes-Shift für (**9**) ist mit $7\,360\text{ cm}^{-1}$ ^[90] größer als beim Methylderivat (**10**).

[86] H. A. FOGARTY, D. L. CASHER, R. IMHOF, T. SCHEPERS, D. W. ROOKLIN und J. MICHL, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *71*, S. 999–1020.

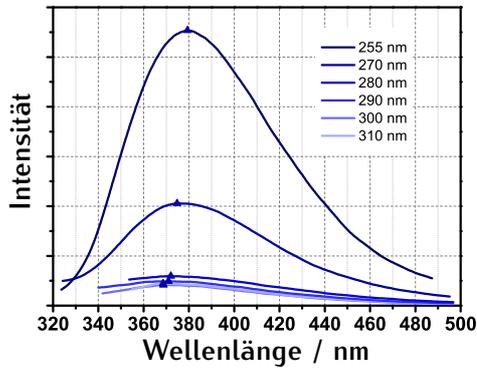
[87] Die Schulter bei 310 nm ist wahrscheinlich auf einen Artefakt durch die Basislinienkorrektur zurückzuführen.

[88] Der Stokes-Shift in Siloxen beträgt $5\,400\text{ cm}^{-1}$: E. HENGGE, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, S. 648–657.

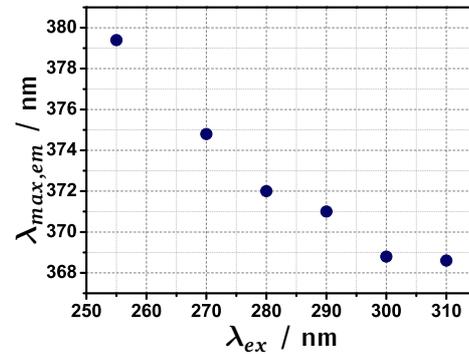
[89] Dies entspricht einer Energiedifferenz von $81,6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen dem angeregten Zustand und dem strukturell nicht-relaxierten Grundzustand.

[90] Dies entspricht einer Energiedifferenz von $88,0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen dem angeregten Zustand und dem strukturell nicht-relaxierten Grundzustand.

Quantenausbeute. Die Quantenausbeute wurde mit Benzol als Referenzsubstanz bestimmt. Für (10) beträgt sie $\Phi = 0,0047$. Dieser niedrige Wert bedeutet, dass der Hauptteil (rund 99,5%) der absorbierten Energie strahlungslos abgegeben, d.h. in Wärme umgewandelt wird. Bei (9) ist die Quantenausbeute nur wenig höher, sie beträgt 0,0070.



(a) Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen



(b) Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ gegen die Anregungswellenlänge λ_{ex}

Abbildung 4.4.: Abhängigkeit des Emissionsspektrums von MeSiO₃CHS von der Anregungswellenlänge λ_{ex} .

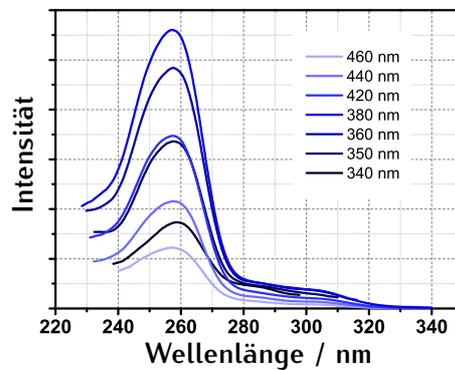


Abbildung 4.5.: Abhängigkeit des Anregungsspektrums von MeSiO₃CHS von der Beobachtungswellenlänge λ_{em} .

Wird (10) bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 255 und 310 nm angeregt, so kann eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 379 nach 368 nm beobachtet werden (Abbildung 4.4). Werden Anregungsspektren unter Beobachtung an verschiedenen Stellen

der breiten Emissionsbande aufgenommen (340 bis 460 nm), so zeigt sich, dass das Intensitätsverhältnis zwischen der intensiven und der weniger intensiven Bande des Anregungsspektrums nicht konstant bleibt, sondern sinkt (Abbildung 4.5). Das legt den Schluss nahe, dass der *kurzwellige* Teil der *Emissionsbande* stärker von der *längerwelligen*, weniger intensiven *Absorptionsbande* stammt, während der langwellige Ausläufer der Emissionsbande eher von der intensiven Absorptionsbande bei kürzerer Wellenlänge (255 nm) stammt. Diese Beobachtung könnte auf Fluoreszenz aus zwei verschiedenen angeregten Zuständen hindeuten (duale Fluoreszenz). Es ist jedoch auch möglich, dass entweder eine fluoreszierende Verunreinigung im langwelligen Bereich des Spektrums für diesen Effekt verantwortlich ist, oder dass dieser auf Konzentrationseffekte^[91] zurückzuführen ist.

Ist keine duale, sondern einfache Fluoreszenz vorhanden, so relaxieren höher angeregte Zustände (z.B. $S_0 \rightarrow S_2$, was, den TDDFT-Berechnungen zufolge, dem (HOMO–1) \rightarrow LUMO Übergang entspricht) strahlungslos zum ersten angeregten Zustand S_1 , aus welchem die Emission ausschließlich vonstatten geht (vgl. Abbildung 5.27, Seite 81). Dementsprechend wäre die Fluoreszenzbande als Spiegelbild der ersten, wenig intensiven Absorptionsbande (302 nm) anzusehen.

4.3. IR-Spektroskopie

Es ist bekannt, dass Banden, welche OH-Streckschwingungen (ν_{OH}) zuzuordnen sind, scharf ausgeprägt sind, wenn die Hydroxygruppen vereinzelt vorliegen, aber eine Verbreiterung erfahren, wenn Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen^[92]. Bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke steigt die mittlere OH-Bindungslänge, damit sinkt die Frequenz ν_{OH} der Schwingung. Gleichzeitig verbreitert sich der der Schwingungspotentialtopf, womit eine Bandenverbreiterung einhergeht^[93].

Die scharfen Banden, welche von Streckschwingungen *isolierter* Silanolgruppen herrühren weisen üblicherweise eine eher kleine Schwankungsbreite von etwa 30 cm^{-1} auf (3667 bis 3695 cm^{-1} ^[94]). Die Verschiebung, welche diese Bande bei Ausbildung von H-Brücken

[91] Die Absorbanz für die wellenlängenabhängigen Messungen betrug bei 255 nm 0,23, bei 270 nm 0,059 und bei 300 nm 0,0077.

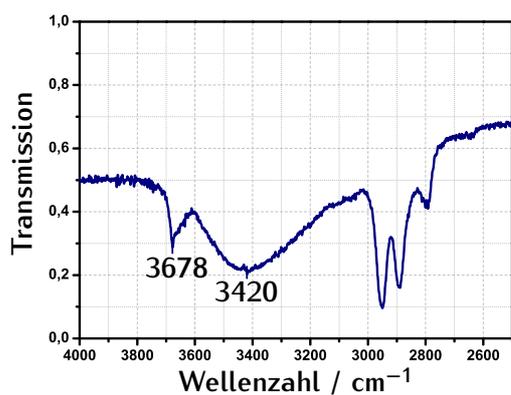
[92] R. LAENEN und C. RAUSCHER, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, S. 9759–9763.

[93] S. T. ROBERTS, K. RAMASESHA und A. TOKMAKOFF, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, S. 1239–1249.

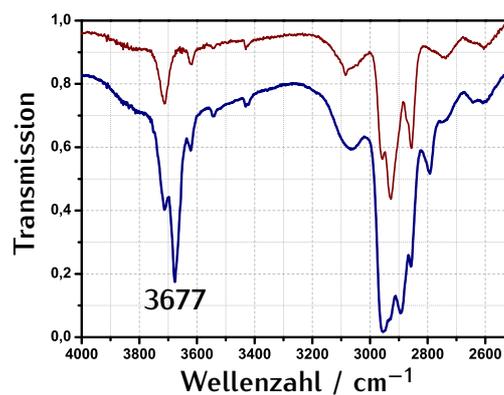
[94] V. CHANDRASEKHAR, R. BOOMISHANKAR und S. NAGENDRAN, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, S. 5847–5910.

erfährt, kann als Maß für die Stärke der O–H Bindung dienen^[95]. Infolgedessen ist diese Verschiebung auch einer deutlich größeren Schwankungsbreite unterworfen.

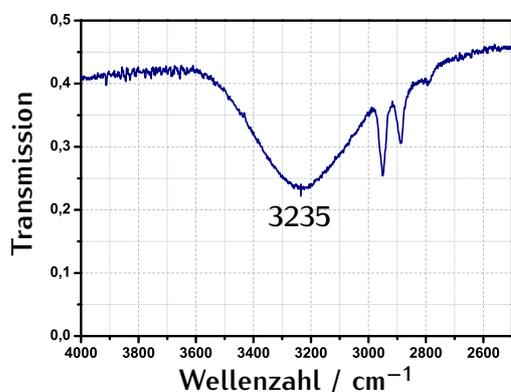
Die Infrarotspektroskopie bietet sich daher an, um einen Hinweis darauf zu erhalten, in welcher Form CHS(OH)_3 in Lösung vorliegt. Zu diesem Zweck wurden die IR Spektren von CHS(OH)_3 sowohl in einem KBr-Pressling als auch in CCl_4 Lösung gemessen. Für einen qualitativen Vergleich der Stärke der ausgebildeten H-Brücken wurde darüberhinaus in gleicher Weise mit CHSOH verfahren. Die entsprechenden IR Spektren sind in Abbildung 4.6 zu sehen.



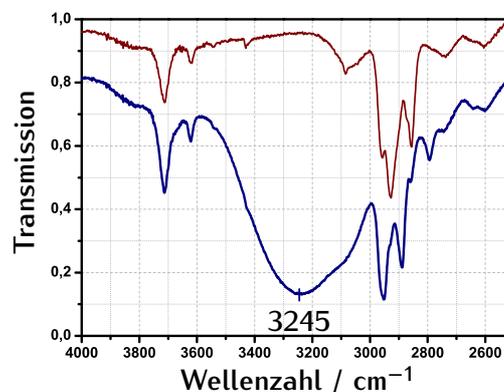
(a) CHSOH , KBr Pressling



(b) CHSOH , CCl_4 , 25 mm Küvette: untere Kurve; obere Kurve: CCl_4 (Blindprobe)



(c) CHS(OH)_3 , KBr Pressling



(d) CHS(OH)_3 in CCl_4 , 25 mm Küvette: untere Kurve; obere Kurve: CCl_4 (Blindprobe)

Abbildung 4.6.: IR Spektren von CHSOH und CHS(OH)_3 , in CCl_4 -Lösung und als KBr Pressling

[95] (a) R. M. BADGER und S. H. BAUER, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, S. 839–851; (b) R. S. DRAGO und T. D. EPLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, S. 2883–2890; (c) E. LIBOWITZKY, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, S. 1047–1059.

CHSOH. Das Spektrum des KBr Presslings von **CHSOH** zeigt eine sehr breite Bande (Maximum bei 3420 cm^{-1}) und eine schmale Bande (Maximum bei 3678 cm^{-1} , Abbildung 4.6a). **CHSOH** ist bei Raumtemperatur nicht kristallin, sondern ein wachsartiger Feststoff. Während dessen kristalline Festkörperstruktur bei tiefer Temperatur intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufweist, zeigt das bei Raumtemperatur gemessene IR-Spektrum des wachsartigen Feststoffes, dass die OH-Gruppen dort sowohl frei als auch durch H-Brücken assoziiert vorliegen.

Das IR-Spektrum von **CHSOH** in CCl_4 gelöst hingegen, weist keinerlei Anzeichen der breiten Bande auf, während die schmale Bande bei 3677 cm^{-1} zwischen jenen des Lösungsmittels deutlich erkennbar ist (Abbildung 4.6b). Daraus lässt sich schließen, dass in der gemessenen unpolaren Lösung keine Assoziationseffekte vorlagen.

CHS(OH)₃. Das IR-Spektrum eines KBr Pressling von *cis,cis*-**CHS(OH)₃** liefert im Gegensatz dazu für die ν_{OH} Mode nur eine einzige, sehr breite Bande mit einem Maximum bei 3235 cm^{-1} (Abbildung 4.6c). Bei Raumtemperatur ist **CHS(OH)₃** ein Pulver. Betrachtet man seine Kristallstruktur (Abbildung 6.1a, Seite 85), so zeigt sich, dass *cis,cis*-**CHS(OH)₃** im Festkörper als Dimer vorliegt, in welchem die einzelnen Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Hier kann kein Anzeichen einer schmalen Bande gefunden werden, sodass davon auszugehen ist, dass sämtliche OH-Gruppen H-Brücken bilden.

In CCl_4 Lösung zeigt sich ein ähnliches Bild: auch hier ist eine breite Bande bei 3245 cm^{-1} zu sehen, ein Hinweis auf H-Brücken (Abbildung 4.6d). Auch das breite NMR-Signal der Hydroxylprotonen in C_6D_6 Lösung mit der starken Tieffeldverschiebung von 6,53 ppm zeigt das Vorliegen von H-Brücken an.

Einen Hinweis darauf, dass (5) im unpolaren Lösungsmittel CCl_4 ausschließlich dimer vorliegt, gibt ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der DFT Frequenzrechnungen. Zum Zweck der Vergleichbarkeit von berechneten mit experimentellen Schwingungsfrequenzen wurde ein Skalierungsfaktor vorgeschlagen: $a_{\text{skal}} = \tilde{\nu}_{\text{exp}}/\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [96].

Mit dem Wert für ν_{OH} aus der DFT Frequenzrechnung für das Dimer von (5) ergab sich ein Skalierungsfaktor von $\approx 0,95$. Da für das Monomer Sessel 1 mit seinen drei intramolekularen H-Brücken eine Wellenzahl von 3710 cm^{-1} errechnet wurde, müsste die entsprechende experimentelle Bande unter Verwendung dieses Faktors bei etwa bei 3520 cm^{-1}

[96] Y. BOUTEILLER, J. C. POULLY, C. DESFRANCOIS und G. GREGOIRE, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, S. 6301–6307.

zu beobachten sein. In diesem Bereich sind jedoch keine weiteren Banden erkennbar, was ein Vorliegen dieser monomeren Struktur unwahrscheinlich macht.

In den zuvor genannten Beispielen der Verbindungen **CHSOH** (**8**) und *cis,cis*-**CHS(OH)₃** (**5**) betragen die Differenzen zwischen unassozierten und assoziierten OH-Gruppen 260 bzw. ca. 440 cm^{-1} . Hierin zeigt sich, dass die H-Brücken (und damit auch die ordnenden Kräfte) in (**5**) deutlich stärker sind als jene in (**8**). Die Beschaffenheit der Festkörper bei Raumtemperatur (wachsartig bzw. kristallin/pulverförmig) unterstreicht diesen spektroskopischen Befund zudem in qualitativer Weise.

4.4. NMR-Spektroskopie

Unpolare Lösungsmittel. Die Hydroxylprotonen in (**5**) haben in C_6D_6 den hohen Verschiebungswert von 6,53 ppm. Dies ist eine Folge der Wasserstoffbrückenbindungen im Dimer dieser Struktur (vgl. Abschnitt 5.2, Seite 56). UNNO hat für das Molekül **POSS(OH)₃** eine Verschiebung der OH-Protonenresonanz in Abhängigkeit von der Konzentration berichtet (von 7,0 ppm bei $1,0 \times 10^{-2}\text{ M}$ zu 5,9 ppm bei $6,25 \times 10^{-4}\text{ M}$) und diese auf ein Monomer-Dimer Gleichgewicht zurückgeführt^[97]. Es war daher von Interesse, ob ein derartiger Effekt auch bei (**5**) zu beobachten wäre.

Da (**5**) in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich ist, war es nicht möglich, eine analoge Verdünnungsreihe herzustellen, allerdings wurden Lösungen bei den zwei Konzentrationen $1,36 \times 10^{-3}\text{ M}$ und $1,36 \times 10^{-4}\text{ M}$ gemessen (25 °C). Dabei ergab sich für die höhere Konzentration ein Wert von 6,56 ppm^[98], für die niedrigere 6,48 ppm, also lediglich 0,08 ppm Differenz für eine Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied. Der Effekt ist damit deutlich schwächer ausgeprägt als der von UNNO beschriebene: für **POSS(OH)₃** verschiebt eine Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied von der niedrigsten Konzentration das Signal dort um etwa 0,9 ppm.

Polare Lösungsmittel. Im polaren Lösungsmittel **THF-d₈** ist (**5**) deutlich besser löslich. Das ¹H Spektrum ergab hier eine OH-Protonenverschiebung – verifiziert mittels Integral und D₂O-Test – von 4,165 ppm (siehe Tabelle 4.2). Dieser Wert ist wesentlich niedriger als

[97] H. LIU, S.-I. KONDO, R. TANAKA, H. OKU und M. UNNO, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, S. 1301–1308.

[98] Das Signal verschwindet nach Schütteln mit D₂O, es handelt sich also um acide Protonen.

in unpolarer Lösung. Daher ist anzunehmen, dass hier keine dimere, sondern eine, entweder durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, oder durch spezifische Interaktion mit dem Lösungsmittel stabilisierte, monomere Struktur vorliegt.

Erwartungsgemäß zeigte sich auch in anderen polaren deuterierten Lösungsmitteln keine ausgeprägte Tieffeldverschiebung des OH-Signales (Tabelle 4.2). Die geringste, nämlich 3,466 ppm wurde in Acetonitril- d_3 beobachtet. In diesem Lösungsmittel konnten jedoch – zumindest bei einer Messzeit von etwa einer Stunde – keine Siliziumresonanzen detektiert werden. Dies könnte auf dynamische Effekte zurückzuführen sein, die zu starker Signalverbreiterung führen.

	C_6D_6	THF- d_8	DMSO- d_6	Acetonitril- d_3	Aceton- d_6
^{29}Si	12,410	8,980	5,310	–	8,780
	–47,780	–47,680	–45,930	–	–46,820
1H	0,558	0,398	0,263	0,504	0,404
	0,512	0,338	0,241	0,405	0,338
	–0,007	0,138	0,121	0,224	0,160
	6,530	4,165	4,682	3,466	3,989

Tabelle 4.2.: NMR Verschiebungen von *cis,cis*-CHS(OH) $_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln (ppm)

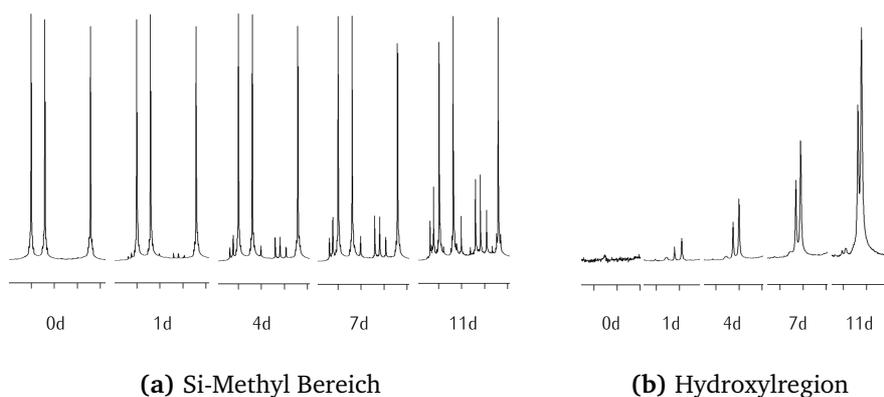


Abbildung 4.7.: Isomerisierung von *cis,cis*-CHS(OH) $_3$ in wasserfreiem THF über 11 Tage.

Isomerisierung. In wasserfreiem deuteriertem THF war eine langsame Reaktion von (5) zu beobachten. So konnte man nach einem Tag im Si-Methyl Bereich des Spektrums sechs

Signale eines offenbar C_s substituierten Produktes erkennen (ppm (Int.): 0,436 (3), 0,421 (6), 0,300 (3), 0,238 (6), 0,217 (6), 0,190 (3)). Im Bereich der Hydroxylprotonen traten gleichzeitig zwei weitere Signale mit den Integralen 1 und 2 auf (3,820 bzw. 3,790 ppm). Daher liegt der Schluss nahe, dass es sich bei dem C_s -symmetrisch substituierten Produkt um das *cis,trans*-Isomer und nicht um ein Kondensationsprodukt handelt, da bei letzterem mehr Signale zu erwarten wären. Nach mehreren Tagen traten allerdings weitere Signale auf, welche wahrscheinlich auf Kondensationsprodukte zurückzuführen sind, der polymere Signaluntergrund steigt deutlich an.

5. Quantenchemische Berechnungen

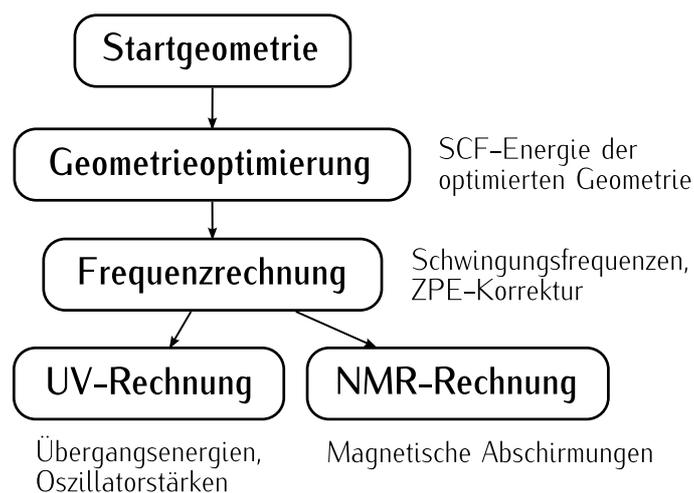


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Berechnung von Moleküleigenschaften.

Theoretische Methoden ermöglichen die Berechnung verschiedener Moleküleigenschaften wie z.B. Energien, elektronische Übergänge oder magnetische Abschirmungen. Abbildung 5.1 zeigt grob die Vorgehensweise, welche dabei im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde. Als Standardmethode kam Dichtefunktional Theorie (DFT) unter Verwendung des B3-LYP Funktionals und TZVP Basissätzen zum Einsatz.

Zunächst wurde für jedes untersuchte Molekül eine Geometrieoptimierung durchgeführt und für diese eine SCF-Energie (Self-consistent field (SCF) Energie, E_{SCF}) erhalten. Für die optimierte Geometrie wurde eine Frequenzrechnung vorgenommen, welche einerseits Schwingungsfrequenzen, andererseits eine Energiekorrektur für die Nullpunktsschwingung (E_{vib0}) liefert. Aus der Anzahl der imaginären Frequenzen N_{imag} ergibt sich, ob das untersuchte Molekül einem Minimum ($N_{\text{imag}} = 0$) oder einer Übergangsstruktur ($N_{\text{imag}} = 1$) auf der Potentialhyperfläche entspricht.

Für Minimumgeometrien wurden daraufhin UV-Rechnungen (Time-dependent DFT (TDDFT)) vollzogen, aus welchen Übergangsenergien, Oszillatorstärken, sowie Informationen über die an den Übergängen beteiligten Orbitale resultieren. Für bestimmte Moleküle waren Berechnungen der magnetischen Abschirmungen von Interesse, welche ebenfalls für deren Minimumstrukturen durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 5.2, Seite 56).

5.1. Konformationsanalyse von 1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (*cis,cis*-CHS(OH)₃)

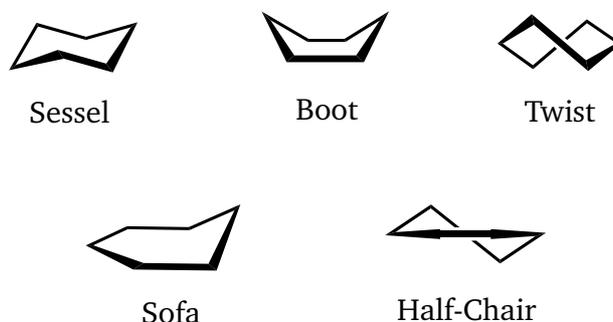


Abbildung 5.2.: Verschiedene Sechsringkonformationen.

Sechsringe können in verschiedenen *Konformationen* vorliegen^{[99],[100]}. Die bekanntesten davon sind die Sessel- (Chair), die Twist- und die Bootkonformation (Abbildung 5.2). Daneben gibt es noch weitere, weniger bekannte (Misch)formen wie die Sofa-, die Half-Chair- oder die Twisted-Chair-Konformation.

Bei Cyclohexanen liegen andere Konformere als das Sesselkonformer wesentlich höher in ihrer Energie, zugleich sind auch die zugehörigen verbindenden Übergangszustände (Barrieren) beträchtlich^[99]. Sobald Ringe eines^[101] oder mehrere^[102] Elemente der dritten Periode (oder auch höherer Perioden) beinhalten, sinken die relativen Energien weiterer Konformere sowie die Barrieren deutlich aufgrund größerer Bindungslängen und

[99] M. K. LEONG, V. S. MASTRYUKOV und J. E. BOGGS, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, S. 6961–6966.

[100] M. HÖLBLING, Dissertation, Technische Universität Graz, 2007.

[101] I. ARNASON, G. K. THORARINSSONA und E. MATERN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, S. 853–862.

[102] I. ARNASON, G. K. THORARINSSONA und E. MATERN, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1998**, 454, S. 91–102.

damit sinkender Kraftkonstanten der Winkeldeformationen und Torsionen^[103]. Sind Ringe gänzlich aus derartigen Elementen aufgebaut, so sind diese Energien so niedrig, dass deren Eigenschaften sich deutlich in experimentellen Daten niederschlagen können z.B. in Ramanspektren^[104] oder in UV Spektren^[105].

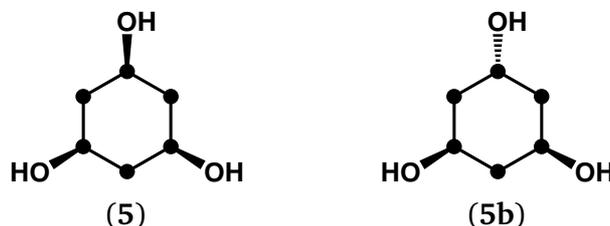


Abbildung 5.3.: *Cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (**5**) und *cis,trans*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (**5b**).

Es ist daher von Interesse, mithilfe quantenchemischer Methoden zu untersuchen, in welchen Konformeren 1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (CHS(OH)_3) vorliegen kann, und welche relativen Energien und Eigenschaften diese aufweisen. Von CHS(OH)_3 existieren prinzipiell zwei Isomere (vgl. Abbildung 5.3), das *cis,cis*-Isomer (**5**) und das *cis,trans*-Isomer (**5b**), welche gesondert betrachtet werden müssen.

5.1.1. *cis,cis*-Isomer

Die Ergebnisse der Konformationsanalyse von (**5**) sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

^[103] M. HÖBLING, M. FLOCK und K. HASSLER, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, S. 735–744.

^[104] (a) G. TEKAUTZ, A. BINTER, K. HASSLER und M. FLOCK, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, S. 421–429; (b) M. HÖBLING, M. FLOCK, J. BAUMGARTNER und K. HASSLER, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, S. 4952–4957.

^[105] H. STUEGER, G. FUERPASS, J. BAUMGARTNER, T. MITTERFELLNER und M. FLOCK, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, *64b*, S. 1598–1606.

Konformer	$E_{\text{SCF}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{vib0}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{SCF}} + E_{\text{vib0}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{rel}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sessel 1	-2323,5627	0,3832	-2323,1795	0,00
Boot	-2323,5560	0,3818	-2323,1742	13,79
Sessel 2	-2323,5521	0,3804	-2323,1718	20,29
Twist	-2323,5512	0,3805	-2323,1708	22,91
Dimer (S_6)	-4647,1696	0,7708	-4646,3988	$2 \cdot (-52,34)$
Dimer (S_6 , korr. CP) ^a	-4647,1637	0,7708 ^b	-4646,3929	$2 \cdot (-44,53)$
Halbes Dimer (C_3)	-2323,5525	0,3822	-2323,1704	23,94

^a Der CP-Korrekturterm beträgt $6,0565 \text{ mE}_{\text{h}}$ ($15,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

^b Der Wert für die Nullpunktsschwingung E_{vib0} wurde von der nicht CP-korrigierten Frequenzrechnung übernommen.

Tabelle 5.1.: Konformerenergien von *cis,cis*-CHS(OH)₃.

Für (5) wurden vier Hauptminima gefunden (Abbildung 5.4). Diese sind, nach steigender Energie geordnet:

- ein Sessel, bei dem alle Hydroxygruppen axiale Positionen einnehmen und drei intramolekulare Wasserstoffbrücken (H···OH) ausbilden (Sessel 1, S_1^{cc})
- ein leicht verdrehtes Boot, welches eine H-Brücke aufweist (Boot, B^{cc})
- ein Sessel, bei dem alle OH-Gruppen in äquatorialer Position liegen, und daher keine H-Brücken ausbilden können (Sessel 2, S_2^{cc}) und
- eine Twiststruktur, ebenfalls ohne H-Brücken (Twist, T^{cc}).

Das zweitstabilste Konformer (Boot) liegt in seiner Energie $13,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über der globalen Minimumstruktur (Sessel 1). Gemäß der Boltzmann Statistik bedeutet dies, dass dieses Konformer bei 298 K lediglich zu 0,4% in der Gleichgewichtsmischung vorhanden wäre. Diese verhältnismäßig hohe Energiedifferenz ist den intramolekularen H-Brücken zuzuschreiben. Um nämlich die Änderung zur Bootkonformation bewerkstelligen zu können, müssen zusätzlich zur Verformung des Ringgerüsts zwei dieser Brücken aufgebrochen werden, sodass deren energiesenkender Beitrag nicht mehr zur Verfügung steht.

Die verbleibenden zwei Konformere bilden keine Wasserstoffbrücken aus, und sind dementsprechend noch höher in ihrer Energie, jedoch untereinander ähnlich ($2,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der Energieunterschied zwischen Sessel 1 und Sessel 2 beträgt $20,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während bei monosubstituierten Cyclohexasilanen (in welchen auch keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können) *wesentlich* geringere Energieunterschiede zwischen Sesselkonformeren mit axial bzw. äquatorial stehendem

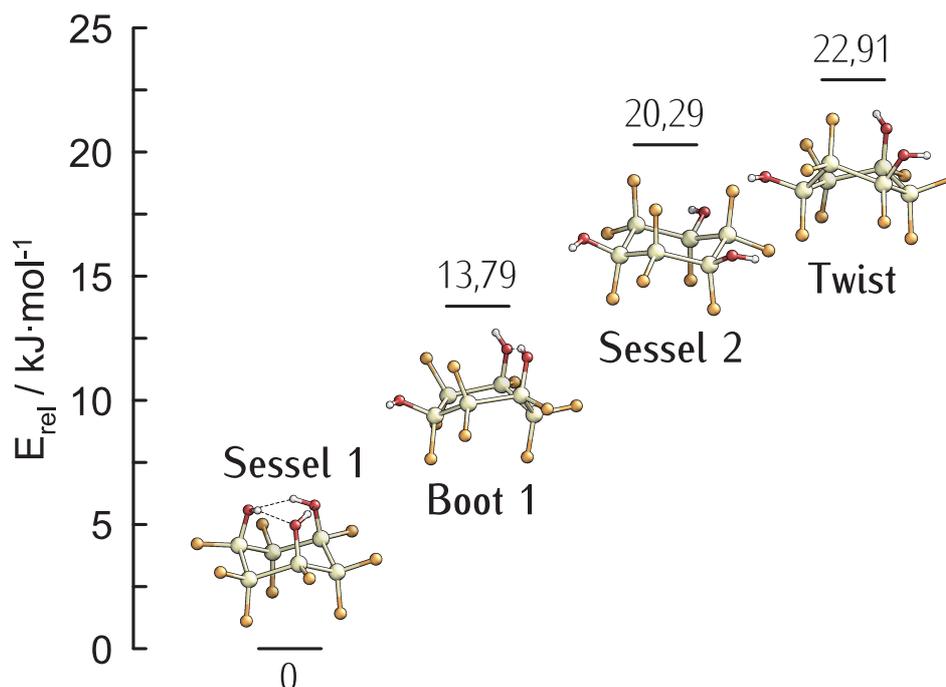


Abbildung 5.4.: Energieniveaudiagramm der vier gefundenen Minimumstrukturen von cis,cis-CHS(OH)_3 (5). Die OH-Gruppen in Sessel 1 bilden drei intramolekulare H-Brücken aus. Das Boot enthält eine H-Brücke und Sessel 2 sowie die Twistkonformation weisen keine H-Brücken auf.

Substituenten bestehen (um $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ z.B. OH, NH_2 : $0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[106] bzw. F, Cl, Br, I: 0,1 bis $1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[107]).

Die Energie pro H-Brücke kann damit grob auf $6,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geschätzt werden, wobei allerdings die Deformationsenergie des Si_6 -Gerüsts und anderer Strukturänderungen vernachlässigt werden.

Dimer. Im Festkörper bildet (5) über sechs intermolekulare H-Brücken verknüpfte Dimere aus (Abbildung 5.5a bzw. Abschnitt 6.1, Seite 85). Es stellte sich heraus, dass dies auch zumindest in unpolarer Lösung der Fall ist (siehe Abschnitt 4.3, Seite 41). Diese Festkörperstruktur wurde als Basis einer Geometrieoptimierung mit DFT herangezogen. Diese lieferte ein berechnetes Dimer, das ebenfalls sechs intermolekulare H-Brücken ausbildet (Abbildung 5.5b).

^[106] H. STUEGER, G. FUERPASS, J. BAUMGARTNER, T. MITTERFELLNER und M. FLOCK, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, 64b, S. 1598–1606.

^[107] M. HÖBLING, M. FLOCK und K. HASSLER, *ChemPhysChem* **2007**, 8, S. 735–744.

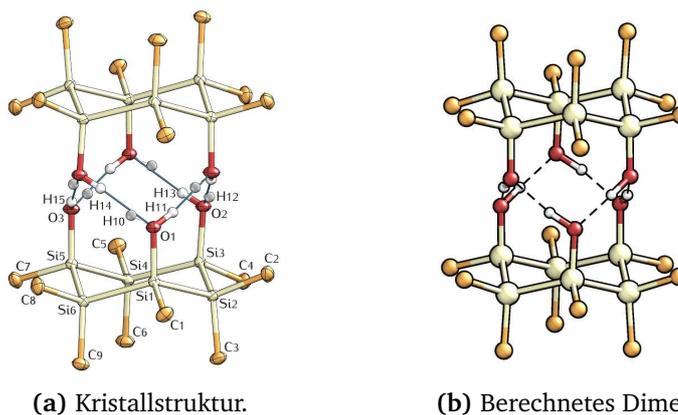
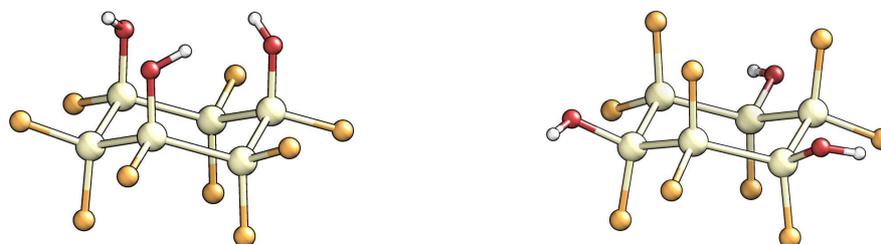


Abbildung 5.5.: Kristallstruktur von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) und berechnete Dimerstruktur.



(a) Halbes Dimer $D_{1/2}^{cc}$. Diese Struktur ist ein Minimum auf der Potentialhyperfläche. Alle OH-Gruppen stehen axial, bilden jedoch keine H-Brücken aus.

(b) Sessel 2 S_2^{cc} . Alle OH-Gruppen nehmen äquatoriale Positionen ein.

Abbildung 5.6.: Vergleich der zwei sesselförmige Konformere von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) ohne H-Brücken.

Halbes Dimer. Die Frequenzrechnung für lediglich *eine* Hälfte des Dimers ($D_{1/2}^{cc}$, Abbildung 5.6a) ergab überraschenderweise, dass dieses einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht. Die relative Energie von $D_{1/2}^{cc}$ beträgt $23,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, und liegt damit nahe an jener des Sessel 2 Konformers (S_2^{cc} , $20,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, siehe Abbildung 5.6b). Der Ringdiederwinkel von $D_{1/2}^{cc}$ beträgt $55,355 \pm 0,013^\circ$ und ist damit jenem von S_2^{cc} ($53,75 \pm 0,44^\circ$) auch sehr ähnlich. Keine dieser beiden Strukturen weist H-Brücken auf, und der Energieunterschied von $3,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen *diesen* all-axial bzw. all-äquatorialen Sesselkonformeren ist damit nicht viel größer als in entsprechenden mono-

substituierten Si_6 Sesselkonformeren ohne besondere stabilisierende Wechselwirkungen (ca. $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

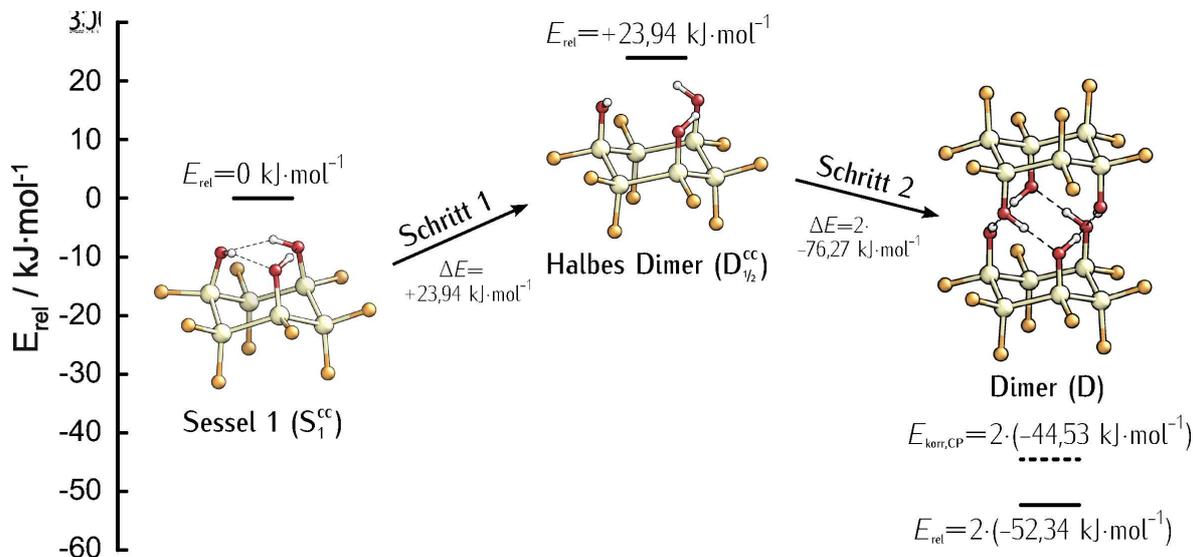


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung der Gasphasendimerisierung von *cis,cis*- $\text{CHS}(\text{OH})_3$ (5).

Dimerisierung. Formal kann man sich die Dimerisierung von (5) in der Gasphase als zweistufigen Prozess vorstellen (Abbildung 5.7): zuerst erfolgt die Deformation des Si-Gerüsts unter Öffnung der drei intramolekularen H-Brücken ($\text{S}_1^{\text{cc}} \rightarrow \text{D}_{1/2}^{\text{cc}}$), dann die Assoziation zweier dieser Moleküle unter Ausbildung von sechs H-Brücken ($2 \text{ D}_{1/2}^{\text{cc}} \rightarrow \text{D}$).

Die bei Schritt 1 notwendige Strukturänderung des Si-Gerüsts von einem Ringdiederwinkel (RDW) von $64,63 \pm 0,11^\circ$ auf $55,355 \pm 0,013^\circ$ entspricht einer Relaxation^[108] und bringt damit einen leichten Energiegewinn, während die Auflösung der intramolekularen H-Brücken betragsmäßig mehr Energie kostet. Schritt 1 ist daher netto endotherm ($\Delta E = 23,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die bei Schritt 2 ausgebildeten H-Brücken bringen wiederum einen Energiegewinn. Jedes der beiden Moleküle $\text{D}_{1/2}^{\text{cc}}$ wird bei der Dimerisierung um

$$\Delta E_{\text{D}-\text{D}_{1/2}^{\text{cc}}} = \frac{E_{\text{D}} - 2E_{\text{D}_{1/2}^{\text{cc}}}}{2} = -76,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.1)$$

[108] Vom Si_6 Ring in **CHS** kann angenommen werden, dass dieser weitgehend spannungsfrei vorliegt; in dessen Festkörperstruktur beträgt der RDW $53,5 \pm 0,2^\circ$, siehe: H. L. CARRELL und J. DONOHUE, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *28*, S. 1566–1571.

stabilisiert, was ein durchaus beträchtlicher Wert ist.

Counterpoise Korrektur. Es ist bekannt, dass bei der Berechnung von Dimerisierungsenergien nach dieser Methode ein Fehler gemacht wird, welcher Basis set superposition error (**BSSE**)^[109] genannt wird. Dieser Fehler liegt in der *Verdoppelung* der Anzahl der Basisfunktionen begründet, welche eine Absenkung der Energie zur Folge hat und damit die Stabilisierung überschätzt. Sein Ausmaß kann mithilfe der in TURBOMOLE implementierten Counterpoise Korrektur (**CP**)^[110] abgeschätzt werden. Dieser zufolge erscheint das Dimer um $15,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu stabil.

Daher beträgt die um den **BSSE** korrigierte Stabilisierungsenergie pro $D_{1/2}^{\text{cc}}$ lediglich $-68,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[111] statt $-76,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[112]. Pro H-Brücke ergibt sich somit eine Energie von $22,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Energie ist deutlich größer als die grob abgeschätzte, die Wasserstoffbrückenbindungen verstärken einander also gegenseitig.

5.1.2. *cis,trans*-Isomer

Das *cis,trans*-Isomer (**5b**) von $\text{CHS}(\text{OH})_3$ konnte bisher nicht isoliert, sondern lediglich über **NMR**-Spektroskopie beobachtet werden. Die Konformere dieses Isomers und deren Eigenschaften wurden dennoch berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Konformer	$E_{\text{SCF}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{vib0}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{SCF}} + E_{\text{vib0}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{rel}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sessel 1	-2 323,558 9	0,381 6	-2 323,177 3	0,00
Boot	-2 323,558 4	0,382 0	-2 323,176 4	2,31
Sessel 2	-2 323,554 0	0,380 5	-2 323,173 4	10,19
Twist 1	-2 323,553 0	0,380 6	-2 323,172 4	12,87
Twist 2	-2 323,550 2	0,380 5	-2 323,169 7	19,90

Tabelle 5.2.: Konformerenergien von *cis,trans*- $\text{CHS}(\text{OH})_3$ (**5b**).

^[109] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., **2003**, S. 182-183.

^[110] S. F. BOYS und F. BERNARDI, *Mol. Phys.* **1972**, *19*, S. 553-566.

^[111] Das **CP** Verfahren bezieht sich auf **SCF** Energien. Diesen Wert erhält man, wenn man für D den mit **BSSE** korrigierten **SCF** Wert aus der **CP** Rechnung plus E_{vib0} aus der unkorrigierten Frequenzrechnung verwendet.

^[112] Für die **CP** Rechnung wurde ein größeres Integrationsgrid (M4) verwendet, daher differiert die **SCF** Energie des **CP**-korrigierten Dimers zur unkorrigierten Rechnung leicht ($\sim 0,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

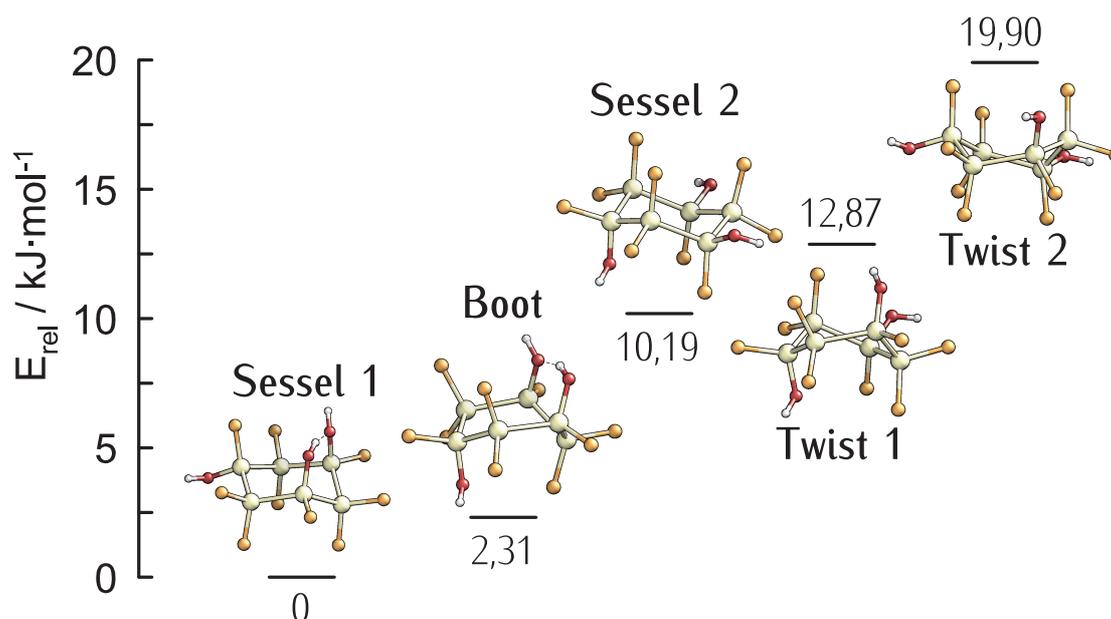


Abbildung 5.8.: Energieniveaudiagramm der fünf gefundenen Minimumstrukturen von $\text{cis,trans-CHS(OH)}_3$ (5b). Eine OH-Gruppe in Sessel 1 bzw. in der Bootstruktur bildet eine intramolekulare H-Brücke zu einer weiteren OH-Gruppe aus. Sessel 2, Twist 1 und Twist 2 enthalten keine H-Brücken.

In Abbildung 5.8 sind die fünf gefundenen Minimumstrukturen dargestellt. Es zeigte sich, dass hier mehr Konformere als beim cis,cis -Isomer möglich sind, was auf die geringere Einschränkung durch H-Brücken zurückzuführen ist. Neben dem stabilsten Konformer, welches wiederum eine Sesselkonformation einnimmt (Sessel 1), hat hier ein weiteres ähnliche Energie (Boot, $E_{\text{rel}}=2,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sodass bei Raumtemperatur im Gleichgewicht eine Verteilung von 71% zu 27% zu erwarten ist. Der Rest auf 100% entfällt auf die übrigen Konformere.

In den beiden stabilsten Konformeren Sessel 1 und Boot ist jeweils eine H-Brücke vorhanden, der Unterschied in der relativen Energie geht also hauptsächlich auf die Änderung der Ringkonformation zurück und ist klein: $2,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die weiteren drei Strukturen, Sessel 2, Twist 1 und Twist 2 bilden keine H-Brücken aus. Der größere Sprung in der relativen Energie von $7,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen Boot und Sessel 2 geht mit dem Aufbrechen der H-Brücke einher. Zwischen Sessel 2 und Twist 1 ist wiederum nur ein kleiner energetischer Unterschied von $2,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Twist 2 ist um $7,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energiereicher als Twist 1.

Mit Ausnahme dieser letzten beiden Strukturen ist also im Allgemeinen sowohl beim

cis,cis- als auch beim *cis,trans*- $\text{CHS}(\text{OH})_3$ Isomer die stabilisierende Wirkung der intramolekularen H-Brücken auf die entsprechenden Konformere ersichtlich.

5.2. NMR Rechnungen

Für die ^1H chemische Verschiebung der Hydroxylprotonen von *cis,cis*- $\text{CHS}(\text{OH})_3$ (5) ergab sich im Experiment in unpolarer Lösung der verhältnismäßig hohe Wert von 6,53 ppm. Derartig stark entschirmte Protonen deuten auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Daher war es von Interesse, in welcher Form dieses Molekül in Lösung vorliegt. Zur Klärung dieser Frage wurden für verschiedene Strukturen dieses Moleküls (Sessel 1, Sessel 2 und Dimer) NMR-Berechnungen angestellt, welche klären sollten, in welcher Form dieses Molekül in Lösung vorliegt.

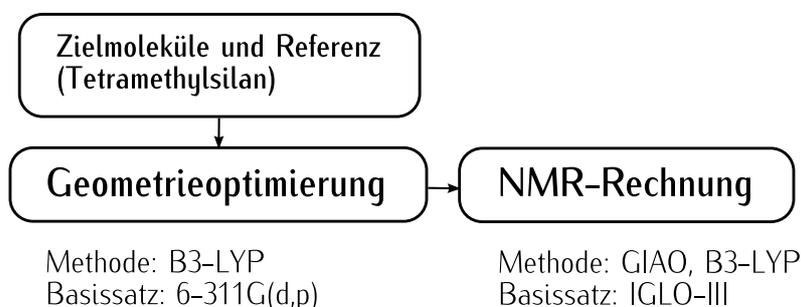


Abbildung 5.9.: Schematische Darstellung der Berechnung von NMR-Abschirmungskonstanten mit GAUSSIAN 03.

Die Berechnungen mit GAUSSIAN 03^[113] erfolgten derart, dass zunächst die Geometrien *aller* Moleküle mit derselben Methode (DFT, B3-LYP) und demselben Basissatz (6-311G(d,p)) optimiert wurden (Abbildung 5.9). Dann wurde jeweils eine GIAO NMR Rechnung^[114] ebenfalls mit B3-LYP unter Verwendung des IGLO-III Basissatzes^[115] durchgeführt, welcher von der Internetseite^[116] EMSL Basis Set Exchange^[117] bezogen worden war.

^[113] M. J. FRISCH *et al.*, GAUSSIAN 03, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2003.

^[114] K. WOLINSKI, J. F. HILTON und P. PULAY, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, S. 8251–8260.

^[115] W. KUTZELNIGG, U. FLEISCHER und M. SCHINDLER, *The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities*, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**.

^[116] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

^[117] (a) K. SCHUCHARDT, B. DIDIER, T. ELSETHAGEN, L. SUN, V. GURUMOORTHY, J. CHASE, J. LI und T. WINDUS, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, S. 1045–1052; (b) D. FELLER, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, S. 1571–1586,

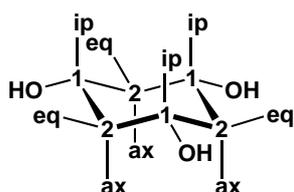
Die NMR-Rechnung liefert dabei für jedes Atom einen Wert für die jeweilige Abschirmungskonstante. Um diesen Wert mit experimentell ermittelten Daten vergleichen zu können, muss auch die Abschirmung der Atome des im Experiment als Referenzsubstanz verwendeten Moleküls (für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si Tetramethylsilan TMS) berechnet werden. Man erhält die δ -Werte nach

$$\delta = \sigma_{\text{Ref}} - \sigma_{\text{Kern}} \quad (5.2)$$

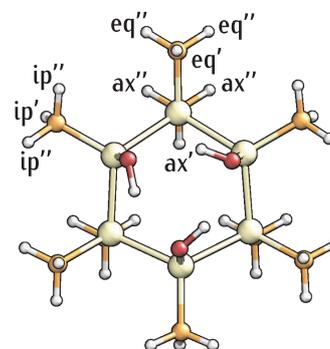
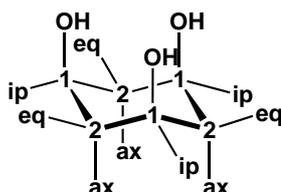
wobei σ_{Kern} die berechnete Abschirmungskonstante des betrachteten Kernes im Zielmolekül ist, und σ_{Ref} die berechnete Abschirmungskonstante der entsprechenden Kernsorte in der Referenzsubstanz.

Für TMS wurden so die folgenden Abschirmungskonstanten erhalten: $^1\text{H} = 31,759$, $^{13}\text{C} = 180,545$ 1 und $^{29}\text{Si} = 330,334$ 9.

Im Experiment wird für die drei Protonen jeder in (5) vorhandenen Sorte von CH_3 -Gruppe (ax, eq bzw. ip) wegen deren freier Drehbarkeit nur eine Verschiebung beobachtet. Die NMR-Rechnung liefert in den C_3 -symmetrischen Verbindungen jedoch für jede Methylgruppe jeweils zwei gleiche Abschirmungskonstanten (z.B. für ax''), sowie eine davon verschiedene (z.B. ax' , vgl. Abbildung 5.10b). Aus diesen Werten wurden daher die Mittelwerte gebildet um die berechneten Werte mit den experimentellen vergleichen zu können.



(a) Konformere Sessel 1 und Sessel 2 mit Bezeichnungen der unterschiedlichen Atome bzw. Gruppen, die zu jeweils einem Signal führen.



(b) NMR-Rechnungen liefern für die drei Protonen jeder Methylgruppe jeweils zwei gleiche xx'' und eine davon verschiedene Abschirmungskonstante xx' .

Abbildung 5.10.: Darstellung C_3 -symmetrischer Verbindungen zur Illustration der berechneten bzw. beobachteten NMR-Signale (siehe Text).

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst, welche die be-

reits referenzierten δ -Werte für die monomeren Konformere Sessel 2 (OH-Gruppen all-äquatorial) und Sessel 1 (OH-Gruppen all-axial) sowie für das Dimer im Vergleich mit den experimentell ermittelten NMR-Verschiebungen zeigt.

Kern	Bez.	Sessel 2 δ / ppm	Sessel 1 δ / ppm	Dimer δ / ppm	Experiment ^a δ / ppm
¹ H	OH	0,021	3,028	7,113	6,530
	Me ^{ip}	0,320	0,449	0,390	0,512
	Me ^{eq}	0,236	0,352	0,401	0,558
	Me ^{ax}	0,395	0,140	0,020	-0,007
¹³ C	C ^{ip}	3,844	0,940	0,616	-1,130
	C ^{eq}	-6,912	-6,643	-5,796	-7,530
	C ^{ax}	-3,504	-3,971	-3,547	-5,940
²⁹ Si	Si ¹	19,094	25,041	17,964	12,410
	Si ²	-37,150	-39,570	-40,142	-47,780

^a In C₆D₆ Lösung

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der auf TMS referenzierten δ -Werte aus den NMR-Rechnungen von Sessel 2, Sessel 1 und Dimer im Vergleich mit den experimentell ermittelten δ -Werten. Die Zuordnung der experimentellen Werte erfolgte auf Basis größter Ähnlichkeit mit den berechneten Werten für das Dimer.

In der Sessel 2 Struktur gibt es keine Wasserstoffbrücken (siehe Abbildung 5.4, Seite 51), der O–H Abstand beträgt 0,961 Å und der Shift der Hydroxylprotonen wurde zu 0,021 ppm berechnet. Die Resonanz der Hydroxylprotonen in der Sessel 1 Struktur mit drei H-Brücken – und einem dementsprechend längeren O–H Abstand von 0,970 Å – liegt bei deutlich tieferem Feld: 3,03 ppm. Im Dimer (Abbildung 5.5, Seite 52), welches aufgrund der gegenseitigen Verstärkung die stärksten H-Brücken und daher auch den längsten O–H Abstand von 0,985 Å aufweist, liegt der Wert bei 7,11 ppm. Dieser Wert liegt nahe am experimentell beobachteten, was ein weiteres Indiz für das Vorliegen der Dimerstruktur in unpolarer Lösung (C₆D₆) ist.

Die restlichen Werte der ¹H-Verschiebungen des Dimers weichen etwa 0,1 bis 0,2 ppm von den experimentellen Werten ab. Die am stärksten abgeschirmte Methylgruppe ist, den Rechnungen zufolge, die axial stehende, die anderen beiden Methylgruppen weisen sehr ähnliche Verschiebung auf, weshalb eine Zuordnung nicht zuverlässig möglich ist. Die Linienmuster der beiden Spektren (zwei nahe beieinander liegende Linien, 0,512 und

0,558 ppm, und eine davon abgesetzte, $-0,007$ ppm) werden durch die Rechnungen gut wiedergegeben.

5.3. Elektronische Eigenschaften

Elektronische Übergänge können mithilfe von Time-dependent DFT (TDDFT) berechnet werden. Aus den Rechnungen sind Informationen über die Energie eines Übergangs (Lage im Spektrum), die daran beteiligten Molekülorbitale, sowie über dessen Intensität zu gewinnen. Die DFT-Rechnungen erlauben auch die Darstellung von Molekülorbitaldiagrammen, sowie die Visualisierung der einzelnen Orbitale. Dadurch erhält man in qualitativer Weise Einblick in die Natur derselben, und damit auch in die Natur der elektronischen Übergänge.

5.3.1. Molekülorbitale (MOs)

In diesem Abschnitt werden insbesondere jene Molekülorbitale betrachtet und miteinander verglichen, welche für die elektronischen Spektren der einzelnen Moleküle von Relevanz sind. Dies sind also hauptsächlich die Grenzorbitale HOMO und LUMO, sowie einige der energetisch benachbarten Orbitale.

HF vs. KS Orbitale Molekülorbitale können visualisiert werden und damit Aufschluss über die räumliche Verteilung der entsprechenden Elektronen geben. Da bei DFT-Rechnungen keine *Wellenfunktionen* (Orbitale) sondern *Dichtefunktionen* zum Einsatz kommen, wurde überprüft, ob und in welcher Weise sich die errechneten Kohn-Sham (KS) Orbitale von Hartree-Fock (HF) Orbitalen unterscheiden^[118].

Dies soll am Beispiel von MeSiO_3CHS (10) dargestellt werden. Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich der Grenzorbitalplots von HOMO und LUMO aus der DFT Rechnung mit jenen aus der HF Rechnung. Das Aussehen des HOMO (wie auch der anderen besetzten Orbitale) ist zwischen beiden Methoden kaum zu unterscheiden. Beim LUMO (und den anderen

[118] (a) C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., 2003, S. 252; (b) D. C. YOUNG, *Computational Chemistry – A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley, New York, 2001, S. 42.

unbesetzten Orbitalen) sind allerdings trotz ähnlicher Form deutliche Unterschiede festzustellen. Dennoch erscheint es sinnvoll, in den folgenden Abschnitten innerhalb der **DFT** Ergebnisse qualitative Aussagen mithilfe der **KS** Orbitale zu treffen.

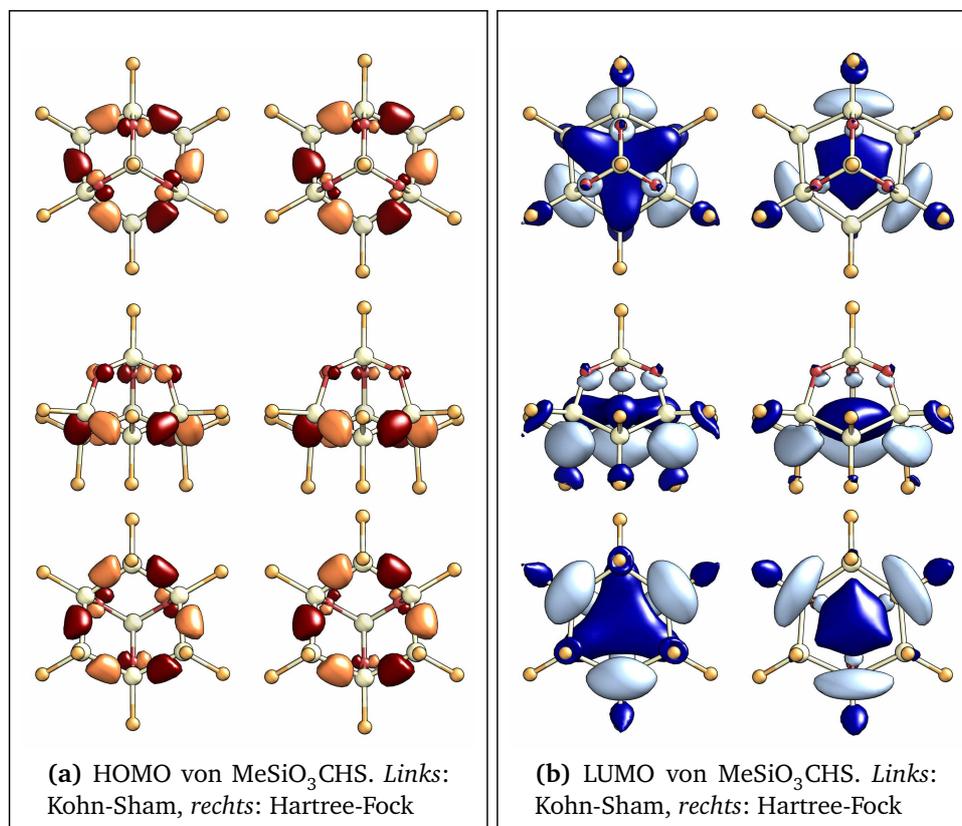


Abbildung 5.11.: Vergleich von Kohn-Sham und Hartree-Fock Orbitalen

5.3.2. MOs von *cis,cis*-CHS(OH)₃

Wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert, kann *cis,cis*-CHS(OH)₃ theoretisch als Monomer unterschiedliche Konformationen annehmen, sowie als Assoziat dimer vorliegen.

MO Diagramme. Abbildung 5.12a zeigt die Molekülorbitaldiagramme^[119] der vier Minimumstrukturen. Daraus geht hervor, dass mit der Änderung der Konformation geringe Verschiebungen in den Orbitalenergien einhergehen. Insbesondere sieht man, dass bei den unsymmetrischen Konformeren (Boot und Twist) die Entartung der Energien aufgehoben ist. Durch die unterschiedlichen Orbitalenergien können elektronische Übergänge

^[119] Diese wurden mit den Energien der Kohn-Sham Orbitale aus den **DFT**-Rechnungen erstellt.

zwischen diesen Orbitalen auch unterschiedliche Energien aufweisen. Dadurch zeigt jedes Konformer ein eigenes, mehr oder minder unterschiedliches UV-Spektrum (siehe Tabellen 5.4 und 5.5 bzw. Anhang A.1). Da jedoch von diesen vier Konformeren bei Raumtemperatur nur das S_1^{cc} Konformer zu einem nennenswerten Anteil vorhanden ist (>99%), wird im Folgenden nur auf dieses näher eingegangen.

Weiters ist in Abbildung 5.12b das Molekülorbitaldiagramm des Dimers *cis,cis*-CHS(OH)₃ gezeigt, welches sich in der Konformationsanalyse als bedeutend stabiler als das Monomer erwiesen hatte (vgl. Abschnitt 5.1.1). Durch die Dimerisierung von *cis,cis*-CHS(OH)₃ ergibt sich ein etwas geändertes MO-Diagramm. Verglichen mit dem Sessel 1 treten hier zusätzliche Orbitale auf.

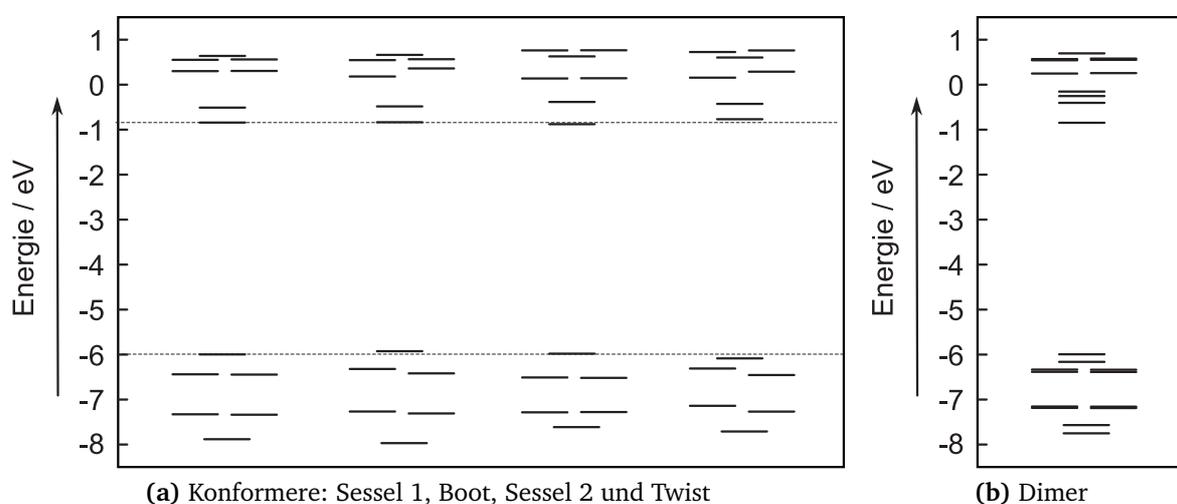


Abbildung 5.12.: Energieniveaudiagramme der vier Minimumstrukturen von *cis,cis*-CHS(OH)₃ und des Dimers.

Molekülorbitalplots. Ein visueller Vergleich der Orbitalplots zeigt zunächst, dass HOMO und LUMO in Dimer und Sessel 1 ähnlichen Charakter haben (Abbildung 5.13). Das $(\text{HOMO}-2)_D$ (zweifach entartet) entspricht dem $(\text{HOMO}-1)_{S_1^{cc}}$, und das $(\text{LUMO}+2)_D$ dem $(\text{LUMO}+1)_{S_1^{cc}}$ (Abbildungen 5.14a bis 5.14c). Das LUMO+1 und das HOMO-1 des Dimers finden allerdings keine Entsprechung beim Sessel 1 (Abbildungen 5.14d und 5.14e).

Besetzte MO. Aus den Orbitalplots geht hervor, dass das höchste besetzte Orbital in *cis,cis*-CHS(OH)₃ hauptsächlich aus einer Kombination bindender σ_{SiSi} Orbitale besteht, und zwar dergestalt, dass sich an den Si Atomen jeweils Knotenflächen befinden, und die

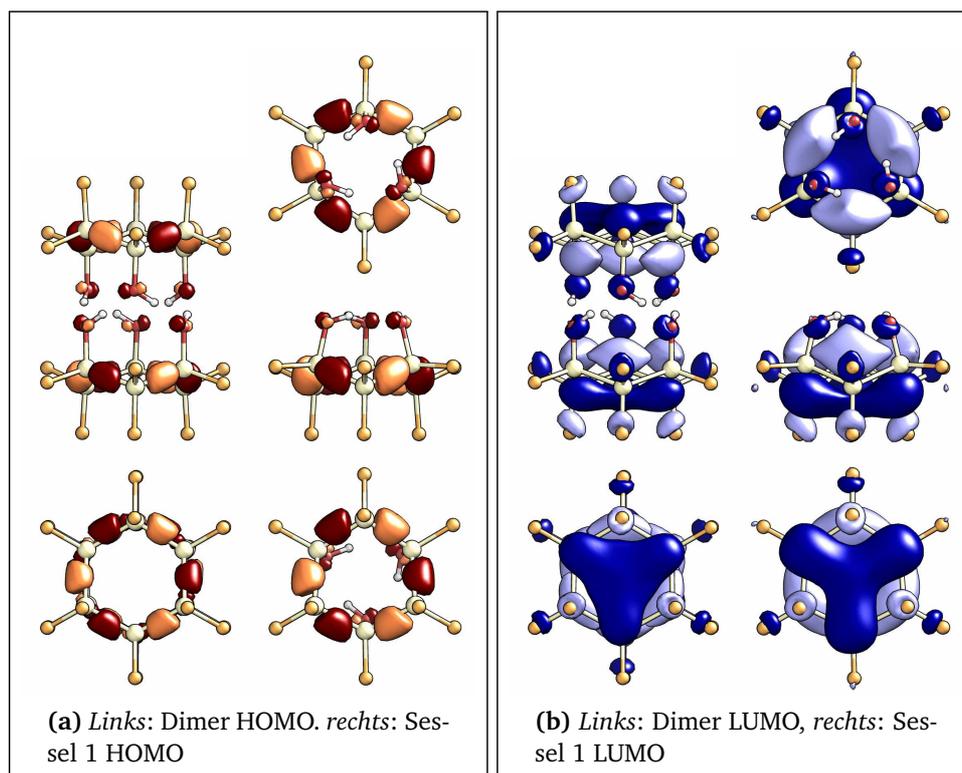


Abbildung 5.13.: Vergleich der Grenzorbitalplots der Strukturen „Dimer“ und „Sessel 1“ von $\text{CHS}(\text{OH})_3$

Elektronendichte zwischen den Atomen konzentriert ist^[120]. Dazu ist ein deutlicher Beitrag der Lone-pairs an den Sauerstoffen (n_{O}) ersichtlich. Dies gilt für die meisten der an das HOMO grenzenden besetzten Orbitale (exemplarisch hierfür das $(\text{HOMO}-2)_{\text{D}}$ bzw. das entsprechende $(\text{HOMO}-1)_{\text{S}^{\text{cc}}}$, Abbildungen 5.14a und b). Weiters spielen – mit Ausnahme des HOMO – auch noch σ_{SiC} Anteile der Methylsubstituenten eine Rolle (ebenfalls Abbildungen 5.14a und b).

Virtuelle MOs. Während sich die besetzten Molekülorbitale intuitiv im Sinne einfacher bindender und nichtbindender Orbitale interpretieren lassen, ist dies bei den unbesetzten MOs nicht durchführbar. Die antibindenden Kombinationen der Atomorbitale ergeben in diesem Fall delokalisierte „Elektronenwolken“, die eine Zuordnung zu Bindungsorbitalen etc. verunmöglichen. Im Fall des LUMO sind diese „Wolken“ über bzw. unter dem Ring anzutreffen, ähnlich den bindenden π Orbitalen in Aromaten, beim LUMO+1 direkt in der Mitte des Ringes. Bei allen betrachteten virtuellen Molekülorbitalen spielen offenbar

[120] Vgl. V BALAJI und J. MICHL, *Polyhedron* 1991, 10, S. 1265–1284.

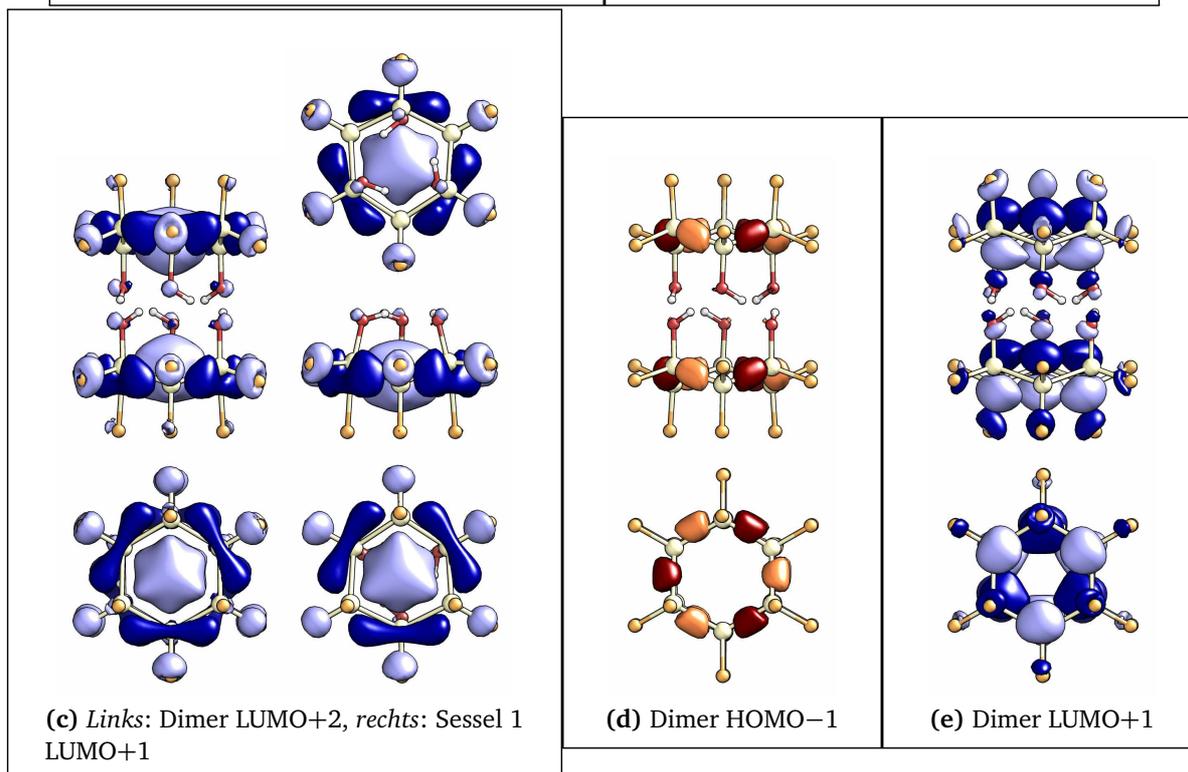
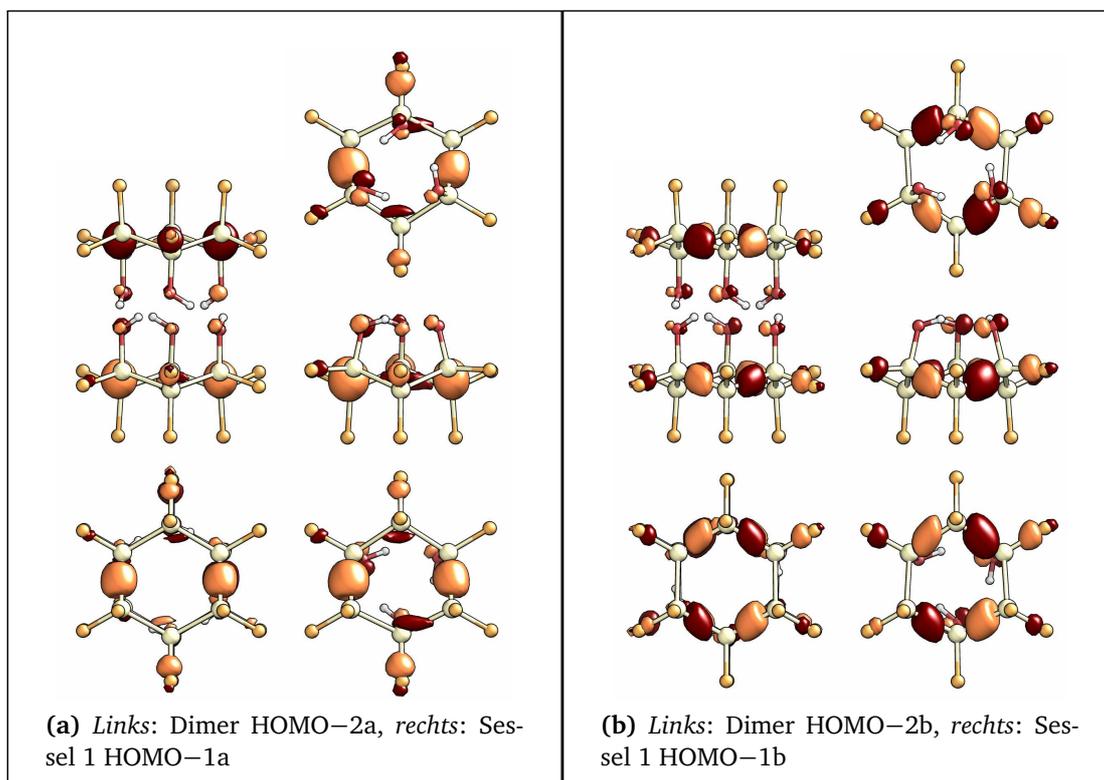


Abbildung 5.14.: Vergleich weiterer Orbitalplots der Strukturen „Dimer“ und „Sessel 1“ von $\text{CHS}(\text{OH})_3$

antibindende σ_{SiC}^* und σ_{SiO}^* Kombinationen, sowie n_{O} Beiträge eine Rolle.

5.3.3. MOs der Adamantanoide

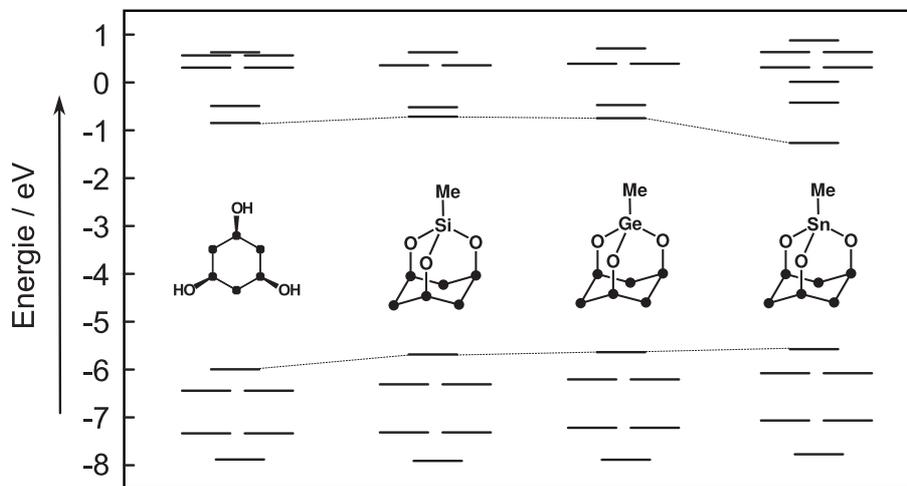


Abbildung 5.15.: Molekülorbitaldiagramme von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (**5**), MeSiO₃CHS (**10**), MeGeO₃CHS (**13**) und MeSnO₃CHS (**14**).

MO-Diagramme. Abbildung 5.15 zeigt die Veränderungen in den Energieniveaus bei Überbrücken der drei Sauerstoffe in (**5**) mit Silizium, Germanium und Zinn, welche qualitativ entsprechende Trends in den UV-Absorptionsspektren erklären.

Von (**5**) auf MeSiO₃CHS (**10**) steigt die Energie des HOMO etwas stärker als die des LUMO. Die Energie des HOMO–1 steigt etwa in demselben Ausmaß wie jene des LUMO. Dieser Umstand erklärt, weshalb im experimentellen UV-Absorptionsspektrum von (**10**) der HOMO→LUMO Übergang zu höherer Wellenlänge verschoben ist, während das ausgeprägte Maximum (bei ca. 255 nm) in beiden Verbindungen etwa an der gleichen Stelle liegt (Abbildung 5.16).

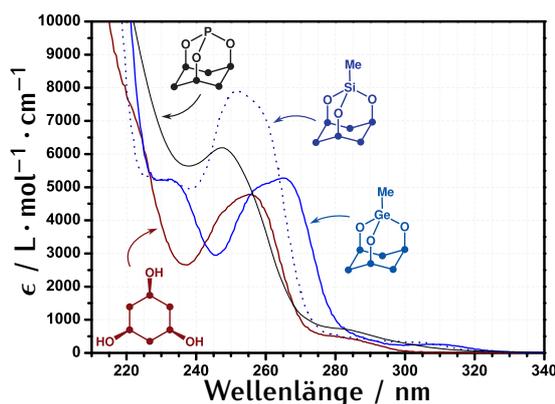


Abbildung 5.16.: Vergleich der Absorptionsspektren von *cis,cis-CHS(OH)₃* (5), *MeSiO₃CHS* (10), *MeGeO₃CHS* (13) und *PO₃CHS* (17).

Von (10) auf *MeGeO₃CHS* (13) steigt die Energie des HOMO–1 mäßig, aber stärker als die des HOMO. Gleichzeitig sinkt die Energie des LUMO schwach. Daher ist die zum HOMO→LUMO Übergang gehörende Bande wenig zu höherer Wellenlänge verschoben (304→308 nm), das „Maximum“ etwas stärker (261→268 nm).

MO-Plots. Bei den adamantanoiden Käfigstrukturen sehen die besetzten Molekülorbitale sehr ähnlich aus wie bei (5): eine Kombination aus σ_{SiSi} Orbitalen, n_{O} Orbitalen (vgl. exemplarisch Abbildung 5.11a) und ebenfalls aus σ_{SiC} Anteilen (Abbildung 5.17a).

Bei den unbesetzten Orbitalen zeigt sich hingegen, dass die Elektronenwolken etwas anders verteilt sind. Durch die Überbrückung der drei Sauerstoffe liegen diese näher beieinander. Dies hat zur Folge, dass ein zusammenhängender, dreiseitiger „Orbitallappen“ auf der Seite der Sauerstoffe, innerhalb des Käfigs entsteht (dunkelblau in Abbildung 5.17b), während dieser zusammenhängende „Orbitallappen“ beim LUMO von (5) auf der den Sauerstoffen gegenüberliegenden Seite des Ringes liegt (wiederum dunkelblau in Abbildung 5.13b).

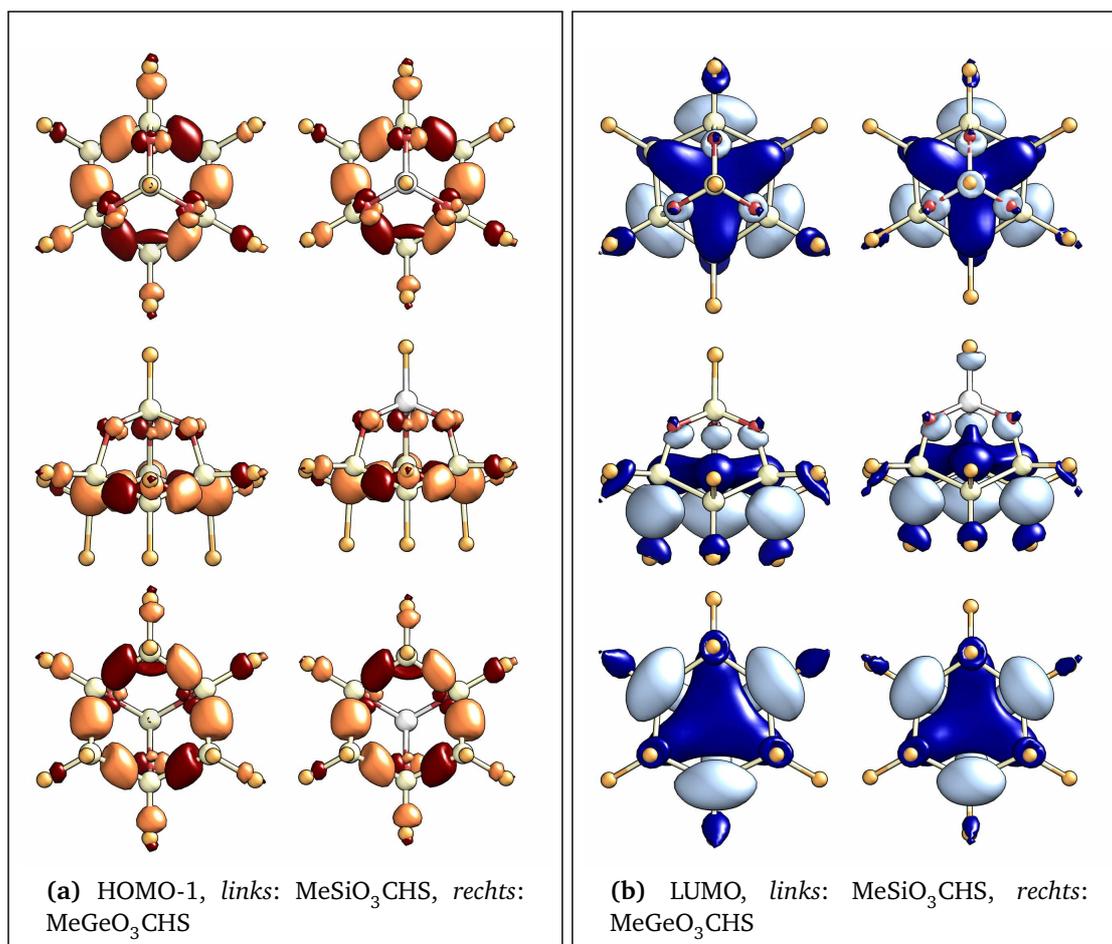


Abbildung 5.17.: Vergleich der Molekülorbitalplots von HOMO–1 und LUMO von MeSiO₃CHS (10) und MeGeO₃CHS (13).

MeGeO₃CHS (13). Aus Abbildung 5.17b ist ersichtlich, dass am LUMO von (13) ein σ_{GeC}^* Anteil mitwirkt, welcher die „Elektronenwolke“ im Inneren des Käfigs zur MeGe-Spitze hin ausdehnt. Dieser Anteil ist bei (10) nicht vorhanden, das Germanium hat also einen direkten Einfluss auf dieses MO.

Beim HOMO sowie beim HOMO–1 ist zwischen diesen beiden Strukturen jedoch visuell kein Unterschied zu erkennen. Unterschiede in der Energie dieser Orbitale sind also wahrscheinlich auf den indirekten Einfluss des Germaniums auf die Struktur des Si₆-Ringes zurückzuführen.

MeSnO₃CHS (14). Das Zinnderivat (14) zeigt in den besetzten Orbitalen keine Unterschiede zu den Si- und Ge-Derivaten. Die unbesetzten MOs weisen jedoch durch Be-

teilung von d -Orbitalen des Zinns einen völlig anderen Charakter auf, welcher keine Analogie in den anderen Verbindungen findet (Abbildung 5.18).

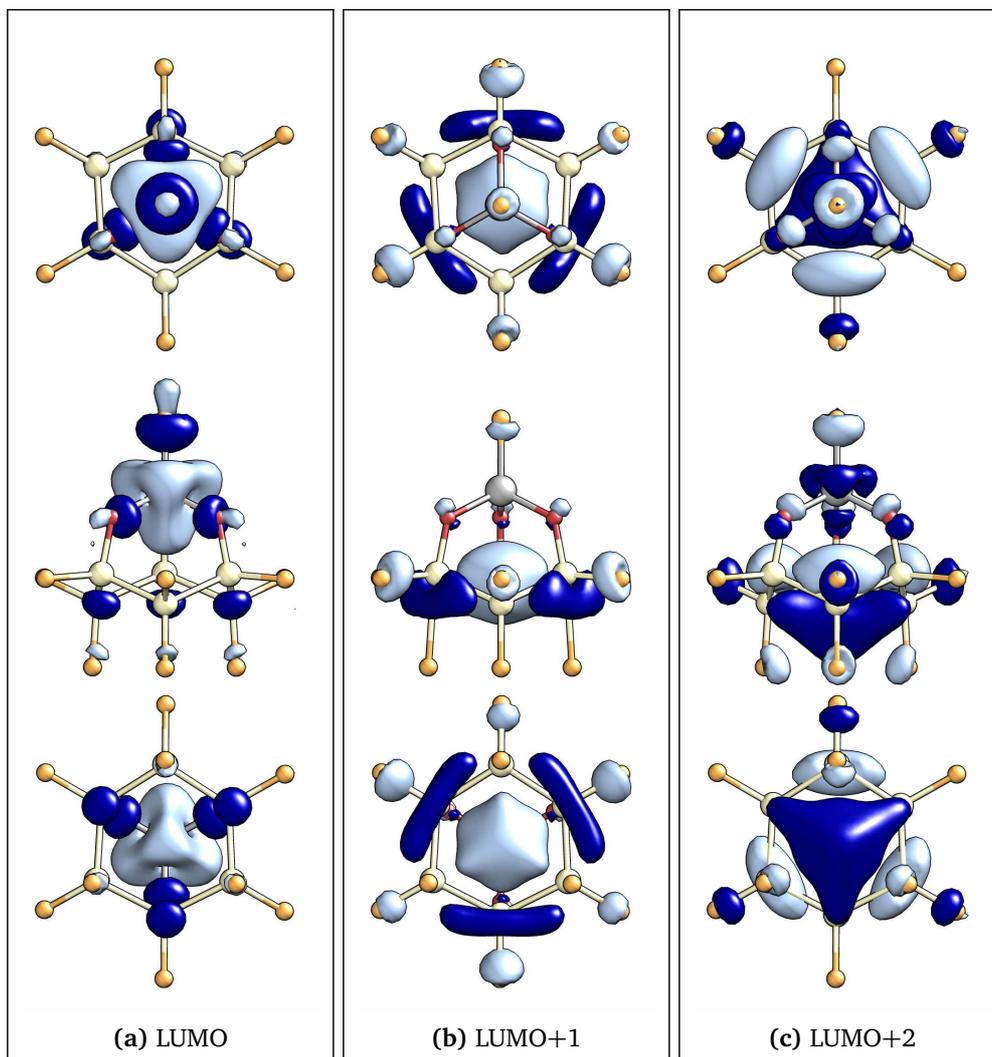
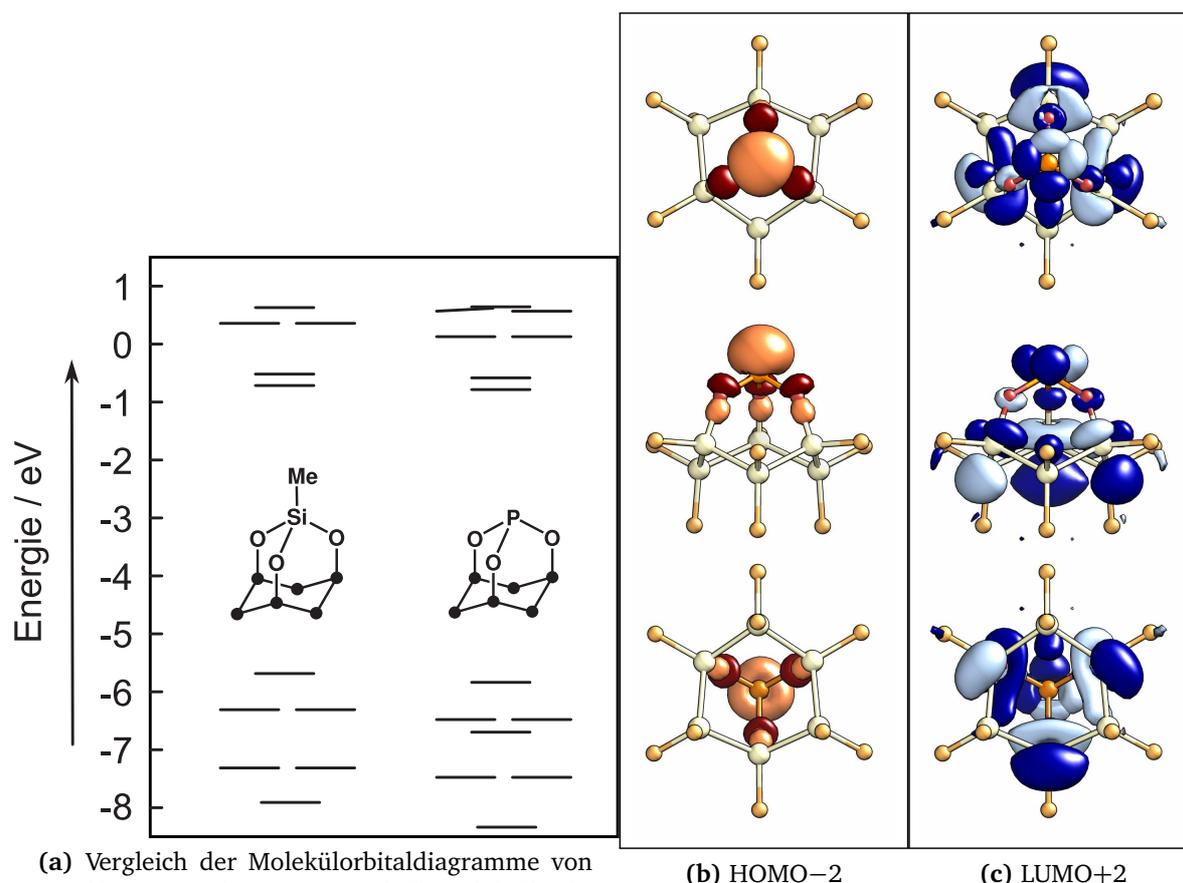


Abbildung 5.18.: Plots der unbesetzten Orbitale von MeSnO_3CHS (14).

PO_3CHS (17) weist ein besonderes besetztes Orbital auf (HOMO-2), welches hauptsächlich aus n -Orbitalen der Sauerstoffe und dem *Lone-Pair* am Phosphor besteht (Abbildung 5.19b). Dieses MO ist gegenüber (10) zwischen den beiden entarteten MO-Paaren eingereiht (Abbildung 5.19a). Die restlichen MOs sind durch die Phosphorsubstitution kaum beeinflusst und daher denen von (10) wiederum sehr ähnlich.



(a) Vergleich der Molekülorbitaldiagramme von $\text{MeSiO}_3\text{CH}_3$ (10) und PO_3CH_3 (17). Bei (17) tritt ein neues Orbital auf (HOMO-2), welches zum größten Teil aus dem freien Elektronenpaar am Phosphor besteht.

Abbildung 5.19.: Besonderheiten der Molekülorbitale in PO_3CH_3 (17).

5.3.4. Elektronische Anregungen aus dem Grundzustand

Alle TDDFT-Rechnungen wurden von Minimumgeometrien mit TURBOMOLE unter Verwendung des B3-LYP Funktional mit einem TZVP Basissatz durchgeführt. Die Rechnungen liefern für jeden elektronischen Übergang ein Wertepaar von Wellenlänge λ und Oszillatorstärke f . Unter Umständen sind die Übergänge keine „reinen“ Übergänge (mit lediglich zwei beteiligten Orbitalen), sondern Mischungen aus mehreren Übergängen, deren Beiträge jeweils prozentuell angeführt werden.

Die Zuordnung der berechneten elektronischen Übergänge zu den Banden der experimentellen Spektren, welche durch Zerlegung mittels Peakfitting erhalten wurden (vgl. Abschnitt 4.1, Seite 34) erfolgte qualitativ anhand von Übergängen, welche in der Rech-

nung nennenswerte Oszillatorstärken (d.h. $f \geq 1 \times 10^{-3}$) aufwiesen.

5.3.4.1. Anregungen von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5)

Tabellen 5.4 und 5.5 zeigen die Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen für das Sessel 1 Konformer bzw. für das Dimer von (5). Andere Konformationen sind in ihrer Energie gegenüber dem Sessel 1 verhältnismäßig stark destabilisiert, sind folglich bei Raumtemperatur nur zu einem sehr geringen Anteil in Lösung vorhanden und können deshalb für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Bes.	Orbitale Virt.	Beitrag / %	Exp. λ / nm
1 a	292,6	$2,00 \times 10^{-5}$	H	L	98,6	282
2 a	260,6	$2,00 \times 10^{-6}$	H	L+1	98,5	
2 e	258,5	$3,17 \times 10^{-2}$	H-1	L	98,5	257
4 e	237,5	$6,05 \times 10^{-3}$	H-1	L+1	96,3	246
6 e	224,0	$2,16 \times 10^{-2}$	H	L+2	89,5	224
8 e	217,1	$6,83 \times 10^{-3}$	H-2	L	64,6	
			H-2	L	30,7	
9 e	211,7	$2,26 \times 10^{-3}$	H	L+3	62,5	
			H	L+3	30,6	

Tabelle 5.4.: Berechnete UV-Übergänge des *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) Sessel 1 Konformers.

Symmetrie. Sessel 1 gehört der C₃ Punktgruppe an, das Dimer der S₆ Punktgruppe. Die berechneten Übergänge sind jeweils gewissen irreduziblen Darstellungen ID zuzuordnen. In der C₃ Punktgruppe sind Übergänge der ID a dipolverboten, weisen also keine Oszillatorstärke auf^[121]. In der Punktgruppe S₆ sind Übergänge, welche den IDs ag bzw. eg angehören, dipolverboten.

Oszillatorstärken. Die errechneten Oszillatorstärken sind generell mit dem Experiment nicht stimmig in Einklang zu bringen und wurden daher lediglich qualitativ als Orientierung bei der Zuordnung verwendet.

^[121] Bei der Berechnung ohne die Verwendung von Symmetrie (Punktgruppe C₁) haben diese Übergänge zwar nichtverschwindende, aber sehr geringe Oszillatorstärken.

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Bes.	Orbitale Virt.	Beitrag / %	Exp. λ / nm
1 ag	282,5	0,00	H	L	90,1	282
1 au	274,8	$5,95 \times 10^{-4}$	H-1	L	76,6	
			H	L+1	20,5	
1,2 eu	258,0	$1,72 \times 10^{-2}$	H-2	L	74,6	257
			H-2	L	17,1	
1,2 eg	255,4	0,00	H-3	L	69,4	
			H-3	L	19,2	
2 au	247,3	$5,32 \times 10^{-4}$	H	L+1	71,8	246
			H-1	L	19,8	
2 ag	244,6	0,00	H	L+2	51,3	
			H-1	L+1	38,1	
3 au	238,6	$1,44 \times 10^{-5}$	H	L+3	60,8	
			H-1	L+2	31,1	
3 ag	238,1	0,00	H-1	L+1	50,3	
			H	L+2	32,9	
			H-1	L+3	10,0	
3,4 eg	231,3	0,00	H-2	L+1	56,6	
			H-2	L+1	18,1	
			H-3	L+2	11,6	
3,4 eu	230,1	$1,27 \times 10^{-2}$	H-3	L+1	45,6	224
			H-2	L+2	32,7	
4 au	227,1	$3,71 \times 10^{-5}$	H-1	L+2	61,6	
			H	L+3	35,7	
5,6 eu	225,8	$3,12 \times 10^{-3}$	H-2	L+2	35,1	
			H-3	L+1	31,4	
			H-3	L+3	17,0	
5,6 eg	225,7	0,00	H-2	L+3	36,8	
			H-3	L+2	34,4	
			H-2	L+1	12,2	
4 ag	224,9	0,00	H-1	L+3	83,0	
7,8 eu	223,2	$1,38 \times 10^{-2}$	H	L+4	83,4	

Tabelle 5.5.: Berechnete UV-Übergänge des *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) Dimers verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums.

Mit der Beziehung 5.3 kann über die Fläche einer Bande^[122] die Oszillatorstärke f des zugehörigen Überganges abgeschätzt werden^[123].

$$f \equiv 4,3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\tilde{\nu} \quad (5.3)$$

Für die Bande bei 257 nm (vgl. Abbildung 5.20) ergibt sich eine integrierte Fläche von $1,39 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, und damit eine Oszillatorstärke von $5,99 \times 10^{-2}$, was zumindest größenordnungsmäßig dem berechneten Wert von $1,72 \times 10^{-2}$ (Dimer) bzw. $3,17 \times 10^{-2}$ (Sessel 1) entspricht.

Simulierte Spektren. Empirisch stellte sich heraus, dass die Wurzel aus der Oszillatorstärke besser mit der Intensität der experimentellen Banden korreliert als die reine Oszillatorstärke^[124]. So ist es möglich, aus den Daten der Rechnungsergebnisse Spektren zu simulieren, welche aus Gaussfunktionen zusammengesetzt sind. Die simulierten Spektren von (5) sind in Abbildung 5.20 gezeigt.

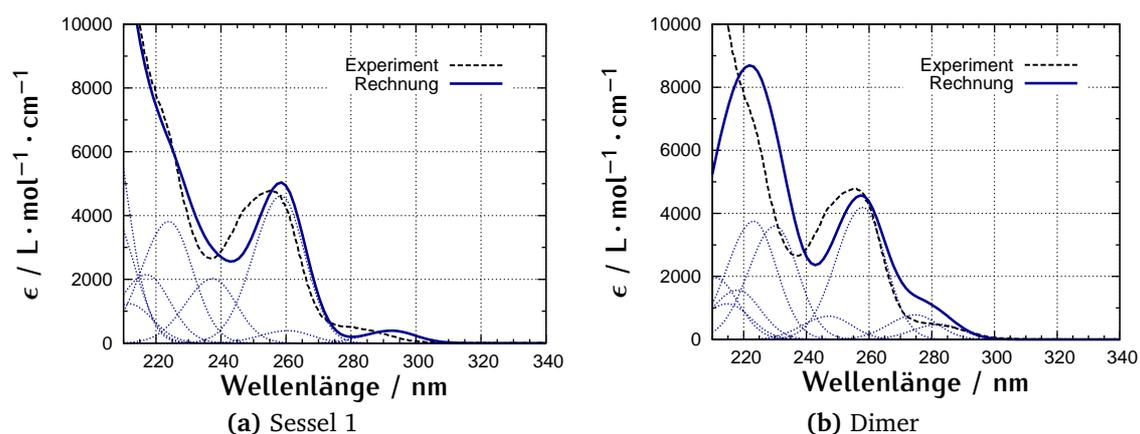


Abbildung 5.20.: Vergleich der auf Basis der Rechnungen simulierten UV-Spektren von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) mit dem experimentellen Spektrum.

^[122] Diese erhält man durch Integration der jeweiligen Bande in einem Spektrum, in welchem der Extinktionskoeffizient ϵ (in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) aufgetragen ist.

^[123] N. J. TURRO, *Modern molecular photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, California, 1978, S. 87.

^[124] Dies hat jedoch keinerlei theoretisch erklärable Grundlage, sondern wurde lediglich zum Zwecke der Visualisierung der Rechnungsergebnisse durchgeführt.

Sessel 1. Betrachtet man die berechneten Übergänge für das S_1^{cc} Konformer (Tabelle 5.4), so fällt auf, dass der HOMO→LUMO Übergang bei Berechnung in C_1 -Symmetrie eine sehr geringe Oszillatorstärke aufweist, genauso wie auch der HOMO→LUMO+1 Übergang. In C_3 -Symmetrie erweisen sich diese Übergänge als dipolverboten, da sie der ID a angehören. Beim Vergleich dieses Ergebnisses mit dem experimentellen UV-Spektrum zeigt sich jedoch, dass die längstwellige Bande dennoch detektierbar ist.

UV Spektrum Dimer. Nachdem spektroskopische Untersuchungen (vgl. Abschnitte 4.3 (IR) bzw. 4.4 (NMR)) von (5) auf das Vorliegen des Dimers in Lösung hindeuteten, schien es sinnvoll, auch das experimentelle UV-Spektrum im Hinblick auf die Rechnungsergebnisse für das Dimer zu betrachten. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Wie beim Sessel 1 ist auch beim Dimer der HOMO→LUMO Übergang dipolverboten. Das Auftreten dieser Bande im experimentellen UV-Spektrum wird daher wahrscheinlich dadurch möglich, dass das Molekül durch Schwingungen verzerrt wird, sodass der Übergang bei Auslenkung aus der Gleichgewichtsgeometrie dennoch ein Dipolmoment und damit Intensität aufweist (vibronische Kopplung)^[125]. Diese Erklärung trifft sowohl auf D als auch auf das S_1^{cc} Konformer zu (vgl. auch Diskussion der Spektren der Adamantanoide, Abschnitt 5.3.4.2).

Vergleich Dimer–Sessel 1. Die Positionen der Banden werden durch die UV-Rechnungen beider Strukturen, des S_1^{cc} Konformers sowie des Dimers, innerhalb von ± 10 nm gut wiedergegeben. Beide Rechnungen weisen die experimentelle Bande bei 257 nm als stark und von den anderen Übergängen deutlich abgesetzt aus (Abbildung 5.20), und ergeben ähnliche Wellenlängen: 259 bzw. 258 nm.

Sieht man sich die weiteren Übergänge im Detail an, so fällt auf, dass manche besser zu S_1^{cc} , andere besser zum Dimer passen. Z.B. liegt die Wellenlänge der längstwelligen Bande (HOMO→LUMO Übergang) im Experiment bei 282 nm. Die Rechnung des S_1^{cc} Konformers ergab 293 nm, die des Dimers hingegen 283 nm, für letzteres also eine deutlich bessere Übereinstimmung.

In der kurzwelligen Region des Spektrums ist eine Bande bei 224 nm als Schulter erkennbar. Die Rechnungen geben diese bei S_1^{cc} mit 224 nm, beim Dimer mit 230 nm wieder, harmonierten also in ersterem Fall besser.

[125] M. MIURA, Y. AOKI und B. CHAMPAGNE, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, S. 084103.

Daher liegt der Schluss nahe, dass das Dimer nicht als starres Molekül zu verstehen ist (wie es bei kovalenten Bindungen der Fall wäre), sondern Moleküldynamik Spielraum für Orbitalveränderungen zwischen den Extremen „Sessel 1“–„Dimer“ gibt, und damit das beobachtete Spektrum einer Art Mischform dieser beiden Strukturen entspricht.

5.3.4.2. Anregungen der Adamantanoide

Symmetrie. Die adamantanoiden Derivate von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (**5**) sind in ihrer Konformation fixiert. Dadurch entfällt die Konformerproblematik und es muss – im Gegensatz zur Stammverbindung – von vorneherein nur *eine* Struktur in Betracht gezogen werden, wenn experimentelle Befunde mit Rechnungsergebnissen verglichen werden sollen. Im Allgemeinen ist den Adamantanoiden eine höhere Symmetrie als jene der Stammverbindung (C₃) zu eigen, sie besitzen drei zusätzliche vertikale Spiegelebenen und gehören damit der C_{3v}-Punktgruppe an.

Die berechneten Übergänge sind den irreduziblen Darstellungen ID a₁, a₂ und e zuzuordnen, wobei Übergänge in a₂ dipolverboten sind. Zu letzterer gehören auch der HOMO→LUMO Übergang, sowie der energetisch ähnliche HOMO→LUMO+1 Übergang. Wie auch bei (**5**) (Abschnitt 5.3.4.1) sind diese Banden trotz Verbotes im experimentellen Spektrum detektierbar. Im Falle von MeSiO₃CHS (**10**) sind sogar beide Banden eindeutig als solche zu erkennen, besonders bei höher konzentrierten Lösungen (Abbildung 5.21b).

Tabelle 5.6 zeigt die ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten Übergänge von (**10**) mit den Peakfitting Ergebnissen, insbesondere bei den erwähnten verbotenen Übergängen. Die Abweichungen betragen maximal ±4 nm. Abbildung 5.21a zeigt das simulierte UV-Spektrum im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum und unterstreicht diesen Befund. Offenbar ist die DFT (respektive das B₃-LYP Funktional) in der Lage, die in diesem Molekül vorkommende Art der Übergänge akkurat zu beschreiben. Erleichternd kommt hinzu, dass das Spektrum ohne die Konformerproblematik einfacher ist.

Bei MeGeO₃CHS (**13**) sind die Verhältnisse ähnlich gelagert. Tabelle 5.7 zeigt, dass auch hier gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht, wenn auch nicht so gute wie bei (**10**). Auch das simulierte Spektrum sieht dem experimentellen sehr ähnlich (Abbildung 5.22). Die bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums gegenüber (**10**) (vgl. auch Abschnitt 4.1) wird durch die Rechnung wiedergegeben. Am betreffenden Übergang sind das HOMO–1 und das LUMO beteiligt. Der Grund für diese Verschiebung

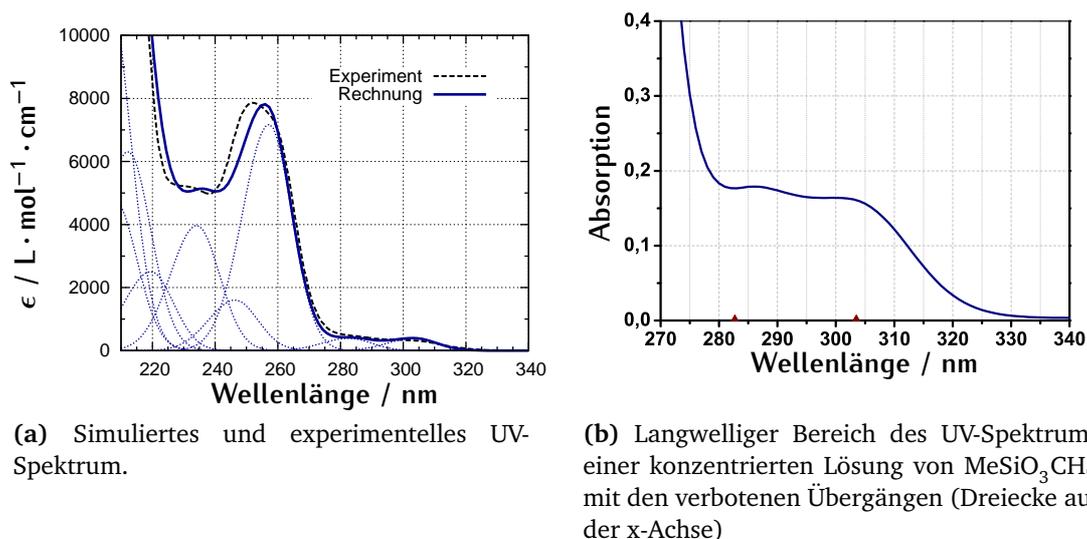


Abbildung 5.21.: Vergleich des simulierten UV-Spektrums von MeSiO_3CHS (10) mit dem experimentellen Spektrum.

wird bei Analyse der MO-Diagramme dieser Verbindungen erklärbar (Abschnitt 5.3.3, Seite 64).

In der Derivatreihe der vierten Hauptgruppe wurde auch das Zinn-Derivat und dessen

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Bes.	Orbitale Virt.	Beitrag / %	Exp. λ / nm
1 a2	303,5	0,00	H	L	93,9	303
2 a2	282,7	0,00	H	L+1	94,4	283
1 e	257,2	$7,63 \times 10^{-2}$	H-1	L	96,6	261
2 e	246,4	$3,80 \times 10^{-3}$	H-1	L+1	96,7	250
3 e	234,2	$2,33 \times 10^{-2}$	H	L+2	93,9	232
3 a2	220,7	0,00	H	L+3	97,7	
4 e	219,3	$9,29 \times 10^{-3}$	H	L+4	92,0	
5 e	212,3	$5,90 \times 10^{-2}$	H-2	L	91,7	
4 a2	211,5	0,00	H-1	L+2	94,6	
1 a1	211,1	$2,50 \times 10^{-3}$	H-1	L+2	95,0	
6 e	207,8	$3,42 \times 10^{-2}$	H-1	L+2	85,8	
7 e	205,5	$2,06 \times 10^{-1}$	H-2	L+1	89,3	

Tabelle 5.6.: Berechnete UV-Übergänge von MeSiO_3CHS (10) verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums.

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Orbitale		Beitrag / %	Exp. λ / nm
			Bes.	Virt.		
1 a2	310,0	0,00	H	L	97,5	308
2 a2	281,6	0,00	H	L+1	97,8	287
1 e	265,9	$4,80 \times 10^{-2}$	H-1	L	97,8	268
2 e	248,6	$3,56 \times 10^{-4}$	H-1	L+1	97,2	256
3 e	235,6	$2,23 \times 10^{-2}$	H	L+2	93,7	235
3 a2	227,9	0,00	H	L+3	97,8	
4 e	220,2	$1,25 \times 10^{-3}$	H	L+4	89,2	
5 e	217,5	$2,88 \times 10^{-2}$	H-2	L	92,4	
4 a2	214,6	0,00	H-1	L+2	92,8	
1 a1	214,1	$3,46 \times 10^{-3}$	H-1	L+2	95,7	
6 e	210,9	$3,88 \times 10^{-2}$	H-1	L+2	85,7	

Tabelle 5.7.: Berechnete UV-Übergänge von MeGeO_3CHS (**13**) verglichen mit den Peakfitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums.

elektronisches Spektrum berechnet (def2-TZVP Basissatz mit def2-ECP für Sn). Da die Verbindung MeSnO_3CHS (**14**) nicht isoliert werden konnte, liegt kein experimentelles UV-Spektrum vor, mit welchem dieses Ergebnis verglichen werden könnte. Die Rechnungsergebnisse sagen aber voraus, dass sich das Spektrum von (**14**) stark von den vorangegangenen unterscheidet. In Abbildung 5.23 ist das zugehörige simulierte Spektrum dargestellt, die Tabelle mit den berechneten UV-Übergängen findet sich in Anhang A.2.

Der Hauptgrund für die Andersartigkeit liegt an der deutlichen Beteiligung von *d* Orbitalen des Zinns an den unbesetzten Orbitalen (siehe Abbildung 5.18, Seite 67).

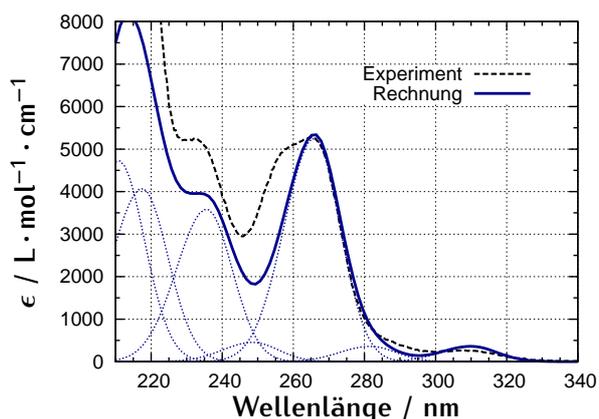


Abbildung 5.22.: Vergleich des simulierten UV-Spektrums von MeGeO_3CHS (**13**) mit dem experimentellen Spektrum.

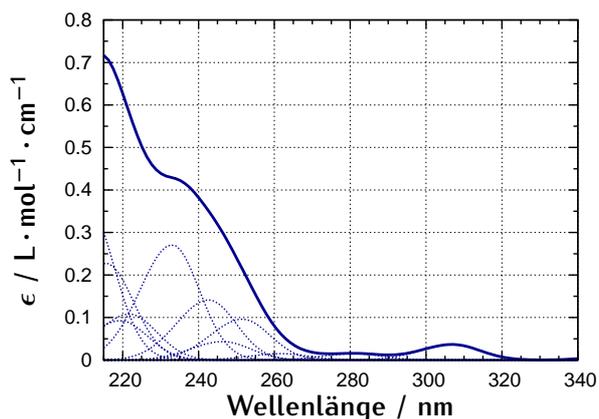


Abbildung 5.23.: Simuliertes UV-Spektrum von MeSnO_3CHS (14).

Bei PO_3CHS (17) sind die langwelligeren Banden des experimentellen Spektrums mittels Peakfitting aufgrund ihrer Form nicht zuverlässig lokalisierbar. Für das prominente Maximum im Spektrum ist dies jedoch nicht der Fall und die Lagen der beiden Banden, welche das Absorptionsmaximum bilden (gemäß dem Peakfitting 241 und 252 nm) werden durch die Rechnung richtig wiedergegeben (242 bzw. 251 nm siehe Tabelle 5.8). Das simulierte Spektrum gibt den Verlauf des experimentellen Spektrums qualitativ richtig wieder, die Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge passen in diesem Fall jedoch besonders schlecht zu den experimentellen Daten (Abbildung 5.24).

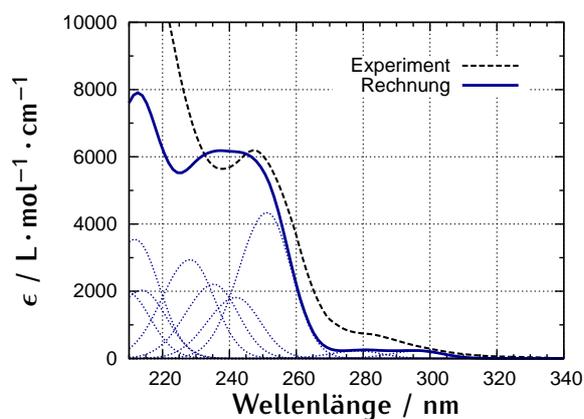


Abbildung 5.24.: Simuliertes UV-Spektrum von PO_3CHS (17).

Irred. Darst.	λ / nm	Os. St.	Bet. Bes.	Orbitale Virt.	Beitrag / %	Exp. λ / nm
1 a2	296,6	0,00	H	L	89,8	293
2 a2	278,6	0,00	H	L+1	90,4	280
1 e	251,3	$8,41 \times 10^{-2}$	H-1	L	93,5	252
2 e	242,0	$1,47 \times 10^{-2}$	H-1	L+1	89,6	242
3 e	239,3	$9,26 \times 10^{-4}$	H	L+2	88,5	
1 a1	235,4	$2,17 \times 10^{-2}$	H-2	L	91,5	
2 a1	228,3	$3,85 \times 10^{-2}$	H-2	L+1	90,9	
4 e	217,9	$2,30 \times 10^{-3}$	H	L+3	94,3	
3 a2	215,5	0,00	H	L+4	73,4	
			H-1	L+2	22,2	
4 a2	214,0	0,00	H-1	L+2	75,4	
			H	L+4	23,6	
3 a1	213,7	$1,83 \times 10^{-2}$	H-1	L+2	95,9	
5 e	211,8	$5,60 \times 10^{-2}$	H-1	L+2	84,8	

Tabelle 5.8.: Berechnete UV-Übergänge von PO₃CHS (17) verglichen mit den Peak-fitting Ergebnissen des experimentellen UV-Spektrums.

5.3.4.3. OH-Substituenteneinfluss auf UV-Spektren

Vergleicht man die experimentellen UV-Spektren von CHS (1), CHSOH (8) und *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5), so fällt auf, dass der HOMO→LUMO Übergang mit zunehmender Zahl der OH-Gruppen zu höherer Wellenlänge verschoben wird (258 nm, 271 nm bzw. 283 nm, siehe Abbildung 5.25), die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen wird also geringer. Dies kann theoretisch in einer Destabilisierung des HOMO und/oder einer Stabilisierung des LUMO begründet sein. Die berechneten Energieniveaudiagramme dieser Verbindungen zeigen, dass beide Effekte zum Tragen kommen. Der größere Teil fällt auf die progressive Senkung der Energie des LUMO aus, während die Energie des HOMO nur sehr geringfügig steigt.

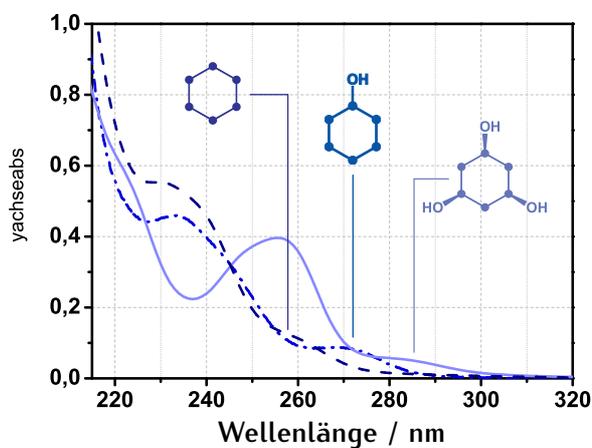


Abbildung 5.25.: Vergleich der UV-Spektren von CHS (1), CHSOH (8) und *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) (alle in Hexanlösung).

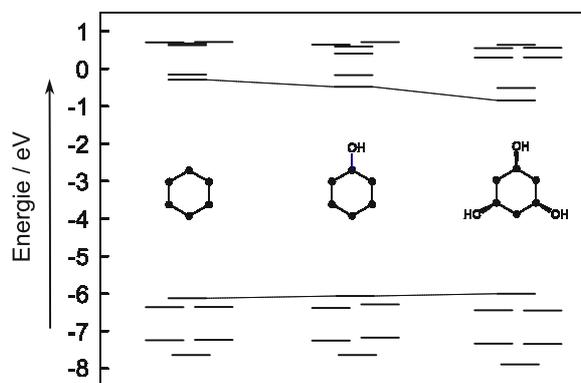


Abbildung 5.26.: Vergleich der Energieniveaudiagramme von CHS (1), CHSOH (8) (globales Minimum, Sessel mit axialer OH-Gruppe) und *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5), Sessel 1 Konformer.

5.3.5. Angeregte Zustände

5.3.5.1. Allgemeines

Tritt ein Molekül mit Strahlung geeigneter Energie in Wechselwirkung, so kann dieses in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Von diesem Prozess kann angenommen werden, dass er um mehrere Größenordnungen schneller vonstatten geht als sich die Kerne des Moleküls reorientieren können. In diesem Fall spricht man von *vertikaler Anregung*. Zur Berechnung der notwendigen Anregungsenergien z.B. mit **TDDFT** ist es daher nur erforderlich, die Geometrie des Grundzustandes (S_0) zu kennen.

Will man das Phänomen der Fluoreszenz beschreiben, so muss man jedoch die auf eine elektronische Anregung $S_0 \rightarrow S_1$ ^[126] folgenden Prozesse berücksichtigen (Gleichung 5.4).



Nach einer Anregung reagieren die Kerne auf die geänderte elektronische Situation. Durch diese Änderung $S_1' \rightarrow S_1$ entsteht eine neue, relaxierte Geometrie des angeregten Zustandes, aus welcher die De-Excitation $S_1 \rightarrow S_0'$ zum elektronischen Grundzustand, gegebenenfalls unter Aussendung von Strahlung geringerer Energie, erfolgen kann. Der nachfolgende Prozess der Relaxation zur Grundzustandsgeometrie ist für die Fluoreszenz nicht mehr von Bedeutung.

Aus dieser Kurzdarstellung ist ersichtlich, dass es notwendig ist, die Geometrie des ersten angeregten Zustandes S_1 zu kennen. Es ist davon auszugehen, dass der erste angeregte Zustand in den interessierenden Molekülen einem Singulett diradikal entspricht, da die im Grundzustand gepaarten Elektronen in S_1 ohne Spinumkehr auf zwei **MOs** verteilt sind.

Zur korrekten Beschreibung eines solchen Zustandes auf Basis von Wellenfunktionen ist daher mehr als eine Determinante notwendig. So müsste eine Multikonfigurationsmethode wie **CASSCF** verwendet werden, welche den Nachteil hat, dass sie bereits bei Molekülen mittlerer Größe sehr rechenaufwändig wird. Insbesondere konvergieren die **SCF**-Rechnungen langsam oder überhaupt nicht, sobald eine größere Anzahl an Elektronen und Orbitalen für eine Anregung berücksichtigt werden soll. Das Kriterium des aktiven

^[126] Wird in einen höheren Zustand $S_{n>1}$ angeregt, so erfolgt meist schnelle strahlungslose Relaxation zum niedrigsten angeregten Zustand S_1' .

Raumes ist überdies auch ein verhältnismäßig willkürliches. Ein zu klein gewählter aktiver Raum (z.B. zwei Elektronen, zwei Orbitale) führt zum Aufbrechen von Bindungen und nachfolgender Divergenz des SCF Verfahrens.

In Fällen, in denen der Grundzustand des Moleküls mit *einer* Determinante beschrieben werden kann, und der angeregte Zustand durch die Anregung *eines* Elektrons aus dem Grundzustand resultiert, können jedoch auch mit Eindeterminantenmethoden korrekte Ergebnisse erzielt werden^[127]. Eine solche – allerdings ebenfalls sehr rechenintensive – Methode, mit welcher diese Fragestellung behandelt werden kann, ist die Second Order Approximate Coupled Cluster (cc2) Methode.

Als weitaus weniger rechenintensive Methode bietet sich TDDFT an. Bei Verwendung von TDDFT und reinen Funktionalen kann zudem von der *Resolution of Identity* (RI) Näherung Gebrauch gemacht werden, was den Rechenaufwand zusätzlich verringert.

5.3.5.2. Testmolekül MeSiO₃CHS

In Abschnitt 5.3.4.2 wurde bereits erläutert, dass adamantanoide Strukturen aufgrund ihrer Symmetrie und ihres verhältnismäßig starren Gerüsts vorteilhafte Voraussetzungen für den Vergleich berechneter Eigenschaften mit experimentellen Daten bieten. Nachdem lediglich für die mit Silizium überbrückten Derivate experimentelle Fluoreszenzdaten vorliegen, wurde MeSiO₃CHS als Testmolekül ausgewählt, um Geometrieoptimierungen angeregter Zustände mit verschiedenen Methoden zu evaluieren.

Die Anregungen in (10) können unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen angehören. Jeder der Anregungswege a1, a2 und e in Abbildung 5.27 würde theoretisch zu unterschiedlichen angeregten Zuständen und damit auch zu verschiedenen Geometrien führen.

In der Praxis relaxieren höherenergetische Anregungen als die HOMO→LUMO Anregung jedoch meist schnell in den tiefsten angeregten Zustand (Wege A und B), wobei die vertikalen, nach unten zeigenden Pfeile die elektronische Relaxation andeuten, welche – wie eingangs erläutert – strahlungslos vonstatten geht (z.B. über Schwingungen oder Stöße). Es kann also der emittierende Zustand auch von höher angeregten Zuständen her populiert werden.

Experimentell zeigten sich für (10) zwar eine Abhängigkeit der Lage des Emissionsmaximums von der Anregungswellenlänge, welche im Sinne einer dualen Fluoreszenz interpretiert werden kann (vgl. Abschnitt 4.2, Seite 38), die Berechnungen wurden jedoch

^[127] R. BAUERNSCHMITT und R. AHLRICHS, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, S. 454–464.

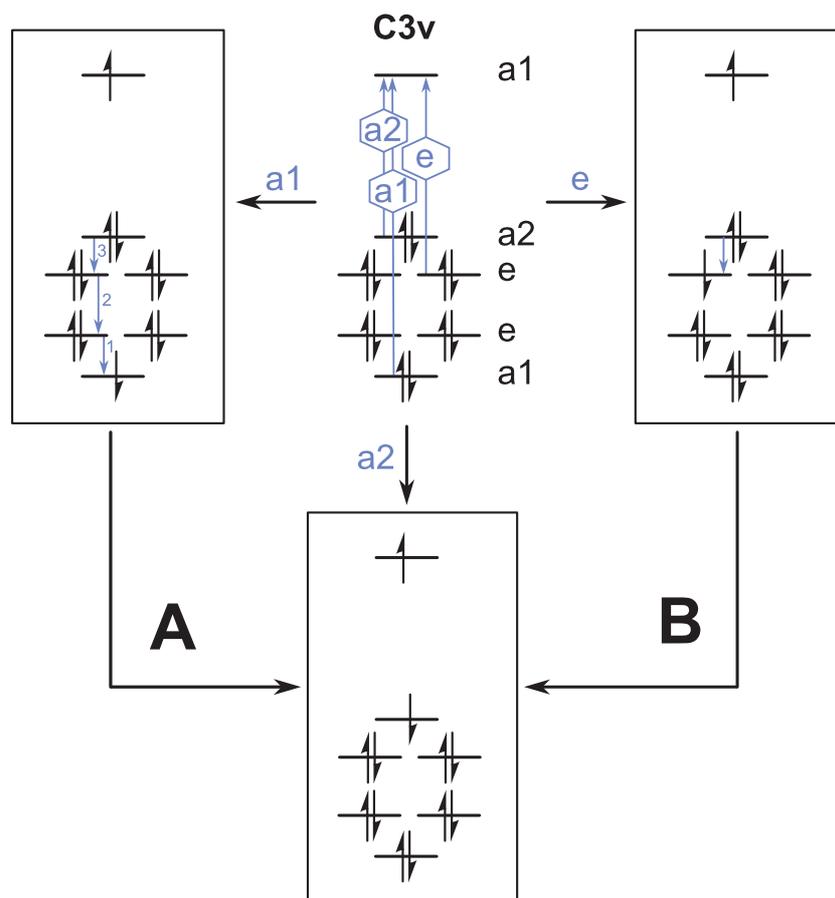


Abbildung 5.27.: Schematische Darstellung der Anregungsmöglichkeiten von MeSiO₃CHS entsprechend den irreduziblen Darstellungen a₁, a₂ und e. Auf dem Weg der strahlungslosen Relaxation könnten höhere angeregte Zustände zum ersten angeregten Zustand übergehen (Weg A bzw. B).

aufgrund der geringen Differenzen (368 bzw. 379 nm) den ersten angeregten Zustand beschränkt.

Der Übergang in den ersten angeregten Zustand gehört in C_{3v}-Symmetrie der irreduziblen Darstellung a₂ an. Nachdem man jedoch nicht davon ausgehen kann, dass in der Geometrie eines angeregten Zustandes die volle Symmetrie erhalten bleibt, wurde für die Geometrieoptimierung maximal C_s Symmetrie verwendet. In dieser Punktgruppe gehört die HOMO→LUMO Anregung der irreduziblen Darstellung a'' an, die HOMO-1→LUMO Anregung der **ID** a'.

DFT Methoden. Zunächst wurde das B-P Funktional ausgewählt und es wurden damit Geometrieoptimierungen des ersten Angeregten Zustandes unter Verwendung der **RI**

Näherung in C_s - und C_1 -Symmetrie durchgeführt. Die Emissionswellenzahlen, welche resultierten, betragen $15\,680\text{ cm}^{-1}$ (637,8 nm, C_s) bzw. $15\,090\text{ cm}^{-1}$ (662,6 nm, C_1). Dass die Optimierung in C_1 Symmetrie zu einer niedrigeren Anregungsenergie als in C_s führte, deutet darauf hin, dass in der angeregten Geometrie keine Symmetrie mehr vorhanden ist, die Optimierung daher *ohne* die Verwendung von Symmetrie durchgeführt werden müsste.

Die erhaltenen Energien sind, verglichen mit dem Experiment ($26\,320\text{ cm}^{-1}$ bzw. 380 nm) auch viel zu niedrig. Mit dem $B_3\text{-LYP}$ Funktional ergaben sich $23\,480\text{ cm}^{-1}$ (425,9 nm, C_s) und $21\,170\text{ cm}^{-1}$ (472,4 nm, C_1). Auch hier zeigte sich also, dass die C_s Geometrie nicht der stabilsten entspricht. Eine Frequenzrechnung auf diese Geometrie ergab folgerichtig auch zwei imaginäre Frequenzen ($-117,8\text{ cm}^{-1}$ und $-68,7\text{ cm}^{-1}$), welche asymmetrischen Si-Si Streckschwingungen und Si-Si-C Winkeldeformationsschwingungen entsprechen.

Die Frequenzrechnung auf die C_1 Geometrie zeigt hingegen *keine* imaginären Frequenzen, und ist daher als Minimumgeometrie zu betrachten. Die erhaltenen Anregungsenergien liegen zwar näher am experimentellen Wert, sind jedoch immer noch zu niedrig.

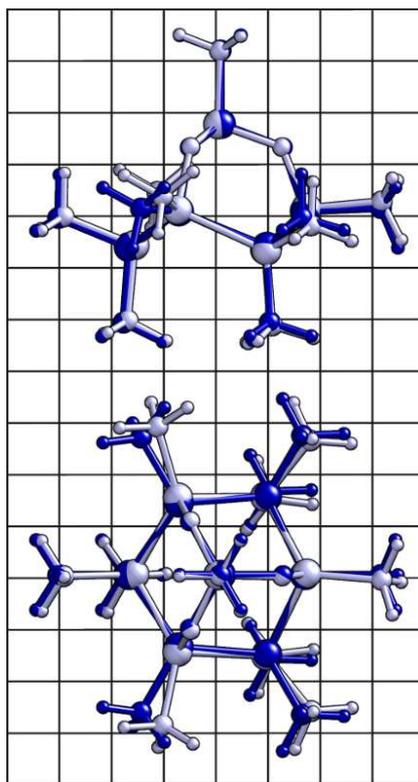


Abbildung 5.28.: Vergleich der mit $B_3\text{-LYP}$ in C_1 Symmetrie optimierten Geometrien des Grundzustandes (dunkelblau) bzw. des ersten angeregten Zustandes (hellblau) von $\text{MeSiO}_3\text{CH}_3$ (10).

Geometrie. Dennoch soll im Folgenden die mit TDDFT, B3-LYP in C_1 optimierte Geometrie gezeigt und diskutiert werden (Abbildung 5.28). Die Geometrieänderung, welche beim Übergang in den angeregten Zustand vonstatten geht, ist verhältnismäßig stark. Die Veränderung von Bindungslängen und -winkeln führt zu einer erheblichen Verzerrung des gesamten Moleküls, welche sich augenscheinlich besonders an den äquatorialen Methylgruppen (außerhalb der ehemaligen Spiegelebene) bemerkbar macht (siehe Abbildung 5.28). Die entsprechenden Si-C Bindungen werden ein wenig länger (1,897 plus 0,026 Å), die dritte äquatoriale Si-C Bindung bleibt beinahe unverändert. Sämtliche Si-Si Bindungslängen werden vergrößert, manche nur geringfügig, andere erheblich (2,393 Å plus 0,010 bis 0,147 Å). Die Si-O Bindungslängen der SiO_3 Gruppe an der Spitze des Moleküls (1,667 Å), sowie die der Ring SiO Gruppen (1,706 Å) ändern sich wenig, werden teils gestreckt, teils gestaucht ($\sim \pm 0,04$ Å). Dabei ändern sich die zwei Bindungslängen an den drei Si-O-Si Gruppen jeweils gegengleich gekoppelt, d.h. wenn die Ring-Si-O Bindung expandiert, kontrahiert die entsprechende Si-O Bindung an der Spitze.

Differentielle Elektronendichte. Die Anregung geht mit einer räumlichen Ladungstrennung innerhalb des Moleküls einher. Insbesondere wird Elektronendichte aus σ_{SiSi} Orbitalen σ_{SiC}^* und σ_{SiO}^* Orbitale verschoben (siehe Abbildung 5.29). Das Dipolmoment wächst daher im Zuge der Anregung von 2,17D auf 4,73D, woraus sich schließen lässt, dass dieser angeregte Zustand in polaren Lösungsmitteln stabilisiert wird.

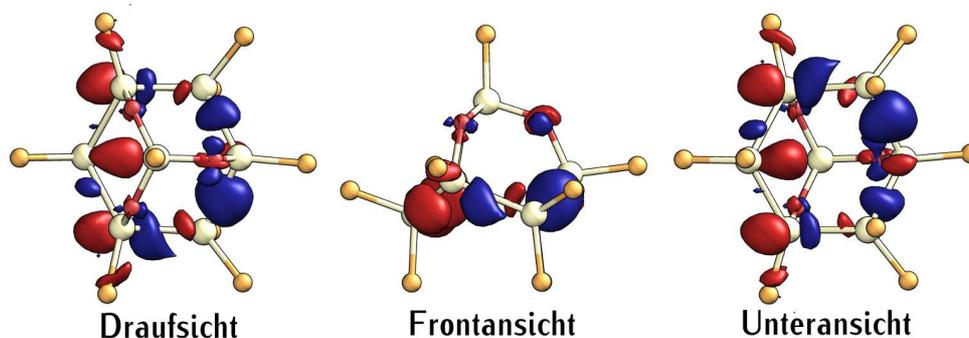


Abbildung 5.29.: Differentielle Elektronendichte des ersten angeregten Zustandes von $\text{MeSiO}_3\text{CH}_3$ (10). Die Oberflächen stellen eine Änderung der Elektronendichte von $0,004 e/a_0^3$ dar; rot steht für zunehmende, blau für abnehmende Elektronendichte.

CC2. Weiters wurde versucht, die äußerst rechenintensive^[128] cc2 Methode anzuwenden, welche als *ab initio* Post-Hartree-Fock Methode im Gegensatz zu Time-dependend Hartree-Fock auch Elektronenkorrelation berücksichtigt. Für eine mit cc2 in C_s Symmetrie optimierte Geometrie des ersten angeregten Zustandes (a'') wurde ein Wert von 365,0 nm (27 400 cm⁻¹) errechnet. Nachdem sich allerdings mit DFT Methoden herausgestellt hatte, dass der angeregte Zustand wahrscheinlich keine Symmetrie besitzt, ist dies auch für cc2 anzunehmen. Deshalb wurde – ausgehend von der mit B3-LYP optimierten C₁ Geometrie – auch mit cc2 eine Optimierung in C₁ begonnen^[129]. Diese Rechnung konnte aufgrund von Hardwareproblemen nicht zu Ende geführt werden. Die dabei erhaltene *vorläufige* Anregungsenergie beträgt 19 900 cm⁻¹ (502,6 nm) und *unterschätzt* damit ebenfalls den experimentell ermittelten Wert.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass es nicht möglich war, mit den derzeit zugänglichen *ab initio* bzw. DFT Methoden mit experimentellen Ergebnissen korrelierende Emissionsenergien des großen Moleküls MeSiO₃CHS zu berechnen. Daher kann auch nicht beurteilt werden, inwiefern die erhaltenen Geometrien reell existierenden Geometrien des emittierenden Zustandes entsprechen.

[128] Ein Zyklus der Geometrieoptimierung in C_s Symmetrie dauerte rund 15 Stunden, die gesamte Optimierung eines angeregten Zustandes – von einer B3-LYP optimierten Geometrie des Grundzustandes ausgehend – dauerte ohne den Einsatz von Parallelisierung etwa 70 Tage.

[129] Dabei kam Parallelisierung zum Einsatz; es wurden acht Prozessoren verwendet

6. Kristallstrukturen

6.1. *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan

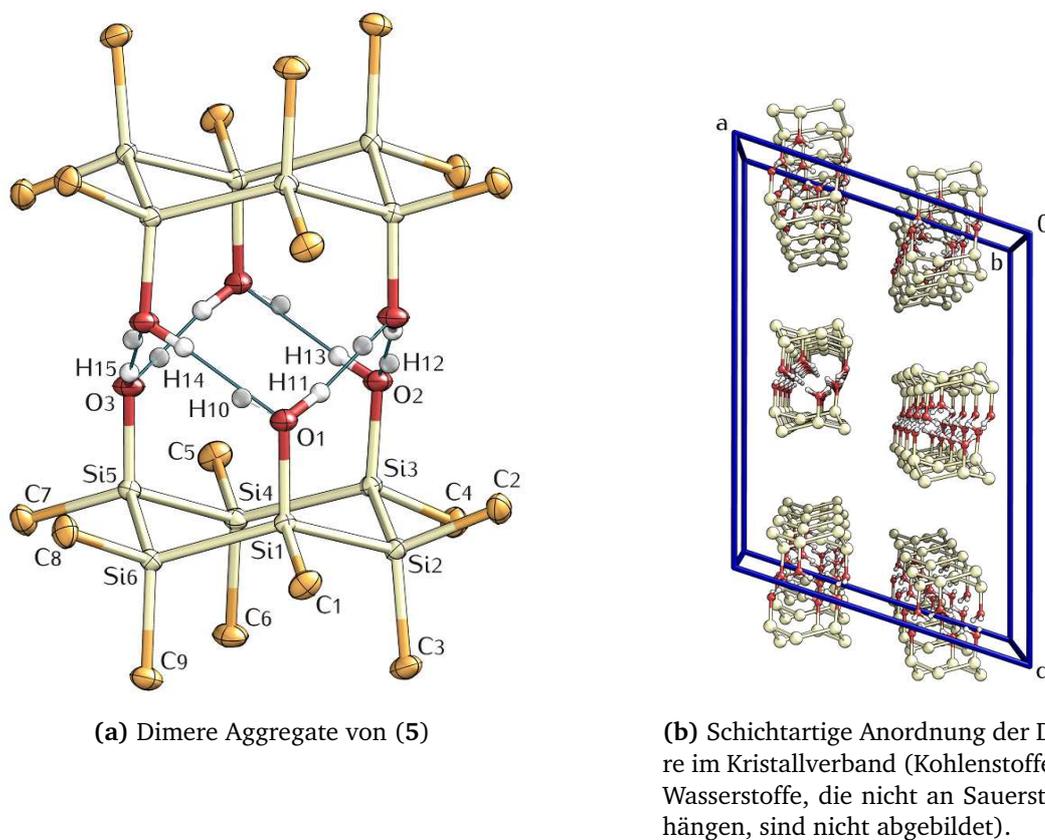


Abbildung 6.1.: Kristallstruktur von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5).

In der Kristallstruktur von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) liegt der Si₆-Ring in einer Sesselkonformation vor, wobei der Ringdiederwinkel (RDW) durchschnittlich $54,3 \pm 2,3^\circ$ beträgt ($62,22^\circ$ in Wöhler Siloxen^[130]). Die drei Hydroxygruppen nehmen dabei axiale Positionen ein.

^[130] U. DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, W. HÖNLE, A. MOLASSIOTI-DOHMS, S. FINKBEINER und J. WEBER, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1997, 56, S. 13132–13140.

Die Moleküle bilden Dimere, in welchen die OH-Gruppen einander zugewandt sind, so dass sich sechs intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dieses fassartige Strukturmotiv ist z.B. von einem POSS(OH)₃^[131] oder auch von einem Trihydroxytrisiloxan^[132] (ROESKY) literaturbekannt.

Der mittlere intramolekulare O–O Abstand beträgt 4,00±0,12 Å, der intermolekulare 2,72±0,02 Å und der Abstand der Sauerstoffebenen voneinander 1,429 Å. Tabelle 6.1 zeigt einen Vergleich dieser Strukturparameter mit den beiden vorher genannten Strukturen.

	(5)	POSS(OH) ₃	Roesky
$d(\text{O}-\text{O})_{\text{intra}} / \text{Å}$	4,00±0,12	4,05±0,34	3,83
$d(\text{O}-\text{O})_{\text{inter}} / \text{Å}$	2,72±0,02	2,66±0,01	2,71
$d(\text{O}_3-\text{O}_3)_{\text{inter}} / \text{Å}$	1,429	1,227	1,574

Tabelle 6.1.: Vergleich von Strukturparametern der Triolverbindungen (Fass-Strukturen)

Die drei Hydroxy-Wasserstoffatome konnten als sechs Restelektronendichtepeaks am Sauerstoff lokalisiert werden. Es liegt also eine Fehlordnung auf je zwei Positionen vor, weshalb in Abbildung 6.1 jeder Sauerstoff scheinbar zwei Wasserstoffe trägt.

Der O–H-Abstand wurde per DFIX 0,84 (SHELXL-97^[133]) eingeschränkt. Daraufhin wurden die Wasserstoffe mittels PART-Anweisung in zwei Domänen gruppiert; Wasserstoffe I1, I3 und I5 in eine, I0, I2 und I4 in die andere. Die Besetzungsparameter nach Verfeinerung ergaben 53±1% für die erste Domäne, folglich 47% für die zweite, abhängige Domäne. Die O–H···O Bindungen sind mit 169,2±3,8° etwas gewinkelt und die O–H Bindung ist dementsprechend gegenüber der darunterliegenden Si–Si Bindung etwas nach außen gedreht ($\angle\text{SiSiOH} = 3\text{-}11^\circ$).

Die Dimere sind im Gitter schichtartig entlang der b-Achse angeordnet, während deren Verbindungsachsen beinahe parallel zur c-Achse orientiert sind (Abbildung 6.1b). So wechseln sich immer unpolare und polare Schichten ab.

Die Si–Si Bindungslängen sind mit 2,350±0,002 Å geringfügig länger als jene in Dodecymethylcyclohexasilan (2,338±0,005 Å). Die Si(O)–C Bindungslänge von 1,878±0,002 Å ist gegenüber der Si–C_{eq} (1,890±0,001 Å) verkürzt, als eine Konsequenz der Elektronega-

[131] H. LIU, S.-I. KONDO, R. TANAKA, H. OKU und M. UNNO, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, S. 1301–1308.

[132] C. ACKERHANS, H. W. ROESKY, T. LABAHN und J. MAGULL, *Organometallics* **2002**, 21, 3671–3674.

[133] G. M. SHELDRICK, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, S. 112–122.

tivität des Sauerstoffs. Die Bindungslängen $\text{Si}-\text{C}_{\text{eq}}$ und $\text{Si}-\text{C}_{\text{ax}}$ unterscheiden sich jedoch nicht voneinander.

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_6$	
Molekulare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	354,87	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter	$a = 17,6395(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9,9581(3) \text{ \AA}$	$\beta = 108,7390(10)^\circ$
	$c = 24,7392(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	4115,2(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
$\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,146	
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,404	
F(000)	1536	
Kristalldimensionen / mm	0,25 · 0,25 · 0,12	
Θ Bereich / $^\circ$	2,40 < Θ < 34,49	
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28, -15 \leq k \leq 15, -39 \leq l \leq 39$	
Anz. Reflexe gesamt / unabhängig	46220 / 8703 [R(int) = 0,0197]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 34,49^\circ$ / %	99,7	
Daten / restraints / Parameter	8703 / 6 / 190	
Goodness-of-fit von F^2	1,138	
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0189	wR2 = 0,0586
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0226	wR2 = 0,0658
Restelektronendichten / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,385/−0,414	

Tabelle 6.2.: Kristallographische Daten von $\text{CHS}(\text{OH})_3$ (5)

6.2. Adamantanartige Derivate von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5)

Allen adamantanartigen Derivaten von *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5) ist gemein, dass der Si₆-Ring ausschließlich eine Sesselkonformation annehmen kann. Mit dieser Fixierung geht einher, dass der Ring eine Kontraktion erfährt, was sich an einer Vergrößerung der Ringdiederwinkel (RDW) gegenüber der Stammverbindung ablesen lässt. Die Gesamtgestalt des Moleküls ist damit zwar im Wesentlichen festgelegt, die Spitze mit dem jeweiligen Heteroatom variiert aber selbstverständlich in ihrer Gestalt. Zur Charakterisierung und zum Vergleich bieten sich mehrere Strukturparameter an:

- Die Winkelsumme $\sum\{\angle\text{OXO}\}$ bzw. der daraus abgeleitete Pyramidalisierungswinkel (PW) α ^[134]
- Der Winkel $\angle\text{SiOX}$
- Der O–O Abstand

Der Pyramidalisierungswinkel (PW) α bezeichnet, wie stark die drei mit dem an der Spitze sitzenden Atom X verbundenen O-Atome von der horizontalen Ebene abwärts gebogen sind (Abbildung 6.2). Eine planare Struktur hat $\alpha = 0^\circ$, ein perfekter Tetraeder $19,47^\circ$. Je größer also α , desto stärker ist ein Atom X pyramidalisiert bzw. desto stärker zugespitzt ist die XO₃ Anordnung.

Ein mittlerer Winkel α kann nach Gleichung 6.1 aus der Winkelsumme $\sum\{\angle\text{OXO}\}$ berechnet werden.

$$\alpha = \arccos \left[\frac{\sin(\sum\{\angle\text{OXO}\}/6)}{\cos 30^\circ} \right] \quad (6.1)$$

Eine Zusammenfassung ausgewählter Strukturparameter der Verbindungen (verglichen mit CHS(OH)₃) findet sich in Tabelle 6.3, Seite 90.

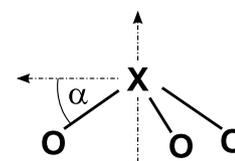


Abbildung 6.2.:
Pyramidalisierungswinkel α

^[134] R. T. BOERE und Y. ZHANG, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, S. 2651–2657.

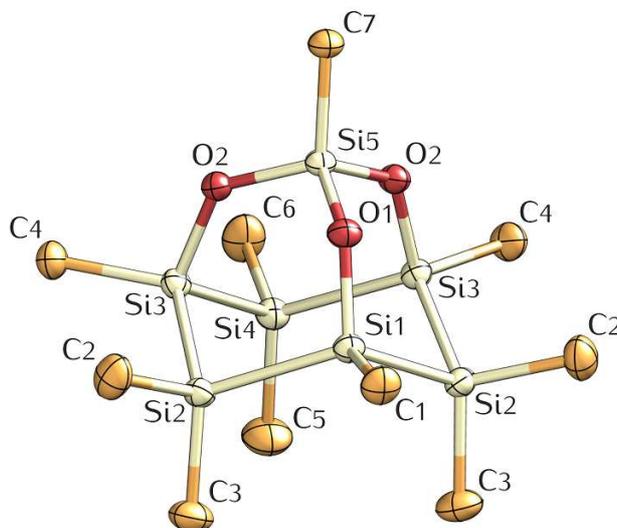
6.2.1. MeSiO_3CHS (10)

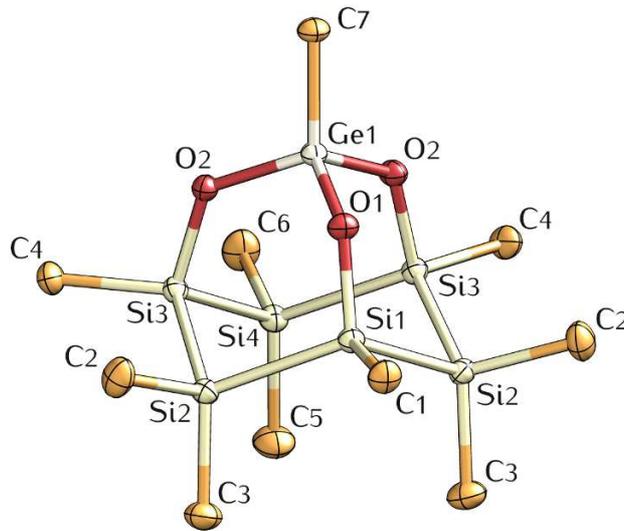
Abbildung 6.3.: Kristallstruktur von MeSiO_3CHS (10).

Der mittlere RDW ist hier $69,88 \pm 0,36^\circ$ und der Ring somit, wie eingangs erwähnt, deutlich stärker kontrahiert als bei der Stammverbindung. Der $\angle\text{OSiO}$ Winkel liegt bei $108,40 \pm 0,06^\circ$, der $\angle\text{SiOSi}$ Winkel beträgt $129,48 \pm 0,36^\circ$ und der O–O Abstand bei $2,650 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Der PW ist damit $\alpha = 20,52^\circ$.

Die Moleküle sind in der Einheitszelle so orientiert, dass die Si-Atome 1, 4 und 5, O2, sowie C7 in einer Spiegelebene (ac-Ebene) liegen, sowie die C7-Si5 Achse parallel zur c-Achse steht. Die C7-Methylgruppen deuten dabei alternierend nach oben und nach unten.

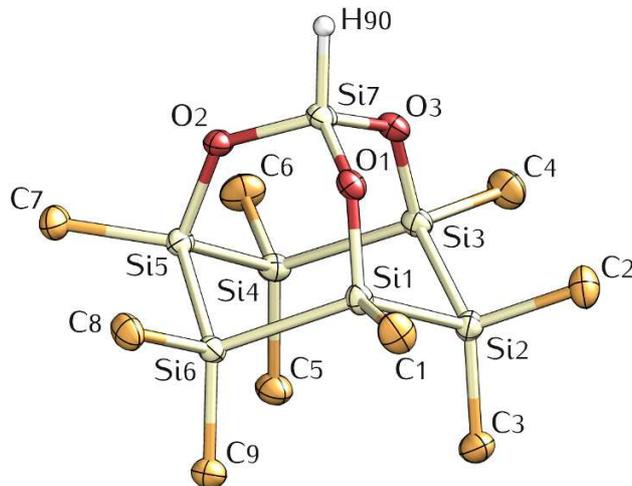
	MeSiO ₃ CHS (10)	MeGeO ₃ CHS (13)	HSiO ₃ CHS (9)	PO ₃ CHS (17)	CpTiO ₃ CHS (31)	CHS(OH) ₃ (5)
$d(\text{Si}-\text{Si}) / \text{Å}$	2,361±0,001	2,362±0,001	2,359±0,007	2,351±0,005	2,355±0,002	2,350±0,002
$d(\text{O}-\text{X}) / \text{Å}$	1,634±0,001	1,763	1,629±0,001	1,620±0,003	1,828±0,001	–
$d(\text{O}-\text{O}) / \text{Å}$	2,650±0,001	2,839±0,002	2,657±0,006	2,522±0,005	2,825±0,032	4,004±0,123
$\angle\text{SiOX} / ^\circ$	129,48±0,33	127,33±0,42	128,4±1,2	136,2±1,3	132,9±1,8	–
$\angle\text{SiSi(O)Si} / ^\circ$	110,94±0,21	110,62±0,04	111,61±0,56	112,45±0,73	110,3±1,7	112,70±0,28
$\angle\text{Si(O)SiSi(O)} / ^\circ$	99,02±0,10	100,11±0,17	99,22±0,48	97,34±0,45	100,7±1,5	110,5±1,4
$\sum\{\angle\text{OXO}\} / ^\circ$	325,21	321,65	328,04	306,51	303,670	–
$\text{PW } \alpha / ^\circ$	20,52	21,64	19,60	26,05	26,82	–
$\text{RDW} / ^\circ$	69,88±0,32	69,09±0,19	69,08±0,63	70,22±0,88	68,8±2,9	54,3±2,3

Tabelle 6.3.: Strukturparameter von MeSiO₃CHS (10), MeGeO₃CHS (13), HSiO₃CHS (9), PO₃CHS (17), CpTiO₃CHS (31) und CHS(OH)₃ (5).

6.2.2. MeGeO_3CHS (13)Abbildung 6.4.: Kristallstruktur von MeGeO_3CHS (13).

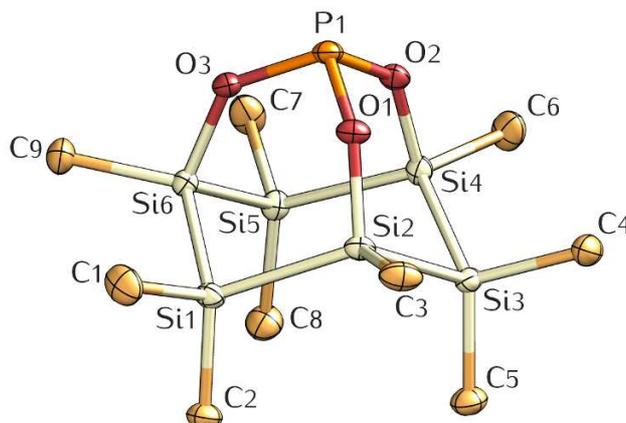
Der Austausch von Si in MeSiO_3CHS (10) durch Ge stellt eine verhältnismäßig kleine strukturelle Störung des adamantanoiden Systems dar, weshalb MeGeO_3CHS (13) isostrukturell mit (10) in der Raumgruppe $C2/m$ kristallisiert. In der Spiegelebene liegen hier Si_i und Si_4 , Ge_1 , O_1 und C_7 , ansonsten sind die Moleküle analog orientiert. Die Zellparameter sind nur geringfügig verschieden, insgesamt ist das Zellvolumen lediglich um 15 \AA^3 größer.

Der O–O Abstand beläuft sich hier auf $2,839 \pm 0,002 \text{ \AA}$, was gegenüber dem Si-Käfig (10) um $0,189 \text{ \AA}$ aufgeweitet ist. Dies ist das Resultat der längeren Ge–O Bindung ($1,763 \text{ \AA}$; $d(\text{Si–O}) = 1,634 \pm 0,001 \text{ \AA}$) und eines kleineren SiOGe Winkels ($127,33 \pm 0,42^\circ$; $\angle \text{SiOX} = 129,48 \pm 0,33^\circ$). Die GeO_3 -Kappe ist allerdings etwas stärker pyramidalisiert ($\alpha = 21,64^\circ$; $\alpha_{(10)} = 20,52^\circ$), während die RDW mit $69,09 \pm 0,19^\circ$ etwas relaxiert sind (der Ring also leicht expandiert ist; $\text{RDW}_{(10)} = 69,88^\circ$).

6.2.3. HSiO_3CHS (9)Abbildung 6.5.: Kristallstruktur von HSiO_3CHS (9).

Obwohl HSiO_3CHS (9) sich scheinbar nur wenig von MeSiO_3CHS (10) unterscheidet, kristallisiert es in einer anderen Raumgruppe ($C2/c$, #15). Es existiert keine gewöhnliche Spiegelebene, und die H–Si Achsen liegen auch zu keiner der kristallographischen Achsen parallel. Das Molekül ist stärker verzerrt, was sich in größerer Schwankungsbreite einiger Strukturparameter bemerkbar macht und einen Vergleich erschwert.

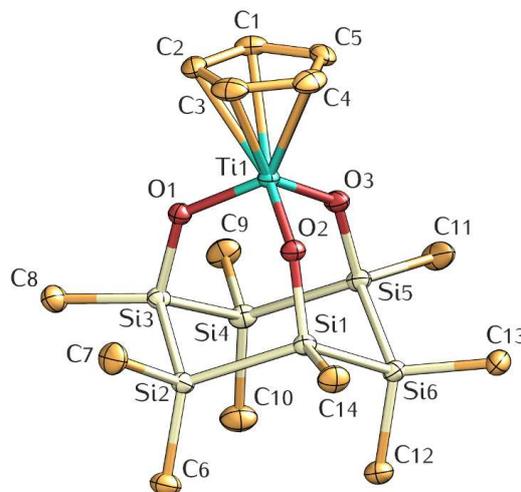
Am auffälligsten ist, dass die **RDW** im Mittel eher jenen des Ge-Käfigs (13) entsprechen, als jenen des MeSi-Käfigs (10) ($69,08 \pm 0,63^\circ$). Die SiO_3 -Kappe ist, verglichen mit den anderen Adamantanoiden, am wenigsten spitz; der **PW** ist mit $\alpha = 19,60^\circ$ dem Wert des Tetraeders ($19,47^\circ$) am ähnlichsten. Der Si–O–Si Bindungswinkel schwankt zwischen $127,00^\circ$ und $129,16^\circ$ (Mittelwert = $128,38 \pm 1,20^\circ$). Der O–O Abstand liegt bei $2,657 \pm 0,006 \text{ \AA}$.

6.2.4. PO_3CHS (17)Abbildung 6.6.: Kristallstruktur von PO_3CHS (17).

PO_3CHS (17) kristallisiert, vermutlich bedingt durch ähnlichen Raumbedarf des freien Elektronenpaares und eines Wasserstoffatoms, isostrukturell mit HSiO_3CHS (9) (vgl. Tabelle 6.4). Die Verbindung weist dabei ein um ca. 70 \AA^3 kleineres Zellvolumen auf. Der Käfig ist von allen anderen adamantanoiden Derivaten am stärksten kontrahiert (mittlerer O–O Abstand: $2,522 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\text{RDW} = 70,21 \pm 0,87^\circ$), als Konsequenz eines großen $\angle\text{SiOP}$ Winkels ($136,2 \pm 1,3^\circ$) und eines kleinen P–O Abstandes ($1,620 \pm 0,003 \text{ \AA}$). Der $\text{PW } \alpha$ beträgt hier $26,05^\circ$.

	MeSiO ₃ CHS (10)	MeGeO ₃ CHS (13)	HSiO ₃ CHS (9)	PO ₃ CHS (17)
Summenformel	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₇	C ₁₀ H ₃₀ GeO ₃ Si	C ₉ H ₂₈ O ₃ Si ₇	C ₉ H ₂₇ O ₃ PSi ₆
Molekulare Masse / g · mol ⁻¹	394,97	439,47	380,94	382,82
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/m	monoklin, C2/m	monoklin, C2/c	monoklin, C2/c
a / Å	15,649(3)	15,539(3)	34,260(7)	33,9407(10)
b / Å	13,917(3)	13,944(3)	8,6060(17)	8,6281(3)
c / Å	10,222(2)	10,307(2)	15,621(3)	15,3874(5)
α = γ / °	90	90	90	90
β / °	97,91(3)	97,89(3)	111,42(3)	110,6200(10)
Zellvolumen / Å ³	2205,1(8)	2220,0(8)	4287,6(15)	4217,4
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	8	8
ρ _{calc} / g · cm ⁻³	1,190	1,315	1,180	1,206
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0,436	0,436	0,446	0,590
F(000)	848	920	1632	2040
Kristalldimensionen / mm	0,38 · 0,28 · 0,22	0,36 · 0,30 · 0,22	0,38 · 0,30 · 0,22	
Θ Bereich / °	1,97 < Θ < 26,36	1,97 < Θ < 26,34	2,45 < Θ < 26,37	2,47 < Θ < 28,54
	-19 ≤ h ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 19	-42 ≤ h ≤ 42	-36 ≤ h ≤ 45
Indexbereich	-17 ≤ k ≤ 17	-17 ≤ k ≤ 17	-10 ≤ k ≤ 10	-11 ≤ k ≤ 10
	-12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 12	-19 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ l ≤ 15
Anz. Refl. ges. / unabh.	8125 / 2343	8174 / 2344	16614 / 4385	5270 / 4289
	[R(int) = 0,0208]	[R(int) = 0,0221]	[R(int) = 0,0422]	[R(int) = 0,0221]
Vollständigkeit bis Θ _{max} / %	99,9	99,4	99,8	99,4
Daten / restraints / Parameter	2343 / 0 / 110	2344 / 0 / 110	4385 / 0 / 185	5270 / 0 / 181
Goodness-of-fit von F ²	1,139	1,074	1,065	1,001
R-Werte I > 2σ(I)	R1 = 0,0266	R1 = 0,0204	R1 = 0,0370	R1 = 0,0346
	wR2 = 0,0690	wR2 = 0,0555	wR2 = 0,0872	wR2 = 0,0720
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0274	R1 = 0,0214	R1 = 0,0478	R1 = 0,0494
	wR2 = 0,0695	wR2 = 0,0559	wR2 = 0,0918	wR2 = 0,0777
Restelektronendichten / e · Å ⁻³	0,310/-0,243	0,531/-0,272	0,499/-0,239	0,531/-0,272

Tabelle 6.4.: Kristallographische Daten von MeSiO₃CHS (10), MeGeO₃CHS (13), HSiO₃CHS (9) und PO₃CHS (17).

6.2.5. CpTiO_3CHS (31)Abbildung 6.7.: Kristallstruktur von CpTiO_3CHS (31).

Der Si_6 -Ring liegt im Festkörper in einer leicht verzerrten, unregelmäßigen Sesselform vor, bei welcher gegenüberliegende Methylgruppen dementsprechend nicht zur Deckung gebracht werden können. Der durchschnittliche **RDW** unterliegt daher einer größeren Schwankungsbreite ($68,77 \pm 2,90^\circ$). Der **RDW** der lange O–O Abstand ($2,825 \pm 0,032 \text{ \AA}$) liegen etwa in der Größenordnung des Germaniumkäfigs (13). Das Titan (bzw. die TiO_3 Gruppe) ist jedoch stärker pyramidalisiert als das Germanium ($\alpha = 26,820^\circ$), sogar etwas stärker als der Phosphor in (17). Die Ti–O Bindungslänge beträgt $1,828 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Wiederum ist das einzig strukturell charakterisierte Beispiel eines $\text{CpTi}(\text{OSi})_3$ -Motivs ein substituiertes **POSS**^[135] (vgl. AlO_3CHS (26), Abschnitt 6.3 und PO_3CHS (17), Abschnitt 6.2.4). Die Ti–O Bindungslänge ist darin etwas kürzer ($1,815 \pm 0,003 \text{ \AA}$) und der **PW** α kleiner ($25,23^\circ$).

[135] J. H. KIM, S.-H. KANG, I. N. JUNG, K. M. KIM und B. R. YOO, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *32*, 31–35.

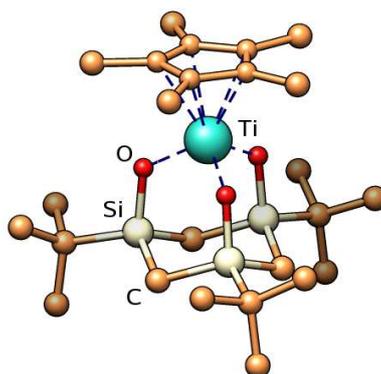


Abbildung 6.8.: Adamantanoides Titanocen (ARNASON 2003^[136]).

Eine gewisse Analogie besteht zu der Verbindung von ARNASON^[136]. In dieser liegt ebenfalls ein adamantanoider Käfig vor, mit einem (SiC)₃-Sechsring als Basis und einem Cp^{*}Ti Fragment an der Spitze (Abbildung 6.8). Das Titan ist in diesem Fall stärker pyramidalisiert ($\alpha = 27,76^\circ$) und die Ti–O Bindung länger ($1,836 \pm 0,006 \text{ \AA}$), der O–O Abstand etwas kürzer ($2,814 \pm 0,010 \text{ \AA}$).

In der Verbindung Cp^{*}Ti(OSiMe₂CH₂Cl)₃ (ENDERS^[137]) beträgt $\alpha = 24,31^\circ$, $d(\text{O-O})$ $2,884 \pm 0,020 \text{ \AA}$ und Ti–O $1,827 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Aus Tabelle 6.5 wird ersichtlich, dass sich das Cp^(*)Ti(OSi)₃ Fragment in unterschiedliche sterische Umgebungen flexibel einpassen kann. Von Seiten der CpTiO₃-Gruppe ist in CpTiO₃CHS keine außergewöhnliche Spannung des Systems zu erkennen.

	(31)	CpTiPOSS	ARNASON ^[136]	ENDERS ^[137]
Ti–O / \AA	$1,828 \pm 0,001$	$1,815 \pm 0,003$	$1,836 \pm 0,006$	$1,827 \pm 0,003$
O–O / \AA	$2,825 \pm 0,032$	$2,844 \pm 0,010$	$2,814 \pm 0,010$	$2,884 \pm 0,020$
Cp ^(*) –Ti / \AA	2,080	2,052	$2,042 \pm 0,013$	$2,042 \pm 0,001$
Ti–O ₃ / \AA	0,824	0,774	$0,856 \pm 0,002$	$0,752 \pm 0,001$
PW α / $^\circ$	26,82	25,23	27,76	24,31
$\angle \text{SiOTi}$	$132,9 \pm 1,8$	$149,9 \pm 2,1$	$123,0 \pm 0,2$	$163,3 \pm 4,8$

Tabelle 6.5.: Vergleich von Strukturparametern in Cp^(*)Ti(OSi)₃ Verbindungen

^[136] I. ARNASON, P. I. GUDNASON und D. FENKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, S. 951–954.

^[137] M. ENDERS, J. FINK, V. MAILLANT und H. PRITZKOW, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, S. 2281–2288.

Summenformel	$C_{14}H_{32}O_3Si_6Ti$	
Molekulare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	464,84	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Zellparameter	$a = 30,554(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10,5047(9) \text{ \AA}$	$\beta = 109,754(4)^\circ$
	$c = 15,8878(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	4799,2(7)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
$\rho_{calc} / g \cdot cm^{-3}$	1,287	
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,667	
F(000)	1968	
Θ Bereich / $^\circ$	$2,34 < \Theta < 31,00$	
Indexbereich	$-41 \leq h \leq 44, -15 \leq k \leq 9, -23 \leq l \leq 22$	
Kristalldimensionen / mm	$0,22 \cdot 0,18 \cdot 0,08$	
Anz. Reflexe gesamt / unabhängig	23774 / 7641 [R(int) = -]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 31,00^\circ$ / %	-	
Daten / restraints / Parameter	7641 / 0 / 227	
Goodness-of-fit von F^2	1,061	
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0278	wR2 = 0,0680
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0417	wR2 = 0,761
Restelektronendichten / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	-/-	

Tabelle 6.6.: Kristallographische Daten von $CpTiO_3CHS$ (31).

6.3. AlO_3CHS (26)

Die Festkörperstruktur von AlO_3CHS (26) weist einige interessante Merkmale auf. Zunächst ist festzustellen, dass das Molekül symmetrische Dimere ausbildet, die es dem Aluminium erlauben, von vier Sauerstoffen koordiniert zu werden.

Das zentrale Element dieser Struktur ist ein Al_2O_6 Fragment (Abbildung 6.10). Es ähnelt einem Diboranmolekül, bei welchem die Boratome durch Aluminium (AlI), die Wasserstoffe durch Sauerstoffe (O1 und O3, η^1 -O bzw. O2, μ -O) ersetzt sind. Die Al–Al Achse ist von den Sauerstoffen O2 so überbrückt ist, dass die AlI–O2–AlI Ebene beinahe senkrecht auf die O1–Al–O3 Ebene steht (Diederwinkel $\delta = 86,27^\circ$).

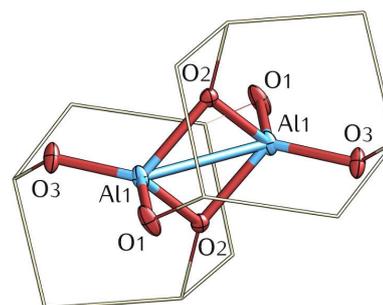


Abbildung 6.10.: Zentrales Al_2O_6 Fragment von AlO_3CHS (26). Die Si_6 -Ringe sind als dünne Stäbe angedeutet.

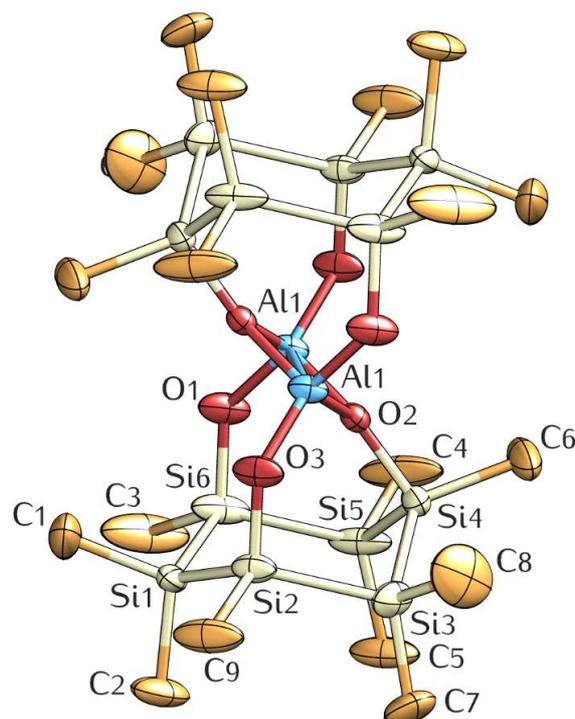


Abbildung 6.9.: Kristallstruktur von AlO_3CHS (26).

Das Koordinationstetraeder um das Aluminium ist deutlich verzerrt, die größte Abweichung der O–Al–O Winkel vom Tetraederwinkel ($109,47^\circ$) beträgt $23,43^\circ$ ($86,04^\circ$), die durchschnittliche Abweichung $7,34^\circ$. Die Al–O Bindungslänge des zweifach koordinierenden (überbrückenden, $\mu\text{-O}$) Sauerstoffs ist mit $1,825 \text{ \AA}$ erwartungsgemäß länger als zwischen dem Aluminium und einfach koordinierendem ($\eta^1\text{-O}$) O1 ($1,713 \text{ \AA}$) bzw. O3 ($1,695 \text{ \AA}$).

Der Al–Al Abstand beträgt $2,667 \text{ \AA}$ und ist damit deutlich länger als der doppelte Kovalenzradius von Aluminium ($2,42 \text{ \AA}$)^[138], weshalb hier nicht von einer chemischen Bindung auszugehen ist.

Für das Al_2O_6 -Strukturmotiv gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele, insbesondere für Aluminiumalkoxide. Für Aluminiumsiloxide gibt es bisher nur zwei strukturell charakterisierte Beispiele: einerseits $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3$ ^[139], andererseits ein Aluminopolysilsesqui-

[138] B. CORDERO, V. GÓMEZ, A. E. PLATERO-PRATS, M. REVÉS, J. ECHEVERRÍA, E. CREMADES, F. BARRAGÁN und S. ALVAREZ, *Dalton Trans.* **2008**, S. 2832–2838.

[139] D. C. BRADLEY, J. W. LORIMER und C. PREVEDOROU-DEMAS, *Canad. J. Chem.* **1971**, *49*, S. 2310–2314.

oxan^[140] (AlPOSS). Vergleichende Strukturdaten sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Ein weiteres, sehr interessantes AlPOSS wurde von FEHER *et al.* beschrieben^[141], allerdings wurde die Struktur aufgrund mangelnder Kristallqualität nicht publiziert.

	AlO ₃ CHS (26)	Al(OSiMe ₃) ₃	AlPOSS
Al–Al / Å	2,667	2,691	2,715
Al–(μ-O) / Å	1,825	1,820	1,833
Al–(η ¹ -O) / Å	1,695; 1,713	1,673	1,675
Si–(μ-O) / Å	1,725	1,679	1,652
Si–(η ¹ -O) / Å	1,648	1,592	1,583
∠Si(μ-O)Al / °	131,68	131,41	131,48
Diederwinkel δ / °	86,27	89,97	89,40

Tabelle 6.7.: Vergleich von Strukturparametern in Al₂O₆-Verbindungen

Der Si₆-Ring liegt in einer ungewöhnlichen verzerrten Sesselform vor, welche eine Konsequenz des beschriebenen Koordinationsmodus ist. Das Si4, das den μ-Sauerstoff trägt, ist stark einwärts gebogen. Als Maß dafür mögen die Diederwinkel ∠Si6Si5Si3Si4 bzw. ∠Si2Si3Si5Si4 dienen (Winkel β in Abbildung 6.11). Diese sind mit durchschnittlich 104,37° kleiner als bei den Adamantanoiden (ca. 110,56° bis 113,47°; *cis,cis*-CHS(OH)₃ (5): 130,4±2,4°).

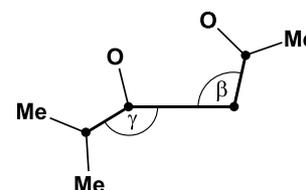


Abbildung 6.11.

Andererseits ist die gegenüberliegende SiMe₂ Gruppe (zwischen Si2 und Si6) weniger stark einwärts gefaltet (∠Si3Si6Si2Si1) und ∠Si3Si2Si6Si1 = 134,37°, Winkel γ in Abbildung 6.11) als bei (5) (131,4±1,8°). Die RDW betragen 78,5±0,4°, 56,7±0,3° bzw. 49,87±0,01°. Die beschriebene starke Verzerrung des Si4 mag treibende Kraft für erhöhte Hydrolyseempfindlichkeit und Polymerisationsneigung der Verbindung sein.

6.4. AlO₃CHS Trimer (27)

Die Verbindung (27) (vgl. Abschnitt 3.3.2, Seite 31) kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe P6(3)/m und liegt als Trimer vor (siehe Tabelle 6.8).

^[140] M. D. SKOWRONSKA-PTASINSKA, R. DUCHATEAU, R. A. SANTEN und G. P. A. YAP, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, S. 133–137.

^[141] F. J. FEHER, T. A. BUDZICHOWSKI und K. J. WELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, S. 7288–7289.

Aus der Struktur lässt sich schließen, dass es sich um einen Komplex mit einem Hydrolyseprodukt von Hexamethyldisilazan handelt.

Die Struktur enthält eine Spiegelebene auf welche eine dreizählige Drehachse normal steht. Auf dieser C_3 Achse liegen oberhalb und unterhalb der Spiegelebene Ammoniumionen, in der Spiegelebene ein Sauerstoff (Formal also $(NH_4)_2O$, siehe Abbildung 6.12b). Das zentrale O^{2-} ist trigonal planar von drei Al umgeben. Jedes der Al ist seinerseits von drei weiteren O koordiniert, eines (O_1 , jeweils *in* der Spiegelebene liegend) von *einem* $CHSO_3$ Fragment stammend, zwei (O_2 , *über* bzw. *unter* der Ebene) von einem *anderen* $CHSO_3$ Fragment stammend. Die Struktur kann also als $[AlO_3CHS]_3 \cdot (NH_4)_2O$ aufgefasst werden.

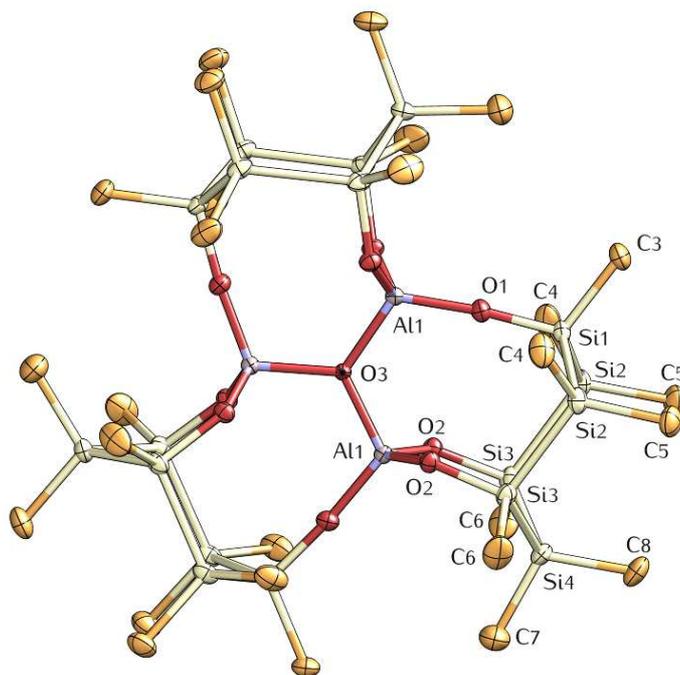
Der Si_6 Ring liegt wie bei AlO_3CHS (26) in einer verzerrten Sesselform vor, diese Konformation ist allerdings etwas weniger gespannt^[142]. Die RDW betragen $70,88^\circ$, $55,33^\circ$ bzw. $62,29^\circ$ (vgl. RDW (5): $54,3 \pm 2,3^\circ$; (26): $78,5 \pm 0,4^\circ$, $56,7 \pm 0,3^\circ$ bzw. $49,87 \pm 0,01^\circ$), die Torsionswinkel $\angle Si_3Si_2Si_2Si_1$ und $\angle Si_2Si_3Si_3Si_4$, welche die Auffaltung der Si_1O_1Me Gruppe bzw. der Si_4Me_2 Gruppe gegenüber der $Si_2-Si_2-Si_3-Si_3$ Ebene anzeigen (Winkel β bzw. γ in Abbildung 6.11, Seite 99), betragen $127,08^\circ$ bzw. $117,24^\circ$ ^[143]; (26): $104,37^\circ$ bzw. $134,37^\circ$.

Damit ist der Sessel bei (27) in umgekehrter Weise zu (26) verzerrt, also die $SiMe_2$ Gruppe stärker eingefaltet als die gegenüberliegende $SiOMe$ Gruppe.

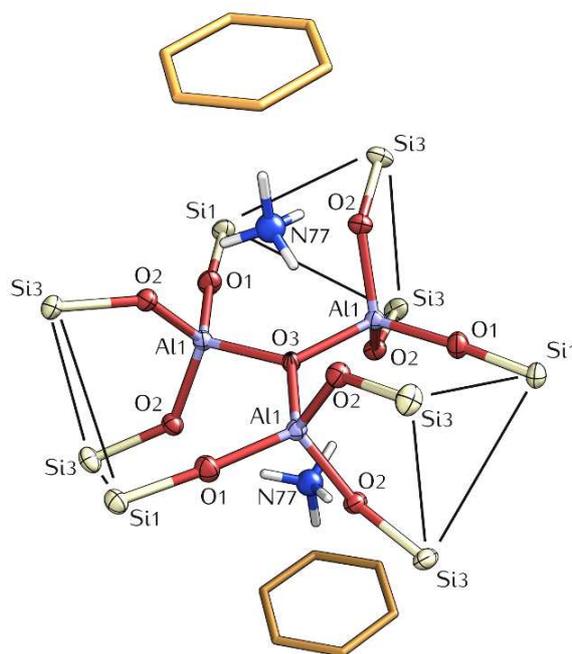
Im Kristallgitter liegen weiters noch Benzolmoleküle vor, einige davon fehlgeordnet, jene, die von der C_3 Achse durchstoßen werden, allerdings regelmäßig angeordnet (siehe Abbildung 6.12b).

^[142] Beurteilt anhand der Summe der Beträge der Abweichungen vom durchschnittlichen RDW in *cis,cis-CHS(OH)₃* (5)

^[143] Vgl. (5): $130,4 \pm 2,4^\circ$ bzw. $131,4 \pm 1,8^\circ$



(a) Trimere Anordnung der Si_6 -Ringe um das zentrale Al_3O Element. Ammoniumionen und Benzolmoleküle sind nicht dargestellt.



(b) Zentrales Element der Festkörperstruktur. Die Si-Atome, welche jeweils zu einem Ring gehören, sind durch schwarze dreieckig angeordnete Linien angedeutet.

Abbildung 6.12.: Kristallstruktur von trimerem AlO_3CHS (27).

	Monomer (26)	Trimer (27)
Summenformel	$C_9H_{27}AlO_3Si_6$	$C_{43}H_{101}Al_3N_2O_{10}Si_{18}$
Molekulare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	378,83	1392,82
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/n	Hexagonal, P6(3)/m
	$a = 13,776(3) \text{ \AA}$	$a = 15,676(2) \text{ \AA}$
	$b = 9,6734(19) \text{ \AA}$	$b = 15,676(2) \text{ \AA}$
	$c = 17,053(3) \text{ \AA}$	$c = 19,315(4) \text{ \AA}$
Zellparameter	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 111,12(3)^\circ$	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	2119,7(7)	4110,6(12)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
$\rho_{calc} / g \cdot cm^{-3}$	1,187	1,125
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,435	0,350
F(000)	808	1488
Θ Bereich / $^\circ$	$1,64 < \Theta < 24,00$	$1,83 < \Theta < 26,35$
	$-15 \leq h \leq 15$	$-19 \leq h \leq 19$
Indexbereich	$-11 \leq k \leq 11$	$-19 \leq k \leq 19$
	$-19 \leq l \leq 19$	$-24 \leq l \leq 24$
Kristalldimensionen / mm	$0,40 \cdot 0,25 \cdot 0,22$	$0,38 \cdot 0,28 \cdot 0,25$
Anz. Reflexe gesamt / unabhängig	13048 / 3321	32933 / 2880
	[R(int) = 0,0964]	[R(int) = 0,0493]
Vollständigkeit bis Θ max. / %	99,8	99,7
Daten / restraints / Parameter	3321 / 0 / 181	2880 / 1 / 159
Goodness-of-fit von F^2	1,131	1,301
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0987	R1 = 0,0652
	wR2 = 0,2059	wR2 = 0,1507
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1048	R1 = 0,0664
	wR2 = 0,2099	wR2 = 1,516
Restelektronendichten / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,997/-1,065	0,943/-0,358

Tabelle 6.8.: Kristallographische Daten von AlO_3CH_3 Monomer (26) und Trimer (27)

6.5. CHSOH

Die Festkörperstruktur von Hydroxyundecamethylcyclohexasilan (CHSOH (8)) ist insofern ungewöhnlich, als sich darin Trimere ausbilden, die über sehr schwache Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die einzelnen Moleküle eines solchen Trimers sind dabei jedoch *nicht* über Symmetrieelemente miteinander verknüpft, sondern kristallographisch unabhängig – mit anderen Worten: die asymmetrische Einheit ist nicht ein einzelnes Molekül (8), sondern ein Trimer. In der Einheitszelle sind vier Trimere und somit zwölf Einzelmoleküle vorhanden.

Die Si-Sechsringe sind jeweils propellerartig um ein unregelmäßiges Dreieck aus Sauerstoffen angeordnet (die O–O–O Winkel betragen $\angle \text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3 = 59,0^\circ$, $\angle \text{O}_2\text{O}_3\text{O}_1 = 60,8^\circ$, $\angle \text{O}_3\text{O}_1\text{O}_2 = 60,2^\circ$). Der durchschnittliche O–O Abstand beträgt $2,781 \pm 0,026 \text{ \AA}$ (vgl. CHS(OH)₃ (5), Kapitel 7.3.2: $2,719 \text{ \AA}$).

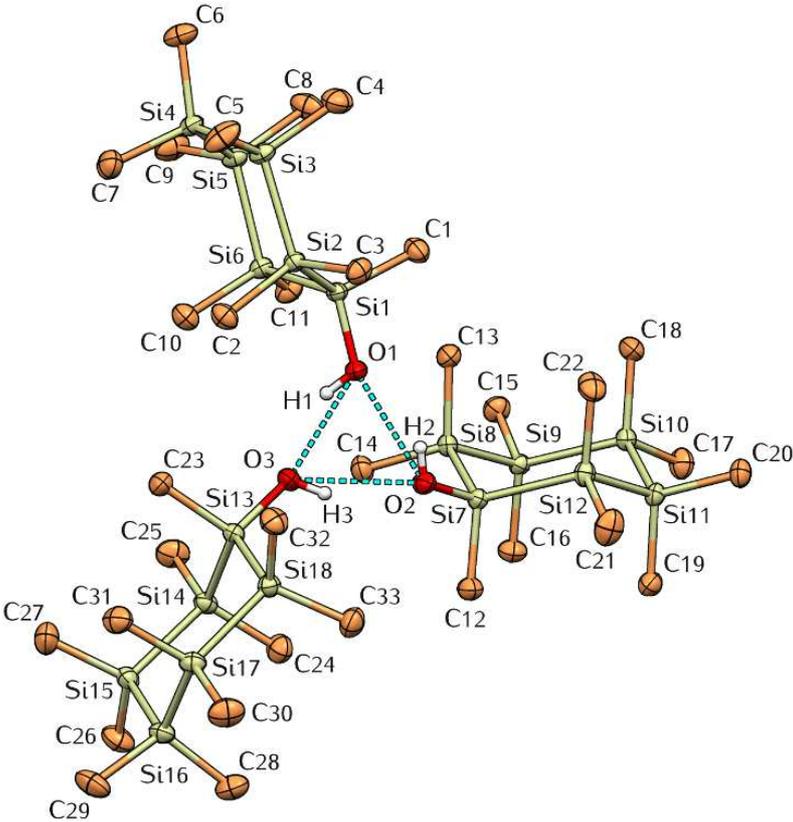
Die Wasserstoffe konnten aus den Restelektronendichten an den Sauerstoffen lokalisiert werden, woraufhin deren Abstand zu den Sauerstoffen per DFIX 0,84 (SHELXL-97^[144]) eingeschränkt wurde. Die O–H···O Winkel weichen mit $150,223^\circ$ deutlich stärker von 180° ab als die entsprechenden Winkel in (5) ($169,2 \pm 3,8^\circ$), was eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung zur Folge hat^[145]. Die Wasserstoffe liegen in der Ebene des Dreiecks, welches durch die Sauerstoffe gebildet wird, etwas außerhalb der O–O Verbindungsachsen.

Die Si₆-Ringe liegen in Sesselform vor, die Hydroxygruppen nehmen in diesem Fall äquatoriale Positionen ein. Die RDW betragen durchschnittlich $54,5 \pm 2,1^\circ$ und unterscheiden sich damit kaum von dem Wert der Trihydroxyverbindung ($54,4 \pm 2,3^\circ$), und auch die Si–Si Bindungslängen sind sehr ähnlich $2,343 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ($2,345 \pm 0,003 \text{ \AA}$).

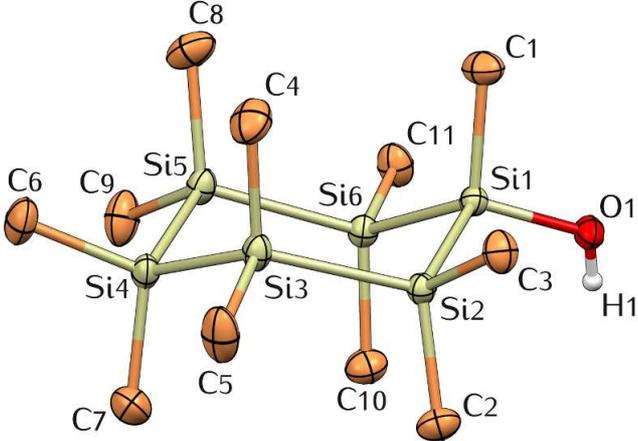
Bei Raumtemperatur handelt es sich bei (8) um eine wachsartige Substanz, die keinerlei Tendenz zur Kristallisation zeigt. Die Kristallisation gelingt, wenn auch *äußerst* langsam, d.h. über mehrere Wochen, aus Pentan bei -30°C . Beim Erwärmen der Kristalle auf Raumtemperatur trüben sich diese allerdings wieder, machen einen Phasenübergang durch, und werden dabei röntgenamorph. Nach Auskunft des Kristallographen dürfte es auch noch eine weitere Tieftemperaturphase geben, welcher allerdings nicht weiter nachgegangen wurde. Die beschriebenen Phänomene sind vermutlich eine Konsequenz der schwachen Wasserstoffbrücken, welche in diesem Fall nur eine sehr fragile ordnende Kraft darstellen.

^[144] G. M. SHELDRIK, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, S. 112–122.

^[145] E. LIBOWITZKY, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, S. 1047–1059.



(a) Trimere Anordnung von (8) im Festkörper.

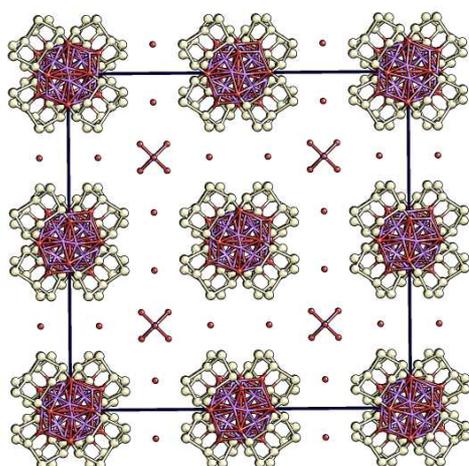


(b) Eines der Moleküle.

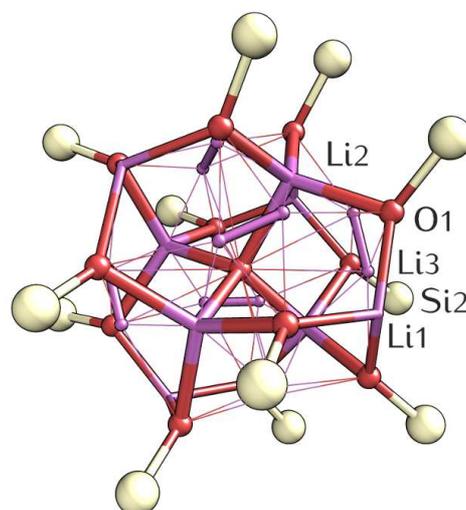
Abbildung 6.13.: Kristallstruktur von CHSOH (8).

Summenformel	$C_{33}H_{102}O_3Si_{18}$
Molekulare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1072,75
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/c
Zellparameter	$a = 26,817(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,991(3) \text{ \AA}$ $\beta = 91,17(3)^\circ$ $c = 19,792(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	6894(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
ρ_{calc} / $g \cdot cm^{-3}$	1,014
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,355
F(000)	2304
Θ Bereich / $^\circ$	$1,52 < \Theta < 26,44$
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33, -16 \leq k \leq 15, -24 \leq l \leq 24$
Kristalldimensionen / mm	$0,36 \cdot 0,28 \cdot 0,20$
Anz. Reflexe gesamt / unabhängig	54310 / 14108 [R(int) = 0,0300]
Vollständigkeit bis $\Theta = 26,44^\circ$ / %	99,2
Daten / restraints / Parameter	14108 / 0 / 520
Goodness-of-fit von F^2	1,070
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0343 wR2 = 0,0850
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0417 wR2 = 0,0886
Restelektronendichten / $e \cdot \text{ \AA}^{-3}$	0,734/-0,638

Tabelle 6.9.: Kristallographische Daten von CHSOH

6.6. $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ 

(a) Kubische Einheitszelle der Trilithiumverbindung von $\text{CHS}(\text{OH})_3$. Wasserstoffe und Kohlenstoffe sind nicht dargestellt. Von den fehlgeordneten THF Molekülen zwischen den kugelförmigen Clustern sind nur die Sauerstoffe abgebildet.



(b) Der Kern des Lithiumclusters $\text{Li}_{14}\text{O}_{13}$. Von den Si_6 -Ringen sind, der Übersicht wegen, jeweils nur drei Si-Atome (Si_2) abgebildet. Die Bindungen des Li_4O_{13} -Kerns mit T Symmetrie sind besonders dick dargestellt. Von den fehlgeordneten zwölf halb besetzten Li-Positionen (Li_3) gehen nur dünne Linien aus, welche die nahen Kontakte andeuten, zwischen diesen speziellen Li-Atomen sind mitteldicke "Bindungen" eingezeichnet. Zu den verbleibenden vier Li_1 , sowie zu den Si sind ebenfalls mitteldicke Bindungen gezeigt.

Abbildung 6.14.: Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ (21).

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ weist eine große kubische Einheitszelle (Raumgruppe 219, $F\bar{4}3c$) mit $28,73\text{ \AA}$ Kantenlänge ($23\,712\text{ \AA}^3$) auf (Abbildung 6.14a). In der Einheitszelle befinden sich acht kugelförmige Li-Cluster um welche herum jeweils vier O_3CHS -Fragmente angeordnet sind. Damit enthält die Einheitszelle 32 O_3CHS -Einheiten, welche jeweils in Sesselform vorliegen. Der RDW beträgt $66,27\pm 0,01^\circ$, der Ring ist also stärker gespannt als in der Stammverbindung ($54,3^\circ$) aber etwas weniger stark als in den Adamantanoiden ($\sim 69^\circ$).

Der Kern der Lithiumcluster (Abbildung 6.14b) kann als eine tetradersymmetrische^[146]

^[146] T Symmetrie resultiert z.B. wenn bei Tetramethylsilan (T_d Symmetrie) die Methylgruppen alle um den gleichen Betrag verdreht werden.

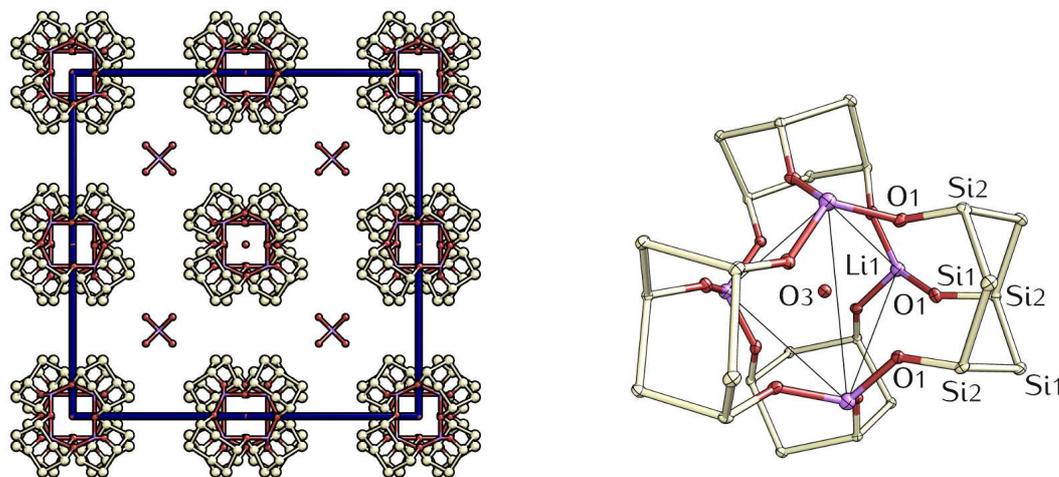
Li_4O_{13} -Einheit aufgefasst werden. Im Zentrum sitzt ein Sauerstoff O_2 (O^{2-} , vgl. Abschnitt 3.3.1.1, Seite 25) welcher tetraedrisch von vier LiO_3 Gruppen umgeben ist (Li_2). Diese drei Sauerstoffe O_1 sind jene des Ringes und die Lithiumpositionen (Li_2) sind nur zu 75 % besetzt. Die vier Li_1 überbrücken jeweils drei Sauerstoffe von drei *verschiedenen* Si-Ringen und sind vollständig besetzt. Die zwölf Li_3 sind jeweils auf zwei Positionen fehlgeordnet, von welchen jede zu 48 % besetzt ist. Insgesamt kommen also innerhalb eines Clusters 3,19 Lithium auf einen O_3CHS Ring.

Im Kristallgitter sind weiters nichtkoordinierende, fehlgeordnete THF Moleküle eingebaut. Darüberhinaus sind acht weitere Li vorhanden, welche jeweils tetraedrisch von vier fehlgeordneten THF umgeben sind.

Die Qualität des Datensatzes ist als eher mäßig zu bezeichnen. Für die Lösung der Struktur resultiert ein R-Wert von 8,82 %.

	(21)	(25)
Summenformel	$C_{10,50}H_{18}Li_{2,29}O_{2,83}Si_4$	$C_{60}H_{108}Li_5O_{17}Si_{24}$
Molekulare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	317,85	1810,26
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $F\bar{4}3c$	kubisch, $F\bar{4}3c$
Zellparameter	$a = b = c = 28,729(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c = 28,316(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	23712(5)	22704(5)
Formeleinheiten pro Zelle	48	8
$\rho_{calc} / g \cdot cm^{-3}$	1,068	1,059
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,297	0,309
F(000)	7994	7640
Θ Bereich / $^\circ$	$2,00 < \Theta < 22,47$ $-30 \leq h \leq 29$	$2,03 < \Theta < 26,36$ $-35 \leq h \leq 35$
Indexbereich	$-30 \leq k \leq 30$ $-30 \leq l \leq 30$	$-35 \leq k \leq 35$ $-35 \leq l \leq 35$
Kristalldimensionen / mm	$0,24 \cdot 0,32 \cdot 0,18$	$0,35 \cdot 0,30 \cdot 0,28$
Anz. Reflexe gesamt / unabh.	1296 / 1231	1948 / 1848
Vollständigkeit bis Θ_{max} / %	99,1	99,9
Daten / restraints / Parameter	1296 / 0 / 122	1948 / 0 / 85
Goodness-of-fit von F^2	1,186	1,129
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0882 wR2 = 0,2169	R1 = 0,0599 wR2 = 0,1524
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0928 wR2 = 0,2220	R1 = 0,0638 wR2 = 0,1558
Restelektronendichten / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,386 / -0,383	1,041 / -0,271

Tabelle 6.10.: Kristallographische Daten von Li_3O_3CHS (21) und dessen Teilhydrolysat LiOCHS (25).

6.7. LiO_3CHS 

(a) Kubische Einheitszelle des Teilhydrolysats. Wasserstoffe und Kohlenstoffe sind nicht dargestellt. In den Zwischenräumen der kugelförmigen Aggregate befinden sich von jeweils vier THF koordinierte Li Ionen.

(b) Kugelförmiges Aggregat von LiOCHS . Der zentrale Sauerstoff ist tetraedrisch von vier Li umgeben (dünne schwarze Linien deuten den Tetraeder an). Auf jeder der vier Flächen sitzt ein cis,cis-CHS(OH)_3 Ring, sodass jedes Li von Sauerstoffen dreier verschiedener Ringe koordiniert ist.

Abbildung 6.15.: Kristallstruktur des Teilhydrolysats LiO_3CHS (**25**). Die Kohlenstoffe und Wasserstoffe der Struktur sind nicht dargestellt.

Die Struktur von LiO_3CHS (**25**) ist ein Resultat partieller Hydrolyse der Verbindung $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ (**21**), und ist mit dieser isomorph. Die Einheitszelle von (**25**) ist also, wie die von $\text{Li}_3\text{O}_3\text{CHS}$ (**21**), kubisch und nur wenig kleiner. Auch in dieser Struktur sind vier Si_6 -Ringe zu einem kugelförmigen Aggregat um den Li_4O -Kern angeordnet. Acht dieser Aggregate besetzen spezielle Positionen der Einheitszelle, sodass der Würfel wiederum 32 Si_6 -Ringe enthält. Die Sechsringe liegen in Sesselform vor, mit einem RDW von $66,40^\circ$.

Zwischen diesen großen Aggregaten befinden sich insgesamt acht Li Atome, welche von je vier fehlgeordneten THF Molekülen umgeben sind.

Der Kern ist durch den geringeren Gehalt an Lithium (ein Li pro O_3CHS Fragment) deutlich einfacher aufgebaut als bei (**21**) (Abbildung 6.15b). Im Zentrum sitzt ebenfalls ein Sauerstoff O_3 , welcher tetraedrisch von vier Li Atomen umgeben ist. Der Abstand $\text{O}_3\text{-Li}$ ist relativ groß: $3,105 \text{ \AA}$.

An jeder der vier Flächen des Li_4 Tetraeders sitzt ein O_3CHS Fragment. Dadurch ist jedes Li von drei Sauerstoffen koordiniert ($d(\text{LiI}-\text{OI})=1,876 \text{ \AA}$), welche jeweils von drei

verschiedenen Si_6 -Ringen stammen.

Das zentrale O_3 kann man aufgrund des Ladungsausgleiches formal als OH^- interpretieren. Dieser Hydroxylwasserstoff sowie jene, welche darüberhinaus an zwei der drei Ringsauerstoffe sitzen müssen, konnten allerdings nicht lokalisiert werden. Die gesamte Struktur ist somit als gemischt-anionischer Komplex $\text{LiO}_3\text{CHS}\cdot\text{LiOH}$ aufzufassen^[147].

^[147] C. LAMBERT, F. HAMPEL, P. RAGÉSCHLEYER, M. G. DAVIDSON und R. SNAITH, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 487, S. 139–141.

7. Experimenteller Teil

7.1. Theoretische Methoden

7.1.1. Geometrieoptimierungen des Grundzustandes

7.1.1.1. TURBOMOLE

Die Geometrieoptimierungen aller Strukturen (mit Ausnahme jener für die [NMR](#) Rechnungen, siehe [7.1.1.2](#)) wurden generell mit TURBOMOLE 6.0 mit [DFT](#) unter Verwendung des [B3-LYP](#)^[148] Funktionals mit [TZVP](#)^[149] All-Electron Basissätzen auf einem [m3](#) Integrationsgrid^[150] durchgeführt. Für Sn kam ein [def2-TZVP](#) Basissatz mit [def2-ecp](#) Pseudopotential zum Einsatz^[151]. Die [SCF](#)-Rechnungen wurden mit einer Konvergenzschranke von $1 \times 10^{-8} \text{ a.u.}$ ([SCFCONV ID-8](#)) durchgeführt. Das Konvergenzkriterium für die Norm des kartesischen Gradienten wurde mit 1×10^{-4} gewählt ([GCART 4](#)).

7.1.1.2. GAUSSIAN 03

Die Strukturen von welchen in der Folge [NMR](#)-Rechnungen durchgeführt wurden, waren ausgehend von mit TURBOMOLE optimierten Geometrien, mit [GAUSSIAN 03](#)^[152], [DFT](#), [B3-LYP](#) Funktional, [6-311G\(d,p\)](#) Basissatz mit Standardeinstellungen reoptimiert worden.

[148] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, S. 5648–5652.

[149] A. SCHÄFER, C. HUBER und R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, S. 5829–5835.

[150] O. TREUTLER und R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, S. 346–354.

[151] F. WEIGEND und R. AHLRICHS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, S. 3297–3305.

[152] M. J. FRISCH *et al.*, [GAUSSIAN 03](#), Gaussian Inc., Wallingford CT, 2003.

7.1.2. Angeregte Zustände von MeSiO_3CHS (10)

7.1.2.1. TDDFT

Ausgehend von der gemäß Abschnitt 7.1.1.1 optimierten Grundzustandsgeometrie von (10) wurden die Geometrien des ersten angeregten Zustandes mit TDDFT (Singlet Anregungen) und den Funktionalen B-P^[153] bzw. B3-LYP optimiert. Mit beiden Funktionalen wurden TZVP Basissätze verwendet, im Fall von B-P kam dabei die RI-Näherung^[154] mit dem entsprechenden TZVP Hilfsbasissatz zum Einsatz.

7.1.2.2. cc2

Die Geometrie des ersten angeregten Zustandes von (10) wurde mit der cc2 Methode^[155] unter Verwendung der RI-Näherung und des TZVP Basissatzes (und des entsprechenden TZVP Hilfsbasissatzes^[156]) optimiert^[157].

7.1.3. Frequenzrechnungen

Von den optimierten Geometrien wurden Frequenzrechnungen mit TURBOMOLE durchgeführt. Für die monomeren Moleküle wurde das Modul AOFORCE^[158] (analytische 2. Ableitungen bzw. Kraftkonstanten) eingesetzt.

Für das *cis,cis*-CHS(OH)₃ Dimer wurde zunächst eine Single-Point DFT-Rechnung mit der Option WEIGHT DERIVATIVES durchgeführt. Für diese Struktur und für Geometrien angeregter Zustände wurde daraufhin das NUMFORCE Modul (numerische Frequenzen und Kraftkonstanten) mit der Option -CENTRAL verwendet.

[153] (a) A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, S. 3098–3100; (b) J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, S. 8822–8824.

[154] C. K. SKYLARIS, L. GAGLIARDI, N. C. HANDY, A. G. IOANNOU, S. SPENCER und A. WILLETTS, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, 501-502, S. 229–239.

[155] O. CHRISTIANSEN, H. KOCH und P. JØRGENSEN, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, S. 409–418.

[156] F. WEIGEND, M. HÄSER, H. PATZELT und R. AHLRICHS, *Chemical Physics Letters* **1998**, 294, S. 143–152.

[157] A. KÖHN und C. HÄTTIG, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, S. 5021–5036.

[158] P. DEGLMANN, F. FURCHE und R. AHLRICHS, *Chemical Physics Letters* **2002**, 362, S. 511–518.

7.1.4. Elektronische Anregungen

Die elektronischen Anregungen der Minimumgeometrien wurden mit dem ESCF Modul von TURBOMOLE mit TDDFT^[159] (Singlet Anregungen), B3-LYP, und TZVP Basissatz (bzw. def2-TZVP mit def2-ecp Pseudopotential für Sn) berechnet. Das Konvergenzkriterium für die Vektornorm betrug 1×10^{-5} (RPACONV ID-5).

7.1.4.1. Simulation von UV-Spektren aus TDDFT Rechnungsergebnissen

Für die Simulation von UV-Spektren aus den Daten der TDDFT-Rechnungen wurden *Split-Gaussian* Funktionen der Form

$$f(x) = \sqrt{f} \exp\left(-\log 2 \frac{x - \lambda}{\sigma}\right)^2 \quad (7.1)$$

verwendet, mit f als Oszillatorstärke, λ als berechnete Position des Überganges und σ als Halbwertsbreite. σ wurde für Wellenlängen kleiner λ als 10 nm, für Wellenlängen größer gleich λ als 8,5 nm gewählt, sodass eine asymmetrische Gaußfunktion resultiert, wie sie bei einer unaufgelösten Schwingungsstruktur zu erwarten ist. Verbotene Übergänge wurden willkürlich auf $f = 2,25 \times 10^{-4}$ gesetzt.

Die Skalierung der resultierenden Spektren erfolgte so, dass jeweils die Höhe des resultierenden Spektrums am abgesetzten Maximums (etwa um 260 nm) mit dem experimentellen Spektrum vergleichbar war.

7.1.5. NMR-Rechnungen

Die Berechnung der Abschirmungskonstanten der Strukturen Sessel 1, Sessel 2 und Dimer von *cis,cis*-CHS(OH)₃, sowie von TMS wurden mit GAUSSIAN 03, GIAO, B3-LYP und einem 6-311G(d,p) Basissatz durchgeführt.

[159] (a) R. BAUERNSCHMITT und R. AHLRICHS, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, S. 454–464; (b) F. FURCHE und D. RAPPOPORT, „III. Density functional methods for excited States: Equilibrium structure and electronic spectra“, in: *Computational Photochemistry*, hrsg. von M. OLIVUCCI, Bd. 16, Elsevier, 2005, S. 93–128.

7.1.6. Counterpoise Korrektur

Die Counterpoise Korrektur des Dimers von *cis,cis*-CHS(OH)₃ wurde, basierend auf dessen Minimumgeometrie, mit dem JOBSSE Script von TURBOMOLE mit dem B3-LYP Funktional und einem TZVP Basissatz auf einem M4 Integrationsgrid durchgeführt. Das Konvergenzkriterium für die SCF-Energie betrug 1×10^{-6} a · u · .

7.1.7. Molekülbilder und Molekülorbitalplots

Die Molekülbilder wurden mit dem Programm USCF CHIMERA^[160] erstellt. Für die Darstellung der Molekülorbitale wurden mit TURBOMOLE generierte .plt Dateien verwendet. Besetzte Orbitale wurden in CHIMERA mit einem fixiertem „Contour Level“ $\pm 0,065$, unbesetzte mit $\pm 0,035$ gezeichnet.

Die differentielle Elektronendichte des angeregten Zustandes von (10) wurde mit einem „Contour Level“ von $\pm 0,004 e/a_0^3$ gezeichnet.

7.2. Arbeitstechnik und Analysemethoden

7.2.1. Synthesetechnik

Die Synthesen der Luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Präparate wurden mit standard Schlenktechnik unter Inertgasatmosphäre (N₂) durchgeführt. Das Schutzgas wurde zur Entfernung von Sauerstoffspuren durch einen mit BTS-Kupferkatalysator (BASF) beladenen, auf 130 bis 150 °C geheizten Turm ($l = 73$ cm, $\varnothing = 5$ cm) geleitet. Die Entfernung von Feuchtigkeit erfolgte mittels eines mit P₂O₅ beladenen U-Rohres (zweimal $l = 43$ cm, $\varnothing = 4$ cm).

Schutzgasapparaturen waren üblicherweise aus Borosilikatglas, deren Normschliffverbindungen wurden mit Teflonfett (TRIBOFLON III) gefettet. Zur Entfernung von Restfeuchtigkeit wurde mittels Ölpumpe auf 0,05 mbar evakuiert, mit einem Bunsenbrenner erhitzt, auskühlen gelassen und langsam mit N₂ geflutet. Anschließend wurde ein weiteres Mal evakuiert und mit N₂ belüftet.

^[160] E. F. PETERSEN, T. D. GODDARD, C. C. HUANG, G. S. COUCH, D. M. GREENBLATT, M. E. C. und T. E. FERRIN, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, S. 1605–1612.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit einer Lösungsmittel-trocknungsanlage der Firma INNOVATIVE TECHNOLOGY über Al_2O_3 weitgehend von Wasser befreit, der typische Restwassergehalt entsprach 5–20 ppm. Der Großteil der verwendeten Chemikalien wurde wie vom Lieferanten erhalten eingesetzt. Triethylamin wurde über KOH refluxiert und anschließend unter N_2 destilliert und gelagert, ebenso wurde mit C_6D_6 und Na/K-Legierung als Trockenmittel verfahren. HSiCl_3 wurde destilliert.

7.2.2. NMR Spektroskopie

Sämtliche NMR-Spektren wurden auf einem VARIAN INOVA 300 Spektrometer aufgenommen, dessen ^1H Resonanzfrequenz bei 299,949 MHz liegt. Für ^{29}Si -Spektren wurde im Fall von Si Atomen an welche Methylgruppen gebunden sind, eine INEPT Pulssequenz mit WALTZ-16 Breitband ^1H Entkopplung^[161] verwendet^[162]. Als Delay-Parameter werden dabei standardmäßig $d2 = 0,0278$ ms (Δ) und $d3 = 0,0718$ ms (τ) verwendet. Für die Verbindung HSiO_3CH_3 (9) wurde das H-tragende Si mit modifizierten Parametern entsprechend der größeren $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplungskonstante gemessen. Nach

$$\Delta = \frac{1}{\pi J} \arcsin \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (7.2)$$

mit n als Anzahl der gekoppelten Protonen ($n = 1$) und der Kopplungskonstante $J = 200$ Hz und

$$\tau = \frac{1}{4J} \quad (7.3)$$

ergibt sich für Δ bzw. $d2=0,00250$ ms und für τ bzw. $d3=0,00125$ ms. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{SiH}}$ wurde aus dem entsprechenden protonengekoppelten Spektrum ermittelt. Für die übrigen Kerne (^1H , ^{13}C , ^{11}B und ^{31}P) wurden jeweils die standard Ein-Puls Sequenzen verwendet.

Als Lösungsmittel wurde für isolierte Substanzen C_6D_6 verwendet, mit der Deuteriumresonanz des Lösungsmittels als interne Referenz. Reaktionslösungen wurden meist ohne weiteres Aufkonzentrieren mit einer D_2O enthaltenden Kapillare gemessen, und deren Deuterium-Locksignal als geräteinterne Referenz verwendet.

[161] A. J. SHAKA, J. KEELER, T. FRENKIEL und R. FREEMAN, *J. Magn. Res.* **1983**, 52, S. 335–338.

[162] B. J. HELMER und R. WEST, *Organometallics* **1982**, 1, S. 877–879.

7.2.3. IR Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem PERKIN-ELMER 880 Gitterspektrometer aufgenommen. Für Festkörperspektren wurden KBr-Presslinge angefertigt. Die Lösungsspektren von CHS(OH)_3 und CHSOH wurden in CCl_4 -Lösung in einer Flüssigkeitsküvette von 2,5 cm Pfadlänge mit KBr-Fenstern vermessen.

Das IR-Spektrum von (9) wurde auf einem PERKIN-ELMER SPECTRUM ONE Fourier-Transform (FT) IR Spektrometer mit einem Attenuated total reflection (ATR) Aufsatz der Firma HARRICK gemessen.

7.2.4. UV/Vis Spektroskopie

UV Spektren wurden in Hexanlösung (HPLC-Grade Promochem) vermessen. Das Hexan wurde im Falle von luftempfindlichen Substanzen zunächst über CaH_2 refluxiert und darauf unter N_2 destilliert. Die Messungen erfolgten in Quarzküvetten von 10,00 mm Pfadlänge unter Verwendung einer Basislinie von reinem Lösungsmittel. Als Spektrometer kamen ein VARIAN CARY 50 und ein PERKIN-ELMER LAMBDA 35 zum Einsatz.

7.2.5. Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzmessungen erfolgten auf einem Fluoreszenzspektrometer HITACHI F-7000. Als Lösungsmittel wurde Hexan (siehe vorangehender Abschnitt) verwendet. Sämtliche Spektren wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 240 nm/min und einer 5 nm Spaltbreite für Eintritts- und Austrittsspalt aufgenommen. Dabei kamen Verstärkerspannungen von 700 bzw. 950 V zum Einsatz. Für alle aufgenommenen Anregungs- und Fluoreszenzspektren wurden jeweils entsprechende Blindspektren (reines Lösungsmittel) mit der selben Küvette und Küvettenausrichtung, sowie den selben Geräteparametern vermessen und manuell mittels Tabellenkalkulation subtrahiert. Die auf diese Weise basislinienkorrigierten Spektren wiesen im Bereich des Ramanstreupeaks meist negative Werte auf, weshalb die Spektren in der Nähe desselben nicht ausgewertet bzw. abgeschnitten wurden.

Die Quantenausbeute Φ wurde nach Gleichung 7.4 bestimmt^[163]:

$$\Phi = \Phi_R \frac{I A_R n^2}{I_R A n_R^2} \quad (7.4)$$

mit I als integrierte Intensität der jeweiligen Fluoreszenzbanden auf einer der Energie proportionalen Skala, A als Absorption bei der Anregungswellenlänge und n als Brechungsindex, wobei sich der Index R die entsprechenden Werte der Referenzsubstanz bezeichnet.

Als Referenzsubstanz wurde Benzol mit einer Quantenausbeute $\Phi = 0,053$ verwendet^[164]. Diese Quantenausbeute wurde in Cyclohexan als Lösungsmittel bestimmt, die Messungen erfolgten jedoch in n -Hexan, unter der Annahme, dass die Quantenausbeute sich dadurch nicht wesentlich ändere.

Die Spektren der Referenz wurden jeweils mit den selben Geräteeinstellungen und mit der selben Anregungswellenlänge wie die zu vergleichende Probe aufgenommen und ebenfalls in oben beschriebener Weise basislinienkorrigiert.

7.2.6. GC/MS und MS

Als GC/MS Einheiten kamen einerseits ein HEWLETT-PACKARD HP 6890 (GC)/HP 5972 (MS), andererseits ein AGILENT 7890A (GC)/5975C (MS) zum Einsatz. In beiden Geräten wurde eine HP5-MS Säule mit 30 m Länge, 250 μ m Innendurchmesser und 250 μ m Schichtdicke verwendet.

Für das Massenspektrum von (5) wurde ein WATERS GCT PREMIER Gerät mit Direkteinlass und Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) verwendet.

7.2.7. Elementaranalyse

Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Gerät des Typs VARIO ELEMENTAR EL der Firma Hanau durchgeführt.

^[163] J. R. LAKOWICZ, *Principles of Fluorescence spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2. Aufl., 1999, S. 52.

^[164] J. M. DIXON, M. TANIGUCHI und J. S. LINDSEY, *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, S. 212–213.

7.2.8. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einer BÜCHI 535 Apparatur in mit Teflonfett verschlossenen Glaskapillaren ermittelt.

7.2.9. Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen der Mehrheit der Verbindungen wurden mit einem BRUKER-AXS SMART APEX CCD Diffraktometer unter Verwendung von Molybdän K_α Strahlung (über einen Graphit-Monochromator, 0,71073 Å) bei 100 K durchgeführt. Der Datensatz wurde auf F_0^2 reduziert und mittels SADABS-Methode^[165] auf Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst mittels *full-matrix least-squares* Methode (in SHELXL97^[166] implementiert) verfeinert. Sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert. Die Wasserstoffe in (5) und in (8) konnten in den Restelektroendichten lokalisiert werden und wurden mit einem eingeschränkten O–H Abstand von 0,84 Å verfeinert. Im Fall von (5) wurden die Wasserstoffe auf jeweils zwei Positionen verteilt (siehe Abschnitt 6.1, Seite 85). Die Positionen aller weiteren Wasserstoffe wurden Standardbindungslängen und -winkeln entsprechend berechnet (*riding model*).

Die Strukturen von (5), (31) und (17) wurden auf einem BRUKER KAPPA APEX II 4K CCD Diffraktometer gemessen, mit gleichen Parametern wie die oben genannten. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit aktuellen (2008) Versionen der oben genannten Programme.

Für die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden die Programme MERCURY^[167] und USCF CHIMERA^[168] verwendet. Alle Schwingungsellipsoide sind am 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Atombeschriftungen wurden mit SCRIBUS und GIMP hinzugefügt.

^[165] R. H. BLESSING, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, S. 33–38.

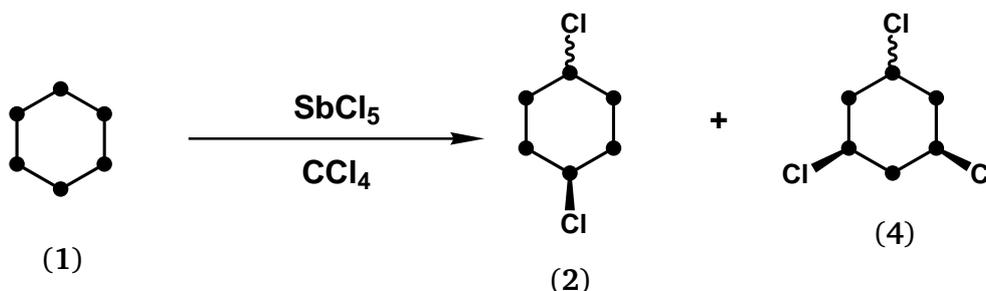
^[166] G. M. SHELDRICK, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, S. 112–122.

^[167] C. F. MACRAE *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, S. 466–470.

^[168] E. F. PETERSEN, T. D. GODDARD, C. C. HUANG, G. S. COUCH, D. M. GREENBLATT, M. E. C. und T. E. FERRIN, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, S. 1605–1612.

7.3. Synthesen

7.3.1. Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan (1) zu 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan (2) und 1,3,5-Trichlornonamethylcyclohexasilan (4)



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äquivalente
(1)	100	0,287	348,94	1
SbCl ₅	163 + 10	0,545 + 0,033	299,02	1,9 + 0,12
(2), (4) ^a	~ 115		~ 400	

^a Theoretische Ausbeute

100,0 g (1) wurden in 150 mL CCl₄ gelöst und auf etwa 15 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von etwa 3 h wurde eine Lösung von 163 g SbCl₅, (1,9 Äquivalente) in 150 mL CCl₄ zuge-
 tropft, wobei sich ein grauer Niederschlag bildete. Die Lösung wurde über Nacht gerührt
 und der Reaktionsfortschritt mittels NMR kontrolliert. Weiteres SbCl₅ wurde hinzugefügt,
 bis laut NMR sämtliches Ausgangsmaterial verbraucht war (²⁹Si: -42,7 ppm, CCl₄, D₂O-
 Kapillare) und alles zunächst gebildete 1,3-substituierte Produkt (charakteristisches ²⁹Si
 Signal: -39,5 ppm) zu (4) umgesetzt war (10 g, 0,12 Äquivalente, in 10 mL CCl₄).

Etwa drei Stunden nach der letzten Zugabe von SbCl₅ wurde das Lösungsmittel abkon-
 densiert, der graue Rückstand dreimal mit Pentan extrahiert (80, 40 und 40 mL) und über
 eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde vom gelben Extrakt abkondensiert
 und der feste Rückstand bei RT unter Vakuum getrocknet (107 g, ~93 %). Danach wurde
 unter Stickstoff für zwei Stunden auf 130 °C erhitzt.

Darauf wurde das Produkt unter Vakuum (0,05 mbar) über ein mit einem Heizband um-
 wickeltes U-Rohr in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben sublimiert. Eine erste

Fraktion wurde bis 100 °C Badtemperatur geschnitten, sie enthielt etwas farblosen Feststoff in farbloser Flüssigkeit (20 g). Der Rest wurde bis 135 °C beinahe vollständig über-sublimiert.

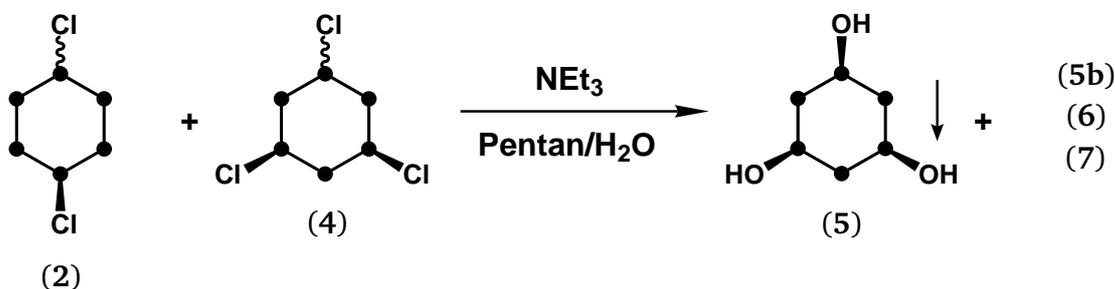
Ausbeute: 86 g, (75 % d. Th.) Gemisch aus (2) und (4) als farbloser teilkristalliner Feststoff.

Im ursprünglichen Kolben verblieben <1 g eines dunklen, zähen Öls.

NMR (CCl₄, D₂O-Kapillare, ppm):

				²⁹ Si	
(2), Isomer 1		(2), Isomer 2		<i>cis,cis</i> -(4)	<i>cis,trans</i> -(4)
16,17	(2)	15,67	(2)	14,64	(3)
-40,01	(4)	-39,81	(4)	-37,70	(3)
					11,72 (2)
					-37,18 (1)
					-37,44 (2)

7.3.2. *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (5), *cis,cis*-CHS(OH)₃



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äquivalente
(2), (4)	86,0	~ 0,215	~ 400	1
NEt ₃	114,4	1,13	101,19	5,26
(5)			354,85	

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit zwei Tropftrichtern und einem Blasenähler, wurde eine Mischung von 150 mL Wasser und 150 mL Pentan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Tropftrichter A wurde mit 114,4 g (~156 mL, 1,13 mol) Triethylamin befüllt und

mit Pentan auf ein Volumen von 250 mL aufgefüllt, Tropftrichter B wurde mit 86 g des lt. Abschnitt 7.3.1 erhaltenen Produktgemisches, gelöst in 250 mL trockenem Pentan befüllt. Beide Lösungen wurden über einen Zeitraum von einer Stunde mit etwa der selben Geschwindigkeit zum heftig gerührten Pentan-/Wassergemisch zugetropft. Über den Druckausgleich von Tropftrichter B wurde während der gesamten Zutropfzeit Stickstoff geblasen, um vorzeitige Hydrolyse der Chlorsilane zu vermeiden. Es bildete sich sofort weißer Niederschlag.

Nachdem die Reaktanten zugetropft waren, wurde das Eisbad entfernt und die Reaktion weitere drei Stunden bei RT gerührt. Danach wurde der entstandene Niederschlag über eine Fritte abgetrennt, mit kaltem Wasser, Et₂O und zweimal mit Pentan, jeweils ca. 20 mL, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,3 g, (8,2 % d. Th.) reines (5) als farbloses Pulver. Kristalle für die Roentgen-diffraktometrie wurden durch isotherme Verdampfung einer THF Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Schmelzpunkt: 190-191 °C (Zersetzung)^[169].

CH-Analyse (C₉H₃₀O₃Si₆): ^[169]

	% C	% H
Berechnet	30,46	8,52
Gefunden	30,65	8,09

NMR (C₆D₆, ppm):

²⁹ Si	¹ H	¹³ C
12,41	0,558	-1,13
-47,78	0,512	-5,94
	-0,007	-7,53
	6,53 (br)	

^[169] G. FÜRPAß, Dissertation, Technische Universität Graz, 2005.

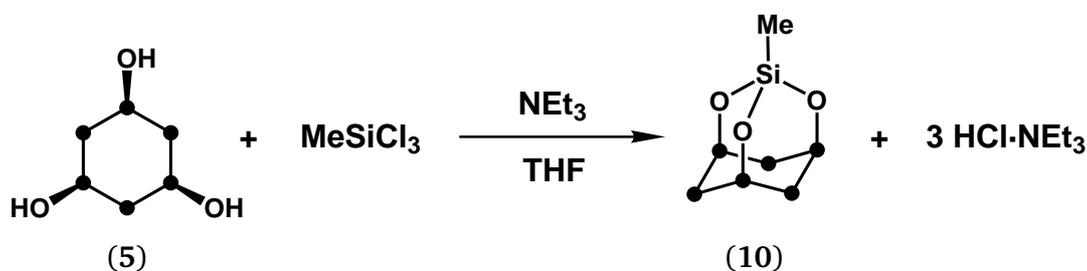
IR (KBr, cm^{-1}):

3230 (br, s νOH) ; 2950 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) ; 2890 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$)
 1400 (m, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$) ; 1250 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$) ; 1190 (br, m, δSiOH)
 816, 779, 759 (s, ρCH_3) ; 672 (s, νSiMe) ; 638 (w, τOH)
 478, 401 (w, νSiSi)

MS (354,081 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

354,044 (<1) M^+ ; 353,037 (~ 1) $[\text{M}-\text{H}]^+$;
 352,059 (~ 1) $[\text{M}-2\text{H}]^+$; 336,069 (10) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$;
 73,04 (100) SiMe_3^+

7.3.3. Decamethyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan (10), MeSiO₃CHS



	m / mg	n / mmol	M / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Äquivalente
(5)	414	1,17	354,85	1
MeSiCl ₃	172	1,15	149,48	1,01
NEt ₃	678	6,70	101,19	5,74
(10) ^a	454	1,15	394,95	1
HCl·NEt ₃ ^a	475	3,12	137,65	3

^a Theoretische Ausbeute

414 mg feingepulvertes (5) wurden bei Raumtemperatur in 30 mL THF suspendiert und 678 mg NEt₃ zugespritzt. Anschließend wurden über 5 min 172 mg MeSiCl₃ in 10 mL THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über ein Wochenende rühren gelassen.

Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Der verbleibende Feststoff wurde zweimal mit ca. 25 und 10 mL Pentan extrahiert und zentrifugiert. Die vereinigten Extrakte wurden zur Trockene abkondensiert.

Ausbeute: 461 mg, (97,1 % d. Th.) (**10**) als farbloser, wachsartiger Feststoff. Für Roentgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch isotherme Verdampfung einer C_6D_6 Lösung bei Raumtemperatur gewonnen.

Schmelzpunkt: 176-179 °C (Zersetzung)

NMR (C_6D_6 , ppm (Int.)):

^{29}Si		1H		^{13}C	
13,96	(3)	0,571	(3)	-0,82	(3)
-45,66	(1)	0,397	(3)	-4,28	(1)
-47,52	(3)	0,181	(1)	-6,41	(3)
		0,156	(3)	-8,08	(3)

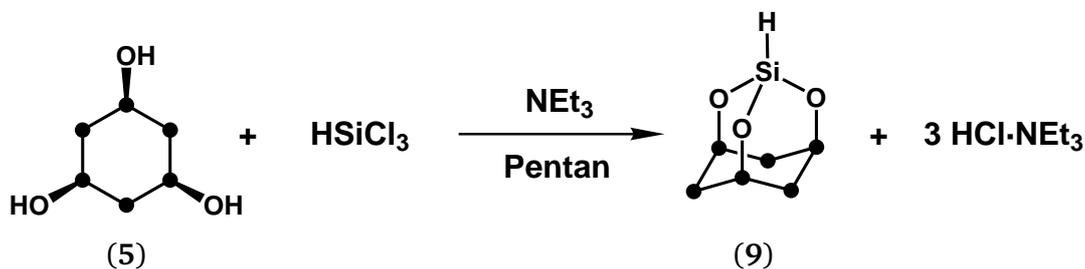
CH-Analyse ($C_{10}H_{30}O_3Si_7$):

	% C	% H
Berechnet	30,41	7,66
Gefunden	32,11	7,69

MS:

394 (100) M^+ ; 379 (9) $[M-Me]^+$; 335 (5) $[M-SiOMe]^+$
73 (100) $SiC_3H_9^+$

7.3.4. 1,5,6,6,7,8,8,9,9-Nonamethyl-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]- decasilan (9), HSiCl₃CHS



	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	358	1,01	354,85	1
HSiCl ₃	144	1,06	135,45	1,05
NEt ₃	585	5,78	101,19	5,7
(9) ^a	385	1,01	380,92	1
HCl·NEt ₃ ^a	417	3,03	137,65	3

^a Theoretische Ausbeute

385 mg feingepulvertes (5) wurden bei 0 °C in 40 mL THF suspendiert und 585 mg NEt₃ zugegeben. Darauf wurden über ein Septum 144 mg HSiCl₃ zugespritzt. Die Reaktion wurde über Nacht unter Auftauen rühren gelassen. Das Lösungsmittel und überschüssiges NEt₃ wurden am Vakuum entfernt. Der weiße, feste Rückstand wurde dreimal mit 20, 7 und 12 mL Pentan extrahiert und abzentrifugiert, wodurch 385 mg (92,3 %) HCl·NEt₃ erhalten wurden. Die vereinigten Extrakte wiesen eine leichte Trübung auf, wurden daher ein weiteres Mal zentrifugiert und anschließend zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 356 mg, (92,7 % d. Th.) (9) als farbloser, wachsiger Feststoff. Kristalle für die Roentgendiffraktometrie wurden durch isothermes Verdampfen einer C₆D₆ Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Schmelzpunkt: 134-136 °C (Zersetzung)

	²⁹ Si	¹ H	¹³ C
NMR (C ₆ D ₆ , ppm):	16,09 (3)	0,575 (9)	-0,98
	-45,62 (3)	0,394 (9)	-6,40
	-63,77 (1)	0,138 (9)	-8,34
		4,707 (1), d ^a	

^a ¹J_{HSi} = 316,91 Hz

IR (ATR, in Substanz, cm^{-1}):

2235 (m, ν_{SiH}) ; 2950 (w, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) ; 2888 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$)
 1404 (w, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$) ; 1251, 1237 (m, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$)
 992 (s, $\nu_{\text{s}}\text{SiO}_3$) ; 961 (s, $\nu_{\text{as}}\text{SiO}$) ; 491 (s, $\delta_{\text{s}}\text{SiOSi}$)
 466 (s, ν_{SiSi})

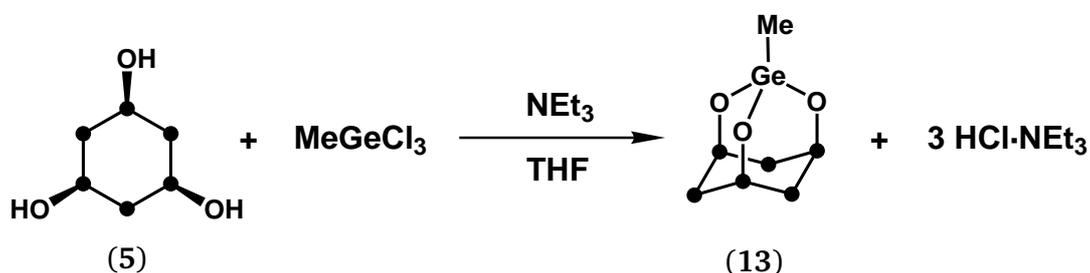
CH-Analyse ($\text{C}_9\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_7$):

	% C	% H
Berechnet	28,38	7,41
Gefunden	28,70	7,49

MS:

380 (100) M^+ ; 365 (16) $[\text{M}-\text{Me}]^+$; 305 (58) $[\text{M}-\text{SiOMe}]^+$
 73 (100) SiMe_3^+

7.3.5. Decamethyl-3-germa-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan (13), MeGeO_3CHS



	m / mg	n / mmol	M / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Äquivalente
(5)	384	1,08	354,85	1.01
MeGeCl_3	207	1,06	193,98	1
NEt_3	639	6,31	101,19	5,95
(13) ^a	466	1,06	439,45	1
$\text{HCl} \cdot \text{NEt}_3$ ^a	438	3,18	137,65	3

^a Theoretische Ausbeute

384 mg feingepulvertes (5) wurden in 40 mL THF bei 0 °C suspendiert und 639 mg NEt_3 zugegeben. Darauf wurden 207 mg MeGeCl_3 dazugespritzt. Die Reaktion wurde eine Stunde gekühlt gerührt, auf Raumtemperatur kommen gelassen und eine weitere halbe Stunde lang gerührt, dann wird das Lösungsmittel abkondensiert. Der feste, farblose Rückstand wurde zweimal, mit 12 und 10 mL Pentan extrahiert und abzentrifugiert. Die vereinigten Extrakte wurden zur Trockene eingeeengt, in 7 mL Pentan aufgenommen, zentrifugiert und erneut zur Trockene eingeeengt.

Ausbeute: 440 mg, (94,4 % d. Th.) (13) als farbloser, wachsiger Feststoff. Kristalle für die Roentgendiffraktometrie wurden durch isotherme Verdampfung einer C_6D_6 Lösung bei Raumtemperatur gezüchtet.

Schmelzpunkt: ca. 180 °C (Zersetzung)

NMR (C_6D_6 , ppm):

^{29}Si	^1H		^{13}C	
20,34	0,682	(3)	-0,07	(3)
-47,23	0,489	(3)	-1,35	(1)
	0,380	(1)	-6,35	(3)
	0,201	(3)	-8,42	(3)

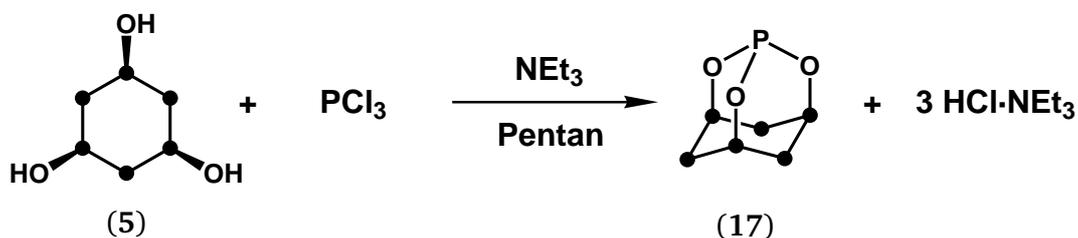
CH-Analyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{GeO}_3\text{Si}_6$):

	% C	% H
Berechnet	27,33	6,88
Gefunden	26,93	6,85

MS:

438 (9) M^+ ; 85/87/89 (2,5) GeCH_3^+ ; 73 (100) SiMe_3^+

7.3.6. Nonamethyl-2,4,10-trioxa-3-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan (17), PO₃CHS



	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	528	1,49	354,85	1.03
PCl ₃	198	1,44	137,33	1
NEt ₃	565	5,58	101,19	3,88
(17) ^a	466	1,44	382,80	1
HCl·NEt ₃ ^a	595	4,32	137,65	3

^a Theoretische Ausbeute

528 mg feingepulvertes (5) wurden bei 0 °C mit Pentan versetzt und es wurden 565 mg NEt₃ zugegeben. Unter heftigem Rühren wurde im geschlossenen System eine Lösung von 198 mg PCl₃ in 50 mL Pentan über einen Zeitraum von zweieinhalb Stunden zuge-
tropft. Es wurde weitere 15 min gerührt, dann wurde das Reaktionsgemisch zügig über
eine Umkehrfritte abfiltriert, wobei in der Fritte 560 mg (94 %) HCl·NEt₃ zurückblieben.

Die zunächst klare Lösung erfuhr bereits nach kurzer Zeit wieder eine Trübung, weshalb
sie zunächst über Nacht bei –70 °C gelagert wurde. Die Lösung wurde dekantiert und ein
Teil des Feststoffes (60 mg) konnte abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wurde in der
Kälte abkondensiert.

Ausbeute: 420 mg, (90,1 % d. Th.) (17) als farbloser, wachsartiger Feststoff.

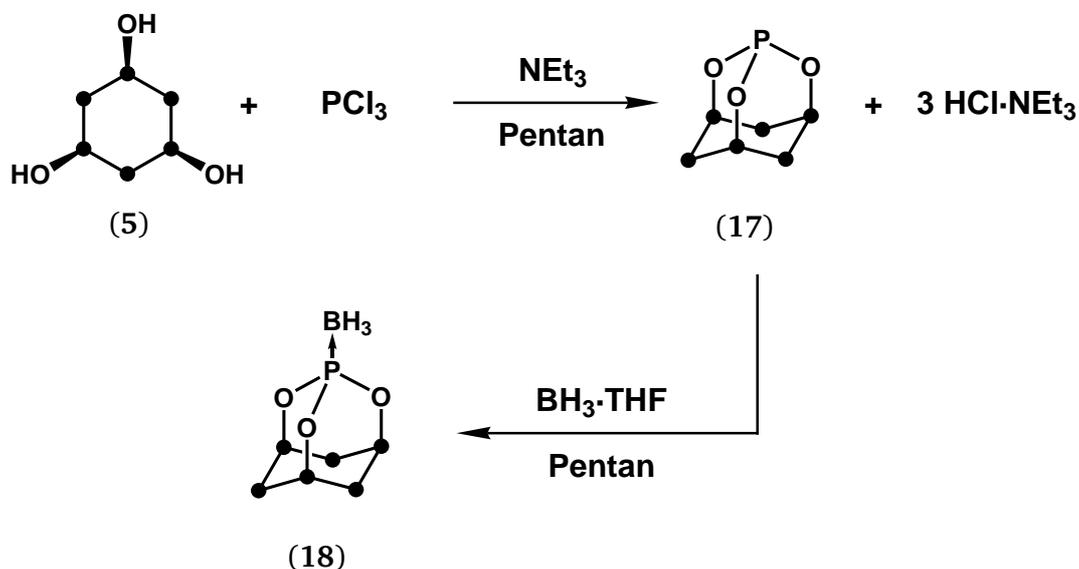
Der Feststoff wurde mit 10 mL Pentan extrahiert, abzentrifugiert und zügig in der Tief-
kühltruhe bei –70 °C kristallisiert. Die dabei ausgefallenen feinen Nadelbüschel wurden
vorsichtig (ohne gesondert zu erwärmen) wieder gelöst und langsam erneut bei –70 °C
zur Kristallisation gebracht. Auf diese Weise konnten Kristalle für die Röntgendiffrakto-
metrie gewonnen werden. Eine vollständige Charakterisierung von (17) war aufgrund
dessen Instabilität nicht möglich.

NMR (C_6D_6 , ppm):

^{29}Si		1H	^{13}C	^{31}P
11,78	d^a	0,535	-1,29	115,47
-46,01	d^b	0,372	-6,05	d^c
		0,117	-8,35	

 a $^2J_{SiP}=21,72$ Hz b $^3J_{SiP}=5,75$ Hz c $^3J_{CP}=3,05$ Hz

7.3.7. Boran-Addukt von Nonamethyl-2,4,10-trioxa-3-phosphatricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]decasilan (18) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PO}_3\text{CHS}$



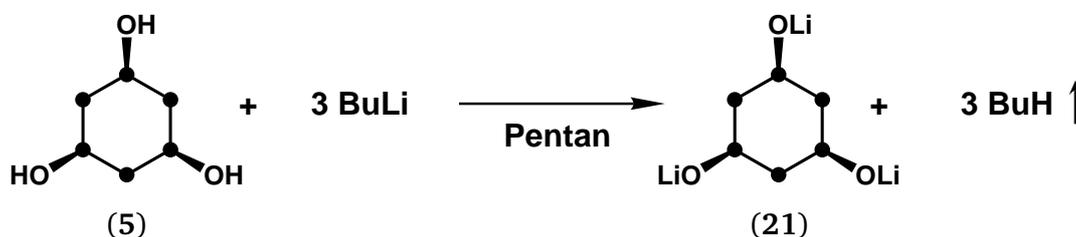
	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	391	1,10	354,85	1
PCl_3	153	1,11	137,33	1,01
NEt_3	514	5,08	101,19	4,62
(17) ^a	422	1,44	382,80	1
BH_3		3,0	137,65	2,72
(18) ^a	436	1,10	396,64	1

^a Theoretische Ausbeute

(17) wurde gemäß Abschnitt 7.3.6 synthetisiert. Nach Beendeter Zugabe von PCl_3 wurde die Reaktionslösung über eine Umkehrfritte abfiltriert. Diese Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und über 10 min 3 mL BH_3 (1,0 M in THF) zugetropft. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktion wurde 20 min weitergerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand wurde in 20 mL Pentan aufgenommen und zentrifugiert, es verblieben 134 mg (30,7%) eines farblosen Pulvers. Die vollständige Charakterisierung von (18) war wegen dessen Instabilität nicht möglich. Der Versuch, das Produkt in analoger Weise zu (17) zu kristallisieren, zeitigte keinen Erfolg.

NMR (C_6D_6 , ppm):

^{29}Si		1H	^{13}C		^{31}P		^{11}B	
22,25	d^a	0,411	-1,81	d^c	94,52	m^d	-38,32	d^e
-47,01	d^b	0,239	-7,21					
		-0,051	-8,65					

 a $^2J_{SiP}=18,84$ Hz b $^3J_{SiP}=2,24$ Hz c $^3J_{CP}=3,81$ Hz d FWHM: ~ 380 Hz e $^1J_{BP}=118,22$ Hz7.3.8. Trilithiumnonamethylcyclohexasilan-*cis,cis*-1,3-5-olat (21),

	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	447	1,26	354,85	1
<i>n</i> -BuLi	191	3,76	64,06	2,98
(21) ^a	370		372,65	0,99
BuH ^a	173		58,12	2,98

^a Theoretische Ausbeute

447 mg (5) wurden bei 0 °C in 23 mL Pentan suspendiert und 2,35 mL *n*-BuLi (1,6 M in Hexanfraktion) mit 4 mL Pentan verdünnt über ca. 30 min zugetropft. Dabei klarte die Lösung unter Gasentwicklung fast vollständig auf. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 10 min gerührt, dann wurde die Reaktionslösung auf RT kommen gelassen. Die Reaktionslösung wurde abzentrifugiert und der klare Überstand dekantiert. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand aus heißem THF umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle waren farblos und würfelförmig, allerdings von mäßiger Qualität (Struktur siehe Abschnitt 6.6). Ausbeute: ca. 220 mg. Im Feststoff waren ca. 15 % einer zweiten Spezies

vorhanden, welche sehr ähnliche chemische Verschiebungen wie das Hauptprodukt aufweist (NMR-Daten in Klammern). Die Reinigung von (21) war nicht möglich, weshalb dieses nicht vollständig charakterisiert wurde.

NMR (THF, D₂O-Kapillare, ppm):

²⁹ Si	¹ H
-0,93	0,589
-52,23	0,540
(-0,62)	0,166
(-52,25)	(0,533)
	(0,157)

7.3.9. *Cis,cis*-Lithium-1-oxo-3,5-dihydroxynonamethylcyclohexasilanolat (25), LiO₃CHS

Das Teilhydrolysat von (21), LiO₃CHS (25) wurde nicht gezielt hergestellt. Kristalle von (25) entstanden beim Versuch, nach Abschnitt 7.3.8 hergestelltes (21) durch isotherme Verdampfung aus einer THF Lösung bei Raumtemperatur in einer Glovebox zu kristallisieren.

7.3.10. Aluminiumnonamethylcyclohexasilan-*cis,cis*-1,3,5-olat (26), AlO_3CHS



	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	460	1,30	354,85	1
$\text{Al}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$	700	1,38	508,14	1,06
(26) ^a	492	1,30	378,81	1
$\text{HN}(\text{TMS})_2$ ^a	629	3,90	161,40	3

^a Theoretische Ausbeute

700 mg $\text{Al}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ und 460 mg (5) wurden in festem Zustand in einen Siloxenkolben eingebracht. Dann wurden 40 mL Benzol hinzugefügt und die Suspension auf Rückfluss erhitzt, worauf sie nach einigen Minuten klar wurde. Nach 40-minütigem Rühren wurde die Reaktion abkühlen gelassen und das Lösungsmittel abkondensiert, wonach ein zäher, teils durchsichtiger Feststoff zurückblieb. Dieser wurde etwa eineinhalb Stunden am Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in wenig Benzol gelöst und im Kühlschrank bei 4 °C langsam kristallisiert. Das erstarrte Benzol wurde, sobald es auftaute, mit einer Spritze vom ausgefallenen Feststoff abgezogen.

Das farblose, kristalline Rohprodukt enthielt drei Verbindungen (26) (Hauptprodukt), (27) und (28) deren Auftrennung durch Kristallisation nicht möglich war, weshalb diese nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Von (26) und (27) konnten darüberhinaus Kristallstrukturen erhalten werden.

Verbindung (26)					
^{29}Si		^1H		^{13}C	
30,43	(1)	0,681	(1)	0,46	(1)
7,80	(2)	0,640	(2)	-0,90	(2)
-45,77	(2)	0,548	(1)	-5,99	(1)
-48,66	(1)	0,395	(2)	-6,53	(2)
		0,066	(2)	-8,14	(2)
		0,035	(1)	-8,17	(1)

Verbindung (27)					
^{29}Si		^1H		^{13}C	
8,09	(2)	0,706	(1)	2,22	(1)
-4,54 ^a	(1)	0,585	(2)	0,41	(2)
-48,91	(1)	0,569	(1)	-5,40	(1)
-50,04	(2)	0,275	(2)	-6,40	(2)
		0,265	(1)	-6,65	(1)
		0,245	(2)	-8,35	(2)

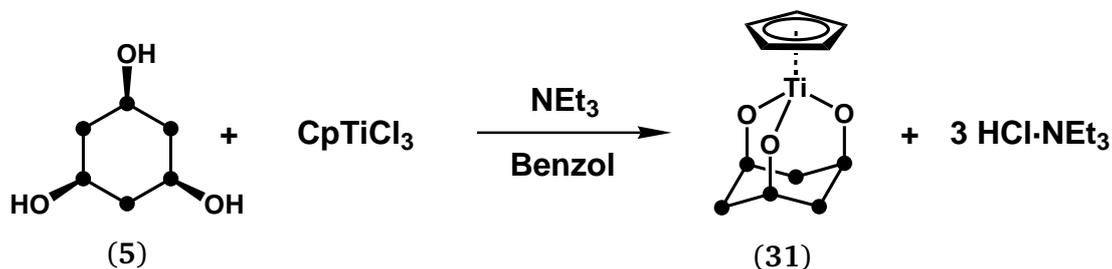
Verbindung (28)					
^{29}Si		^1H			
23,52 ^a	(1)	0,685	(2)		
- ^b		0,669	(1)		
-49,25	(2)	0,503	(1)		
-49,77	(1)	0,450	(2)		
		0,125	(1)		
		0,109	(2)		

^a Breites Signal

^b Signal erwartet, jedoch nicht beobachtbar

Tabelle 7.1.: NMR-Daten der drei niedermolekularen Produkte der Umsetzung von (5) mit $\text{Al}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ (C_6H_6 , D_2O -Kapillare, ppm (Int)).

7.3.11. 3- η^5 -Cyclopentadienylnonamethyl-2,4,10-trioxa-3-titana-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan (31), CpTiO₃CHS



	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	440	1,24	354,85	1.03
CpTiCl ₃	264	1,20	219,33	1
NEt ₃	437	4,32	101,19	3,60
(31) ^a	558	1,20	464,80	1
HCl·NEt ₃ ^a	496	3,60	137,65	3

^a Theoretische Ausbeute

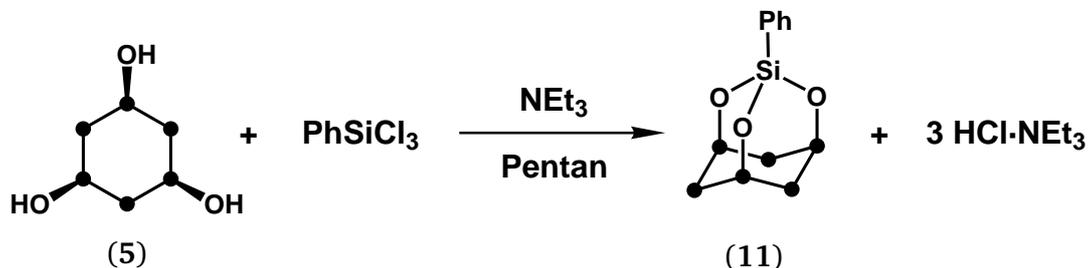
440 mg feingepulvertes (5) wurden in einem Zentrifugenglas mit Schlenkaufsatz bei Raumtemperatur in 10 mL Benzol suspendiert und 437 mg NEt₃ zugegeben. Über ein Septum wurde eine orangefarbene Lösung von 264 mg CpTiCl₃ in 12 mL Benzol über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Das orange-gelbe Gemisch wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, es blieben 520 mg (105 %) eines gelblichen Feststoffes zurück, der nicht weiter extrahiert wurde. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (497 mg, 89,2 %) wurde aus wenig Benzol in der Hitze umkristallisiert.

Ausbeute: 214 mg, (38,4 % d. Th.) (31) als orange-gelber Feststoff.

NMR (C₆D₆, ppm):

²⁹ Si	¹ H	¹³ C
11,18	0,570	-1,27
-61,60	0,414	-8,08
	0,168	-8,10
	6,268	115,25

7.3.12. 1,5,6,6,7,8,8,9,9-Nonamethyl-3-phenyl-2,4,10-trioxatricyclo-
[3.3.1.1^{3,7}]decasilan
(11), PhSiO_3CHS



	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	350	0,99	354,85	1
PhSiCl ₃	210	0,97	215,52	0,99
NEt ₃	~600	~6	101,19	~6
(11) ^a	445	0,97	457,02	0,99
HCl·NEt ₃ ^a	402	2,92	137,65	2,97

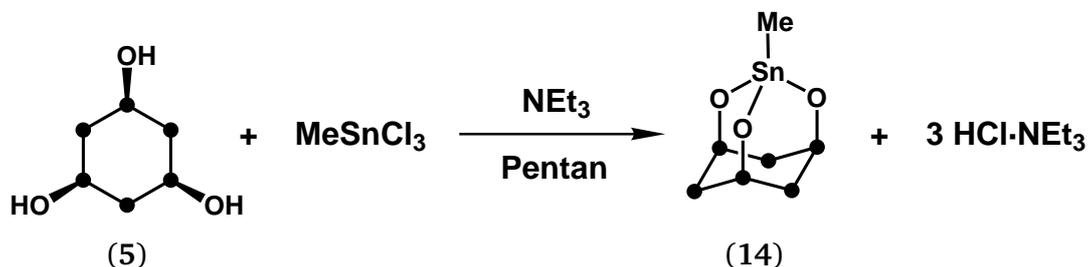
^a Theoretische Ausbeute

40 mL Pentan und ~600 mg NEt₃ wurden auf 0 °C gekühlt und 350 mg feingepulvertes (5) zugegeben. Darauf wurden durch ein Septum über 5 min 210 mg PhSiCl₃ tropfenweise mittels einer Spritze zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über das Wochendende bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte unter Annahme, dass das Produkt an der Luft stabil sei, ohne Schutzgas. Die Lösung wurde filtriert, zweimal mit je 3 mL Petrolether gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer abkondensiert. Der erhaltene Rückstand wurde NMR spektroskopisch als hinlänglich reines (11) identifiziert, auf eine weitere Aufreinigung und Isolierung wurde verzichtet.

NMR des Rohproduktes (C₆D₆, ppm (Int.))

²⁹ Si		¹ H		¹³ C	
15,75	(3)	0,607	(9)	-0,92	(3)
-46,85	(3)	0,425	(9)	-6,58	(3)
-60,25	(1)	0,189	(9)	-8,26	(3)
		7,110	m,(3)	-127,71	(2)
		7,830	m,(2)	-130,00	(1)
				-130,45	(1)
				-134,64	(2)

7.3.13. Decamethyl-3-stanna-2,4,10-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decasilan (14), MeSnO_3CHS



	m / mg	n / mmol	M / g · mol ⁻¹	Äquivalente
(5)	383	1,079	354,85	1
MeSnCl ₃	266	1,108	215,52	1,03
NEt ₃	390	3,85	101,19	3,57
(14) ^a	523	1,079	485,55	1
HCl·NEt ₃ ^a	446	3,237	137,65	3

^a Theoretische Ausbeute

383 mg (5) wurden bei 10 °C in 20 mL Pentan suspendiert und 390 mg NEt₃ zugegeben. Dann wurde über ca. eine Stunde eine Lösung von 266 mg MeSnCl₃ in 20 mL Pentan zutropft. Nach einer weiteren halben Stunde wurde die Lösung über eine Krümmerrfritte filtriert, das Lösungsmittel abkondensiert und am Vakuum getrocknet. Man erhielt 406 mg, 77,6% eines farblosen Feststoffes, welcher NMR-spektroskopisch als (14) identifiziert wurde. Das Produkt zersetzte sich beim Versuch, es zu reinigen zu polymerem Material.

NMR des Rohproduktes (C₆D₆, ppm (Int.))

²⁹ Si	¹ H	¹³ C	¹¹⁹ Sn
23,85 ^a	0,763 (3)	-1,46 (3)	386,5
-46,35	0,563 (3)	-2,20 (1)	
	0,254 (3)	-8,34 (3)	
	0,051 (1)	-10,84 (3)	

^a Breites Signal

8. Zusammenfassung

Die elektronischen Eigenschaften sauerstoffsubstituierter, permethylierter Cyclohexasilane wurden mit experimentellen sowie computergestützten theoretischen Methoden untersucht, einerseits um besseres Verständnis für die spektroskopischen Charakteristika sauerstoffsubstituierter Polysilane zu erlangen, andererseits um die Anwendbarkeit und Effizienz theoretischer Methoden für diese Verbindungsklasse zu evaluieren.

Synthesen. Dazu wurde Dodecamethylcyclohexasilan (1) über eine chlorierte Vorstufe zu *cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan^[170] (5) umgesetzt^[171].

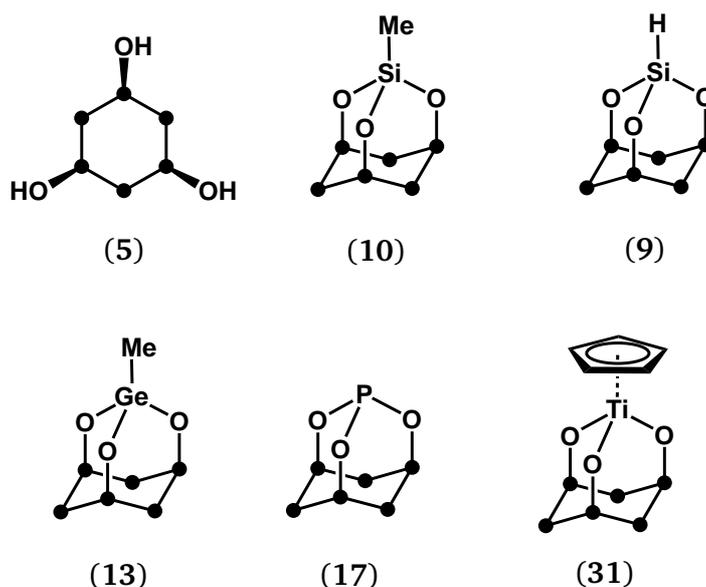


Abbildung 8.1.: *Cis,cis*-1,3,5-Trihydroxynonamethylcyclohexasilan (5) und dessen Derivate. Das Grundgerüst der Verbindungen (10), (9), (13), (17) und (31) weist eine käfigartige, an Adamantan erinnernde Struktur auf.

^[170] Dieses liegt im Festkörper als Dimer vor, in welchem je zwei Moleküle (5) über sechs intermolekulare H-Brücken miteinander verknüpft sind.

^[171] Das entsprechende *cis,trans*-Isomer (5b) konnte NMR-spektroskopisch beobachtet, jedoch nicht isoliert werden.

Die drei Sauerstoffe der auf der selben Seite des Si₆-Ringes stehenden OH-Gruppen von (5) konnten unter Einsatz einer Hilfsbase mit trichlorierten Verbindungen zur Reaktion gebracht und auf diese Weise überbrückt werden. So gelang die Synthese der in Abbildung 8.1 dargestellten Verbindungen. Deren *adamantanartiges* Grundgerüst, in welchem der Si₆-Ring in einer Sesselkonformation fixiert ist, konnte mittels Kristallstrukturanalysen bestätigt werden. Bei der Reaktion von (5) mit Al[N(TMS)₂]₃ entstanden hingegen u.a. zwei Verbindungen (26) bzw. (27) mit „nicht-adamantanoider“ di- bzw. trimerer Struktur, in welchen der Si₆-Ring in ungewöhnlichen, verzerrten Sesselformen vorliegt.

Molekülorbitale. Die Analyse der mittels DFT^[172] berechneten Molekülorbitalplots der sauerstoffs-substituierten Cyclohexasilane ergab, dass die besetzten Grenzorbitale hauptsächlich aus σ_{SiSi} , σ_{SiC} , sowie n_{O} Beiträgen bestehen. Die virtuellen Grenzorbitale bestehen aus σ_{SiO}^* und σ_{SiC}^* Anteilen.

Absorptionsspektroskopie. Ein Vergleich der UV-Absorptionsspektren von (1), Hydroxyundecamethylcyclohexasilan (8) und (5) ergab, dass die Absorptionsbanden mit steigender Zahl der OH-Gruppen am Ring bathochrom verschoben werden. Begleitende DFT bzw. TDDFT Rechnungen ergaben, dass dies auf eine progressive geringe Destabilisierung des HOMO bzw. überwiegend auf eine Stabilisierung des LUMO zurückzuführen ist.

Eine mit DFT durchgeführten Konformationsanalyse von (5) zeigte, dass dessen stabilste *monomere* Form in der Gasphase eine Sesselstruktur ist, in welcher die all-axial stehenden OH-Gruppen drei intramolekulare H-Brücken ausbilden. Eine Dimere Struktur, wie sie auch im Festkörper zu beobachten ist, erwies sich allerdings als bedeutend stabiler. Dies legte den Schluss nahe, dass für die spektroskopische Eigenschaften von (5) in unpolarer Lösung lediglich dieses Dimer zu berücksichtigen sei. Der Vergleich des experimentellen UV Absorptionsspektrums mit den Ergebnissen aus den angestellten TDDFT Rechnungen zeigte allerdings, dass dieses eher einer Mischform der berechneten Spektren dieser zwei Strukturen entspricht.

Die UV-Spektren der adamantanoiden Derivate (10), (9), (13) und (17) sahen jenen der Stammverbindung (5) qualitativ sehr ähnlich, die Veränderung des überbrückenden Substituenten zwischen den Sauerstoffen stellt also eine verhältnismäßig geringe Störung der elektronischen Struktur dar. Für die Adamantanoide entfällt die Konformerenproblematik, da in diesen Verbindungen der Si₆-Ring in der Sesselkonformation fixiert ist, was

[172] Dafür kam das B3-LYP Funktional und ein TZVP Basissatz zur Anwendung.

den Vergleich von Rechnung und Experiment erleichtert. Die Lagen der aus den TDDFT Rechnungen erhaltenen Übergänge zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Banden. Die aus den TDDFT Rechnungen erhaltenen absoluten bzw. relativen Oszillatorstärken stimmen jedoch mit dem Experiment schlecht überein und können lediglich als grobe Näherung dienen.

Das UV-Spektrum von (31) hat aufgrund der Beteiligung der *d*-Orbitale des Titans an den Grenzorbitalen deutlich anderen Charakter als die der restlichen Adamantanoide.

Fluoreszenzspektroskopie. Von den Verbindungen (5), (10), (9), (13), (17) und (31) wurden Fluoreszenzspektren in unpolarer Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen. Es stellte sich heraus, dass lediglich für die Si-Käfige (10) und (9) eindeutig vom Untergrund unterscheidbare Emissionsbanden zu detektieren waren. Für diese Substanzen wurden geringe Quantenausbeuten von 0,0047 bzw. 0,0070 bestimmt.

Die Emissionsmaxima der breiten Emissionsbanden lagen bei 380 bzw. 386 nm und wiesen einen großen Stokes-Shift von 6820 bzw. 7360 cm⁻¹ auf, was darauf hindeutet, dass sich die Geometrien des Grund- bzw. des angeregten Zustandes deutlich voneinander unterscheiden.

Mittels TDDFT^[173] bzw. cc2 Rechnungen wurde die Geometrie des ersten angeregten Zustandes von (10) optimiert. Die mit TDDFT, B3-LYP erhaltene Geometrie weist eine starke Verzerrung unter völligem Verlust der Symmetrie des Grundzustandes auf. Bei der Anregung findet eine ausgeprägte Elektronendichteverchiebung von σ_{SiSi} Orbitalen in σ_{SiC}^* und σ_{SiO}^* Orbitale unter räumlicher Ladungstrennung statt, mit welcher auch das Dipolmoment des angeregten Zustandes beträchtlich ansteigt (von 2,17 auf 4,73 D).

Die verwendeten Methoden waren nicht in der Lage, die experimentell ermittelte Emissionsenergie zu reproduzieren und unterschätzten diese deutlich.

^[173] Hierfür wurde ein TZVP Basissatz mit den Funktionalen B-P bzw. B3-LYP verwendet.

A. Anhang

A.1. Elektronische Übergänge der hochenergetischen Konformere von *cis,cis*-CHS(OH)₃

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Bes.	Orbitale Virt.	Beitrag / %
1 a	291,3	$1,56 \times 10^{-2}$	H	L	97,4
2 a	265,8	$1,76 \times 10^{-3}$	H-1	L	88,4
3 a	261,9	$5,36 \times 10^{-3}$	H	L+1	76,8
			H-2	L	11,9
			H-1	L	9,1
4 a	261,7	$3,33 \times 10^{-3}$	H-2	L	84,9
5 a	243,7	$3,81 \times 10^{-3}$	H-1	L+1	94,9
6 a	237,9	$8,59 \times 10^{-3}$	H-2	L+1	95,2
7 a	230,4	$4,71 \times 10^{-4}$	H	L+2	84,1
8 a	223,4	$1,10 \times 10^{-2}$	H	L+3	82,0

Tabelle A.1.: Berechnete UV-Übergänge des *cis,cis*-CHS(OH)₃ Boot Konformers

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Orbitale		Beitrag / %
			Bes.	Virt.	
1 a	287,4	$1,88 \times 10^{-6}$	H	L	95,4
2 a	260,0	$3,25 \times 10^{-4}$	H	L+1	94,8
1 e	254,3	$7,56 \times 10^{-3}$	H-1	L	74,7
2 e	231,7	$1,94 \times 10^{-2}$	H-1	L+1	77,5
			H	L+2	16,0
3 e	228,5	$2,17 \times 10^{-3}$	H	L+2	69,5
			H-1	L+1	16,3
			H	L+2	7,9
4 e	221,0	$2,92 \times 10^{-2}$	H-2	L	62,0
			H-2	L	30,8

Tabelle A.2.: Berechnete UV-Übergänge des *cis,cis*-CHS(OH)₃ Sessel 2 Konformers

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Orbitale		Beitrag / %
			Bes.	Virt.	
1 a	275,5	$1,38 \times 10^{-2}$	H	L	95,8
2 a	262,0	$1,80 \times 10^{-3}$	H-1	L	88,8
3 a	254,5	$3,94 \times 10^{-3}$	H-2	L	77,5
			H	L+1	17,1
4 a	252,4	$2,04 \times 10^{-3}$	H	L+1	76,0
			H-2	L	14,4
5 a	242,6	$8,42 \times 10^{-3}$	H-1	L+1	92,3
6 a	234,1	$5,11 \times 10^{-3}$	H-2	L+1	93,3
7 a	225,0	$7,23 \times 10^{-3}$	H	L+2	88,4
8 a	222,6	$1,55 \times 10^{-2}$	H-3	L	81,5

Tabelle A.3.: Berechnete UV-Übergänge des *cis,cis*-CHS(OH)₃ Twist Konformers

A.2. Elektronische Übergänge von MeSnO_3CHS

Irred. Darst.	λ / nm	Osz. St.	Bet. Orbitale		Beitrag / %
			Bes.	Virt.	
1 a2	354,6	0,00	H	L	98,6
1 e	307,0	$1,34 \times 10^{-3}$	H-1	L	98,7
2 a2	281,3	0,00	H	L+1	98,5
3 a2	261,9	0,00	H	L+2	97,3
2 e	251,6	$9,24 \times 10^{-3}$	H-1	L+1	95,4
3 e	246,4	$1,88 \times 10^{-3}$	H-2	L	90,2
4 e	242,7	$2,00 \times 10^{-2}$	H	L+3	90,6
5 e	233,0	$7,35 \times 10^{-2}$	H-1	L+2	95,8
6 e	223,7	$7,73 \times 10^{-6}$	H	L+4	97,3
4 a2	222,6	0,00	H-1	L+3	95,1
1 a1	221,8	$1,17 \times 10^{-2}$	H-1	L+3	97,1
7 e	219,4	$8,57 \times 10^{-3}$	H-1	L+3	95,9
2 a1	215,6	$5,18 \times 10^{-2}$	H-3	L	95,1
5 a2	215,3	0,00	H	L+5	87,5
8 e	210,4	$1,36 \times 10^{-1}$	H-2	L+1	80,5

Tabelle A.4.: Berechnete elektronische Übergänge von MeSnO_3CHS .

Literaturverzeichnis

Alphabetisch nach Autoren geordnete Liste der zitierten Literatur:

- [1] C. ACKERHANS, H. W. ROESKY, T. LABAHN und J. MAGULL, „Synthesis and Structure of a Tetrahydroxydisilane and a Trihydroxycyclotrisiloxane with All the OH Functions in cis Position“, *Organometallics* **2002**, *21*, 3671–3674.
- [2] Y. APELOIG, „Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds“, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, PART I, Kap. 2, S. 57–226, hrsg. von S. PATAI und Z. RAPPOPORT, John Wiley & Sons, Chichester, **1989**.
- [3] I. ARNASON, P. I. GUDNASON und D. FENKE, „Synthesis and Structure of a 2,8,9-Trioxa-3,5,7-trisila-1-titanaadamantane“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, S. 951–954.
- [4] I. ARNASON, G. K. THORARINSSONA und E. MATERN, „Conformations of Silicon-containing Rings. II A Conformational Study on Silacyclohexane. Comparison of ab initio (HF, MP2), DFT, and Molecular Mechanics Calculations. Conformational Energy Surface of Silacyclohexane“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, S. 853–862.
- [5] — „Conformations of silicon-containing rings: Part 1. A conformational study on 1,3,5-trisilacyclohexane. Comparison of ab initio, semiempirical, and molecular mechanics calculations. Conformational energy surface of 1,3,5-trisilacyclohexane“, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1998**, *454*, S. 91–102.
- [6] R. M. BADGER und S. H. BAUER, „Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond. II. The Shift of the O–H Vibrational Frequency in the Formation of the Hydrogen Bond“, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, S. 839–851.
- [7] V. BALAJI und J. MICHL, „Singlet excitation in polysilanes: Ab initio calculations on oligosilane models“, *Polyhedron* **1991**, *10*, S. 1265–1284.

- [8] R. J. BARTLETT, „Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry“, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, S. 1697–1708.
- [9] R. BAUERNSCHMITT und R. AHLRICHS, „Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory“, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, S. 454–464.
- [10] A. D. BECKE, „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior“, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, S. 3098–3100.
- [11] — „Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, S. 5648–5652.
- [12] R. H. BLESSING, „An empirical correction for absorption anisotropy“, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, S. 33–38.
- [13] R. T. BOERE und Y. ZHANG, „Extremely bulky triarylphosphines incorporating 2,6-diisopropylphenyl substituents; consideration of steric shielding and steric pressure“, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, S. 2651–2657.
- [14] Y. BOUTEILLER, J. C. POULLY, C. DESFRANCOIS und G. GREGOIRE, „Evaluation of MP2, DFT, and DFT-D Methods for the Prediction of Infrared Spectra of Peptides“, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, S. 6301–6307.
- [15] S. F. BOYS und F. BERNARDI, „The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors“, *Mol. Phys.* **1972**, *19*, S. 553–566.
- [16] D. C. BRADLEY, J. W. LORIMER und C. PREVEDOROU-DEMAS, „Metal Oxide Trialkylsilyloxy Polymers. Part VI. Aluminum Oxide Trimethylsilyloxides“, *Canad. J. Chem.* **1971**, *49*, S. 2310–2314.
- [17] L. F. BROUGH und R. WEST, „The Permethylcyclosilanes $(\text{Me}_2\text{Si})_5$ through $(\text{Me}_2\text{Si})_{35}$ “, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *103*, S. 3049–3056.
- [18] H. BÜRGER, J. CICHON, U. GOETZE, U. WANNAGAT und H. J. WISMAR, „Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen : CVII. Darstellung, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von Disilylamiden der 3. Gruppe: $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ und In “, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, S. 1–12.
- [19] C. A. BURKHARD, „Polydimethylsilanes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, S. 963–964.

- [20] J. P. CANNADY und X. ZHOU, „Composition comprising neopentasilane and method of preparing same“, Pat. WO 2008/051328, 2008.
- [21] E. CARBERRY, T. KEENE und J. JOHNSON, „Antimony pentachloride reactions with organosilicon and organogermanium compounds“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, S. 839.
- [22] C. W. CARLSON und R. WEST, „The perethylcyclopolysilanes (Et₂Si)₄ through (Et₂Si)₈“, *Organometallics* **1983**, *2*, S. 1792–1797.
- [23] H. L. CARRELL und J. DONOHUE, „Crystal and molecular structure of dodecamethylcyclohexasilane“, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *28*, S. 1566–1571.
- [24] V. CHANDRASEKHAR, R. BOOMISHANKAR und S. NAGENDRAN, „Recent Developments in the Synthesis and Structure of Organosilanols“, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, S. 5847–5910.
- [25] A. I. CHERNYAVSKII, D. Y. LARKIN und N. A. CHERNYAVSKAYA, „Reactions of dodecamethylcyclohexasilane and polydimethylsilane with metal chlorides“, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, S. 17–23.
- [26] O. CHRISTIANSEN, H. KOCH und P. JØRGENSEN, „The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2“, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, S. 409–418.
- [27] B. CORDERO, V. GÓMEZ, A. E. PLATERO-PRATS, M. REVÉS, J. ECHEVERRÍA, E. CREMADDES, F. BARRAGÁN und S. ALVAREZ, „Covalent radii revisited“, *Dalton Trans.* **2008**, S. 2832–2838.
- [28] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., **2003**, 542 S.
- [29] P. DEÁK, M. ROSENBAUER, M. STUTZMANN, J. WEBER und M. S. BRANDT, „Siloxene: Chemical quantum confinement due to oxygen in a silicon matrix“, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, S. 2531–2534.
- [30] P. DEGLMANN, F. FURCHE und R. AHLRICH, „An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods“, *Chemical Physics Letters* **2002**, *362*, S. 511–518.
- [31] J. S. DEPUE und D. B. COLLUM, „Structure and reactivity of lithium diphenylamide. Role of aggregates, mixed aggregates, monomers, and free ions on the rates and

- selectivities of *N*-alkylation and E2 elimination“, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, S. 5524–5533.
- [32] U. DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, W. HÖNLE, A. MOLASSIOTI-DOHMS, S. FINKBEINER und J. WEBER, „Structure and optical properties of the planar silicon compounds polysilane and Wöhler siloxene“, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1997**, *56*, S. 13132–13140.
- [33] J. M. DIXON, M. TANIGUCHI und J. S. LINDSEY, „PHOTOCHEMCAD 2. A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations“, *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, S. 212–213.
- [34] R. S. DRAGO und T. D. EPLEY, „Enthalpies of hydrogen bonding and changes in hydroxy frequency shifts for a series of adducts with substituted phenols“, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, S. 2883–2890.
- [35] A. DREUW und M. HEAD-GORDON, „Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules“, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, S. 4009–4037.
- [36] M. EIBL, U. KATZENBEISSER und E. HENGGE, „Synthese und Charakterisierung von 1,3,5-trisubstituierten Nonamethylcyclohexasilanen“, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, S. 29–35.
- [37] M. ENDERS, J. FINK, V. MAILLANT und H. PRITZKOW, „Synthesis, Structure and Reactivity of Metal Complexes with Alkoxysilylmethyl Ligands“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, S. 2281–2288.
- [38] F. J. FEHER, T. A. BUDZICHOWSKI und K. J. WELLER, „Polyhedral Aluminosilsesquioxanes: Soluble Organic Analogues of Aluminosilicates“, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, S. 7288–7289.
- [39] F. FEHER, *Molekülspektroskopische Untersuchungen auf dem Gebiet der Silane und der heterocyclischen Sulfane*, Westdeutscher Verlag, Köln, **1977**, 55 S.
- [40] D. FELLER, „The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations“, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, S. 1571–1586,
- [41] H. A. FOGARTY, D. L. CASHER, R. IMHOF, T. SCHEPERS, D. W. ROOKLIN und J. MICHL, „Sigma Bonds: Electronic structure, photophysics, and photochemistry of oligosilanes“, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *71*, S. 999–1020.

- [42] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL *et al.*, GAUSSIAN 03, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2003.
- [43] F. FURCHE und R. AHLRICHS, „Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties“, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, S. 7433–7447.
- [44] F. FURCHE und D. RAPPOPORT, „III. Density functional methods for excited States: Equilibrium structure and electronic spectra“, in: *Computational Photochemistry*, hrsg. von M. OLIVUCCI, Bd. 16, Elsevier, 2005, S. 93–128.
- [45] G. FÜRPASS, „Synthese, Reaktivität und Eigenschaften von Aminofunktionellen Cyclohexasilanen“, Dissertation, Technische Universität Graz, 2005.
- [46] H. GILMAN, W. H. ATWELL und G. L. SCHWEBKE, „Ultraviolet properties of compounds containing the silicon-silicon bond“, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, S. 369–371.
- [47] H. GILMAN und R. A. TOMASI, „The Preparation of Dodecamethylcyclohexasilane“, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, S. 1651–1653.
- [48] U. GRAF ZU STOLBERG, „Dodecamethyl-cyclohexasilan“, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, S. 206.
- [49] Y. HARADA, J. MURRELL und H. SHEENA, „The far ultraviolet spectra of methylsilanes“, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *1*, S. 595–596.
- [50] C. HÄTTIG und F. WEIGEND, „CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation“, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, S. 5154–5161.
- [51] C. HÄTTIG, „Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation“, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, S. 7751–7761.
- [52] B. J. HELMER und R. WEST, „Enhancement of ^{29}Si NMR Signals by Proton Polarization Transfer“, *Organometallics* **1982**, *1*, S. 877–879.
- [53] E. HENGGE, „Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, II. Fluoreszenz und Farbe des Siloxens und seiner Derivate“, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, S. 648–657.
- [54] E. HENGGE und M. EIBL, „Preparation and properties of cyclohexasilanyl derivatives“, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, S. 137–144.

- [55] E. HENGGE und H. GRUPE, „Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, IV. Bestimmung der Substituentenorientierung am Siloxen durch Brückenbildung“, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, S. 1783–1788.
- [56] T.-L. Ho, „Chemoselectivity of Organometallic Reactions – a HSAB Appraisal“, *Tetrahedron* **1985**, *41*, S. 1–86.
- [57] M. HÖBLING, „Konformationsanalyse von Verbindungen der Elemente aus den höheren Perioden der 4. Hauptgruppe“, Dissertation, Technische Universität Graz, 2007.
- [58] M. HÖBLING, M. FLOCK, J. BAUMGARTNER und K. HASSLER, „Ge₆Me₁₂ and Ge₆H₁₂ Cyclohexagermanes: Conformer Equilibria Studied by Raman Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, S. 4952–4957.
- [59] M. HÖBLING, M. FLOCK und K. HASSLER, „The Cyclohexasilanes Si₆H₁₁X and Si₆Me₁₁X with X=F, Cl, Br and I: A Quantum Chemical and Raman Spectroscopic Investigation of a Multiple Conformer Problem“, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, S. 735–744.
- [60] W. HÖNLE, U. DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, S. FINKHEINER, A. MOLASSIOTI-DOHMS und J. WEBER, „Siloxenes: What do we know about the Structures?“, in: *Taylor-made Silicon-Oxygen Compounds – From Molecules to Materials*, S. 99–116, hrsg. von R. CORRIU und P. JUTZI, Viweg Verlag, Weinheim, **1996**.
- [61] ISO 21348:2007(E), *Space environment (natural and artificial) – Process for determining solar irradiances*, ISO, Genf, Schweiz.
- [62] U. ITOH, Y. TOYOSHIMA, H. ONUKI, N. WASHIDA und T. IBUKI, „Vacuum ultraviolet absorption cross sections of SiH₄, GeH₄, Si₂H₆, and Si₃H₈“, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, S. 4867–4872.
- [63] D. JACQUEMIN, A. FEMENIAS, H. CHERMETTE, I. CIOFINI, C. ADAMO, J.-M. ANDRÉ und E. A. PERPÈTE, „Assessment of Several Hybrid DFT Functionals for the Evaluation of Bond Length Alternation of Increasingly Long Oligomers“, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, S. 5952–5959.
- [64] A. C. JONES, A. W. SANDERS, M. J. BEVAN und H. J. REICH, „Reactivity of Individual Organolithium Aggregates: A RINMR Study of *n*-Butyllithium and 2-Methoxy-6-(methoxymethyl)phenyllithium“, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, S. 3492–3493.

- [65] H. KAUTSKY und G. HERZBERG, „Über das Siloxen und seine Derivate“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *139*, S. 135–160.
- [66] H. KAUTSKY, „Über einige ungesättigte Siliciumverbindungen“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, *117*, S. 209–242.
- [67] J. H. KIM, S.-H. KANG, I. N. JUNG, K. M. KIM und B. R. YOO, „Synthesis and Structures of Titanosiloxane Cage Compounds“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *32*, 31–35.
- [68] A. KLEWEIN und H. STÜGER, „Gezielte Synthese siloxenähnlicher Polymerer“, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, S. 69–77.
- [69] A. KÖHN und C. HÄTTIG, „Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation“, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, S. 5021–5036.
- [70] W. KOHN, A. D. BECKE und R. G. PARR, „Density Functional Theory of Electronic Structure“, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, S. 12974–12980.
- [71] A. A. KORLYUKOV, D. Y. LARKIN, N. A. CHERNYAVSKAYA, M. Y. ANTIPIN und A. I. CHERNYAVSKII, „Molecular structure of 1,3-dihydroxydecamethylcyclohexasilane“, *Mendeleev Commun.* **2001**, *11*, S. 195–196.
- [72] W. KUTZELNIGG, U. FLEISCHER und M. SCHINDLER, *The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities*, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**.
- [73] R. LAENEN und C. RAUSCHER, „A structural model for associated liquid ethanol developed from transient spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, S. 9759–9763.
- [74] J. R. LAKOWICZ, *Principles of Fluorescence spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2. Aufl., **1999**, 698 S.
- [75] C. LAMBERT, F. HAMPEL, P. RAGÉSCHLEYER, M. G. DAVIDSON und R. SNAITH, „The first solid-state structure of a mixed-anion ROLi/LiOH compound: (tBuOLi)₁₀ · (LiOH)₆“, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *487*, S. 139–141.
- [76] D. Y. LARKIN, A. A. KORLYUKOV, E. V. MATUKHINA, M. I. BUZIN, N. A. CHERNYAVSKAYA, M. Y. ANTIPIN und A. A. CHERNYAVSKII, „Bifunctional decamethylcyclohexasilanes X₂Si₆Me₁₀ (X = Cl, H, or OH): molecular and crystal structures and mesomorphic properties“, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, S. 1612–1622.

- [77] C. LEE, W. YANG und R. G. PARR, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density“, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, S. 785–789.
- [78] O. LEHTONEN und D. SUNDHOLM, „Coupled-cluster studies of the electronic excitation spectra of silanes“, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, S. 144314–9.
- [79] M. K. LEONG, V. S. MASTRYUKOV und J. E. BOGGS, „Structure and Conformations of Six-Membered Systems A₆H₁₂ (A = C, Si): Ab Initio Study of Cyclohexane and Cyclohexasilane“, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, S. 6961–6966.
- [80] E. LIBOWITZKY, „Correlation of O–H Stretching Frequencies and O–H···O Hydrogen Bond Lengths in Minerals“, *Monatsh. Chem.* **1999**, 130, S. 1047–1059.
- [81] Z. LIN, „Interplay between Theory and Experiment: Computational Organometallic and Transition Metal Chemistry“, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, S. 602–611.
- [82] H. LIU, S.-I. KONDO, R. TANAKA, H. OKU und M. UNNO, „A spectroscopic investigation of incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS-mono-ol, POSS-diol and POSS-triol): Hydrogen-bonded interaction and host-guest complex“, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, S. 1301–1308.
- [83] B. A. LOMBOS, P. SAUVAGEAU und C. SANDORFY, „The electronic spectra of *n*-alkanes“, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, 24, S. 253–269.
- [84] C. F. MACRAE, I. J. BRUNO, J. A. CHISHOLM, P. R. EDGINGTON, P. McCABE, E. PIDCOCK, L. RODRIGUEZ-MONGE, R. TAYLOR, J. STREEK und P. A. WOOD, „MERCURY CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures“, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, S. 466–470.
- [85] M. MIURA, Y. AOKI und B. CHAMPAGNE, „Assessment of time-dependent density functional schemes for computing the oscillator strengths of benzene, phenol, aniline, and fluorobenzene“, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, S. 084103.
- [86] J. A. MOSBO und J. G. VERKADE, „Chemical implications of phosphorus configuration in isomeric 2-substituted 2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 204–209.
- [87] C. OCHSENFELD, „Linear scaling exchange gradients for Hartree-Fock and hybrid density functional theory“, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, S. 216–223.

- [88] K. J. L. PACIOREK, J. H. NAKAHARA und S. R. MASUDA, „Synthesis and Reactions of [Bis(trimethylsilyl)amido]aluminum Compounds“, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, S. 4252–4255.
- [89] J. P. PERDEW, „Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas“, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, S. 8822–8824.
- [90] J. P. PERDEW, M. ERNZERHOF und K. BURKE, „Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations“, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, S. 9982–9985.
- [91] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, L. A. CONSTANTIN, J. SUN und G. I. GSONKA, „Some Fundamental Issues in Ground-State Density Functional Theory: A Guide for the Perplexed“, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, S. 902–908.
- [92] E. F. PETERSEN, T. D. GODDARD, C. C. HUANG, G. S. COUCH, D. M. GREENBLATT, M. E. C. und T. E. FERRIN, „UCSF CHIMERA – a visualization system for exploratory research and analysis“, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, S. 1605–1612.
- [93] L. W. PICKETT, M. MUNTZ und E. M. MCPHERSON, „Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Cyclic Compounds. I. Cyclohexane, Cyclohexene, Cyclopentane, Cyclopentene and Benzene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, S. 4862–4865.
- [94] T. J. PINNAVAIA und L. J. MATIENZO, „The facile cleavage of methyl groups from tetramethylsilane by antimony(V) chloride“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, S. 3982–3984.
- [95] C. G. PITT, „Conjugative Properties of Polysilanes and Catenated σ -Systems“, in: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Kap. 8, S. 203–234, hrsg. von A. L. RHEINGOLD, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1977**.
- [96] J. PUMP, E. G. ROCHOW und U. WANNAGAT, „Silyl-substituiertes Aluminium-triamid“, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, S. 374.
- [97] J. W. RAYMONDA und W. T. SIMPSON, „Experimental and Theoretical Study of Sigma-Bond Electronic Transitions in Alkanes“, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, S. 430–448.
- [98] K. RENGER, „Synthese und Eigenschaften von Kautsky-Siloxen analogen Monomeren und Polymeren“, Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.

- [99] S. T. ROBERTS, K. RAMASESHA und A. TOKMAKOFF, „Structural Rearrangements in Water Viewed Through Two-Dimensional Infrared Spectroscopy“, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, S. 1239–1249.
- [100] E. RUNGE und E. K. U. GROSS, „Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems“, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, S. 997–1000.
- [101] A. SCHÄFER, C. HUBER und R. AHLRICHS, „Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr“, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, S. 5829–5835.
- [102] K. SCHUCHARDT, B. DIDIER, T. ELSETHAGEN, L. SUN, V. GURUMOORTHY, J. CHASE, J. LI und T. WINDUS, „Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences“, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, S. 1045–1052.
- [103] A. J. SHAKA, J. KEELER, T. FRENKIEL und R. FREEMAN, „An improved sequence for broadband decoupling: WALTZ-16“, *J. Magn. Res.* **1983**, *52*, S. 335–338.
- [104] G. M. SHELDRICK, „A short history of SHELX“, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, S. 112–122.
- [105] M. D. SKOWRONSKA-PTASINSKA, R. DUCHATEAU, R. A. SANTEN und G. P. A. YAP, „Steric Factors Affecting the Brønsted Acidity of Aluminosilsesquioxanes“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, S. 133–137.
- [106] C. K. SKYLARIS, L. GAGLIARDI, N. C. HANDY, A. G. IOANNOU, S. SPENCER und A. WILLETTS, „On the resolution of identity Coulomb energy approximation in density functional theory“, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, *501-502*, S. 229–239.
- [107] A. SPIELBERGER, P. GSPALTL, H. SIEGL, E. HENGGE und K. GRUBER, „Syntheses, structures and properties of dihydroxypermethylcyclosilanes and permethyloxahexasilanorbornanes“, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, S. 241–246.
- [108] H. STETTER und K. H. STEINACKER, „Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, II. Mitteil.: Konfigurationsbestimmung der isomeren Phloroglucite mit einem Beitrag zur Nomenklatur des Verbindungen mit Urotropin-Struktur“, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, S. 451–454.
- [109] B. P. STRAUGHAN und S. WALKER (Hrsg.), *Spectroscopy*, Bd. 3, Chapman und Hall, London, **1976**, 324 S.
- [110] P. N. STRONG und J. F. W. KEANA, „Monoesters of Cyclohexane-1 β ,3 β ,5 β -triol“, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, S. 956–957.

- [111] H. STUEGER, G. FUERPASS, J. BAUMGARTNER, T. MITTERFELLNER und M. FLOCK, „Molecular Structure and UV Absorption Spectra of OH and NH₂ Derivatives of Dodecamethylcyclohexasilane: A Combined Experimental and Computational Study“, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, *64b*, S. 1598–1606.
- [112] H. STUEGER, G. FUERPASS, K. RENGER und J. BAUMGARTNER, „Synthesis, Structures, and Unusual Photoluminescence of O- and N-Functional Cyclohexasilanes“, *Organometallics* **2005**, *24*, S. 6374–6381.
- [113] H. STÜGER und E. HENGGE, „UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Cyclo-silanderivaten“, *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, S. 873–887.
- [114] M. STUTZMANN, M. S. BRANDT, M. ROSENBAUER, H. D. FUCHS, S. FINKBEINER, J. WEBER und P. DEAK, „Luminescence and optical properties of siloxene“, *J. Lumin.* **1993**, *57*, S. 321–330.
- [115] A. SZABO und N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Mineola, **1996**.
- [116] J. C. TEBBY (Hrsg.), *Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data*, CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [117] G. TEKAUTZ, A. BINTER, K. HASSLER und M. FLOCK, „Chair, Boat and Twist Conformation of Dodecamethylcyclohexasilane and Undecamethylcyclohexasilane: A Combined DFT and Raman Spectroscopic Study“, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, S. 421–429.
- [118] O. TREUTLER und R. AHLRICHS, „Efficient molecular numerical integration schemes“, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, S. 346–354.
- [119] N. J. TURRO, *Modern molecular photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, California, **1978**, 628 S.
- [120] G. URRY, „Recent developments in the chemistry of perchloropolysilanes: A general summary“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, S. 409–414.
- [121] G. VOSS und H. GERLACH, „Orthocarbonsäure-ester mit 2,4,10-Trioxaadamantanstruktur als Carboxylschutzgruppe; Verwendung zur Synthese von substituierten Carbonsäuren mit Hilfe von Grignard-Reagenzien“, *Helvetica Chimica Acta* **1983**, *66*, S. 2294–2307.

- [122] H. WATANABE, T. MURAOKA, M. KAGEYAMA, K. YOSHIZUMI und Y. NAGAI, „Synthesis and some spectral properties of peralkylcyclopolysilanes, $[R_1R_2Si]_n$ ($n = 4-7$)“, *Organometallics* **1984**, *3*, S. 141–147.
- [123] M. WEIDENBRUCH, „Cyclotrisilanes“, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, S. 1479–1493.
- [124] F. WEIGEND und R. AHLRICHS, „Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, S. 3297–3305.
- [125] F. WEIGEND, M. HÄSER, H. PATZELT und R. AHLRICHS, „RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency“, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, S. 143–152.
- [126] R. WEST, „Organopolysilanes“, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 2, Kap. 3, S. 77–110, hrsg. von E. ABEL, F. STONE und G. WILKINSON, Elsevier, **1995**.
- [127] A. E. H. WHEATLEY, „The oxygen scavenging properties of alkali metal-containing organometallic compounds“, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, S. 265–273.
- [128] F. WÖHLER, „Ueber Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff“, *Liebigs Ann. Chem.* **1863**, *127*, S. 257–274.
- [129] K. WOLINSKI, J. F. HILTON und P. PULAY, „Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations“, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, S. 8251–8260.
- [130] D. C. YOUNG, *Computational Chemistry – A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley, New York, **2001**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thomas Mitterfellner
geboren am	29. November 1979 in Graz
Staatsbürgerschaft	Österreich
Familienstand	ledig

Schulbildung

1986 – 1990	Volksschule Afritschgasse, Graz
1990 – 1998	BG/BRG Oeverseegeasse, Graz
Mai 1998	Reifeprüfung mit Auszeichnung

Studium

1998 – 2004	Studium der Technischen Chemie an der Technischen Universität Graz; 2. Studienabschnitt Studienzweig Allgemeine Technische Chemie
Nov. 2003 – Okt. 2004	Diplomarbeit „Untersuchung der Verarbeitbarkeit ionogener Materialien mittels Atmospheric Pressure Ion Deposition“ am Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe
13. Oktober 2004	Diplomprüfung
Apr. 2005 – Aug. 2010	Doktoratsstudium, Dissertation „Elektronische Eigenschaften sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane“ am Institut für Anorganische Chemie
16. September 2010	Rigorosum