
TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

Institut für Siliciumchemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Neue metallfreie Vernetzungsverfahren für
Polysiloxane unter Verwendung multifunktionaler
Silirane und Silylene**

Fabian Andreas David Herz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Shigeyoshi Inoue

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

2. apl. Prof. Dr. Wolfgang Eisenreich

Die Dissertation wurde am 03.06.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 02.11.2020 angenommen.

“Remember kids, the only difference between screwing around and science is writing it down.”

Adam Savage



Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2016 bis Dezember 2019 am Institut für Siliciumchemie der Technischen Universität München innerhalb des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger durchgeführt. Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der WACKER Chemie AG finanziell gefördert.

Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die herzliche Aufnahme am Lehrstuhl und die Möglichkeit, sowohl Masterarbeit als auch Promotion mit hochinteressanten Themen bearbeiten zu dürfen. Dankbar bin ich auch dafür, dass die Wahl für das WACKER-Promotionsstipendium trotz vieler ebenbürtiger Kandidaten auf mich viel. Die vielen chemischen Herausforderungen, Präsentationen und Diskussionen gaben mir die Möglichkeit, mich sowohl fachlich als auch persönlich schnell weiterzuentwickeln. Weiterhin bedanke ich mich für das große Interesse an meiner Arbeit, die stets positive Sichtweise und die lehrreichen Tipps.

Prof. Dr. Shigeyoshi Inoue danke ich für seine Funktion als Mentor und die hilfreichen und ehrlichen Ratschläge.

Der WACKER Chemie AG danke ich für die Finanzierung meiner Promotion und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Die gemeinsamen Diskussionen waren immer produktiv und durch die industrielle Sichtweise sehr inspirierend. Der Einblick und die Mitarbeit in einem erfolgreichen Großunternehmen bereicherten meine Promotion sehr. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. Richard Weidner, Dr. Thomas Renner, Dr. Jan Tillmann, Dr. Elke Fritz-Langhals, Dr. Niklas Wienkenhöver und Dr. Maximilian Moxter. Für die vielen rheologischen Messungen und Diskussionen bedanke ich mich sehr herzlich bei Frau Belinda Dombret und Herrn Peter Winter.

Meinen Freunden Daniel Wendel, Philipp Pahl, Benno Rieß und Marko Cigler danke ich für ihre Unterstützung und das entgegengebrachte Verständnis, auch in dunklen Zeiten! Eure Freundschaft machte die letzten vier Jahre zu einer sehr besonderen Zeit, an die ich mich gerne zurückerinnere. Daniel und Philipp danke ich insbesondere für die unvoreingenommene und selbstverständliche Aufnahme in das Si-Institut, die fachliche Hilfe und die stets lockere Atmosphäre. Den Langs Marie, Susanne und den Gulderts Françoise Schäfers und Mert Malay danke ich für die Freundschaft und den Kaffeeraum.

Meinem Freund und Nachfolger Matthias Nobis danke ich vielmals für die motivierte Unterstützung und die gute Laune! Sein Talent und seine Motivation waren am Ende ausschlaggebend für das gute Gelingen des Projekts. Einen besseren Kollegen und Nachfolger kann man sich nicht wünschen.

Meinen Studenten Alina, Sarah, Lennart, Kyra, Jonas sowie meinen Auszubildenden Marten, Isabella und Steffi danke ich für ihre Mitarbeit und wünsche ihnen viel Erfolg auf ihrem weiteren Weg.

Den Makros Carsten, Frau Bauer, Katia, Sergei, Marc, Tom, Michi und Daniel danke ich für die Unterstützung am Lehrstuhl und das Arbeitsklima. Den Inoues und sonstigen Laborkollegen danke ich für das reibungslose Miteinander und den fachlichen Austausch.

Nicht nur für die Motivation und das Verständnis in Bezug auf die Promotion, sondern vor allem auch für die wundervolle Zeit nebenher danke ich meiner Verlobten Maria. Unsere gemeinsame Zeit gab mir viel Mut und Durchhaltevermögen.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Adm	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran
BuLi	Butyllithium
CI	Chemical ionization
COSY	Correlation spectroscopy
cSt	Centistokes (Viskosität)
d	Tage
D ₃	Hexamethylcyclotrisiloxan
D ₄	Octamethylcyclotetrasiloxan
DCM	Dichlormethan
DME	Dimethoxyethan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DVTMS	Divinyltetramethyldisiloxan
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	Lat. „und andere“
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HT	Hochtemperatur
HTV	Hochtemperaturvernetzung
Hypersilyl	-Si(TMS) ₃
ig	inverse gated
<i>in situ</i>	Lat. „unmittelbar am Ort“
inept	Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl

IR	Infrarot
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LIFDI	Liquid injection field desorption ionisation
M	molar
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
M _w	Durchschnittliche molekulare Masse
NHC	N-heterocyclisches Carben
NHSi	N-heterocyclisches Silylen
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMS-H	Hydrido-funktionalisiertes PDMS
PDMS-OH	Hydroxy-terminiertes PDMS
Ph	Phenyl
PHMS	Polymethylhydridosiloxan
ppm	parts per million
R	Chemischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
RTV	Raumtemperaturvernetzung
sBu	<i>sec</i> -Butyl
Sdp.	Siedepunkt
Supersilyl	-Si(<i>t</i> Bu) ₃
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
T _d	Zersetzungstemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMCTS	2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan

Abkürzungsverzeichnis

TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TTMSS	-Si(TMS) ₃
UV	Ultraviolett
VOC	Engl. „volatile organic compound“
XRD	Einkristallröntgendiffraktometrie
λ	Wellenlänge [nm]

Publikationsliste

Publikationen zum Promotionsthema:

- Patentanmeldung, Silikonvernetzung 1: „Siliranfunktionalisierte Verbindungen, insbesondere Organosiliciumverbindungen, zur Herstellung von Siloxanen“. Anmeldenummer PCT/EP2019/083737
- Patentanmeldung, Silikonvernetzung 2: „Siliranverbindungen als stabile Silylennorstufen und deren Verwendung in der katalysatorfreien Herstellung von Siloxanen“. Anmeldenummer: PCT/EP2019/083744
- Application of multifunctional silylenes and siliranes as universal crosslinkers for metal-free curing of silicones. Fabian A. D. Herz, Matthias Nobis, Daniel Wendel, Philipp Pahl, Philipp J. Altmann, Jan Tillmann, Richard Weidner, Shigeyoshi Inoue, Bernhard Rieger, *Green Chem.*, **2020**, 22, 4489-4497.

Weitere Publikationen:

- From Si(II) to Si(IV) and Back: Reversible Intramolecular Carbon-Carbon Bond Activation by an Acyclic Iminosilylene. D. Wendel, A. Porzelt, F. A. D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8134–8137.
- Core-First Synthesis of Three-Armed Star-Shaped Polymers by Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization. P. Pahl, C. Schwarzenböck, F. A. D. Herz, B. S. Soller, C. Jandl, B. Rieger, *Macromolecules* **2017**, 50, 6569-6576.

Abstract

Conventional industrial crosslinking of silicones is usually done by the well-established tin-catalyzed condensation, platinum-catalyzed addition or peroxide curing. Each method exhibits different advantages and disadvantages and is used based on the product requirement. A major disadvantage is the contamination by and the loss of the required metal-catalysts (e.g. Pt, Sn), which remain in the crosslinked elastomer. In this thesis two novel catalyst-free crosslinking methods for standard industrial polysiloxanes are introduced. Highly reactive multifunctional silylenes are used as universal crosslinkers. The reactive silylene species is generated by thermal fragmentation of stable multifunctional silacyclopropane precursors and reacts with various functionalities of silicone building blocks (Si-H, Si-OH) in an addition reaction. Furthermore, multifunctional silacyclopropanes can be ring-opened by nucleophilic compounds like Si-OH-terminated Polysiloxanes, which can also be employed for network formation with standard nucleophilic siloxanes. These new crosslinking methods are not dependent on non-recoverable Pt- or toxic Sn-catalysts and enable the production of clean, extractable-free elastomers. An investigation of the synthesis and reactivity of monofunctional siliranes and silylenes with model-compounds confirmed the suitability and the required properties. The synthesis of novel multifunctional silirane-crosslinkers was achieved by either a silylene-transfer-reaction or the reduction of halosilanes. The utilization of these multifunctional siliranes could be successfully demonstrated with model-compounds and industrial siloxane building-blocks. It has been proven that multifunctional siliranes are an alternative to conventional crosslinking methods with several advantages and could be used to tackle the increasing global consumption of rare noble metals.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Publikationsliste	VI
1 Einleitung	1
2 Chemie der Siloxane	3
2.1 Polysiloxane und Siloxanelastomere	3
2.1.1 Historie der Polysiloxane	3
2.1.2 Molekulare Struktur und Nomenklatur	4
2.1.3 Eigenschaften und Anwendungen	9
2.1.4 Herstellung und Polymerisationsarten.....	10
2.1.5 Industriell relevante Siloxanbausteine.....	15
2.1.6 Füllstoffe und Additive.....	16
2.2 Vernetzungsmethoden	17
2.2.1 Kondensationsvernetzung.....	18
2.2.2 Additionsvernetzung.....	22
2.2.3 Radikalische Vernetzung	25
2.3 Exkurs: Viskoelastizität und Rheologie	27
2.3.1 Viskoelastizität von Polymeren	27
2.3.2 Oszillatorische Rheologie.....	28
3 Organosiliciumverbindungen: Silirane und Silylene	33
3.1 Organosiliciumchemie.....	33
3.2 Silylene.....	36
3.2.1 Eigenschaften von Silylenen	37
3.2.2 Synthese von Silylenen.....	40
3.2.3 Reaktivität von Silylenen	44
3.3 Silacyclopropane	47

3.3.1	Eigenschaften von Silacyclopropanen.....	47
3.3.2	Synthese von Silacyclopropanen	49
3.3.3	Reaktivität und Stabilität von Silacyclopropanen	55
3.3.4	Anwendungen von Silacyclopropanen	60
4	Problemstellung und Ziel der Arbeit.....	62
5	Ergebnisse und Diskussion	65
5.1	Strategische Überlegungen.....	65
5.2	Synthese und Reaktivität einfacher Silirane.....	72
5.2.1	Synthese von Silacyclopropanen durch Photolyse von Polysilanen	72
5.2.2	Synthese von Silacyclopropanen durch Reduktion von Dihalogensilanen ...	76
5.2.3	Synthese von Silacyclopropanen durch Silyltransfer	92
5.3	Synthese von Dihalogensilanen zur Siliransynthese	97
5.4	Untersuchung der Stabilität und Reaktivität von monofunktionellen Siliranen anhand von Modellverbindungen.....	103
5.5	Kinetische Untersuchungen von monofunktionellen Siliranen mit Modellverbindungen	116
5.6	Synthese di- und multifunktionaler Silirane zur Ringöffnungsvernetzung....	125
5.6.1	Untersuchung des Silylen-Transfers zur Synthese multifunktionaler Silirane	125
5.6.2	Synthese multifunktionaler Siliranvernetzer	130
5.7	Reaktivität und Vernetzung multifunktionaler Silirane <i>via</i> Ringöffnung.....	141
5.8	Rheologische Untersuchung der Ringöffnungsvernetzung.....	157
5.9	Synthese difunktionaler Silirane zur Insertionsvernetzung.....	168
5.10	Reaktivität und Vernetzung difunktionaler Silirane <i>via</i> Insertion	182
6	Zusammenfassung	192
7	Experimentalteil	199
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken, Chemikalien und Lösungsmittel.....	199
7.2	Synthese von Di- <i>tert</i> -butylchlorsilan	204

7.3	Synthese von Di- <i>tert</i> -butylsilan.....	204
7.4	Synthese von Di- <i>tert</i> -butyldibromsilan	205
7.5	Synthese von Di- <i>tert</i> -butyldichlorsilan	206
7.6	Synthese von Di- <i>tert</i> -butyldifluorsilan.....	207
7.7	Synthese von Di- <i>iso</i> -propylsilan	208
7.8	Synthese von <i>tert</i> -Butoxy(<i>tert</i> -butyl)dichlorsilan	209
7.9	Synthese von <i>tert</i> -Butyltrifluorsilan.....	209
7.10	Synthese von Dibromdiphenylsilan.....	210
7.11	Synthese von <i>tert</i> -Butyldichlorsilan.....	211
7.12	Synthese von Di- <i>iso</i> -propyldifluorsilan	212
7.13	Synthese von <i>tert</i> -Butyltrichlorsilan	212
7.14	Synthese von <i>tert</i> -Butyltribromsilan	213
7.15	Synthese von Di- <i>iso</i> -propyldibromsilan.....	214
7.16	Synthese von <i>tert</i> -Butyl-di- <i>iso</i> -propylsilan.....	214
7.17	Synthese von <i>tert</i> -Butyl-di- <i>iso</i> -propylbromsilan.....	215
7.18	Synthese von <i>tert</i> -Butyl- <i>sec</i> -butyl-dichlorsilan.....	216
7.19	Synthese von <i>sec</i> -Butyl- <i>tert</i> -butylsilan	217
7.20	Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2-(trichlorsilyl)ethyl)disiloxan	217
7.21	Synthese von 1,3-Bis(2-(<i>tert</i> -butyldichlorsilyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyl- disiloxan	218
7.22	Synthese von 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1- diyl))bis(1,1-dichlor- <i>N,N</i> -bis(trimethylsilyl)silanamin).....	219
7.23	Synthesis of 4,4'-bis(<i>tert</i> -butyldichlorsilyl)-biphenyl	220
7.24	Synthese von Octa- <i>iso</i> -propylcyclotetrasilan	221
7.25	Synthese von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan.....	221
7.26	Synthese von 1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan (MS2) aus <i>t</i> Bu ₂ SiBr ₂	222

7.27	Synthese von <i>cis</i> -1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dimethylsiliran (MS1 <i>c</i>) und <i>trans</i> -1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dimethylsiliran (MS1 <i>t</i>) aus <i>t</i> Bu ₂ SiBr ₂	224
7.28	Synthese von <i>trans</i> -1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dimethylsiliran (MS1 <i>t</i>) aus <i>t</i> Bu ₂ SiCl ₂	226
7.29	Synthese von <i>cis</i> -7,7-Di- <i>tert</i> -butyl-7-silabicyclo[4.1.0]heptan (MS2) aus <i>t</i> Bu ₂ SiCl ₂	227
7.30	Synthese von 1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(trimethylsilyl)siliran (MS5)	228
7.31	Synthese von 1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxanyl)siliran (MS6).....	229
7.32	Synthese von 7-(<i>sec</i> -Butyl)-7-(<i>tert</i> -butyl)-7-silabicyclo[4.1.0]heptan (MS4)	230
7.33	Synthese von 1,3-Bis(1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	231
7.34	Synthese von Tetrakis(1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)silan (RV2)	233
7.35	Synthese von 2,4,6,8-Tetrakis(1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (RV3)	236
7.36	Synthese von Tetrakis((1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)methyl)-silan (RV4)	237
7.37	Synthese von Poly(((1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)- <i>co</i> -dimethylsiloxan) Copolymer (2800 g/mol) (SV 6)	238
7.38	Synthese von Poly(((1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)- <i>co</i> -dimethylsiloxan) Copolymer (3800 g/mol) (SV5)	239
7.39	Synthese von Poly(((1,1-di- <i>tert</i> -butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)- <i>co</i> -dimethylsiloxan) Copolymer (34000 g/mol) (SV7)	241
7.40	Synthese von 1,3-Bis(2-(7-(<i>tert</i> -butyl)-7-silabicyclo[4.1.0]heptan-7-yl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan.....	242
7.41	Synthese von 1,3-Bis(2-(1-(<i>tert</i> -butyl)-2,3-dimethylsiliran-1-yl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	243
7.42	Synthese von 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(2,3-dimethyl- <i>N,N</i> -bis(trimethylsilyl)siliran-1-amin).....	245
7.43	Allgemeine Vorschrift: Endcapping von Siloxanolen.....	247
7.44	Allgemeine Vorschrift: Ringöffnungskinetiken	248

7.45	Allgemeine Vorschrift: Insertionskinetiken	248
7.46	Siliran Ringöffnungsprodukte	249
7.47	Siliran Insertionsprodukte	251
7.48	Allgemeine Vorschrift: Katalytische Untersuchungen.....	255
7.49	Allgemeine Vorschrift: Ringöffnungspolymerisationen	257
7.50	Allgemeine Vorschrift: Insertionspolymerisationen	258
8	Auflistung der nummerierten Verbindungen.....	259
9	Literaturverzeichnis	261

1 Einleitung

Silicium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste (26.3 %) und kommt hauptsächlich in gebundener Form als Silikat oder Siliciumdioxid (z. B. Sand, Quarz) vor. Die gediegene Form wird aufgrund der ausgeprägten Oxophilie nicht natürlich beobachtet. Auch in organischem Leben, wie z. B. in manchen Pflanzen, spielt Silicium eine große Rolle. Kieselalgen, die ihren Namen der Kieselsäure verdanken, können Orthokieselsäure enzymatisch vernetzen (bzw. kondensieren) und bauen daraus einen festen Schutzpanzer. Viele Gräser, wie z. B. der Schachtelhalm oder der Bambus erhalten ihre hohe Stabilität durch den Einbau von siliciumhaltigen Verbindungen in ein stützendes Skelett. Trotz der Omnipräsenz des Siliciums wurde das Element erst recht spät entdeckt. Silicium in Reinform konnte *Berzelius* 1824 als erster durch die Reduktion von Siliciumdioxid mit Kohlenstoff erhalten. Ein Verfahren das auch heute noch angewendet wird. Der Name des Siliciums wurde später dem Ausgangsstoff, den Kieselsteinen (Lat. silex/silicis) nachempfunden. Der englische Fachbegriff für Silicium „Silicon“ soll die Verwandtschaft zum Kohlenstoff verdeutlichen, da sich beide in derselben Hauptgruppe befinden (Tetrele).¹⁻²

Die hohe Verfügbarkeit sowie einige Besonderheiten bezüglich der Reaktivität machen Silicium zu einem begehrten und breit angewendeten Element. Die niedrige Elektronegativität und die Oxophilie sind beispielsweise verantwortlich für die hohe Stabilität der Siloxanbindungen und die damit einhergehende Stabilität der Silikone. Hochreines Silicium findet als Halbleiter vor allem in der Elektronikindustrie Verwendung. Als dotiertes Silicium ist es die Basis für die meisten Computerchips und Transistoren oder wandelt in Photovoltaikanlagen elektromagnetische Strahlung in nutzbare elektrische Energie um. Weiterhin werden aus Silicium auch siliciumorganische Polymere hergestellt, die aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken sind. Insbesondere Silikone in Form von vernetzten Elastomeren sind von großer technischer Bedeutung.

Die Hydrosilylierung von Vinylsiloxanen mit Hydridsiloxanen ist eine etablierte und sehr effektive Methode zur Vernetzung von Polysiloxanen. Seit der Entdeckung der homogenen Katalyse durch Hexachloroplatinsäure (*Speier*-Katalysator) kann die Hydrosilylierung mit hohen Reaktionsraten und guter Selektivität durchgeführt werden. Der darauf basierende *Karstedt*-Katalysator (Pt-DVTMS) übertrifft die Reaktivität und Selektivität nochmals und ist bis heute das Maß der Dinge. Aus Gründen der Effektivität und der Stabilität gegenüber Hitze, Sauerstoff und Wasser wird Platin seit mehr als einem halben Jahrhundert industriell

verwendet. Durch die Verwendung des *Karstedt*-Katalysators können einige problematische Nebenreaktionen auftreten, hier sind beispielsweise Isomerisierungen, Dehydrosilylierung und Hydrogenierung von Vinylgruppen zu nennen. Nichtsdestotrotz ist die Popularität des Platins in der industriellen Silikonchemie ungebrochen.³⁻⁴

Ein wesentlicher Nachteil der homogenen Platinkatalyse ist der Verlust des Edelmetalls. Das Edelmetall wird in sehr geringen Konzentrationen (<200 ppm) eingesetzt, allerdings summiert sich der Verbrauch durch die hohen Mengen an hergestelltem Silikonelastomer auf mehrere Tonnen. Es ist technisch nur schwer möglich und auch nicht wirtschaftlich, die geringen Mengen an Platin aus den Silikonen wiederzugewinnen.³⁻⁴

Aus diesen Gründen wird trotz der hohen Aktivität der Pt-Katalysatoren an umweltfreundlicheren und günstigeren Alternativen geforscht. Neben alternativen Edelmetallen wie Iridium, Rhenium oder Ruthenium wurden auch unedle Metalle als geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren identifiziert. Ein Beispiel dafür sind Eisen-Komplexe mit Bis(imino)pyridin-Liganden. Ein anderer Ansatz besteht in der weiteren Verbesserung von Pt-Katalysatoren, um die nötige Konzentration zu verringern.³⁻⁵

In dieser Arbeit soll ein völlig anderer Weg zur Vernetzung von Polysiloxanen verfolgt werden, der auf Metallkatalysatoren komplett verzichtet. Durch die Verwendung von hochreaktiven Siliciumverbindungen kann die hohe Aktivität der Katalysatoren möglicherweise ausgeglichen und somit ein umweltfreundlicheres und günstigeres Verfahren geschaffen werden.

2 Chemie der Siloxane

2.1 Polysiloxane und Siloxanelastomere

2.1.1 Historie der Polysiloxane

Polysiloxane, umgangssprachlich Silikone genannt, sind auf Silicium basierende, anorganische Polymere. Die Bezeichnung Silikone wurde geprägt durch die im frühen 20. Jahrhundert vermutete Analogie zwischen der Kohlenstoffchemie und der Siliciumchemie. Der Begriff „Silikon“ wurde in Anlehnung an kohlenstoffbasierte Ketone (R_2CO) eingeführt, weil die vermuteten Wiederholungseinheiten R_2SiO des Polymers eine Verwandtschaft vermuten ließen. Schon 1872 beobachtete *Ladenburg*, dass $Et_2Si(OEt)_2$ in saurem Wasser unter Bildung von Ethanol zu einem viskosen Öl reagierte, welches einen sehr hohen Zersetzungspunkt besaß und bei -15 °C nicht gefror.⁶⁻⁸ Als eigentlicher Entdecker und Namensgeber der Polysiloxane gilt *Frederic S. Kipping*, der 1901 eine Verbindung mit Si=O Doppelbindung synthetisieren wollte. Aufgrund der stark polarisierten Si-O-Bindung und der daraus resultierenden Neigung zur Polymerisation gewann er aber unbeabsichtigt Polysiloxane.⁹ Die erwünschten Silanone wurden aufgrund ihrer, entgegen der Erwartungen, hohen Reaktivität erst ein Jahrhundert später isoliert.¹⁰⁻¹¹ Da *Kipping* das Potential seiner „silicoketones“ nicht erkannte, blieben Silikone bis zur Entdeckung des Müller-Rochow-Prozesses 1940 unbeachtet. Der deutsche Chemiker *Richard Müller* als auch der Amerikaner *Eugene Rochow* fanden unabhängig voneinander die katalysierte Umsetzung von Rohsilicium und Methylchlorid zu Chlorsilanen, dessen Hydrolyse den Zugang zu linearen Polydimethylsiloxanen gewährte. Diese Direktsynthese, die auch heute noch die Basis der Silikonchemie darstellt, und die Erkenntnis über den technischen Nutzen der Siloxane lösten zur Zeit des zweiten Weltkriegs einen Boom der Siloxanchemie aus.^{6, 8, 12} Die Kapazitäten der Polysiloxanindustrie stiegen rasant an und beliefen sich beispielsweise 1985 auf 600 mt Methylchlorsilane pro Jahr.¹² Mittlerweile wurden auch viele andere Si-basierte Polymere wie z. B. Polycarbosilane, Polysilane und Polysilazane entwickelt und auch erfolgreich industriell verwendet. Die Polysiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxan und Polydiphenylsiloxan sind aber immer noch am weitesten verbreitet, was auf ihre herausragenden Eigenschaften zurückzuführen ist. Der globale Markt für Polysiloxane

erreichte 2018 einen Spitzenwert von 2.1 Millionen Tonnen an produziertem Polymer und wächst auch weiterhin.¹³

2.1.2 Molekulare Struktur und Nomenklatur

Der Begriff Silikone wurde in der Literatur manchmal generell auf monomere und polymere Verbindungen mit Si–C-Bindungen bezogen oder auch allgemein für Siliciumpolymere verwendet. Heutzutage wird der Begriff Silikone nur für polymere Verbindungen verwendet, die auf Si–O–Si-Bindungen basieren. Eine präzisere wissenschaftliche Bezeichnung für Silikone wäre Polyorganosiloxane, dieser wird aber außerhalb der Wissenschaft aus Gründen der Praktikabilität und Geschichte kaum verwendet. Für den Endverbraucher steht der Begriff Silikon in der Regel für das gebrauchsfertige Produkt aus Polysiloxan und Zusatzstoffen.¹⁴

Wegen der ausgeprägten Oxophilie des Siliziums, die bei allen Tetrelen zu beobachten ist, reagiert auch Silicium bereitwillig mit Sauerstoff. Der große Unterschied zum isovalenzelektronischen Kohlenstoff ist die Instabilität der Si=O-Doppelbindung, die den Grund für die Neigung zu Polymerisation darstellt. Dieses Verhalten kann auf die niedrigere Elektronegativität, den größeren Atomradius von Silicium sowie die geringere Neigung zur Bildung von π -Bindungen zurückgeführt werden.¹ Reine anorganische Si–O-Verbindungen (SiO₂) sind Feststoffe aus verknüpften SiO₄-Tetraedern und treten als reiner Quarz oder als Bestandteil von Mineralien in der Natur auf. Polysiloxane sind mit den Silikaten und Kieselsäure eng verwandt, besitzen aber zusätzlich organische Gruppen und sind ausschließlich synthetischen Ursprungs. Generell sind Polysiloxane polymerer Struktur und mit den typischen Strukturen rein organischer Polymere vergleichbar. Da Polysiloxane neben ihrem anorganischen Rückgrat auch Kohlenwasserstoffreste tragen, werden sie auch der organischen und metallorganischen Chemie zugeordnet. Durch ihre ungewöhnliche Zusammensetzung nehmen Polysiloxane einen Platz zwischen der organischen und anorganischen Chemie ein und sind durch diese Dualität einzigartig unter den technisch bedeutenden Polymeren.¹⁴

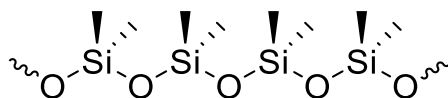


Abbildung 1: Schematischer Ausschnitt eines Polydimethylsiloxans.

Polysiloxane sind prinzipiell das Siliciumanalogon zu den organischen Polyethern, jedoch sind die Unterschiede zwischen den Verbindungen sehr groß. Die Si–O-Bindung ist länger als die C–O-Bindung und auch der Si–O–Si-Bindungswinkel (bei PDMS ca. 145°) ist größer als der C–O–C-Winkel. Dieser Unterschied prägt maßgeblich die Eigenschaften der Polysiloxane, nämlich eine geringere sterische Hinderung der Substituenten und eine freiere Drehbarkeit um die Si–O-Bindung. Die Rotationsbarriere der C–C-Bindung in Polyethylen beträgt bspw. ungefähr 12.1 kJ/mol und ist verglichen mit der Rotationsbarriere der Si–O-Bindung (3.8 kJ/mol) um ein Vielfaches höher. Die Ketten der Polysiloxane werden dadurch extrem flexibel und können Dehnprozesse leicht ausgleichen.¹⁴⁻¹⁷ Durch die Flexibilität können sich die unpolaren Methylgruppen frei drehen und schirmen so die polare Si–O-Kette nach außen hin ab, was auch eine schwache intermolekulare Interaktion zwischen den Ketten zur Folge hat. Durch den räumlichen Abstand und der kompakten Größe der Me-Gruppen herrschen zwischen ihnen ebenfalls nur geringe intramolekulare Wechselwirkungen. Das Siloxan-Rückgrat selbst kann aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten von Silicium und Sauerstoff als partiell ionisch gesehen werden. Trotz polarer Anteile ist das Polymer nach außen hin sehr unpolar. Polysiloxane reihen sich bezüglich ihres unpolaren Charakters daher bei den sehr unpolaren Polymeren wie PP oder PTFE ein. Daraus resultiert beispielsweise auch eine niedrige Oberflächenspannung. Die Si–O-Bindung weist außerdem eine hohe Bindungsenergie auf, die im Schnitt ca. 460 kJ/mol beträgt. Auch die Si–C-Bindung ist mit 370 kJ/mol recht stabil.^{2, 6}

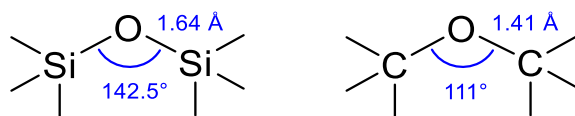


Abbildung 2: Durchschnittliche Bindungslängen und Winkel von Siloxan und Ether.

Polysiloxane treten nicht nur als lineare Ketten auf, sondern können auch verzweigt oder hochvernetzt sein. In der Polysiloxanchemie werden die einzelnen Methylsiloxan-Bausteine nach ihrer Funktionalität benannt. Endständige Trimethylsiloxy-Einheiten werden als M-Einheit (Mono) bezeichnet, difunktionelle Siloxane als D-Einheiten (Di) und vernetzende tri- und tetrafunktionelle Siloxane als T- und Q-Einheiten.

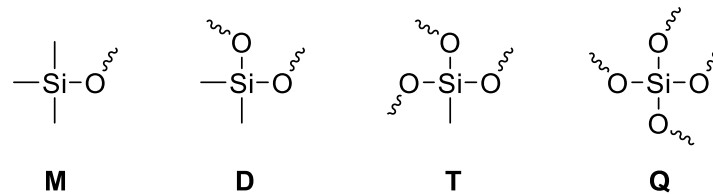


Abbildung 3: Polysiloxanbausteine und deren Bezeichnung in Ketten oder Netzwerken.

Als organische Gruppen sind Methylgruppen am verbreitetsten, was auf die einfache Herstellung aus Methylchloriden und den guten chemischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Auch sehr gängig sind teil- oder vollphenylierte Polysiloxane, da sich dadurch die Temperaturstabilität nochmal erhöht. In speziellen Polysiloxanen kommen beispielsweise auch Halogene oder höhere Kohlenwasserstoffe zur Optimierung der Eigenschaften vor.¹²

Durch die gezielte Verwendung der unterschiedlichen Struktureinheiten ergeben sich Polysiloxane in unterschiedlichsten Formen. Der Aggregatzustand bzw. das Fließverhalten wird maßgeblich durch die Verzweigungen im Polysiloxan bestimmt. Ausschließlich lineare Polymere aus M- und D-Einheiten sind industrielle Standardprodukte und sind flüssig bzw. fließfähig. Die linearen Polysiloxane bewegen sich bei Raumtemperatur im Viskositätsbereich von 10 und 10⁶ mPas und sind klare, farblose, geruchsneutrale Fluide. Die molekulare Masse der Polymere reicht von 250 g/mol bis ca. 300.000 g/mol (kaum noch fließfähig, höhere Polymerisationsgrade möglich) mit einer durchschnittlichen Dichte von 0,98 g/cm³. Ebenso aus M- und D-Einheiten aufgebaut sind Cyclosiloxane wie D₃. Sie sind in ihren Eigenschaften mit den linearen Pendants eng verwandt und haben in der Industrie eine große Bedeutung, allerdings ist der Polymerisationsgrad stark begrenzt. Die bedeutendsten Vertreter der Cyclosiloxane sind Ringe mit 3 bis 6 Siloxaneinheiten. Höhermolekulare Verbindungen wurden zwar beobachtet und teils isoliert, haben aber allgemein keine industrielle Bedeutung.^{6, 14}

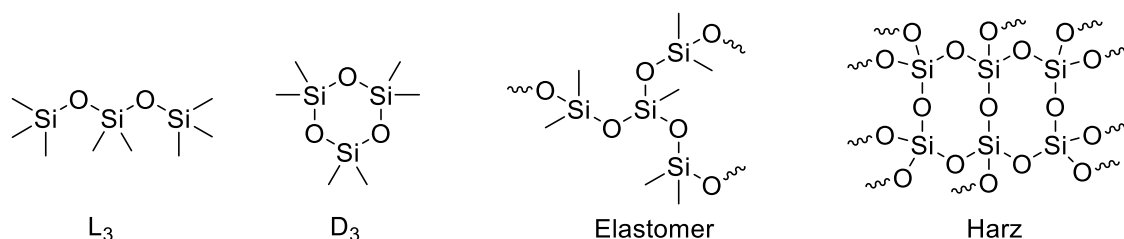


Abbildung 4: Erscheinungsformen von Polysiloxanen. Lineare oder cyclische Fluide, vernetzte Elastomere, hochvernetzte Silikonharze mit hohem Q-Anteil.

Aufgrund dem schon erwähnten äußerst flexiblen Grundgerüst der Polysiloxane und ihrer sehr geringen Van-der-Waals Wechselwirkungen verhalten sich diese eher wie ideale Flüssigkeiten und nicht wie polymere Feststoffe. Mit steigendem Polymerisationsgrad werden die Polymere zwar viskoser, weisen aber selbst bei sehr großen Molekulargewichten noch Fließverhalten auf. Aus diesem Grund können lineare Polysiloxane nicht als formgebende Materialien verwendet werden und bedürfen der Überführung in einen gummielastischen Zustand. Die Verfestigung geschieht durch eine Vernetzung der Ketten untereinander. Der Prozess der Umwandlung in ein gummielastisches Polymer wird Vernetzung oder Vulkanisation genannt (engl. *vulcanization* oder *curing*).^{14, 18}

Vernetzte Polysiloxane haben sehr große industrielle Bedeutung und bestehen hauptsächlich aus linearen Siloxanketten, die durch Knotenpunkte miteinander verknüpft sind. Durch die Vernetzung werden die Ketten immobilisiert und können nach mechanischer Belastung in ihre Ausgangsform zurückkehren. Diese Eigenschaft wird viskoelastisches Verhalten genannt und charakterisiert Silikonelastomere. Wegen der kovalenten Art der Vernetzungspunkte handelt es sich bei reinen Siloxanelastomeren ausschließlich um Duomere, die sich auch bei hohen Temperaturen nicht ohne Zerstörung verformen lassen. Bei Verwendung von langkettigen Polysiloxanen als Bausteine kommt es zusätzlich zur kovalenten Vernetzung zu Kettenverhakungen, die den duomeren Charakter weiter verstärken.^{8, 12, 14}

Die Anordnung und Dichte der Vernetzungspunkte ist abhängig von den gewünschten Eigenschaften und der Vernetzungsmethode. Prinzipiell müssen difunktionelle Polysiloxane mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer verbunden werden, um ein Netzwerk zu erhalten. Dabei können die funktionellen Gruppen zur Vernetzung endständig (α , ω -endständig) oder in der Kette statistisch oder blockartig angeordnet sein. Die Vernetzerverbindungen basieren meist selbst auf Polysiloxanen, was eine hohe Reinheit der

Elastomere mit sich bringt. Vernetzende Knotenpunkte sind entweder T- oder Q-Einheiten oder von organischer Art (z. B. Ethylbrücke). Die vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen sind sehr vielfältig und bestimmen das angewendete Vernetzungsverfahren. Beispiele für gängige vernetzungsfähige Gruppen sind Si–OH, Si–Vinyl, Si–H, Si–O–Alkyl oder auch Epoxygruppen. Auf die wichtigsten Vernetzungsverfahren für Siloxanelastomere wird in einem eigenen Kapitel eingegangen.

Die Eigenschaften von vernetzten Polymeren werden maßgeblich durch die Vernetzungsdichte und den Vernetzungsgrad bestimmt. Die Vernetzungsdichte beschreibt die Länge der Ketten zwischen den Knotenpunkten und der Vernetzungsgrad den Anteil der vernetzten Moleküle (=Aushärtungsgrad). Durch die Ähnlichkeit der Begriffe besteht hier Verwechslungsgefahr!¹⁹ Typische Silikonelastomere enthalten, bezogen auf die Wiederholungseinheiten, zwischen 0.03 und 1.5 mol% Vernetzungspunkte, wodurch die Eigenschaften maßgeblich geprägt werden. Höhere Konzentrationen bzw. eine höhere Vernetzungsdichte führt zu eher sprödem Verhalten, während mit niedrigen Konzentrationen sehr weiche Elastomere erhalten werden.⁸

Bei vernetzten Polysiloxanen mit sehr hohen Vernetzungsdichten spricht man von Silikonharzen. Hochvernetzte Polysiloxane bestehen zu einem großen Teil aus Q- und T-Einheiten und sind damit den Silikaten schon sehr nah. Durch Kondensation kurzkettiger D-, Q- und T-Silane erhält man oligomere Zwischenstufen mit breiter Molmassenverteilung die dann bei hohen Temperaturen gehärtet werden.^{8, 12}

Eine Sonderform des vernetzten Silikons ist der borsäurevernetzte Silikonkitt, der sich in keine der bisher genannten Kategorien einteilen lässt. Abhängig von der mechanischen Belastung auf den „Hüpfkitt“ schwankt die Erscheinungsform des Polymers zwischen flüssig, spröde oder gummiartig. Der Grund dafür sind Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen zwischen Bor und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs, die bei mechanischer Belastung brechen. Die Substanz vereint damit die Fluidität der linearen Siloxane mit den viskoelastischen Eigenschaften der Siloxanelastomere und dem spröden Verhalten von Harzen.^{6, 14}

Zusätzlich zu den reinen Polysiloxanen existiert eine große Bandbreite an Copolymeren mit Siloxanbausteinen. Dies dient meist zur Erniedrigung des Glasübergangspunktes oder generell zur Verbesserung der Polymereigenschaften.¹⁴

2.1.3 Eigenschaften und Anwendungen

Aufgrund der sehr geringen Rotationsbarriere im Polysiloxanrückgrat und der Van-der-Waals Abstoßung der organischen Gruppen liegen die Ketten bevorzugt in Form von zusammenhängenden, kurzkettigen und in sich geschlossenen Abschnitten vor. Erklärbar ist dieses Verhalten auch durch die alternierenden, unterschiedlichen Bindungswinkel im Rückgrat, die bei der energetisch günstigsten Konfiguration (all-trans) eine Schlaufenbildung zur Folge haben. Statistisch gesehen sind jeweils ca. 11 Wiederholungseinheiten zu einer geschlossenen Schlaufe zusammengefasst.²⁰ Durch diesen Umstand können die großen physikalischen Unterschiede der Polysiloxane zu klassischen organischen Polymeren erklärt werden. Rein organische Polymerketten liegen meist in einer „zick-zack“-Konfiguration vor, die eine sehr dichte Packung erlaubt. Durch die Schlaufen der Ketten ist dies bei Polysiloxanen deutlich erschwert.²¹ Durch die dadurch entstehende Ungeordnetheit im amorphen Zustand weisen Polysiloxane allgemein einen sehr niedrigen Schmelzpunkt auf. Bei PDMS liegt der Schmelzpunkt beispielsweise bei -40 °C. Ein höherer Schmelzpunkt kann durch Versteifung des Rückgrats, wie z. B. durch Einführung sterisch anspruchsvollerer organischer Reste, erreicht werden.²² Die hohe Flexibilität der Polysiloxanketten bestimmt also maßgeblich das Verhalten bei niedrigen Temperaturen und ist damit auch bestimmend für die extrem niedrige Glasübergangstemperatur. Polysiloxane weisen den niedrigsten T_G von allen üblichen Polymeren auf und sind damit besonders attraktiv für Tieftemperaturanwendungen. PDMS-Öle haben eine durchschnittliche Glasübergangstemperatur von -125 °C und bei vernetzten PDMS-Elastomeren liegt der T_g meist im selben Bereich.⁶ Eine weitere sehr positive Eigenschaft, die aus diesem Verhalten resultiert, ist die Viskosität bei Temperaturveränderung. Im Vergleich zu rein organischen Polymeren weisen Polysiloxane eine sehr gute Stabilität der Viskosität über einen breiten Temperaturbereich aus. Aufgrund dieser herausragenden thermischen Eigenschaften kommen Polysiloxane bei Tieftemperaturanwendungen vor, z. B. als Schmieröle oder Hydrauliköle. Auch die Stabilität bzw. Beständigkeit bei hohen Temperaturen übertrifft die meisten Standardpolymere. Die thermische Stabilität resultiert aus den sehr stabilen Siloxanbindungen. Vernetzte Siloxanelastomere bleiben beispielsweise bis zum Bindungsbruch des kovalenten Netzwerks (bis ca. 350 °C) viskoelastisch. Durch Substitution der Methylgruppen durch Phenylgruppen, kann die Temperaturbeständigkeit noch weiter gesteigert werden. Polysiloxane sind in allen Anwendungsbereichen zu finden, bei denen eine dauerhafte

Hochtemperaturstabilität erforderlich ist. Weiterhin ist die gute Gaspermeabilität eine technisch bedeutende Eigenschaft, die der Flexibilität der Ketten zuzuschreiben ist.^{8, 14}

Wegen dem schon genannten hydrophoben Charakter und der Oberflächenaktivität, der den Methylgruppen zuzuschreiben ist, werden Polysiloxane häufig als Hydrophobierungsmittel und Entschäumungsmittel verwendet. Besonders auf Oberflächen kommen sie häufig als Release-Mittel oder Beschichtung zum Einsatz.⁸

Die allgemeine Stabilität von Silikonen ist sehr hoch. Sie sind unter normalen Bedingungen nicht anfällig für Hydrolyse und können nur schwer oxidiert oder reduziert werden. Die Scherstabilität ist ebenfalls sehr gut und ist ein Grund für den Einsatz im Schmiermittelbereich. Auch Gegenüber UV-Licht sind sie äußerst stabil. Nur durch einen kleinen, sehr energiereichen Teil der Sonnenstrahlung können Polysiloxane angegriffen werden.^{18, 23} Entgegen der landläufigen Meinung sind Silikone trotz ihrer hohen chemischen Stabilität gut umweltverträglich. Der Abbau wird in freier Natur beispielsweise durch Tonerden katalysiert. Im Gegensatz zu Erdölbasierten Kunststoffen sind die Abbauprodukte der Silikone ungiftig, umweltverträglich (SiO_2 , Kieselsäuren) und nicht klimaschädigend.^{20, 23} Die Verbrennungsprodukte von Silikonen sind CO_2 und festes SiO_2 (bzw. Kieselsäuren), welches brennende Oberflächen passivieren kann. Die einzige Schwäche der Silikone ist ihre Anfälligkeit für Hydrolyse bei extremen pH-Werten, sowohl sauer als auch basisch.⁶

Silikonöle sind aufgrund ihrer geringen Toxizität auch im großen Maßstab im Kosmetikbereich, in Arzneimitteln oder in Lebensmitteln zu finden. Natürliche Enzyme können generell keine Siloxanbindungen spalten. Vernetzte Siloxanelastomere haben durch ihre hohe chemische Reinheit und Inertheit speziell bei medizinischen Produkten einen hohen Stellenwert.^{14, 18}

Die sich aus den außergewöhnlichen Eigenschaften ergebenden Anwendungsmöglichkeiten sind unzählbar. Polysiloxane kommen in unserer heutigen Zeit als fluide Öle, viskoelastische Elastomere oder feste Harze in allen Bereichen des Lebens vor.

2.1.4 Herstellung und Polymerisationsarten

Als Ausgangsverbindungen für Polysiloxane dient allgemein elementares Silicium, aus dem Halogensilane wie Dimethyldichlorsilan als Zwischenstufen gewonnen werden. Die

Gewinnung von Rohsilicium ist ein sehr energieintensives Großverfahren bei dem Siliciumdioxid durch elektrochemische Reduktion mit Kohlenstoff umgesetzt wird (2000 °C). Die Reaktion verläuft nach einem zweistufigen Mechanismus und liefert Rohsilicium in ca. 99 % Reinheit.¹

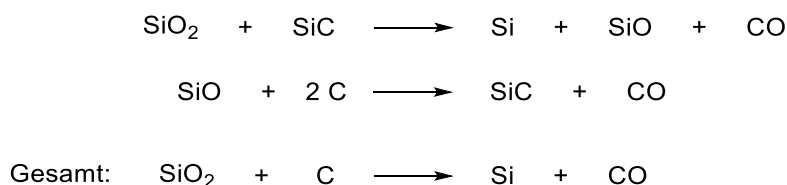


Abbildung 5: Ablauf der elektrochemischen Reduktion von SiO₂ mit Kohlenstoff.

Für Halbleiterprozesse ist dieses Silicium noch viel zu verunreinigt, was für die Silikonproduktion aber kaum eine Rolle spielt. Das gewonnene „technische“ Silicium wird weiterhin im industriell bedeutenden Müller-Rochow-Verfahren weiter zu Halogenorganosilanen umgesetzt. Diese Direktsynthese ist seit ihrer Entdeckung zur Zeit des 2. Weltkrieges die einzige Methode, um industriell relevante Mengen von Halogenorganosilanen herzustellen. Es handelt sich um eine Fest-Gas-Reaktion, bei Silicium und Methylchlorid mit Kupfer als Katalysator umgesetzt werden.¹² Es können Ausbeuten von bis zu 90 % erhalten werden. Die Nebenprodukte sind unterschiedlichste Methylchlorsilane, hauptsächlich Disilane. Die Nebenprodukte werden größtenteils sauer oder basisch in weitere nützliche Verbindungen umgesetzt (z. B. Hydridosilane) oder zu pyrogener Kieselsäure verarbeitet.^{12, 24} Das gesamte Verfahren wird zur Erhaltung der Wirtschaftlichkeit stetig weiterentwickelt. Cokatalysatoren wie Al, Ca oder Mg verkürzen beispielsweise die Induktionsphase des Katalysators.¹⁸

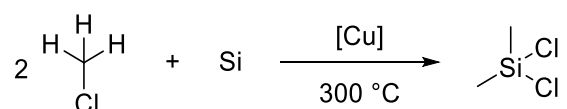


Abbildung 6: Müller-Rochow-Verfahren zur direkten Gewinnung von Halogenorganosilanen aus elementarem Silicium.

Phenylhalogensilane können analog aus Phenylchlorid gewonnen werden. Technisch anspruchsvoller ist die Synthese von Vinylsilanen, die durch Hydrosilylierung von

Halogenhydridosilanen mit Acetylen gewonnen werden. Die Zugabe von Chlorgas zum Müller-Rochow-Prozess erhöht die Ausbeute an SiCl_4 sowie MeSiCl_3 , während die Einleitung von HCl oder H_2 zur Herstellung wichtiger Hydridosilane genutzt wird.^{25,12, 26}

Die direkte Hydrolyse der Halogenorganosilane ist zwar möglich, aber nicht wirtschaftlich. Technisch bedeutender ist das sogenannte Methanolyse-Verfahren, bei dem unter geeigneten Bedingungen das siliciumgebundene Chlor direkt in Methylchlorid überführt werden kann. Somit kann das benötigte Chlor in einem Kreisprozess wiederverwendet werden und ermöglicht eine sehr wirtschaftliche Reaktionsführung. Es sind industriell hauptsächlich zwei Methanolyse-Verfahren im Einsatz, die sich bei der Reaktionsführung und in ihren Zielprodukten unterscheiden.^{8, 12, 18}

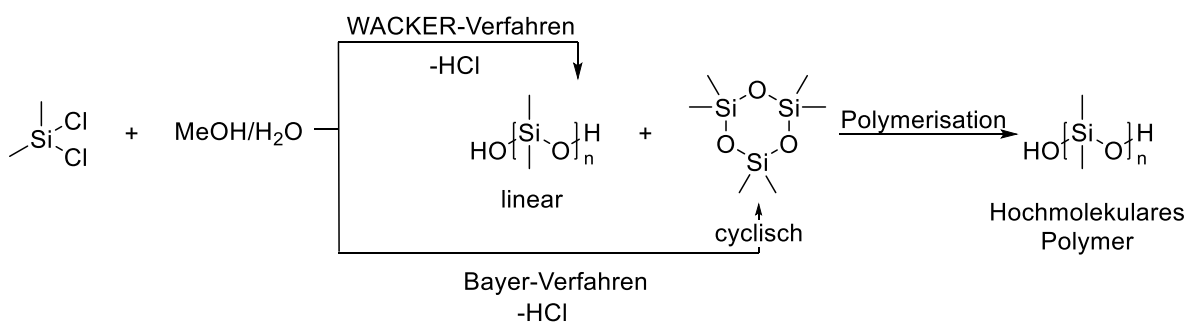


Abbildung 7: Methanolyseverfahren zur Herstellung von niedermolekularen linearen oder cyclischen Oligosiloxanen.

Das *WACKER*-Verfahren, das von der namensgebenden *WACKER Chemie AG* verwendet wird, erzeugt hauptsächlich kurz-kettige lineare Polysiloxane mit Hydroxy-Endgruppen. In den Reaktoren wird wässriges Methanol mit gasförmigem Dimethyldichlorsilan bei ca. 100 °C umgesetzt. Mechanistisch handelt es sich um eine Kondensationsreaktion, bei der entweder Methylchlorid oder HCl frei wird. Die flüchtigen Verbindungen Methanol, Dimethylether und Methylchlorid werden laufend abdestilliert. Am Boden des Reaktors verbleibt das gebildete kurz-kettige PDMS und Wasser, in dem das entstandene HCl gelöst ist. Durch eine Phasentrennung werden schließlich die Produkte abgetrennt.^{12, 14}

Im *Bayer*-Verfahren werden dagegen hauptsächlich cyclische Polysiloxane wie D_3 und D_4 gewonnen. Dies wird erreicht durch die Reaktion von Dimethyldichlorsilan und Methanol bei ca. 165 °C mit einer ZnCl_2 -Lösung als Katalysator. Kontinuierlich werden Wasser,

Dimethylether, Methylchlorid und die gebildeten niedermolekularen cyclischen Siloxane abdestilliert. Die Reaktion ist nicht komplett selektiv und bildet als Nebenprodukt auch kurzkettinge lineare Oligosiloxane. Da diese nicht flüchtig sind, müssen sie von der $ZnCl_2$ -Lösung abgetrennt werden. Im Bayer-Verfahren muss das eingesetzte Chlorsilan nicht hochrein sein, da die Produkte der Verunreinigungen wie z. B. Methyltrichlorsilan einfach abgetrennt werden können.^{12, 14} Bei Methanolyse-Verfahren wird durch die Einleitung von zusätzlichem HCl die Formation von Methylchlorid gesteigert. Dadurch kann die Produktivität der Anlage bzw. des Kreislaufs noch gesteigert werden.¹²

Die kurzkettingen Polysiloxane und Cyclen sind Flüssigkeiten mit wenig Nutzen und stellen die Monomere für die Polymerisation hochmolekularer Polysiloxane dar. Je nach Monomer werden drei unterschiedliche Verfahren zur Polymerisation angewendet: Polykondensation, Ringöffnungspolymerisation oder Äquilibrierung.⁸

Die aus dem *WACKER*-Verfahren stammenden linearen und kurzkettingen Polysiloxane besitzen mechanistisch bedingt terminale Hydroxy-Funktionalitäten (Silanol), die durch Säure- oder Basenkatalyse zu langkettingen Polysiloxanen kondensiert werden. Die Monomere werden vor der Polymerisation durch Destillation aufgereinigt. Die Polykondensationsreaktion wird durch Zugabe eines Katalysators, wie z. B. Phosphornitrilchlorid, unter Erhitzung erreicht. Das entstehende Wasser wird durch Vakuumdestillation stetig entfernt, um das Reaktionsgleichgewicht zu verschieben. Die Reaktionsführung (Temperatur, Wassergehalt) ist essenziell für die Bildung der gewünschten linearen Polysiloxane. Durch entsprechende Reaktionsführung wird somit der Bildung von cyclischen Polysiloxanen entgegengewirkt, die sonst später im Polymer stören können. Ist der gewünschte Polymerisationsgrad erreicht, wird die Polymerisation durch Zugabe von Kettenabbruch-Reagenzien wie z. B. Silylamine oder Silazanen beendet. Auf diese Weise können auch endständige funktionelle Gruppen eingeführt werden.^{8, 14}

Cyclische Siloxane können aufgrund der fehlenden Hydroxy-Funktionalitäten nicht kondensiert werden. Diese Monomere können aber anionisch oder kationisch durch eine Ringöffnung polymerisiert werden. Insbesondere die anionische Ringöffnungspolymerisation mit basischen Katalysatoren bzw. Initiatoren, besitzt große industrielle Bedeutung. Als nukleophile Basen zur initialen Ringöffnung kommen beispielsweise Alkalisilanolate oder Alkaliorganyle zum Einsatz. Großindustriell wird oftmals Lithiumhydroxid für sechsgliedrige Ringe sowie Kaliumhydroxid für achtgliedrige Ringe verwendet. Polare Promotoren wie DMSO, DMF oder Kronenether beschleunigen die

Reaktion zusätzlich. Die Polymerisation an sich ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der die Bildung linearer Polymere mit der Rückreaktion unter Entstehung cyclischer Verbindungen miteinander konkurrieren. Die Reaktion wird durch kinetische Kontrolle über die Temperatur und die Zugabe von Promotoren in die gewünschte Richtung gelenkt. Mithilfe von Kettenabbruch-Reagenzien lässt sich die Kettenlänge der Polymere einstellen. Hierzu eignen sich beispielsweise Decamethyltetrasiloxan oder Wasser.^{8, 14}

Die Einstellung des durchschnittlichen Molekulargewichts ist zusätzlich durch die sogenannte Äquilibrierungsreaktion möglich. Die Äquilibrierung nutzt das Reaktionsgleichgewicht zwischen Polymerisation und Depolymerisation aus, um sehr hochmolekulare Polysiloxane zu erhalten. Zur Synthese von Polysiloxanen mit einheitlichen Kettenlängen eignet sich die Äquilibrierung am besten. Polykondensation und ROP liefern eher breite Molmassenverteilungen.¹⁴

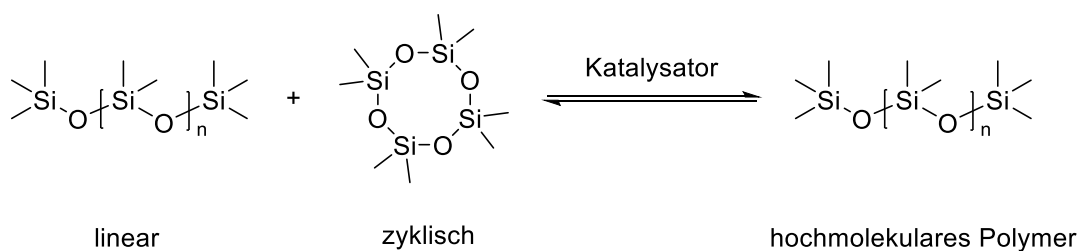


Abbildung 8: Äquilibrierungsreaktion zur Herstellung hochmolekularer Polysiloxane.

Durch den ständigen Kettenaufbau und Abbau können Gemische von Polymeren unterschiedlicher PDIs zu einem Produkt mit einheitlichem PDI „äquilibriert“ werden. Die Molmassenverteilung des Produkts fällt im Vergleich zu anderen Polymerarten allerdings trotzdem noch relativ breit aus. Durch die Reaktionsführung (Abdestillation von flüchtigen Cyclen) und die Wahl des Katalysators wird die Produktverteilung gesteuert. Als Katalysator kommen meist Festphasenkatalysatoren zum Einsatz, da sie durch Filtration sehr einfach abgetrennt werden können. Sowohl cyclische Siloxane, lineare Siloxane und auch Gemische können eingesetzt werden. Durch die Äquilibrierung zweier unterschiedlicher Polysiloxane können Copolymere hergestellt werden.^{8, 14}

2.1.5 Industriell relevante Siloxanbausteine

Großtechnisch werden über die genannten Syntheseverfahren viele unterschiedliche Polysiloxane hergestellt, von denen nur die wichtigsten hier genannt werden. Unfunktionalisierte Polysiloxane, sowohl linear als auch cyclisch, sind von großer industrieller Bedeutung und finden beispielsweise Anwendung als Entschäumer, Hydraulikflüssigkeiten oder in Kosmetikartikeln. Auch Silikonfette werden aus unfunktionalisierten Silikonen durch Zugabe von Additiven hergestellt. (α,ω)-Silanol-terminierte Silikone sind Standardverbindungen und werden in sehr großen Mengen hergestellt. Sie werden aufgrund der vielfältigen Reaktivität der Si-OH-Gruppe als universelle Bausteine zur Herstellung von z. B. Elastomeren oder Harzen eingesetzt. Durch Kondensationspolymerisation kann sich die Molmassenverteilung mit der Zeit verschieben. Silanol-terminierte Siloxane haben immer einen gewissen Wassergehalt der sich stabilisierend auf die Polymere auswirkt. Kurzkettige Silanol-terminierte Oligosiloxane sind nicht stabil und kondensieren. Umso länger die Ketten, desto stabiler werden sie. Als Grund für die erhöhte Stabilität wird die niedrige Si-OH Konzentration an sich und die bessere intramolekulare Abschirmung der Silanole durch die Polymerkette gesehen.^{14, 18} Im Bereich der vernetzten Siloxanelastomere sind Alkoxy-, Acetoxy-, Oxim- oder Amin-funktionalisierte Polysiloxane wichtige Komponenten. Vinyl- und Hydrido-funktionalisierte Verbindungen sind besonders wichtig für die schnelle Herstellung vernetzter Silikone als Formbauteile oder Beschichtungen durch die Pt-katalysierte Hydrosilylierung.

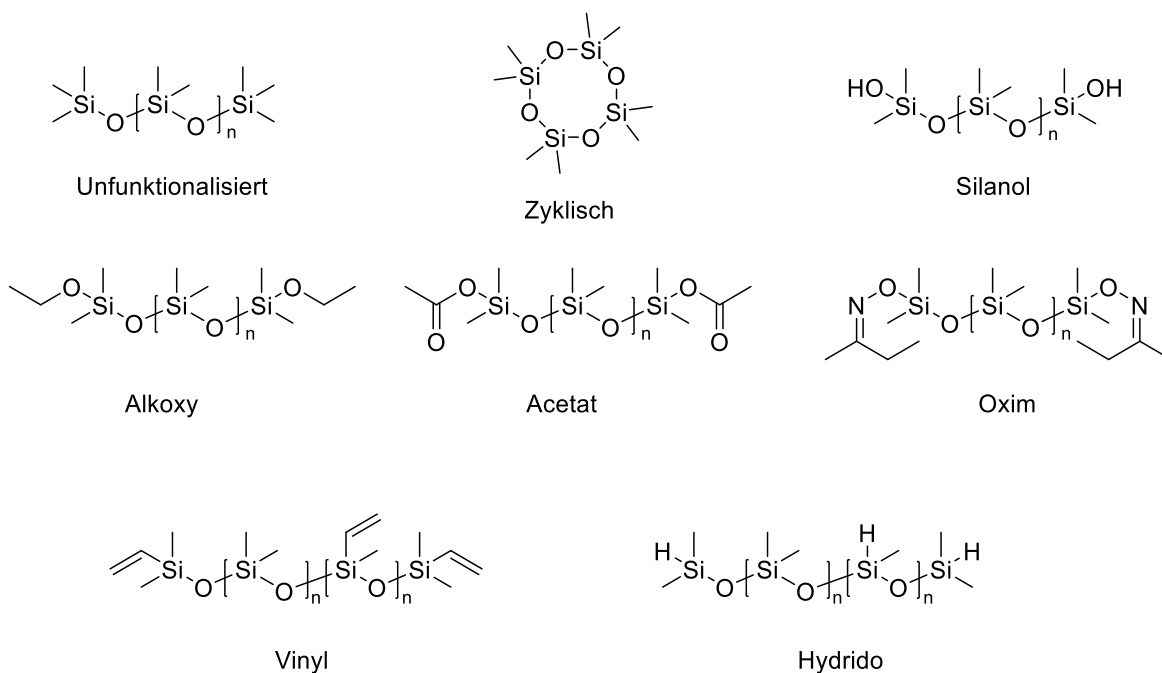


Abbildung 9: Beispiele für die wichtigsten industriellen Polysiloxanverbindungen bzw. der wichtigsten funktionellen Gruppen.

2.1.6 Füllstoffe und Additive

Im Bereich der vernetzten Polysiloxane bestimmen das eingesetzte Polysiloxan und der Vernetzungsgrad maßgeblich die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Dehnungsverhalten und Härte, oder die thermische Stabilität. Die Festigkeit der vernetzten Silikone allein reicht aber meist nicht aus, was den Einsatz von verstärkenden Füllstoffen und Additiven erfordert.²⁷ Durch die Wechselwirkungen der Polymerketten mit den Füllstoffen kann die Festigkeit der Elastomere um den Faktor 10–30 erhöht werden. Die Zugabe von Additiven und Füllstoffen ist aber nicht nur eine Notwendigkeit, um die Polymere erst brauchbar zu machen, sondern erlaubt auch die exakte Anpassung der Elastomere an spezielle Anforderungen.^{8, 14} Der häufigste verstärkende Füllstoff sind pyrogene Kieselsäure mit einer BET Oberfläche von bis zu 400 m²/g oder Kieselgel. Die verstärkten Elastomere zeichnen sich durch eine hohe Reißfestigkeit und Scherviskosität aus. Die Füllstoffe werden oft mit Organochlorsilanen oder Silazanen behandelt, um die Si–OH Gruppen in besser „lösliche“ unpolare Gruppen umzuwandeln. Die Affinität des unpolaren Polysiloxans gegenüber dem Füllstoff wird somit gesteigert.¹⁴ Weitere Vorteile von SiO₂-basierten Füllstoffen sind die Transparenz, sehr gute elektische Isolation und ihre Inertheit während der Vernetzung. Die Partikel liegen im Polymer als dispergierte Aggregate vor und

verändern dessen Kristallisationsverhalten. Die verstärkenden Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Polymer können von kovalenter oder nicht-kovalenter Natur sein und sind stark von der spezifischen Oberfläche abhängig.^{14, 28} Die elastische Komponente des Elastomers ist nur abhängig vom Polymer selbst und wird durch Beimengung eines Füllstoffs heruntergesetzt. Dies führt zu einer schnelleren Erholungszeit bei mechanischer Belastung und zur Abnahme des „elastischen Gedächtnis“ des Netzwerks.²⁸

Niedermolekulare Silikone werden zusätzlich als Weichmacher zur Abstimmung von Viskosität und Härte ohne Einbringung von Fremdstoffen verwendet. Durch Zugabe von Hydrophobiermitteln (z. B. Silazane, Alkoxyalkylsilane) werden die oberflächlichen Silanol-Gruppen maskiert, womit sich die Thixotropie von Gießmassen einstellen lässt.^{8, 14}

Füllstoffe ohne verstärkende Wirkung werden zusätzlich in Silikonelastomeren ebenfalls häufig verwendet. Diese haben aber meist nur den Zweck der Verringerung des Polymeranteils, um die Kosten zu senken. Beispiele für solche Füllstoffe sind z. B. Minerale oder Ruß. Zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit und Verhinderung oxidativer Nachvernetzung werden häufig Metallkomplexe oder Salze als Stabilisatoren zugegeben.¹⁴

2.2 Vernetzungsmethoden

Silikone sind aufgrund ihrer herausragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften von großer Bedeutung und werden daher in vielfältiger Weise eingesetzt. Anders als bei Kohlenstoffbasierten Kunststoffen sind die Van-der-Waals-Kräfte zwischen Homopolymerketten bei Siloxanen sehr schwach. Dies führt bei Siloxan-Homopolymeren zu Fließverhalten und sehr schlechten Eigenschaften, sogar bei sehr großen Molekulargewichten.^{14, 18} Aus diesem Grund werden Siloxane vernetzt und erhalten dadurch ihren gummielastischen Zustand. Die Bandbreite der vernetzten Polysiloxane reicht von schwachvernetzten Gelen über stark verformbare Elastomere bis hin zu sehr harten und spröden Festkörpern.^{29,30} Vernetzte Silikone haben allgemein ohne Füllstoffe extrem schlechte mechanische Eigenschaften und können schon durch geringe Krafteinflüsse brechen. Die Eigenschaften eines vernetzten Silikonelastomers sind folglich nicht nur abhängig von der Art der Vernetzung, sondern auch von der Art und Menge der Zusatzstoffe.²⁷

Es sind mehrere Verfahren zur Vernetzung von Siloxanen bekannt, grundsätzlich unterscheidet man zwischen Additionsvernetzung, Kondensationsvernetzung und radikalischer Vernetzung. Bei der Additionsvernetzung reagieren vinylfunktionalisierte Siloxane mit Hydridsiloxanen abspaltproduktfrei in der so genannten Hydrosilylierung (RTV-2 oder HTV). Die Reaktion erfordert den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren (meist Platin), die nicht wiedergewonnen werden können. Bei der Kondensationsvernetzung werden endständige Silanolgruppen mit anderen siliciumfunktionellen Gruppen (z. B. Si-O-CH₃, Si-O-C₂H₅, Si-O-COCH₃) reagiert. Bei der Reaktion kommt es zur Abspaltung kleiner, flüchtiger Verbindungen wie z. B. Essigsäure oder Alkohole und daher auch zu einem Materialschwund. Kondensationsvernetzende Systeme können als Einkomponentensysteme gehandhabt werden, die durch Kontakt mit geringen Mengen Wasser aktiviert werden (RTV-1). Den Mischungen wird meist ein Metallkatalysator (z. B. Zinn-basiert) zugesetzt, um die Vernetzungsreaktion zu beschleunigen.¹⁸ Bei der radikalischen Vernetzung kommen organische Peroxide zum Einsatz, die bei Erhitzung in Radikale zerfallen (HTV). Die reaktiven Radikale vernetzen z. B. Vinyl-Methyl-Siloxane.¹⁸ Grundsätzlich können die vernetzbaren funktionellen Gruppen endständig, statistisch in der Polymerkette oder blockartig in der Polymerkette angeordnet sein. Silikonelastomere enthalten vor der Vernetzung in der Regel 0.03–1.5 mol% vernetzbare funktionelle Gruppen. Niedrige Konzentrationen führen zu weichen, gelartigen Polymeren und hohe Konzentrationen ergeben sprödes Verhalten.⁸ Wegen der großen Bedeutung der Vernetzungsverfahren für diese Arbeit, wird im Folgenden genauer auf die Verfahren eingegangen.

2.2.1 Kondensationsvernetzung

Die Vernetzung durch Kondensation von Polysiloxanligomeren oder Polymeren ist die älteste und gängigste Methode. Grundsätzlich werden Silanol-terminierte Polysiloxanbausteine mit vernetzenden Verbindungen umgesetzt, die meist ebenfalls Siloxane darstellen. Da Silanolgruppen nicht in der Kette, sondern nur endständig vorkommen, sind die eingesetzten Polysiloxane in der Regel nur difunktionell. Die Vernetzer müssen zur Netzwerkbildung folglich mindestens trifunktionell sein. Die Kondensation zweier Silanolgruppen wäre als Vernetzungsreaktion theoretisch ideal, da das Kondensationsprodukt unbedenkliches Wasser ist. Um stabile und lagerfähige Gemische zu

erhalten, werden die Silanole mit hydrolysierbaren Gruppen geschützt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Abgangsgruppe (dem Kondensationsprodukt) abhängig ist, werden gut hydrolysierbare Gruppen verwendet. Chlorsilane bzw. Chlorsiloxane wären hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit dafür auch geeignet, werden aber aufgrund des Kondensationsproduktes Chlorwasserstoff industriell nicht eingesetzt.^{14, 18}

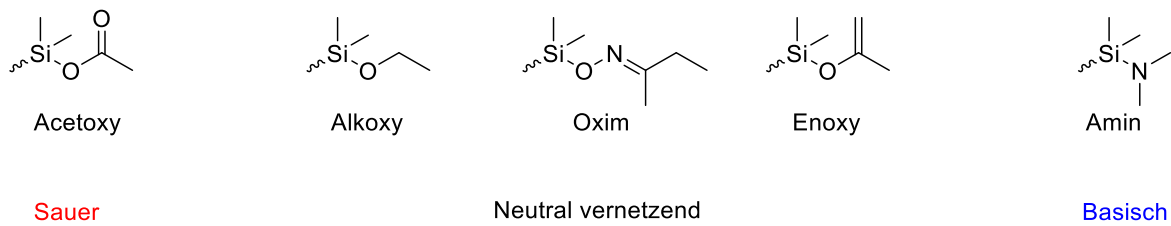


Abbildung 10: Die gängigsten funktionellen Gruppen zur Kondensationsvernetzung mit Silanol-terminierten Polysiloxanen.

Die funktionellen Gruppen der Vernetzer sind deshalb meist Acetoxy-, Alkoxy-, Oxim-, Enoxy- oder Aminosilane. Je nach Abspaltprodukt können Kondensationsvernetzende Systeme sauer, neutral oder basisch reagieren. Die Wahl des geeignetsten Vernetzers ist abhängig von der chemischen Umgebung, in der das vernetzte Elastomer Anwendung finden soll. Klassisches feuchtigkeitshärtendes Haushaltssilikon ist beispielsweise meist Acetoxy-basiert und setzt nach Verarbeitung den typischen Essigsäuregeruch frei.^{14, 18}

Da die Vernetzung bei Raumtemperatur stattfindet, spricht man bei kondensationsvernetzenden Silikonmischungen von einer RTV (Raumtemperaturvernetzung). Einkomponentensysteme die nur durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit aktiviert werden, werden als RTV-1 bezeichnet. Die Si-OH-terminierten Polysiloxane werden hier in einer zweistufigen Reaktion vernetzt. Nachdem das zu vernetzende Silikonöl mit Additiven und Füllstoffen unter Abwesenheit von Wasser gemischt wurde, werden die Si-OH-Gruppen mit einem multifunktionellen Silanvernetzer reagiert. Hierdurch setzt der Vernetzer Abspaltprodukte frei, die entfernt werden können. Die Silanol-Gruppen sind folglich durch den Vernetzer miteinander verbunden aber nur sehr wenig vernetzt. An den Enden der gebildeten Ketten befinden sich nun mehrere stark hydrolyseempfindliche Gruppen, die bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit reagieren. Das Gemisch kann deshalb in luftdichten Behältnissen (z. B. Kartuschen) für längere Zeit gelagert und an den Endkunden verkauft

werden. Sobald das Gemisch mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt tritt, hydrolysieren die verbleibenden Gruppen zu Silanolen, die wiederum schnell unter Bildung von Siloxanbindungen kondensieren. Durch die Hydrolyse werden Abspaltprodukte freigesetzt und das Gemisch vernetzt. Eine höhere Luftfeuchtigkeit beschleunigt die Vernetzung. Zur Beschleunigung der Reaktion sind in den meisten Fällen Katalysatoren zugesetzt. Katalysatoren, die die nukleophile Substitution beschleunigen sind organische Säuren und Basen oder metallorganische Verbindungen (Sn oder Ti). Die Kondensationsprodukte sind meist flüchtig und können über einen längeren Zeitraum aus dem vernetzten Polymer ausgasen. Für Vernetzungen in abgeschlossenen Systemen ist die RTV-1 deshalb schlecht geeignet.^{14, 18}

Zusätzlich existieren auch RTV-2-Systeme, bei denen zwei Komponenten direkt vor der Vernetzung vermischt werden. Eine Komponente enthält die Silanol-terminierten Polysiloxane, die Zusatzstoffe und eine definierte Menge Wasser als Cokatalysator. Die andere Komponente besteht aus dem Vernetzer und einem Katalysator. Die Katalysatoren sind meist Zinnorganische Verbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat oder Dibutylzinn-diacetat. Werden die beiden Komponenten gemischt, entsteht aus der Zinnverbindung und dem Wasser eine katalytisch aktive Sn–OH Spezies.¹⁸ Obwohl zinnkatalysierte Silikone am schnellsten härten, sind sie nicht unumstritten. Wegen der Toxizität der Stannane wird der Einsatzbereich fortwährend limitierter (z. B. Babyschnuller aus Silikon) und es finden sich immer mehr Pt-vernetzte Produkte auf dem Markt („Platin-Silikon“).

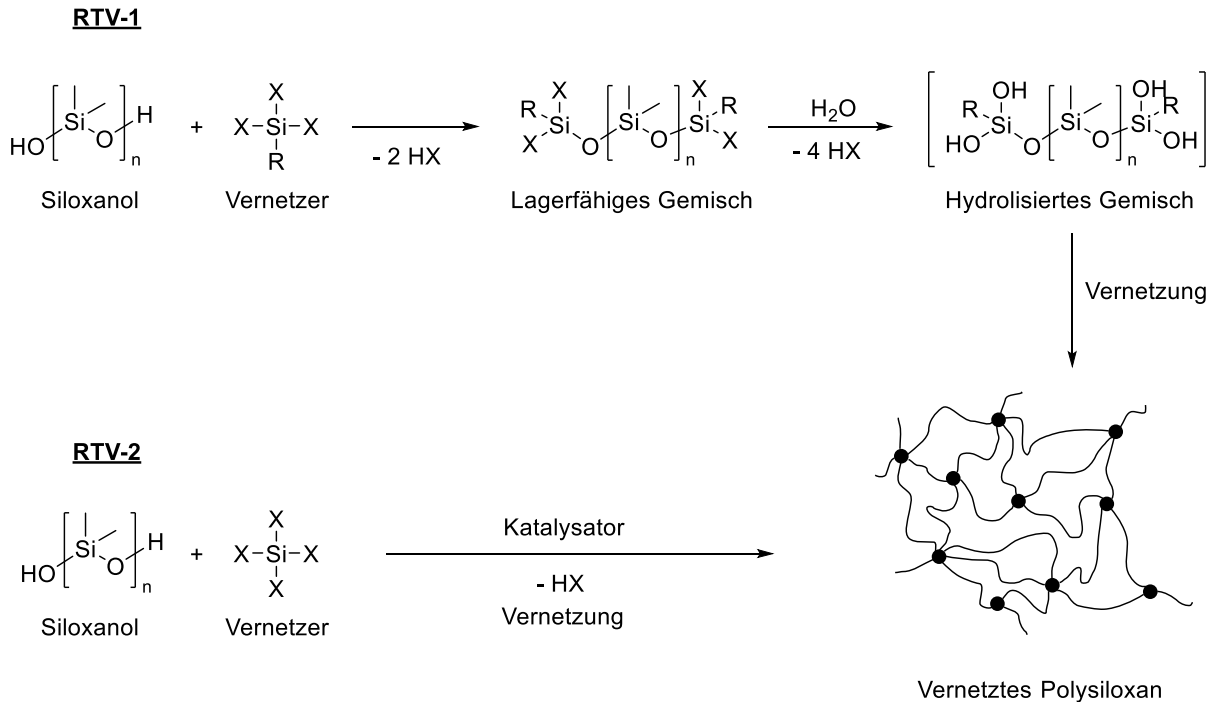


Abbildung 11: Kondensationsvernetzende Systeme RTV-1 und RTV-2. Die Reste X des Vernetzers sind hydrolysierbare Gruppen wie beispielsweise Silylacetate. Bei beiden Vernetzungsmethoden entstehen je nach Abgangsgruppe HX saure, neutrale oder basische Abspaltprodukte.

Ein weiterer Nachteil der Kondensationsvernetzung ist allgemein die Schrumpfung der Silikonmasse durch den Abspaltprodukt-bedingten Masseverlust. Dieser Effekt muss bei der Verwendung dieser Systeme miteinbezogen werden. Während der Aushärtephase kann durch die entstehenden Dämpfe zusätzlich eine Gesundheitsgefahr für den Anwender ausgehen. Arbeitsplatzgrenzwerte müssen eingehalten werden und bedeuten für den Anwender einen Mehraufwand.³¹⁻³³ 2-Butanonoxim, ein gängiges Abspaltprodukt bei Oximvernetzenden Silikonem, steht beispielsweise im Verdacht krebserregend zu sein.³⁴

Ebenso können große Schichtdicken zu Problemen wie einer sehr langen Vernetzungsdauer führen. Die Vernetzung beginnt an der Oberfläche des Silikons durch Luftfeuchtigkeit und setzt sich allmählich in das Innere fort. Wird die Diffusion von Wasser in den Bulk durch eine dicke Schicht (>1 cm) verzögert, ergeben sich sehr lange Härtezeiten. In der Regel kann die Vernetzung von RTV-1 Silikonem zwischen 24 Stunden und einer Woche liegen. Die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur können die Härtezeit allgemein deutlich verkürzen. Die erhöhte Temperatur führt zu einer verbesserten Wasser-Diffusion und besserer Verdampfung der Abspaltprodukte, kann aber durch Gasbildung auch zu Blasen führen.³¹⁻³³ RTV-2 Systeme besitzen keine Schichtdickenlimitierung und härten in viel

kürzeren Zeiträumen aus. Hier besteht aber ein deutlicher Mehraufwand bei der Verarbeitung.³¹

Vorteilhaft sind hingegen die einfache Anwendbarkeit und die geringe Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften. Ebenso ist die Haftung auf Oberflächen durch Ausbildung kovalenter Bindungen von Vorteil. Meistens sind es die Vernetzer, die als Haftungs promotoren auf den Oberflächen wirken.³¹

2.2.2 Additionsvernetzung

Bei der katalysierten Additionsvernetzung handelt es sich ebenfalls um ein Zweikomponentensystem und wird deshalb auch als RTV-2 bezeichnet. Als Vernetzungsreaktion wird hier die Hydrosilylierung von Hydridosilanen mit Vinylsilanen ausgenutzt. Die Hydrosilylierung ist eine Additionsreaktion und verläuft deshalb ohne Abspaltung von Nebenprodukten. In den meisten Fällen besteht eine Komponente aus Polysiloxanen mit Vinylgruppen (z. B. Vinylmethyl-Einheiten), die statistisch in der Kette verteilt sind und dem Katalysator. Die andere Komponente bilden Polysiloxane mit Hydrido-Funktionalitäten (PMHS). Die Vernetzung erfolgt sobald die Komponenten gemischt werden sehr schnell. Durch Temperaturerhöhung kann die Vernetzung noch weiter beschleunigt werden. Im Gegensatz zur Kondensationsvernetzung, bei der eine zu hohe Temperatur zur Depolymerisation führen kann, vernetzen Additionssysteme irreversibel.³¹

33

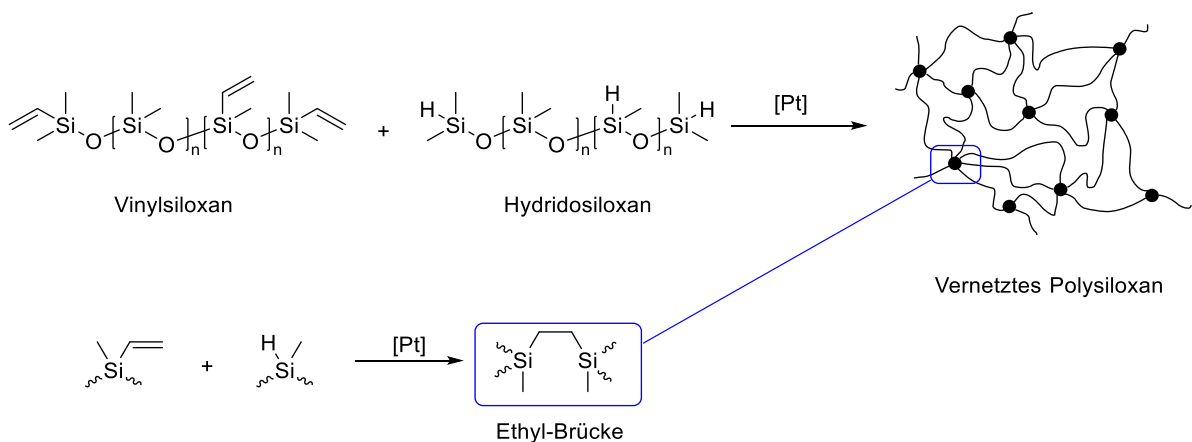


Abbildung 12: Pt-katalysierte Additionsvernetzung von Hydridosiloxanen und Vinylsiloxanen. Durch die Hydrosilylierung einer Vinylgruppe mit einem Hydridosilan entsteht eine Ethyl-Brücke als Knotenpunkt.

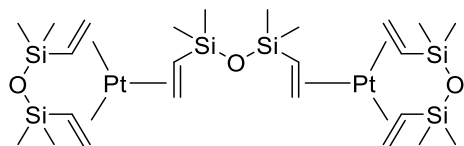
Der Vernetzungsvorgang findet selbst bei Raumtemperatur sehr schnell statt und hat eine relativ eingeschränkte Verarbeitungsdauer zur Folge (Topfzeit). Zwischen dem Mischen der Komponenten und dem Erstarren liegen manchmal nur Sekunden. Die großtechnische Verarbeitung der Silikonmassen wird bei manchen Anwendungen deshalb schwieriger. Durch Inhibitoren kann die Verarbeitungszeit deutlich erhöht werden. Verwendet man beispielsweise Alkinole, die mit dem Platinkatalysator Komplexe bildet, kann die Verarbeitungszeit auf mehrere Tage ausgedehnt werden. Durch die Inhibition ist es möglich dem Kunden vorgemischte Silikonmassen zu liefern, die dann bei hoher Temperatur ausgehärtet werden können.^{8, 18, 31} Alternativ bestehen auch Photo-aktivierbare Systeme die ohne thermische Aktivierung funktionieren.^{18, 31}

Durch den Additionsmechanismus werden keine Abspaltprodukte gebildet, was den größten Vorteil dieser Vernetzungsmethode darstellt. Aus diesem Grund findet bei der Aushärtung kein Masseverlust statt und die Schrumpfrate ist sehr gering. Eine Vorvernetzung, wie bei den kondensationsvernetzenden RTV-1 Systemen ist bei der Additionsvernetzung nicht notwendig. Aus diesem Grund können die zwei Komponenten auch pumpbare Silikonöle sein, die die Verarbeitung erleichtern und sich selbst nivellieren.

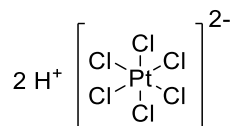
Trotz der schnellen Vernetzung ohne Abspaltprodukte und den daraus resultierenden Vorteilen ist die Pt-katalysierte Additionsvernetzung nicht unkritisch. Zum einen verbleibt der Platinkatalysator im Bulk zurück und kann negative Folgen wie z. B. eine Verfärbung des Polymers zur Folge haben. Zum anderen geht die Verwendung von homogenen Katalysatoren bei Polymeren mit dem Verlust des Edelmetalls einher. Obwohl die nötige Pt-Konzentration äußerst gering ist, ist die Gesamtmenge an jährlich verwendetem Platin sehr hoch. Das wertvolle Edelmetall Platin kann nicht wiedergewonnen werden und verbleibt im Polymer. Eine Wiedergewinnung aus den Produkten nach ihrer Lebensdauer ist aufgrund der niedrigen Konzentration nicht ökonomisch und zu aufwendig.

Die Katalysatorkonzentration liegt üblicherweise auf einem Niveau von nur 5–10 ppm (bezogen auf Pt). Bei optimalen Bedingungen sind Katalysatorkonzentration bis 1 ppm ausreichend. Bei manchen Anwendungen sind auch deutlich höhere Katalysatorkonzentrationen in Verwendung (z. B. Gießformen bei privaten Anwendern).²⁷ Als Katalysator eignen sich besonders Pt-Komplexe wie der *Karstedt*-Katalysator oder der *Speier*-Katalysator und Rh-Komplexe. Pt-Komplexe sind wegen ihrer extrem hohen Effizienz industriell dominant. Die Oxidationsstufen 0, +II und +IV sind möglich. Durch die

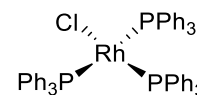
sehr geringen Katalysatormengen sind additionsvernetzende Silikone sehr anfällig gegenüber Katalysatorgiften die den Katalysezyklus stören oder hemmen können.^{18, 27}



Karstedt-Katalysator



Speier-Katalysator



Wilkinson-Katalysator

Abbildung 13: Metallkatalysatoren für die Additionsvernetzung von Vinylsiloxanen und Hydridosiloxanen.

Der Mechanismus der Hydrosilylierung wurde 1965 von *Chalk* und *Harrod* postuliert, damals anhand des *Speier*-Katalysators Hexachloroplatinsäure. Im ersten Schritt bindet das Hydridosiloxan über die Si–H Bindung an das Metallzentrum (oxidative Addition) unter Bildung eines Hydrido-Silyl-Komplexes. Im zweiten Schritt koordiniert eine Vinylgruppe der anderen Komponente an den Komplex und inseriert migratorisch in die Pt–H Bindung. Abschließend erfolgt die reduktive Eliminierung unter Abspaltung des vernetzten Siloxans unter Rückbildung des Pt-Komplexes. Das Pt-Metallzentrum des *Karstedt*-Katalysators ändert im Katalysezyklus die Oxidationsstufe von 0 zu +II und wieder zurück. Der ursprüngliche *Chalk-Harrod*-Mechanismus wurde erweitert, um die Bildung von ungesättigten Organosiliciumverbindungen zu erklären (siehe Abb. 14). In seltenen Fällen werden auch Vinyl- oder Allyl-Silane durch β -Hydrid-Eliminierung gebildet. Die Hydrosilylierung ist normalerweise eine regioselektive Reaktion, bei der das *Anti-Markovnikov*-Produkt gebildet wird.^{14, 18, 35}

Eine Zusammenfassung aller Aspekte der Pt-katalysierten Hydrosilylierung unter Einbeziehung der wirtschaftlichen Gesichtspunkte wurde von *Stohrer* und *Troegel* veröffentlicht.⁴

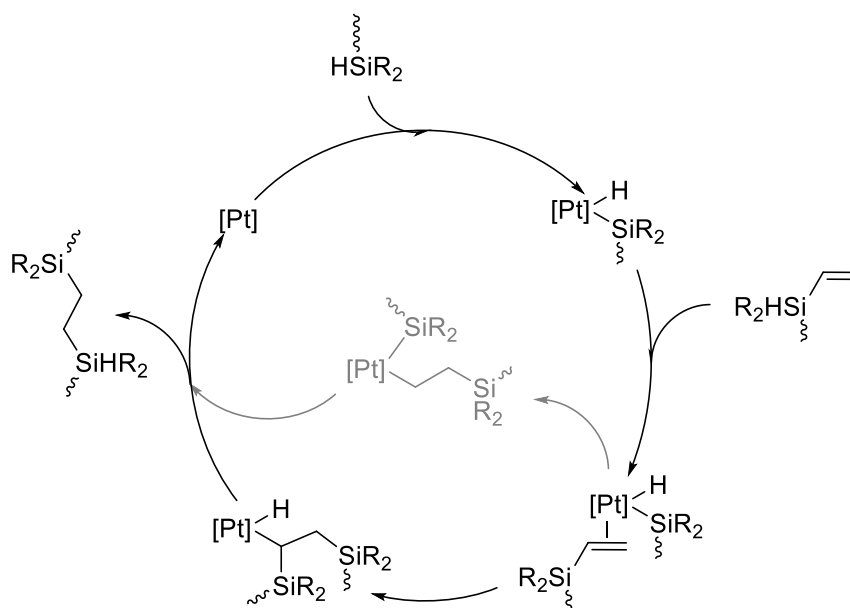


Abbildung 14: Mechanismus der Hydrosilylierung von Hydridosiloxanen und Vinylsiloxanen mit Pt-Katalysatoren. Modifizierter Chalk-Harrod-Mechanismus in schwarz, Ursprünglicher Mechanismus in grau.

2.2.3 Radikalische Vernetzung

Die radikalische Vernetzung von Polysiloxanen wird aufgrund der Hochtemperatur-Aktivierung auch als HTV bezeichnet und ähnelt stark der klassischen Kautschukvernetzung. Als radikalbildende Verbindungen werden meist organische Peroxide verwendet. Die Radikalbildung durch hochenergetische UV-Strahlung, γ -Strahlen oder Elektronenstrahlen ist ebenfalls möglich, besitzt aber kaum industrielle Bedeutung.¹⁸ Zur Vernetzung werden Gemische aus hochmolekularen linearen Polysiloxanen und Radikalstartern auf die Zerfallstemperatur des Radikalstarters erhitzt. Der Temperaturbereich bei der Vernetzung reicht je nach Initiator von ca. 110 °C bis 200 °C. Die typischen Polysiloxane sind Vinylmethylsiloxan-dimethylsiloxan-Copolymere mit einem Molekulargewicht von 500.000–900.000 g/mol. Die linearen Siloxane sind aufgrund des extrem hohen Molekulargewichts eher zähe Massen (bis zu 2.000.000 cSt Viskosität) als fließfähige Öle.²⁷ Die Peroxidkonzentration liegt in der Regel bei 0.2 bis 1.0 % und bestimmt maßgeblich den Vernetzungsgrad. Es werden je nach gewünschter Reaktionsgeschwindigkeit unterschiedliche Radikalstarter eingesetzt. Gängige Radikalstarter sind Dialkyl-, Dialkylaryl- und aromatische Diacylperoxide. Zur Vernetzung

von vinyl-haltigen Polysiloxanen werden sogenannte vinyl-spezifische Radikalstarter eingesetzt, die aufgrund ihrer Reaktivität nur mit den Vinylgruppen reagieren können. Durch eine definierte Vinyl-Konzentration und die Verteilung im Polymer lassen sich der Vernetzungsgrad und die Endeigenschaften einstellen.^{14, 18} Nach dem homolytischen Zerfall des Peroxids addieren die hochreaktiven Radikalverbindungen an die Vinylgruppen. Die polymergebundenen Radikale reagieren anschließend mit den Methylgruppen zu verbrückenden C₃-Ketten unter Freisetzung des radikalischen Initiators. Wegen der Regeneration des Initiators können niedrige Konzentrationen des Peroxids verwendet werden.¹⁸

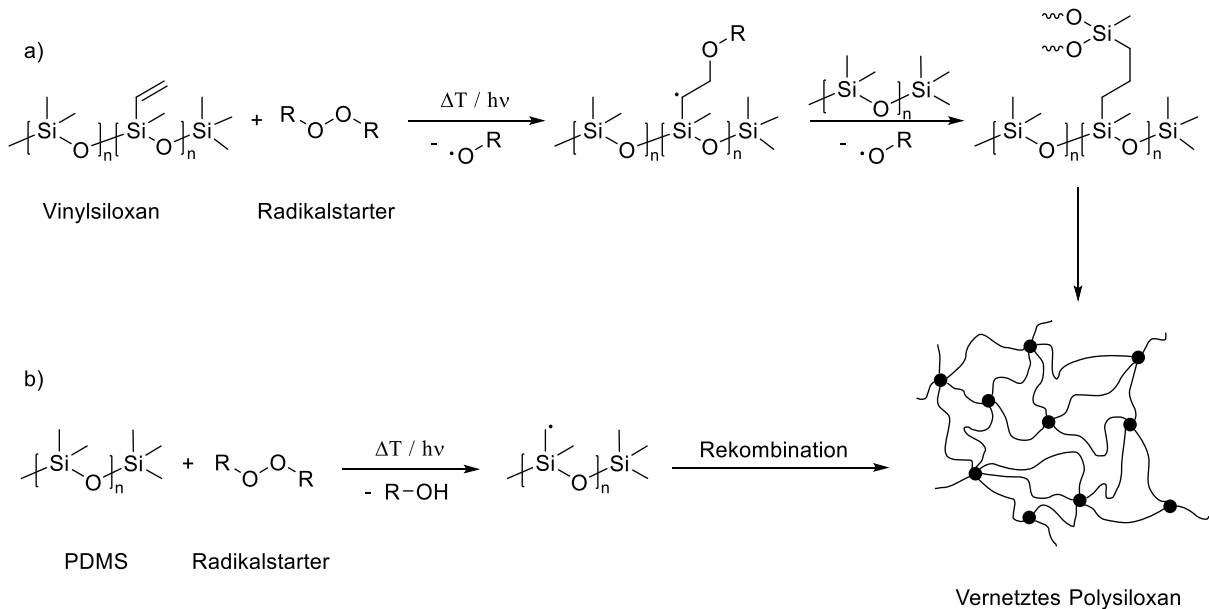


Abbildung 15: Radikalische Vernetzung von Polysiloxanen. a) Vernetzung von Vinylmethylsiloxanen mit PDMS unter Bildung von C₃-Brücken b) Vernetzung von PDMS via H[•]-Abstraktion durch den Radikalstarter und Rekombination der SiCH₂[•]-Radikale.

Bei der Vinyl-unspezifischen Radikalvernetzung werden deutlich reaktivere Initiatoren wie z. B. Dibenzoylperoxid eingesetzt. Die Radikale aus diesen Initiatoren greifen durch ihre höhere Reaktivität auch Methylgruppen an und werden deshalb als vinyl-unspezifisch bezeichnet. Durch H[•]-Abstraktion an den Methylgruppen entstehen hochreaktive SiCH₂[•]-Radikale und ein nicht radikalische Nebenprodukt (R-OH). Bei der Rekombination zweier SiCH₂[•]-Radikale wird eine Vernetzungsstelle geschaffen. Wegen der stöchiometrischen Effizienz des Peroxids werden bei der vinyl-unspezifischen Vernetzung größere Mengen an Peroxid benötigt.¹⁸

Die radikalische Vernetzung von Polysiloxanen wird im Vergleich zu den konkurrierenden Methoden als äußerst ineffizient gesehen, gilt aber als robust gegenüber Katalysatorgiften. Die aus den Radikalstarten gebildeten flüchtigen Verbindungen müssen außerdem aus den Elastomeren entfernt werden.¹⁸ Ein weiterer Nachteil bei manchen Peroxidvernetzungen ist die Anfälligkeit gegenüber Luftsauerstoff. Kommt die Oberfläche solcher Systeme während der Aushärtung in Kontakt mit Sauerstoff, führt dies zu unvernetzten, klebrigen Oberflächen.³³

Die positiven Seiten der Radikalvernetzung sind die Verwendbarkeit in einem breiten Temperaturbereich, die gute Lagerfähigkeit der ungehärteten Silikonmischungen, die gute Alterungsbeständigkeit und vor allem die Reinheit des Elastomers. Durch den Verzicht auf Katalysatoren, die als extrahierbare Substanzen physiologisch bedenklich sein können, eignen sich radikalvernetzte Elastomere vor allem im medizinischen Bereich.³²

2.3 Exkurs: Viskoelastizität und Rheologie

2.3.1 Viskoelastizität von Polymeren

Viskoelastizität nennt man das Materialverhalten von Elastomeren das gleichzeitig sowohl elastische als auch viskose Anteile aufweist. Viskoelastizität zeigt sich bei Deformationsvorgängen, ausgelöst durch externe Krafteinwirkung. Der fließfähige (viskose) Anteil verhält sich wie ein newtonsches Fluid (linear viskoses Fließverhalten), während der elastische Anteil dem hookeschen Federgesetz (linear-elastisches Verhalten) folgt.¹ Viskoelastisches Verhalten kann sowohl bei Flüssigkeiten als auch bei Festkörpern beobachtet werden. Beispiele für solche viskoelastischen Materialien sind alle Elastomere (Festkörper) sowie manche Polymerschmelzen (Fluid). Generell zeigen viskoelastische Materialien bei physischer Belastung bzw. Dehnung eine zeitabhängige, verzögerte Reaktion.^{21, 36} In ihrem rheologischen Verhalten können viskoelastische Fluide durch das Maxwell-Modell beschrieben werden und viskoelastische Festkörper durch das Kelvin-Voigt-Modell.³⁶ Bei vernetzten Festkörpern wie Elastomeren kann der elastische Anteil so

¹ Newtonsches Fluid: Schergeschwindigkeit proportional zur Scherspannung.
Hookes Federgesetz: Plastische Verformung proportional zur einwirkenden Kraft.

hoch sein, dass sie nach einem Deformationsprozess vollständig in ihre ursprüngliche Form zurückkehren können.³⁶

Werden viskoelastische Materialien mechanisch deformiert, wird ein Teil der Energie im elastischen Anteil gespeichert. Nur diese gespeicherte Energie wird nach der Deformation wieder frei verfügbar und ist damit für die Rückbildung des Elastomers in den ursprünglichen Zustand verantwortlich. Im Deformationsprozess gibt es allerdings nicht nur reversible Dehnung, sondern auch interne Reibung der Moleküle. Durch die Reibung zwischen Molekülen, Partikeln oder Strukturen geht ein gewisser Teil der eingebrachten Deformationsenergie verloren (Wärme) und steht damit nicht mehr zur Rückbildung des Elastomers zur Verfügung. Die dadurch verminderte Rückstellkraft ist der Grund für die zeitlich verzögerte Antwort bei physischer Belastung bzw. Dehnung.³⁶ Dieser Dämpfungseffekt wird in vielen Bereichen des täglichen Lebens ausgenutzt. Zu nennen sind hier beispielsweise schwingungsdämpfende Autoreifen, lärmindernde Fahrbahnbeläge oder Stoßdämpfer.



Abbildung 16: Links: Vernetzte Makromoleküle sind ohne mechanische Belastung geknäult und ineinander verhakt. Rechts: Bei mechanischer Belastung werden die Knäuel gezerrt, dadurch erhalten Sie mehr Orientierung und Verhakungen werden teilweise gelöst. Bei dieser Zerrung (Fließvorgang) wird eingetragene Energie teilweise in Wärme umgewandelt und geht verloren.³⁶

2.3.2 Oszillatorische Rheologie

Das viskoelastische Verhalten von Elastomeren kann durch rheologische Oszillationstests untersucht werden. Da das viskoelastische Verhalten direkt durch die molekularen Vernetzungspunkte geprägt wird, eignet sich dieses Messverfahren gut zur Charakterisierung von vernetzten Elastomeren. Der oszillatorische Messmodus wird auch als dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bezeichnet.

Der gebräuchlichste Messaufbau ist das Platte-Platte-Rheometer. Bei diesem wird das Elastomer bzw. die Mischung zur Vernetzung im Spalt zwischen zwei Platten positioniert. Meist ist die untere Platte stationär und die obere Platte kann rotiert werden. Die exakte Auslenkung wird durch einen Motor gesteuert und durch optische Sensoren vermessen. Für eine erfolgreiche Messung muss der Prüfkörper direkt mit den Platten verbunden sein und darf nicht Rutschen. Durch die Drehung der oberen Platte wird der Prüfkörper über die gesamte Fläche homogen deformiert.³⁶

Grundsätzlich ist das rheologische Verhalten eines viskoelastischen Materials abhängig von mehreren Variablen. Zum einen bewirkt die Messtemperatur eine unterschiedliche Viskosität. Bei Temperaturveränderung ändert sich auch das viskoelastische Verhalten. Wenn nicht explizit diese Temperaturabhängigkeit untersucht wird, muss die Messtemperatur konstant gehalten werden.³⁶

Außerdem bestimmt die Art der mechanischen Belastung das Deformationsverhalten. Bei der Oszillationsrheologie wird eine Rotationsbewegung zur Dehnung bzw. Stauchung verwendet. Die eingestellte Normalkraft des Motors beeinflusst den Grad der Deformation und wird als Scherspannung bezeichnet. Die Scherspannung τ wird in [Pa] angegeben.³⁶

Das Ausmaß der mechanischen Auslenkung, also bei einer Rotationsbewegung die Amplitude, wird in der Rheologie als Scherverformung bezeichnet. Die Scherverformung γ wird durch den Auslenkwinkel/Amplitude in [°] oder durch die Deformation in [%] beschrieben.³⁶ Oszillationen mit zu großen Amplituden zerstören das Polymernetzwerk durch Bindungsbrüche und müssen vermieden werden. Für vernetzte Polymere gilt, je höher die Vernetzungsdichte und der Vernetzungsgrad, desto spröder und anfälliger für mechanische Zerstörung ist es. Mit steigendem Vernetzungsgrad muss während der Vernetzungsmessung deshalb die Amplitude kleiner werden. Wählt man die Amplitude entsprechend der Probe, verläuft die rheologische Messung während der Vernetzung zerstörungsfrei. Kleinere Amplituden haben allerdings den Nachteil einer größeren Messungenauigkeit. Durch einen Amplituden-Sweep, bei dem die Amplitude bei festgelegter Frequenz variiert wird, lässt sich der linear-viskoelastische Bereich finden, in dem die Module G' und G'' konstant abhängig von der Amplitude sind.

Die Dauer der mechanischen Belastung sowie die Dauer im Ruhezustand (Regeneration) beeinflussen die Messung stark. Die Frequenz ω muss deshalb so gewählt werden, dass das System zwischen zwei Belastungen in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren kann.

Ist dies nicht gewährleistet, wird das Messergebnis verfälscht. Die Frequenz muss sich im linear-viskoelastischen Bereich befinden, in dem die Module G' und G'' bei definierter Amplitude konstant bleiben. Diese geeignete Frequenz für die Messung lässt sich über einen sogenannten Frequenz-Sweep bestimmen, bei dem die Frequenz variiert wird und die Amplitude konstant bleibt.

Aufgrund der Komplexität des Systems wird in der Regel nur eine Komponente variiert. Bei der Messung der Vernetzung im Rheometer werden praktischerweise die Temperatur und die Frequenz konstant gehalten. Dadurch ergeben sich die zwei Messmethoden „kontrollierte Scherverformung“ und „kontrollierte Scherspannung“. Bei der kontrollierten Scherverformung wird die Probe beispielsweise bei definierter Frequenz um einen definierten Winkel geschert. Die dabei auftretende Gegenkraft kann gemessen werden und stellt die Scherspannung τ dar.³⁶

*Tabelle 1: Messmethoden der oszillatorischen Rheologie: „kontrollierte Scherverformung“ und „kontrollierte Scherspannung“.*³⁶

	Feste Einstellung	Messergebnis
Kontrollierte Scherverformung	<ul style="list-style-type: none"> • Scherverformung γ [%] • Frequenz ω 	Scherspannung τ [Pa]
Kontrollierte Scherspannung	<ul style="list-style-type: none"> • Scherspannung τ [Pa] • Frequenz ω 	Scherverformung γ [%]

Das komplexe Schermodul G^* kann aus den Messdaten durch die Beziehung $G^* = \tau(t) / \gamma(t)$ berechnet werden. Das komplexe Schermodul G^* setzt sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammen und ist als $G^* = G' + iG''$ definiert. Das Speichermodul G' hat die Einheit [Pa] und beschreibt die elastische Komponente eines viskoelastischen Körpers. Je höher G' , desto mehr Energie wird bei Deformationsprozessen gespeichert und verlustfrei durch Zurückbildung des Originalzustands wieder abgegeben. Elastomere zeichnen sich beispielsweise durch ein hohes Speichermodul aus.³⁶

Das Verlustmodul G'' mit der Einheit [Pa] beschreibt hingegen das viskose Verhalten eines viskoelastischen Körpers. Je höher G'' , desto mehr Energie geht bei Deformationsprozessen durch innere Reibung und Wärmebildung verloren. Bei Elastomeren ist der Verlustmodul

meist sehr gering ausgeprägt. Mit steigendem Verlustmodul von Elastomeren steigen die Dämpfungseigenschaften des Materials.³⁶

In Analogie zum komplexen Schubmodul G^* kann aus G' und G'' auch eine komplexe Viskosität η^* mit der Einheit [Pa] berechnet werden. Wie bei der dynamischen Viskosität auch, ist die komplexe Viskosität η^* ein Maß für die Fließfähigkeit und Zähigkeit eines Materials und kann zur Charakterisierung verwendet werden. Höhere η^* -Werte bedeuten einen höheren viskoelastischen Fließwiderstand.³⁶

Die dämpfenden Eigenschaften eines viskoelastischen Materials werden durch den Verlustfaktor oder Dämpfungsfaktor $\tan(\delta)$ beschrieben. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ ist definiert als $\tan(\delta) = G'' / G'$ und damit der Quotient aus verlorener Energie (G'') und gespeicherter Energie (G'). Der Wert des Dämpfungsfaktors beschreibt also die Energieeffizienz des Materials bei einem Deformationsprozess.³⁶

Ideal elastische Materialien geben theoretisch die gesamte Energie bei Deformation verlustfrei wieder ab und werden deshalb nur durch G' bestimmt. Der Verlustfaktor wird dadurch zu $\tan(\delta) = 0$. Ideal viskose Materialien werden theoretisch nur durch G'' bestimmt und haben keine elastischen Anteile. Dadurch ergibt sich $\tan(\delta) = \infty$. Sind die elastischen und viskosen Anteile gleich, ergibt sich $\tan(\delta) = 1$. Dieser Punkt wird in der Rheologie als Sol/Gel-Übergang oder Gelpunkt bezeichnet und definiert den Übergang von einer Flüssigkeit zu einem Feststoff.³⁶

Tabelle 2: Verlustfaktor $\tan(\delta)$ als Kriterium für den Zustand eines viskoelastischen Materials.³⁶

Verlustfaktor $\tan(\delta)$	Verhalten	Zustand
$\tan(\delta) > 1$	$G'' \gg G'$	Fluid (Sol)
$\tan(\delta) < 1$	$G'' \ll G'$	Feststoff (Gel)
$\tan(\delta) = 1$	$G'' = G'$	Gelpunkt

Wird mittels oszillatorischer Rheologie der Vernetzungsvorgang verfolgt, sind besonders G' , G'' , die komplexe Viskosität η^* und der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ wichtige Kennzahlen. Anhand des folgenden Beispiels (Abb. 17) einer Siliranvernetzung kann der Vernetzungsprozess nachvollzogen werden. Am Anfang des Vernetzungsvorgangs ist das unvernetzte Gemisch aus Vernetzer und PDMS in einem flüssigen Zustand und hat daher

ein sehr hohes Verlustmodul und ein sehr kleines Speichermodul (durch Verschlaufungen der Ketten). Durch die stetige Bildung von Knotenpunkten entsteht langsam ein elastisches Netzwerk und das Speichermodul steigt an. Am Schnittpunkt der Speichermodul- und Verlustmodul-Kurve ist der $\tan(\delta) = 1$ und damit der Gelpunkt erreicht. Ab diesem Zeitpunkt liegt das Gemisch als festes Gel vor und die elastischen Eigenschaften nehmen Überhand. Während das Speichermodul durch Netzwerkbildung weiter steigt, sinkt das Verlustmodul durch die Verringerung von beweglichen freien Ketten. Wenn sich G' , G'' und damit $\tan(\delta)$ nicht mehr verändern, ist das Gemisch vollständig vernetzt. Die komplexe Viskosität erreicht am Ende der Vernetzung ebenfalls ein Plateau. Es gilt zu beachten, dass die genannten Werte temperaturabhängig sind und damit nur für die Vernetzungstemperatur gelten. Höhere Temperaturen führen bei vernetzten Elastomeren zu niedrigeren Werten für G' und G'' , die Werte bei Raumtemperatur sind deshalb höher (besser).³⁶

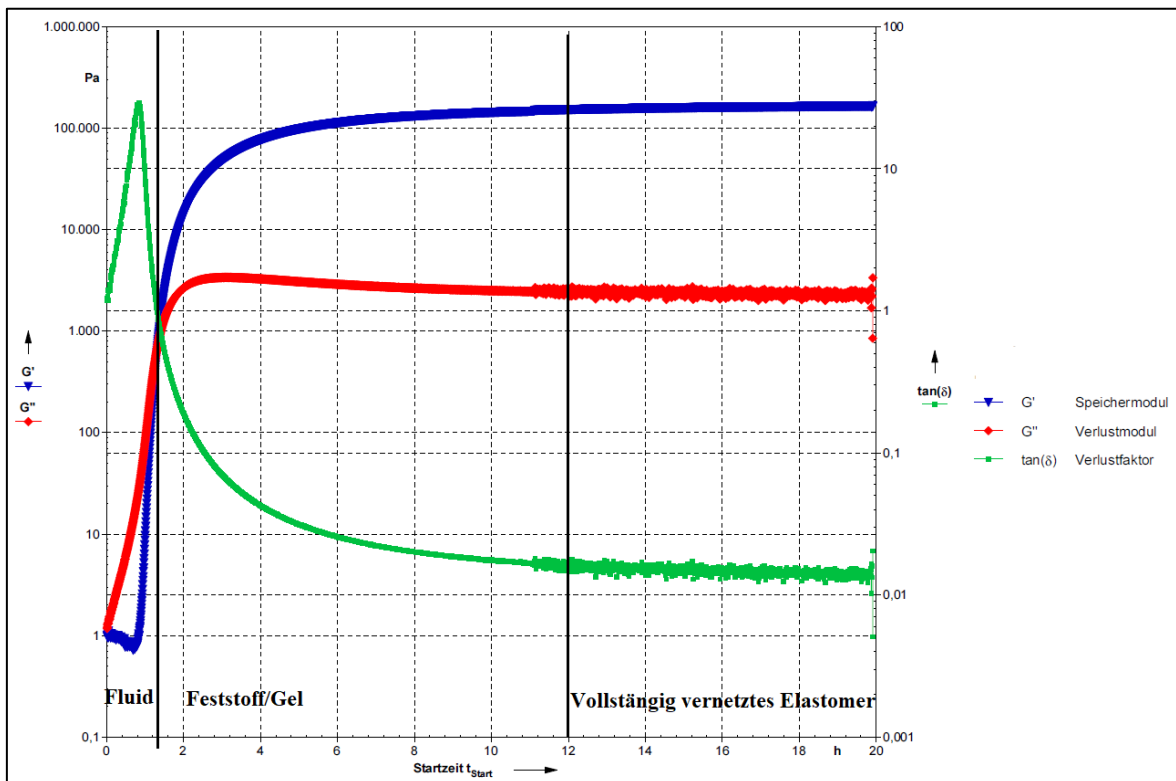


Abbildung 17: Exemplarische Ergebnisse der oszillationsrheologischen Untersuchung einer Vernetzung von Siliranvernetzer mit einem Polydimethylsiloxan bei 110 °C. Der Vernetzungsvorgang kann in die drei Abschnitte Fluid, Feststoff und komplett vernetztes Elastomer eingeteilt werden. Logarithmische Darstellung von G' , G'' und $\tan(\delta)$.

3 Organosiliciumverbindungen: Silirane und Silylene

3.1 Organosiliciumchemie

Siliciumorganische Verbindungen sind Verbindungen des Halbmetalls Silicium mit Kohlenstoff. Zusätzlich können auch mehrere Heteroatome Bestandteil von Siliciumorganen sein. Zu nennen sind hier vor allem Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff. Verbindungen mit Schwefel und Phosphor sind ebenso bekannt, aber von geringerer Bedeutung. Wasserstoff substituierte Silane werden als Hydridosilane bezeichnet. In der Natur liegt Silicium fast ausschließlich in Form von Silikaten vor und hat als Carbosilan keine biologische Bedeutung. Siliciumorganische Verbindungen sind daher allgemein synthetischer Natur.¹⁸

Die Elektronegativität von Silicium (Pauling) reiht sich mit 1.9 zwischen dem organischen Kohlenstoff (2.55) und den echten Metallen wie Lithium oder Aluminium (1.0–1.6) ein. Die meisten siliciumorganischen Verbindungen sind daher polarisiert. Aufgrund des milden metallischen Charakters des Siliciums ist die Polarisierung der Bindungen, im Vergleich zu metallorganischen Verbindungen, recht schwach. Dies verleiht vielen siliciumorganischen Verbindungen eine deutlich höhere Stabilität, im Vergleich zu metallorganischen Substanzen. Siliciumorganyle sind häufig stabil gegenüber Wasser und Sauerstoff und lassen sich wie organische Verbindungen handhaben. Analog zu den klassischen Kohlenstoffverbindungen existieren auch in der siliciumorganischen Chemie Strukturen wie beispielsweise Ketten, Cyclen, Aromaten oder Heterocyclen.³⁷

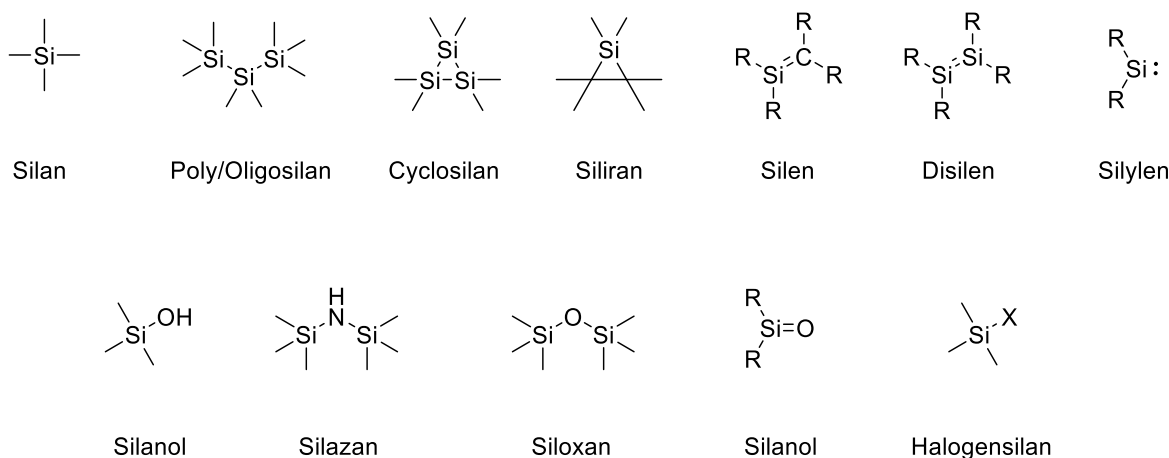


Abbildung 18: Wichtige siliciumorganische Verbindungen und deren Nomenklatur. R=organischer Rest, X=F, Cl, Br, I.

Die enge Verwandtschaft des Siliciums mit dem Kohlenstoff lässt vermuten, dass ihre Chemie viele Gemeinsamkeiten hat. Dies trifft zwar für die vierfach Kohlenstoff-substituierten Silane meistens zu, allerdings ist die Reaktivität allgemein deutlich höher als bei den Kohlenstoff-Verwandten. Zu erklären sind die Unterschiede der Reaktivität durch den größeren Atomradius (Si: 1.06 Å, C: 0.66 Å), die niedrigere Elektronegativität und die Auswirkungen von energetisch niedrigen Orbitalen.¹⁸

Bei den meisten stabilen siliciumorganischen Verbindungen ist das Silicium analog zum Kohlenstoff tetraedrisch koordiniert und kann daher Chiralität besitzen. Die Orbitale besitzen in dieser Form ebenfalls eine sp^3 -Hybridisierung. Höhere Koordinationen sind durch Beteiligung der verfügbaren leeren d -Orbitale möglich (trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch).¹⁸

Aufgrund des Unterschieds der Elektronegativität zwischen Si und C ist das Si-Atom polarisiert. Die Polarisierung des Siliziums ist elektropositiv ($Si^{\delta+}-C^{\delta-}$). Die Reaktivität gegenüber nukleophilen Verbindungen ist im Vergleich zu Kohlenstoffverbindungen deshalb deutlich höher.¹⁸ Bei den Bindungsstärken unterscheiden sich Si und C deutlich. Bindungen zwischen Si und Sauerstoff und den Halogenen sind wesentlich stabiler. Hier ist vor allem die Si-F-Bindung hervorzuheben, die als die stabilste Bindung überhaupt gilt. Bei Polysiloxanen ist die Si-O-Bindung der Grund für die hohe Stabilität der Polymere. Die Bindungen zwischen Si und N, Si oder H sind im Gegensatz deutlich instabiler als bei Kohlenstoffverbindungen. Silylamine mit der Struktur R_3Si-NH_2 sind beispielsweise sehr anfällig und nur mit großen Resten existent. Si-N-Verbindungen finden als hydrolyseempfindliche Silazane $R_3Si-NH-SiR_3$, ebenso wie Hydridosilane (Si-H) industrielle Verwendung.¹⁸

Die Bindungsstärke allein ist jedoch hinsichtlich der Reaktivität der Bindung nicht aussagekräftig. Die Bindungsstärke bezieht sich immer auf die freiwerdende Energie bei einem homolytischen Bindungsbruch, welcher bei Si-X-Bindungen selten vorkommt. Silane gehen aufgrund der Polarität der Bindung viel eher ionische Reaktionen ein ($R_3SiX \rightarrow R_3Si^+ + X^-$). Dies führt trotz hoher Bindungsenergien zu einer hohen Hydrolyseanfälligkeit beispielsweise für Halogensilane, die sich an feuchter Luft schnell unter Freisetzung der Halogenwasserstoffe zersetzen. Die Reaktivität der Halogensilane nimmt mit steigender

Ordnungszahl zu. Weiterhin ist dies auch der Grund für die Labilität von Polysiloxanen gegenüber starken Säuren oder Basen.¹⁸

Die hohe Reaktivität der Halogensilane gegenüber Nucleophilen macht sie zu vielseitigen Ausgangsverbindungen in der Siliciumchemie. Insbesondere Chlorsilane haben durch ihre gute Zugänglichkeit über den Müller-Rochow-Prozess industriell eine Schlüsselrolle. Halogensilane lassen sich allgemein sehr einfach mit Metallorganen wie Organolithium-Verbindungen oder Grignard-Reagenzien substituieren. Auf diese Weise können Schutzgruppen oder weitere funktionelle Gruppen effizient addiert werden. Hydridohalogenosilane sind außerdem kompatibel mit Vinyl-Verbindungen in der Hydrosilylierung mit Pt-Katalysatoren. Eine Auswahl nützlicher Reaktionen von Chlorsilanen zur Synthese komplexer Moleküle ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

18, 38

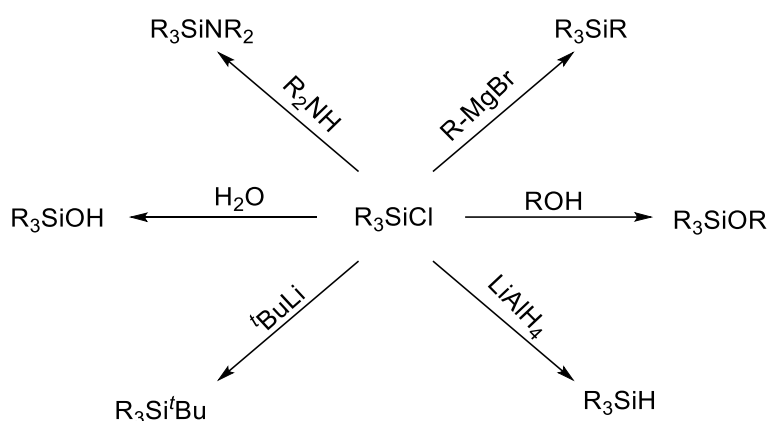


Abbildung 19: Schematische Reaktivität von Chlorsilanen mit Nucleophilen, metallorganischen Reagenzien und Reduktionsmitteln.^{18, 38}

Die Substitution an Siliciumzentren durch Nucleophile unterscheidet sich von der klassischen nucleophilen Substitution in der organischen Chemie. Wegen der erleichterten Polarisierbarkeit des Si-Atoms und der energetisch niedrigen Reaktionsbarriere ist ein Nucleophiler Angriff stark erleichtert. Es wird angenommen, dass der Mechanismus dem bimolekularen S_N2 -artigen Mechanismus mit fünfgliedrigem Übergangszustand gleicht. Durch den größeren Atomradius kann ein nucleophiler Angriff am Si-Atom von unterschiedlichen Seiten erfolgen und ist deshalb nicht konfigurationsselektiv wie bei normalen nucleophilen Substitutionen (Walden-Inversion). Es können dadurch sowohl Inversions- als auch Retentionsprodukte entstehen.^{18, 38}

Die Si–H-Bindung der Hydridosilane unterscheidet sich maßgeblich von der sehr stabilen C–H-Bindung durch ihre stärkere Polarisierung und hat Hydrid-Charakter. Die Bindungsatome sind im Vergleich zur C–H-Bindung invers polarisiert, wobei das Wasserstoffatom die negative Polarisierung trägt. Die Reaktivität von Hydridosilanen ist dadurch vergleichsweise sehr hoch und für synthetische Zwecke sehr nützlich. Hydridosilane können beispielsweise mit Halogenalkanen unter Abspaltung von Halogenwasserstoffen substituiert werden oder durch Umsetzung mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen halogeniert werden. Die wichtigste Reaktion der Hydridosilane ist die katalysierte Hydrosilylierung an Olefine. Durch die erleichterte Hydrid-Abspaltung sind Hydridosilane auch Reduktionsmittel und werden synthetisch eingesetzt. Die Kupplung von Hydridosilanen untereinander ist mit Katalysatoren unter Abspaltung von Wasserstoff möglich.^{18, 38-40}

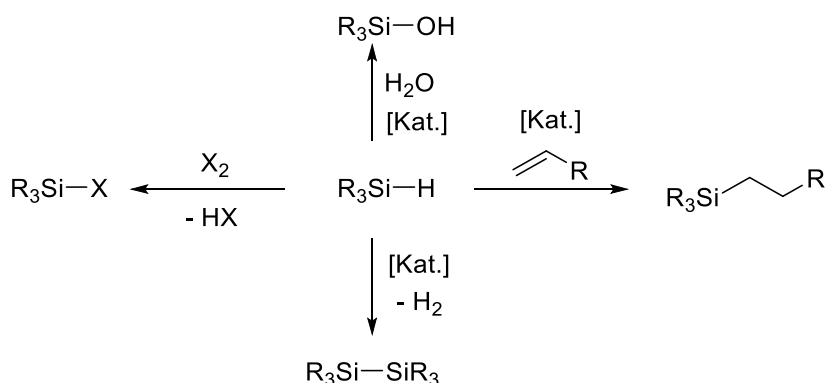


Abbildung 20: Reaktivität von Hydridosilanen. Halogenierung, Kupplung, Hydrosilylierung, Hydrolyse.

3.2 Silylene

Außerhalb der stabilen Oxidationsstufe +IV mit vierfacher Koordination existieren nur sehr wenige Siliciumverbindungen in anderen Oxidationsstufen. Durch die großen Unterschiede des Si-Atoms zum Kohlenstoff sind penta- und hexakoordinierte Verbindungen möglich und literaturbekannt. Ein praktischer Nutzen solcher hochkoordinierten Verbindungen wurde allerdings nicht gefunden. Im Fokus der aktuellen Forschung der Siliciumchemie stehen deshalb vor allem niedervalente Verbindungen in der Oxidationsstufe +II. Verbindungen

dieser Art galten lange Zeit als instabil und synthetisch schwer zugänglich.¹⁸ Mithilfe von großen Schutzgruppen und den elektronischen Effekten von Heteroatom-Substituenten konnte inzwischen eine große Zahl verschiedenster niedervalenter Siliciumverbindungen synthetisiert werden. Diese Verbindungen erwecken aufgrund ihrer vielfältigen Reaktivitäten Interesse in der Wissenschaft und Wirtschaft, beispielsweise als potentielle Katalysatoren.^{18, 41-42} Es wird allgemein versucht die elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetalle mit günstigeren und umweltverträglicheren Hauptgruppenmetallen oder Halbmetallen wie Silicium nachzubilden. Dieses Unterfangen wird erschwert durch die geringere Anzahl an Valenzelektronen des *s*- und *p*-Blocks und die dadurch verringerte Anzahl an möglichen Oxidationsstufen im Vergleich zu Übergangsmetallen. Generell sind Verbindungen der Hauptgruppenelemente in den unüblicheren Oxidationsstufen sehr reaktiv und bilden nur erschwert stabile Verbindungen aus (z. B. Carbene). Werden diese Verbindungen nicht ausreichend durch thermodynamische oder kinetische Stabilisierung geschützt, gehen diese in der Regel Folgereaktionen wie Oligomerisierungen oder Disproportionierungen ein. Die Stabilisierung von niedervalenten Siliciumverbindungen kann beispielsweise durch sterisch anspruchsvolle Liganden und Heteroatom-Liganden so angepasst werden, dass Raumtemperatur-stabile Silylene isolierbar sind.⁴²

3.2.1 Eigenschaften von Silylenen

Als Begründer der niedervalenten Siliciumchemie gilt vor allem *Robert West*, der durch die Entdeckung des ersten stabilen Disilens ($\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$) 1981 und eines stabilen *N*-Heterocyclischen Silylens 1994 (NHSi , analog zu *Arduengo*-Carbenen) die niedervalente Siliciumchemie einläutete.^{41, 43-45} Das erste isolierbare Silylen, das Decamethylsilicocen, wurde 1986 von *Jutzi* entdeckt.⁴⁶

Der wichtigste Vertreter der niedervalenten Siliciumchemie sind die divalenten, ungeladenen Silylene. Silylene entsprechen immer der Grundstruktur $\text{R}_2\text{Si(II)}$, wobei inzwischen eine Vielzahl an unterschiedlichen Resten R bekannt ist.^{41, 47} Namentlich orientieren sich die Silylene an die analogen divalenten Kohlenstoffverbindungen, den Carbenen. Wie alle Elemente der 14. Gruppe besitzt auch Silicium vier Valenzelektronen mit der Konfiguration $(ns)^2(np)^2$. Silylene und die schwereren Homologen unterscheiden sich allerdings bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften trotz derselben

Elektronenkonfiguration stark von den Carbenen. Der Grund für diesen Unterschied findet man bei den jeweiligen elektronischen Grundzuständen. Bei den stabilen Carbenen befinden sich die Valenzelektronen oftmals im Triplett-Zustand, wobei zwei Elektronen mit dem gleichen Eigendrehimpuls (Spin ungepaart) ein Diradikal ergeben. ^{42, 48}

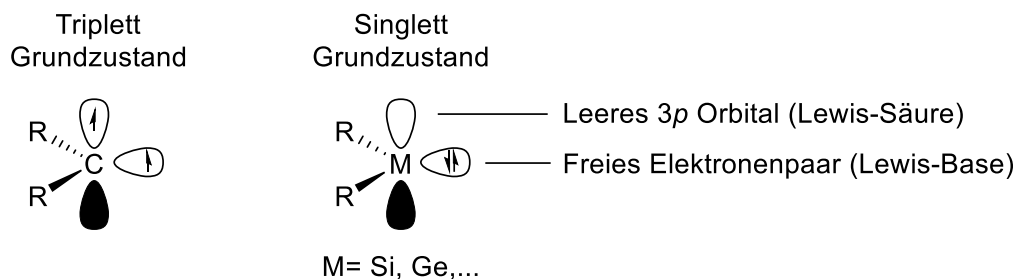


Abbildung 21: Vergleich der elektronischen Grundzustände bei Carbenen und Silylenen (und höheren Homologen).⁴⁷

In diesem Triplett-Zustand ist die Singlett-Triplett-Aufspaltung zwischen den 3s und 3p Orbitalen sehr gering und wirkt sich stabilisierend aus.⁴⁹ Innerhalb der Tetrel-Gruppe nimmt die Aufspaltung zwischen den 3s- und 3p-Orbitalen jedoch stark zu, wodurch für Silylene und die höheren Homologen der Triplett-Zustand nicht mehr möglich ist. Divalente Verbindungen des Siliciums und schweren Elementen liegen daher bevorzugt im Singlett-Zustand vor. Daraus ergibt sich für Silylene ein freies Elektronenpaar und ein freies 3p-Orbital, welche als Lewis-Säure und Lewis-Base interagieren können.⁴⁷

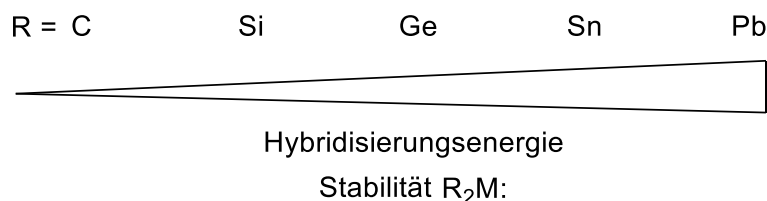


Abbildung 22: Mit steigender Hybridisierungsenergie steigt innerhalb der Tetrele auch die Stabilität der jeweiligen divalenten Verbindungen der Oxidationsstufe +2.⁴²

Bei den Triplett-Carbenen befinden sich beide Elektronen im niedrigeren und dadurch günstigeren sp^2 -Grenzorbital, wobei das höherliegende p-Orbital unbesetzt bleibt. Innerhalb der Kohlenstoffgruppe steigt die Hybridisierungsenergie dann mit steigender Ordnungszahl und erschwert die Ausbildung von Hybridorbitalen wie sie klassischerweise bei Kohlenstoff

auftreten. Die höheren effektiven Kernladungen und eine verringerte Überlappung der *s*- und *p*-Grenzorbitale erschweren die Ausbildung der Hybridorbitale und erhöhen die Energieaufspaltungen. Dies führt allgemein zu einer höheren Stabilität der schwereren Vertreter der divalenten Verbindungen im Singlett-Zustand. So sind beispielsweise Gernylene und Plumbylene im Singlett-Zustand deutlich stabiler als Silylene und benötigen weniger Stabilisierung durch die Substituenten.^{42, 50-49}

Der Singlett-Zustand der Silylene kann durch geeignete Substituenten stabilisiert werden. Man unterscheidet zwischen der kinetischen Stabilisierung durch sterisch abschirmende Liganden und thermodynamischer Stabilisierung durch elektronische Effekte. Ein stabilisierender Ligand ist nicht auf eine Möglichkeit beschränkt, sondern kann auch beide Arten der Stabilisierung wirkungsvoll miteinander verknüpfen.^{42, 47}

Als Liganden zur kinetischen Stabilisierung eignen sich alle Strukturen, die in der Lage sind das Si^{II}-Zentrum des Silylens durch den räumlichen Anspruch abzuschirmen. Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsreaktionen können dadurch effektiv durch eine erschwerte Annäherung zweier Silylene vermieden werden.⁴² Geeignete Gruppen für die kinetische Stabilisierung sind z. B. *tert*-Butyl, Trimethylsilyl, Supersilyl, Hypersilyl, HMDS, Dipp, Mes und ähnliche Vertreter mit großen Van-der-Waals Radien.^{42, 47}

Die thermodynamische Stabilisierung kann durch mehrere verschiedene elektronische Effekte erreicht werden. Der Einsatz von elektronegativen Elementen als Substituenten ist beispielsweise eine wirkungsvolle Maßnahme zur Stabilisierung. Die elektronenziehenden Heteroatome entziehen dem nichtbindenden HOMO Elektronendichte und stabilisieren damit das Silylen (σ -Akzeptor Stabilisierung). Zusätzlich können Verbindungen mit freien Elektronenpaaren, wie sie z. B. bei Stickstoff- und Phosphorverbindungen auftreten, mit dem leeren *p*-Orbital des Silylens interagieren und somit ebenfalls den Singlett-Zustand stabilisieren (π -Donor Effekt). Die Stabilisierung erfolgt dabei durch Ausbildung einer π -Bindung und der daraus resultierenden energetischen Absenkung des *p*-Orbitals (LUMO).^{42, 50-51}

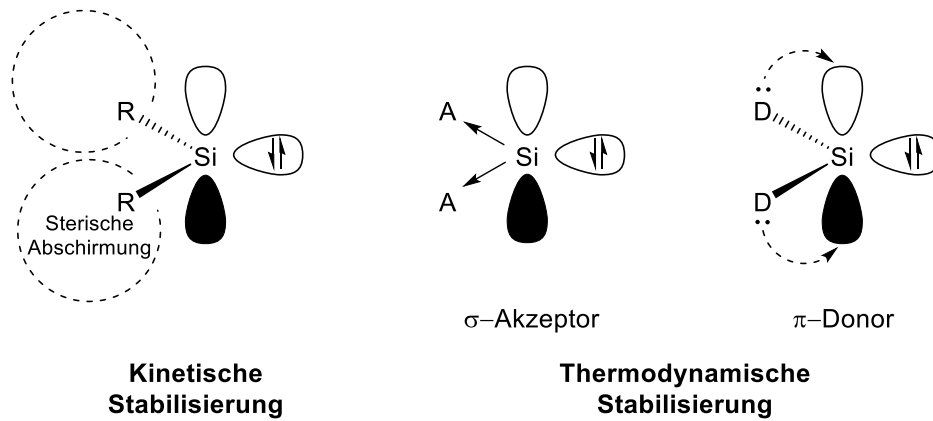


Abbildung 23: Möglichkeiten zur Stabilisierung von Silylenen. Kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Reste und thermodynamische Stabilisierung durch elektronische Effekte.¹⁸

3.2.2 Synthese von Silylenen

Die Synthese von Silylenen kann auf vielfältige Art und Weise geschehen. Die Synthesemethoden unterscheiden sich dabei stark in ihren Ausgangsverbindungen. Generell führen die Zersetzung von Polysilanen, die Pyrolyse von Silanen, die Reduktion von Dihalosilanen, die Fragmentierung von Silacyclen und diverse Eliminierungs- und Austauschreaktionen zu Silylenen.^{47, 50}

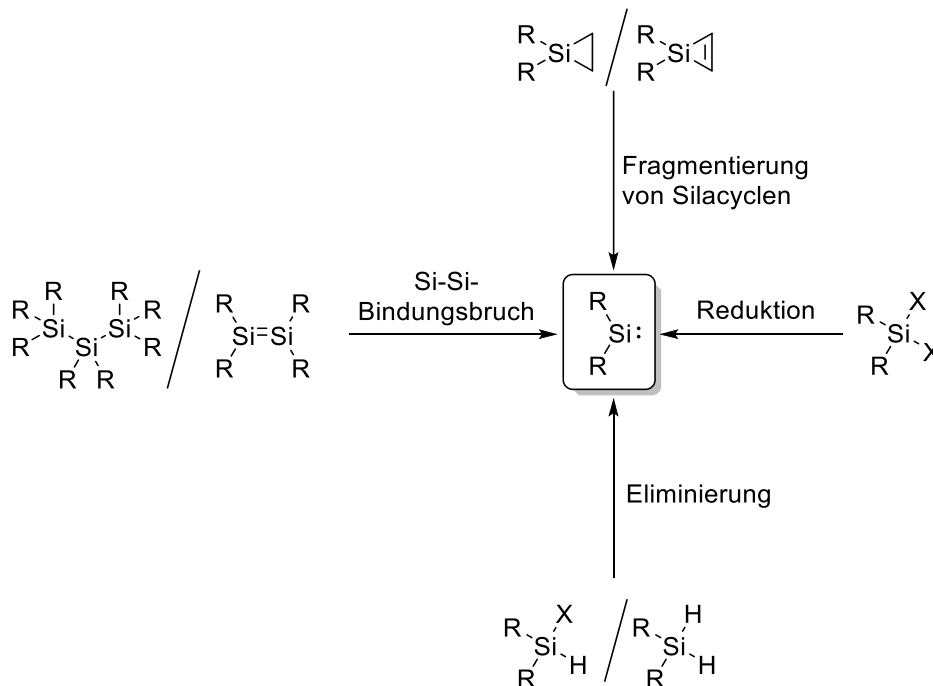


Abbildung 24: Wichtige Synthesemöglichkeiten für Silylene und andere schwere Tetrylene.^{47, 50}

Eine einfache Methode zur Herstellung von Silylenen ist die Zersetzung von Polysilanen. Bei dieser Methode wird die Labilität der Si–Si-Bindung ausgenutzt. Die Polysilane müssen aufgrund der normalerweise dreifach substituierten Endgruppen aus mindestens drei verbundenen Siliciumatomen bestehen, um ein Silylen generieren zu können. Daher eignen sich sowohl cyclische, als auch lineare Oligo- und Polysilane. Cyclische Trisilane können als ideale Silylenquellen gesehen werden, da aus jedem Si-Atom des Rings ein Silylen gebildet werden kann. Die Zersetzung von Disilanen führt nur in Ausnahmefällen zum erwünschten Silylen (z. B. Photolyse von Si_2Cl_6). Die Auswahl der Substituenten ist bei dieser Synthesemethode eingeschränkt, da die sterische Abstoßung von sehr großen Substituenten dessen Verwendung in Polysilanen verhindert. Bekannte Möglichkeiten die zum Si–Si-Bindungsbruch führen sind die Photolyse bei geeigneten Wellenlängen und die Thermolyse bei hohen Temperaturen. Zur Unterstützung der Silylenbildung aus Trisilanen können zusätzlich auch Übergangsmetallkatalysatoren zugegeben werden.^{45, 52-53}

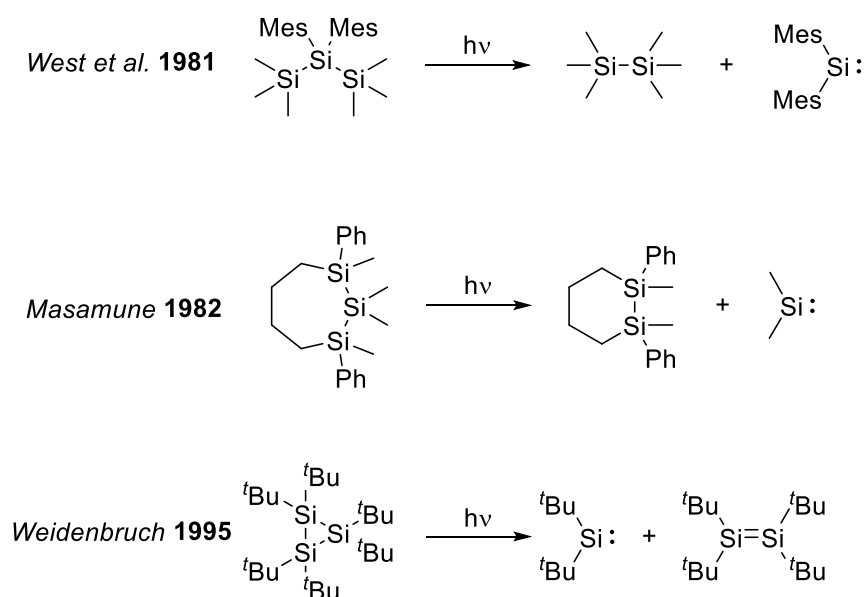


Abbildung 25: Synthesebeispiele für Silylenbildung durch Photolyse von Polysilanen.^{45, 52-53}

Weiterhin können Silylene aus dem Gleichgewicht zwischen Silylenen und Disilenen gewonnen werden, wobei ebenfalls der Si-Si-Bindungsbruch das Silylen generiert. Bei *Inoue et al.* liegt das Gleichgewicht zwischen dem Silylen mit dem entsprechenden Disilen auf der Seite des Disilens. Sowohl das Silylen als auch das Disilen gehen selektive Reaktionen ein. Mit Wasserstoff bildet sich beispielsweise selektiv aus dem Silylen das Dihydridosilan.⁵⁴

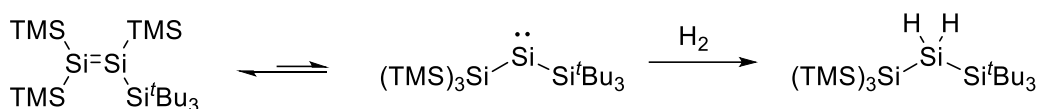


Abbildung 26: Beispiel für das Gleichgewicht zwischen Disilen und Silylen von Inoue et al.⁵⁴

Die Reduktion von Dihalosilanen mit starken Reduktionsmitteln ist eine sehr geläufige Methode zur Herstellung von Silylenen. Als Reduktionmittel werden beispielsweise reduzierende Metalle wie Li, Na, K, Mg, Na/K oder reduzierende Verbindungen wie KC_8 und Li-Naphthalenid verwendet. Die Wahl des Reduktionsmittels wirkt sich auf die Reaktionsprodukte aus. Eine klassische Nebenreaktion, die durch ein ungeeignetes Lösungsmittel passieren kann, ist die *Wurtz-Fittig*-Reaktion. Hierbei entstehen keine Silylene, sondern Polysilane. Durch die abnehmende Bindungsstärke der Si-Halogen-Bindungen mit steigender Ordnungszahl gelingt die Reduktion einfacher mit schwereren Halogenen. Die Si-F-Bindung ist zu stabil und eignet sich zur Synthese von Silylenen nicht sehr gut. Chlorsilane, Bromsilane und Iodsilane hingegen lassen sich deutlich einfacher reduzieren und werden zur Synthese eingesetzt. Das Lösungsmittel der Reduktionsreaktion ist meist ein polares, aprotisches Lösungsmittel wie beispielsweise THF.^{18, 47, 55}

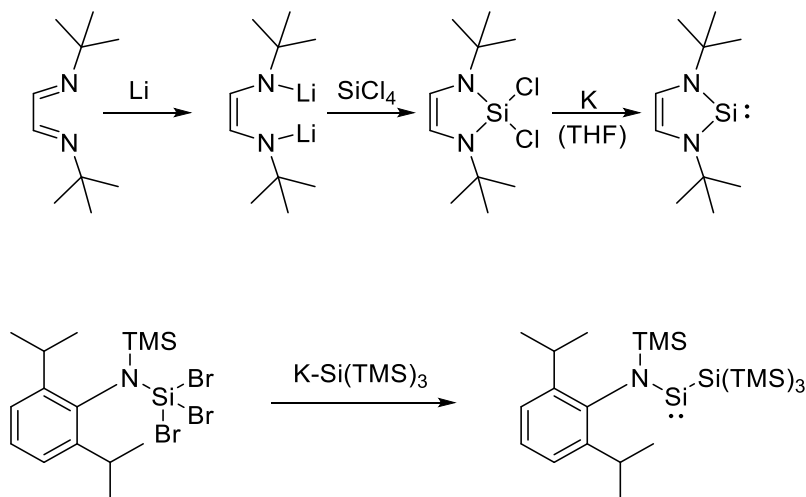


Abbildung 27: Synthese eines NHSi durch Reduktion eines Dichlorsilans mit Kalium⁵⁵ und Synthese eines acyclischen Silylens in einer einstufigen Reaktion ausgehend von einem Tribromsilan.^{42, 56}

Weiterhin können Silylene aus der Fragmentierung von Silaheterocyclen gewonnen werden. Die treibende Kraft ist hierbei die Verringerung der Ringspannung. Silacyclobutane (auch

andere höhere Heterocyclen) würden sich theoretisch eignen, sind aber durch den wenig gespannten Vierring zu stabil, um eine effektive Silylenquelle darzustellen. Die Thermolyse und Photolyse von Silacyclopropanen (Siliranen) führt zur Spaltung des Si–C-Dreirings und generiert Silylene und Alkene. *Seyferth et al.* beschrieben schon 1975 die Nutzung des ihrerseits gefundenen stabilen Silirans Hexamethylsiliran als effektive Quelle von Dimethylsilylen unter Thermolysebedingungen.⁵⁷ Die hohe Ringspannung und die Extrusion nicht-cyclischer Produkte machen Silirane zu hochreaktiven Verbindungen. In der Literatur sind mehrere Raumtemperatur-stabile (aber luftempfindliche) Silirane als Silylenquellen bekannt. Da Silirane die Additionsprodukte von Silylenen sind, können sie auch zur Stabilisierung von hochreaktiven Silylen genutzt werden. Oligomerisierungen und anderen Reaktionen kann so effektiv entgegengewirkt werden. Durch Spaltung des Silirans wird dann wieder das entsprechende Silylen generiert, welches dann Folgereaktionen eingehen kann.

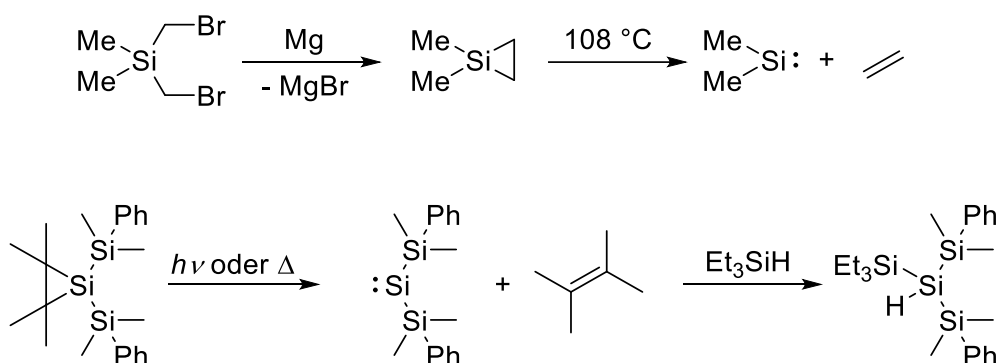
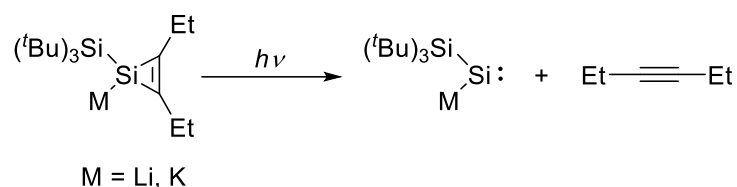
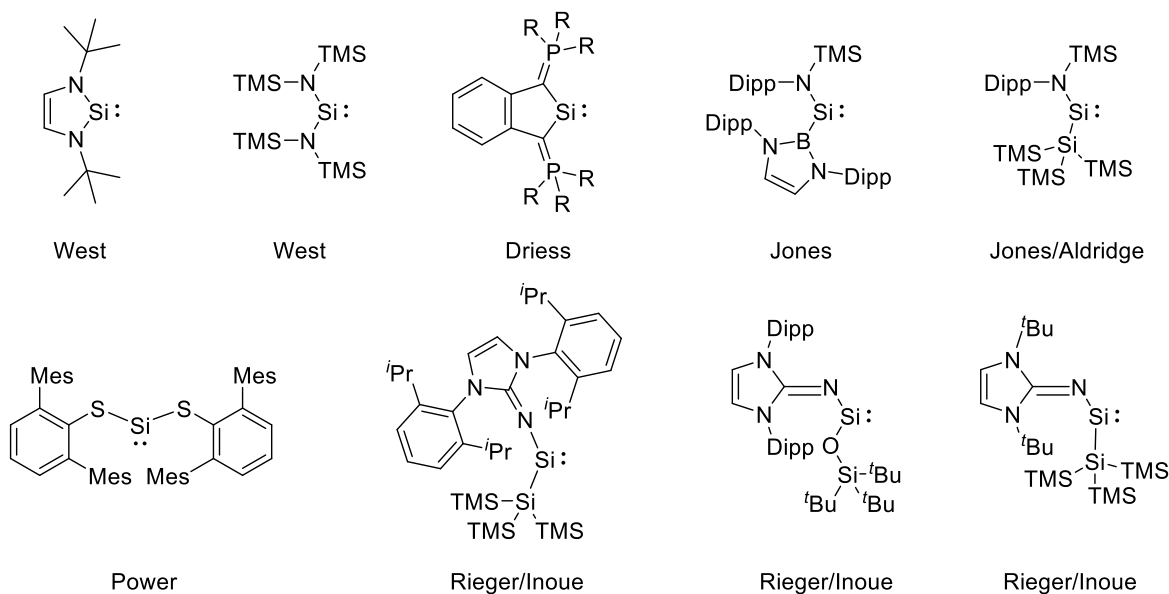


Abbildung 28: Beispiele für Silylenbildung aus Siliranen. Dimethylsiliran kann durch Wurtz-Kupplung hergestellt werden und ist eine Quelle für Dimethylsilylen.¹⁸Fink et al. untersuchten die Thermolyse und Photolyse von Siliranen und die Folgereaktionen der gebildeten Silylene.⁵⁸

Ebenso wie die verwandten Silirane sind auch Silirene in der Lage Silylene zu bilden. Analog zu den Siliranen werden auch Silirene thermisch oder photolytisch gespalten und generieren damit ein Silylen und ein Alkin.


 Abbildung 29: Synthesebeispiel für die photochemische Synthese von Silylenen aus Siliren.⁴⁹

Durch Verwendung des Grundgerüsts von den damals bekannten *N*-Heterocyclischen Carbenen, war es *Denk et al.* 1994 als erster möglich ein stabiles Silylen zu synthetisieren und zu isolieren.⁴⁴ Die Generierung des Silylens gelang durch Reduktion eines Dichlorsilans mit Kalium. Die NHC-Struktur stabilisiert das Silylen sowohl durch elektronische, als auch durch kinetische Effekte. Heutzutage ist eine große Bandbreite an Silylenen bekannt die durch unterschiedliche Methoden hergestellt werden können. Eine Auswahl an stabilen Silylenen ist in der folgenden Abbildung zusammengefasst.^{44, 59, 60, 61, 10, 62-65}


 Abbildung 30: Literaturbeispiele für Silylene mit unterschiedlichen Liganden. Während die ersten stabilen Silylene den cyclischen NHCs nachempfunden sind, existieren heute mehrere Beispiele für acyclische Silylene.^{44,59,60,61,10, 62-65}

3.2.3 Reaktivität von Silylenen

Die Stabilität und Reaktivität von Silylenen hängt direkt mit der HOMO-LUMO-Lücke bzw. mit der Singlett-Triplett Aufspaltung zusammen.⁴¹ Weil diese Faktoren durch die

eingesetzten Liganden bestimmt werden, lässt sich die Reaktivität und Stabilität durch eine geeignete Wahl der Liganden gezielt steuern. Da Tetrylene, bis auf die Carbene, in den meisten Fällen im Singlettzustand auftreten, haben sie einen ambiphilen Charakter. Zum einen ermöglicht das leere p -Orbital Interaktionen als Lewis-Säure, zum anderen ist das freie Elektronenpaar eine Lewis-Base. Durch diese Ambivalenz ergibt sich eine sehr vielfältige Reaktivität der Silylene.^{18, 42}

Die verschiedenen Reaktionen der Silylene gleichen oft denen der verwandten Carbene. Zu nennen sind hier vor allem Insertionen in σ -Bindungen und Additionen an ungesättigte Verbindungen (π -Systeme). In den meisten Fällen reagieren Silylene als Elektrophile und werden von Nukleophilen über das leere $3p$ -Orbital angegriffen. Weiterhin neigen Silylene zur Dimerisierung, wodurch Disilene entstehen, und auch zur Polymerisation. Dies geschieht jedoch nur, wenn die sterische Abstoßung dies zulässt. Die Polymerisation stellt die Rückreaktion der Silylensynthese durch Fragmentierung von Polysilanen dar.¹⁸

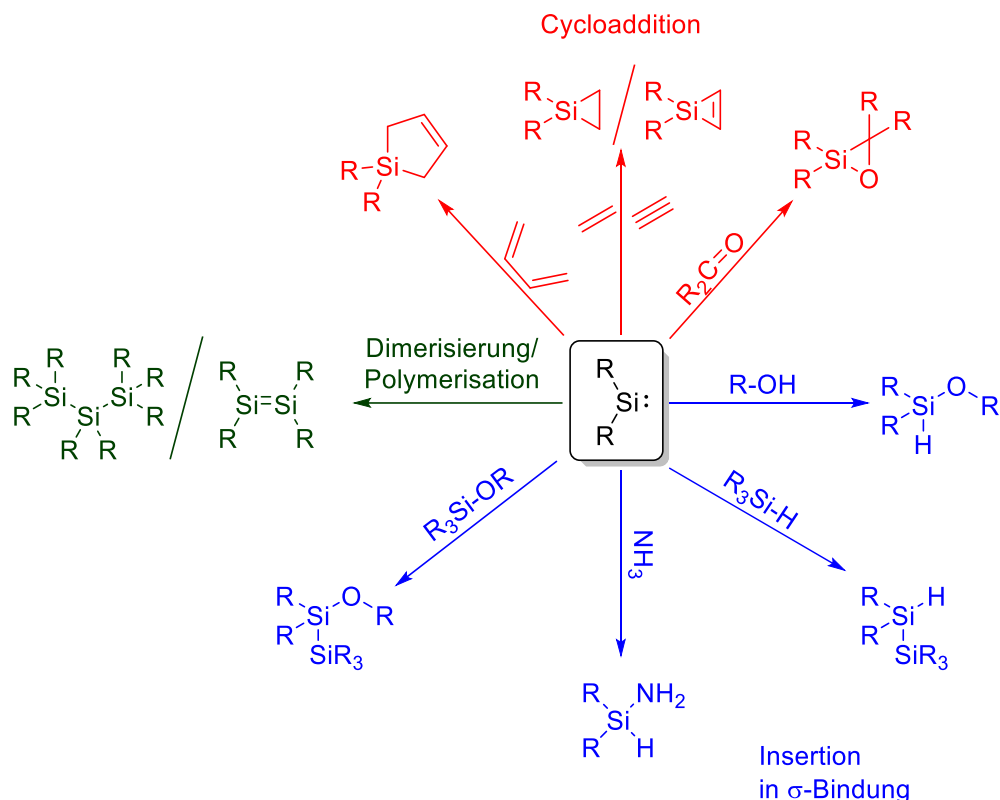


Abbildung 31: Reaktivität von Silylenen. Die vielfältige Reaktivität resultiert aus dem ambivalenten Charakter der Silylene.^{18, 58, 63, 66}

Besonders relevant für diese Arbeit sind die Insertionen in σ -Bindungen. Silylene insertieren beispielsweise sehr selektiv in Si–O-Bindungen. Alkoxysilane können somit in einer Additionsreaktion mit einem Silylen reagieren. Hierdurch entsteht ein Disilan und die Alkoxygruppe wandert auf das Silylen. Insertionen von Silylenen in Siloxanbindungen (Si–O–Si) sind nicht bekannt. Dies ist wahrscheinlich auf die niedrigere Polarität und die Abschirmung durch die Seitengruppen zurückzuführen. Weiterhin insertieren Silylene sehr selektiv und meist quantitativ in Si–H-Bindungen. Das Produkt der Insertion ist ein unreaktives Hydrido-Disilan. Diese Reaktion wird oftmals zum indirekten Nachweis von Silylenen verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von den Substituenten des Silylens ab und wird z. B. durch elektronegative Substituenten verlangsamt. Bei Alkoholen insertiert das Silylen in die O–H-Bindung und ergibt somit ein Hydrido-Alkoxysilan, welches durch die zwei unterschiedlichen Funktionalitäten synthetisch vertvoll ist. Carbene insertieren in C–H-Bindungen und ermöglichen damit eine sehr nützliche Chemie. Beispielsweise können die sehr unreaktiven Oberflächen von Polyolefinen durch eine Insertion von Carbenen in die C–H-Bindungen funktionalisiert oder vernetzt werden.⁶⁷⁻⁶⁸ Bei Silylenen wird diese Reaktivität nicht beobachtet. Nur sehr azide C–H-Verbindungen (z. B. Acetylen) können von Silylenen angegriffen werden. Zu den Insertionsreaktionen gehören auch die Reaktionen von Silylenen mit Sauerstoff und Wasser. Mit Wasser entstehen zur Kondensation neigende, sehr reaktive Silanole. Mit Sauerstoff können beispielsweise Cyclodisiloxane entstehen.^{18, 69}

Zusätzlich zu den Insertionen ist auch die Addition an π -Systeme von großer Bedeutung. Vor allem sind hier die Reaktionen mit Alkenen und Alkinen zu Siliranen und Silirenen zu nennen. Die Umsetzung von Siliranen zu Silylenen durch Photolyse oder Thermolyse ist reversibel. Bleibt das bei der Spaltung entstandene Olefin für das Silylen zugänglich, bildet sich ein Gleichgewicht aus.

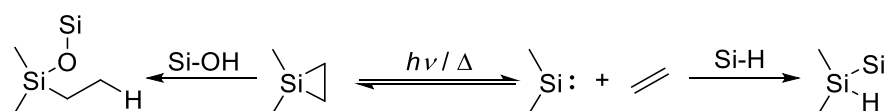


Abbildung 32: Reaktionsgleichgewicht zwischen Siliranen und Silylenen unter Thermolysebedingungen und mögliche Folgereaktionen.¹⁸

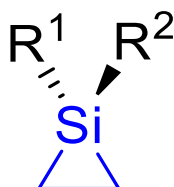
Bei der Umsetzung von Silylenen mit 1,3-Dienen entstehen Silacyclopentene. Mechanistisch unterscheidet sich die Reaktion von einer normalen [4+1]-Cycloaddition. Das Silylen greift zuerst eine einzelne Vinylgruppe an und bildet ein Siliran, welches mit der zweiten Vinylgruppe in einer Vinyl-Cyclopropan-Umlagerung zum Fünfring weiterreagiert.¹⁸ Weniger relevant sind die bekannten Additionen mit anderen π -Systemen wie Ketonen, Isonitrilen oder auch Isocyanaten.¹⁸

Trotz der vielfältigen Reaktivität haben Silylene bis heute keine bedeutende industrielle Bedeutung. Bis auf Oberflächenbehandlungen mit Hydridosilanen oder Chlorsilanen, bei denen hochreaktive Silylene als Zwischenstufen vorkommen können, ist in der Literatur nichts bekannt.⁷⁰ In der Katalysatorforschung werden Silylen-Liganden für Metallkatalysatoren oder die Silylene selbst auf eine mögliche katalytische Wirkung untersucht.⁴²

3.3 Silacyclopropane

3.3.1 Eigenschaften von Silacyclopropanen

Silacyclopropane, oder nach *Hantzsch-Widman*-Nomenklatur auch Silirane, sind hochgespannte dreiatomige Heterocyclen aus einem Silicium- und zwei Kohlenstoffatomen. Strukturell ähneln Silirane stark den Cyclopropanen, allerdings unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Reaktivität enorm. Das Siliciumatom der Silirane trägt zwei Substituenten (R^1 , R^2). Die Größenordnung der Substituenten reicht in der Literatur von Wasserstoff bis hin zu sterisch stark anspruchsvollen Resten. Für die Substituenten der Kohlenstoffatome trifft dasselbe zu.



Silirane sind die Additionsprodukte von hochreaktiven Silylenen an Olefine. Sie besitzen nicht mehr die Reaktivität des vorhergehenden Silylens, weisen aber immer noch eine

außerordentlich hohe Reaktivität auf. Im Gegensatz zu Silylenen, die durch sehr komplexe Liganden stabilisiert werden müssen, können Silirane schon bei deutlich geringerer Substitution Raumtemperatur-stabil sein. Die trotzdem hohe Reaktivität hat mehrere Ursachen. Zum einen führen die unterschiedlichen Elektronegativitäten, anders als bei Cyclopropanen, zu polarisierten Bindungen. Die polarisierte $\text{Si}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ -Bindung kann von nukleophilen oder auch elektrophilen Verbindungen viel leichter angegriffen werden als bei den neutralen Cyclopropanen. Weiterhin ist die Ringspannung in Siliranen sehr hoch und wirkt sich daher destabilisierend auf die Verbindungen aus. Bei Cyclopropanen entsprechen die Bindungswinkel 60° . Der ideale und energetisch niedrigste Bindungswinkel wäre bei einer sp^3 -Hybridisierung 109.5° . Dadurch entsteht zwar eine deutliche Ringspannung bei Cyclopropanen, allerdings ist diese noch in einem moderaten Bereich und hat eine (im Vergleich) stabile Verbindung zur Folge. Bei Siliranen hingegen weichen die Bindungswinkel von den idealen 60° ab und spannen damit den Dreiring noch stärker.⁷¹⁻⁷³

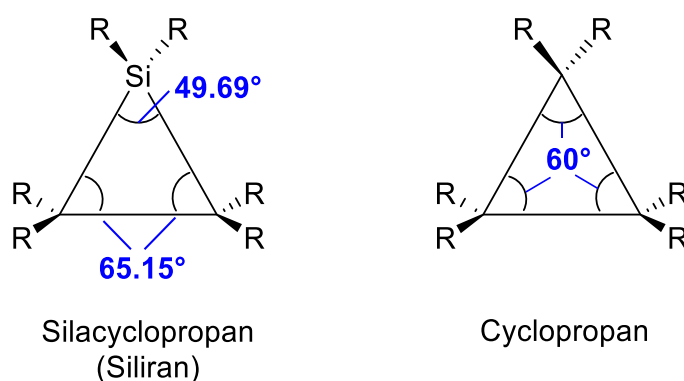


Abbildung 33: Vergleich der Bindungswinkel zwischen Siliranen und Cyclopropanen.⁷¹⁻⁷³

Zusätzlich werden Silirane deutlich weniger als ihre Kohlenstoff-Analoga durch Delokalisierung der Elektronen im Ring stabilisiert. Man geht beim *Dewar*-Modell davon aus, dass die sechs Bindungselektronen bei Cyclopropan durch eine σ -Aromatizität delokalisiert werden. Diese Delokalisierung ist bei Cyclobutan vermutlich für eine vergleichsweise geringe Ringspannung verantwortlich.⁷⁴⁻⁷⁶ Bei Siliranen sind die unterschiedlich großen Orbitale und auch die Orbitalenergien weniger geeignet für eine solche Delokalisierung (schlechtere Überlappung). Die Stabilisierung durch diesen Effekt kommt hier deshalb nicht zum Tragen.⁷¹⁻⁷³

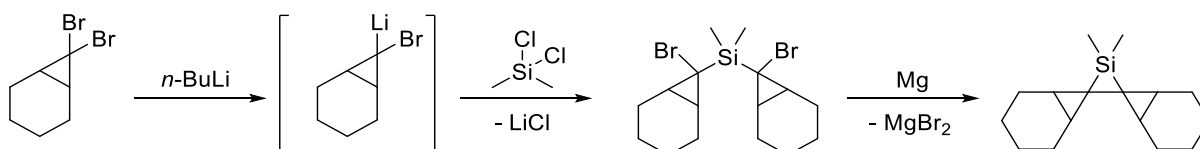
Tabelle 3: Vergleich der Eigenschaften zwischen Siliranen und Cyclopropan.⁷¹⁻⁷³

	Siliran	Cyclopropan
C–C-Bindungslänge	1.55 Å	1.50 Å
Ringspannungsenergie	150 kJ/mol	117 kJ/mol
Elektronen-Delokalisation	gering	hoch
Stabilität	gering	hoch, luftstabil
Reaktivität	sehr hoch	ähnlich Alkenen

Die hohe Reaktivität erschwert sowohl die Synthese als auch die Handhabung von Siliranen. Bis auf zwei Ausnahmen sind alle Silirane empfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff und müssen mithilfe von Schutzgastechniken gehandhabt werden. Die C–C-Bindung der Silirane ist deutlich stabiler als die beiden Si–C-Bindungen. Bei einem nukleophilen Angriff oder bei der Fragmentierung eines Silirans werden deshalb immer die Si–C-Bindungen gespalten.⁷⁷

3.3.2 Synthese von Silacyclopropanen

Die ersten Versuche Silirane synthetisch herzustellen, orientierten sich an der Herstellung der damals bekannten Cyclopropane. Bei der sogenannten *Gustavson-Reaktion* wird ein 1,3-Dihalopropan mit Zink umgesetzt, um den gewünschten Dreiring zu erhalten.⁷⁸ Diese Synthesestrategie konnte allerdings nicht direkt auf die Herstellung der Silacyclopropane übertragen werden, da vor allem ungewünschte Neben- bzw. Folgereaktionen wie Oligomerisation und Polymerisation stattfinden. Erst 1972 gelang es *Seyferth et al.* das erste stabile Siliran über eine *Wurtz-Kupplungsreaktion* mit Magnesium zu isolieren.⁷⁹


 Abbildung 34: Synthese des ersten isolierbaren Silirans durch Seyferth et al. 1972 durch eine Wurtz-Kupplung.⁷⁹

Neben der ersten Synthese eines Silirans durch die *Wurtz*-Kupplung sind mittlerweile mehrere Methoden zur Siliransynthese bekannt. Die Methoden basieren nicht wie bei der *Wurtz*-Kupplung auf der Bildung der C–C-Bindung, sondern auf der Cycloaddition von Silylenen oder Silylenoiden mit olefinischen Verbindungen. Die Methoden beruhen deshalb auf den Synthesemethoden von Silylenen, die bereits im vorherigen Kapitel vorgestellt wurden. Zu nennen sind hier Reduktionen von 1,3-Dihalosilanen, Fragmentierungen von Polysilanen und Silylen-Transfer-Reaktionen.

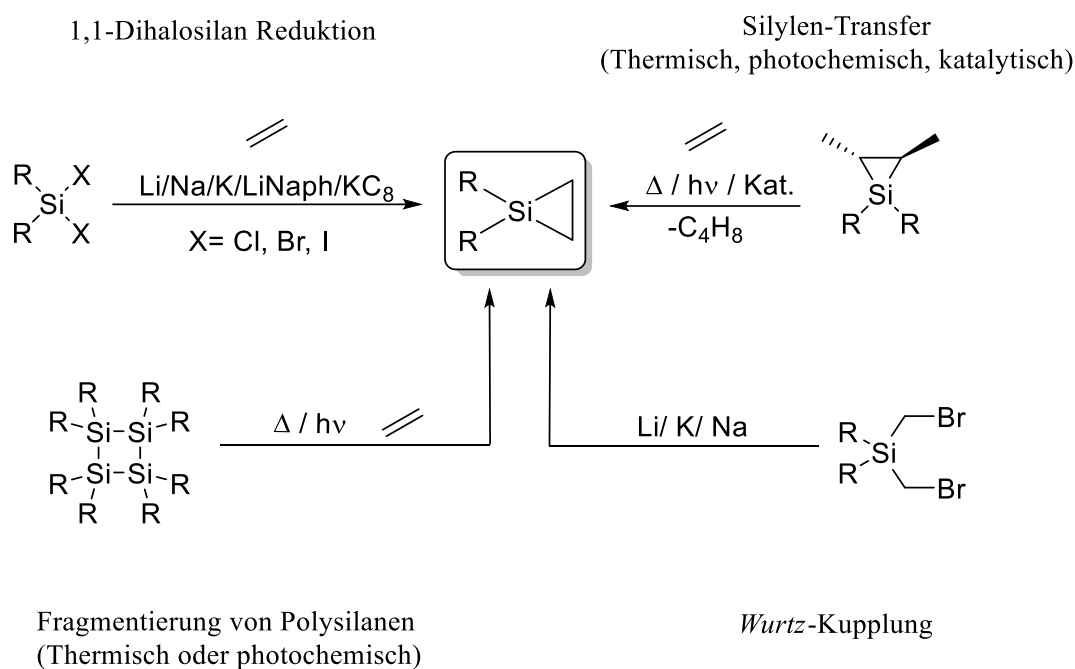


Abbildung 35: Synthesemöglichkeiten für Silirane. Bei der Fragmentierung von Polysilanen und dem Silylen-Transfer entstehen Silylene als Intermediate.

Fragmentierungen von Polysilanen können durch die Erzeugung eines intermediären Silylens zur Siliransynthese genutzt werden. Die Fragmentierung kann photochemisch oder thermisch erfolgen. Diese Methode nutzt die Labilität der Si–Si-Bindung und ihr Absorptionsverhalten unter UV-Licht aus. Polysilane absorbieren meist im ultravioletten Bereich und werden bei Wellenlängen von ca. 200–400 nm gespalten. Die Beschaffenheit des Substrats ist elementar für den Verlauf und die Atomökonomie der Reaktion. Bei Trisilanen, wie z. B. in Abb. 35, bildet sich aus dem Substrat ein Silylen und ein Disilan. Das Disilan kann zwar noch homolytisch gespalten werden, liefert aber kein Silylen mehr. Höhere Oligo- und Polysilane haben eine höhere Silylenausbeute. Grundsätzlich konkurriert

die homolytische Spaltung der Disilanbindungen mit der Extrusion von Silylenen. Die dabei gebildeten Silylradikale können Rekombinieren oder auch ungewollte Folgereaktionen eingehen. Eine ungünstige Folge der Nebenreaktionen ist die Vernetzung von Oligo- oder Polysilanen, welche zur Unlöslichkeit führt.⁸⁰ Besser geeignet zur Silylenextrusion sind kleinere Silacyclen, wie z. B. Cyclotrisilane bis Cyclohexasilane. Hier kommt es bei einer Silylenabspaltung zur Verkleinerung des cyclischen Moleküls. Die kleinstmöglichen Silacyclen, die Cyclotrisilane, können in drei freie Silylene zerfallen, teils über den Umweg eines Disilens. Die Ausbeute an Silylenen ist somit maximiert und es bleibt kein Rest zurück.^{66, 80-82} Kumada *et al.* konnten dies im Jahr 1972 nachweisen, indem sie Dodecamethylcyclohexasilan bei einer Wellenlänge von 250 nm bestrahlten.⁸³ Die Anwendung dieser Methode zur Synthese eines Silirans erfolgte durch Umsetzung von Diaryl-substituierten Silylenen mit 2-Buten zuerst 1988 durch Sekiguchi *et al.*⁸⁴ Weitere bedeutende Arbeiten zur Fragmentierung von Polysilanen und zur Addition an Alkene wurden von Weidenbruch *et al.* und Watanabe *et al.* durchgeführt.^{53, 85-90}

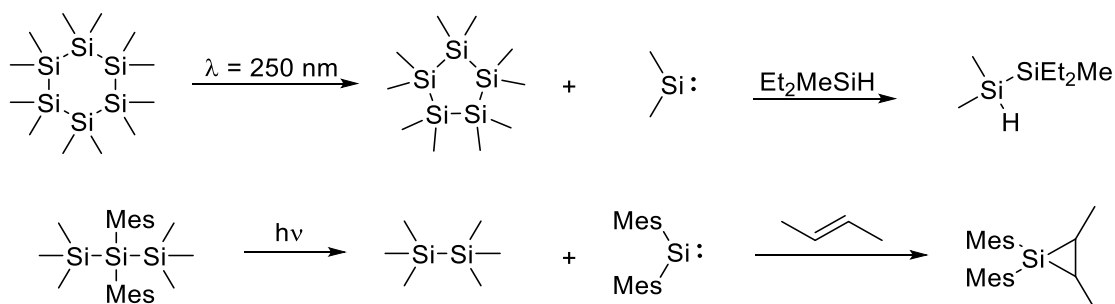


Abbildung 36: Beispiele für Fragmentierung von Polysilanen und anschließender Cycloaddition mit 2-Buten zur Synthese von Siliranen.⁸³⁻⁸⁴

Die One-Pot-Reduktion von 1,1-Dihalosilanen zu Silylenen und die anschließende Cycloaddition an Alkene ist eine deutlich effektivere Methode zur Gewinnung von Siliranen. Die gezielte Synthese von Dihalogen-Substraten mit komplexen Liganden gestaltet sich zusätzlich einfacher als die Synthese von komplexen Polysilanen. Die Halogensubstituenten sind in der Regel Chlor oder Brom. Weniger üblich sind Iod-Verbindungen, wobei diese aufgrund der hohen Reaktivität gute Ergebnisse liefern.⁹¹ Generell sind die schwereren Halogene deutlich reaktiver. Dies wird mit einer vereinfachten Polarisierbarkeit der schwereren Halogene erklärt.⁹² Die Reduktion kann laut Literatur mit gängigen Reduktionmitteln wie Alkalimetallen, Magnesium oder reduzierenden Verbindungen wie

z. B. Na/K, Na/Hg, Metall-Naphthaleniden und KC_8 durchgeführt werden. Als Lösungsmittel sind wie bei allen Halogen-Metall-Austauschreaktionen aprotische, polare Lösungsmittel wie z. B. THF geeignet.⁹³⁻⁹⁴ Zur Unterdrückung von Nebenreaktionen wird das Olefin in einem Überschuss eingesetzt.

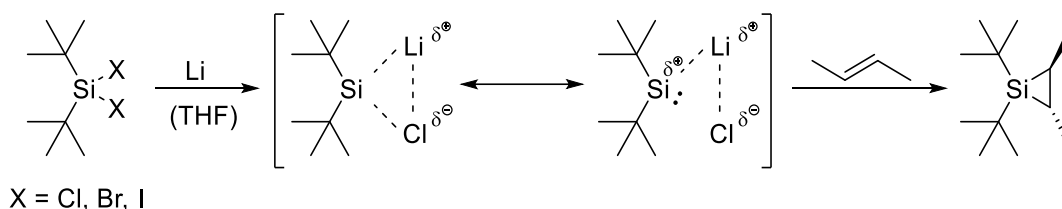


Abbildung 37: Mechanismus der Silylenreduktion mit postuliertem Silylenoid-Übergangszustand nach Boudjouk et al.⁹⁵

Mechanistisch verläuft die Synthese von Siliranen durch Reduktion von Dihalosilanen wahrscheinlich über Silylenoid-Intermediate. Wie auch bei Reduktionen von Kohlenstoffhalogeniden durch Alkalimetalle wäre auch ein radikalischer Mechanismus denkbar.⁹⁶ Die Bildung eines intermediären Silylens, welches anschließend an ein Olefin addiert, zählt auch zu den radikalischen Mechanismen. Boudjouk et al. diskutierten diese Möglichkeiten und vermuteten einen Mechanismus über Silylenoide.⁹⁵ Lee et al. zeigten später, dass durch die Reaktion eines Lithium-Bromsilylenoid mit diversen Olefinen gezielt Silirane hergestellt werden können und untermauerten damit die Silylenoid-Theorie.⁹⁷

Eine zusätzliche Alternative zur Modifikation von bestehenden Siliranen ist der Silylen-Transfer. Von einem bestehenden Siliran wird die Silylen-Einheit abgespalten und auf ein anderes Olefin übertragen. Die neu gebildeten Silirane können je nach Wahl des Olefins bzw. je nach Reaktionsführung im Gleichgewicht mit dem Ausgangssiliran oder vollständig umgesetzt vorliegen. Um das Silylen des Edukts freizusetzen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Thermolyse und Photolyse mit UV-Licht in Anwesenheit eines Olefins zum Abfangen des Silylens sind die klassischen Methoden.

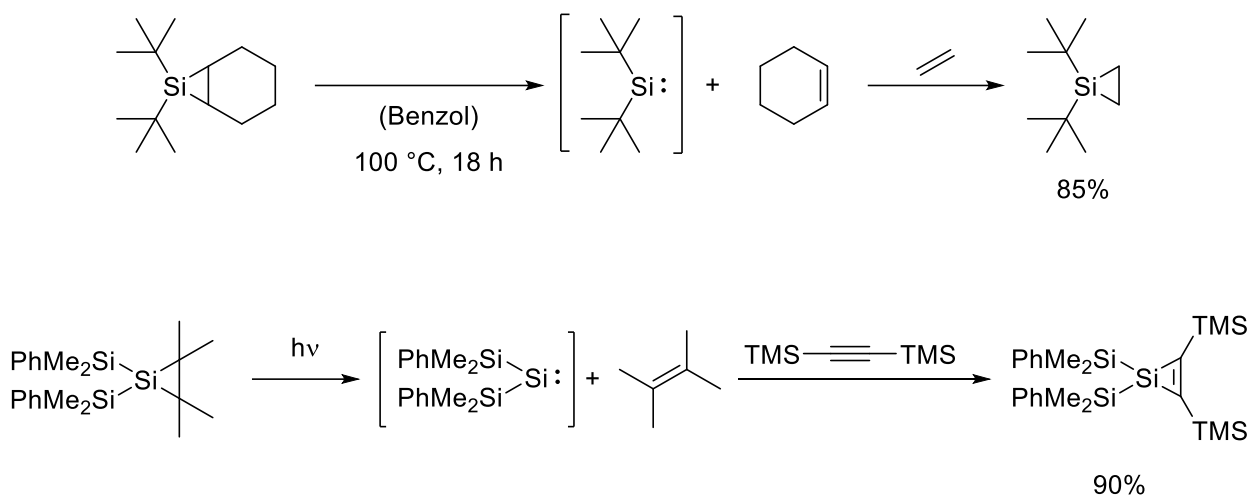


Abbildung 38: Thermische Silylen-Transferreaktion von Boudjouk et al.⁹⁴ Photochemischer Silylentransfer auf ein Alkin zur Silirensynthese.⁵⁸

Die Temperaturen, die zur Abspaltung des Silylens nötig sind, sind abhängig von der Stabilität des Ausgangssilirans. Hexamethylsiliran kann beispielsweise schon bei 60 °C zersetzt werden.⁹⁸ Cyclohexyl-di-*tert*-butylsiliran benötigt hingegen 100 °C.⁹⁴

Die Photolyse von Siliranen mit anschließender Silylenreaktion ist in der Literatur bekannt, wurde bis jetzt aber nicht zur Synthese von Siliranen verwendet. Es sind allerdings analoge Reaktionen mit Alkinen bekannt, bei denen Silirene entstehen.^{58, 94}

Bei Siliransynthesen durch Silylen-Transfer ist die Stabilität von Produkt und Edukt elementar wichtig für das Gelingen der Reaktion. Vor allem ist dabei die Stabilität des Produkts zu berücksichtigen. Unter Thermolysebedingungen oder unter konstanter Bestrahlung zersetzt sich nicht nur das Edukt, sondern auch das Produktsiliran. Falls das aus der Fragmentierung entstandene Olefin nicht aus der Reaktion entfernt wird, muss das Produkt zwangsläufig stabiler als das Edukt sein. Das Reaktionsgleichgewicht wird sonst immer auf der Seite des stabileren Silirans liegen. Anschaulich wird dies durch Synthesebeispiele von Boudjouk et al.. Zersetzt man unter Thermolysebedingungen und in Anwesenheit von Ethylen Cyclohexyl-di-*tert*-butylsiliran, das durch die doppelte Ringspannung sehr reaktiv ist, entsteht das weniger substituierte (aber stabilere) Di-*tert*-butylsiliran in guten Ausbeuten. Verwendet man in dieser Reaktion Dimethyl-di-*tert*-butylsiliran als Substrat, wird kein Produkt beobachtet. Das Gleichgewicht liegt hier nach dem Abkühlen wieder komplett auf der Seite des Edukts.⁹⁴

Die Addition der Silylene an Olefine verläuft stereospezifisch. Verwendet man *cis*-Olefine, entsteht das *cis*-Siliran, bei *trans*-Olefinen entsteht das *trans*-Produkt.⁹⁵

Eine weitere Möglichkeit des Silylen-Transfers ist die katalytische Übertragung der Silyleneinheit eines Silirans auf ein Olefin. Diese Methode wurde intensiv von *Woerpel et al.* untersucht.⁹⁹⁻¹⁰⁵ *Woerpel* verwendet als Ausgangsverbindung das labile Cyclohexyl-di-*tert*-butylsiliran, womit die Synthese einer großen Bandbreite an Di-*tert*-butylsiliranen in hohen Ausbeuten gelingt. Der größte Vorteil des metallkatalysierten Silylen-Transfers sind die milderen Bedingungen. Es können bei Temperaturen, die deutlich unter den Zersetzungspunkten von Siliranen liegen, Silylen-Transfers durchgeführt werden. *Woerpel et al.* untersuchten die katalytische Aktivität von mehreren Metallverbindungen bei Temperaturen von -27 °C bis +80 °C. Die höchste katalytische Aktivität wurde bei Kupfer- und vor allem Silberverbindungen beobachtet. Diese Katalysatoren tolerieren auch eine große Bandbreite an Olefinen in der Cycloaddition. Silbertriflat katalysiert den Silylenttransfer schon bei -27 °C und erzielt dabei in kurzer Zeit quantitative Umsätze.^{101, 104-106}

106

Tabelle 4: Von *Woerpel et al.* getestete Verbindungen und ihre katalytische Aktivität in der Silylen-Austauschreaktion.^{101, 104-106}

Katalysator (10 mol%)	Temperatur [°C]	Reaktionszeit	Umsatz [%]
Thermolyse ohne Kat.	130	36 h	100
Zn(OTf) ₂	55	12 h	95
CeCl ₃	25	15 h	69
Cu(OTf) ₂	25	17 min	100
AgOTf	-27	2 h	100
AgOC(O)CF ₃	-27	2 h	100

Bei manchen Katalysatoren, wie z. B. Zinkverbindungen, wird die katalytische Aktivität auf eine Koordination der Reaktanden zurückgeführt. Für Cu- und Ag- Katalysatoren postulierten *Woerpel* und *Driver* einen Katalysezyklus, bei dem das Edukt-Siliran oxidativ an das Metallzentrum addiert. Durch die reduktive Eliminierung entstehen wieder Silirane und der Katalysator wird zurückgebildet. Die Silber-Übergangszustände konnten im ²⁹Si-NMR nachgewiesen werden.¹⁰²

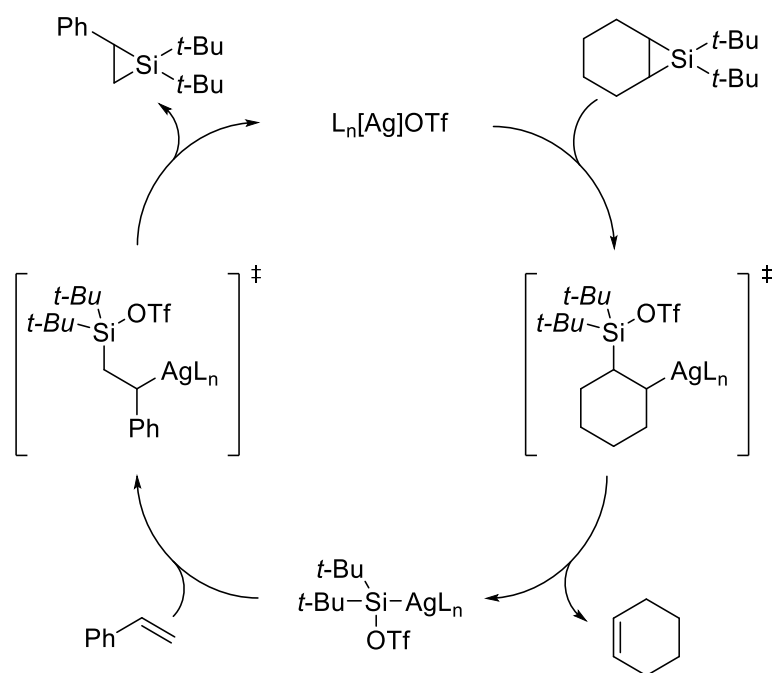


Abbildung 39: Von Woerpel und Driver postulierter Mechanismus des Ag-katalysierten Silylen-Transfers.¹⁰²

3.3.3 Reaktivität und Stabilität von Silacyclopropanen

Die Stabilität der Silirane bei Raumtemperatur ist stark abhängig von den elektronischen und sterischen Effekten der Liganden. Bis auf sehr wenige Beispiele sind die folgenden Verbindungen zwar thermisch stabil, reagieren aber intensiv mit Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff. Die Handhabung muss deshalb stets unter Schutzgas erfolgen. Die ersten stabilen Silirane wurden ausschließlich durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert. Das erste stabile Siliran war ein komplexer, sterisch stabilisierter Dispiro-Siliran-Polycyclus von *Seyferth*.¹⁰⁷ Das ebenfalls von *Seyferth* synthetisierte Hexamethylsiliran ist strukturell sehr ähnlich, aber deutlich instabiler. Die Isolierung des reinen Silirans ist aufgrund der hohen Reaktivität nicht gelungen.⁹⁸ *Seyferth* erklärt die höhere Stabilität der Spiroverbindung mit sterischer und elektronischer Stabilisierung durch Hyperkonjugation.¹⁰⁷

Boudjouk et al. fanden später mit den Di-*tert*-butylsiliranen ein sehr stabiles Substitutionsmuster.⁹⁵ Auf dieser Basis wurden die meisten stabilen Silirane entwickelt, beispielsweise das Cyclohexyl-di-*tert*-butylsiliran. Sogar ohne Substituenten an den Kohlenstoffatomen sind Di-*tert*-butylsilirane stabil (Cycloaddukt mit Ethylen).⁹⁴ Stabile Silirane mit Heteroatom-Liganden wie Siloxy-, Imino- oder Silyl- sind beispielsweise von *Rieger* und *Inoue* bekannt.^{42, 64}

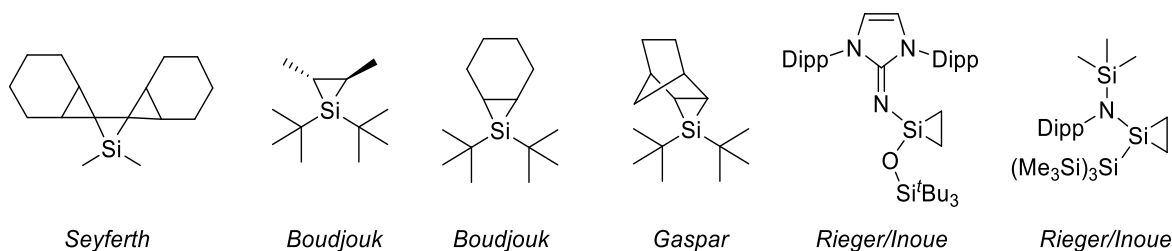


Abbildung 40: Literaturbekannte Beispiele für Raumtemperatur-stabile Silirane (unter Schutzgas).^{10, 56, 91, 94-95, 107}

Silirane zerfallen teils auch trotz hoher Stabilisierung schon bei Raumtemperatur in Silylen und Olefin. Das von *Power* publizierte Siliran mit sterisch extrem anspruchsvollen Schwefel-Substituenten (Abbildung 41) kann zwar durch einen Überschuss von Ethylen synthetisiert werden, zersetzt sich allerdings schon bei Raumtemperatur. Das Silylen ist hier stabiler als das Siliran.¹⁰⁸

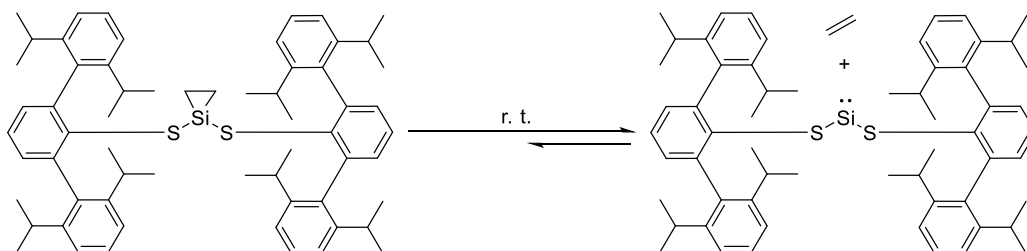


Abbildung 41: Kinetisch hochstabilisiertes Siliran von Power, welches bei Raumtemperatur nicht stabil ist und Ethylen abspaltet.¹⁰⁸

In der Literatur sind nur wenige Silirane bekannt, die sowohl Raumtemperatur-stabil als auch unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff sind. *Fink et al.* publizierten ein Disiliran mit jeweils vier Methylgruppen am Siliranring und jeweils einer *tert*-Butylgruppe am Silicium. Die Siliraneinheiten sind direkt als Disilan verbunden. Das Disiliran ist laut *Fink* ein wachsartiger Feststoff und an Luft lagerfähig. Wird die *tert*-Butylgruppe durch kleinere Reste ersetzt, verliert das Disiliran seine Stabilität an Luft.¹⁰⁹ *Gaspar et al.* beschreiben die Gruppe der Diadamantylsilirane als generell sehr stabil und lagerfähig bei Raumtemperatur. Die Stabilität wurde nur durch kurzzeitiges Einleiten von Luft untersucht, wobei keine Veränderung festzustellen war.⁹¹ *Kira et al.* beschreibt ein luftstabiles Dispirosiliran und Diarylsilirane, welche aus Ethanol kristallisiert werden können.¹¹⁰⁻¹¹¹

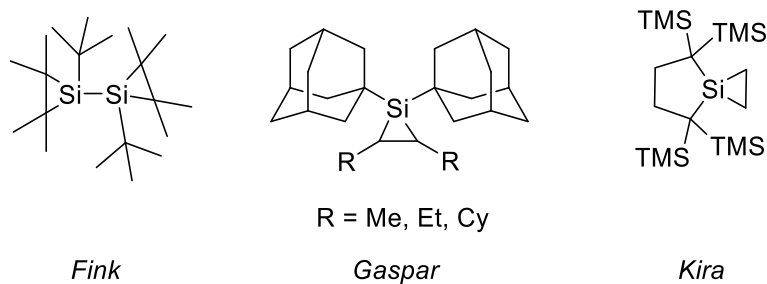


Abbildung 42: Literaturbekannte thermisch stabile und luftstabile Silirane.^{91, 109, 111}

Durch die beschriebene Polarisierung der Si–C-Bindungen und der hohen Ringspannung können Silirane durch eine Vielzahl von Nucleophilen Verbindungen Ringgeöffnet werden. Das positiv polarisierte Siliciumatom wird dabei immer vom elektronegativeren Part angegriffen und der positiv polarisierte Rest addiert an ein Kohlenstoffatom.¹¹² Beispiele für nucleophile Verbindungen, die an Silirane addieren, sind Alkohole, Carbonsäuren, Thiole, Wasser oder auch Organolithiumverbindungen.¹¹³ Beispiele für Siliran-Ringöffnungen mit den hydrolyseanfälligen Silanolen sind nicht literaturbekannt.

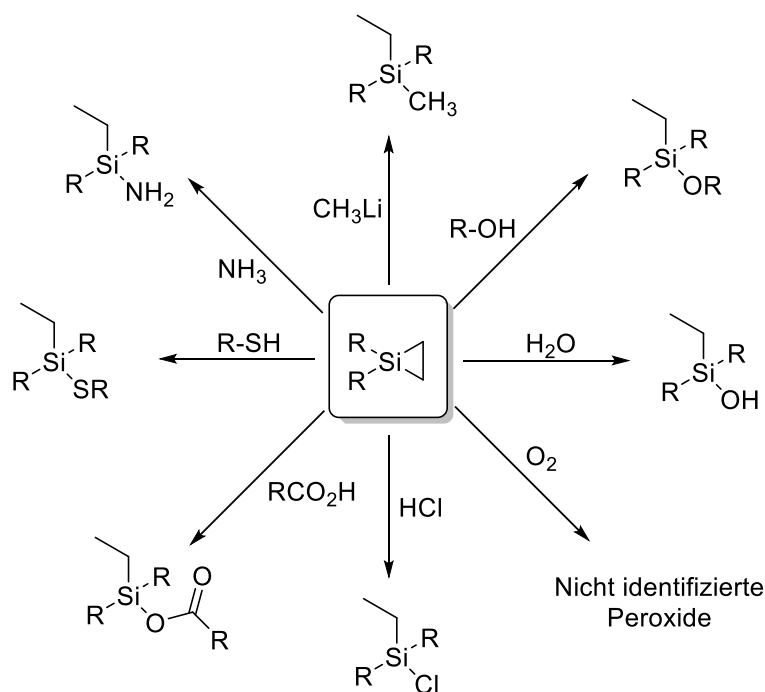


Abbildung 43: Bekannte Ringöffnungsreaktionen von Siliranen mit nucleophilen Verbindungen.¹¹³

Betrachtet man weiterhin die Silylenreaktivität von Siliranen, so erweitert sich das Spektrum der Siliranreaktivität um Insertionsreaktionen, bei denen das Olefin als Nebenprodukt abgespalten wird. Silirane können als verkappte (bzw. geschützte) Silylene gesehen werden. Die generierten Silylene sind generell deutlich reaktiver als ihre Siliran-Ausgangsverbindungen. Die Aktivierung der Silirane, die zur Fragmentierung und Abspaltung des Silylens führt, kann photochemisch, thermisch oder katalytisch erfolgen.

Mit nukleophilen Verbindungen, wie z. B. Alkoholen oder Aminen, reagieren Silylene in einer Insertionsreaktion. Das Silylen inseriert dabei in die O–H- oder N–H-Bindung.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Mit Alkoxysilanen reagieren Silylene durch Insertion in die Si–O-Bindung, das Produkt ist ein Disilan mit Siloxy-Funktionalität.⁵⁸ Disilane entstehen auch durch Insertion in H-Silane. Diese Reaktion wird oftmals als indirekter Nachweis für hochreaktive Silylene verwendet. Die gebildeten Disilane können nur durch Insertion eines Silylens entstehen und sind einfach nachweisbar. Zusätzlich gewährleistet die hohe Reaktivität der Silylene gegenüber H-Silanen ein nahezu quantitatives Trapping der Silylene.^{58, 94, 116} Die entstandenen Disilane sind durch die niedrige Bindungsenergie der Si–Si-Bindung ebenfalls labil bei Bestrahlung mit UV-Licht (siehe Silylen-Synthese). *Fink et al.* verglichen die Reaktivität von Siliranen und Disilanen unter Einwirkung von UV-Licht und zeigten, dass Silirane deutlich einfacher gespalten werden als Disilane.⁵⁸

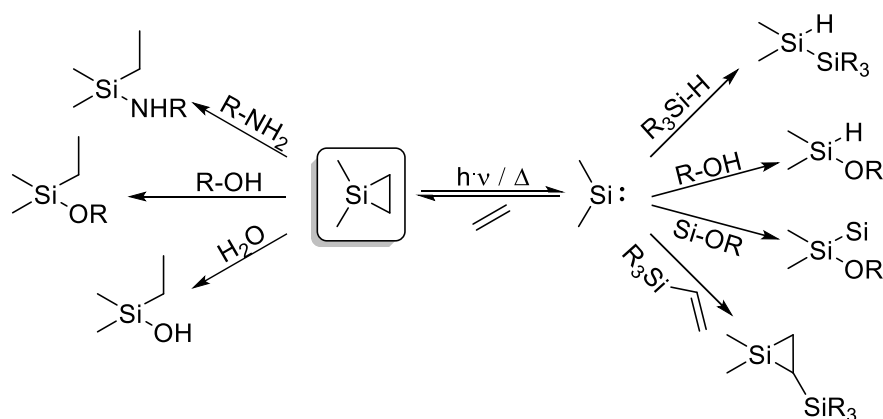


Abbildung 44: Reaktivität von Siliranen. Ringöffnung mit Nucleophilen und Insertionen durch Fragmentierung und anschließender Reaktion als Silylen.

Über die UV-Aktivität von Siliranen ist in der Literatur nicht viel bekannt. Boudjouk beschreibt die UV-Aktivität der Di-*tert*-butylsilirane als abhängig von der Substitution an den Kohlenstoffatomen des Rings. Während Dimethyl-di-*tert*-butylsiliran bei 254 nm

effektiv fragmentiert werden kann, zeigt Di-*tert*-butylsiliran ohne Ringsubstituenten keine UV-Aktivität.⁹⁴ Das von *Fink et al.* untersuchte 2,2,3,3-Tetramethyl-1,1-bis(dimethylphenylsilyl)siliran konnte bei 254 nm quantitativ mit Et₃SiH als Abfangreagenz reagieren.⁵⁸

Zusätzlich können bei Siliranen auch Insertionen und Additionen mit Carbonylen, Isonitrilen, Iminen und Alkinen auftreten. Durch die Insertion von Siliranen in Carbonylgruppen von Aldehyden, Formamiden, Estern und Ketonen entstehen Oxasilacyclopentane in hohen Ausbeuten und mit hoher Diastereoselektivität.¹¹⁷⁻¹²⁰ Mit Isonitrilen entstehen bei höheren Temperaturen Iminosilacyclobutane, welche mit Wasser ebenfalls zu Oxasilacyclopentanen hydrolysiert werden können.¹²¹ In der thermischen oder Ag-katalysierten Silylen-Austauschreaktion mit Iminen werden Silaazaridine gebildet.¹²² *Rieger* und *Inoue* publizierten die migratorische Insertion von Ethylen in die Si-Si-Bindung eines Silyl-substituierten Silirans.⁵⁶

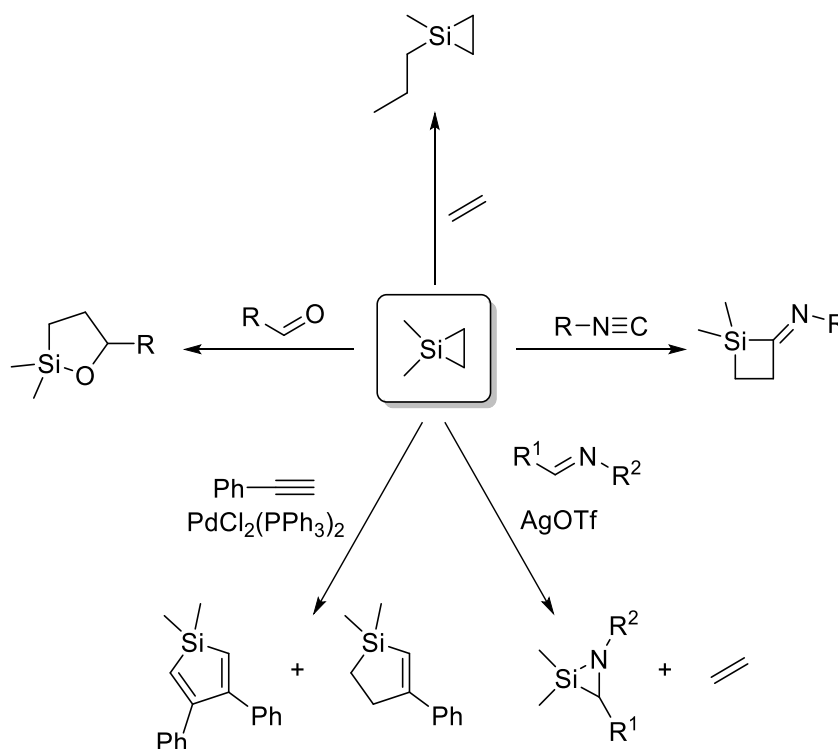


Abbildung 45: Vereinfachte schematische Darstellung bekannter Ringweiterungen und Insertionen von Siliranen.^{56, 105, 117-118, 121-122}

Die Reaktivität von Siliranen gegenüber Siloxanverbindungen und Siliciumverbindungen im Allgemeinen ist in der Literatur nicht bekannt.

3.3.4 Anwendungen von Silacyclopropanen

In der Literatur finden sich nur sehr wenige Beispiele für Anwendungen von Siliranen. *Applied Materials* patentierte die Verwendung von Siliranen als Silylenquelle zur Oberflächenfunktionalisierung. Hierbei wird die hohe Reaktivität der Silylene gegenüber nukleophilen Gruppen ausgenutzt. Oberflächenfunktionalisierungen mit Siliciumverbindungen sind damit auch ohne Plasmabehandlung bei niedrigen Temperaturen möglich. Es muss lediglich die Zersetzungstemperatur des Silirans erreicht werden. Durch Nachbehandlung des neu gebildeten Films mit Plasma und/oder z. B. NH_3 , kann diese Schicht wieder mit nukleophilen Gruppen modifiziert werden. Durch wiederholte Siliranbehandlung können in diesem Verfahren sehr definierte Schichtdicken entstehen.¹²³

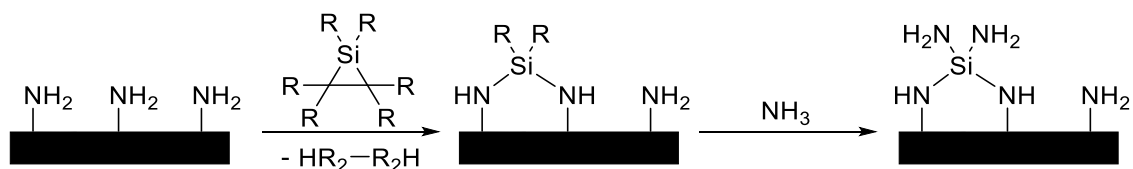


Abbildung 46: Silirane als Silylenquelle zur Oberflächenmodifizierung mit Siliciumverbindungen.¹²³

Matsuoka et al. polymerisierten Siliranverbindungen *via* anionischer Ringöffnungspolymerisation. Die Polymerisation wird in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder HMPA durchgeführt und mit Butyllithium gestartet. Die Polymerisation ergab Polycarbosilane mit geringen Molmassen und einem PDI von ca. 1.6. Die hohe Hydrophobizität wird durch die vielen unpolaren Gruppen der Silirane hervorgerufen.¹²⁴ Diese Ergebnisse können in Bezug auf die Synthese von Polycarbosilanen im Vergleich zur Polymerisation von Silacyclobutanen als ungeeignet gesehen werden. Die Polymerisation der deutlich stabileren Silacyclobutane wurde intensiv untersucht und gelingt durch thermische oder katalytische Ringöffnung.¹²⁵

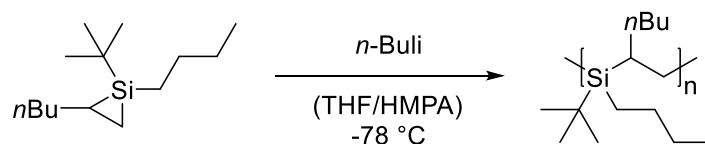
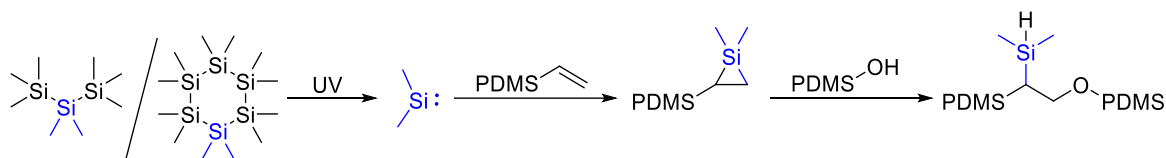


Abbildung 47: Anionische Ringöffnungspolymerisation von Siliranen.¹²⁴

Semenov et al. nutzen die photochemische Fragmentierung von Polysilanen zur Erzeugung von hochreaktiven Silylenen und zur Vernetzung von Siloxanen. In Polysiloxanen mit einem Anteil an Vinyl-, Allyl- und Hydroxy-Gruppen können die Silylene vernetzend wirken. Es wird vermutet, dass die intermediären Silylene an die Doppelbindungen addieren und somit Silirane ergeben. Die Vernetzung kann dann durch eine Ringöffnung der Silirane durch die Hydroxy-Funktionalitäten erfolgen. Durch den postulierten Mechanismus kann allerdings nicht erklärt werden, warum auch permethylierte Siloxane ohne Vinylgruppen vernetzt werden. *Semenov* vermutet eine Insertion der Silylene in einen Teil der Si–OH-Endgruppen des Siloxans. Das somit entstandene Hydridosiloxan könnte nun theoretisch unter H₂-Abspaltung mit einer weiteren Si–OH-Gruppe kondensieren.⁸⁰ Die Kondensation von Hydridosilanen mit Silanolen ist jedoch normalerweise eine langsame Reaktion, die durch Katalysatoren beschleunigt werden muss.¹⁸ Ähnlich wie bei der industriellen radikalischen Vernetzung von Siloxanen könnte auch ein radikalischer Mechanismus für die Vernetzung verantwortlich sein. Die von *Semenov* in Polysiloxane eingebauten Oligosilan-Bausteine können unter UV-Licht homolytisch gespalten werden und unter Vernetzung wieder rekombinieren.



Fragmentierung von Polysilanen

Abbildung 48: Von *Semenov et al.* postulierter Mechanismus der Siloxanvernetzung durch Silylene über Siliran-Intermediate.^{80, 126-128}

Grundsätzlich sind mit dieser Methode nur sehr geringe Schichtdicken möglich. Die höchste Schichtdicke bei der Siloxanvernetzung wird mit 100 µm angegeben.⁸⁰ Dies ist allerdings nicht mit konventionellen Vinylgruppen, sondern nur mit Methylbut-3-enyl-Seitengruppen im Siloxan möglich. *Semenov* berichtet auch von einer geringen insgesamt Effektivität und stark schwankenden Reaktionsraten.^{80, 126-128}

4 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Silikone bzw. Silikonelastomere werden zur Erzielung der für viele Applikationen erforderlichen mechanischen Eigenschaften kovalent vernetzt. Dies geschieht industriell entweder durch Pt-katalysierte Hydrosilylierung, Sn-katalysierte Kondensationsvernetzung oder durch radikalische Vernetzung. Die jeweiligen Vernetzungsmethoden weisen neben ihren Vorteilen auch spezifische Nachteile auf. So findet die Kondensationsvernetzung in Gegenwart von Katalysatoren und Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur nur recht langsam statt und führt zur Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen (VOC, z. B. Carbonsäuren oder Alkohole). Mit der Kondensationsreaktion geht auch ein Masseverlust einher und es kommt zu einem gewissen Schrumpf des vernetzten Materials. Im Gegensatz dazu verlaufen die beiden anderen genannten Vernetzungsarten mit der erforderlichen Geschwindigkeit erst bei erhöhten Temperaturen ab. Im Falle der sehr verbreiteten Hydrosilylierung treten dank Additionsreaktion keine Abspaltprodukte auf, dafür verbleibt aber der teure Edelmetall-Katalysator Platin im Produkt. Es ist ökonomisch nicht sinnvoll bzw. nicht möglich, dieses nachträglich zurückzugewinnen. Die radikalische Hochtemperaturvernetzung ist nur eingeschränkt anwendbar und erzeugt ebenfalls volatile Nebenprodukte.

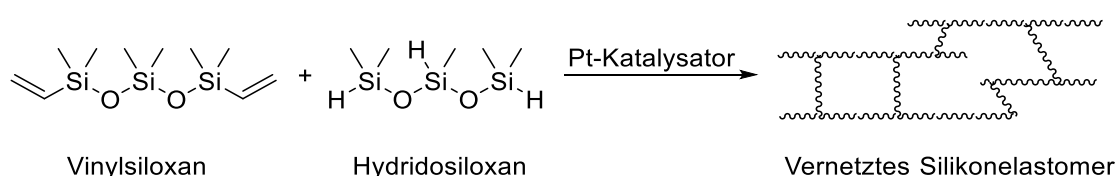


Abbildung 49: Konventionelle Platin-katalysierte Vernetzung von Hydrosiloxanen mit Vinylsiloxanen.

Das Ziel dieser Forschungsarbeit ist deshalb, ein neues Vernetzungsverfahren zu entwickeln, das die Vorteile der verschiedenen Vernetzungsverfahren für Silikonelastomere vereint und die Nachteile so gering wie möglich hält. Insbesondere soll das Verfahren auf Metallkatalysatoren verzichten und keine Nebenprodukte abspalten. Weiterhin sind ein schneller Vernetzungsprozess und milde Vernetzungsbedingungen wünschenswert.

Silicium(II)-Verbindungen (Silylene) gehen aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen ein und sind Gegenstand der momentanen Organosilicium-

Forschung. Einige acyclische Vertreter dieser hochreaktiven Verbindungen sind jedoch unter Schutzgasatmosphäre stabil bei Raumtemperatur. Die Stabilisierung wird über entsprechende Liganden vorgenommen.

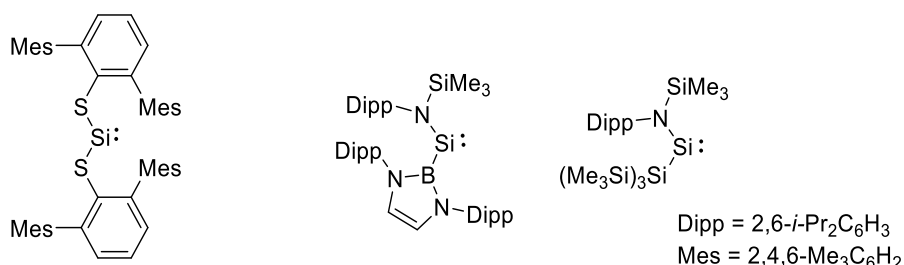


Abbildung 50: Beispiele für literaturbekannte Raumtemperatur-stabile acyclische Silylene.

Der neue Vernetzungsansatz sieht deshalb die Verwendung Silylen-modifizierter PDMS-Ketten vor, mit dem Ziel Si(II) zu Folgereaktionen wie etwa Cycloadditionen oder Insertionsreaktionen und damit zur Vernetzung zu verwenden. Das Silylen soll dabei idealerweise kovalent über einen der beiden Substituenten (R¹ oder R²) an das Polymer gebunden werden. Eine Vernetzung könnte beispielsweise durch Insertion des Silylens in die Si–H Bindungen von Hydridosiloxanen erfolgen (Abbildung 51).

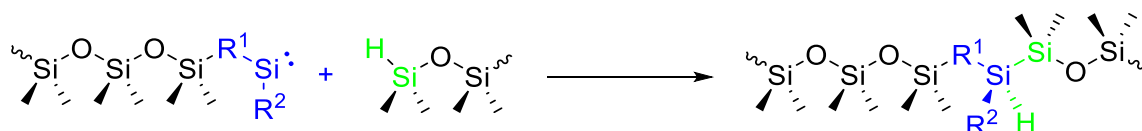


Abbildung 51: Schematische Skizzierung der Grundidee. Reaktion einer Silylen-modifizierten PDMS-Kette mit Si–H-Bindungen von Hydridosiloxanen durch eine Insertionsreaktion.

Ebenso ist für die Vernetzung eine [2+1]-Cycloaddition des Silylens mit einer Vinyl-substituierten Polysiloxankette zum entsprechenden Silacyclopropanring (Siliran) denkbar.

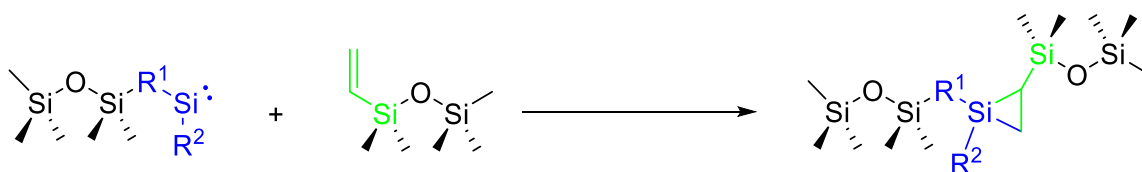


Abbildung 52: Schematische Skizzierung der Grundidee. Reaktion einer Silylen-modifizierten PDMS-Kette mit einer Vinyl-substituierten Polysiloxankette unter Entstehung von Silirananen.

Zur Stabilisierung der hochreaktiven Silylene sollen auch Silylen-Vorstufen untersucht werden. Silacyclopropane sind beispielsweise literaturbekannte Verbindungen, die durch thermische oder photochemische Aktivierung Silylene abspalten können. Im Vergleich zu Silylenen sind Silirane deutlich stabiler.

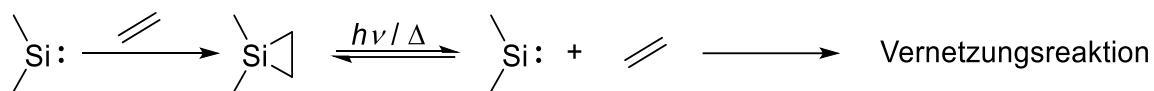


Abbildung 53: Schematische Modellreaktion zur Maskierung von hochreaktiven Silylenen.

In dieser Arbeit wird die Reaktivität verschiedener reaktiver Silylene mit Bezug auf Insertionen und Cycloaddition getestet. Als mögliche Quelle für diese Silylene werden insbesondere Silirane untersucht. Zielverbindungen sind deshalb multifunktionelle Silylene oder Silirane. Der Fokus der Zielverbindungen liegt auf einfachen und leicht herstellbaren Modellverbindungen, die idealerweise zur Vernetzung von industriellen Standardsiloxanen in der Lage sind. Das Vernetzungssystem sollte metallfrei zur Vernetzung führen und keine Nebenprodukte abspalten. Neben der thermisch induzierten Reaktion sind auch UV-initiierte Vernetzungen denkbar. Ein weiteres Ziel ist es, möglichst „sauberes“ Silikon produzieren. Aus diesem Grund soll die Struktur der neuen Vernetzer möglichst nur auf den Bestandteilen von Silikonen basieren (Si, O, C, H). Nach der erfolgreichen Synthese und Untersuchung von Modellverbindungen sollen auf diesen Erkenntnissen multifunktionelle Pendants in Vernetzungsreaktionen mit industriellen Siloxan-Bausteinen untersucht werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Strategische Überlegungen

Um eine neue Vernetzungsmethode mit den Vorteilen der etablierten Verfahren zu realisieren, bedarf es zunächst einer sinnvollen Strategie. Das neue Verfahren soll in erster Linie sowohl metallfrei als auch frei von Abspaltprodukten sein.

Die Hydrosilylierung mit Pt-Katalysatoren ist ein äußerst effizientes Verfahren und ermöglicht sehr niedrige Pt-Konzentrationen. Der sogenannte *Karstedt*-Katalysator ist bezüglich der Aktivität bis heute das Maß aller Dinge und ermöglicht selbst in einer Konzentration von unter 30 ppm die Vernetzung von Polysiloxanen in Sekunden.³ Soll also auf diese extrem hohe Aktivität bzw. Reaktivität verzichtet werden, muss die Reaktivität für die Vernetzungsreaktion anderweitig herrühren.

Zusätzlich sollte die Vernetzungsreaktion im Idealfall eine Additionsreaktion darstellen, die keine Neben- oder Kondensationsprodukte hervorruft. Eine hohe Selektivität sollte in Bezug auf nachteilige Nebenreaktionen ebenfalls gegeben sein. Nebenreaktionen, die eventuell nicht zur Vernetzung führen, mindern die Effizienz der Methode und erfordern eine höhere Konzentration an vernetzungsfähigen Gruppen.

Silylene könnten die genannten Anforderungen erfüllen, da sie für ihre hohe Reaktivität bekannt sind und in Insertionsreaktionen oder Cycloadditionen Nebenprodukt-frei abreagieren. Als weiterer Vorteil wird angenommen, dass die Silylenen-Vernetzung ein Silicium-basiertes Verfahren darstellt. Somit können Fremdatome im vernetzten Silikonelastomer vermieden werden.

Auch bezüglich der Vernetzungspunkte im fertigen Silikon sind Verbesserungsmöglichkeiten durch ein Silylen-basiertes Verfahren gegeben. Bei der Hydrosilylierungs- vernetzung oder der radikalischen Vernetzung werden die Polysiloxan-Bausteine über Kohlenstoffbrücken vernetzt (meist C₂-C₃), welche im Vergleich zum Siloxan-Backbone eine Schwachstelle darstellen. Durch Reaktion von Silylen mit Silanol-terminierten Polysiloxanen entstehen als Vernetzungspunkte ebenso Siloxanbindungen, welche das Polymermotiv weiterführen und sich vorteilhaft auf die Stabilität auswirken könnten.

Ähnliche Herangehensweisen zur alternativen Vernetzung von Siloxanen gibt es z. B. von *Brook et al.*. Mittels der BCF-katalysierten ($B(C_6F_5)_3$) *Piers-Rubinsztajn*-Reaktion können beispielsweise unter Bildung von Siloxanbindungen Hydridosiloxane mit Alkoxysilanen vernetzt werden. Somit ist es möglich, ein Siloxan-Netzwerk ohne anfällige Kohlenstoffbrücken zu erhalten. Beide Edukte werden außerdem industriell in großem Maßstab hergestellt und erfordern keiner zusätzlichen Modifizierung. Nachteilig ist allerdings der Gebrauch des Borans als Katalysator. Er verbleibt ebenso im fertigen Polymer und stellt eine Verunreinigung dar. Zusätzlich wird der Katalysator nach vollständiger Vernetzung nicht deaktiviert und kann als starke Lewis-Säure im Nachhinein zu ungewollten Nebenreaktionen führen. Die Zersetzung von Polysiloxanen wird z. B. durch starke Lewis-Säuren katalysiert. Ein weiteres Argument gegen die *Piers-Rubinsztajn*-Methode ist die Freisetzung von Alkoholen als Nebenprodukte der Vernetzungsreaktion.^{23, 129-130}

Eine metallfreie und Abspaltprodukt-freie Vernetzungsmethode für Siloxane wurde ebenfalls von *Brook et al.* gefunden. Dies wird realisiert, indem Azid-substituierte Siloxane mit Alkynyl-substituierten Siloxanen in einer Azid-Click-Reaktion miteinander verbrückt werden. Die Vernetzungsreaktion wird thermisch initiiert, wobei die benötigte Temperatur von der Alkylgruppe abhängt. Die Vernetzung über Triazol-Ringe ist trotz Additionsmechanismus sehr kritisch zu sehen. Triazole sind dafür bekannt, sich durch UV-Licht unter Abspaltung von Stickstoff zu zersetzen. Die komplexe Synthese der Azide und Alkine ist zudem ökonomisch und ökologisch nicht sinnvoll.¹³¹⁻¹³²

Die beschriebenen Methoden stellen möglicherweise eine Verbesserung mancher Nachteile der etablierten Vernetzungsmethoden dar, aber sind durch neue auftretende Nachteile nicht als Alternative zu sehen. Der Einsatz hochreaktiver divalenter Tetrel-Verbindungen könnte dagegen sowohl ohne Abspaltprodukte (Additionsreaktion) als auch ohne Zusatz von Metallkatalysatoren (naturgemäß äußerst reaktiv) funktionieren. Vernetzungen und Polymerisationen mit Carbenen sind beispielsweise literaturbekannt.^{68, 133-135} Durch die hohe Reaktivität von *in-situ* gebildeten Carbenen können *via* C-H-Insertion sogar die als äußerst unreaktiv geltenden Polyolefine vernetzt werden.¹³⁶ Als Vorstufe der multifunktionellen Carbene werden beispielsweise stabile Diazaridine verwendet, die durch Thermolyse oder Photolyse Stickstoff abspalten. Die entstehenden Carbene sind deutlich reaktiver als ihre hochstabilisierten und Raumtemperatur-stabilen Pendanten (z. B. NHC). Vernetzungen unreaktiver Polyolefine kann alternativ nur radikalisch oder durch Bestrahlung erfolgen.

Durch die niedrige Aktivierungstemperatur der Diazaridine ergibt sich eine sehr milde Vernetzungsmethode.^{67, 136}

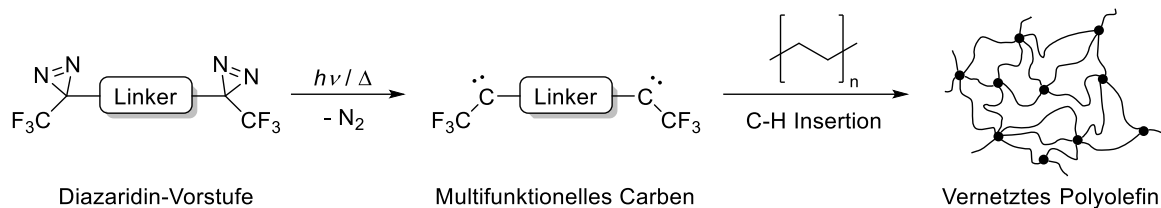


Abbildung 54: Vernetzung von Polyolefinen durch C-H-Insertion von in-situ generierten Carbenen.⁶⁷

Ein Silylen-basierter Vernetzungsansatz ist aufgrund der Parallelen zur Carben-Vernetzung folglich vielversprechend und hat theoretisch dieselben Vorteile. Hier sind vor allem die bekannten Additionsreaktionen und die hohe Reaktivität von Vorteil.

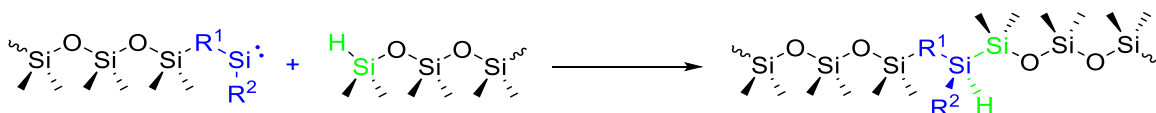


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Silylen-basierten Vernetzungsstrategie für Silylene.

Die skizzierte Vernetzung mit Silylen-modifizierten Siloxanen (Abbildung 55) beinhaltet allerdings einige Schwierigkeiten. Raumtemperatur-stabile Silylene sind beispielsweise nur mit komplexen Liganden stabil und können daher nur durch aufwendige Verfahren hergestellt werden. Die in Abbildung 56 gezeigte Synthesestrategie für Silylen-modifizierte Siloxane (B) basiert auf den Ergebnissen von *Rieger* und *Inoue* bzw. *Jones* und *Aldridge* (A).^{56, 65} Unter dem Aspekt der aufwendigen Synthese und Aufreinigung der Verbindungen erscheint diese Strategie als ungeeignet zur Vernetzung von Siloxanen. Die Anwendung der Synthesemethode auf multifunktionelle Silylene wäre nochmals komplexer. Zusätzlich sind alle bekannten Raumtemperatur-stabilen Silylene sehr anfällig gegenüber Sauerstoff und Wasser, welche in Restmengen in Siloxanen vorkommen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist auch die Vernetzung von Polysiloxanen mit möglichst hoher Reinheit. Dies soll Vergilbung vorbeugen und die nachträgliche Veränderung der Eigenschaften verhindern. Die Verwendung von stabilen Silylen-modifizierten Polymeren ist ohne stabilisierende Heteroatome jedoch kaum realisierbar.

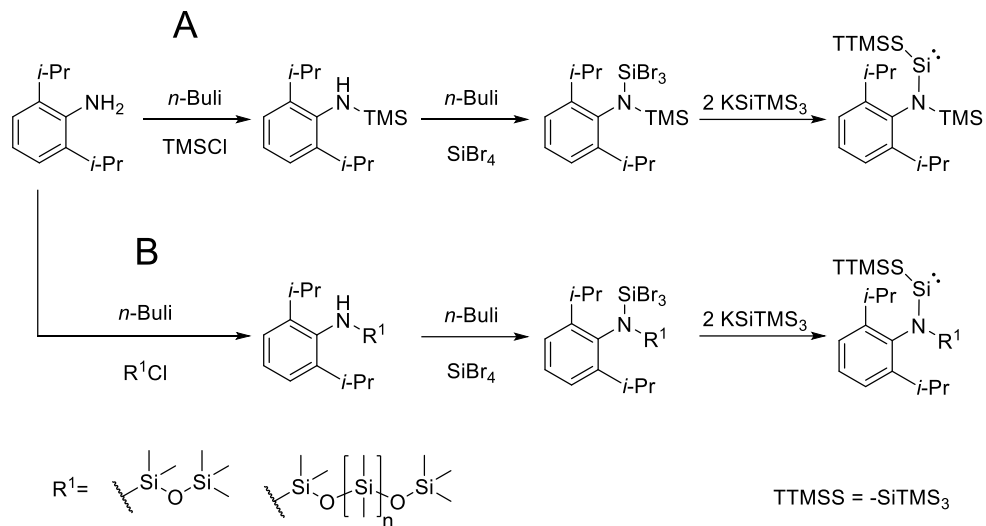


Abbildung 56: A: Literaturbekannte Synthese für acyclische Raumtemperatur-stabile Silylene^{56, 65} B: Synthesestrategie für Siloxan-basierte multifunktionelle Silylene zur Vernetzung von Siloxanen .

Eine praktikablere Alternative zu den Silylen-modifizierten Polymeren ist die Verwendung von Silylen-Vorstufen, welche bei Bedarf aktiviert werden können. Das Prinzip gleicht der Diazaridin-Carben-Strategie (Abbildung 54). Als effektive Silylen-Quellen sind insbesondere Silirane bekannt. Silirane zeichnen sich durch die höhere Stabilität und die vielfältige Reaktivität aus. Die Eigenschaft der Silirane, sowohl Ringöffnungsreaktionen als auch Insertionsreaktionen als Silylen einzugehen, macht sie zu universell einsetzbaren Gruppen zur Vernetzung von Siloxanen. Durch die verschiedenen Reaktivitäten können theoretisch, wie in Abbildung 57 gezeigt, alle funktionellen Gruppen der industriell verwendeten Siloxan-Bausteine vernetzt werden.

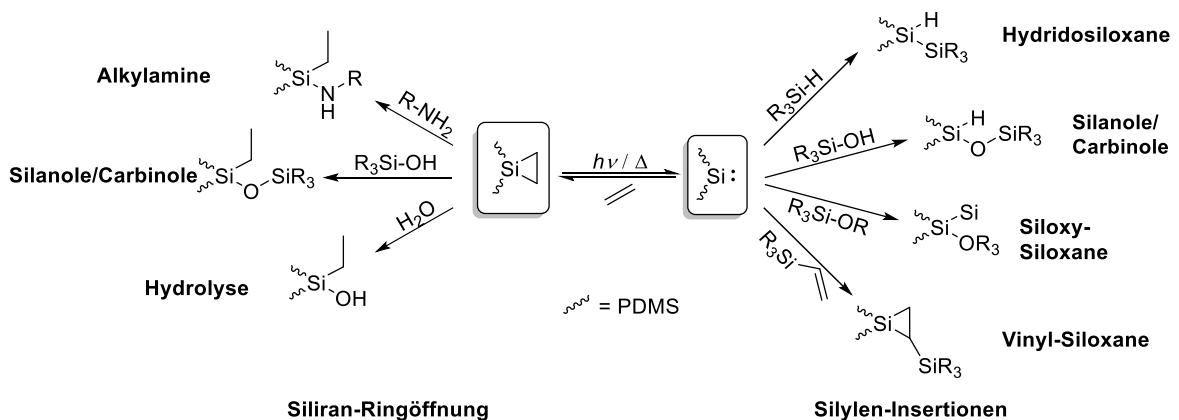


Abbildung 57: Mögliche Vernetzungsreaktionen ausgehend von Siliran-modifizierten Siloxanen.

Die Synthese und Stabilisierung gestaltet sich durch die höhere Stabilität der Silirane im Vergleich zu Silylenen deutlich einfacher und praktikabler. Vor allem Alkan-substituierte Silirane (z. B. *t*Bu, Adm) sind als Raumtemperatur-stabile Verbindungen literaturbekannt. Somit ist auch eine Heteroatom-freie Stabilisierung möglich. Die Reaktivität der *in-situ* aus Siliranen gebildeten Silylene ist ohne eine Stabilisierung sehr hoch und ermöglicht eine gezielte Vernetzung in der Aktivierungsphase. Die hochreaktiven Silylene reagieren nach der Aktivierung wieder ab und hinterlassen keine aktiven Spezies. Man erhält dadurch theoretisch in einem kurzen Zeitraum ein vernetztes Polymer, in welchem keine Nachhärtungsprozesse stattfinden können.

Durch die verschiedenen Reaktivitäten mit diversen industriell relevanten funktionellen Gruppen, ergeben sich hauptsächlich drei metallfreie Vernetzungsstrategien.

I: Vernetzung via Silylen-Insertion

Siliranmodifizierte Polysiloxane werden thermolytisch oder photolytisch gespalten, wodurch reaktive Silylene entstehen. Das Nebenprodukt der Aktivierung ist eine olefinische Verbindung. Die zweite Komponente des 2-Komponenten-Gemischs sind Polysiloxane mit z. B. Hydrido-, Siloxy- oder Hydroxy-Funktionalitäten. Die Silylene reagieren mit den funktionellen Gruppen der zweiten Komponente unter Insertion, womit eine Vernetzung erreicht wird. Die neu gebildeten Bindungen sind Disilanbindungen (für Hydridosilane und Siloxysilane) oder Siloxanbindungen (für Silanole). Ein Vorteil dieser Methode ist die thermische Aktivierbarkeit und die universelle Reaktivität durch die Silylene. Ein Zweikomponenten-System auf dieser Basis könnte sehr gut lagerfähig sein. Nachteile sind die Generierung eines Abspaltprodukts und die Bildung schwacher Disilan-Bindungen.

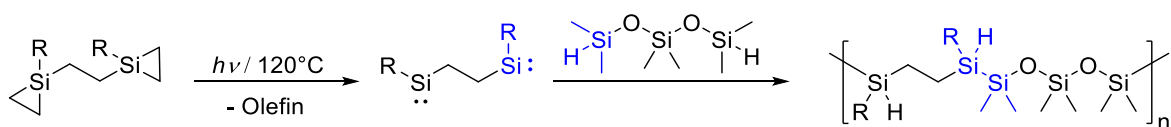


Abbildung 58: Schematische Vernetzungsstrategie durch Fragmentierung von Siliranen und anschließender Insertion der gebildeten Silylene in Hydridosiloxane.

II: Vernetzung via Siliran-Ringöffnung

Siliranmodifizierte Polysiloxane reagieren in Ringöffnungsreaktionen mit einer nukleophilen zweiten Komponente. Als Reaktionspartner kommen beispielsweise, Silanol-, Carbinol- oder Alkylamin-terminierte Polysiloxane in Frage. Insbesondere Siloxanole sind als industrielle Massenprodukte zur Kondensationsvernetzung eine wichtige Zielgruppe. Der größte Vorteil der Ringöffnungsvernetzung ist die Additionsreaktion, die keine Nebenprodukte erzeugt. Somit kann das Ausgasen eines Abspaltprodukts und die sich daraus ergebende Schrumpfung verhindert werden.

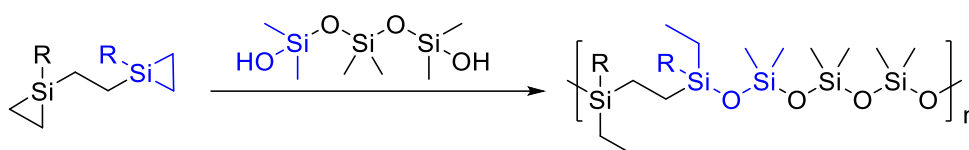


Abbildung 59: Schematische Vernetzungsstrategie durch Siliran-Ringöffnungsreaktion mit nukleophilen Verbindungen.

Einige literaturbekannte Silirane sind bei Raumtemperatur stabil gegenüber Alkoholen und reagieren erst bei erhöhten Temperaturen. *Boudjouks* Di-*tert*-butylsiliran reagiert beispielsweise nur durch Aktivierung mit Methanol.⁹⁵ Das sterisch noch besser abgeschirmte Disiliran von *Fink et al.* konnte in einer Methanol-Lösung chromatographisch aufgereinigt werden.¹⁰⁹ Es ist daher davon auszugehen, dass ein Siliran-Siloxanol Gemisch als Einkomponentensystem bei Raumtemperatur stabil sein kann. Die Aktivierungstemperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit können über die Stabilisierung des Silirans gesteuert werden.

Ein weiterer Vorteil der Reaktion mit Silanolen ist die Ausbildung von sehr stabilen Siloxanbindungen.

III: Vernetzung via Silylen-Insertion und Siliran-Ringöffnung

Die beiden genannten Vernetzungsstrategien können auch miteinander kombiniert werden. Die Umsetzung von mindestens difunktionellen Siliranverbindungen mit Vinylsiloxanen durch thermische oder katalytische Aktivierung und anschließender Silylen-Insertion führt zur Verknüpfung beider Komponenten. Bei jeweils difunktionellen Ausgangsverbindungen findet nur eine Kettenverlängerung und keine Vernetzung statt. Die Siloxanketten werden durch reaktive Silirangruppen verknüpft. Durch die Ringöffnungsreaktion der Silirane mit nukleophilen Siloxanolen kann anschließend die Vernetzung erreicht werden.

Der Vorteil dieser Strategie ist die Verwendung von industriell verfügbaren Vinylsiloxanen zum Aufbau komplexer, multifunktionaler Siliranvernetzer. Die erforderlichen Siliranverbindungen im ersten Schritt können einfach aufgebaut sein und müssen nur difunktionell sein. Die Abspaltung eines Olefins im ersten Reaktionsschritt ist nicht nachteilig, da dieses vor der Vernetzung abgetrennt werden kann. Die anschließende Vernetzung ist eine Additionsreaktion und damit Nebenprodukt-frei. Die Vernetzung erfolgt durch stabile Si-C- und Siloxanbindungen.

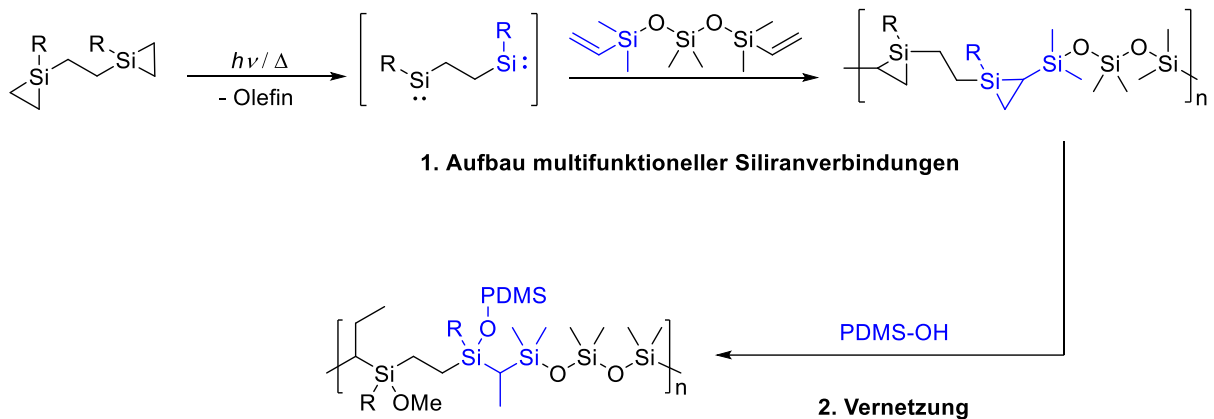


Abbildung 60: Schematische Strategie zum Aufbau multifunktionaler, oligomerer Siliranvernetzer aus difunktionellen Siliranverbindungen und Vinylsiloxanen. Abspaltprodukt-freie Vernetzung durch Ringöffnungsreaktion mit Siloxanolen.

5.2 Synthese und Reaktivität einfacher Silirane

Verschiedene literaturbekannte Synthesemöglichkeiten für Silirane wurden untersucht und ihre Eignung für die Synthese von multifunktionellen Siliranen evaluiert. Zur Etablierung einer Beziehung zwischen Substitutionsmuster und Stabilität werden zunächst monofunktionelle Silirane mit unterschiedlichen Substituenten untersucht.

Von den vier bekannten Synthesemethoden wurden die Fragmentierung von Polysilanen, die Reduktion von Dihalogensilanen und der Silylentransfer untersucht. Die *Wurtz*-Kupplung wurde aufgrund der zu aufwendigen und mehrstufigen Synthese der Dihalogen-Precursor und der bekannten allgemeinen Nebenreaktion kategorisch ausgeschlossen. Die Bildung von Nebenprodukten durch radikalische Reaktionen soll auch verhindert werden, um die nachträgliche Aufarbeitung der Siliranvernetzer möglichst einfach zu gestalten. Das Ziel ist eine möglichst universelle und einfache Synthesemethode, die Silirane in großen Mengen zugänglich macht.

5.2.1 Synthese von Silacyclopropanen durch Photolyse von Polysilanen

Für die Evaluierung der Siliransynthese durch Photolyse von Polysilanen wurden zwei cyclische Oligosilane ausgewählt, die in der Literatur als Silylenquellen bekannt sind. Cyclische Polysilane können theoretisch vollständig in Silylene zerlegt werden und hinterlassen keine unspaltbaren Nebenprodukte. Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **CyPo1** spaltet durch photolytische Fragmentierung Di-*tert*-butylsilylen ab, welches die Basis für viele Raumtemperatur-stabile Silylene darstellt.¹³⁷ Es sollen gezielt Silirane synthetisiert werden, die in der Literatur als stabil bekannt sind. Eine Verringerung der Reaktionsausbeute durch Instabilität des Produkts kann dadurch vermieden werden.

Octaisopropylcyclotetrasilan **CyPo2** ist ebenfalls literaturbekannt und spaltet durch photolytische Fragmentierung Di-*iso*-propylsilylene ab.⁸⁸ Es soll die Stabilität von Di-*iso*-propylsiliranen im Vergleich zu den bekannten Di-*tert*-butylsiliranen untersucht werden. Die geringfügigere sterische Abschirmung der *iPr*-Gruppen könnte zu einer erhöhten Reaktivität führen. Über die Stabilität und Reaktivität von Di-*iso*-propylsilirane ist in der Literatur nichts bekannt.

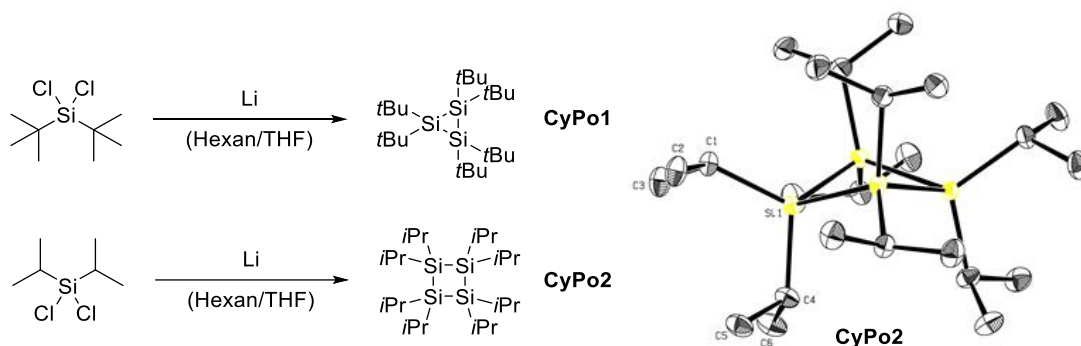


Abbildung 61: Synthese von Cyclopolysilanen als Silylenquelle. Kristallstruktur von **CyPo2**.

Die Oligosilane **CyPo1** und **CyPo2** wurden nach den literaturbekannten Verfahren durch Reduktion der entsprechenden Chlorsilane synthetisiert. Als Reduktionsmittel eignet sich Lithium durch eine vereinfachte Aufarbeitung besser als das in der Literatur verwendete Li-Naphthalenid. Di-*iso*-propyldichlorsilan bildet bei Reduktion sehr selektiv den Vierring und keine Polysilane. Als Lösungsmittel kommen Mischungen aus aliphatischen Lösungsmitteln und polar, aprotischen Lösungsmitteln zum Einsatz. Ein Unterschied zwischen Hexan/THF und Hexan/DME konnte nicht festgestellt werden. Beide Oligosilane sind farblose, kristalline Verbindungen.

Die anschließende Photolyse der Oligosilane wurde mit einer 300 W Xenon-Lichtquelle mit UV-Filter (250–385 nm) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Benzol eingesetzt, da dieses durch den UV-Cutoff bei 280 nm die photochemische Zersetzung der Oligosilane zulässt. Hochenergetische UV-Strahlung, die auch die Produkte zersetzen würde, wird durch das Lösungsmittel absorbiert. Zusätzlich kann der Reaktionsfortschritt ohne Aufarbeitung ermittelt werden. Als Abfangverbindung für die gebildeten Silylene kommen einfache Alkene im vierfachen Überschuss zum Einsatz.

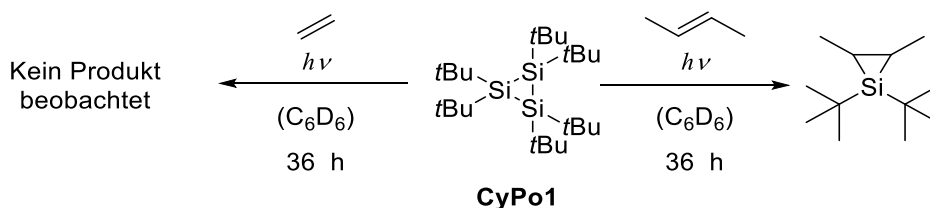


Abbildung 62: Photolyse von **CyPo1** in Benzol mit einer 300 W UV-Xenon-Lichtquelle.

Oligosilan **CyPo1** wurde in Gegenwart von 2-Buten (*cis/trans*-Gemisch) für 36 h photolysiert. Als Produkte wurden im ^{29}Si -NMR die literaturbekannten *cis*- und *trans*-Di-*tert*-butylsilirane⁹⁵ (**MS1c**, **MS1f**) identifiziert (-43 ppm, -53 ppm), allerdings in sehr geringen Ausbeuten. Eine Aufarbeitung zur genauen Bestimmung der Ausbeute wurde nicht durchgeführt. Die Photolyse mit Ethylen wurde in einem verschlossenen NMR-Rohr mit 2 bar Ethylen durchgeführt. Im ^{29}Si -NMR konnte das zu erwartende Produkt nicht beobachtet werden. (-56.8 ppm).⁹⁴

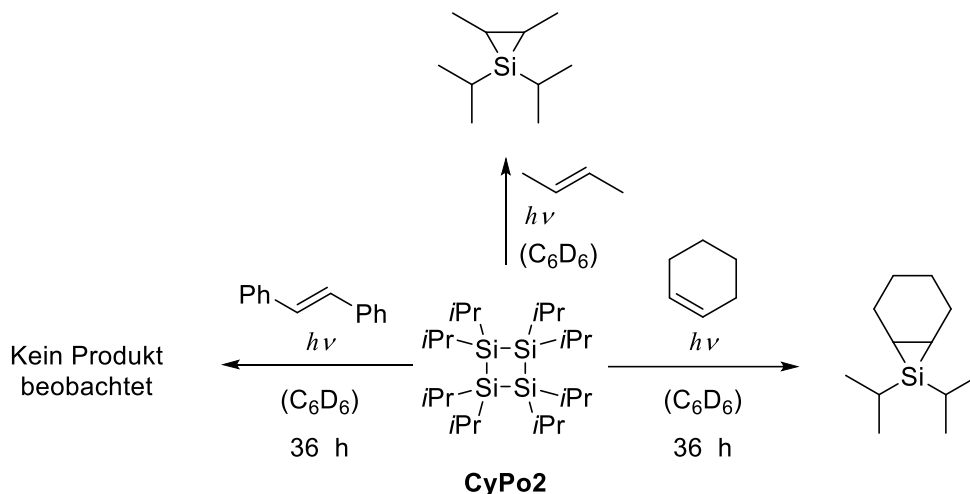


Abbildung 63: Photolyse von **CyPo2** in Benzol mit einer 300 W UV-Xenon-Lichtquelle.

Das cyclische Tetramer **CyPo2** wurde ebenfalls in Gegenwart mehrerer Alkene photolysiert. Da keine Di-*iso*-propylsilirane literaturbekannt sind, wurden verschiedene Alkene mit unterschiedlichem sterischem Anspruch ausgewählt. In Gegenwart von 2-Buten (*cis/trans*-Gemisch) war nach 36 h Bestrahlung nur ein kleiner Teil des Edukts abreagiert. Das Hauptprodukt liegt im ^{29}Si -NMR bei -37.7 ppm. Das Produkt ist nicht das erwartete Siliran (keine HMBC-Kopplungen) und konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Ein zusätzliches Signal bei -44.8 ppm liegt im charakteristischen Bereich für Siliranverbindungen. Aufgrund der sehr niedrigen Konzentration konnte jedoch keine Strukturanalyse durchgeführt werden. Eine versuchte Isolierung des Produkts durch Extraktion und Umkondensation war nicht erfolgreich und führte zur Zersetzung. Die weiteren Nebenprodukte der Photolyse sind diverse Oligo- oder Polysilane im Bereich von +4 – -22 ppm im ^{29}Si -NMR. Mit Cyclohexen als Abfangreagenz war der Umsatz nach 16 h ebenfalls gering. Es wurde ein Gemisch verschiedener Oligosilane und zwei Hauptprodukten gefunden. Das wiederholte Auftreten des Signals im ^{29}Si -NMR

bei -37.7 ppm deutet darauf hin, dass es sich um ein Fragmentierungsprodukt aus **CyPo2** und nicht um ein Siliran handelt. Ein weiteres Signal bei -52.1 ppm liegt sehr nah am literaturbekannten Wert für das Cyclohexyl-di-*tert*-butylsiliran **MS2** (-54.6 ppm). Ein Siliran konnte aufgrund der niedrigen Konzentration nicht eindeutig nachgewiesen werden. Nach 36 h Bestrahlungsdauer betrug der Gesamtumsatz nur ca. 25 % und der Anteil des möglichen Silirans unter 1 %. Mit dem sterisch anspruchsvolleren *trans*-Stilben konnte auch nach langer Bestrahlungsdauer kein Produkt im charakteristischen Bereich für Silirane nachgewiesen werden.

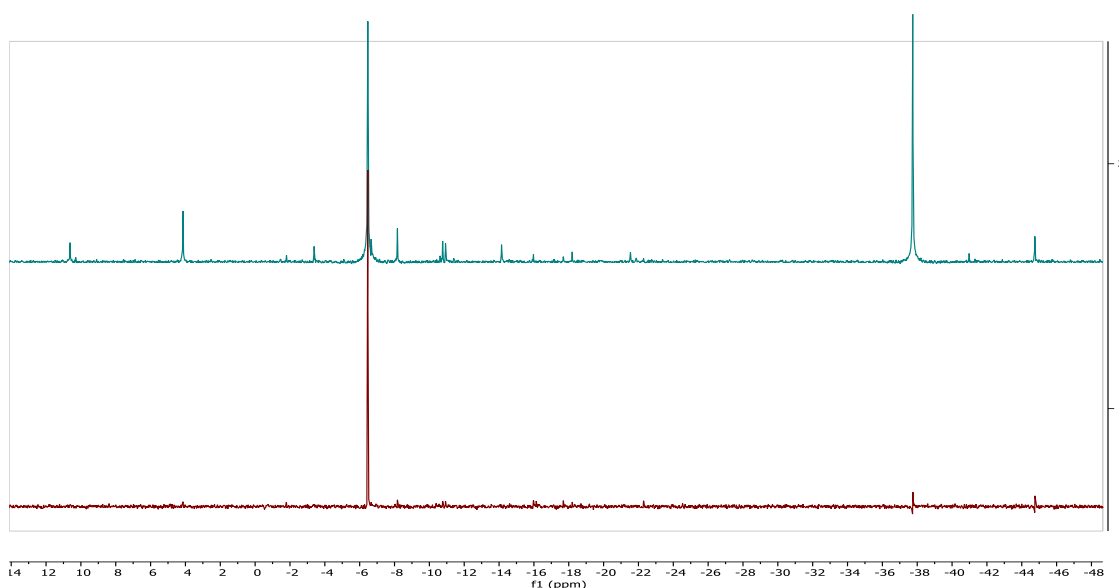


Abbildung 64: ^{29}Si -NMR Beispielspektrum für ein Produktgemisch nach der Photolyse von **CyPo2** mit 2-Buten nach 36 h Reaktionsdauer. Unten: ^{29}Si -ig-NMR, Oben: ^{29}Si -inept-NMR (Si-CH-Motive verstärkt).

Wegen der niedrigen Gesamtumsätze und der Bildung vieler Nebenprodukte ist die Photolyse von Poly- oder Oligosilanen insgesamt ungeeignet zur Synthese von Siliranen. Die Nebenprodukte bestehen aus R_2Si -Einheiten des Oligosilan-Edukts, wurden aber nicht weiter analysiert. Die möglichen Reaktionswege bei der Photolyse von Oligosilanen sind laut Literatur stark abhängig vom Substrat und generell sehr vielfältig.^{88, 138} Die erwünschten Silirane werden nur in irrelevanten Mengen gebildet. Zusätzlich können komplexere Oligosilan-Substrate mit unterschiedlichen Resten oder sogar als Bestandteil von Polymeren nur schwer hergestellt werden.

5.2.2 Synthese von Silacyclopropanen durch Reduktion von Dihalogensilanen

Die Reduktion von Dihalogensilanen mit anschließendem Abfangen der Silylene mithilfe von Alkenen liefert in der Literatur Ausbeuten von bis zu 84 % und ermöglichte die Synthese vieler isolierbarer Silirane.⁹¹ Die Methode gleicht aufgrund des Silylen-Übergangszustands der Photolyse-Methode, besitzt allerdings deutlich höhere Selektivitäten und Umsätze. Eine Erklärung für die bessere Selektivität könnte der von *Boudjouk et al.* vorgeschlagene Silylenoid-Mechanismus sein. Hierbei treten während der Synthese keine freien Silylene auf, welche für Nebenreaktionen verantwortlich sein können.⁹⁴ Bei den folgenden Untersuchungen wurden weder kurzlebige Silylene noch Silylenoide im NMR beobachtet. Der Mechanismus der Reaktion bleibt daher weiterhin ungeklärt.

Die Reduktionsmethode kann in vielerlei Aspekten variiert werden. Beispielsweise können Chlor-, Brom- und Iodsilane als Edukte verwendet werden. Der Blick auf die Literatur lässt aber aufgrund der wenigen Beispiele keine Schlüsse auf die geeignetsten Reaktionsbedingungen zu. In dieser Arbeit werden daher mehrere Aspekte der Reduktionsmethode untersucht und bezüglich ihrer Eignung zur effizienten Synthese von Siliranen in größerem Umfang evaluiert. Maßgebliche Faktoren für die Reaktion sind die Wahl des Halogensilans, das Reduktionsmittel, das Lösungsmittel, die Art und Konzentration des Olefins als Abfangreagenz und die Reaktionsführung. Es wurden bereits literaturbekannte Silirane untersucht und die Reaktionsbedingungen verglichen. Weiterhin wurde versucht auch Literatur-unbekannte Silirane zu synthetisieren, um ein optimales Verhältnis zwischen Stabilität und Reaktivität zu finden. Die gewählten Substituenten wurden im Hinblick auf eine potentielle industrielle Anwendung möglichst einfach gestaltet.

Synthese von Hexamethylsiliran:

Hexamethylsiliran konnte von *Seyferth et al.* durch eine Wurtz-Kupplung aus Dimethylbis(bromisopropyl)silan hergestellt werden, allerdings gelang es nicht die Verbindung als Reinstoff zu isolieren. Das Siliran wird als extrem reaktiv beschrieben. Der Zersetzungspunkt liegt bei 60 °C und Lösungen des Silirans sind auch bei Raumtemperatur nicht stabil.⁹⁸ Die insgesamt vierstufige Synthese des Silirans ist zur Herstellung größerer Mengen zu aufwendig und liefert zu geringe Ausbeuten. Die direkte Synthese durch Reduktion des industriellen Massenprodukts Me_2SiCl_2 könnte die Siliransynthese stark vereinfachen. Additionen von Silylenen an Tetramethylethylen sind generell nicht

literaturbekannt. Silirane mit Tetraalkyl-Substitution wurden bisher ausschließlich durch *Wurtz*-Kupplungen hergestellt.^{58, 98, 109}

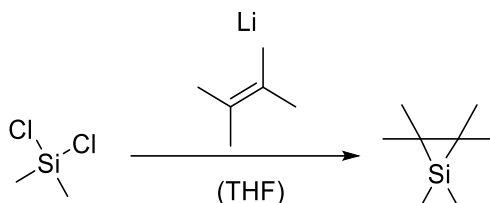


Abbildung 65: Reduktion von Dimethyldichlorsilan zur Synthese des hochreaktiven Hexamethylsiliran.

Die Synthese wurde mehrmals mit Li-Granulen (2.5 % Na) als Reduktionsmittel und THF als polares Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen orientieren sich an *Boudjouks* Reduktionsmethode von Di-*tert*-butylsiliranen.⁹⁵ Tetramethylethylen wird als Abfangreagenz in vierfachem Überschuss eingesetzt. Aufgrund der bekannten Labilität des Produkts wurde die Reaktion bei -78 °C gestartet und graduell auf -10 °C aufgetaut. In einem gekühlten Ultraschallbad wurde der Ansatz regelmäßig bei -10 °C mit Ultraschall behandelt, um das Lithium von anhaftendem LiCl zu befreien. Trotz der starken Kühlung reagiert das Lithium sichtbar schnell ab. Im Gegensatz zu allen anderen durchgeführten Siliransynthesen wird hier eine deutliche Wärmebildung in Form eines Temperaturanstiegs beobachtet. Nach zwei Stunden Reaktionsdauer ist viel Niederschlag vorhanden und die Reaktionslösung ist klar. Das ²⁹Si-NMR einer rohen Reaktionsprobe zeigt mehrere Produkte im Siliranbereich (~-50 ppm) und nicht umgesetztes Chlorsilan. Eine Strukturanalyse der Produkte ist im Roh-NMR aufgrund von niedriger Konzentration und Überlagerungen nicht möglich.

Zur Analyse der Reaktionsprodukte wurde das Gemisch durch Extraktion und anschließender Hochvakuumdestillation bei Raumtemperatur aufgereinigt. Im Destillat werden im ²⁹Si-NMR hauptsächlich diverse Nebenprodukte sowie ein Hauptprodukt bei -42.3 gefunden. ²⁹Si-NMR-Daten von Hexamethylsiliran sind nicht literaturbekannt, das Hauptprodukt liegt aber im charakteristischen Bereich für Silirane. Bei dieser Verbindung können im ¹H-²⁹Si-HMBC keine zwei Kopplungen beobachtet werden. Es kann sich somit trotz der chemischen Verschiebung nicht um Hexamethylsiliran handeln. Ein weiterer, wenig intensiver Peak bei -55.2 weist zwei Kopplungen zu Singulets im ¹H-Spektrum auf und liegt ebenfalls im charakteristischen Bereich. Aufgrund der geringen Intensität des Signals und der Überlagerungen der Signale im ¹H-NMR mit Nebenprodukten kann nicht geklärt werden, ob es sich um Hexamethylsiliran handelt.

Die Synthese von Hexamethylsiliran durch Reduktion von Me_2SiCl_2 liefert folglich nicht das erwünschte Produkt bzw. nur in sehr geringen Mengen. Das Auftreten von Nebenprodukten vor und nach der Destillation bestätigt *Seyferth's* Beschreibung eines sehr reaktiven und instabilen Silirans. Mögliche Nebenprodukte könnten die in Abbildung 66 gezeigten Oligomerisationsprodukte des Silirans oder des Silylens sein. Eine genauere Analyse der Nebenprodukte wurde nicht durchgeführt. Die anionische Polymerisation von Siliranen mit Lithiumorganyle zu Polycarbosilanen ist literaturbekannt.¹²⁴

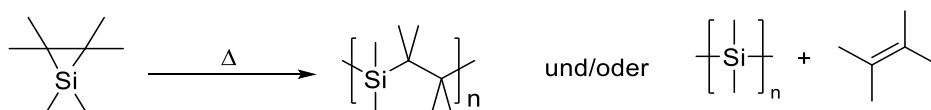


Abbildung 66: Mögliche oligomere/polymere Zersetzungsprodukte von Hexamethylsiliran.

Hexamethylsiliran eignet sich folglich aufgrund der hohen Reaktivität und der dadurch schwierigen Synthese und Handhabung nicht als Siliran-Modellverbindung. Additionen von Siliranen an Tetramethylethylen gelangen generell bei keiner der getesteten Siliran-Synthesemethoden. Das Scheitern der Hexamethylsiliran-Synthese durch Reduktion ist deshalb möglicherweise auf die sterische Abschirmung durch die Methylgruppen zurückzuführen. Kleinere Alkene eignen sich nicht zur Stabilisierung von Dimethylsiliranen, da diese die Reaktivität noch weiter steigern können.

Synthese von Di-*tert*-butylsiliranen

Di-*tert*-butylsilirane wurden von *Boudjouk et al.* als Raumtemperatur-stabile und isolierbare Silirane synthetisiert. Die Synthese gelang durch Reduktion von Di-*tert*-butyldichlorsilan mit Lithium in THF und einem Überschuss eines Alkens. Di-*tert*-butylsilirane sind kompatibel mit vielen Alkenen und sogar mit Ethylen stabil bei Raumtemperatur. Auf der Basis dieser Silirane konnten durch Silylen-Transfer viele weitere *tert*-Butylsilirane hergestellt werden.^{94-95, 100, 102-106, 120}

In der Literatur sind Reduktionen von sowohl Chlor- als auch Bromsilanen vorhanden.⁶⁶ Aufgrund der wenigen Literaturbeispiele und fehlenden Details lässt sich kein Rückschluss auf die geeignetste Synthesemethode ziehen. Es werden daher beide Varianten untersucht.

Chlorsilane sind durch das Müller-Rochow-Verfahren einfacher zugänglich als Bromsilane und sind in der großtechnischen Siliciumchemie hauptsächlich vertreten.

Die Synthese von Di-tert-butylsiliran **MS1t** wurde mit kommerziell erhältlichem $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ nach der Vorschrift von *Boudjouk* durchgeführt.^{95, 116} Es wurden vier Äquivalente Lithium in hoher Reinheit (*Sigma Aldrich*, trace metal basis) eingesetzt und frisch getrocknetes THF verwendet. Der Reaktionskolben wird zuerst mit Chlorsilan und THF befüllt, anschließend stark gekühlt und dann evakuiert. Das evakuierte Volumen wird mit *trans*-2-Buten bedrückt (~2 bar) und das Buten einkondensiert. Die richtige Menge Buten wird gravimetrisch bestimmt. Auch nach mehrmaliger Durchführung konnten die Ergebnisse von *Boudjouk* nicht reproduziert werden (65–70 % Ausbeute). Bei den Reaktionen war die Reaktionsdauer generell stark unterschiedlich und wurde an der Menge des sichtbaren Niederschlags bemessen. Teilweise war nach 3 Tagen bei RT kein Niederschlag festzustellen. Die Produkte der Chlorsilanreduktion waren nicht-destillierbare Öle. Das erwünschte Silirane konnte im NMR nicht nachgewiesen werden. Die Nebenprodukte erscheinen bei Chlorsilan-Reduktionen im ^{29}Si -NMR charakteristisch bei 12–16 ppm, 4.7 ppm (Cyclotrisilan) und 0.54 ppm. Die öligen Rückstände wurden säulenchromatographisch getrennt und *via* NMR untersucht. Es handelt sich größtenteils um ein undefiniertes Gemisch aus Carbosilanen, welches nach der Auftrennung noch mehr Spezies als vorher aufweist. Dies lässt vermuten, dass die Nebenprodukte der Siliransynthese teils labil an Luft sind und bei Exposition abreagieren. Weitere Nebenprodukt sind wahrscheinlich Oligomere aus dem Olefin. Die Polymerisation von 2-Buten ist bekanntermaßen wegen niedriger Reaktivität sehr schwierig.¹³⁹ Ein HMBC-NMR der Nebenprodukte zeigt jedoch in manchen Fällen schwache Kopplungen von breiten Signalen im ^1H -NMR zu Siliciumverbindungen. Eine denkbare Erklärung wäre die von intermediären Siliciumverbindungen initiierte Polymerisation bzw. Oligomerisation, was Si-Endgruppen zur Folge hätte. Die Durchführung der Reduktion bei 0 °C im gekühlten Ultraschallbad zur Unterdrückung von Nebenreaktionen ergab keine Änderung in Bezug auf das Produktgemisch.

Boudjouk et al. verwendeten in den literaturbekannten Synthesen eine Dispersion aus Lithium mit hohem Natriumgehalt. Das hier verwendete Lithium weist aufgrund der heutigen Fertigung eine höhere Reinheit auf und könnte ein Grund für das Misslingen der Synthese sein. Durch Zugabe von zusätzlichem reinem Natrium zum Reaktionsansatz konnte eine Verbesserung erreicht werden. Die Metalle trennen sich in der Dispersion aufgrund der unterschiedlichen Dichte. Die Lösung färbte sich blau/lila, was charakteristisch

für *Wurtz*-Reaktionen ist.¹⁴⁰ Das Siliran **MS1t** wurde als Produkt im NMR neben vielen Nebenprodukten beobachtet. Zur weiteren Verbesserung des Reduktionsmittels wurde eine Lithium-Natrium-Legierung durch Schmelzen beider Komponenten in einem Nickel-Tiegel unter Schutzgas hergestellt (Li darf nicht in Glasgeräten geschmolzen werden!). Der Natriumgehalt der Legierung beträgt 2.5 mol%. Vor der Verwendung in Reduktionen wurde die Legierung in kleine Stücke geschnitten.

Die Verwendung der Li-Na-Legierung ermöglichte eine deutliche Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität. Es konnten selektiv das *trans*-2-Buten-Siliran **MS1t** und das Cyclohexyl-substituierte Siliran **MS2** hergestellt werden. Die nötige Reaktionsdauer für vollständigen Umsatz ist anders als bei *Boudjouk* angegeben deutlich länger als 12 h und schwankte stark (bis zu 48 h). Durch Umsatzkontrolle *via* ²⁹Si-NMR wurde der Chlorsilan-Gehalt mehrmals kontrolliert. Die Synthesen wurden erst nach vollständigem Umsatz abgebrochen, da das Chlorsilan nachträglich schwer von den Silirane abzutrennen ist. Die Beschleunigung der Reaktion durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu vermehrtem Auftreten von Nebenprodukten. Eine Reaktionstemperatur von ~10 °C mit regelmäßiger Behandlung im Ultraschallbad führte zu den besten Ergebnissen. Durch Ultraschall platzt die anhaftende LiCl-Schicht der Lithium-Legierung ab und beschleunigt dadurch die Reaktion. Die Zusammensetzung des Produktgemischs schwankte allgemein trotz gleichbleibender Bedingungen stark. Während bei manchen Ansätzen das Siliran ohne Nebenprodukte gebildet wurde, war in anderen Fällen nur Nebenprodukt vorhanden. Der Grund für die schwankenden Ergebnisse konnte nicht ermittelt werden. Zur Verhinderung radikalischer Polymerisationen oder anderer radikalischer Prozesse von Alkenen und Silirane wurde deshalb Butylhydroxytoluol (BHT) zur Reaktion zugegeben. Durch die Zugabe von BHT konnte die Bildung von Nebenprodukten nicht verhindert werden. Der Radikalfänger hatte aber auch keinen negativen Einfluss auf die Reaktion.

Die Aufarbeitung des rohen Reaktionsgemischs geschieht am besten durch Entfernung von THF und Alken im Vakuum und anschließender Extraktion mit Pentan oder Hexan. Die Lösung wird im Vakuum wieder eingeeengt und im statischen Hochvakuum Kurzwegdestilliert (Umkondensation). Die volatilen Silirane werden im Zielkolben durch Stickstoffkühlung einkondensiert. Zur schonenden Destillation wurde die Temperatur möglichst niedrig gehalten. Der Rückstand der Destillation ist ein öliges bis harzartiges Gemisch aus den Nebenprodukten.

Die maximalen Ausbeuten der Silirane durch Dichlorsilan-Reduktion betragen nach Aufarbeitung für **MS1t** nur 35 % (deutlich unter Literaturangaben) und für **MS2** 82 % (deutlich über Literaturangaben). Die Ausbeute wird durch den Aufarbeitungsprozess teils drastisch verringert. Auch in Reaktionen, bei denen ausschließlich **MS1t** als Produkt auftrat, konnte nur ein geringer Anteil des Produkts isoliert werden.

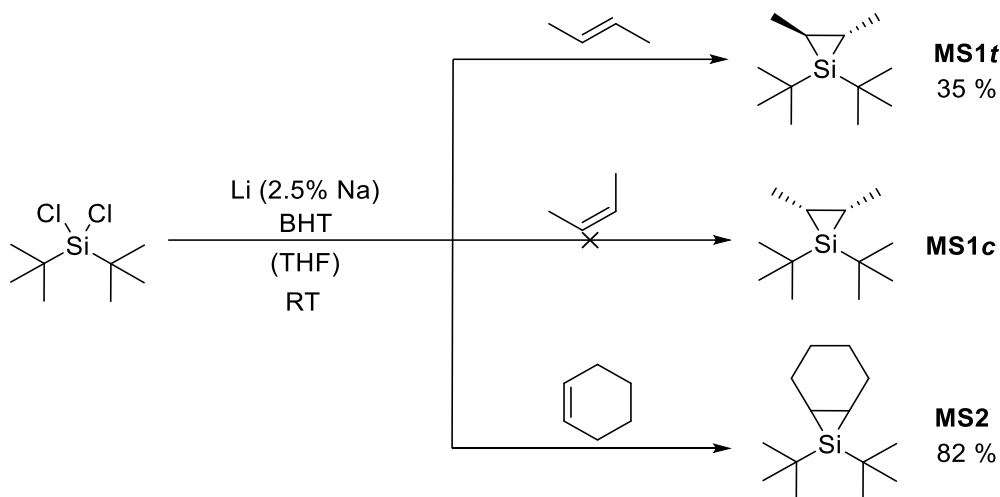


Abbildung 67: Synthese der Silirane **MS1t** und **MS2** durch Reduktion von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ mit einer Li/Na-Legierung.

Das Cyclohexyl-Siliran **MS2** lässt sich zusätzlich aus trockenem MeCN bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisieren, wodurch eine sehr hohe Reinheit erreicht wird. Die Analytik der Silirane durch NMR und CI-MS bestätigen die Struktur und entsprechen den Literaturangaben.

Die Stereochemie von Siliran **MS2** wird im Gegensatz zu den Siliranen **MS1t** und **MS1c** in der Literatur nicht thematisiert. Bei der Synthese von **MS2** wird fast ausschließlich ein Siliran gebildet, welches ein ^{29}Si -NMR-Signal bei -55.2 ppm aufweist. Eine klare *cis* oder *trans* Zuordnung konnte deshalb nicht getroffen werden. Bei der ^{29}Si -NMR-Analyse von rohen Reaktionslösungen während der Synthese von **MS2** fiel jedoch ein weiteres Produkt bei -43.9 ppm in sehr geringer Konzentration auf. Das Signal tritt durch die Verstärkung der Si-CH-Einheiten des Silirans nur in inept-Spektren auf. Eine quantitative Aussage über die Menge kann deshalb nicht getroffen werden. Die chemische Verschiebung des zweiten Produkts stimmt mit dem ^{29}Si -Signal von **MS1t** exakt überein (-43.9 ppm), während das Hauptprodukt bei -55.2 ppm sehr nah am Signal von **MS1c** liegt. Nach der Aufarbeitung der Rohlösung liegt **MS2** in Reinform vor (-55.2 ppm).

Diese Beobachtung lässt vermuten, dass bei der Synthese von **MS2** fast ausschließlich *cis*-**MS2** gebildet wird (Abbildung 68). Das *trans*-Isomer *trans*-**MS2** wird nur in sehr geringen Mengen gebildet und kann wahrscheinlich aufgrund von Instabilität nicht isoliert werden. Ob eine *cis*-*trans*-Interkonversion oder eine Zersetzung stattfindet ist unbekannt. Zusätzlich zu den Parallelen zu **MS1** bei den chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR, birgt auch das ^1H -NMR ein starkes Indiz für die Zuordnung der Isomere von **MS2**. Aus einem ^1H - ^{29}Si -HMBC geht hervor, dass *trans*-**MS2** genau wie **MS1t** nur ein einziges Signal für die *t*Bu-Gruppen im ^1H -Spektrum aufweist. Bei *cis*-**MS2** und **MS1c** ist das Signal der beiden *t*Bu-Gruppen aufgespalten. Eine simple MM2-Berechnung der Gesamtenergien (Chem 3D V.16) von *cis*-**MS2** und *trans*-**MS2** identifiziert die *cis*-Konformation (*cis*: 147 kJ/mol, *trans*: 60 kJ/mol) als die energetisch günstigere. Die Kraftfeld-Methode MM2 eignet sich besonders zur Analyse von Konformeren bei Kohlenwasserstoffen oder anderen kleinen Molekülen.¹⁴¹

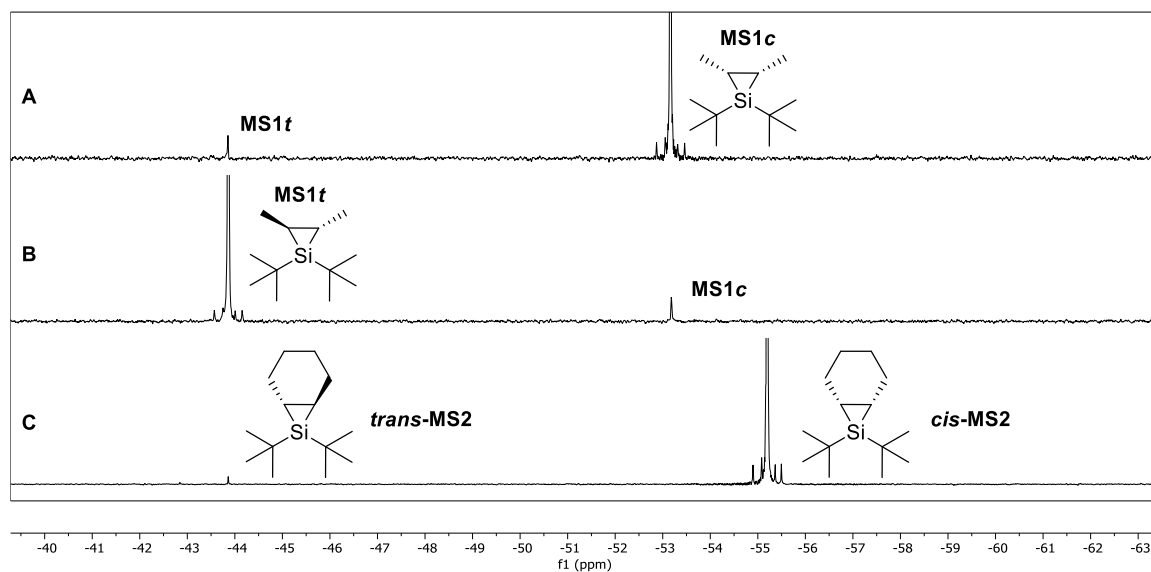


Abbildung 68: A: ^{29}Si -NMR von **MS1c** mit geringem Anteil **MS1t**. B: ^{29}Si -NMR von **MS1t** mit geringem Anteil **MS1c**. C: ^{29}Si -inept-NMR einer Reaktionslösung bei der Synthese von **MS2**, das Hauptprodukt liegt im Bereich von **MS1c**, Spuren eines zweiten Silirans bei -43.9 stimmen exakt mit dem Signal von **MS1t** überein.

Die Synthese von **MS1c** mit *cis*-2-Buten war bei den gleichen Bedingungen durch Reduktion von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ nicht erfolgreich. In NMR-Proben des Reaktionsgemischs konnte **MS1c** nur in geringen Mengen beobachtet werden. Hauptsächlich wurde ein Nebenprodukt gebildet (^{29}Si -NMR: 8.33 ppm). Die benötigte Reaktionsdauer für vollem Umsatz des Chlorsilans war im Vergleich zu **MS1t** sehr lang. Der Umsatz des Chlorsilans lag bei RT beispielsweise

nach 16 h bei nur 30 %. Voller Umsatz wurde erst nach mehreren Tagen erreicht. Das Reaktionsgemisch enthielt nach vollem Umsatz viele Nebenprodukte und kaum Siliran. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 35 °C führte zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion (sichtbar am LiCl-Niederschlag), erhöhte jedoch den Anteil der Nebenprodukte. Die Erhöhung der Lithium-Äquivalente auf 16-fachen Überschuss und die Erhöhung der *cis*-2-Buten-Konzentration auf 20 Äquivalente brachten keine Besserung in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Produktverteilung.

Zur allgemeinen Verbesserung der Reaktionsausbeuten wurden alternative polar, aprotische Lösungsmittel getestet. Die Chlorsilan-Reduktion zur Synthese der Silirane funktionierte auch mit DME und Dioxan. Mit Diethylether wurde kein Siliran beobachtet. Die Ausbeuten und die Produktverteilung war mit THF am besten. Ohne koordinierendes Lösungsmittel findet die Reaktion generell nicht statt. Ein Ansatz mit Hexan war beispielsweise nach 6 Monaten noch unverändert.

Zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität der Reaktion wurden weitere Reduktionsmittel getestet. Mit den Alkalimetallen Natrium und Kalium wurden keine Silirane gebildet. Die Verwendung von Li-Naphthalenid ergab dasselbe Ergebnis. Die Nebenprodukte der Reaktionen sind oligomere oder polymere Verbindungen und treten als ölig bis harzartiger Rückstand auf. Mit dem sehr starken Reduktionsmittel KC_8 und THF als koordinierendes Lösungsmittel konnte Siliran **MS1t** in geringen Mengen synthetisiert werden. Das Hauptprodukt war auch hier ein polymeres Öl. Die Menge von drei Äquivalenten KC_8 reichte zum vollständigen Umsatz des Dichlorsilans nicht aus. Bei weiterer KC_8 -Zugabe wurde beobachtet, dass die Siliran-Konzentration deutlich abnahm und die Chlorsilan-Konzentration nur unbedeutend geringer wurde. Dies lässt darauf schließen, dass KC_8 tBu_2SiCl_2 reduziert und auch die Zersetzung des Silirans induziert. KC_8 ist somit als Reduktionsmittel ungeeignet.

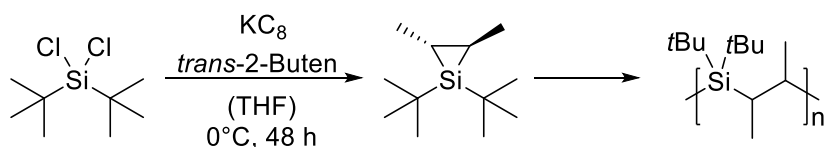
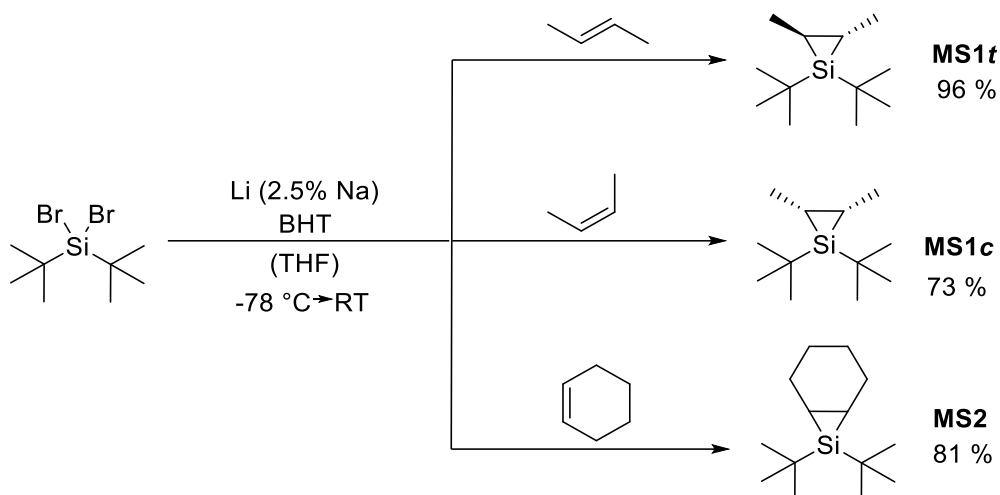


Abbildung 69: Reduktion von tBu_2SiCl_2 mit KC_8 in 2-Buten und THF ergibt durch Oligomerisation des Silirans nur ein öliges Nebenprodukt. Die Struktur der Oligomere konnte nicht eindeutig bestätigt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die besten Ergebnisse der Reduktion von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ mit 8 Äquivalenten Li (2.5 % Na) und mindestens vierfachem Überschuss des Olefins erreicht werden. THF ist als koordinierendes Lösungsmittel essenziell für das Gelingen der Reaktion. Die THF-Konzentration sollte im Bereich der Alken-Konzentration liegen. Ein großer Magnetührstab und intensives Rühren sind hilfreich, um die Oberfläche des Lithiums möglichst rein zu halten. Eine regelmäßige Behandlung des Reaktionskolbens im Ultraschallbad beschleunigt die Reaktion auf dieselbe Weise. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktverteilung der Reaktion schwanken allgemein sehr stark. Nebenreaktionen wie die Oligomerisation des Silirans führen trotz schonender Aufarbeitung durch Umkondensation zur Schmälerung der Produktausbeute.

Die Reduktion von Di-*tert*-butyldifluorsilan mit Li ergab aufgrund der Reaktionsträgheit des Fluorsilans keine Silirane.

Di-*tert*-butyldibromsilan wurde in einer vierstufigen Synthese aus SiHCl_3 synthetisiert. Bromsilane sind in vielerlei Hinsicht reaktiver als Chlorsilane, wodurch bei der Siliransynthese eine schnellere Reaktion zu erwarten ist.¹⁴² Die Reduktion von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ mit einem vier- bis achtfachen Überschuss Li (2.5 % Na) in einem Gemisch aus Olefin und THF führte zu den entsprechenden Siliranen mit besseren Ausbeuten und Produktreinheiten als mit $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$. Die Reaktion verläuft deutlich schneller und muss aufgrund der Wärmebildung unbedingt gekühlt werden. Insbesondere bei der Synthese der Silirane **MS1t** und **MS1c** mit verflüssigtem 2-Buten (Sdp. $\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$) ist eine dauerhafte Kühlung zu gewährleisten (Explosionsgefahr). Als praktikabel stellte sich heraus, die Reaktion bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mittels eines großvolumigen Kühlbades zu starten und dann langsam auf Raumtemperatur auftauen zu lassen. Die Zugabe des Lithiums zur gekühlten Reaktionslösung erfolgt am besten als letztes im Schutzgas-Gegenstrom.


 Abbildung 70: Synthese von monofunktionellen Siliranen durch Reduktion von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$.

Nach einer Reaktionsdauer von wenigen Stunden wurde in Umsatzkontrollen durch ^{29}Si -NMR bereits ein hoher Umsatz beobachtet. Der vollständige Umsatz von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ wird durch das Auftauen der Reaktion auf Raumtemperatur und weiterem Rühren erreicht. $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ sollte bei Reaktionsabbruch idealerweise vollständig verbraucht sein, da die destillative Abtrennung von Siliranen schwierig ist. Regelmäßige Umsatzkontrollen durch ^{29}Si -NMR wurden durchgeführt, um eine möglichst kurze Verweildauer der Silirane in der Reaktionslösung zu gewährleisten und einen Produktverlust durch Polymerisation zu vermeiden. Als Lösungsmittel funktionierte nur THF. Mit Dioxan oder DME trat keine Reaktion ein. Im Vergleich zur Chlorsilan-Reduktion kann THF hier in wesentlich geringerer Konzentration eingesetzt werden. Dies erlaubt die Verwendung von hohen Olefinkonzentrationen ohne die Reaktionsgeschwindigkeit zu stark zu beeinflussen. Durch höhere Olefinkonzentrationen können Nebenreaktionen unterdrückt werden. Beispielsweise ergab die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ mit 8 Äq. Li, 20 Äq. *trans*-2-Buten und nur 2 Äq. THF einen vollständigen Umsatz zu **MS1t**.

Die Silirane **MS1t**, **MS1c** und **MS2** wurden durch die beschriebene Methode erfolgreich synthetisiert. In den meisten Fällen waren die rohen Reaktionsgemische nach vollem Umsatz von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ frei von Nebenprodukten. Nur in wenigen Fällen wurden größere Mengen der Nebenprodukte gefunden. Die Aufarbeitung erfolgte durch Entfernung des Lösungsmittels und Extraktion des Produkts mit Pentan oder Hexan. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum umkondensiert. Durch die Aufarbeitung wird trotz niedriger Temperaturen ein Großteil des Produkts verloren. Der Rückstand der

Destillation ist ein zähes Öl, welches auf eine Polymerisation des Silirans während der Aufarbeitung hindeutet. Die destillative Entfernung der Silirane aus dem zähviskosen Öl schmälern die Ausbeute zusätzlich. Eine Kugelrohrdestillation wurde Aufgrund der thermischen Labilität der Siliranverbindungen ausgeschlossen. Die Ausbeuten der reinen Silirane betragen dadurch nur zwischen 30–80 %. Die direkte Umkondensation des Reaktionsgemischs nach Entfernung des Lithiums und des Lösungsmittels brachte keine Verbesserung der Ausbeuten.

Durch die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit und die bessere Selektivität wurde die Synthese der monofunktionellen *t*Bu₂-Silirane durch die Reduktion von *t*Bu₂SiBr₂ präferiert.

Synthese von *s*Bu-*t*Bu-substituierten Siliranen

Die synthetisierten Di-*tert*-Butylsilirane **MS1** und **MS2** weisen eine recht hohe Stabilität auf, während das Hexamethylsiliran zu reaktiv zur Isolation ist. Um die Beziehung zwischen Substitution und Reaktivität besser zu verstehen, wurde die Synthese weiterer Silirane angestrebt, welche eine geringere sterische Abschirmung als *t*Bu₂-Silirane besitzen. *Matsumoto* und *Matsuoka* verwendeten zur Herstellung von Polycarbosilanen die hochreaktiven *sec*Butyl- und *iso*Butyl-Silirane in Abbildung 71. Die Silirane konnten aufgrund von Polymerisationsprozessen während der Synthese durch Reduktion der Dichlorsilane nur in geringen Ausbeuten gewonnen werden (15–20 %). Beide Silirane sind nach den Literaturangaben bei Raumtemperatur unter Schutzgas stabil. Die Substitution der Silirane mit mindestens einer *t*Bu-Gruppe und einer weiteren sterisch abschirmenden Gruppe wird als Grundvoraussetzung für die Stabilität genannt. Die Synthese von Siliranen mit geringerer Abschirmung am Silicium war nicht erfolgreich. Auch die Verwendung kürzerer Alkylketten am Siliranring führte zu Instabilität.¹²⁴

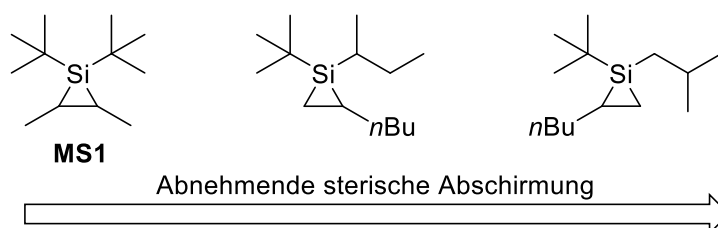


Abbildung 71: Vergleich verschiedener literaturbekannter Silirane. Silirane von *Matsumoto* und *Matsuoka* mit *sec*Bu- und *iso*Bu-Substituenten sind ebenfalls stabil bei Raumtemperatur.¹²⁴

Die kleinstmögliche Veränderung der *t*Bu₂-Substitution stellt die *sec*Bu-*t*Bu-Substitution dar und wurde deshalb als Syntheseziel angestrebt. Damit soll der Effekt der geringeren sterischen Abschirmung auf die Stabilität des Silirans untersucht werden. Ein Vorteil der *sec*Bu*t*Bu-Substituenten ist weiterhin die einfache Zugänglichkeit durch Substitution von Chlorsilanen mit *t*BuLi und *sec*BuLi. Zur Verbesserung der Stabilität und besseren Vergleichbarkeit mit **MS1** und **MS2** wurden statt 1-Hexen 2-Buten und Cyclohexen als Alkenkomponenten verwendet.

Ausgehend von *sec*Bu*t*BuSiCl₂ konnte Cyclohexyl-Siliran **MS4** in maximal 52 % Ausbeute gewonnen werden. Die Reduktion mit 15–20 Äquivalenten Cyclohexen und THF gelang erst ab einer Temperatur von mindestens 50 °C. Bei Temperaturen zwischen 50 und 75 °C betrug die Reaktionsdauer trotzdem mehrere Tage. Ein voller Umsatz des Chlorsilans war im Extremfall erst nach 13 Tagen zu beobachten. Die hohen Temperaturen und die lange Reaktionsdauer begünstigt Nebenreaktionen wie die Polymerisation des Produkts und die *Wurtz*-Kupplung der Chlorsilane. Im ²⁹Si-NMR deuten mehrere Signale zwischen 5–12 ppm auf die Zersetzung des Silirans zu oligomeren Produkten hin. Weiterhin treten mehrere Signale bei ~30 ppm auf. Hier handelt es sich um den charakteristischen Bereich für Chlorsilane. Es wird deshalb vermutet, dass die geringere sterische Abschirmung am Silicium *Wurtz*-Kupplungen zulässt. Bei der Reduktion von *t*Bu₂SiCl₂ treten diese Nebenprodukte nicht auf.

Es wird nur ein einziges Isomer von **MS4** gebildet. Die chemische Verschiebung von -54.9 ppm im ²⁹Si-NMR deutet auf eine selektive Reaktion zum *cis*-Siliran hin. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte durch Entfernung des überschüssigen Lithiums und der Lösungsmittel. Das Produkt wurde direkt aus dem Rückstand abdestilliert (Umkondensation bei 10⁻⁵ mbar). Durch die Aufarbeitung wurde die Ausbeute des Produkts stark vermindert. Die Nebenprodukte konnten nicht vollständig abgetrennt werden, bzw. wurden durch Polymerisation während der Aufreinigung neu gebildet. Die maximale Reinheit von **MS4** betrug deshalb nur 47 %.

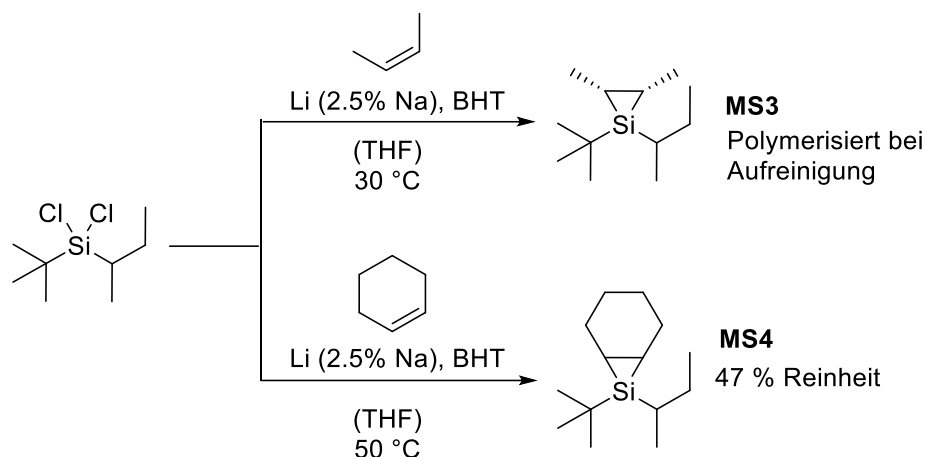


Abbildung 72: Synthese der *sec*Butyl-substituierten Silirane **MS3** und **MS4**. Polymerisationsprozesse verringern die Ausbeuten und die Reinheit.

Bei der Synthese von **MS3** wurde das Produkt im ^{29}Si -NMR als *cis*- und *trans*-Isomer gefunden. Zusätzlich wird eine weitere Aufspaltung der Isomere beobachtet, die wahrscheinlich durch die verschiedenen Konformere hervorgerufen wird. (*cis*-**MS3**: -54.7 ppm, -53.3 ppm; *trans*-**MS3**: -45.0 ppm, -44.9 ppm).

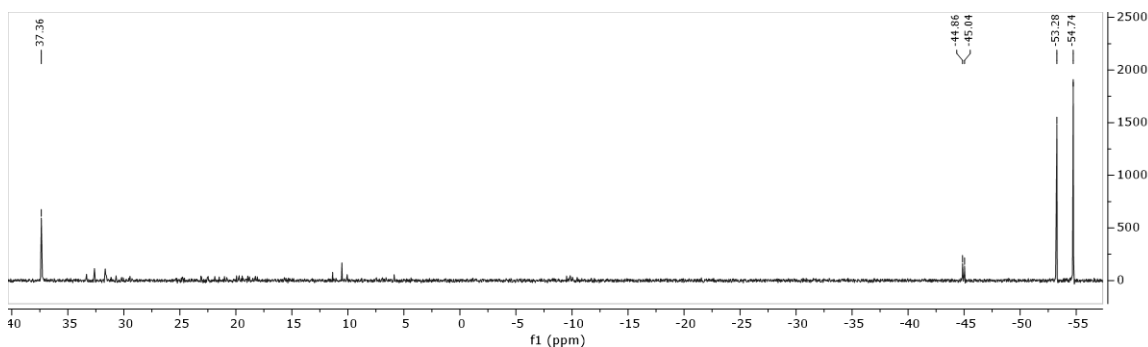


Abbildung 73: ^{29}Si -ig-Beispielspektrum einer Reaktionsprobe während der Synthese von **MS3**. Unverbrauchtes Edukt bei +37 ppm, Nebenprodukte zwischen -10–34 ppm. 4 Signale für **MS3** durch *cis-trans*-Isomerie und Konformation.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte durch Entfernung des überschüssigen Lithiums und der Lösungsmittel, gefolgt von einer Extraktion des Produkts mit Pentan. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt und bei 40 °C im Hochvakuum umkondensiert. Nach der Aufreinigung konnte **MS3** nicht mehr nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass das Produkt bei der Aufreinigung durch Polymerisation verloren geht.

Die Synthese von **MS3** und **MS4** aus $secBu_tBuSiBr_2$ konnte aufgrund der fehlgeschlagenen Synthese des Edukts nicht durchgeführt werden.

Synthese weiterer monofunktioneller Silirane

Die synthetisierten Dihalogensilane tBu_2SiCl_2 und tBu_2SiBr_2 wurden zusätzlich mit weiteren Olefinen umgesetzt, um neuartige Silirane zu erhalten. Das Di-*tert*-butylsiliran ohne Ringsubstituenten konnte von *Boudjouk et al.* nur durch Silylen-Transfer hergestellt werden. Die Synthese aus dem Dichlorsilan war bei *Boudjouk* nicht möglich.⁹⁴

Die Synthese wurde mit tBu_2SiCl_2 und tBu_2SiBr_2 und 2 bar Ethylen in Druckstabilen Glasgeräten durchgeführt. Als Reduktionsmittel wurde Li in THF verwendet. Vor dem Bedrucken mit Ethylen wurde das Reaktionsgemisch mehrmals entgast. Bei beiden Reaktionen wurden nur polymere Nebenprodukte gebildet, welche sich im ^{29}Si -NMR zwischen 6 und 7 ppm befinden. Mit Tetramethylethylen durchgeführte Synthesen führten ausschließlich zu polymeren Nebenprodukten. Der Rückstand nach Entfernung des Lösungsmittels war wachsartig und besteht hauptsächlich aus einem Nebenprodukt bei 0.54 ppm im ^{29}Si -NMR. Die Synthese des Di-*tert*-butylsilirans mit jeweils einem Phenylrest an den Kohlenstoffatomen des Rings wurde mit 6 Äquivalenten *cis*-Stilben und Li in THF durchgeführt. Es wurde auch hier kein Produkt beobachtet.

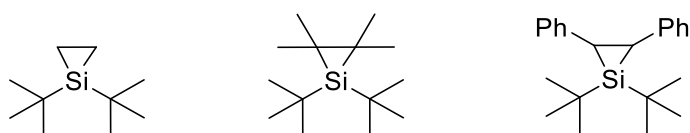


Abbildung 74: Zielstrukturen der durchgeführten Siliransynthesen mit Di-*tert*-butyldihalogensilanen.

Zusätzlich zu den literaturbekannten *tBu*-substituierten Siliranen wurden weitere Siliransynthesen mit verschiedenen Resten durchgeführt. Insbesondere die Synthese von Diphenyl-substituierten Siliranen wurde getestet. Das einzige Siliran mit Phenyl-Substituent wurde von *Fink et al.* publiziert und ist im Gegensatz zum stabilen *tBu*-Analogon bei Raumtemperatur nicht stabil.¹⁰⁹ Ph_2SiCl_2 und Ph_2SiBr_2 wurden mit 2-Buten, Cyclohexen, *cis*-Stilben, Tetramethylethylen und Norbornen durchgeführt. Als Reduktionsmittel wurde

Li in THF oder DME eingesetzt. Ph_2SiCl_2 ist deutlich reaktiver als $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ und reagiert bei 10 °C in wenigen Stunden vollständig ab.

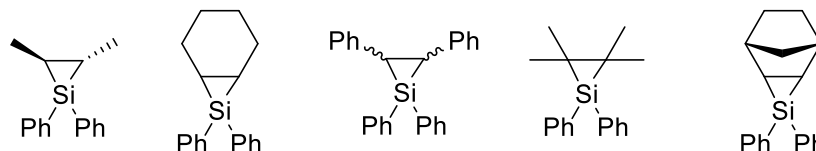


Abbildung 75: Zielstrukturen der durchgeführten Siliransynthesen mit Diphenyldihalogenasilanen. Das Dimethyldiphenylsiliran (links) wurde im NMR beobachtet, konnte jedoch nicht isoliert werden.

Einzig mit *trans*-2-Buten wurde ein mögliches Siliran im NMR beobachtet. Die Reduktion von Ph_2SiCl_2 wurde in diesem Fall mit einem zehnfachen Überschuss *trans*-2-Buten und 7 Äquivalenten Li durchgeführt. Als koordinierendes Lösungsmittel wurde DME verwendet. Wegen der hohen Reaktivität des Chlorsilans wurde die Reaktion in einem Ultraschallbad bei 10 °C durchgeführt. Bereits nach 3 Stunden konnte in einer Reaktionsprobe der vollständige Umsatz des Chlorsilans festgestellt werden. Im ^{29}Si -ig-NMR wurden neben zwei Nebenprodukten zwei Siliran-charakteristische Signale im Bereich von -50 ppm gefunden. Das größere Signal bei -42.3 liegt sehr nah am strukturell verwandten $t\text{Bu}_2$ -Siliran **MS1t**. Das Signal bei 50.1 ppm liegt im typischen Bereich für *cis*-Silirane. Die niedrige Intensität des *cis*-Produkts entspricht der niedrigen Konzentration von *cis*-2-Buten als Kontamination im verwendeten *trans*-2-Buten. Nach einer versuchten Isolierung des Silirans durch Entfernung des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan, konnte die Verbindung nicht mehr nachgewiesen werden. Ein eindeutiger Nachweis der entstandenen Produkte war deshalb nicht möglich. Es ist davon auszugehen, dass das Diphenylsiliran bei Raumtemperatur labil ist.

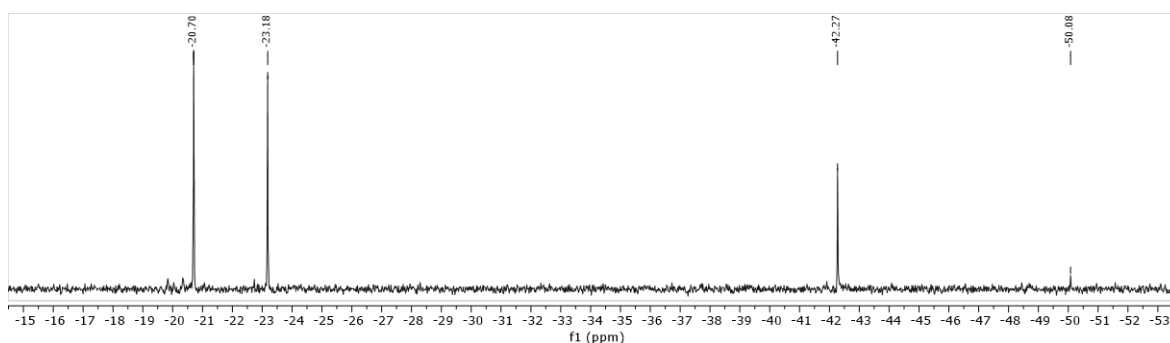


Abbildung 76: ^{29}Si -NMR der Reaktionslösung bei der Synthese eines Diphenylsilirans mit *trans*-2-Buten nach vollständigem Umsatz von Ph_2SiCl_2 . Die Signale bei -42 ppm und -50 ppm sind charakteristisch für Silirane. Ein eindeutiger Nachweis der Silirane gelang aufgrund der Labilität nicht.

Für Di-*iso*-propyl-substituierte Silirane wurden kommerziell erhältliches $i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$ und daraus hergestelltes $i\text{Pr}_2\text{SiBr}_2$ und $i\text{Pr}_2\text{SiF}_2$ verwendet. Mit Tetramethylethylen, 2-Buten, *cis*-Stilben und Cyclohexen wurde unter den üblichen Reaktionsbedingungen kein Siliran gebildet. Hierbei entsteht hauptsächlich Octamethylcyclotetrasilan. Der Grund für das Misslingen der Synthesen ist wahrscheinlich eine geringe Stabilität der Silirane, die auf eine nicht ausreichende kinetische Stabilisierung zurückzuführen ist. Das Hauptprodukt Octamethylcyclotetrasilan ist das Produkt aus den Di-*iso*-propylsilylenen.

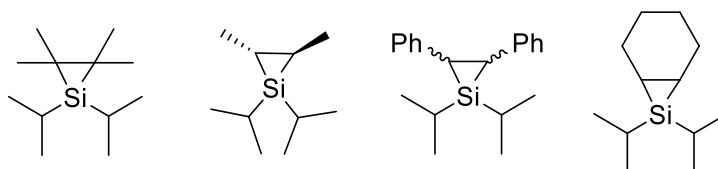
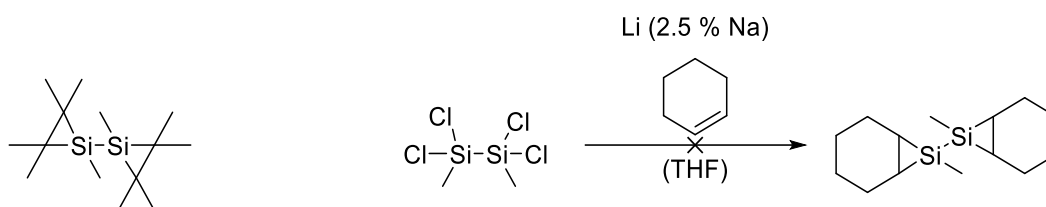


Abbildung 77: Zielstrukturen der durchgeführten Siliransynthesen mit $i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$ und $i\text{Pr}_2\text{SiBr}_2$. Die Verbindungen konnten nicht hergestellt werden.

Angelehnt an ein Disiliran von *Fink et al.* wurde die Synthese eines Disilirans aus 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan *via* Reduktionsmethode getestet. *Fink et al.* gelang die Synthese des thermisch labilen Disilirans durch eine *Wurtz*-Kupplung in 20 % Ausbeute.¹⁰⁹ Das kommerziell erhältliche 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan wurde mit Cyclohexen umgesetzt, da Cycloadditionen von Silylenen mit Tetramethylethylen in vorherigen Reaktionen nie erfolgreich waren. Die Reduktion wurde mit 6 Äquivalenten Li (2.5 % Na) und THF versucht. Die Reaktion wurde bei -78 °C gestartet und unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 24 h Reaktionsdauer lag das Chlorsilan noch unverändert

vor. Die Reaktion wurde aufgrund der Trägheit des Edukts abgebrochen. Die Erhöhung der Temperatur auf 40 °C, wie bei der Reduktion von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$, ist hier wegen der von *Fink* beschriebenen thermischen Instabilität des Silirans ungeeignet.



Fink et al. **2011**

Abbildung 78: Links: Von *Fink et al.* via Wurtz-Kupplung synthetisiertes Disiliran.¹⁰⁹ Rechts: Versuchte Synthese des Cyclohexyl-Derivats via Reduktion des Tetrachlordisilans.

5.2.3 Synthese von Silacyclopropanen durch Silyltransfer

Der Silyltransfer durch Fragmentierung von Silirane und Übertragung der Silylen-Einheit auf alternative Alkene wurde zur Synthese neuer Silirane genutzt. Durch thermische Fragmentierung von **MS1** für 6 Tage bei 150 °C in Benzol wurde das TMS-substituierte Siliran **MS5** hergestellt. Vinyltrimethylsilan wurde in äquimolarer Konzentration als Alken eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem druckfesten geschlossenen Glasrohr durchgeführt. Der vollständige Verbrauch von **MS1** verdeutlicht die höhere Stabilität von **MS5**, welches bei 140 °C in Benzol stabil ist. Eine Rückreaktion mit dem anwesenden 2-Buten findet nicht statt. Neben dem Hauptprodukt **MS5** wurden polymere Nebenprodukte in geringer Menge gebildet. Die Senkung der Thermolyse-Temperatur auf 140 °C hat eine längere Reaktionsdauer zur Folge, aber unterdrückt die Nebenreaktionen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen der Lösungsmittel und Gase im Vakuum. Für **MS5** werden im ^{29}Si -NMR drei Diastereomere beobachtet. Das Hauptprodukt bei -48.3 ppm liegt zu 81 % vor und konnte Anhand von ^1H - ^{29}Si -NMR identifiziert werden. Die Diastereomere bei -54.3 ppm und -56.7 ppm konnten aufgrund von Überlagerungen und der niedrigen Konzentration nicht eindeutig identifiziert werden. Im ^1H - ^{29}Si -NMR deuten die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen auf drei Diastereomere hin. Bei der Synthese von **MS5** durch thermischen Silyltransfer bei 140 °C wird nur ein einziges Diastereomer gebildet (-48.3 ppm).

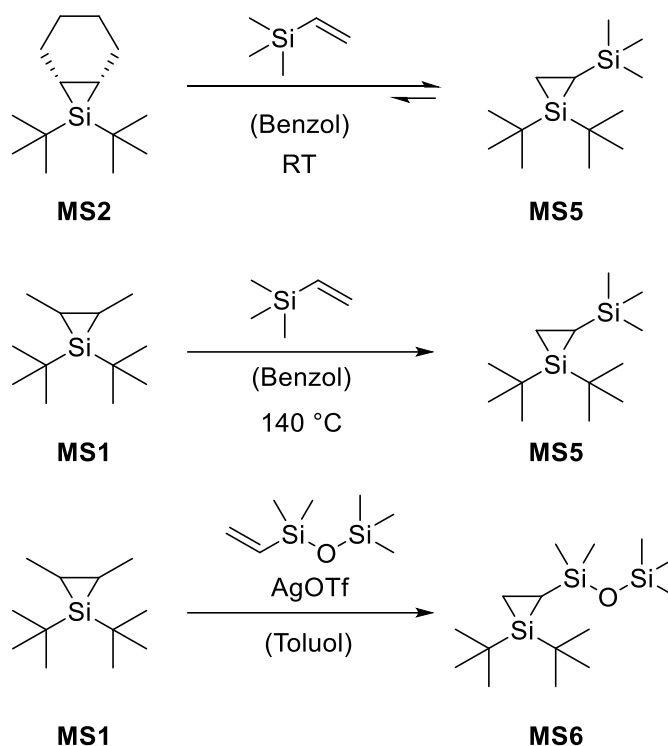


Abbildung 79: Synthese der monofunktionellen Silirane **MS5** und **MS6** durch thermischen oder katalytischen Silyltransfer.

Der Silylen-Transfer ist in der Literatur thermisch und katalytisch bekannt. Bei der Umsetzung von Siliran **MS2** mit einem Äquivalent Vinyltrimethylsilan in Benzol wurde jedoch schon eine Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet. Nach zwei Tagen Reaktionszeit ohne Rühren wurde **MS5** und **MS2** im Verhältnis 47:53 vorgefunden. Nach vier Wochen Reaktionsdauer lag das Reaktionsgleichgewicht bei 90 % **MS5**. Es wird ausschließlich ein einziges Diastereomer bei -48.3 ppm im ^{29}Si -NMR gebildet.

Siliran **MS2** wurde durch Stabilitätstests untersucht (Kap. 5.4) und weist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C eine hohe Stabilität auf. Die Abwesenheit von Silylenen wurde durch Zugabe von Trapping-Reagenzien wie Et_3SiH bestätigt. Ein Reaktionsmechanismus *via* Silylene ist deshalb unwahrscheinlich. Eine konzertierte $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Austauschreaktion der Olefine wäre denkbar, allerdings ist nichts vergleichbares literaturbekannt. Weiterhin ist ein katalytischer Silylen-Transfer denkbar, welcher durch Spuren von katalytisch aktiver Verunreinigungen ausgelöst wird.

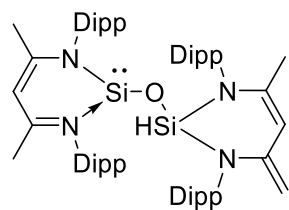
Durch den katalytischen Silylen-Transfer mit Silbertriflat nach *Woerpel et al.* wurde das Siloxan substituierte Siliran **MS6** hergestellt. Der thermische Transfer bei 120 °C verlief hingegen sehr langsam und unter Bildung von Nebenprodukten. *Woerpel et al.* untersuchten

die katalytische Methode hauptsächlich mechanistisch und hinsichtlich der Toleranz gegenüber verschiedenen Alkenen mit Siliran **MS2**. Wegen der Durchführung der Reaktionen in geschlossenen Reaktionsgefäßen bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Silirane aus, was einen quantitativen Umsatz von **MS2** verhindert.^{100-105, 120} Zur Herstellung von **MS6** wurde die Flüchtigkeit des Abspaltprodukts 2-Buten des Silirans **MS1** ausgenutzt, um das Gleichgewicht der Reaktion vollständig auf die Produktseite zu verschieben. Pentamethylvinylidisiloxan und ein Korn (<1 mg) AgOTf wurden in Toluol gelöst und mit 1.2 Äquivalenten **MS1** versetzt. Die Reaktion wurde in einem unverschlossenen Glas unter Argon bei 60 °C für 16 h gerührt. Nach 16 h wurde ein quantitativer Umsatz von Pentamethylvinylidisiloxan zu **MS6** festgestellt. Die Isolation des Produkts gelang durch Umkondensation im Hochvakuum. **MS6** wurde in hoher Reinheit und 60 % Gesamtausbeute erhalten. **MS6** ist ebenso wie **MS5** äußerst stabil und kann bei RT unter Schutzgas gelagert werden.

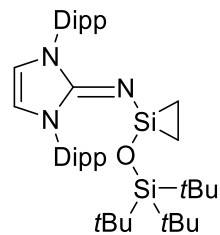
Silirane mit O-Substituenten und in Siloxanketten

Für eine Vernetzungsstrategie von Polysiloxanen mit Silirane bzw. Silylene wäre die direkte Integration der Silirane in die Siloxankette eine ideale Lösung zur Vermeidung komplexer Strukturen. Die sterische Abschirmung bzw. kinetische Stabilisierung ist elementar wichtig für die Stabilität der Siliranverbindungen. Anstatt der Stabilisierung durch große Alkylreste wie *tert*-Butyl ist eine Stabilisierung durch Integration in eine Polymerkette denkbar. Die Abschirmung erfolgt durch die geknäulten Polymerketten selbst. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auch für die deutlich höhere Stabilität von Hydrido-substituierten Polysiloxanen im Vergleich zu monomeren Hydridosilane verantwortlich. Durch den Einbau von Silirane in die Siloxankette besitzen diese einen oder zwei Sauerstoff-Substituenten (in der Kette oder Kettenende). Bisher ist das von *Rieger* und *Inoue* publizierte Imino-Siloxy-Siliran das einzige literaturbekannte Siliran mit O-Substituent. Es existieren jedoch Beispiele für O-substituierte Silylene, wie das Siloxy-Silylen von *Driess et al.* Da Silirane meist stabiler als Silylene sind, sind auch stabile O-substituierte Silirane denkbar.^{10,}

69, 143



Driess 2007
Stabiles Siloxy-Silylen



Rieger/Inoue 2017
Stabiles Siloxy-Siliran

Abbildung 80: Beispiel für ein O-substituiertes Silylen und das einzig bekannte Siloxy-Siliran von *Rieger* und *Inoue*.^{10, 69, 143}

Die komplexen Heteroatom-Liganden der genannten Beispiele sind allerdings nicht praktikabel für die Polymerchemie. Daher wurden Dichlorsilane mit Trimethylsiloxy-Substituenten und *tert*-Butoxy-Substituenten als Vorstufe für Silirane synthetisiert (Abbildung 81). Die Verbindungen mit nur einem O-Substituenten sind strukturell sehr nah an den stabilen *t*Bu₂-Silirane orientiert. Das kommerziell erhältliche 3,3-Dichlorhexamethyltrisiloxan ist hingegen das einfachste Siloxan-basierte Dichlorsilan zur Siliransynthese. Zusätzlich wurde Di-*tert*-butoxydichlorsilan zum Vergleich synthetisiert. Alle Dichlorsilane wurden mehrmals mit Li (2.5 % Na) in THF und 2-Buten umgesetzt. Die Reduktion der Verbindungen findet erst bei Temperaturen ab ca. 40 °C statt und verläuft langsam. Während der Reaktion wurden Reaktionskontrollen *via* ²⁹Si-NMR durchgeführt. Es wurde bei keiner Reaktion ein Signal gemessen, welches auf ein Siliran hindeutet. Nach vollem Umsatz der Chlorsilane lagen polymere Gemische vor.

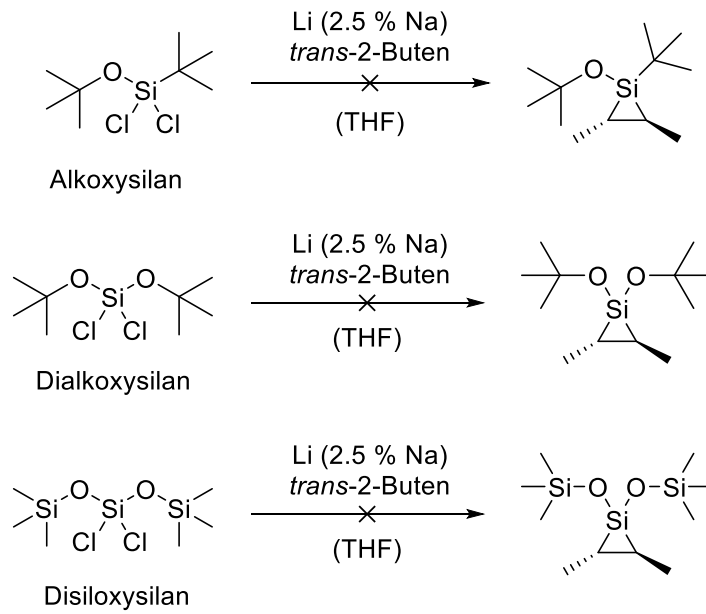


Abbildung 81: Die durchgeführten Synthesen für O-substituierte Silirane ergaben kein Produkt.

Die Gründe für das Misslingen der Synthesen können entweder eine Instabilität der Silirane unter den Reaktionsbedingungen oder eine ungeeignete Synthesemethode sein. Weitere Synthesemethoden zur Herstellung von O-substituierten Siliranen wurden nicht getestet. Die Ergebnisse legen nahe, dass Siliran-substituierte Siloxane eher durch Silirane in den Seitenketten erreicht werden können.

5.3 Synthese von Dihalogensilanen zur Siliransynthese

Synthese von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$:

Zur Synthese der Silirane **MS1** und **MS2** wurde zum Teil kommerziell erhältlich $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ verwendet. Aufgrund des hohen Preises und des großen Bedarfs der Verbindung wurden mehrere Synthesemethoden untersucht.

Nach *Boudjouk et al.* kann $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ durch Chlorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ mit CCl_4 und Benzoylperoxid in 90 % Ausbeute gewonnen werden.¹¹⁶ $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ ist das Produkt der Umsetzung von SiHCl_3 mit $t\text{BuLi}$. Aufgrund von CCl_4 wurde auf diesen Reaktionsweg trotz guter Ausbeuten verzichtet.

Die direkte einstufige Synthese durch Umsetzung von SiCl_4 mit $t\text{BuLi}$ nach Literaturvorschriften ergaben nur sehr geringe Mengen $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$.¹⁴⁴ Insgesamt wurden bei der Reaktion fünf Produkte gebildet, darunter monosubstituiertes Chlorsilan und Hydridochlorsilane. Ein ähnliches Ergebnis wurde durch die Umsetzung von $t\text{BuSiCl}_3$ und $t\text{BuLi}$ erreicht.

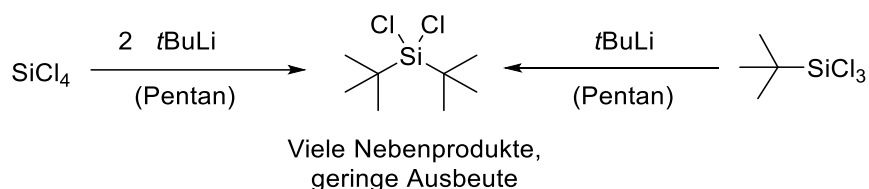


Abbildung 82: Die Synthese von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ aus SiCl_4 oder $t\text{BuSiCl}_3$ verläuft mit geringer Ausbeute und Bildung vieler Nebenprodukte.

Das Hydridochlorsilan $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ wurde in guter Ausbeute aus SiHCl_3 mit zwei Äquivalenten $t\text{BuLi}$ gewonnen. Die Chlorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ mit HCl in Chloroform und BCF als Katalysator verlief nicht erfolgreich.¹⁴⁵ Nach 16 h Reaktionsdauer wurde das Edukt unverändert vorgefunden. Der Grund für das inerte Verhalten könnte die sterische Abschirmung des Hydridosilans durch die $t\text{Bu}$ -Gruppen sein. Auch die Chlorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ konnte mit diesem Verfahren nicht realisiert werden.

Die direkte Chlorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ und $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ gelang durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung des jeweiligen Hydridosilans in Pentan.

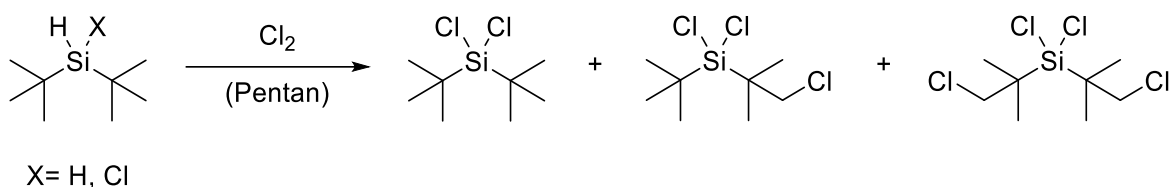


Abbildung 83: Synthese von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ durch Chlorierung des entsprechenden Hydridosilans mit Chlorgas. Es treten zwei Nebenprodukte durch Chlorierung an den $t\text{Bu}$ -Gruppen auf.

Über ein 3-Wege-Hahn wurde wenig Cl_2 -Gas mit viel Argon gemischt und über ein Glasrohr langsam durch die auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung geleitet. Die Pentan-Lösung färbt sich daraufhin gelb. Es ist durchgehend auf eine sehr geringe Einleitung und zuverlässige Kühlung zu achten, die Dämpfe des Silans können sich mit Chlorgas im Kolben entzünden. Es kommt sonst zu gefährlichen Verpuffungen im Kolben! Die Reaktion verläuft sehr schnell und wurde durch Einleitung von reinem Argon in die Reaktionslösung gestoppt (Verdrängung von Cl_2). Der vollständige Umsatz des Hydridosilans kann durch ^{29}Si -NMR festgestellt werden. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur umkondensiert. $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ wurde somit mit maximal 88 % Reinheit gewonnen. Die beiden entstehenden Nebenprodukte wurden *via* ^1H - ^{29}Si -HMBC als $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ mit einer oder zwei chlorierten Methylgruppen (Abbildung 83) identifiziert. Die Nebenprodukte liegen im ^{29}Si -NMR sehr nahe am Hauptprodukt. Die Senkung der Reaktionstemperatur auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$, die Durchführung unter absolutem Lichtausschluss und ein verminderter Cl_2 -Volumenstrom verhinderten nicht die Chlorierung der $t\text{Bu}$ -Gruppen. Um die Konzentration der Nebenprodukte möglichst gering zu halten, muss die Reaktion nach vollständigem Umsatz des Edukts sofort abgebrochen werden. Die graduelle Einleitung des Gasgemischs in Kombination mit ständigen Reaktionskontrollen ergab die besten Ergebnisse.

Synthese der Difluorsilane $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ und $i\text{Pr}_2\text{SiF}_2$

Die Synthese von Difluorsilanen gelingt selektiv mit der üblichen KHF_2/KF -Methode und verläuft in fast quantitativer Ausbeute.¹⁴⁶ Die Chlorsilane werden in Pentan oder Hexan gelöst und mit einem leichten Überschuss KHF_2 und KF versetzt. Die Suspensionen werden gerührt bis im ^{29}Si -NMR vollständiger Umsatz festgestellt wird. Die Abtrennung der Feststoffe erfolgt entweder durch Filtration oder Destillation. Alternativ zur Direktsynthese aus $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ wurde $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ auch durch Umsetzung von *tert*-Butyltrifluorsilan mit $t\text{BuLi}$ gewonnen. Die Ausbeute ist bei dieser Methode jedoch deutlich geringer, da auch mehrfache Substitutionen stattfinden. Die Fluorierung der Chlorsilane gelang auch mit ZnF_2 in THF bei RT, allerdings mit schlechteren Ausbeuten durch die Bildung von Nebenprodukten.

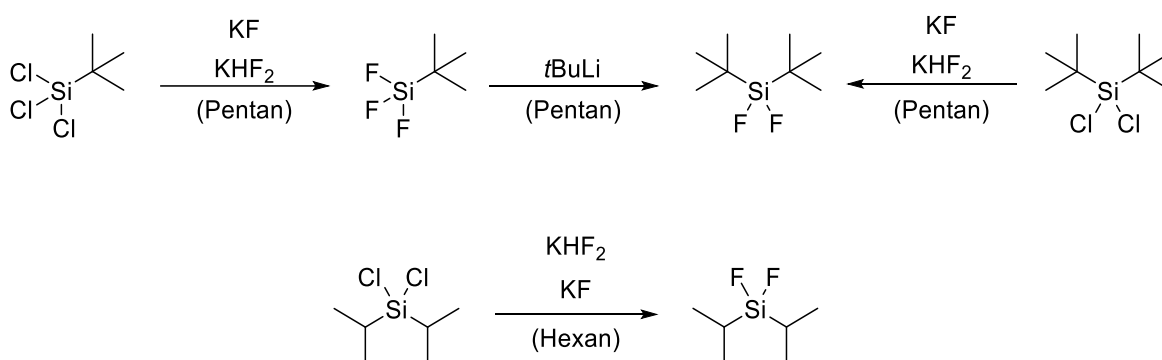


Abbildung 84: Synthese von $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ und $i\text{Pr}_2\text{SiF}_2$ durch Fluorierung von Chlorsilanen mit KHF_2 .

Synthese von Dibromsilan $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$

Dibromsilan $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$ wurde aufgrund der besseren Selektivität und Reaktivität im Vergleich zu Chlorsilanen bei der reduktiven Siliransynthese hergestellt. Am geeignetsten stellte sich die literaturbekannte mehrstufige Synthese ausgehend von SiHCl_3 heraus.⁸² Die Synthesemethode ist aufwendig, aber eine sichere und günstige Quelle großer Mengen $t\text{Bu}_2\text{SiBr}_2$. Die Alkylierung von SiHCl_3 mit $t\text{BuLi}$ verläuft mit bis zu 81 % Ausbeute. Durch die mögliche reduktive Wirkung von $t\text{BuLi}$ ist ein auftretendes Nebenprodukt der Reaktion $t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$. Das Nebenprodukt wird nicht abgetrennt. Mit LiAlH_4 wird $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ in Diethylether quantitativ zu $t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ reduziert. Durch Produktverlust bei der destillativen Aufreinigung betrug die maximale Ausbeute 95 %. Die Bromierung von $t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ gelingt durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Br_2 in Pentan in 91 % Ausbeute. Durch

Umkondensation (60 °C, 10⁻² mbar) konnten die meisten Nebenprodukte abgetrennt werden. Um ein Br₂- und HBr-freies, hochreines Produkt zu erhalten, wurde *t*Bu₂SiBr₂ vor der weiteren Verwendung aus trockenem MeCN bei -20 °C kristallisiert. Reines *t*Bu₂SiBr₂ ist entgegen der Literatur¹⁴⁷ ein farbloser, klarer und wachsartiger Feststoff.

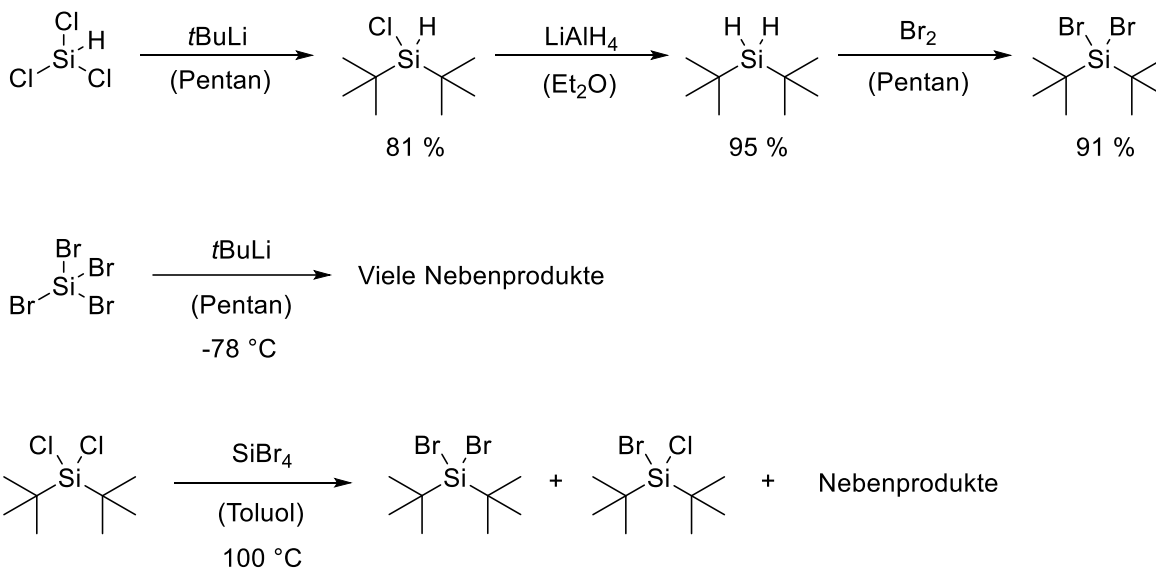


Abbildung 85: Die Synthese von *t*Bu₂SiBr₂ gelingt am besten durch eine literaturbekannte dreistufige Route, ausgehend von Trichlorsilan.⁸²

Zur Vereinfachung der Synthese wurde zusätzlich die direkte Alkylierung von SiBr₄ mit *t*BuLi getestet. *t*BuLi wurde bei -78 °C langsam zu einer Lösung aus SiBr₄ in Pentan getropft. Die Reihenfolge der Zugabe soll die Bildung von Nebenprodukten durch niedrige *t*BuLi-Konzentrationen verhindern. Nach vollständiger Zugabe wurden in der gelben Suspension viele Spezies gefunden, welche nicht weiter untersucht wurden. *t*Bu₂SiBr₂ konnte als Reaktionsprodukt *via* NMR nicht nachgewiesen werden.

Laut Literatur funktionieren Finkelstein-ähnliche Halogen-Austauschreaktion mit Br-Salzen (MgBr₂, NaBr) nur mit sterisch ungehinderten Silanen. Zusätzlich sind die Austauschreaktionen sehr langsam und die Chlorsilane thermodynamisch favorisiert. Für Chlorsilane mit sterisch anspruchsvollen Resten wird die zweistufige Umsetzung mit Selenorganischen Verbindungen vorgeschlagen.¹⁴⁸ Ausgehend von *t*Bu₂SiCl₂ wurde stattdessen der thermische Halogenaustausch mit SiBr₄ getestet. Das Dichlorsilan wurde mit 2.2 Äquivalenten SiBr₄ in Toluol bei 100 °C über 5 h umgesetzt. Das erwünschte Dibromsilan wurde nicht beobachtet.

Synthese von *sec*Bu-*t*Bu-SiCl₂ und *sec*Bu-*t*Bu-SiBr₂

Durch eine geringfügig kleinere sterische Abschirmung gegenüber der *t*Bu₂-Silirane **MS1** und **MS2** sollte die Auswirkung der sterischen Abschirmung auf die Stabilität und Reaktivität von Silirane untersucht werden. *sec*Bu-*t*Bu-SiCl₂ und *t*Bu-*t*Bu-SiCl₂ wurden als Substrate für die reduktive Synthese von sterisch weniger abgeschirmten Silirane ausgewählt. Die Einführung einer einzigen *t*Bu-Gruppe in SiCl₄ gelang durch sehr langsame Zugabe von *t*BuLi zu einer Lösung von SiCl₄ in Pentan bei Raumtemperatur. *t*BuSiCl₃ wurde durch Sublimation in maximal 61 % Ausbeute als reiner kristalliner Feststoff erhalten. Die Umsetzung von *t*BuSiCl₃ mit einer kommerziell erworbenen *i*Bu-MgBr-Grignard-Lösung in THF ergab nach 3 Tagen bei 60 °C keinen Reaktionsumsatz. Zur Aktivierung der Grignard-Verbindung wurde ZnCl₂-TMEDA zur Reaktionslösung gegeben.¹⁴⁹ Die Durchführung der Reaktion mit Katalysator bei 50 °C über 48 h erreichte ebenso einen sehr geringen Umsatz des Chlorsilans. Das Reaktionsgemisch enthielt nur 18 % *i*Bu-*t*Bu-SiCl₂ (²⁹Si-NMR: 35.8 ppm) und zusätzlich ein Nebenprodukt. Die Isolation des Produkts wurde aufgrund der geringen Mengen nicht durchgeführt.

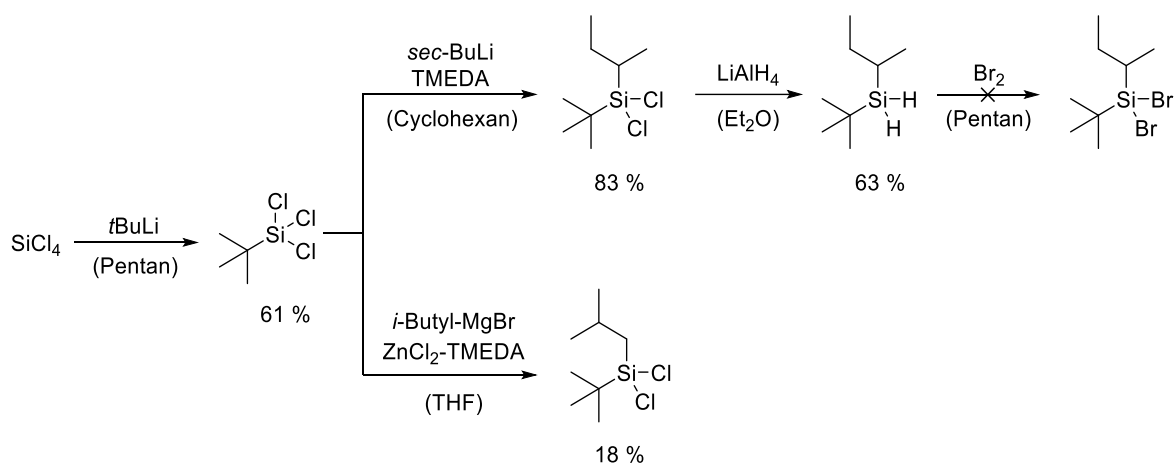


Abbildung 86: Synthese von *sec*Bu-*t*Bu-SiCl₂ und versuchte Umsetzung zu *sec*Bu-*t*Bu-SiBr₂.

Die Reaktion von *t*BuSiCl₃ mit *sec*BuLi ist bei Raumtemperatur ebenfalls sehr träge. Die höchsten Ausbeuten wurden durch langsames Zutropfen der *sec*BuLi-Lösung zu einer Lösung aus Chlorsilan und TMEDA in Hexan erreicht. Nach vollständiger Zugabe des Lithiumorganyls wurde das Gemisch für weitere 30 min auf 50 °C erhitzt. Durch Vakuumdestillation wird *sec*Bu-*t*Bu-SiCl₂ als analytisch reines Öl erhalten. Die weitere Umsetzung zum Dibromsilan wurde aufgrund der niedrigen Reaktivität des Dichlorsilans in

reduktiven Siliransynthesen angestrebt. Dazu wurde *sec*Bu-*t*Bu-SiCl₂ mit LiAlH₄ in Et₂O zum Hydridosilan umgesetzt. Die Bromierung mit Br₂ unter Standardbedingungen ergab ein Produktgemisch mit vielen Spezies. Die Verbindungen liegen im ²⁹Si-NMR genau im Bereich für Dialkyldibromsilane und sehr nah beieinander (37–41 ppm). Im ¹H werden sehr breite Signale beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass zusätzlich zur Bromierung der Si–H Gruppen auch die Alkyl-Seitengruppen bromiert wurden. *sec*Bu-*t*Bu-SiBr₂ konnte aus der Mischung nicht isoliert werden.

Synthese von Ph₂SiBr₂ und *i*Pr₂SiBr₂

Kommerziell erhältliches Ph₂SiBr₂ und *i*Pr₂SiBr₂ wurde analog zu *t*Bu₂SiHCl mit LiAlH₄ zu den entsprechenden Hydridosilanen reduziert. Die anschließende Bromierung mit Br₂ in Pentan ergibt die Dibromsilane Ph₂SiBr₂ und *i*Pr₂SiBr₂ in guten Ausbeuten. Neben Ph₂SiBr₂ entsteht bei der Bromierung von Ph₂SiH₂ auch PhSiBr₃ und Brombenzol durch Dephenylierung. Das Produkt wurde destillativ von den Nebenprodukten abgetrennt (10⁻³mbar, 86 °C).

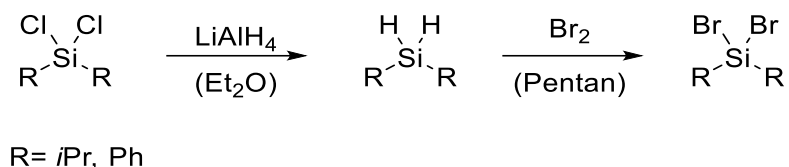


Abbildung 87: Synthese von Ph₂SiBr₂ und *i*Pr₂SiBr₂ aus den Dichlorsilanen.

Synthese von Alkoxydichlorsilanen

tert-Butyl-*tert*-butoxydichlorsilan und Di-*tert*-butoxydichlorsilan wurden durch die Umsetzung von *tert*-Butyltrichlorsilan und Tetrachlorsilan hergestellt. Das Chlorsilan wurde in Hexan vorgelegt und eine Lösung aus KO*t*Bu in Hexan bei -78 °C langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut und für 6 h bei 50 °C gerührt. Das entstandene KCl wird durch Filtration abgetrennt. Die weitere Aufreinigung gelingt durch Hochvakuumdestillation.

5.4 Untersuchung der Stabilität und Reaktivität von monofunktionellen Siliranen anhand von Modellverbindungen

Die Reaktivität von Siliranen mit Nucleophilen wurde in der Literatur hauptsächlich von *Seyferth et al.* mit diversen Nucleophilen untersucht (Alkohole, Amine, Carbonsäuren).^{98, 112-113, 150-151} *Weidenbruch et al.* und *Woerpel et al.* untersuchten weiterhin den synthetischen Nutzen der Silirane für Silaheterocyclen und andere siliciumorganische Verbindungen.^{85, 99, 120} Allgemein ist über die Reaktivität von Raumtemperatur-stabilen Siliranen wenig benannt. Abseits der klassischen Silylen-Tapping-Reaktionen mit z. B. Et_3SiH oder Me_3SiOMe ist über die Reaktivität von Siliranen gegenüber funktionalisierten Silanen und vor allem funktionalisierten Siloxanen nichts bekannt.

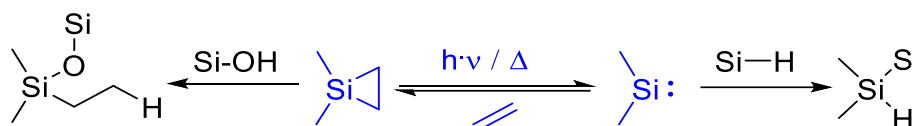


Abbildung 88: Schematische Reaktionswege von Siliranen. Ringöffnung mit Nucleophilen und Insertionen als Silylen.

Hinsichtlich der geplanten Verwendung von Siliranen und Silylenen zur Vernetzung von Siloxanen wurden die synthetisierten monofunktionellen Silirane auf ihre thermische Stabilität und Reaktivität gegenüber Modellverbindungen untersucht. Insbesondere die Temperaturstabilität und die Reaktivität mit H_2O und O_2 sind für industrielle Anwendungen von Bedeutung. Da sowohl die Siliran-Ringöffnung als auch die Silylen-Reaktivität für die Vernetzungskonzepte von Bedeutung sind, wurden beide Reaktivitäten untersucht. Als Modellverbindungen wurden möglichst einfache Repräsentanten der üblichen funktionellen Gruppen in der Silikonchemie gewählt. Dadurch sind definierte Reaktionsprodukte zu erwarten, die einfacher zu analysieren sind als polymere Siloxane. Als Nucleophile spielen in der Siloxanchemie vor allem Silanole und Alkohole eine Rolle. Aus diesem Grund wurden Triphenylsilanol, Trimethylsilylmethanol und *tert*-Butanol als Modellverbindungen ausgewählt. Weiterhin wurden Hydridosilane, Alkoxysilane, Vinylsilane, kurzkettige Oligosiloxane und Chlorsilane in Verbindung mit Silylenen untersucht. Basierend auf den Publikationen von *Boudjouk et al.* wurde auch die photochemische Aktivierung von Siliranen untersucht.⁹⁵

Stabilität und Reaktivität unterhalb der Zersetzungstemperatur

Silirane **MS1** bis **MS6** wurden auf ihre thermische Stabilität in C₆D₆ untersucht. Die *t*Bu₂-substituierten Silirane sind bei 80 °C dauerhaft stabil, solange kein Reaktionspartner anwesend ist. Bei den Silyl- und Siloxan-substituierten Silirane **MS5** und **MS6** ist die Abschirmung an den Kohlenstoffatomen nur einseitig, wodurch eigentlich eine erhöhte Reaktivität zu erwarten wäre. **MS5** und **MS6** zeigten sich jedoch bei 80 °C ebenso stabil wie **MS1**. Die *sec*Bu-*t*Bu-Silirane **MS3** und **MS4** sind thermisch nicht stabil und zersetzen sich schon bei Temperaturen, die leicht über Raumtemperatur liegen. Aus diesem Grund war die Isolation der reinen Silirane schwierig oder nicht machbar. **MS3** und **MS4** wurden in weiteren Screenings nicht einbezogen.

Alle synthetisierten monofunktionellen Silirane zersetzten sich bei Raumtemperatur an Luft und wurden unter Argon gelagert. In Lösung (unpolare Lösungsmittel) verläuft die Zersetzung relativ langsam. Nach vier Tagen in Lösung war unter Luftatmosphäre kein Siliran mehr nachweisbar. Die Zersetzungsprodukte sind sehr vielfältig und decken im ²⁹Si-NMR den Bereich von +30 bis -60 ppm ab. Die sehr breiten Signale im ¹H-NMR deuten sowohl auf polymere Verbindungen als auch auf die in der Literatur beschriebenen Peroxide hin. Mit reinem Sauerstoff reagieren die Silirane sehr schnell zu undefinierten Peroxiden, welche als paramagnetische Substanzen sehr breite Signale im ¹H-NMR hervorrufen. Bei Kontakt mit Wasser reagieren die Silirane schnell ab. Es bildet sich ein undefiniertes Produktgemisch, welches wahrscheinlich auf die Reaktion zu Silanolen und die anschließende Kondensation zurückzuführen ist.

Weiterhin wurde hauptsächlich die Reaktivität der Silirane **MS1** und **MS2** gegenüber nukleophilen Siliciumverbindungen untersucht. Grundsätzlich wird immer das positiv polarisierte Silicium vom elektronegativen Teil des Nucleophils angegriffen. Die Substituenten des Nucleophils (meistens -H) werden auf den Kohlenstoff des Siliranrings übertragen. Die Reaktionsprodukte aus der Ringöffnung von Cyclohexylsiliran **MS2** haben deshalb einen Cyclohexyl-Rest, die Produkte aus **MS1** einen *sec*Butyl-Rest. Die Reaktion von Silanolen mit Silirane ist nicht literaturbekannt. Durch die Neigung der Silanole zur Eigenkondensation gibt es nur wenige Beispiele für stabile niedermolekulare Silanole. Als Silanol-Modellverbindung wurde Triphenylsilanol ausgewählt. Ph₃SiOH ist ein stabiles Silanol, welches sich durch die große sterische Abschirmung am besten mit Siloxanolen vergleichen lässt. Industriell verwendete Polysiloxanole liegen geknüllt vor, wodurch die endständigen Si-OH-Gruppen ebenfalls abgeschirmt werden. Das einfachste Silanol

Trimethylsilanol eignet sich aufgrund der Instabilität nicht als Modellverbindung. Durch Eigenkondensation enthält TMS–OH immer Wasser, welches die selektive Ringöffnung der Silirane verhindern würde. Die kontrollierte Hydrolyse von Pentamethylchlordisiloxan oder Pentamethyldisiloxan zu Pentamethyldisiloxanol mit Pd/C verlief nicht erfolgreich. Kurzkettige Siloxane sind wasserfrei nicht stabil und kondensieren ebenfalls.

Die Reaktion mit Alkoholen ist literaturbekannt und wurde als Nachweis für kurzlebige Silirane eingesetzt. Als Modellverbindung mit C–OH-Funktionalität wurde der sterisch anspruchsvolle Alkohol *tert*-Butanol gewählt. Zusätzlich wurde die Reaktion mit Trimethylsilylmethanol untersucht, welches als Referenzverbindung für Carbinol-substituierte Siloxane dient.

Die Ringöffnungsreaktionen wurden grundsätzlich in C₆D₆-Lösung und ohne Rühren in NMR-Rohren durchgeführt.

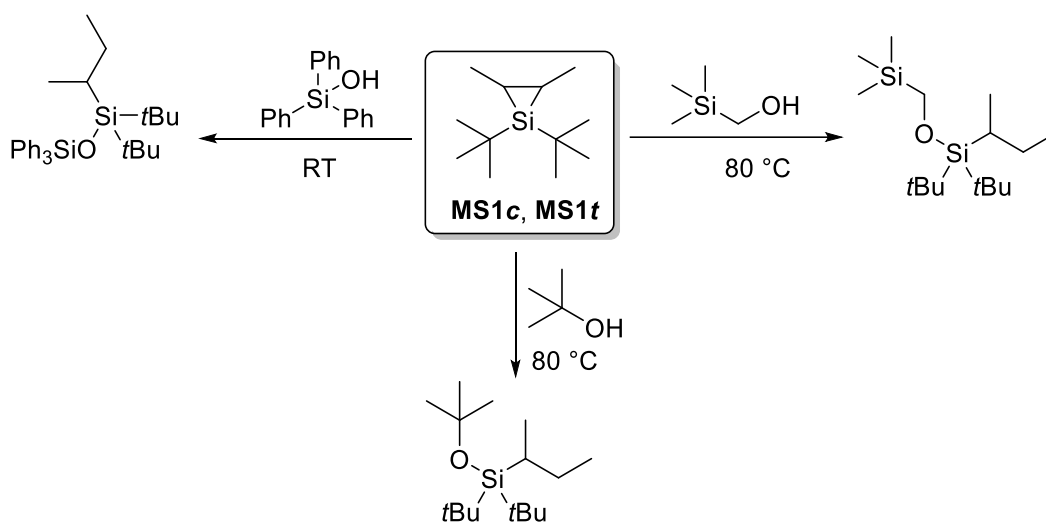


Abbildung 89: Ringöffnungsreaktionen der monofunktionellen Silirane **MS1c** und **MS1t** mit Alkoholen und Silanolen.

Mit Ph_3SiOH verläuft die Reaktion der beiden Diastereomere von **MS1** schon bei Raumtemperatur und allgemein schneller als mit Alkoholen. Es wird in quantitativer Menge selektiv das entsprechende Siloxan gebildet. Bei den sterisch gehemmten Alkoholen muss allgemein geheizt werden. Bei Raumtemperatur war **MS1** stabil gegenüber Alkoholen. Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ reagierte **MS1** selektiv mit *t*BuOH und TMS-Methanol unter Ringöffnung. Die Reaktionen wurden bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt, was für die Alkohole

mehrere Tage beanspruchte. Die jeweiligen Reaktionsprodukte wurden *via* 2D-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Mit **MS2** wurden in analoger Weise die erwarteten Ringöffnungsprodukte gefunden. Zusätzlich entstehen bei 80 °C mit *t*BuOH und TMS-Methanol auch schon Insertionsprodukte. Bei der Reaktion von **MS2** mit TMS-Methanol bei 80 °C ist das Insertionsprodukt deutlich bevorzugt. Mit Ph₃SiOH reagiert **MS2** schon bei RT selektiv und schnell zum Ringöffnungsprodukt.

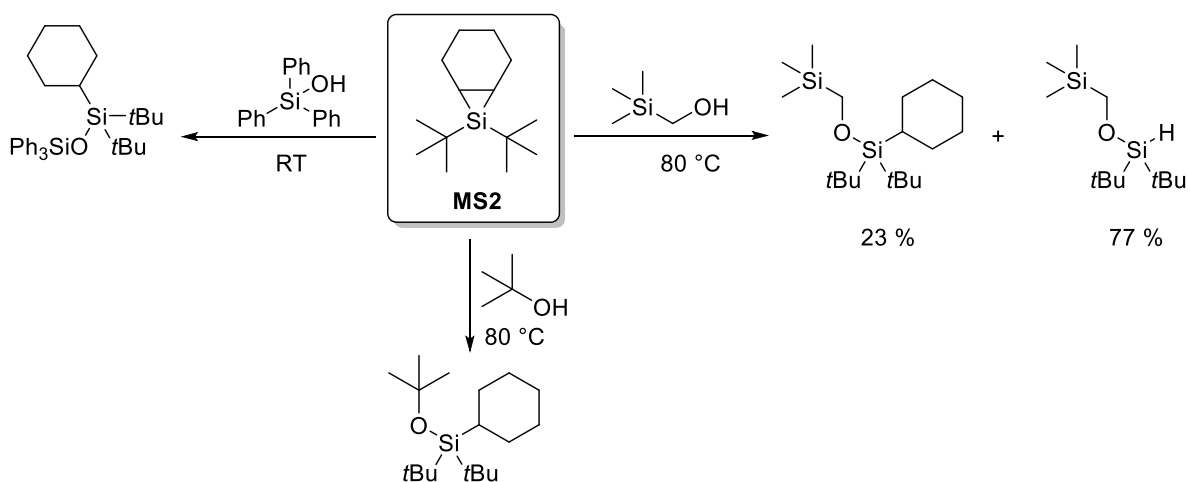


Abbildung 90: Ringöffnungsreaktionen des monofunktionellen Silirans **MS2** mit Alkoholen und Silanolen.

Die Produkte wurden *via* ¹H-²⁹Si-HMBC identifiziert. Die Unterscheidung zwischen Ringöffnungsprodukt und Insertionsprodukt gelingt im ¹H-²⁹Si-HMBC durch die weitreichenden Kopplungen des Siliciums zu den Cyclohexyl- oder *sec*-Butyl-Resten, beziehungsweise durch die SiH-Korrelation. Im abgebildeten ¹H-²⁹Si-HMBC des Ringöffnungsprodukts aus **MS2** und Ph₃SiOH können beispielsweise Kopplungen des *t*Bu₂-Siliciumatoms zu allen H-Atomen des Cyclohexanrings beobachtet werden.

Ergebnisse und Diskussion, Untersuchung der Stabilität und Reaktivität von monofunktionellen Siliranen anhand von Modellverbindungen

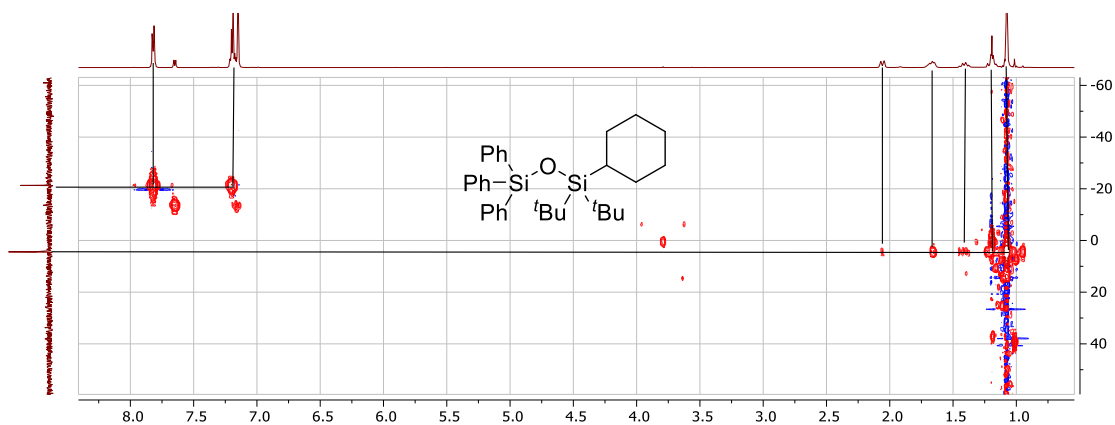


Abbildung 91: ^1H - ^{29}Si -HMBC des Ringöffnungsprodukts von **MS2** und Triphenylsilanol. Kopplungen bis ^5J bestätigen die Struktur. Leichte Verunreinigung durch Ph_3SiOH enthalten.

Trotz des unsubstituierten Kohlenstoffatoms am Siliranring reagierte **MS6** bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit Triphenylsilanol. Die erwarteten Siloxansignale wurden im NMR gefunden. Der Reaktionsumsatz betrug bei RT nach 5 Tagen nur 4 %. Aufgrund der niedrigen Konzentration war keine vollständige Analytik des Produkts möglich. Auch mit den Alkoholen wurde keine Reaktion beobachtet. Zusammenfassend reagiert **MS6** deutlich träger als **MS1** und **MS2** und identifiziert damit Siloxane als sehr geeignete Substituenten für stabile Silirane.

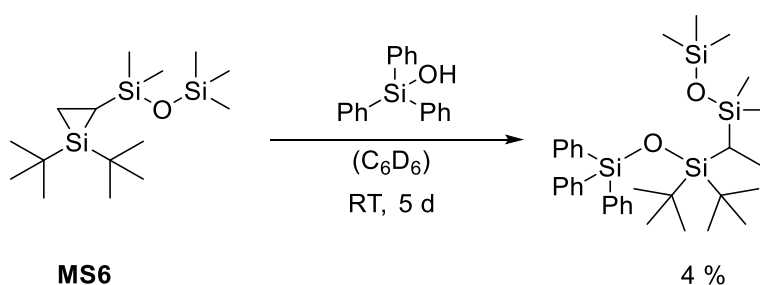


Abbildung 92: Die Ringöffnungsreaktion von Siliran **MS6** mit Triphenylsilanol in C_6D_6 verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam.

Die Stabilität der Silirane **MS1** und **MS2** wurde in Benzollösungen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getestet. Bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur der Silirane zeigen diese keine Reaktivität gegenüber Hydridosilanen, Hydridosiloxanen, Methoxysilanen, Chlorsilanen und Chlorsiloxanen. Mit unfunctionalisierten Siloxanen wurde ebenfalls keine Reaktion beobachtet. Es wurden Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, D_3 und D_4 als

Modellverbindungen für Siloxane getestet. Die Stabilität der Silirane gegenüber den getesteten Verbindungen ist wichtig für die gezielte Ausnutzung der Ringöffnungs- oder Insertions-Reaktivität zur Vernetzung von Polysiloxanen. Die Ergebnisse legen nahe, dass bei 80 °C noch keine Silylene vorhanden sind. Die bevorzugte Bildung des Insertionsprodukts bei der Reaktion von **MS2** mit Ph₃SiOH bei 80 °C kann deswegen nicht erklärt werden.

Stabilität und Reaktivität oberhalb der Zersetzungstemperatur (Thermolyse)

Grundsätzlich können die monofunktionellen Silirane **MS1** und **MS2** bei 140 °C in Lösung thermolysiert werden. Cyclohexyl-Siliran **MS2** kann aufgrund der höheren Reaktivität auch bei 120 °C thermolysiert werden. Die höhere Reaktivität kann durch eine zusätzliche Erhöhung der Ringspannung durch den Cyclohexyl-Rest erklärt werden. Es konnte zwischen den diastereomeren Siliranen **MS1c** und **MS1t** kein Reaktivitätsunterschied festgestellt werden. Zur Reaktionskontrolle *via* NMR wurden die Reaktionen mit Modellverbindungen in C₆D₆ durchgeführt. Die Thermolyse erfolgte in druckstabilen NMR-Rohren mit einer äquivalenten Menge der Modellverbindungen. Wie zu erwarten war, reagieren die *t*Bu₂-Silirane **MS1** und **MS2** unter Thermolysebedingungen zu den gleichen Produkten. Nebenprodukte wie Oligomere aus den Silylenen wurden nur in geringem Umfang gebildet (²⁹Si-NMR: 0.53 ppm).

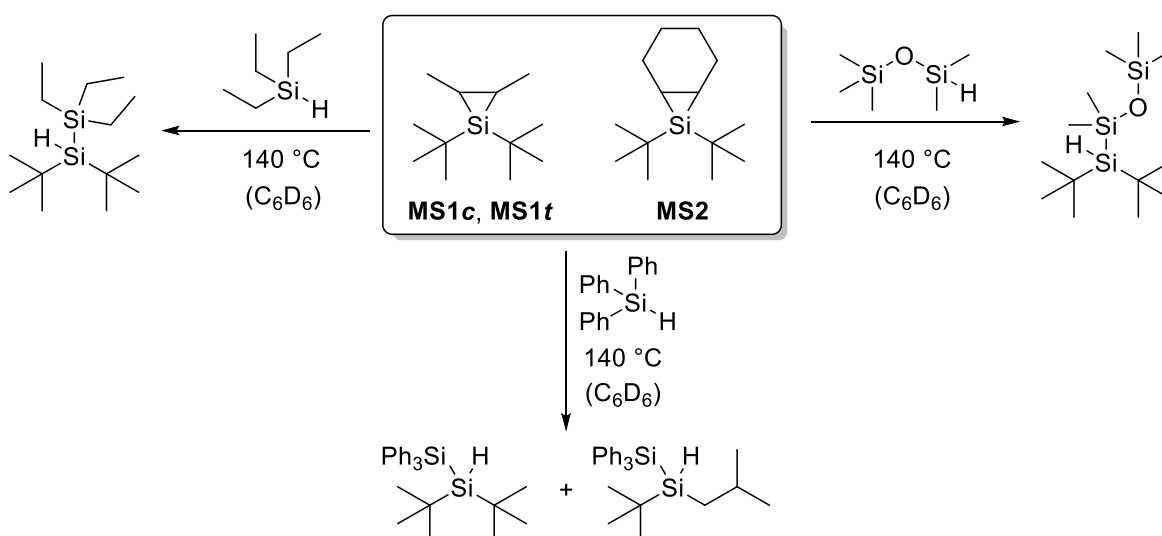


Abbildung 93: Insertionsreaktionen der Silirane **MS1** und **MS2** mit Hydridosilanen unter Thermolysebedingungen.

Als Modellverbindungen für Hydridosilane und Hydridosiloxane wurden das in der Literatur übliche Et_3SiH sowie Ph_3SiH und Pentamethyldisiloxan ausgewählt. Bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ reagieren **MS1** und **MS2** schnell und selektiv *via* Silylen-Insertion zu den entsprechenden Disilanen (Abbildung 93). Die Silirane wurden in allen Fällen quantitativ umgesetzt. Die Strukturen der Reaktionsprodukte wurden durch ^1H - ^{29}Si -HMBC bestätigt. Über Si-Si-CH-Kopplungen kann eindeutig die Bildung des Disilans nachgewiesen werden. Mit Ph_3SiH bildete sich neben dem erwarteten Insertionsprodukt ein weiteres Derivat (Abbildung 93). Die *iso*-Butylgruppe des Nebenprodukts entsteht möglicherweise durch radikalische Umlagerung. Die Identifikation des Nebenprodukts gelang aufgrund derselben molaren Massen nur durch NMR-Spektroskopie. Im ^{29}Si -inept wurde eine Vielzahl an sehr gering konzentrierten Nebenprodukten festgestellt (+40 ppm – -33 ppm), was ebenfalls auf undefinierte radikalische Nebenreaktionen schließen lässt. Diese Nebenreaktion wurde ausschließlich mit Ph_3SiH beobachtet.

Durch die selektive Reaktion mit den Modellverbindungen kann angenommen werden, dass die Vernetzung von polymeren Hydridosiloxanen mit Silylenen ebenfalls unter Bildung von Disilanbindungen abläuft. Im Gegensatz zu den stabilen Siloxanbindungen sind Disilanbindungen und Hydridosilane anfällig für Folgereaktionen.

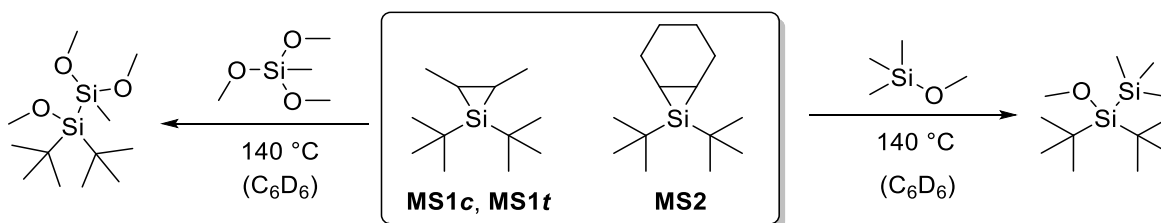


Abbildung 94: Insertionsreaktionen der Silirane **MS1** und **MS2** mit Alkoxy-silanen unter Thermolysebedingungen.

Alkoxy-silane spielen vor allem bei der kondensationsvernetzenden RTV-1 eine wichtige Rolle. Als Modellverbindungen für Alkoxy-silane wurden Trimethylmethoxysilan und Trimethoxymethylsilan gewählt. Mit Me_3SiOMe reagieren **MS1** und **MS2** selektiv zu einem Disilan, wobei das Silylen zwischen Methoxy-Gruppe und Silicium insertiert (Abbildung 94). Mit einer äquimolaren Menge $(\text{MeO})_3\text{SiMe}$ reagieren **MS1** und **MS2** selektiv zum Insertionsprodukt. Mehrfach substituierte Verbindungen wurden nicht beobachtet.

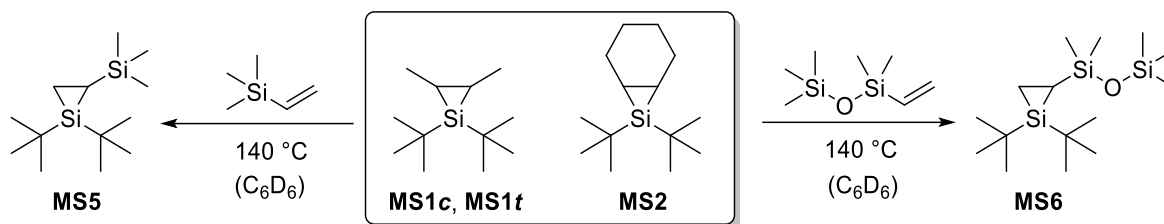


Abbildung 95: Cycloaddition bzw. Silylen-Transfer der Silirane **MS1** und **MS2** mit Vinylsilanen durch Thermolyse. Durch die höhere Stabilität der Produkte **MS5** und **MS6** liegt das Reaktionsgleichgewicht vollständig auf Produktseite.

Mit Trimethylvinylsilan oder Pentamethylvinylidisiloxan in äquimolaren Mengen konnten die Silirane **MS1** und **MS2** zu **MS5** und **MS6** umgesetzt werden. Die verschlossenen Reaktionsrohre wurden bei 140 °C für 6 Tage thermolysiert. Anschließend wurden **MS5** und **MS6** in quantitativen Mengen als Produkte vorgefunden. Die höhere Stabilität der Silyl-Silirane **MS5** und **MS6** scheint die Rückreaktion bzw. ein Reaktionsgleichgewicht zwischen Produkt und Edukt zu verhindern. Eine Verschiebung des Gleichgewichts durch das Entweichen der Alkene aus der Siliran-Fraktionierung kann ausgeschlossen werden. Cyclohexen und 2-Buten waren nach vollständigem Umsatz im NMR nachweisbar. Nebenprodukte wie Oligomere des Silylens wurden in sehr geringen Mengen im NMR beobachtet ($^{29}\text{Si-NMR}$: 0.53 ppm).

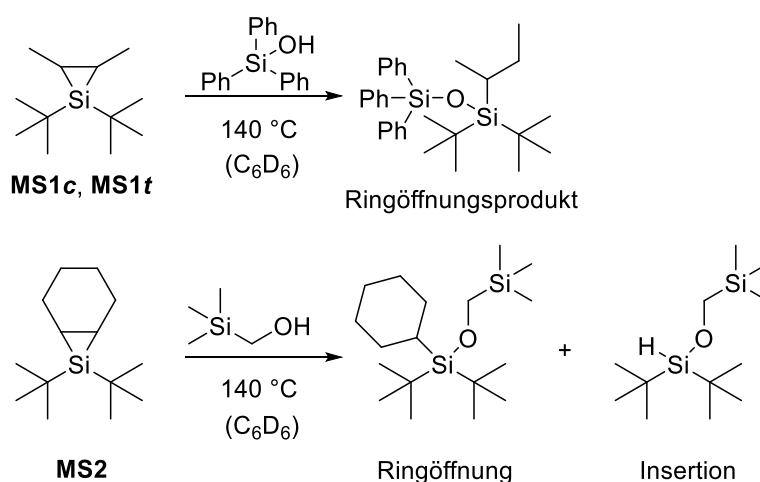


Abbildung 96: Reaktionen von **MS1** und **MS2** mit Si-OH und C-OH bei 140 °C.

Neben der Ringöffnung von Siliranen mit Nukleophilen sind auch Silylen-Insertionsreaktionen mit Nukleophilen literaturbekannt. Durch die Reaktion mit Alkoholen oder Aminen können beispielsweise hochreaktive Silylene durch ihre Insertionsprodukte

nachgewiesen werden.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Die Reaktion der Silirane mit Alkoholen und Silanolen wurde deshalb auch unter Thermolysebedingungen untersucht. Bei 140 °C sind sowohl Insertion als auch Ringöffnungsreaktion möglich. Auffällig war, dass **MS1** mit Ph₃SiOH ausschließlich *via* Ringöffnung reagiert. Die selektive Reaktion deutet darauf hin, dass multifunktionelle Siliranvernetzer auch oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur mit Silanol-terminierten Polysiloxanen unter Ringöffnung reagieren könnten. Dies würde die Limitierung der Vernetzungsgeschwindigkeit durch die Zersetzungstemperatur hinfällig machen. Eine Erklärung für die Selektivität der Reaktion könnte der sterische Einfluss der großen *t*Bu- und Ph-Gruppen sein. Siliran **MS2**, welches allgemein reaktiver als **MS1** ist, reagiert mit TMS-Methanol sowohl zum Ringöffnungsprodukt als auch zum Silylen-Insertionsprodukt.

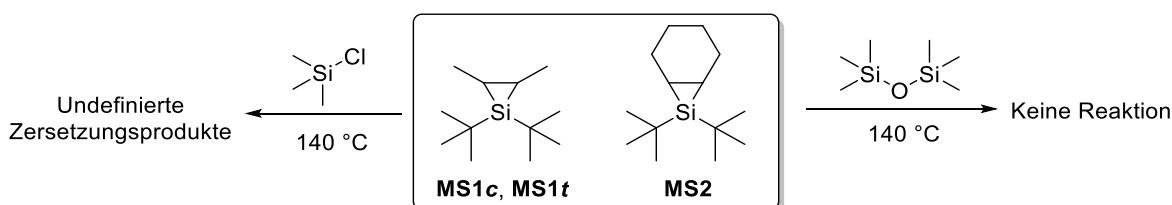


Abbildung 97: Silirane reagieren undefiniert mit Chlorsilanen. Mit Siloxanen gehen Silirane keine Reaktion ein.

Mit Trimethylchlorsilan als Modellverbindung für Chlorsilane reagierten die Silirane **MS1** und **MS2** bei 140 °C vollständig ab. Es bildet sich eine große Bandbreite an Nebenprodukten. Ein definiertes Produkt, z. B. aus der Insertion des Silylens in die Si–Cl-Bindung, wurde nicht beobachtet. Die Zersetzungsprodukte deuten auf undefiniert ablaufende radikalische Prozesse hin. Hexamethyldisiloxan wurde als Modellverbindung für Siloxane getestet und stellte sich als inert gegenüber Silylenen heraus. Nach längerer Thermolysedauer wurden nur Oligomere aus den Silylenen gefunden.

Die thermische Stabilität der Silirane **MS1** und **MS2** wurde zusätzlich auch ohne Reaktionspartner untersucht. **MS1** und **MS2** waren in einem geschlossenen Reaktionsrohr in Benzollösung bei 140 °C über 48 h sehr stabil und bildeten kaum Zersetzungsprodukte. Geringe Mengen des üblichen Nebenprodukts (²⁹Si-NMR: 0.53 ppm) wurden im NMR gefunden. Die hohe Stabilität wird ermöglicht durch das geschlossene Reaktionsbehältnis, aus dem die abgespaltenen Alkene nicht ausgasen können. Die Silirane **MS1** und **MS2** wurden weiterhin ohne Lösungsmittel in einem offenen Glas unter Argon thermolysiert.

Durch das Entweichen der Alkene ist ein Reaktionsgleichgewicht nicht möglich. Nach 16 h bei 140 °C wurden im NMR viele Zersetzungsprodukte festgestellt. Die Produkte liegen im ^{29}Si -NMR im Bereich von 0–30 ppm und konnten nicht identifiziert werden. Neben unreaktierten Resten der Silirane **MS1** und **MS2** wurden zwei neue Spezies im charakteristischen Bereich für Silirane bei -58.6 ppm und -55.9 ppm gefunden. Wegen Überlagerungen im NMR und niedriger Konzentration kann keine Aussage über die Struktur getroffen werden.

UV-Reaktivität von Silacyclopropanen

Aufgrund der von *Boudjouk et al.* beschriebenen Photolyse von Siliran **MS1** bei 254 nm wurde die UV-Reaktivität genauer untersucht.⁹⁵ UV-Vis Messungen der Silirane **MS1** und **MS2** in Cyclohexan- d_{12} (UV-Cutoff: 195 nm) ergaben Absorptionsmaxima im Bereich von 220 nm. Die Absorptionsmaxima liegen im hochenergetischen UVC-Bereich und sind sehr nahe an der Absorptionsgrenze des Lösungsmittels. Die Messungen sind deshalb möglicherweise durch das Lösungsmittel beeinflusst und können nur als Anhaltspunkt gesehen werden.¹⁵²

Photolyseexperimente wurden in Quarzglasrohren bei 254 nm mit leistungsstarker UV-Lampe (Xenon-Lichtquelle, 300 W) oder im UV-Reaktor durchgeführt, mit üblichen 254 nm UV-Lampen (15 W) zur Dünnschichtchromatographie verlaufen die Reaktionen sehr langsam. Im Gegensatz zu den Thermolyse-Experimenten wurden keine verschlossenen Reaktionsrohre verwendet. Durch den möglichen Druckausgleich kann das Entweichen der abgespaltenen Alkene das Reaktionsgleichgewicht verschieben. Die Rückreaktion der Silylene zum Siliran ist vor allem bei **MS1** nicht mehr möglich.

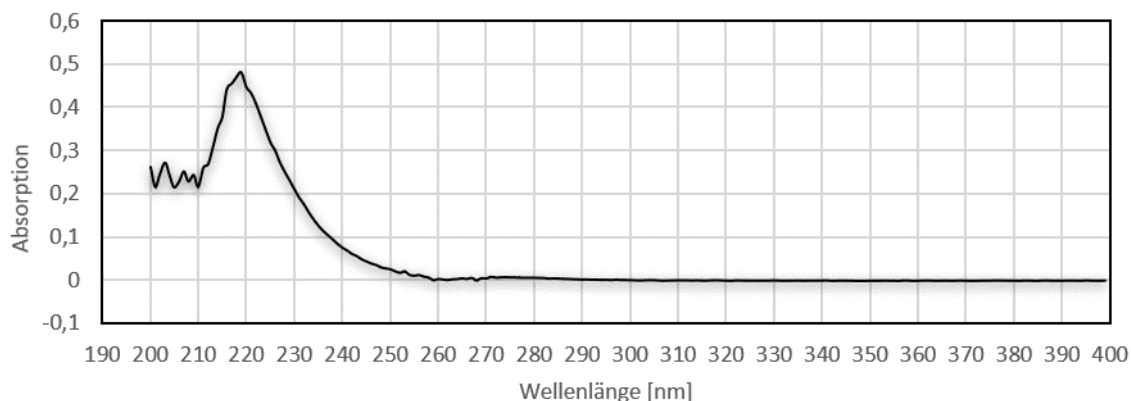


Abbildung 98: UV-Vis Messung von Siliran **MS2** in Cyclohexan. Maximale Absorption bei 220 nm, sehr geringe Absorption bei 254 nm.

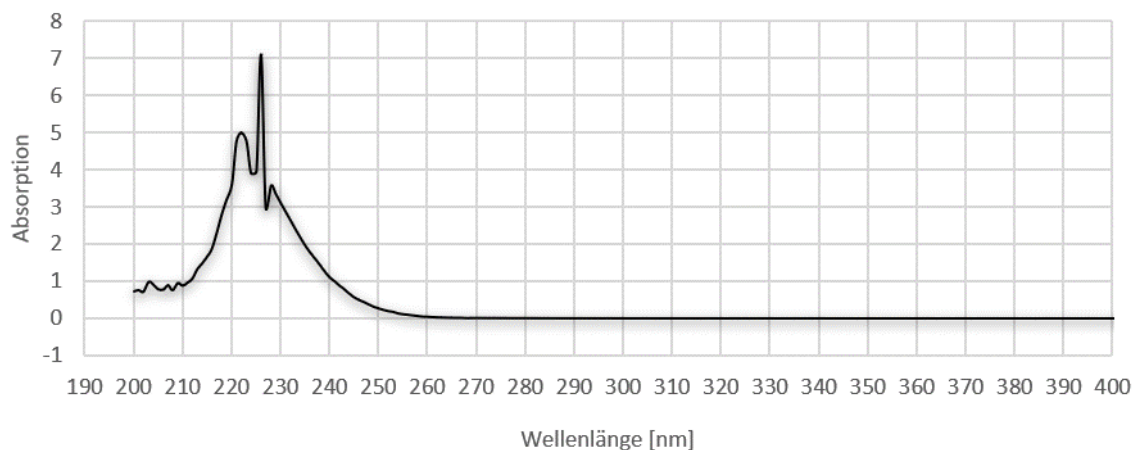


Abbildung 99: UV-Vis Messung von Siliran **MS1** (*cis-trans*-Gemisch) in Cyclohexan. Maximale Absorption bei 226 nm, sehr geringe Absorption bei 254 nm.

Die Absorption bei 254 nm beträgt bei den Siliranen **MS1** und **MS2** nur ca. 5 % des Absorptionsmaximums. Die Verwendung von hochenergetischen, gepulsten UV-C-Lasern wurde aus praktikabilitätsgründen ausgeschlossen. Die Bestrahlung der Lösungen mit 254 nm über einen langen Zeitraum lieferte ebenfalls das gewünschte Ergebnis. Die Bestrahlungszeit variierte je nach Leistung der Lichtquelle von 60 Minuten bis mehreren Tagen. Zur Umsatzkontrolle wurden ^{29}Si -NMRs der Reaktionslösungen gemessen.

Die Silirane **MS1** und **MS2** reagierten mit den Modellverbindungen analog zur Thermolyse zu Insertionsprodukten. Auffällig war ein Signal im ^{29}Si -NMR bei -40.66 ppm, das bei Kontrollmessungen während der Photolyse fast immer beobachtet wurde. Das Signal tritt sowohl mit **MS1** als auch mit **MS2** auf und muss damit unabhängig von den Substituenten an den Kohlenstoffatomen sein. Nach vollständiger Reaktion ist das Signal nicht mehr vorhanden und es werden keine Nebenprodukte beobachtet. Dies lässt vermuten, dass es sich um ein Zwischenprodukt aus *t*Bu₂-Silylenen handelt, welches unter UV-Bestrahlung als Silylen weiterreagiert. Die chemische Verschiebung der Verbindung liegt nicht im charakteristischen Bereich für Silylene, Disilene oder Oligosilane und konnte aufgrund von Überlagerungen und niedriger Konzentrationen nicht weiter analysiert werden. Ein mögliches photochemisches Zersetzungsprodukt von Di-*tert*-butylsiliranen ist das von *Kirmaier* gefundene 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan.⁸² Die NMR-Daten der unbekanntenen Verbindung stimmen mit der Literatur nicht überein.

Ergebnisse und Diskussion, Untersuchung der Stabilität und Reaktivität von monofunktionellen Siliranen anhand von Modellverbindungen

Mit Et_3SiH und MeO_3SiMe reagieren **MS1** und **MS2** quantitativ zum erwarteten Disilan. Die Disilanbindungen der Reaktionsprodukte waren unter Photolysebedingungen bei 254 nm stabil. Die weitere Zersetzung zu Folgeprodukten wurde nicht beobachtet. Mit Me_3SiCl bildeten sich viele undefinierte Abbauprodukte. Die Reaktivität der Silirane war mit dem Chlorsilan deutlich geringer. Nach 8 h Bestrahlungsdauer war noch unreaktiertes Siliran vorzufinden. Hexamethyldisiloxan als Modellverbindung für Siloxanverbindungen war inert gegenüber Siliranen und den intermediären Silylenen. Nach vollständiger Zersetzung der Silirane wurde unverändertes Hexamethyldisiloxan neben zahlreichen Abbauprodukten des Silirans gefunden.

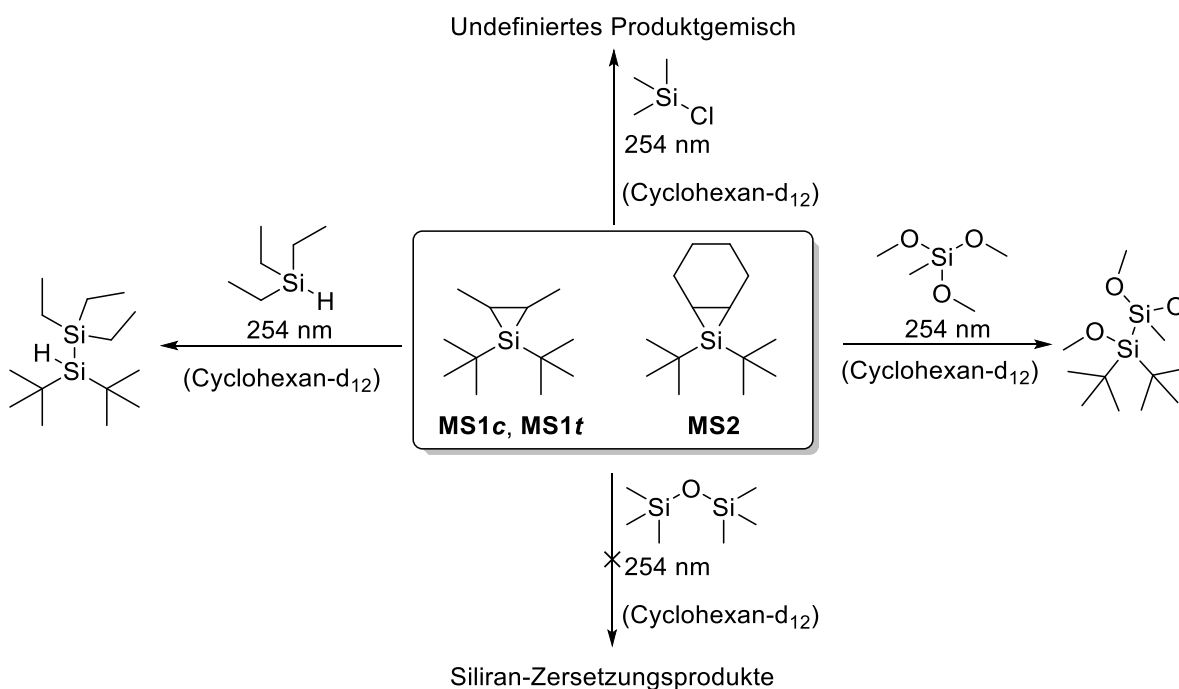


Abbildung 100: Photolyse von monofunktionellen Siliranen bei 254 nm in Cyclohexan-d_{12} .

Die Photolyse von **MS1** und **MS2** in Cyclohexan-Lösung ohne Reaktionspartner ergibt ein undefiniertes Produktgemisch. Hier wird ebenfalls die nicht identifizierte Verbindung bei -40.66 ppm (^{29}Si -NMR) gebildet.

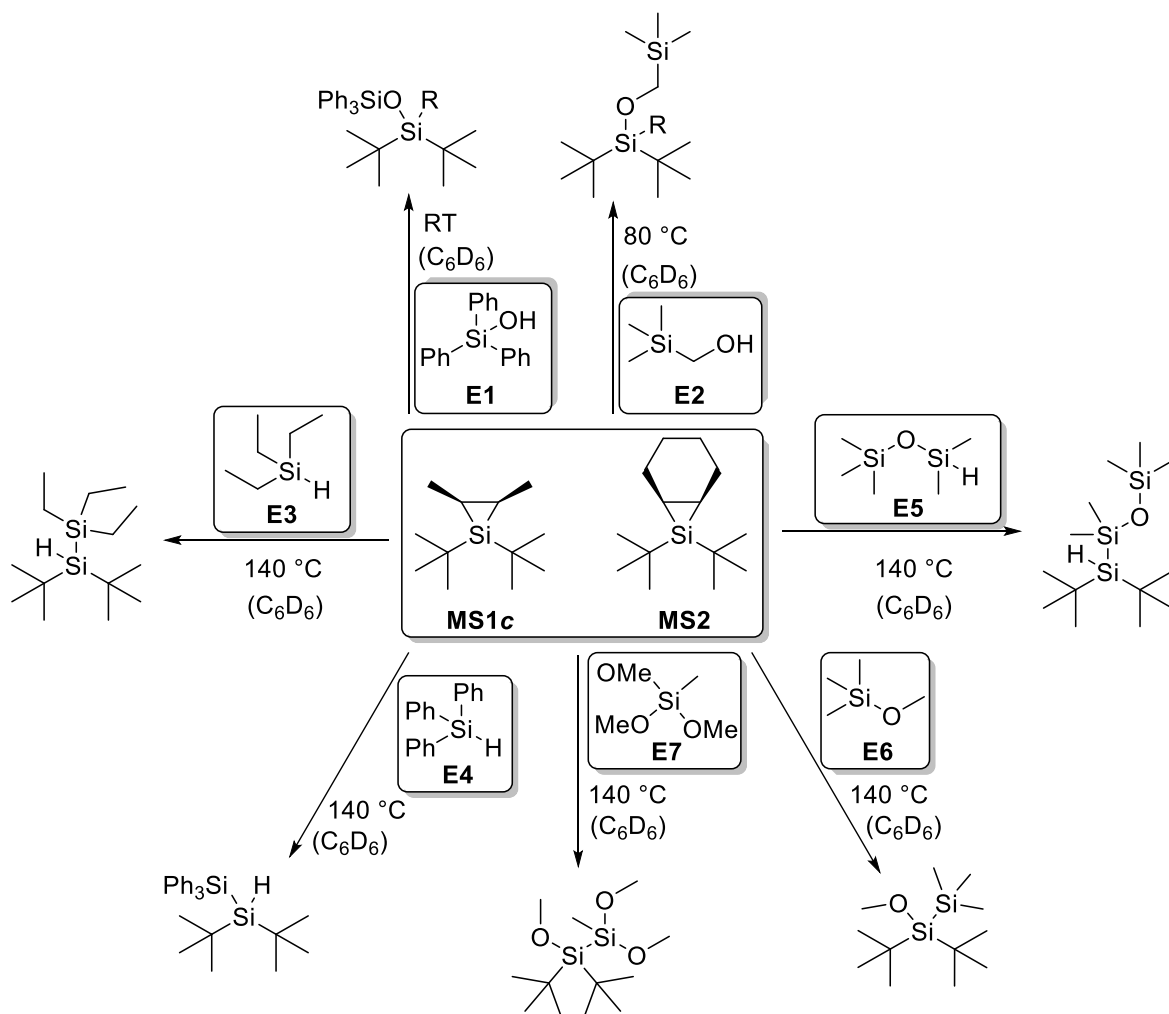
Zusammenfassung zu Stabilität und Reaktivität monofunktioneller Silirane

Silirane können im Gegensatz zu Silylenen durch einfache Alkansubstituenten thermisch stabil sein. Die Stabilität hängt stark von der sterischen Abschirmung durch die Substituenten ab. Die bereits literaturbekannten *t*Bu₂-Silirane **MS1** und **MS2** stellten sich aufgrund ihrer hohen Stabilität als geeignete Testverbindungen heraus. *t*Bu₂-substituierte Silirane sind bei Temperaturen bis 80 °C sowohl in Lösung als auch in Substanz thermisch stabil. An Luft reagieren sie mit O₂ und H₂O zu undefinierten Produktgemischen ab. Die Silyl-substituierten *t*Bu₂-Silirane **MS5** und **MS6** weisen eine erhöhte Stabilität gegenüber thermischer Fragmentierung und gegenüber Nukleophilen auf, werden an Luft aber ebenfalls zersetzt. Mit Nukleophilen wie Alkoholen oder Silanolen reagieren die getesteten Silirane selektiv *via* Ringöffnung zu den entsprechenden Ringöffnungsprodukten. Bei höheren Temperaturen sind gleichzeitig auch Insertionsreaktion mit den Nukleophilen möglich. Die thermische Zersetzung der Silirane erfolgt ab ca. 120 °C zu intermediären *t*Bu₂-Silylenen, welche selektiv in Hydridosilane und Alkoxysilane insertieren. Die Produkte der Insertionsreaktionen sind stabile Disilane. Siloxane scheinen unter Thermolysebedingungen inert gegenüber den Silylenen zu sein. Die untersuchten Silirane weisen sowohl die thermische Stabilität als auch die benötigte Reaktivität auf, um die Anforderungen der Siliran-basierten Vernetzungsmethoden zu erfüllen (Kap. 5.1).

Die literaturbekannte photochemische Aktivierung der untersuchten Silirane gelingt bei 254 nm. Die Absorptionsmaxima der Silirane liegen allerdings weit im UVC-Bereich (~220 nm) und führen zu langsamen Umsetzungen bei 254 nm. Mit Modellverbindungen konnten die erwarteten Insertionsprodukte der *t*Bu₂-Silylene, analog zur Thermolyse hergestellt werden. Prinzipiell eignen sich Silirane demnach zur photochemischen Silylen-Vernetzung. Die benötigte hochenergetische Strahlung ist jedoch nicht kompatibel mit Polysiloxanen.¹⁵³ Für die photochemisch aktivierte Silylenvernetzung könnten Silirene geeigneter als Silirane sein. Die praktikableren Wellenlängen und die Erzeugung reaktiver Triplett-Silylene sind sehr vorteilhafte Aspekte für eine Anwendung im Polysiloxanbereich.¹⁵⁴⁻¹⁵⁵

5.5 Kinetische Untersuchungen von monofunktionellen Silirane mit Modellverbindungen

Die Umsatzgeschwindigkeiten der monofunktionellen Silirane **MS1c** und **MS2** wurden in Ringöffnungs- und Insertionsreaktionen mit Modellverbindungen miteinander verglichen. **MS1** wurde als *cis*-Isomer mit Spuren des *trans*-Isomers eingesetzt. Die Reaktionen wurden in Benzol-*d*₆ in geschlossenen NMR-Rohren durchgeführt. Zur Umsatzbestimmung wurden in regelmäßigen Abständen ²⁹Si-NMR gemessen. Durch Verwendung der inverse-gated-Entkopplungsmethode ist die quantitative Auswertung der Messungen möglich. Der Umsatz der Reaktionen wird durch Integration der Produkt- und Eduktssignale bestimmt. Die NMR-Daten der Produkte sind durch die Reaktivitätsuntersuchungen bekannt (Kap. 5.4). Da die Stoffmengen von Edukt und Produkt verglichen werden, wird bei Produkten mit mehreren Siliciumatomen nur ein Signal in die Berechnung miteinbezogen. Grundsätzlich wurden Siliran und Modellverbindung in äquimolaren Mengen verwendet. Die Konzentration der Edukte war bei allen Reaktionsansätzen gleich (50 mg Siliran/0.6 mL C₆D₆). Vollständiger Umsatz ist bei Verschwinden des Siliran-Signals im ²⁹Si-NMR erreicht. Die Ringöffnungsreaktion mit Silanol Ph₃SiOH (**E1**) läuft bei allen untersuchten Silirane schon bei Raumtemperatur ab und wurde deshalb bei Raumtemperatur durchgeführt. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu den multifunktionellen Silirane zur Ringöffnungsvernetzung, wurde auch das Siloxan-substituierte Siliran **MS6** in die Untersuchung miteinbezogen. Die Reaktion der Silirane mit TMS-Methanol läuft erst durch thermische Aktivierung ab und wurde bei 80 °C durchgeführt. Die Silylen-Insertionsreaktionen mit Me₃SiOMe (**E6**), Et₃SiH (**E3**), Ph₃SiH (**E4**) und Pentamethyldisiloxan (**E5**) wurden durch Thermolyse der Reaktionsmischungen bei 140 °C durchgeführt. Die Reaktionsrohre wurden in definierten Zeiträumen in einem Ölbad thermolysiert und der Umsatz nach jeder Heizphase im NMR bestimmt. Die eingetragenen Messpunkte sind in den Graphen durch interpolierte Linien verbunden, um eine übersichtlichere Darstellung zu erreichen.



R = secBu, Cyclohexyl

Abbildung 101: Untersuchte Siliran-Ringöffnungsreaktionen und Silylen-Insertionsreaktionen der Silirane **MS1c** und **MS2** mit den Modellverbindungen **E1–E6**.

Verglichen mit den Ringöffnungsreaktionen von **MS1c** mit **E1** bei Raumtemperatur und **E2** bei 80 °C, laufen die Silylen-Insertionsreaktionen von **MS1c** mit den Modellverbindungen **E3–E7** deutlich schneller ab. Die Umsätze der Insertionen liegen nach 10 h schon bei über 90 %. Nach 12 h war **MS1c** bei allen Thermolysen vollständig verbraucht. Die Reaktionsdauer für vollständigen Umsatz liegt für alle Thermolyseexperimente sehr nah beieinander. Die Ringöffnungsreaktionen erreichen nach dieser Zeit nur Umsätze unter 10 %. Die Ringöffnungsreaktionen und die Insertionsreaktionen verlaufen annähernd linear. Eine Ausnahme bildet die Reaktion von **MS1c** mit Pentamethyldisiloxan, welche eine deutlich höhere Anfangsgeschwindigkeit aufweist. Die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit von Siliranen mit Hydrido-Methyl-PDMS ist als sehr positiv für ein Silylen-basiertes Vernetzungsverfahren zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion, Kinetische Untersuchungen von monofunktionellen Siliranen mit Modellverbindungen

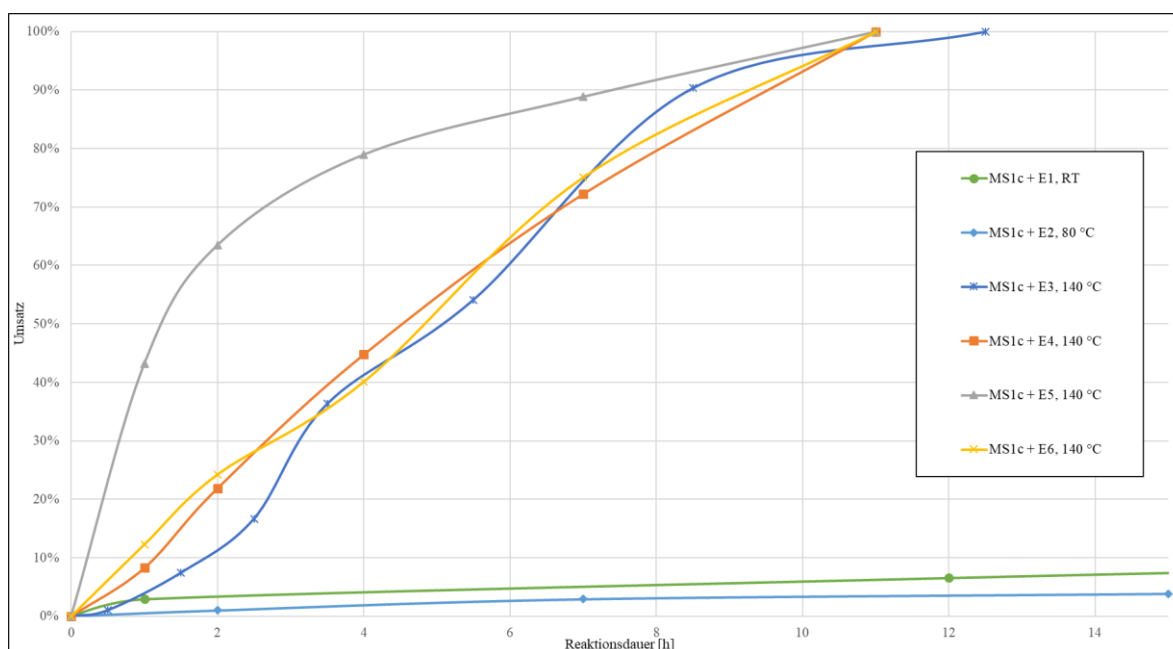


Abbildung 102: Reaktionsumsätze von Siliran **MS1c** mit den Modellverbindungen **E1–E6**.

Das Cyclohexyl-substituierte Siliran **MS2** reagiert generell deutlich schneller als **MS1c**. Im Vergleich zwischen Ringöffnungsreaktionen von **M2** mit **E1** bei Raumtemperatur und **E2** bei 80 °C, laufen die Silylen-Insertionsreaktionen von **MS2** mit den Modellverbindungen **E3–E7** deutlich schneller ab. Die Umsätze der Insertionen lagen nach 30 min Reaktionszeit schon zwischen 53–81 %. Der vollständige Umsatz von **MS2** wird bei Thermolyseexperimenten schon nach 2–5 h erreicht. Auffällig ist ein deutlicher Abfall der Umsatzgeschwindigkeit ab ca. 90 % Umsatz. Mit Pentamethyldisiloxan (**E5**) erreicht die Reaktion nach 60 min 90 % Umsatz und benötigt für die restlichen 10 % 5 h. Da dieses Reaktionsverhalten bei allen Thermolysen mit **MS2** auftritt, ist ein Fehler bei der Messung oder Reaktionsdurchführung eher unwahrscheinlich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Insertionsreaktionen sind generell sehr hoch und für **E3–E6** annähernd gleich. Die Insertionsreaktion mit Trimethylmethoxysilan (**E6**) ist verglichen mit den Hydridosilanen langsamer. Die Reaktion von **MS2** mit **E7** (Trimethoxymethylsilan) bildet eine Ausnahme und wird gesondert behandelt. Die Ringöffnungsreaktionen von **MS2** mit Silanol **E1** und Alkohol **E2** erreichen nach 14 h schon über 30 % Umsatz und sind damit mindestens dreimal schneller als die entsprechenden Ringöffnungsreaktionen mit **MS1c**. Wie auch bei der Ringöffnungsreaktion von **MS1c** sind hier die Reaktionen mit **E1** bei Raumtemperatur und **E2** bei 80 °C annähernd gleich schnell.

Ergebnisse und Diskussion, Kinetische Untersuchungen von monofunktionellen Siliranen mit Modellverbindungen

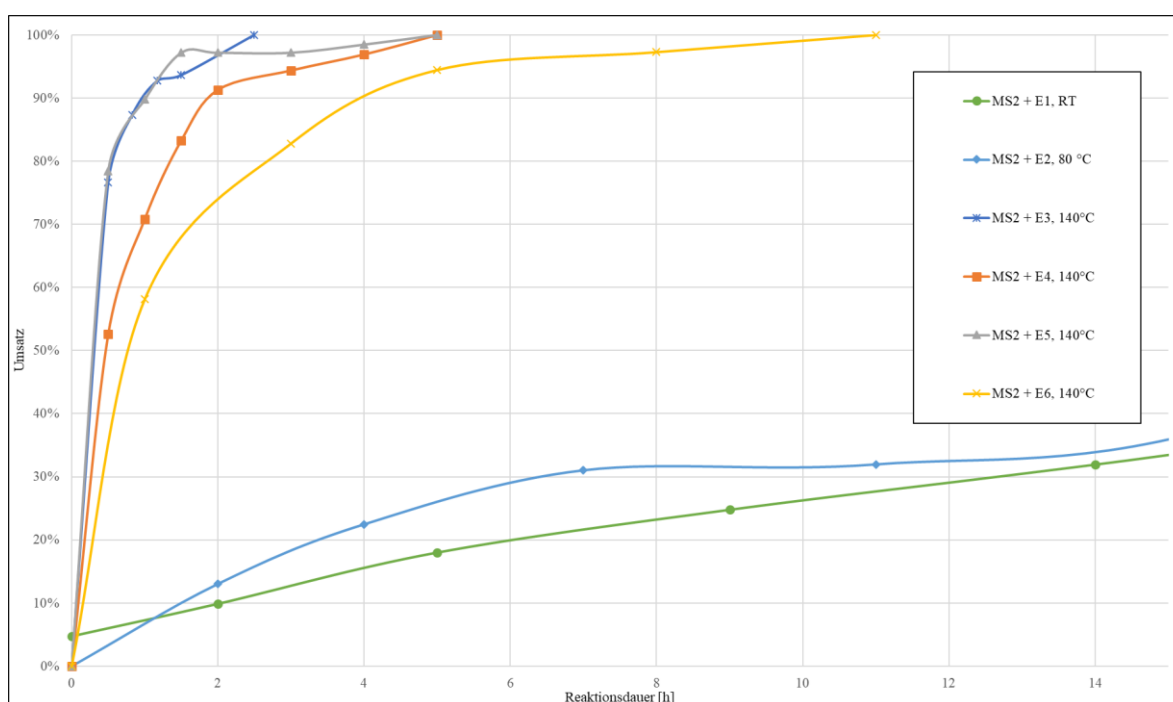


Abbildung 103: Reaktionsumsätze von Siliran **MS2** mit den Modellverbindungen **E1–E6**.

Weiterhin wurden die Umsätze der Ringöffnungsreaktionen der Silirane **MS1c** und **MS2** mit Triphenylsilanol (**E1**) bei Raumtemperatur untersucht. Siliran **MS6** wurde zusätzlich ausgewählt. Das Siloxan-substituierte Siliran **MS6** ist strukturell sehr stark mit den multifunktionellen Siliranvernetzern verwandt und kann als einfachste Modellverbindung gesehen werden. Die Reaktion ist durch die vielen Siliciumsignale, welche im ^{29}Si -NMR sehr nah beieinanderliegen, deutlich komplexer in der Auswertung. Die Reaktion wurde nach zwei Messpunkten (120 h) aufgrund der langsamen Reaktion abgebrochen.

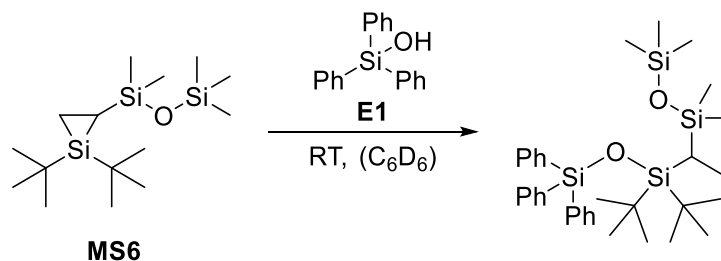


Abbildung 104: Untersuchte Ringöffnungsreaktion von Siliran **MS6** mit Silanol **E1**.

Es fällt auf, dass die Silirane **MS1c** und **MS2** viel schneller mit **E1** reagieren als **MS6**. Die Ringöffnungsreaktion von **MS6** erreicht nach 120 h Reaktionsdauer nur 4 % Umsatz. *t*Bu-

Silirane ohne sterisch abschirmende Substituenten an den Ring-Kohlenstoffatomen gelten eigentlich als reaktiver als die substituierten Analoga.⁹⁴ Die Zugänglichkeit des Si-Atoms ist bei den beidseitig Substituierten Siliranen **MS1c** und **MS2** schlechter als bei **MS6**. Die Reaktionsträgheit von **MS6** hat daher wahrscheinlich elektronische Gründe. Eine Stabilisierung des Siliranrings durch Hyperkonjugation, ähnlich dem β -Silicium-Effekt, wird beispielsweise in der Literatur vorgeschlagen.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷

Im Vergleich zu **MS1c** reagiert **MS2** deutlich schneller mit Ph_3SiOH . Die Anfangsgeschwindigkeit ist hoch und sinkt dann stetig mit steigendem Umsatz. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur erreichte die Reaktion annähernd 90 % Umsatz. Die Reaktionsgeschwindigkeit von **MS1c** mit **E1** war dagegen niedriger und konstant. Nach 5 Tagen wurden nur knapp über 30 % Umsatz gemessen und nach 6 Tagen wurde die Reaktion bei 41 % Umsatz abgebrochen.

Es ist literaturbekannt, dass die Reaktivität von Siliranen stark von den Substituenten am Silicium abhängt. Die *t*Bu₂-Substitution am Siliciumatom ist eine der wenigen literaturbekannten Möglichkeiten, um Raumtemperatur-stabile Silirane zu erhalten. Auf dieser Basis wurden viele Silirane mit unterschiedlichen Substituenten synthetisiert.^{99, 101, 103-104} Die Reaktivität und Stabilität der Silirane wurde aber nie im Einzelnen untersucht und der Effekt der Substituenten ist unbekannt. *Boudjouk* et al. berichteten über eine abweichende Reaktivität des *t*Bu₂-Silirans ohne Ringsubstituenten, gingen aber nicht weiter darauf ein.⁹⁴

Die Ergebnisse der Umsatzuntersuchungen zeigen, dass die Substituenten an den Kohlenstoffatomen die Reaktivität ebenso stark beeinflussen wie die Substituenten am Siliciumatom und zur Einstellung der gewünschten Reaktivität und Stabilität verwendet werden können. Die Reaktivitätsunterschiede der beiden Silirane **MS1c** und **MS2** können durch die zusätzliche Ringspannung bei **MS2** erklärt werden. Ein nukleophiler Angriff durch das Silanol und die daraus folgende Ringöffnung sind durch die Erniedrigung der Ringspannung im Cyclohexyl-Rest zusätzlich erleichtert. Beide Silirane haben eine *cis*-Konfiguration und sind ähnlich gut abgeschirmt. Der Cyclohexyl-Rest von **M2** schirmt den Siliranring tendenziell weitläufiger ab und sollte im Vergleich langsamer mit dem Nukleophil reagieren. Die entgegen der Erwartung höhere Reaktivität von **MS2** weist aber darauf hin, dass elektronische Effekte ausschlaggebender sein könnten als die sterische Abschirmung von Siliranen. Die beobachtete hohe Stabilität von **MS5** und **MS6** während der Synthese und auch in Reaktionen lässt einen stabilisierenden Effekt von Silyl- oder

Siloxan-Gruppen vermuten. Dieser stabilisierende Effekt könnte vor allem für eine hohe Stabilität von Siliran-substituierten Polysiloxanen nützlich sein.

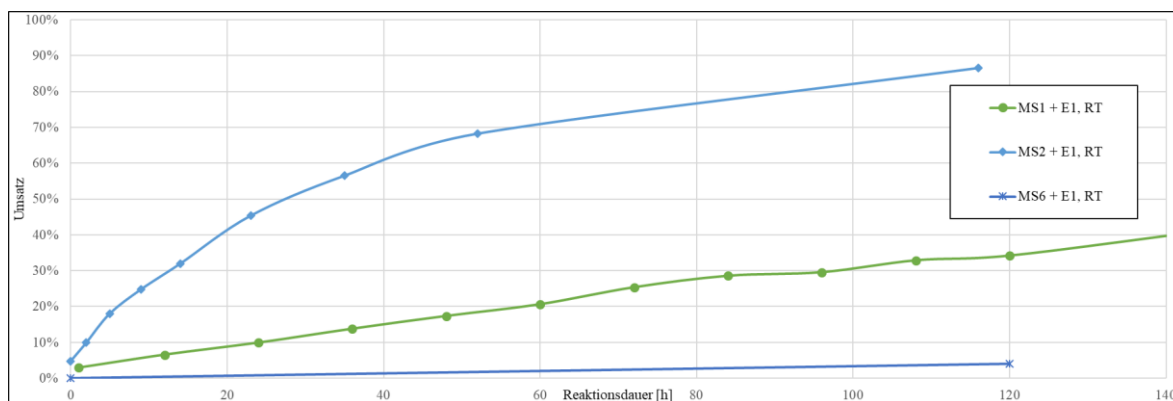


Abbildung 105: Reaktionsumsätze der Silirane **MS1c**, **MS2** und **MS6** mit der Modellverbindung **E1** (Ph_3SiOH).

MS1c und **MS2** reagieren bei Raumtemperatur nicht mit TMS-Methanol (**E2**). Die Ringöffnungsreaktion wurde deshalb bei 80 °C durchgeführt. Auch hier zeigt sich die deutlich höhere Reaktivität von **MS2**. Nach 24 h erreicht die Reaktion annähernd 80 % Reaktionsumsatz. **MS1c** ist selbst bei 80 °C äußerst träge gegenüber **E2**. Der Umsatz stagnierte nach 7 h bei 4 %. Alkohole (bzw. Carbinole) sind folglich bedeutend weniger reaktiv als Silanole. Die höhere Reaktivität des sterisch gut abgeschirmten Ph_3SiOH beruht auf der höheren Acidität und daher gesteigerten Nucleophilie von Silanolen.

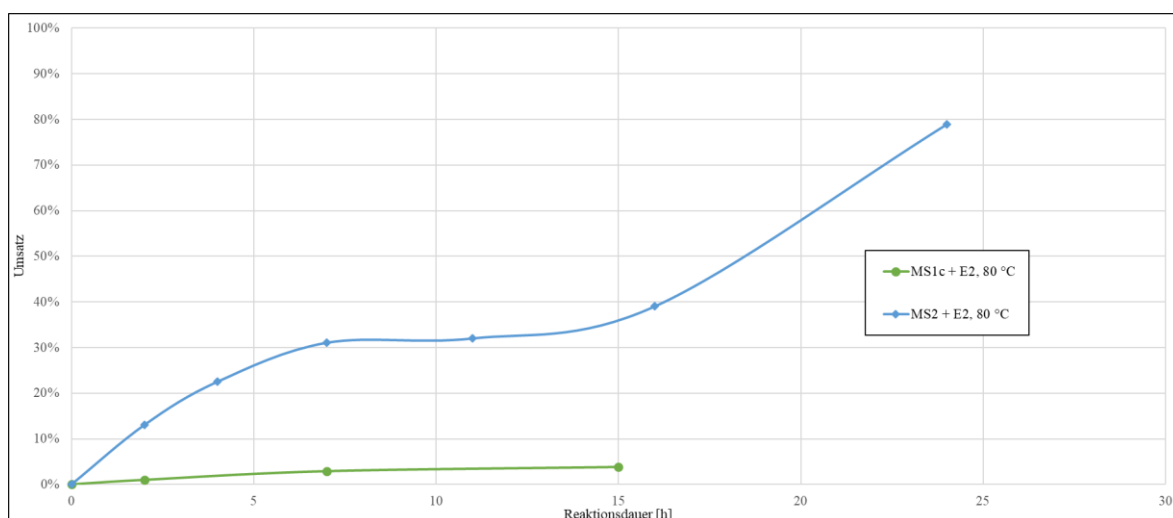


Abbildung 106: Reaktionsumsätze der Silirane **MS1c** und **MS2** mit der Modellverbindung **E2** ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$).

Mit den untersuchten Hydridosilanen und Hydridosiloxanen **E3–E5** reagieren sowohl **MS1c** als auch **MS2** schnell und selektiv. Die Insertionsreaktionen mit **MS2** verlaufen grundsätzlich schneller als mit **MS1c**. Die erforderlichen Reaktionszeiten für vollständigen Umsatz sind mit **MS1c** mindestens verdreifacht. Die höhere Reaktivität von **MS2** kann auch hier der erhöhten Ringspannung von **MS2** und der damit einhergehenden Instabilität zugerechnet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von **E3** und **E4** liegen bei beiden Silirane sehr nahe beieinander. Dies lässt vermuten, dass die Insertionsreaktionen bei diesen Substraten ähnlich schnell ablaufen und die Fragmentierung des Silirans der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies entspricht auch der Natur von Dialkylsilylenen als extrem reaktive und kurzlebige Spezies.¹⁵⁸ Der Unterschied zwischen den Reaktionen mit **MS1c** und **MS2** scheint daher stark durch das Siliran-Silylen-Gleichgewicht beeinflusst zu sein. Bei **MS2** ist das Reaktionsgleichgewicht aufgrund der höheren Ringspannung stärker auf der Seite des Silylens.

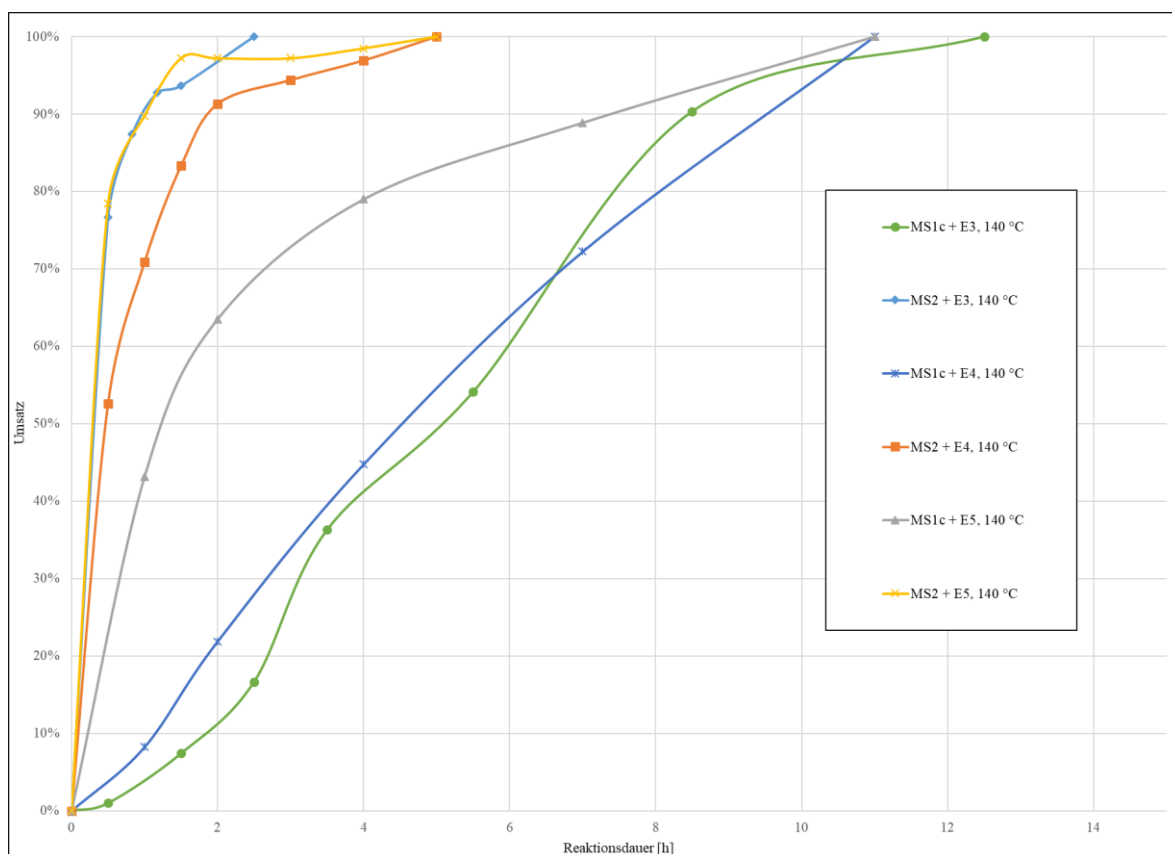


Abbildung 107: Reaktionsumsätze der Silirane **MS1c** und **MS2** mit den Hydridosilan-Modellverbindungen **E3–E5**.

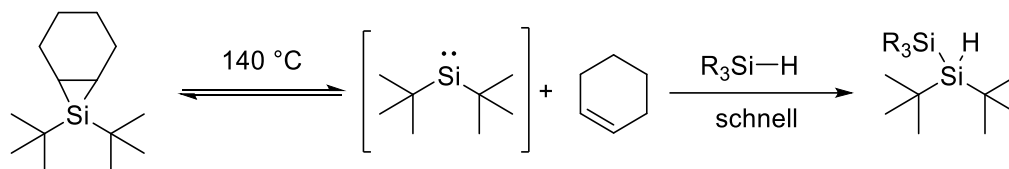


Abbildung 108: Die Reaktionsgeschwindigkeit der Insertionsreaktionen scheint stark durch das Gleichgewicht zwischen Siliran und Silylen beeinflusst zu sein. Durch die sehr hohe Reaktivität des *t*Bu₂-Silylens wird die insgesamt Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig durch die Struktur des Hydrosilans beeinflusst.

Diese These deckt sich auch mit den Ergebnissen der Reaktion von **MS2** mit Pentamethyldisiloxan (**E5**). Die im Vergleich schnellere Reaktionsgeschwindigkeit von **MS1c** mit **E5** kann allerdings nicht erklärt werden.

Die Insertionsreaktionen der Silirane **MS1c** und **MS2** mit den Alkoxysilanen **E6** und **E7** verlaufen allgemein deutlich langsamer als die Insertionsreaktionen der Silirane mit Hydrosilanen (Abbildung 109). Siliran **MS2**, welches in allen anderen Reaktionen eine gesteigerte Reaktivität aufwies, ist hier am langsamsten. Am schnellsten reagierte **MS1c** mit Trialkoxysilan **E7**. Eine klarer Reaktivitätsunterschied zwischen **MS1c** und **MS2** ist bei diesen Untersuchungen nicht erkennbar. Die Abweichung dieser Ergebnisse kann nicht erklärt werden. Messfehler durch ungleiche Reaktionsbedingungen können nicht ausgeschlossen werden.

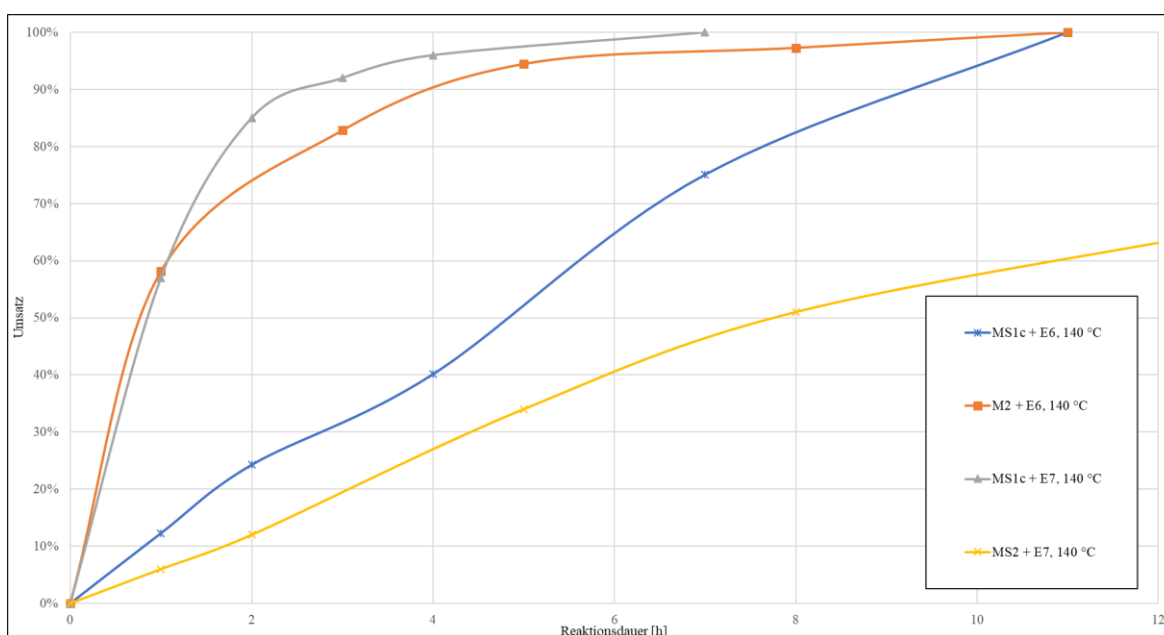


Abbildung 109: Reaktionsumsätze der Silirane **MS1c** und **MS2** mit den Alkoxysilan-Modellverbindung **E6** und **E7**.

Zusammenfassend reagieren die getesteten Silirane mit den Modellverbindungen selektiv *via* Ringöffnung oder Insertion. Generell reagierte das Cyclohexyl-substituierte Siliran **MS2** sowohl in Ringöffnungsreaktionen als auch in Insertionsreaktionen schneller als **MS1**. Die höhere Reaktivität kann auf eine zusätzliche destabilisierende Wirkung des Cyclohexyl-Rests zurückgeführt werden. Durch die höhere Ringspannung des Bicyclus wird die Öffnung des Rings durch Nukleophile vereinfacht und das Gleichgewicht zwischen Siliran und Silylen bei Thermolysebedingungen mehr auf die Seite des Silylens verschoben.

Weiterhin ist klar erkennbar, dass Silanole (Si–OH) deutlich schneller reagieren als Alkohole (C–OH). Die benötigten Reaktionstemperaturen liegen für Silanole niedriger als für Alkohole. Mit dem sterisch gut abgeschirmten Ph₃SiOH reagieren die getesteten Silirane **MS1** und **MS2** schon bei Raumtemperatur. Mit Alkoholen sind sie dagegen stabil und benötigen thermische Aktivierung. Die hohe Reaktivität der Silirane gegenüber Silanolen bei Raumtemperatur ist vorteilhaft für das auf Ringöffnung basierende Vernetzungskonzept, da ein industrieller Vernetzungsprozess möglichst schnell ablaufen muss. Als stabilisierend stellen sich die Silan-Substituenten der Silirane **MS5** und **MS6** heraus. Hier verläuft die Reaktion mit Ph₃SiOH erheblich langsamer. Es ist folglich möglich die Reaktivität von Siliran-Silanol-Mischungen durch eine geeignete Auswahl der Substituenten zu steuern. Mit multifunktionellen Siliranen, die auf der Struktur von **MS5** oder **MS6** basieren, sind stabile Einkomponentensysteme denkbar, die bei thermischer Aktivierung durch Ringöffnungsreaktionen vernetzen.

Silylen-Insertionsreaktionen verlaufen vor allem mit Hydridosilanen sehr schnell und selektiv. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Insertionsreaktionen scheint die Bildung der Silylen-Intermediate zu sein. Wegen der fast quantitativen Umsätze ohne Nebenprodukte ist davon auszugehen, dass Silirane bei Thermolysebedingungen mit Silylenen im Gleichgewicht liegen. Das Reaktionsgleichgewicht liegt dabei stark auf der Seite des Silirans (trifft nur für geschlossene Reaktionssysteme zu). Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei Pentamethyldisiloxan festgestellt, welches eine Modellverbindung für Hydridosiloxane darstellt. Die industriellen Hydrido-Methyl-Polysiloxane eignen sich daher gut für die Vernetzung *via* Silylen-Insertion.

5.6 Synthese di- und multifunktionaler Silirane zur Ringöffnungsvernetzung

5.6.1 Untersuchung des Silylen-Transfers zur Synthese multifunktionaler Silirane

Basierend auf den Ergebnissen der Synthesen von monofunktionalen Siliranen *via* Silylen-Transfer wurden mehrere multifunktionelle Silirane hergestellt. Als Substrate dienen di- bzw. multifunktionelle Vinylverbindungen auf Silicium-Basis. Die Produkte der Silylen-Vinyl-Cycloaddition eignen sich ausschließlich zur Ringöffnungsvernetzung mit mindestens difunktionellen nukleophilen Monomeren (z. B. Si–OH terminiertes PDMS). Wird die Zersetzungstemperatur der multifunktionalen Silirane überschritten, spalten sich diese in *t*Bu₂-Silylen und Vinylverbindung. Die hochreaktiven freien *t*Bu₂-Silylene können mit den nukleophilen Endgruppen der Monomere *via* Insertion reagieren und deaktivieren diese. Dieser Zersetzungsmechanismus muss durch Temperaturkontrolle verhindert werden, da sowohl Siliranvernetzer als auch Monomer unbrauchbar werden.

Die verschiedenen synthetischen Methoden zur Übertragung der Silylen-Einheit eines Silirans auf Vinylgruppen sind der Transfer bei Raumtemperatur (bzw. unterhalb T_d), der thermische Transfer unter Thermolysebedingungen und der katalytische Transfer mit beispielsweise AgOTf (Kap. 5.2.3). Der Silylen-Transfer bei niedrigen Temperaturen basiert auf den Ergebnissen der Screenings.

Als exemplarisches Vinyl-Substrat wurde die Divinylverbindung DVTMS ausgewählt. DVTMS ist die einfachste mögliche Divinylverbindung auf Siloxanbasis und ermöglicht eine vereinfachte Strukturanalytik und Umsatzbestimmung. Höherwertige Vinylsiloxane enthalten meist unterschiedliche Kettenlängen und eignen sich daher nicht zu Studienzwecken.

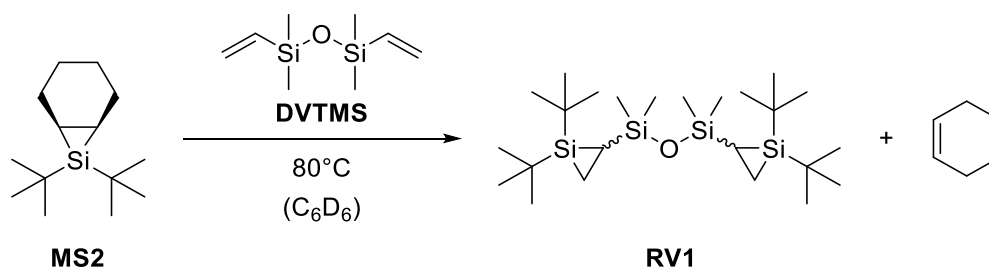


Abbildung 110: Synthese des difunktionalen Silirans **RV1** *via* Silylen-Transfer unterhalb der Zersetzungstemperatur.

Der Silylen-Transfer unterhalb T_d wurde in deuteriertem Benzol bei 80 °C in einem verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt. Siliran **MS2** wurde in äquimolarer Menge zu den Vinylgruppen eingesetzt, um Polymerisationsprozesse durch überschüssiges Siliran zu vermeiden. Nach 24 h Reaktionsdauer wurde *via* ^{29}Si -NMR ein neues Siliran bei -48.38 ppm festgestellt. Der Gesamtumsatz lag bei 16 %. Nach drei Tagen Reaktionsdauer wurden insgesamt drei neue Siliranverbindungen um -48.4 ppm festgestellt. Die Signale liegen sehr nahe beieinander und können *via* ^{29}Si - ^1H -HMBC nicht unterschieden werden. Zusätzlich überlagern die zugehörigen Signale im ^1H -NMR stark. Wird dieselbe Reaktion mit nur einem Äquivalent **MS2** durchgeführt, bildet sich hauptsächlich das Siliran bei -48.38 ppm (86 %) und nur wenig der beiden anderen Siliranverbindungen bei -48.42 und -48.45 ppm (gleiche Intensität, insgesamt 16 %). Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem Siliran bei -48.38 ppm um monosubstituiertes DVTMS handelt und das difunktionelle Produkt **RV1** als diastereomeres Gemisch vorliegt. **RV1** wurde *via* ^{29}Si - ^1H -HMBC durch die Kopplungen der Si-Kerne zu den C-Atomen des Siliranrings identifiziert. Die beiden Signale bei -48.42 und -48.45 ppm sind wahrscheinlich auf RR/SS- und RS-Spezies zurückzuführen (siehe auch Abbildung 112). Nach drei Tagen lag der Reaktionsumsatz bei 57 %. Es wurde angenommen, dass die Reaktion mit Cyclohexen im Gleichgewicht steht. Durch Entfernung des gebildeten Cyclohexens und weiterem Rühren bei 80 °C für 24 h wurden insgesamt 66 % Umsatz erreicht. Der Anteil des disubstituierten Produkts **RV1** wurde im Vergleich zum monosubstituierten Produkt deutlich mehr (56 %) und beide Diastereomere lagen in gleicher Menge vor. Die Reaktion wurde aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit abgebrochen. Das Reaktionsgemisch enthielt noch unverbrauchtes **MS2** und wenig DVTMS. Es konnten *via* NMR keine Nebenprodukte festgestellt werden.

Generell ist die getestete Methode sehr vielversprechend, da keine Nebenprodukte gebildet werden und eine Kontamination durch Katalysatoren verhindert wird. Der Mechanismus des Silylen-Transfers bei Temperaturen unterhalb T_d bleibt unbekannt. *Woerpel et al.* untersuchten den Silylen-Transfer durch kinetische Studien und schlugen einen Mechanismus *via* freier *t*Bu₂-Silylene vor.¹⁰² Dieser Mechanismus ist zweifelhaft, da **MS2** in den durchgeführten Screenings (Kap. 5.4) keinerlei Silylen-Reaktivität zeigt. Zusätzlich werden die typischen Nebenprodukte der Silylenreaktionen hier nicht beobachtet. Durch die Bildung von zwei Diastereomeren ist davon auszugehen, dass die Reaktion nicht stereospezifisch verläuft. Die Isolation des Produkts ist auch bei unvollständigem Reaktionsumsatz durch das Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigem **MS2** im Hochvakuum möglich. **RV1** ist nicht flüchtig und bleibt zurück. Die Methode eignet sich

dadurch zur Herstellung hochreiner multifunktionaler Silirane. Nachteilig sind die lange Reaktionsdauer und das Vorliegen eines Reaktionsgleichgewichts. Maßnahmen zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts sind der Einsatz von **MS2** im Überschuss und das stetige Entfernen des entstehenden Cyclohexens. Durch die Wahl eines hochsiedenden Lösungsmittels oder durch die Durchführung in Substanz könnte die Synthese in einem offenen System durchgeführt werden. Somit kann Cyclohexen stetig entfernt werden. Experimente diesbezüglich scheiterten aufgrund der hohen Flüchtigkeit von DVTMS bei 80 °C.

Mit Siliran **MS1**, welches gasförmiges 2-Buten abspalten würde, funktionierte der Silylen-Transfer bei 80 °C nicht. Alle Reaktanden wurden nach 28 h bei 80 °C unverändert vorgefunden. Es wurde allerdings eine *cis-trans*-Isomerisierung von **MS1c** zu **MS1t** während der Reaktion beobachtet

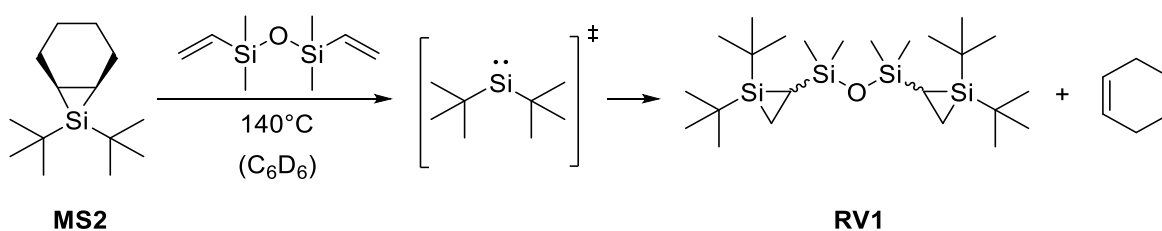


Abbildung 111: Synthese des difunktionellen Silirans **RV1** via thermisch induziertem Silylen-Transfer.

Eine Grundvoraussetzung für den thermischen Silylen-Transfer ist die thermische Stabilität des Produkts unter den entsprechenden Thermolysebedingungen. Zusätzlich darf das Vinyl-Substrat bei offenen Reaktionssystemen nicht flüchtig sein.

Der thermische Transfer wurde mit Siliran **MS2** in Benzol durchgeführt. Aufgrund der Flüchtigkeit von DVTMS wurde die Reaktion in einem NMR-Rohr als geschlossenes System durchgeführt. Es wurden nur 2 Äquivalente **MS2** eingesetzt, um Nebenreaktionen durch freie Silylene zu vermeiden. Nach 20 h Reaktionsdauer bei 140 °C wurde ein hoher Umsatz von **MS2** festgestellt. Das erwartete Produkt **RV1** war zu 74 % vorhanden. Die restlichen 14 % setzen sich aus monosubstituiertem DVTMS und mehreren Nebenprodukten zusammen. **RV1** tritt hier ebenfalls als diastereomeres Gemisch auf. Nach 3 Tagen Reaktionsdauer war **MS2** vollständig verbraucht und der Anteil an **SV1** höher. Durch weitere Zugabe (Überschuss) von **MS2** und weiterer Thermolyse wurden nach 4 Tagen ein

Produktgemisch erhalten, welches zu 90 % aus **RV1** und 10 % aus monosubstituiertem DVTMS und Nebenprodukten besteht (Abbildung 112). Die Isolierung von **RV1** wurde durch Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum versucht. Die gebildeten Nebenprodukte verbleiben im Produktgemisch. Siliran **MS1** wurde ebenfalls als Silylenquelle getestet, brachte aber keine Verbesserung bezüglich der Bildung von Nebenprodukten.

Der thermisch induzierte Silylen-Transfer kann folglich zur Synthese von multifunktionalen Silirane verwendet werden, geht aber mit der Bildung von Nebenprodukten einher. Durch die auftretenden Nebenreaktionen entsteht ein Silylen-Unterschuss, der zur Bildung des monosubstituierten Produkts führt. Der Anteil des disubstituierten Produkts **SV1** kann gegenüber der monosubstituierten Spezies durch einen Überschuss des Quell-Silylens erhöht werden. Die Addition des intermediären Silylens an die Vinylgruppen verläuft nicht stereospezifisch und ergibt ein Gemisch zweier Diastereomere.

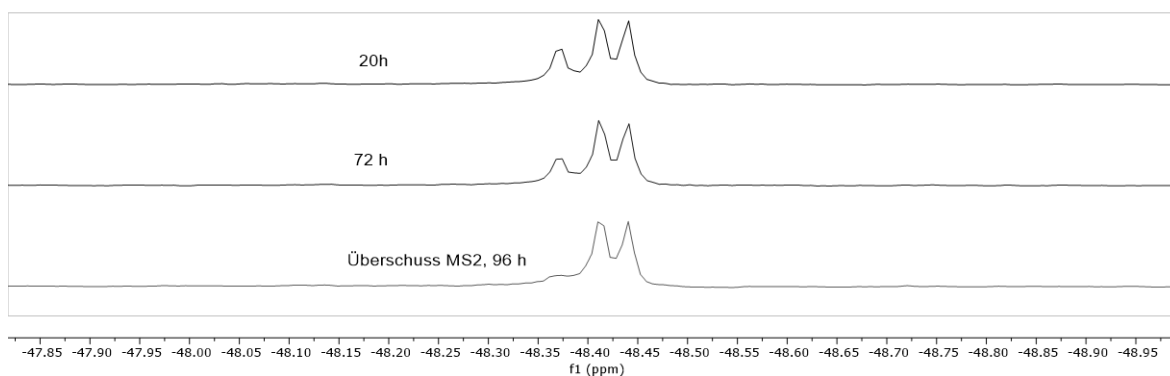


Abbildung 112: Produktverteilung bei der Synthese von **RV1** via thermisch induziertem Silylen-Transfer mit Siliran **MS2**. Linker Peak: Monosubstituiertes Produkt. Mittlerer und rechter Peak: Diastereomere von **RV1**.

Der katalytische Silylen-Transfer ermöglicht sehr milde Reaktionsbedingungen. Die Reaktion ist dem thermischen Transfer sehr ähnlich, allerdings werden Nebenreaktionen potenziell durch niedrige Temperaturen verhindert.¹⁵⁹ Theoretisch liegen Produkt und Edukt im Gleichgewicht, solange das entstehende Olefin nicht entfernt wird. *Woerpel* und *Driver* berichteten 2003 über eine denkbare Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts durch kontinuierliche Entfernung des entstehenden Olefins zur quantitativen Synthese von Silirane. In Testreaktionen mit **MS2** als Ausgangsverbindung konnte jedoch nur maximal 86 % Reaktionsausbeute erreicht werden. Die Reaktion wurde in einem evakuierten NMR-

Rohr bei 100 °C durchgeführt um das entstehende Cyclohexen in die Gasphase zu bringen.¹⁰² Mit Siliran **MS1** gelingt diese Strategie theoretisch deutlich besser, da das entstehende 2-Buten gasförmig ist und das Reaktionsgleichgewicht auf einfache Weise verschoben werden kann.

Die Synthese von **RV1** durch katalytischen Silylen-Transfer wurde mit 3 Äquivalenten des Silirans **MS1** in einem offenen Glasgefäß unter Argon getestet. DVTMS und Siliran wurden in Benzol gelöst und die Reaktion durch Zugabe von AgOTf (0.01 Äq.) gestartet. Nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Pentan und TMEDA abgebrochen.¹⁰⁰ Der Umsatz wurde *via* ²⁹Si-NMR bestimmt und betrug 90 %. Zusätzlich zu **RV1** und unverbrauchten Edukten ist die katalytisch aktive Ag-Si-Spezies vorhanden (²⁹Si-NMR: +90 ppm). Monosubstituiertes DVTMS ist im Vergleich zur thermischen Synthese von **RV1** nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Das entstandene 2-Buten ist in Benzol teilweise gelöst und im NMR sichtbar. Die Synthese ergab mit nur 2.2 Äquivalenten **MS1** dieselben Ergebnisse. **RV1** tritt auch bei der Synthese durch katalytischen Silylen-Transfer als diastereomeres Gemisch. Die beiden beobachteten Diastereomere werden zu ungefähr gleichen Anteilen gebildet. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte durch Filtration über neutrales Al₂O₃ zur Entfernung des Katalysators und Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Die Ausbeute von **RV1** betrug wegen Verlusten bei der Aufarbeitung maximal 64 %.

Insgesamt liefert der katalytische Silylen-Transfer selektiv das disubstituierte Produkt **RV1** mit sehr geringen Anteilen der monosubstituierten Spezies. Entgegen der Annahme von *Woerpel et al.*, stoppte die Zugabe von TMEDA nicht die Reaktion durch Komplexbildung des Silbers.¹⁰⁴ Die katalytisch aktive Ag-Spezies wurde trotzdem beobachtet. Durch katalytischen Silylen-Transfer treten Nebenprodukte nur in geringen Mengen auf. Ein beobachtetes Nebenprodukt ist das typische Nebenprodukt aus *t*Bu₂-Silylenen, welches im ²⁹Si-NMR bei 0.53 ppm auftritt.

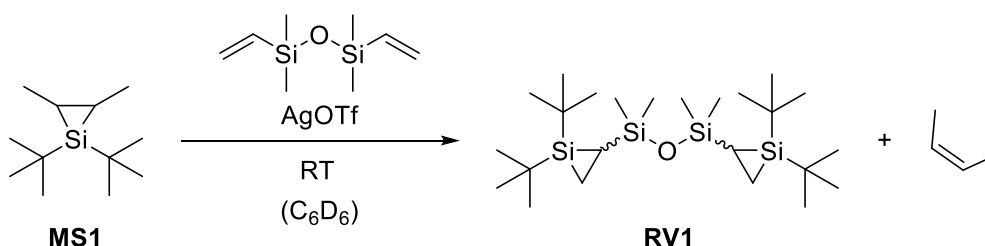


Abbildung 113: Synthese des difunktionellen Silirans **RV1** via katalytischem Silylen-Transfer.

Wegen der hohen Selektivität und der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei milden Bedingungen eignet sich die Synthese von multifunktionalen Silirane durch katalytischen Silylen-Transfer am besten. Als klarer Nachteil ist hier die Abtrennung des verwendeten Katalysators zu nennen.

5.6.2 Synthese multifunktionaler Siliranvernetzer

Auf Basis der vorhergehenden Ergebnisse (Kap. 5.2, Kap. 5.6.1) wurden die multifunktionalen Silirane **RV2–RV8** hergestellt. Zur Vernetzung geeignete Mengen wurden ausschließlich durch katalytischen Silylen-Transfer hergestellt. Die Vernetzer basieren auf unterschiedlichen multifunktionalen Vinylverbindungen und eignen sich ausschließlich zur Ringöffnungsvernetzung. Als Vinylsubstrate wurden industriell verfügbare Verbindungen wie beispielsweise Tetravinyl-D₄ (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan) gewählt, welches als Vernetzer in der Additionsvernetzung oder als komplexierender Ligand für Pt eingesetzt wird. Alle getesteten Vinylverbindungen konnten erfolgreich vollständig in die entsprechenden multifunktionalen Siliranverbindungen überführt werden. Als Quell-Siliran eignet sich **MS1** am besten, da es gasförmiges 2-Buten freisetzt und das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Produkts verschiebt. Die besten Resultate werden mit einem leichten Überschuss des monofunktionalen Silirans **MS1** erzielt. Pro Vinylgruppe eignen sich 1.1 Äquivalente Siliran. Höhere Siliran-Konzentrationen können zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten führen. AgOTf ist nach *Woerpel et al.* katalytisch am aktivsten und wurde deshalb als Katalysator eingesetzt.¹⁰¹ Nach Zugabe des Katalysators färbt sich die Reaktionslösung. Die Farbe der Reaktionslösung ist sehr variabel und ändert sich auch während der Reaktion, was auf eine Konzentrationsabhängigkeit hindeutet. Die Synthesen werden am besten in offenen Reaktionsgefäßen unter Argon durchgeführt, um einen Druckausgleich durch entstehendes 2-Buten zu gewährleisten. Als Lösungsmittel wurden hochsiedende unpolare Lösungsmittel wie Toluol eingesetzt. Die Synthese der multifunktionalen Silirane wird am besten bei 40–60 °C durchgeführt, um die Löslichkeit des 2-Butens in Toluol herabzusetzen und die Reaktion zu beschleunigen. Die Durchführung bei Raumtemperatur war jedoch ebenfalls erfolgreich. Die Reaktion verläuft allgemein sehr schnell unter sichtbarer Bildung von 2-Buten. Der Reaktionsumsatz kann anhand der entstehenden Menge der 2-Buten-Blasen abgeschätzt werden. Über ¹H-NMR der

Ergebnisse und Diskussion, Synthese di- und multifunktionaler Silirane zur Ringöffnungsvernetzung

Reaktionslösungen kann der vollständige Umsatz des Substrats durch die Abwesenheit von Vinyl-Signalen festgestellt werden. Bei allen durchgeführten Synthesen wurde grundsätzlich eine Reaktionsdauer von mindestens 24 h gewählt, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Zusätzlich scheidet sich der Katalysator nach langer Reaktionsdauer größtenteils an der Glaswand ab. Die katalytisch aktiven Ag-Spezies werden nach den langen Reaktionszeiten nicht mehr im NMR beobachtet. Der Katalysator fällt in Form kleiner farbiger Partikel aus und kann durch Filtration sehr einfach entfernt werden. Die Filtration erfolgte über 0.45 μm Spritzenfilter. Die gefilterten Rohlösungen sind meist leicht gelblich. Der Grund für die Separation nach vollständig abgelaufener Reaktion ist nicht bekannt. Die Rohlösungen werden weiterhin bei 40–60 °C im Hochvakuum (10^{-5} mbar) gerührt, um überschüssiges **MS1** und das Lösungsmittel zu entfernen. Da die Vernetzer **RV2–RV8** sehr viskose Verbindungen sind, verläuft die Entfernung von **MS1** teilweise nur sehr langsam. Die übrigen Reste des Katalysators wurden anschließend durch Lösen des Vernetzers in Pentan und Filtration der Lösung über trockenes (neutrales) Al_2O_3 und Aktivkohle entfernt. Al_2O_3 und Aktivkohle wurden dazu in einer langen dünnen Chromatographiesäule geschichtet. Durch die schlechte Löslichkeit der Siliranvernetzer in MeCN ist auch die Extraktion der Katalysatorreste mit MeCN möglich. Aufgrund des Produktverlusts durch viele nötige Extraktionsschritte wurde die Filtrationsmethode bevorzugt. Nach der Entfernung des Pentans im Hochvakuum werden **RV2–RV8** als zähviskose, farblose bis gelbliche Verbindungen erhalten. Durch ^{19}F -NMR konnten nur noch geringe Mengen von Fluorverbindungen nachgewiesen werden. Die Gesamtausbeute der Verbindungen ist stark abhängig von den Verlusten durch die Aufarbeitung. Prinzipiell beträgt die Rohausbeute bei Abwesenheit von Vinylgruppen im NMR 100 %. Die Verluste durch die Filtrationsmethode betragen zwischen 10 % und 60 %.

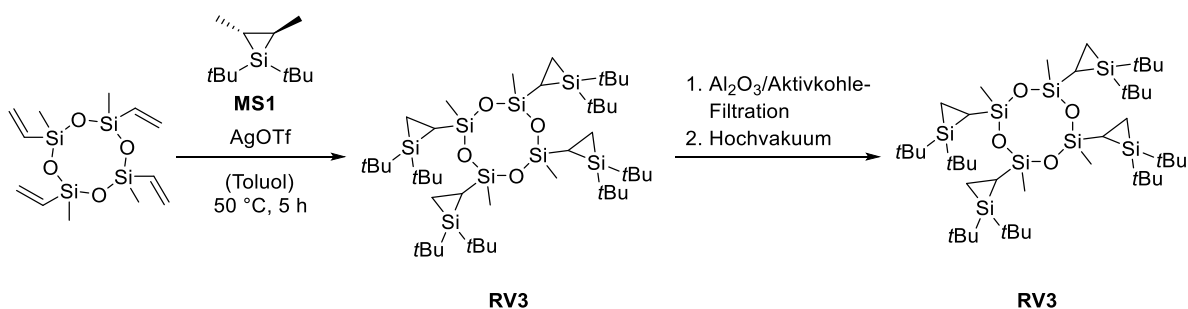


Abbildung 114: Allgemeine Synthesestrategie für multifunktionelle Silirane zur Ringöffnungsvernetzung am Beispiel des Tetravinyl- D_4 basierten Vernetzers **RV3**.

Die multifunktionalen Silirane **RV2–RV8** wurden grundsätzlich als diastereomere Gemische erhalten. Die chiralen Zentren sind die CH-Gruppen der Silirane. Die Intensitätsverteilung der Diastereomere im NMR ist sehr ausgeglichen und deutet auf einen stereospezifischen Mechanismus hin. Einzelne Isomere können wegen der Vielzahl an Möglichkeiten und der Signalüberlagerungen nicht unterschieden werden. Die Identifikation der Verbindungen ist dennoch durch Integration der breiten Signalgruppen im ^1H -NMR möglich. Die Integrale der breiten Signale entsprechen den erwarteten Strukturen (z. B. Abbildung 116). Im ^1H - ^{29}Si -HMBC bestätigt die Kopplung der Siliran-Siliciumkerne zu den *t*Bu-, CH_2 - und CH-Gruppen die erfolgreiche Addition der *t*Bu $_2$ -Silylene an die Vinylgruppen. Die Signale der Silirangruppen befinden sich im ^{29}Si -NMR im charakteristischen Bereich um -50 ppm und können eindeutig von **MS1** unterschieden werden.

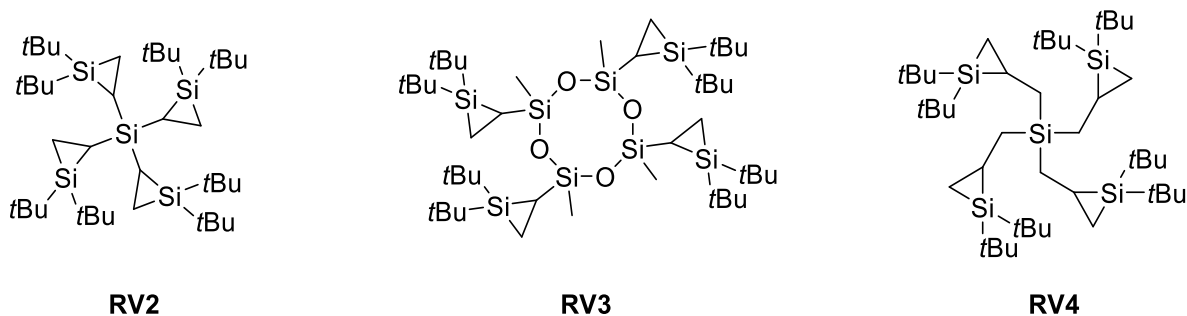


Abbildung 115: Synthetisierte multifunktionelle Siliranverbindungen **RV2–RV4** zur Ringöffnungsvernetzung.

Mit kommerziell erhältlichem Tetravinylsilan als Ausgangsverbindung konnte **RV2** erhalten werden. Im Vergleich zur Synthese der anderen multifunktionalen Silirane verläuft die Reaktion hier langsamer. Der Grund für die trägere Reaktion ist wahrscheinlich die hohe sterische Abschirmung der mehrfach substituierten Spezies. **RV2** wurde als Gemisch der vierfach substituierten Spezies und der dreifach substituierten Spezies erhalten. Die Identifikation der dreifach substituierten Verbindung gelingt über ^1H - ^{29}Si -HMBC, da es dieselben Korrelationen wie **RV2** aufweist. Der Anteil des gewünschten Produkts **RV2** lag bei bis zu 86 %. Das Gemisch wurde in Vernetzungstests trotzdem verwendet, da auch die dreifach substituierte Spezies vernetzen kann. Die *tert*-Butylgruppen von **RV2** sind im ^1H -NMR aufgespalten (Abbildung 116).

Ergebnisse und Diskussion, Synthese di- und multifunktionaler Silirane zur Ringöffnungsvernetzung

Zusätzlich wurde der thermische Silylen-Transfer mit Tetravinylsilan und **MS1** bei 150 °C getestet. Die Reaktionen ergab ein Produktgemisch der mono-, di- und trisubstituierten Spezies und **RV2**. Undefinierte Nebenprodukte werden ebenfalls gebildet. Die schlechte Selektivität ist auch hier wahrscheinlich dem hohen sterischen Anspruch der *t*Bu-Gruppen geschuldet. Die Cycloaddition der freien Silylene wird dadurch erschwert und die Bildung von Nebenprodukten gefördert. Der photochemische Silylen-Transfer bei 254 nm wurde in Cyclohexan bei Raumtemperatur getestet, um thermisch induzierte Nebenreaktionen zu verhindern. Hierbei wurde Tetravinylsilan ebenfalls nicht vollständig zu **RV2** umgesetzt.

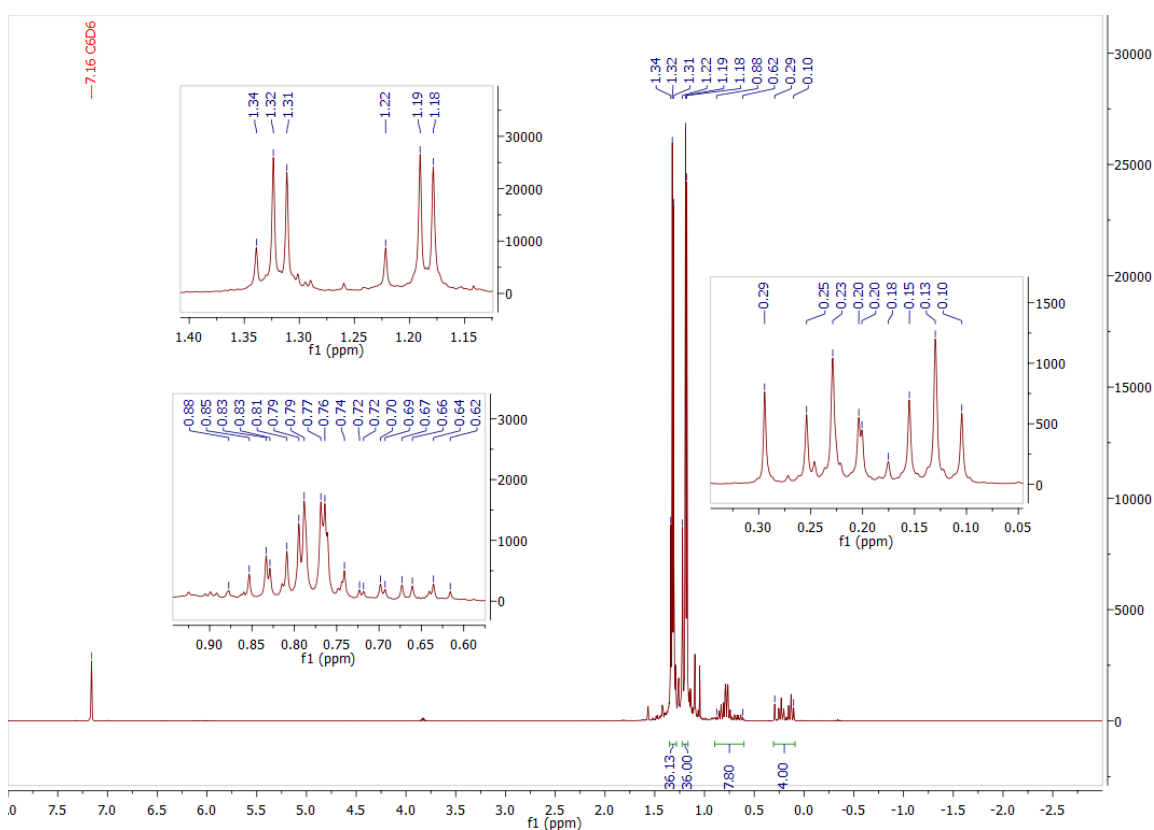


Abbildung 116: ¹H-NMR von **RV2**. Viele überlagerte Signale durch Diastereomere. Bereiche von CH, CH₂ und der *t*Bu-Gruppen vergrößert. Die Integration über die jeweiligen Bereiche aller Isomere entspricht der Struktur von **RV2**.

Im CI-MS wurden das Molekülion von **RS2** sowie kleinere Fragmente nachgewiesen. Die Gesamtausbeute an **RV2** lag aufgrund von mehrmaliger Wiederholung der Reinigungsschritte bei 16 %. Aus einer Pentanlösung des Gemischs konnte nach mehreren Wochen bei -35 °C ein Isomer kristallisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich um das (R,R,S,S)-Diastereomer von **RV2** handelt. Die Kristallstruktur verdeutlicht

auch die hohe sterische Abschirmung durch die *t*Bu-Gruppen, welche für die Reaktionsträgheit von **RV2** verantwortlich ist (Abbildung 117).

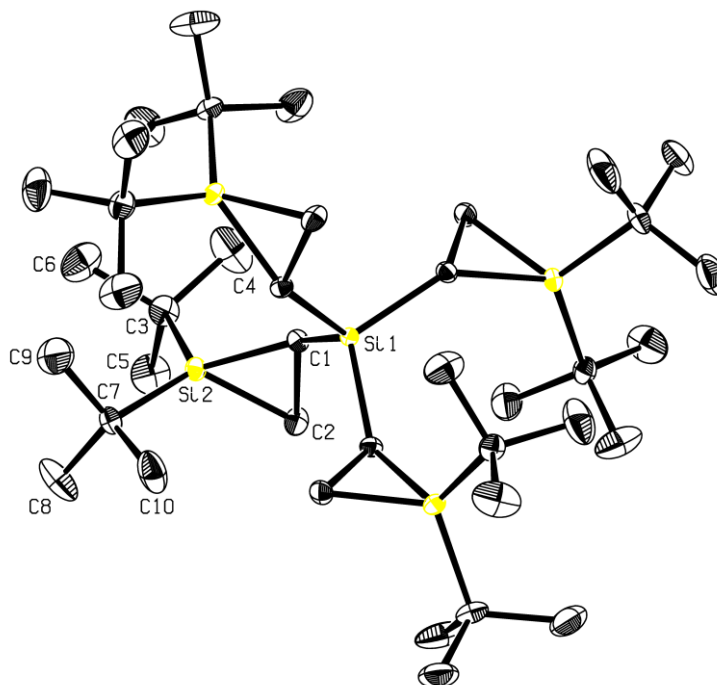


Abbildung 117: Kristallstruktur des (R,R,S,S)- Isomers von **RV2**. Wasserstoffatome zur besseren Sichtbarkeit ausgeblendet.

Auf der Basis von Tetravinyl-D₄ (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan) wurde der tetrafunktionelle Vernetzer **RV3** in guten Ausbeuten synthetisiert. *Via* ¹H-NMR wurde eine vollständige Funktionalisierung der Vinylgruppen festgestellt. Nach der Aufarbeitung wurde **RV3** in maximal 85 % Ausbeute als farbloses Harz erhalten. Die Reinheit der Verbindung ist laut NMR sehr hoch. Zusätzlich zu den möglichen diastereomeren Formen kann die D₄-Grundstruktur noch mehrere Ringkonformationen annehmen. Die Vielzahl an Möglichkeiten spiegelt sich in sehr breiten Signalen sowohl im ¹H- als auch im ²⁹Si-NMR wider (Abbildung 118). Die Integrationsgrenzen im ¹H-NMR wurden an die Breite der Korrelationen im ¹H-²⁹Si-HMBC angepasst. Die Integration der einzelnen breiten Signale bestätigt die Struktur von **RV3**. Die *tert*-Butylgruppen der Verbindung sind im ¹H-NMR aufgespalten. Nach mehrwöchiger Lagerung wandelte sich die harzartige Masse in einen leicht gummiartigen Feststoff um. **RV3** konnte als Molekülion *via* CI-MS nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden die Produkte nach einfacher und zweifacher *t*Bu₂-Silylen-Abspaltung identifiziert.

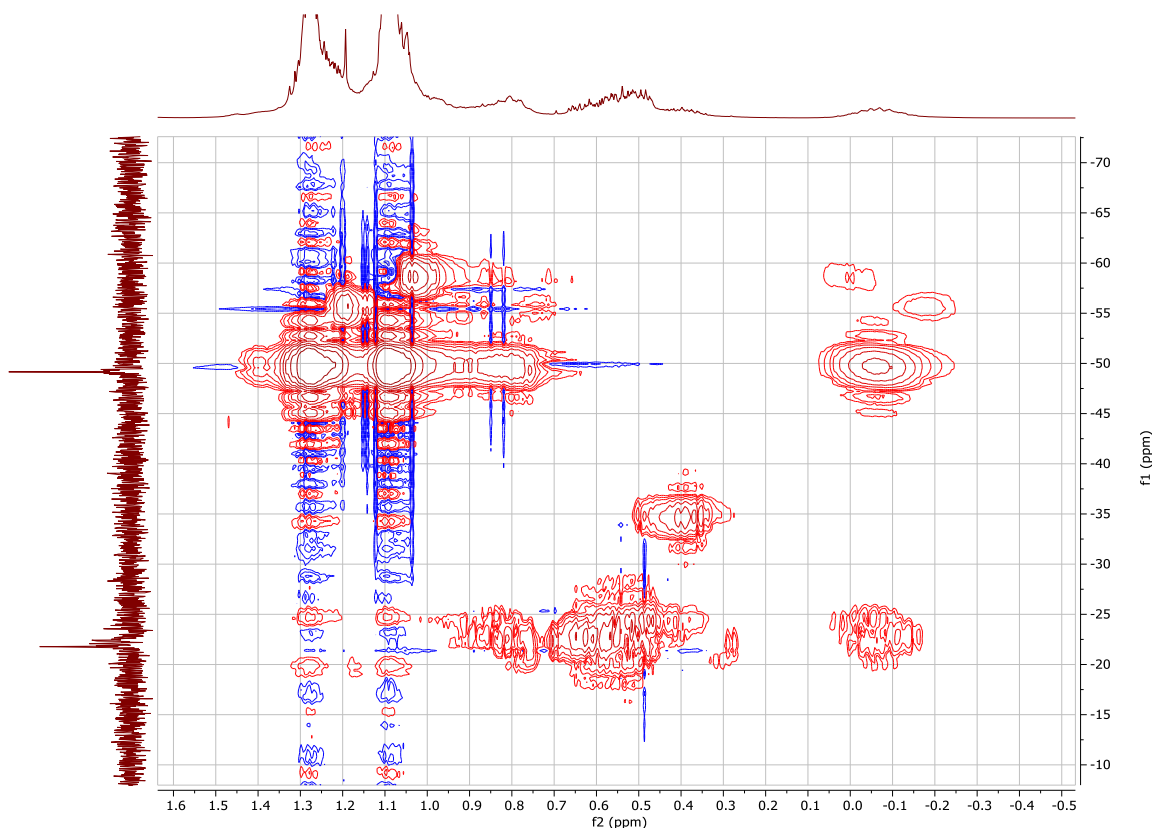


Abbildung 118: ^1H - ^{29}Si -HMBC von **RV3**. Durch die zahlreichen Diastereomere und die Flexibilität des D_4 -Rings sind die Signale sehr breit. Die Kopplung der Silicium-Kerne zur CH -Gruppe (^1H : -0.16 – 0.02 ppm) des Silirans bestätigt die Struktur von **RV3**. Die Integration über die Gesamtheit der jeweiligen Signale im ^1H -NMR entspricht der Struktur.

Aus Tetraallylsilan wurde Vernetzer **RV4** als farbloses viskoses Öl in hoher Reinheit gewonnen. Nach der Aufreinigung betrug die Ausbeute maximal 82 %. Die Struktur der Verbindung wurde *via* CI-MS und ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR bestätigt. Die Signale sind hier durch die Bildung mehrerer Diastereomere ebenfalls verbreitert (Abbildung 120). Eine Besonderheit bei **RV4** ist die Verteilung und Anzahl der Isomere im ^{29}Si -NMR. Die Siliciumatome der Silirangruppen ergeben vier Signale bei -49.5 mit einer 1:3:3:1 Verteilung (Abbildung 121). Dies entspricht perfekt der theoretischen Verteilung (R,S-Kombinationen) der möglichen Diastereomere bei stereounspezifischer Cycloaddition. Betrachtet man einen der Silicium-Kerne eines Silirans, gibt es jeweils nur eine einzige Möglichkeit, bei der die anderen Si-Atome nur R- oder nur S-Konfiguration haben. Für die anderen beiden Möglichkeiten (R,R,S und S,S,R) sind jeweils drei Anordnungen möglich. Im NMR sind die verschiedenen Isomere von **RV4** strukturell nicht voneinander zu unterscheiden. Die *tert*-Butylgruppen der Verbindung sind im ^1H -NMR aufgespalten.

Ergebnisse und Diskussion, Synthese di- und multifunktionaler Silirane zur Ringöffnungsvernetzung

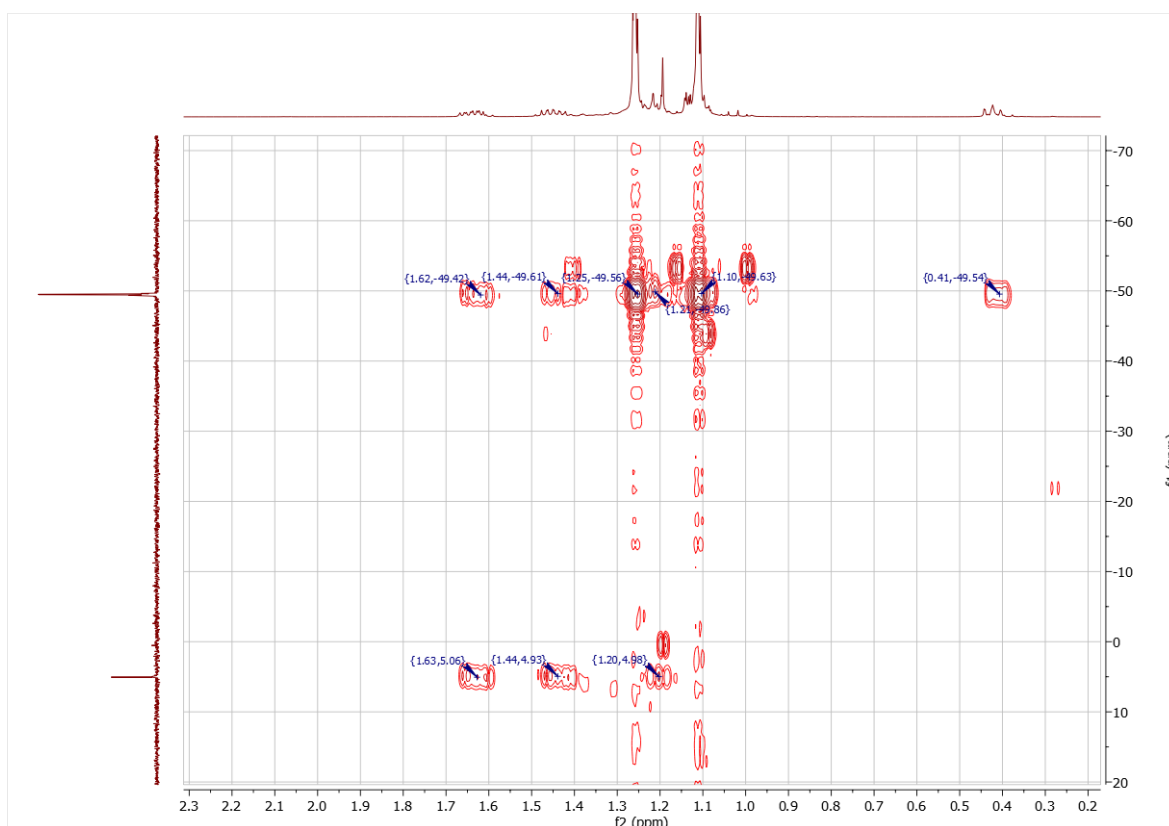


Abbildung 119: ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR von Siliranvernetzer **RV4** in Benzol- d_6 . ^{29}Si = vertikal, ^1H = horizontal.

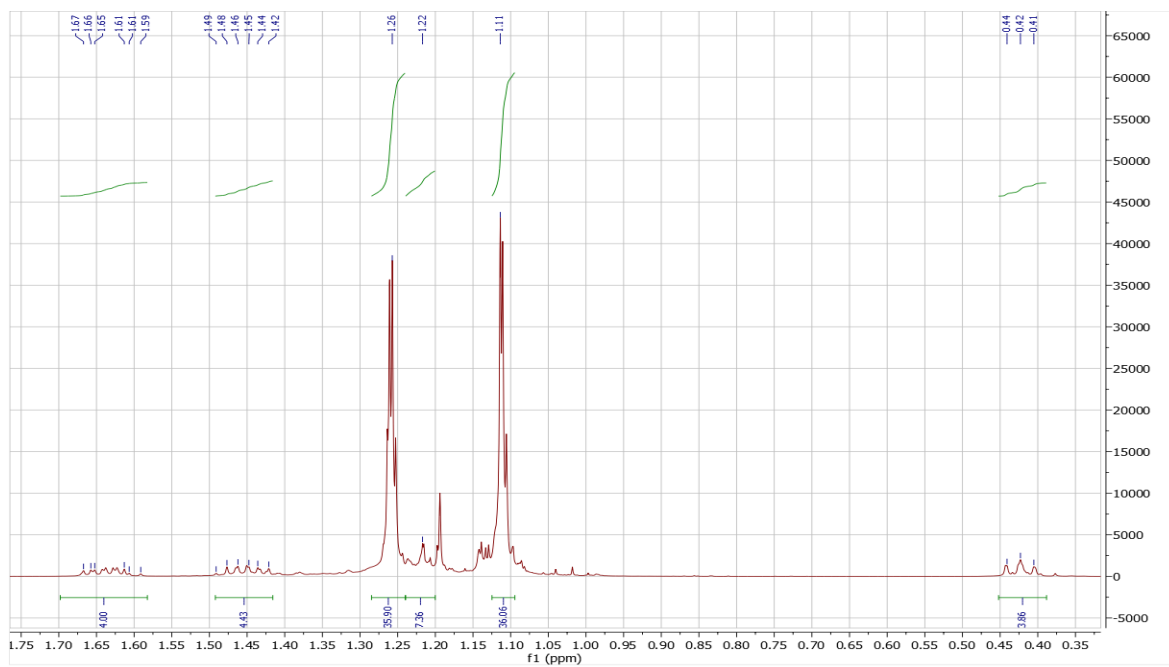


Abbildung 120: ^1H -NMR von Siliranvernetzer **RV4** in Benzol- d_6 . Die Signale der tBu-Gruppen sind aufgespalten. Die Signale der einzelnen Diastereomere überlagern sich gegenseitig.

Ergebnisse und Diskussion, Synthese di- und multifunktioneller Silirane zur Ringöffnungsvernetzung

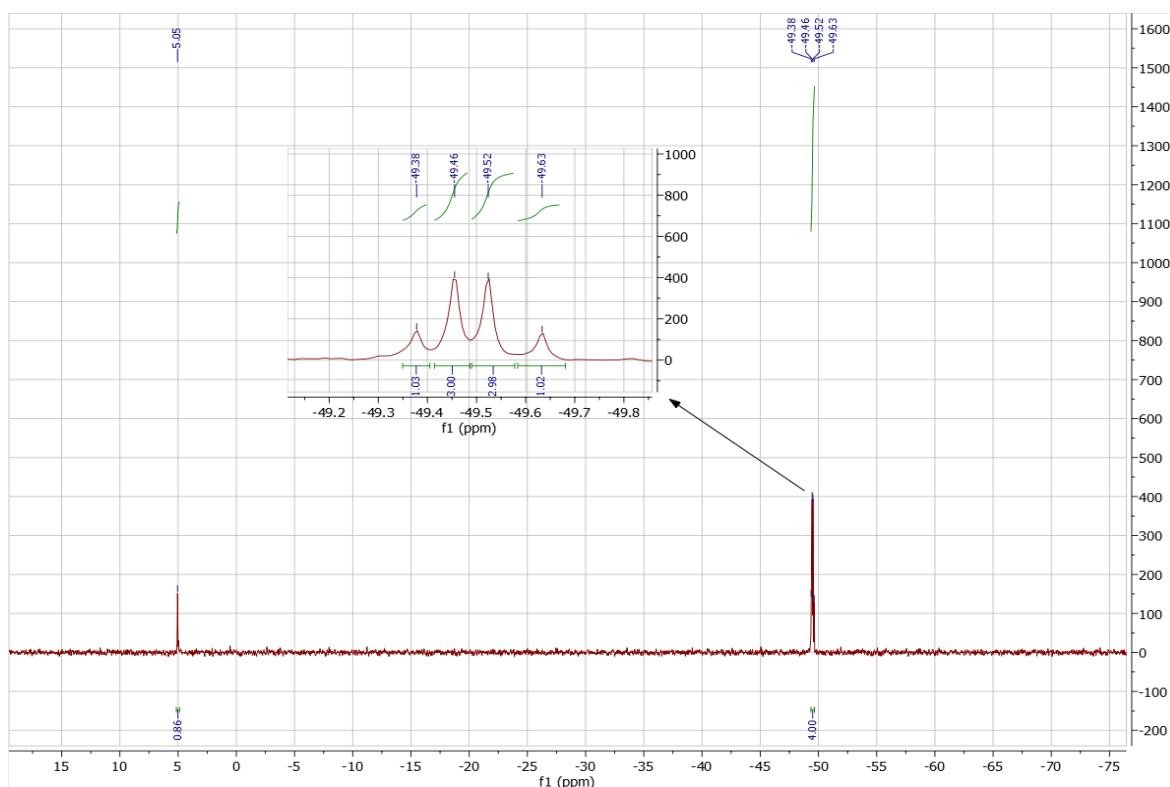


Abbildung 121: ^{29}Si -NMR von Siliranvernetzer **RV4** in Benzol- d_6 . Die vier Siliran-Signale entsprechen der Häufigkeit und Anzahl der theoretisch berechneten Diastereomere bei stereounspezifischer Cycloaddition.

Weiterhin wurden auf der Basis industriell verwendeter Vinylsiloxane unterschiedlicher Länge und Vinyl-Gehalt die Siliranvernetzer **RV5–RV7** synthetisiert. Die Trocknung der Vinylsiloxane erfolgte über mehrere Tage im Hochvakuum. Der Restgehalt an Si–OH-Endgruppen wurde bei den eingesetzten Vinylsiloxanen mit HMDS (TMS-end-capping) abreagiert, um eine Reaktion der Vernetzer untereinander auszuschließen.

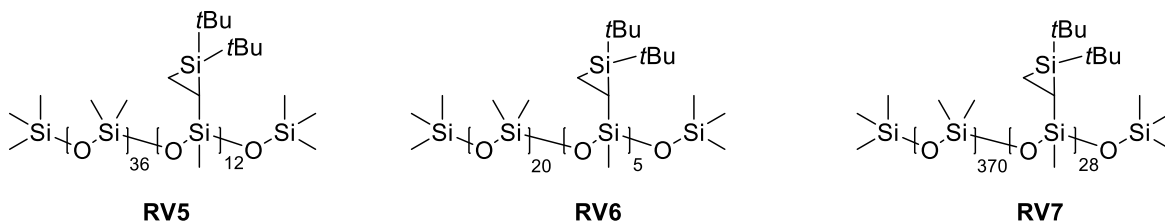


Abbildung 122: Synthetisierte multifunktionelle Siliranverbindungen **RV5–RV7** zur Ringöffnungsvernetzung auf der Basis von multifunktionellen Vinylsiloxanen.

Der Silylen-Transfer von **MS1** auf Vinylsiloxane gelang grundsätzlich mit allen getesteten Substraten unter vollständigem Umsatz aller Vinylgruppen. Die Substrate sind käuflich

erworbene Gemische aus (Vinylmethylsiloxan)-dimethylsiloxan-Copolymeren (Vinylsiloxan) unterschiedlicher Länge und unterschiedlichem Vinylgehalt. Die Verteilung der Vinylgruppen im Polymer ist statistisch. Der durchschnittliche Vinylgehalt und die mittlere Molmasse wurden vor der Synthese *via* NMR bestimmt.

Die Umsetzung der Vinylgruppen zu Silirane gelingt vollständig und benötigt nur einen sehr geringen Überschuss **MS1** (~1.1 Äq.). In Synthesen, bei denen höhere Überschüsse des Quell-Silirans verwendet wurden (z. B. zweifacher Überschuss), traten vermehrt Nebenprodukte auf. Die Vinylgruppen des Substrats sind folglich auch bei geknäulten Polysiloxanen mit hohen Molmassen ausreichend zugänglich.

Die multifunktionalen Siliran-Vernetzer **RV5–RV7** wurden in hoher Reinheit und hohen Ausbeuten als klare Öle erhalten. Die berechneten molaren Massen der polymeren Vernetzer reichen von ~2800 g/mol (**RV6**) bis ~50000 g/mol (**RV7**). Der Anteil der Silirangruppen zu Dimethylgruppen ist bei **RV5** am höchsten (24 %) und bei **RV7** am geringsten (7 %). Nach Feststellung des vollständigen Umsatzes der Vinylgruppen *via* NMR wurde die Rohlösung durch Filtration über Al₂O₃ und Aktivkohle aufgereinigt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel und überschüssiges **MS1** im Hochvakuum entfernt. Die Aufreinigung verlief bei **RV5–RV7** weniger verlustreich als bei den Vernetzern **RV2–RV4** und lieferte die polymeren Vernetzer in bis zu 87 % Ausbeute als farblose bis leicht gelbliche Öle

Der Nachweis über die erfolgreiche Synthese *via* Massenspektrometrie ist bei **RV5–RV7** nicht möglich. Die Polymere sind zur Bestimmung zu schwer und zusätzlich handelt es sich um ein Gemisch unterschiedlicher Kettenlängen und Molekulargewichten. Durch ¹H-²⁹Si-HMBC-NMR können die Strukturen der Verbindungen jedoch nachgewiesen werden. Die NMR-Spektren der Vernetzer **RV5–RV7** unterscheiden sich wie erwartet nur durch unterschiedliche Signalintensitäten. Die Silirane ergeben im Gegensatz zu **RV2–RV4** im ²⁹Si-NMR nur ein einziges Signal, was die Analyse der Messung stark erleichtert. Das Siliran-Signal befindet sich im charakteristischen Bereich für Silirane zwischen -48.7 – -49.1 ppm. Die Kopplungen der CH₂- und CH-Gruppen der Silirane zu den Siliciumatomen des Silirans und des Siloxan-Backbones sind ein Nachweis über die erfolgreiche Cycloaddition an die Vinylgruppen (Abbildung 123). Die Siliciumatome des Siloxan-Backbones ergeben charakteristische Signale im Bereich von -21.3 – -22.7 (SiMe₂O) und -23.66 (SiMeRO). Als zusätzliche Bestätigung der Strukturen kann die erfolgreiche Vernetzungsreaktion mit Siloxanolen gesehen werden.

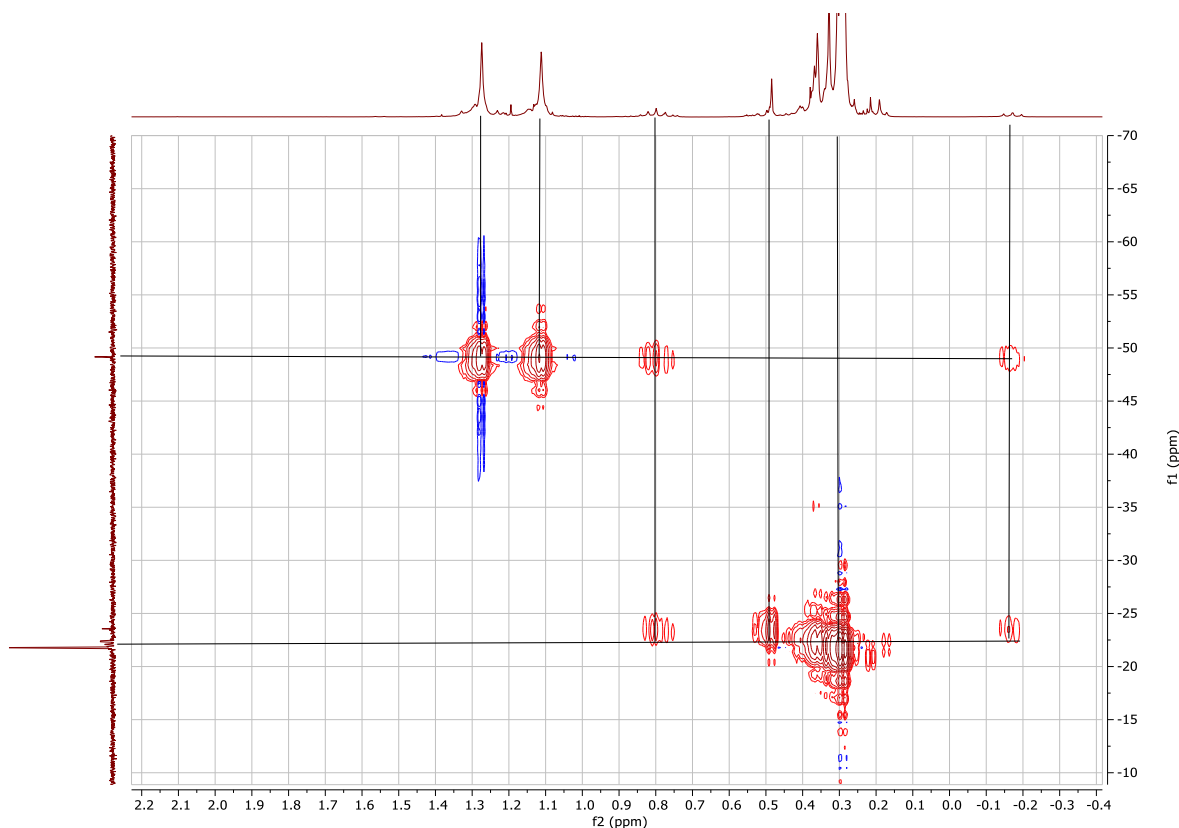


Abbildung 123: Exemplarisches ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR von **RV7** als Strukturbeweis durch Korrelationen.

Unter Verwendung des *sec*Bu-*t*Bu-substituierten monofunktionalen Silirans **MS4** wurde die Synthese des entsprechenden multifunktionalen Silirans **RV8** auf der Basis von Tetravinyl- D_4 versucht (Abbildung 124). **MS4** konnte aufgrund der problematischen Aufreinigung nicht als Reinstoff eingesetzt werden und enthielt Neben- und Zersetzungsprodukte. Aufgrund der geringen Stabilität von **MS4** wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt wurde *via* NMR verfolgt. Das erwartete Produkt **SV8** wurde neben weniger substituierten Spezies nur in geringen Mengen beobachtet. Die weitere Zugabe von **MS4** verbesserte das Ergebnis nur geringfügig. Der Grund für die unvollständige Umsetzung ist ein Reaktionsgleichgewicht zwischen **SV8** und **MS4**. Im Gegensatz zum gasförmigen 2-Buten ist das entstehende Cyclohexen in der Reaktionslösung löslich und verhindert die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite. Die kontinuierliche Entfernung von Cyclohexen durch Erhöhung der Reaktionstemperatur war aufgrund der Instabilität von **MS4** nicht möglich. Neben geringen Mengen des erwünschten **RV8** entstanden auch weniger substituierte Spezies und Nebenprodukte. Bei den Nebenprodukten handelt es sich um Zersetzungsprodukte von **MS4**. Die Isolation von **RV8** wurde aufgrund der Instabilität und der geringen Produktmengen nicht untersucht.

Ergebnisse und Diskussion, Synthese di- und multifunktionaler Silirane zur Ringöffnungsvernetzung

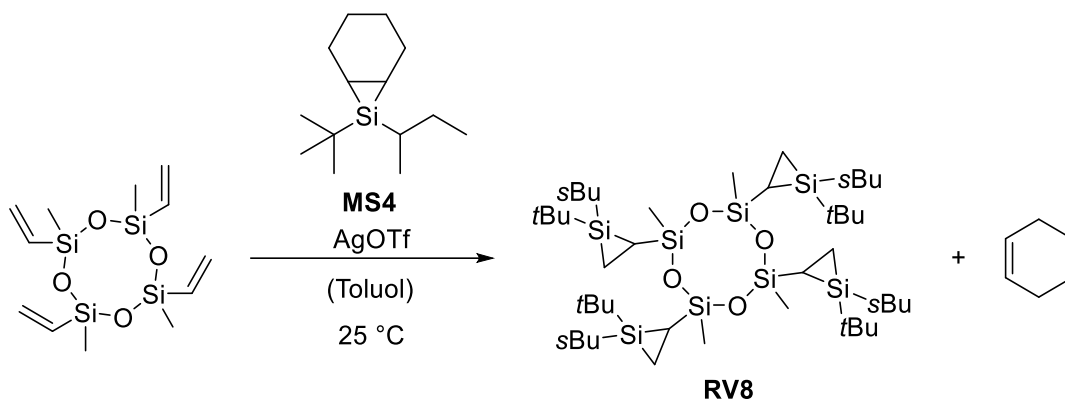


Abbildung 124: Getestete Synthese des *sec*Bu-*t*Bu-substituierten Siliranvernetzers **RV8** mit Siliran **MS4**.

Die katalytische Umsetzung von Tetraallylsilan mit einem Überschuss **MS4** bei Raumtemperatur war ebenfalls nicht erfolgreich und ergab ein Gemisch von unterschiedlich substituiertem Tetraallylsilan (^{29}Si -NMR: ~ -50 ppm) und Nebenprodukten (Abbildung 125). Das erwartete vierfach substituierte Produkt konnte nicht identifiziert werden. Das Reaktionsgleichgewicht lag auch hier stark auf der Seite von **MS4** und konnte nicht verschoben werden.

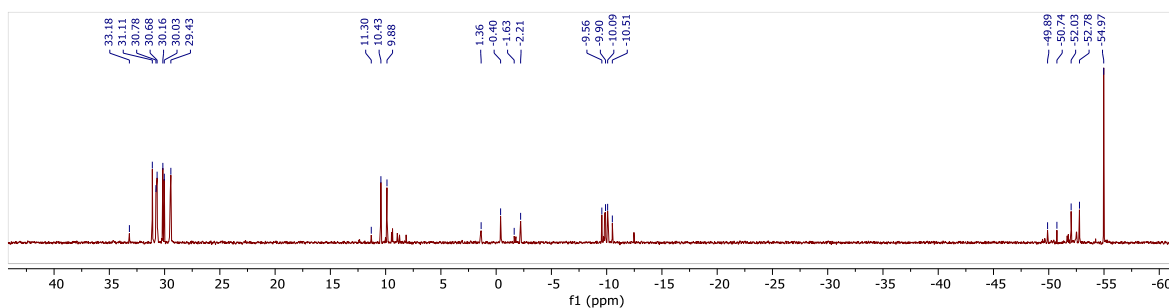


Abbildung 125: ^{29}Si -NMR der Umsetzung von Tetraallylsilan mit **MS4** im Gleichgewicht.

5.7 Reaktivität und Vernetzung multifunktionaler Silirane via Ringöffnung

Die synthetisierten multifunktionalen Silirane **RV1–RV7** sind nicht stabil gegenüber Luftsauerstoff und Wasser. Die Zersetzungsprodukte sind undefiniert und wurden nicht weiter untersucht. Aus diesem Grund wurden die Silirane unter Argon gelagert und die Vernetzungsexperimente unter Schutzgas durchgeführt. Unter Schutzgas sind die Silirane **RV1–RV7** über lange Zeiträume bei Raumtemperatur lagerfähig. Nach 12 Monaten Lagerung konnte bei keiner der Verbindungen eine Veränderung festgestellt werden. Auch bei höheren Temperaturen waren alle multifunktionalen Silirane stabil. Im Gegensatz zu den monofunktionalen Siliranen **MS1** und **MS2** wurden bei den getesteten Siliranen **RV3**, **RV4** und **RV5** (stellvertretend für Siloxanvernetzer) nach 16 h bei 140 °C keine Zersetzungsprodukte beobachtet. Die Untersuchungen wurden in Substanz in offenen Reaktionsgefäßen unter Argon durchgeführt. Die schwereren multifunktionalen Silirane sind folglich deutlich stabiler als ihre monofunktionalen Analoga und zersetzen sich unter hohen Temperaturen bei Abwesenheit von Reaktionspartnern nicht. Eine Erklärung für die höhere Stabilität könnten die schwereren Vinylsubstrate sein, welche bei 140 °C nicht flüchtig sind und somit die Cycloaddition eines abgespaltenen Silylens immer ermöglichen. Bei monofunktionalen Siliranen wird das Siliran-Silylen-Gleichgewicht durch die flüchtigen Alkene verschoben und führt somit zur Oligomerisierung von Silylenen. Analog zu den monofunktionalen Siliranen **MS5** und **MS6** ist bei den Siliran-Vernetzern **RV2**, **RV3** und **RV5–RV7** auch eine Stabilisierung durch die Silylsubstituenten des Siliranrings zu erwarten. Zusätzlich sind die multifunktionalen Silirane durch die *t*Bu-Gruppen sterisch gut abgeschirmt und daher schlecht zugänglich für hochreaktive *t*Bu₂-Silylene.

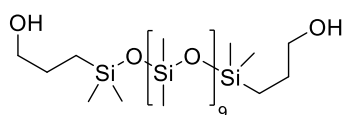
Für Vernetzungsexperimente mit den synthetisierten Siliranen wurden mehrere PDMS-basierte Monomere mit unterschiedlichen Funktionalitäten untersucht. Als Modellverbindungen für die industriell wichtigen Siloxanole wurden drei verschiedene Siloxane mit unterschiedlichen Längen und endständigen Silanolgruppen ausgewählt (**SM1–SM3**). Hochmolekulare Verbindungen wie **SM3** sind aufgrund der besseren Eigenschaften industriell am relevantesten. Die kurzkettigen Verbindungen **SM2** und **SM3** wurden als zusätzliche Modellverbindungen für ein *proof-of-principle* ausgewählt.

Die Hydroxymethyl-terminierten Polysiloxane **CM1–CM3** haben den Vorteil, dass die Monomere besser und zuverlässig getrocknet werden können. Dadurch können Nebenreaktionen durch Spuren von Wasser in den Monomeren ausgeschlossen werden. Des

Weiteren sollen die Reaktivitäten von Silanol- und Carbinol-terminiertem PDMS verglichen werden.

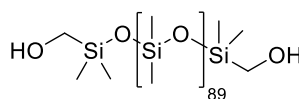
Alkylamin-terminierte Siloxane spielen vor allem bei der Kondensationsvernetzung eine Rolle und eignen sich als Nukleophile auch in der Ringöffnungsvernetzung. Industriell werden vor allem Propylamin-terminierte Polysiloxane eingesetzt. Die Vernetzung der Komponenten erfolgt voraussichtlich unter Ringöffnung der Silirane und Bildung von Silylaminen. Als Modellverbindung wurde das kurzketzige PDMS **AM1** mit Propylamin-Terminierung ausgewählt.

Carbinol-terminierte Polydimethylsiloxane



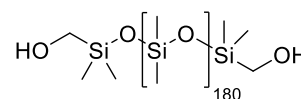
MW ~ 917 g/mol

CM1



MW ~ 6794 g/mol

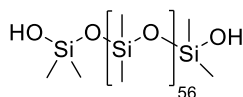
CM2



MW ~ 13542 g/mol

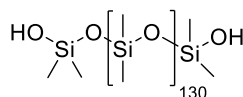
CM3

Silanol-terminierte Polydimethylsiloxane



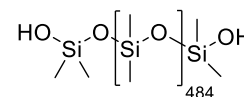
MW ~ 4318 g/mol

SM1



MW ~ 9806 g/mol

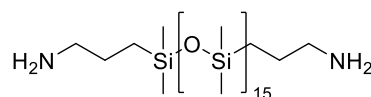
SM2



MW ~ 36056 g/mol

SM3

Propylamin-terminiertes Polydimethylsiloxan



MW ~ 1286 g/mol

AM1

Abbildung 126: In Vernetzungsexperimenten untersuchte Dimethylsiloxanverbindungen-Modellverbindungen mit Carbinol-, Silanol- und Alkylamin-Terminierung.

Grundsätzlich wurden alle untersuchten Siloxanverbindungen im Hochvakuum entgast, um Nebenreaktionen mit gelöstem Sauerstoff zu verhindern. Zusätzlich wurden die polymeren Verbindungen getrocknet, um die Ringöffnung der Silirane durch Wasser zu verhindern. Die Addition von Wasser an Silirane führt zu Silanolen, welche zwar durch Kondensation auch vernetzen können, aber das Ergebnis verfälschen. Wegen der Ringöffnung der Silirane zu Silanolen und anschließender Kondensation unter Wasserabspaltung wirkt Wasser in der Theorie katalytisch und muss vor der Vernetzung vollständig entfernt werden. Bei den weniger polaren und unreaktiven Hydrido- und Vinyl-Siloxanen war die Trocknung im Hochvakuum unter Erwärmung für mehrere Tage ausreichend. Mit dieser Methode konnten die polaren Verbindungen (Abbildung 126) nicht ausreichend getrocknet werden und wurden daher zusätzlich über trockenem, neutralem Al_2O_3 und 3 Å Molekularsieb getrocknet. Dazu wurden die Verbindungen entweder unverdünnt oder in Hexan gelöst langsam über mit Al_2O_3 und 3 Å Molekularsieb gefüllte Säulen gepresst. Die Effektivität der Trocknungsmethode wird durch die erfolgreichen Vernetzungsreaktionen bestätigt. Unzureichend getrocknete Siloxanverbindungen konnten nicht vollständig vernetzt werden und führen zu klebrigen Gelen. Vernetzungsexperimente mit **RV7** und **SM3**, welches nur im Vakuum getrocknet wurde, ergaben erst bei sehr hohen Siliranüberschüssen (>4.0 , Tabelle 5) nicht-klebrige Elastomere. Der hohe Überschuss der Silirangruppen ermöglicht das Abreagieren des Wassergehalts und die anschließende Vernetzung durch die Siliran-Ringöffnungsreaktion. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Notwendigkeit der Trocknung der Monomere mit Al_2O_3 .

Grundsätzlich sind Silanole sehr reaktiv und neigen zur spontanen Eigenkondensation. Die Tendenz zur Eigenkondensation wird durch die molekulare Struktur und die chemische Umgebung beeinflusst. Durch sterische Abschirmung der Silanol-Gruppen und niedrige Si-OH-Konzentrationen kann der Eigenkondensation entgegengewirkt werden. Aus diesem Grund sind monomere Silanole nur mit hoher sterischer Abschirmung stabil (z. B. Ph_3SiOH). Bei Silanol-terminierten Siloxanen werden die reaktiven Gruppen mit zunehmendem Molekulargewicht durch Selbstabschirmung der PDMS-Kette besser geschützt. Die Konzentration der Silanol-Gruppen ist bei langkettigen Siloxanolen außerdem sehr gering, was sich stabilisierend auswirkt. Kurzkettige Silanol-terminierte Polysiloxane tendieren aus diesem Grund zur spontanen Kondensation zu längeren und damit stabileren Ketten. Durch Verringerung des Wassergehalts oder durch Anwesenheit von Katalysatoren wird die Eigenkondensation begünstigt.¹⁴

Die Trocknung der Silanole ist demnach anspruchsvoll und gelingt nur für längere Siloxanketten. Die Eigenkondensation führt nicht nur zu einem abweichenden Si–OH Gehalt, sondern auch zur Bildung von Wasser. Die Siloxanole **SM1–SM3** wurden aus diesem Grund bei Raumtemperatur über neutralem Al₂O₃ und Molekularsieb getrocknet, aber hauptsächlich ohne Molekularsieb (katalytisch aktive Oberfläche) gelagert. Vor der Verwendung in Vernetzungsexperimenten wurde eine Kettenlängenbestimmung *via* NMR durchgeführt und der Si–OH-Gehalt berechnet. Die Modifikation der Kettenenden mit TAIC wurde teilweise zur genaueren Bestimmung eingesetzt. Eine Exakte Bestimmung des Restwassergehalts durch Karl-Fischer-Titration ist aufgrund der hohen Reaktivität der Silanol-Gruppen nicht möglich. Die erfolgreiche Trocknung kann einzig durch Vernetzungsexperimente bestätigt werden. Unbehandelte oder unzureichend getrocknete Siloxanole konnten nicht erfolgreich vernetzt werden und ergaben statt fester Elastomere nur klebrige Gele. Die getrockneten Siloxanole **SM1–SM3** konnten über lange Zeit gelagert werden, wobei nur eine leichte Erhöhung des Molekulargewichts nach längerer Lagerung festzustellen war. Die Vernetzung von **SM2** und **SM3** war auch nach längerer Lagerung noch erfolgreich. **SM1** wurde aufgrund des niedrigen Molekulargewichts nur zum *proof-of-principle* direkt nach der Trocknung eingesetzt. Die Carbinol- und Propylamin-terminierten Siloxane wurden dagegen unter 3 Å Molekularsieb gelagert und waren dauerhaft stabil.

Grundsätzlich wurden alle Vernetzungsexperimente unter Argon in verschlossenen Schraubdeckelgläsern durchgeführt. Die entstandenen Elastomere haften auf den Glasoberflächen äußerst gut, was vermutlich auf eine kovalente Bindung der Silirane auf dem Glas zurückzuführen ist. Zur Herstellung von Prüfkörpern wurden die Glasgefäße vor der Befüllung mit PTFE-Paste oder TMS-terminiertem hochviskosem PDMS-Öl behandelt.

Die Löslichkeit der zähflüssigen Vernetzer in den Monomeren ist generell nur mäßig. Bei Raumtemperatur sind die Verbindungen nur schlecht mischbar und ergeben meist eine milchige Dispersion. Auch die Siloxan-basierten Vernetzer **RV5–RV7** lösen sich nicht vollständig in den Monomeren. Die schlechte Löslichkeit ist hauptsächlich auf die zähviskose Viskosität zurückzuführen. Zusätzlich scheinen die großen unpolaren *t*Bu₂-Gruppen einen negativen Effekt auf die Löslichkeit der Siliranvernetzer zu haben. Zur vollständigen Vermischung der Komponenten wurde die Verdünnung der Siliranverbindungen mit Lösungsmitteln getestet. Hier kam aufgrund des niedrigen Siedepunkts vor allem Pentan zum Einsatz. Nach dem Mischen wurden klare Lösungen erhalten und das Pentan anschließend im Vakuum wieder entfernt. Die Vernetzung der Gemische bei höheren

Temperaturen führte teilweise zur Blasenbildung in den Elastomeren. Die Blasenbildung war sehr kontinuierlich und durch das initiale Erhitzen der Masse (thermische Entgasung) nicht zu verhindern. Die Löslichkeit der Lösungsmittelreste im viskosen Gemisch ist folglich sehr hoch. Die Behandlung der Gemische im Hochvakuum (10^{-5} mbar) über mindestens 16 h entfernte das Lösungsmittel zuverlässig und verhinderte die Blasenbildung. Aufgrund der langen Anwendungsdauer stellt dies keine praktikable Methode für größere Mengen dar.

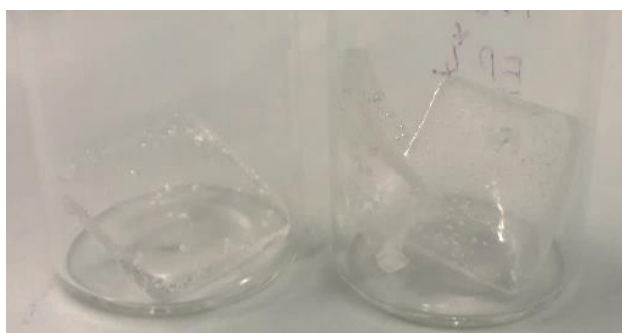
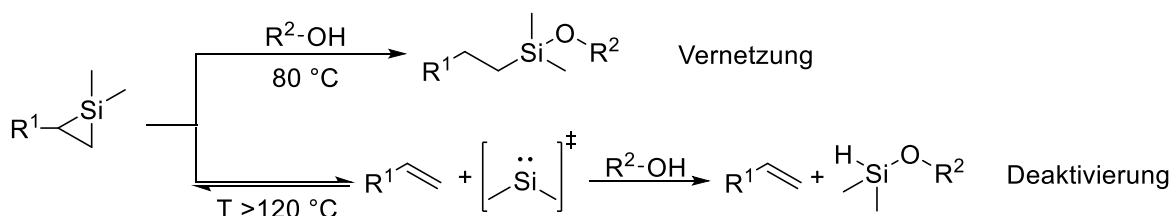


Abbildung 127: Vollständig vernetzte Probenkörper mit Gaseinschlüssen.

Eine einfachere Methode zur vollständigen Durchmischung der Komponenten ist das Mischen bei hohen Temperaturen. Bei 80–100 °C sind sowohl Siliranvernetzer als auch Monomer wesentlich flüssiger und leichter miteinander mischbar. Zusätzlich ist die Löslichkeit des Vernetzers im Siloxan bei hohen Temperaturen besser. Zur Vermeidung von frühzeitigen Vernetzungsprozessen wurde der Mischvorgang möglichst schnell und unter stufenweiser Erhitzung durchgeführt, bis ein klares Öl erhalten wurde. Beim Abkühlen der Mischungen kam es teilweise zu milchigen Trübungen (Dispersion), was auf die verringerte Löslichkeit bei Raumtemperatur zurückzuführen ist. Bei der anschließenden Erhitzung der Dispersion zur Aushärtung lösen sich beide Komponenten wieder. Die Mischungen waren über lange Zeiträume bei Raumtemperatur stabil ohne eine merkliche Viskositätsänderung. Eine geringfügige Vernetzung während der Lagerung bei Raumtemperatur kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber aufgrund der Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen unwahrscheinlich. Bei unzureichender Entfernung des Katalysators AgOTf nach der Vernetzer-Synthese wurde bei der Lagerung der Mischungen Polymerisationsprozesse festgestellt. Die Mischung polymerisiert um die AgOTf-Partikel herum und führt zu kleinen sichtbaren Partikeln. Der katalysierte Vernetzungsprozess führt jedoch nicht zur Vernetzung des gesamten Gemischs sondern stoppte nach der

Partikelbildung. Die anschließende thermische Vernetzung des Gemischs funktionierte trotzdem und wies in rheologischen Untersuchungen keine Unterschiede bezüglich der Vernetzungsdauer und Endeigenschaften auf.

Die Gemische wurden bei Temperaturen zwischen 80 °C und 110 °C vernetzt. 80 °C wurde generell zur Herstellung von Prüfkörpern gewählt, um Silylenbildung und Nebenreaktion wie beispielsweise die Silanol Eigenkondensation zu vermeiden. Als Vernetzungstemperatur für rheologische Untersuchungen wurde 110 °C gewählt. Thermolyseprozesse treten bei dieser Temperatur noch nicht auf und die Reaktion wird stark beschleunigt. Die thermische Bildung von Silylenen muss bei der Ringöffnungsvernetzung verhindert werden, da sowohl die Silirane als auch die Silanol-Gruppen deaktiviert werden (Abbildung 128). Vernetzungen bei 140 °C wurden zusätzlich mit **RV4** und **SM2** getestet. Die Hochtemperaturvernetzung eines Gemischs mit Mischungsverhältnis 1.0 (Siliran-Gruppen/Si-OH) war ebenfalls erfolgreich und ergab ein nicht-klebriges Elastomer. Das Polymer war jedoch deutlich weicher als das bei 80 °C vernetzte Referenzelastomer. Die gemessene Shore-A Härte von ~1 liegt deutlich unter dem Wert der Referenz (16.1 Shore-A). Die schlechteren mechanischen Eigenschaften und eine leichte Gelbfärbung deuten auf das Vorhandensein der diskutierten Nebenreaktionen hin.



R¹ = Siliranvernetzer

R² = PDMS

Abbildung 128: Schematische Reaktionswege der Reaktionsgemische unterhalb und oberhalb der Zersetzungstemperatur der Siliranvernetzer. Unter Thermolysebedingungen werden sowohl Siliran als auch Silanol deaktiviert.

Als grobes Maß für den Reaktionsfortschritt wurde die Klebrigkeit der Mischung herangezogen. Vollständig vernetzte Mischungen weisen an der Oberfläche keinerlei Klebrigkeit mehr auf. Der Gelpunkt (Gemisch fließt nicht mehr) wurde abhängig von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis in 0.5–4 h erreicht. Nach Überschreiten des Gelpunkts sind die Mischungen elastomere Feststoffe und können auch ohne formgebendes

Gefäß nachgehärtet werden. Alle Vernetzungsexperimente wurden bei mindestens 80 °C für mindestens 48 h unter Argon durchgeführt, um eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten. Durch die Verwendung relativ kurzkettiger Prepolymere wurde nach langen Reaktionszeiten eine hohe Vernetzungsdichte erreicht. Dies führte zu einer niedrigen Reißdehnung und Weiterreißfestigkeit der Elastomere, dafür aber zu hohen Härten. Dies ist generell charakteristisch für vernetzte Polymere mit hoher Vernetzungsdichte und kann durch den Einsatz hochmolekularer Prepolymere verbessert werden.¹⁹

Die multifunktionalen Silirane **RV1–RV7** wurden mit den nukleophil-terminierten Testverbindungen **SM1–SM3**, **CM1–CM3** und **AM1** in Vernetzungsreaktionen getestet. Hierbei wurde untersucht, ob eine Vernetzung stattfindet. Die Vernetzungsreaktion wurde als erfolgreich definiert, wenn das Produkt ein elastisches, nichtklebriges Polymer war. Die Grundeigenschaften der gewonnenen Polymere wurden aufgrund der kleinen Produktmengen nicht weiter untersucht.

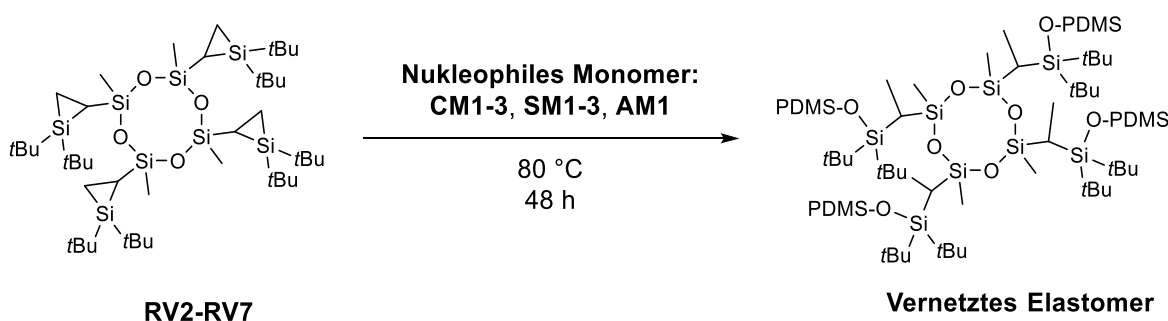


Abbildung 129: Schematische Vernetzungsreaktion von nukleophilen Polysiloxanen mit multifunktionalen Siliranen **RV2–RV7** anhand eines Beispiels mit **RV3**.

Die Stoffmengenverhältnisse von Vernetzer und Monomer wurden stark variiert. Das Verhältnis wird unabhängig von der Vernetzerart immer auf die insgesamt Anzahl der Silirangruppen zu den Silanol- bzw. Alkohol-Gruppen bezogen. Hohe Überschüsse der Silirangruppen (4–16-facher Überschuss) führten generell nicht zur Vernetzung, sondern nur zur Erhöhung der Viskosität durch Kettenverlängerung. In Mischungsverhältnissen zwischen 1 und 1.8 (molares Verhältnis von Silirangruppen zu -OH) konnten mit den Vernetzern **RV3–RV7** und den Polysiloxanen **SM1–SM3**, **CM1–CM3** und **AM1** feste, vernetzte Elastomere erhalten werden. Auch Mischungen der verschiedenen Monomere konnten erfolgreich vernetzt werden. Einzig das tetrafunktionelle Siliran **RV2** war nicht in

der Lage die getesteten Monomere vollständig zu vernetzen. Wie auch anhand der Kristallstruktur erkennbar war (Abbildung 117), ist **RV2** durch die *t*Bu-Gruppen sphärisch abgeschirmt und wahrscheinlich für die nukleophilen Gruppen des Monomers nicht zugänglich. Zusätzlich könnte die stabilisierende Wirkung durch den Silylrest, analog zu **MS5** und **MS6**, die Reaktivität zu stark herabsetzen.

Die Produkte der Vernetzungsreaktionen waren meistens klare und farblose Elastomere, die keine Klebrigkeit aufwiesen. Leichte Färbungen der Vernetzer führten trotz des geringen Volumenanteils auch zu gefärbten Elastomeren. Die Polymere besaßen keinerlei Fließfähigkeit mehr und waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Organische Lösungsmittel wie Toluol und Isopropanol quellen die Elastomere stark auf. Alle Polymere wiesen bei Druckbelastung ein ausgeprägtes elastomeres Verhalten auf. Die Verformungen bei Druckbelastung waren vollständig reversibel. Auf Zugbelastung reagierten die meisten untersuchten Polymere eher spröde. Bei leichter Zugbelastung (~120 % Dehnung) rissen die Elastomere. Die geringe Bruchdehnung ist stark von einer ausgeprägten Rissfortpflanzung (geringe Weiterreißfestigkeit) beeinflusst. Durch das Lösen der vernetzten Elastomere aus den Reaktionsgefäßen kam es zu einer rauen Seitenwand, aus welcher sich die Risse fortsetzten. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchkanten verdeutlicht die Sprödigkeit des vollständig vernetzten Materials (Abbildung 130). Die unzureichenden mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Elastomere im Vergleich zu kommerziellen Silikonen sind nicht ungewöhnlich, da hier keine strukturverstärkenden Additive und Füllstoffe verwendet wurden. Silikone ohne Füllstoffe besitzen allgemein keine brauchbaren mechanischen Eigenschaften und können daher nicht direkt mit industriellen Produkten verglichen werden.¹⁹

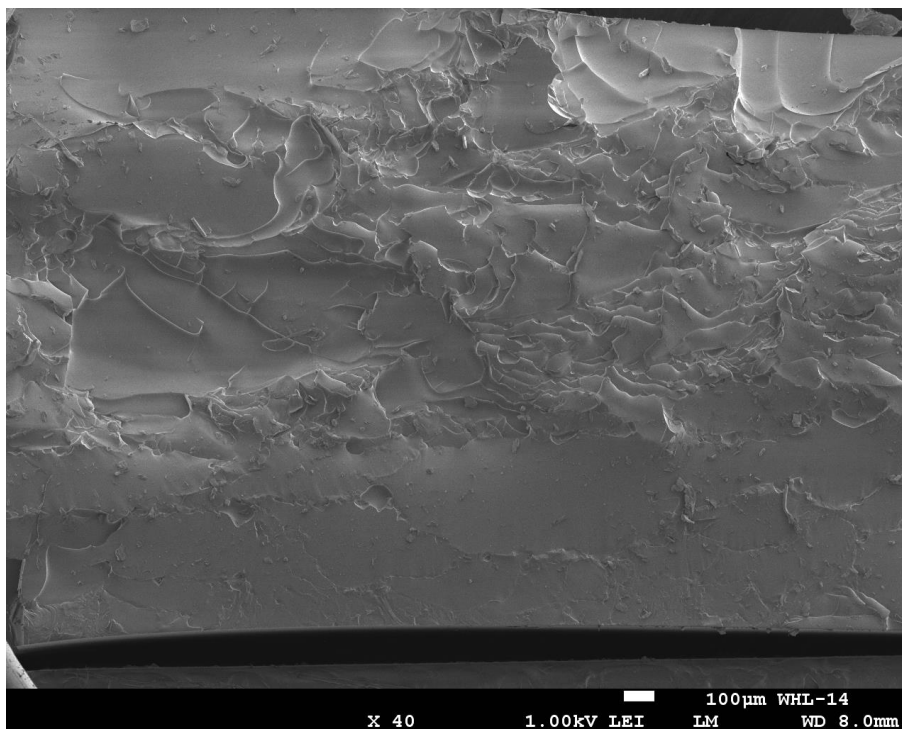


Abbildung 130: Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) der Bruchkante eines Elastomers aus **RV3** und **SM2** mit Mischungsverhältnis 1.25 und Vernetzung bei 80 °C für 36 h.

Die niedrigen benötigten Siliran-Konzentration liegen im Bereich von kommerziellen Produkten (z. B. bei Vernetzung durch Hydrosilylierung) und verdeutlichen die Effektivität der Vernetzungsreaktion. Nebenreaktionen wie Eigenkondensation der Silanol-Gruppen oder Silylen-Extrusion scheinen eine geringe Rolle zu spielen oder keinen Einfluss zu haben.

Zum Vergleich mit industriell hergestellten Elastomeren und als grobes Maß für die mechanischen Eigenschaften wurden Messungen der Shore-A Härte durchgeführt. Stellvertretend für alle hergestellten Siliranvernetzer wurden die Verbindungen **RV5**, **RV4**, **RV5** und **RV7** mit den Silanol-, Carbinol- oder Propylamin-terminierten Modellverbindungen umgesetzt. Je nach Vernetzerart wurde das Verhältnis der Silirangruppen zu den nukleophilen Gruppen unterschiedlich variiert. Die Probenkörper wurden bei 110 °C für 72 h in einer eigens angefertigten dickwandigen Aluminiumform vernetzt. Durch die direkte Abnahme der Temperatur in der Gießform kann die Temperatur sehr konstant gehalten werden und garantiert gleichbleibende Reaktionsbedingungen für alle Proben. Durch den hohen Materialaufwand und das aufwendige Herstellungsverfahren der Prüfkörper wurde die Anzahl der Synthesen auf die in Tabelle 5 gezeigten Ergebnisse beschränkt. Die Messung der Shore-A Härte wurde nach DIN ISO 7619-1 durchgeführt. Die Messdauer betrug 3 Sekunden und die ermittelten Messwerte sind Mittelwerte aus 5

Messungen an unterschiedlichen Stellen des Probenkörpers. Die Dimensionen der Proben betrug mindestens 6 mm Schichtdicke und 1 cm² Fläche. Durch Oberflächenspannung war die Oberfläche der Probenkörper meist konkav gewölbt und besaß dadurch unterschiedliche Schichtdicken. Um die erforderliche Schichtdicke zu erreichen, wurden manche Proben geschnitten und gestapelt.

Die gemessenen Shore-A Härten der Probenkörper liegen im Bereich von 0 bis 33 und entsprechen damit weichen bis sehr weichen Elastomeren. Die Messergebnisse können aufgrund der fehlenden Optimierung durch strukturverstärkende Füllstoffe nicht direkt mit industriellen Produkten verglichen werden. Die Bandbreite industriell hergestellter Silikonelastomere reicht fast über den gesamten Shore-A Bereich. Generell wäre eine Verstärkung der hergestellten Elastomere durch den Einsatz von Additiven möglich.¹⁴ Aufgrund der schwierigen Vergleichbarkeit mit industriellen Produkten und dem zweifelhaften Erkenntnisgewinn wurden jedoch keine Modifikationen vorgenommen.

Der polymere Vernetzer **RV7** erreichte bei steigenden Siliran-Konzentrationen (1.0–2.0) mit Siloxanol **SM3** höhere Shore-A Härten. Mit dem kurzkettigeren Siloxanol **SM2** wurde diese Tendenz ebenfalls gefunden, wobei bei einem Verhältnis der funkt. Gruppen (Siliran:OH) von 1.5 die Härte wieder abnahm. **RV7** wurde auch mit nicht vollständig getrocknetem **SM3** getestet, um die Auswirkungen von Wasser im Monomer zu erfassen. Dazu wurde **RV7** auch in deutlich höheren Überschüssen eingesetzt (1.0–9.0 Äq.) als ihre tetrafunktionellen Analoga, um den Wasseranteil abzureagieren. Erst ab hohen Siliranüberschüssen (≥ 4.0 , Tabelle 5) wurden nicht-klebrige Elastomere erhalten. Auch hier wurden mit höheren Siliran-Konzentrationen höhere Shore-A Härten erreicht. Durch die große Anzahl der Silirangruppen pro Vernetzermolekül ist bei **RV7** auch bei hohen Überschüssen eine Vernetzung garantiert (Ausbildung von mindestens drei Knotenpunkten). Mit steigenden Siliran-Konzentrationen stieg auch die Shore-A Härte der Elastomere aus **RV7** und dem langkettigen Siloxanol **SM3**. Als Grund für dieses Verhalten wird die hohe Siliran-Konzentration angenommen, die zu mehr vernetzten Si–OH Gruppen und damit zu einem härteren Polymer führt. Wegen der hohen Anzahl der Silirangruppen (~28) pro Molekül kommt es trotz hohem Überschuss nicht zu Kettenverlängerung, sondern zu Vernetzung. Die getesteten Silirane **RV4** und **RV5** besitzen deutlich weniger Silirangruppen (4–5) pro Molekül und werden statistisch gesehen bei Siliran-Überschüssen nicht mehr vollständig substituiert. Die resultierenden dreifach- oder zweifach-Knotenpunkte ergeben eine niedrigere Vernetzungspunktdichte und führen damit zu weicheren Elastomeren. Werden

Ergebnisse und Diskussion, Reaktivität und Vernetzung multifunktionaler Silirane via Ringöffnung

die Vernetzer nur zweifach substituiert, ergibt sich nur eine Kettenverlängerung und kein Netzwerk. Diese Vermutung wird durch die abnehmenden Shore-A Härten bei steigendem Silirangehalt bekräftigt. Die höchsten Shore-A Härten der Elastomere aus Vernetzer **RV4** und **RV5** und Siloxanolen wurden bei äquimolaren Bedingungen erhalten (Anzahl Silirangruppen = Si–OH-Gruppen).

*Tabelle 5: Shore-A Härte verschiedener Elastomere aus multifunktionalen Siliranen und nukleophil-terminierten Polysiloxanen. Die Probenkörper wurden bei 110 °C für 72 h vernetzt. * Die Ergebnisse von SM3 mit großen Überschüssen (4.0, 6.0, 9.0) RV7 können nicht direkt mit den Ergebnissen der Mischungsverhältnisse 1.0–2.0 verglichen werden, da hier Vernetzungen durch einen zu hohen Wassergehalt beeinflusst wurden. Beide Messreihen zeigen die Tendenz zu höheren Shore-A-Härten bei höheren Siliran-Konzentrationen.*

Vernetzer	PDMS-Monomer	Verhältnis der funkt. Gruppen (Siliran:OH)	Shore-A Härte
RV4	SM2	1.0	16.5
RV4	SM2	1.1	14.5
RV4	SM2	1.3	6.2
RV4	SM2	1.5	1.5
RV5	SM2	1.0	9.8
RV5	SM2	1.3	5.1
RV5	SM2	1.5	0
RV5	AM1	1.25	27.5
RV7	SM3	1.0	7
RV7	SM3	1.3	16
RV7	SM3	1.5	19
RV7	SM3	2.0	27
RV7	SM2	1.0	28
RV7	SM2	1.3	33
RV7	SM2	1.5	24
RV7	SM3	4.0	4.1*
RV7	SM3	6.0	10.5*
RV7	SM3	9.0	13.5*

Die vermessenen Probenkörper wurden nach 8 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur an Luft nochmals überprüft, um eine Veränderung der Materialeigenschaften durch den Einfluss von Sauerstoff und Wasserdampf auszuschließen. Denkbar wäre beispielsweise eine Nachhärtung bei Elastomeren mit Siliran-Überschuss durch Ringöffnung der Silirane mit Wasser. Die dabei entstehenden Silanole führen durch Eigenkondensation zu einer erhöhten Netzwerkdicke. Bei den getesteten Elastomeren war auch nach längerer Lagerung keine Veränderung festzustellen.

Stellvertretend für Silikonelastomere, die durch Siliran-Ringöffnung hergestellt wurden, wurden mehrere Proben bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften *via* DSC und TGA untersucht. Die ausgesuchten Proben wurden thermogravimetrisch bis 600 °C untersucht und zeichneten sich durch die für Silikonelastomer-typische hohe Zersetzungstemperatur aus. Der Gewichtsverlust setzte bei ca. 250 °C ein und die berechneten Onset-Temperaturen lagen bei über 400 °C (Tabelle 6).

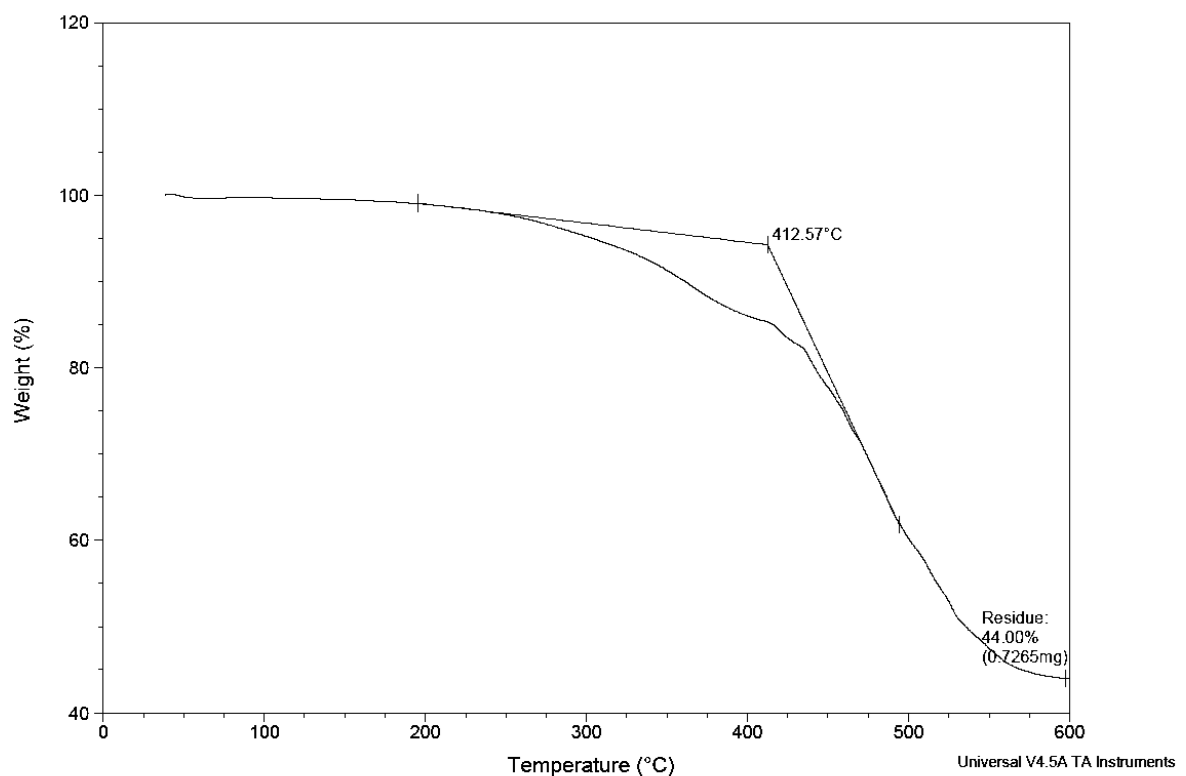


Abbildung 131: Exemplarische TGA-Kurve eines Elastomers aus **RV4** und **CM2** (Verhältnis Silirangruppen/OH = 2:1)

Die *via* Siliran-Ringöffnung hergestellten Elastomere unterscheiden sich folglich nicht von Silikon-Elastomeren, die durch die Standardmethoden hergestellt wurden. Dies entspricht den Erwartungen, da die Vernetzermoleküle nur einen sehr geringen Masseanteil im Elastomer haben und die Eigenschaften deshalb nur sehr geringfügig ändern können.

Tabelle 6: Onset-Temperaturen der via Thermogravimetrie untersuchten Elastomere.

Elastomer	Onset (T_d) [°C]	Rückstand [%]
RV3 + CM2	431	39.6
RV3 + SM2	434	49.7
RV4 + CM2	413	44.0
RV4 + SM2	446	40.9

Zusätzlich wurden DSC-Messungen der Probenkörper zwischen -100 °C und +200 °C durchgeführt, um eventuelle Unterschiede zu industriellen Standardsilikonem zu identifizieren. Bei den Elastomeren mit Carbinol-terminiertem **CM2** wurde im gemessenen Bereich kein Phasenübergang festgestellt (Abbildung 132). Der bei den meisten Silikonem vorhandene Glasübergangspunkt bei -123 °C liegt außerhalb des Messfensters.¹⁶⁰

Bei Elastomeren aus **RV3** und **RV4** mit Siloxanol **SM2** wurde ein endothermischer Schmelzpunkt zwischen -47 °C und -50 °C gemessen (Abbildung 133). Dies entspricht laut Literatur dem typischen Temperaturbereich für den endothermischen Schmelzpunkt von vernetzten Silikonem, bei dem der kleine kristalline Anteil schmilzt.¹⁶¹⁻¹⁶² In diesem Temperaturbereich tritt bei Silikonelastomeren teilweise auch Kaltkristallisation auf, welche in DSC-Messungen sichtbar sein müsste. Da es sich bei der Kaltkristallisation aber um einen exothermen Vorgang während des Aufwärmvorgangs handelt, kann dies hier ausgeschlossen werden. Der beobachtete endothermische Übergang könnte der Schmelzvorgang der kristallinen Bereiche sein, die durch Kaltkristallisation unterhalb von -100 °C gebildet wurden.

Ergebnisse und Diskussion, Reaktivität und Vernetzung multifunktionaler Silirane via Ringöffnung

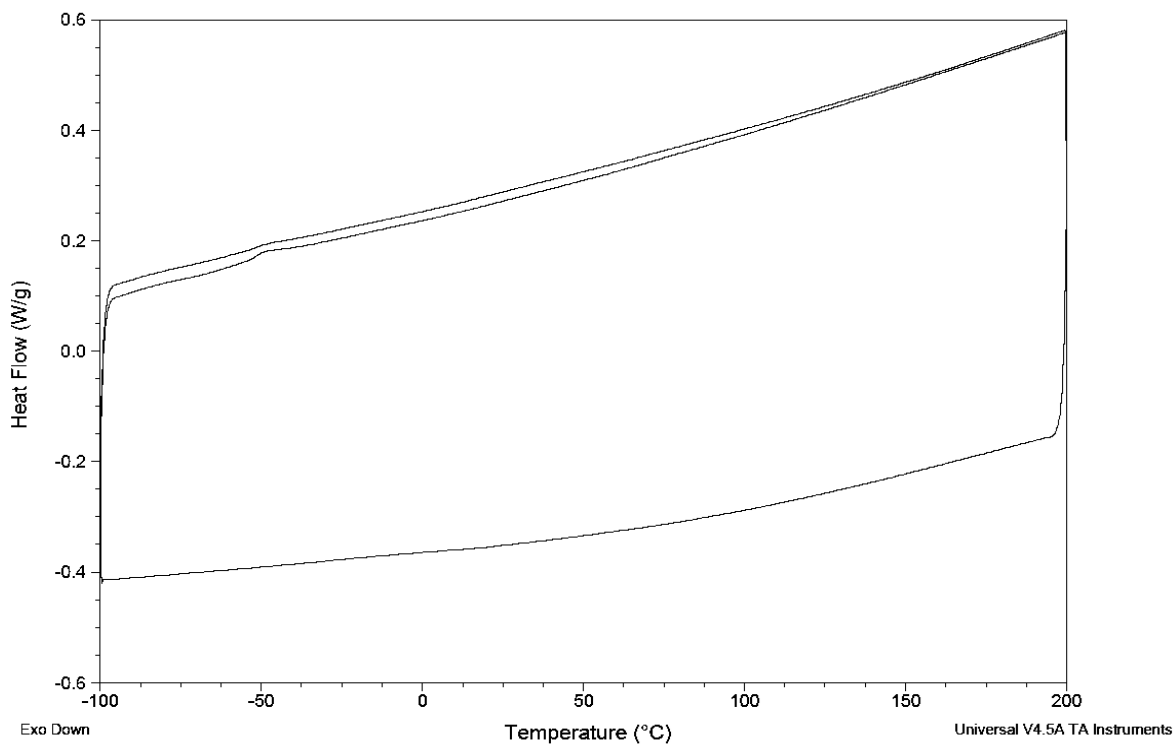


Abbildung 132: Exemplarische DSC-Kurve eines Elastomers aus **RV4** und Carbinol-Siloxan **CM2** (Verhältnis Silirangruppen/OH = 2:1) ohne Phasenübergänge im untersuchten Temperaturbereich.

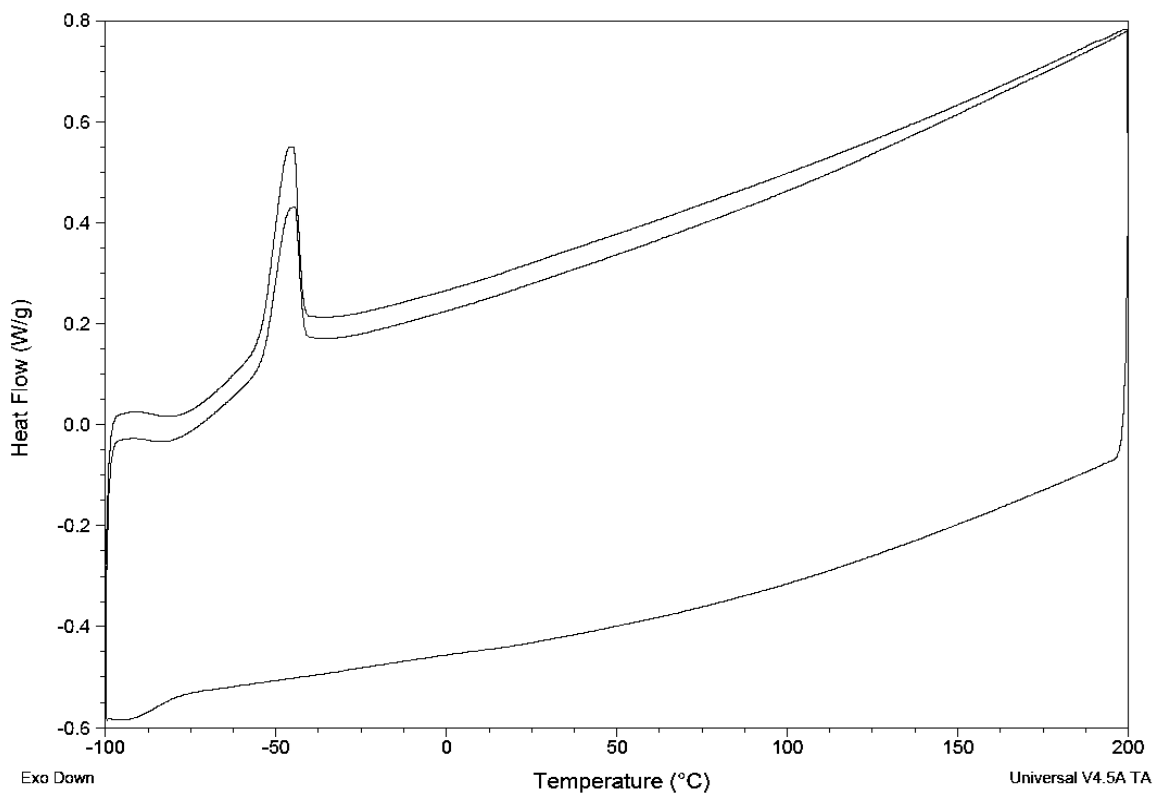


Abbildung 133: Exemplarische DSC-Kurve eines Elastomers aus **RV4** und Siloxanol **SM2** (Verhältnis Silirangruppen/OH = 2:1) mit endothermischem Schmelzpunkt bei -47 °C

Der Unterschied zwischen den Elastomeren aus **CM2** oder **SM2** kann möglicherweise auf die unterschiedlichen Kettenlängen zurückgeführt werden. Die Monomere unterscheiden sich strukturell nur in den Endgruppen (SiOH, SiCH₂OH), wobei der Unterschied mit einer einzigen Methylen-Gruppe sehr gering ausfällt. Eine Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens durch die Endgruppen ist daher unwahrscheinlich. Zusätzlich ist der Anteil der funktionellen Gruppen im Polymer im Vergleich zu den PDMS-Ketten nur sehr gering. Es ist bekannt, dass die Anordnung kurzer Ketten eher zufällig und unorganisiert ausfällt. Als Folge sind die entsprechenden Polymere amorph und weisen keinen Schmelzpunkt auf. Bei steigender Kettenlänge wird die Kristallisation erleichtert und es sind kristalline Bereiche möglich. Der Kristallisationsprozess hängt stark von der Temperatur und der Kühlungsdauer ab. Je schneller der Kühlungsprozess, desto geringer der Grad der Kristallisation.¹⁶¹⁻¹⁶³ Aus diesen Gründen ist der Kettenlängenunterschied zwischen **CM2** (n=90) und **SM2** (n=131) wahrscheinlich ausschlaggebend für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten bei tiefen Temperaturen.

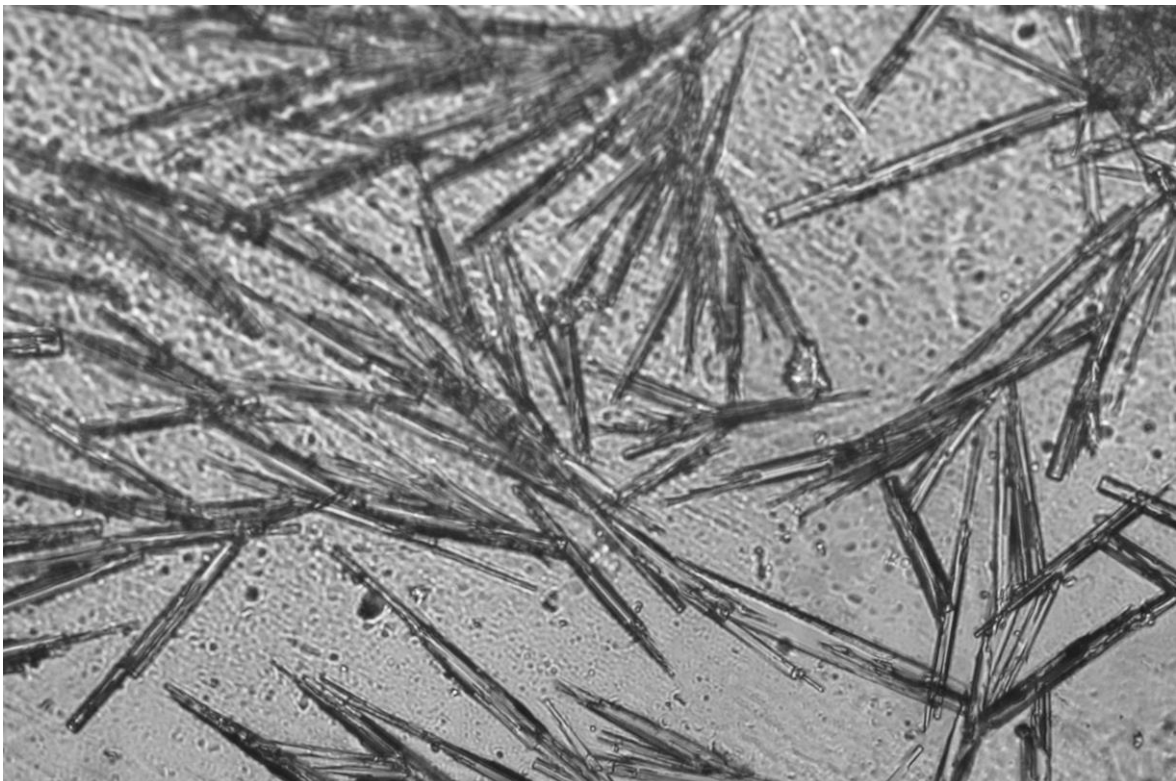


Abbildung 134: Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) kristalliner Bereiche auf der Oberfläche eines Elastomers aus **RV3** und **SM2**. Die Nadelförmigen Kristalle wurden als AgOTf-Rückstände identifiziert.

Bei manchen Probenkörpern wurde nach längerer Lagerzeit die Bildung von kleinen Kristallnadeln auf den Oberflächen der Polymere festgestellt. Im Polymer-Bulk waren keine kristallinen Bereiche festzustellen. Eine REM-RDX-Untersuchung der betroffenen Regionen der Polymere zeigte Spuren von Schwefel und Fluor auf. Folglich handelt es sich bei den Kristallen um AgOTf oder OTf-Addukte aus der vorausgehenden Vernetzersynthese. Die Anwesenheit von AgOTf ist auf eine unzureichende Aufarbeitung des verwendeten Siliranvernetzers zurückzuführen. Bei Elastomeren aus reinen Siliranverbindungen traten keine kristallinen Bereiche auf.

5.8 Rheologische Untersuchung der Ringöffnungsvernetzung

Der Vernetzungsprozess von nukleophil-terminierten Polysiloxanen mit multifunktionellen Siliranen *via* Ringöffnungsreaktion wurde weiterhin mit einem Rheometer bzw. Vulkameter untersucht. Die Rheologie ermöglicht eine Abschätzung des Vernetzungsgrades nach einer bestimmten Zeit und erfasst mechanische Größen, die mit dem Vernetzungsgrad korrelieren. Die Nachverfolgung des Vernetzungsprozesses ist für die komplexen Vernetzer **RV2–RV7** nicht mehr durch NMR möglich. Die Reaktionsmischung enthält zu viele Komponenten und mit steigendem Reaktionsfortschritt sind die unlöslichen Feststoffe nicht mehr NMR geeignet. IR-Untersuchungen sind ebenfalls nicht geeignet, da keine physikalischen Eigenschaften abgeleitet werden können. Die Rheologie ist zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs deshalb am besten geeignet und ermöglicht eine Messung während des gesamten Vernetzungsprozesses, sowohl im flüssigen als auch im vernetzten Zustand. Ein weiterer Vorteil der Rheologie ist die nicht-destruktive Messung, die eine kontinuierliche Verfolgung des Vernetzungsvorgangs ohne Beeinflussung ermöglicht. Für die Überwachung von Vernetzungsprozessen eignet sich vor allem die Schwingungsrheometrie (Oszillierende Deformation), da hier bei geringen Amplituden der Schwingung die Probe kaum geschert wird und so etwaige Strukturen im Material nicht zerstört werden. Bei den durchgeführten Messungen wurde das Drehmoment gemessen, das für eine definierte Deformation benötigt wird. Aus Messdaten lassen sich Parameter wie die komplexe Viskosität (η^*) oder die viskoelastischen Eigenschaften (G' , G'' , $\tan(\delta)$) ableiten. Die viskoelastischen Eigenschaften lassen auf die Vernetzungsdichte schließen und anhand der komplexen Viskosität, welche der analog der dynamischen Viskosität ein Maß für die Zähigkeit einer Masse ist, lässt sich der Reaktionsfortschritt ableiten. Der Vernetzungsgrad ist annähernd proportional zum benötigten Drehmoment und korreliert deshalb mit der komplexen Viskosität. Die komplexe Viskosität wurde deshalb als Maß für den Vernetzungsgrad verwendet. Die vollständige Vernetzung ist erreicht, wenn das benötigte Drehmoment und damit die komplexe Viskosität ein Plateau erreichen.^{36, 163} Andere mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul oder Reißfestigkeit lassen sich nicht über die Rheologie ableiten.

Eine optimale Vernetzungsdichte kann mittels der rheologischen Untersuchungen nicht ermittelt werden und ist auch nicht sinnvoll. Die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers wie Härte, Zugfestigkeit, Reißdehnung, Reibung, Setzverhalten und Ermüdungsverhalten werden allgemein durch die Vernetzungsdichte und den

Vernetzungsgrad stark beeinflusst. Bis auf die Härte haben alle Parameter ein Optimum bei einer bestimmten Vernetzungsdichte. Vor und nach dem jeweiligen Optimum sind die Eigenschaften schlechter (Abbildung 135). Die optimale Vernetzungsdichte ist für die mechanischen Parameter sehr unterschiedlich, daher gibt es keine universellen, optimale Vernetzungsdichte. Die Vernetzungsdichte kann durch die Länge der Präpolymere und den Vernetzungsgrad eingestellt werden. Je nach Anforderung an den Werkstoff muss ein individuelles Optimum gefunden werden.^{36, 163}

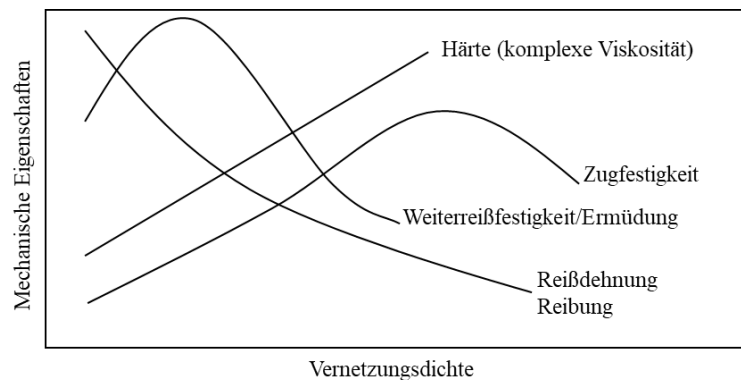


Abbildung 135: Schematische Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Elastomeren von der Vernetzungsdichte. Bis auf die Härte besitzen alle mechanischen Parameter ein Optimum bei unterschiedlichen Vernetzungsdichten.^{36, 163}

Die Messungen wurden in einem Rheometer mit Platte-Platte Aufbau und zusätzlicher Stickstoffkammer und Heizung durchgeführt. Die Temperatur wurde über den gesamten Vernetzungszeitraum konstant gehalten. Die untersuchten Proben wurden vor der Messung bei 80–100 °C unter Schutzgas vermischt und anschließend unter Schutzgas in die Messkammer transferiert.

Mit steigendem Vernetzungsgrad wird das Gemisch nach überschreiten des Gelpunkts ($G' = G''$) zu einem elastomeren Feststoff. Die Viskosität und der Widerstand beim Scherprozess steigen folglich mit der Zeit an. Um eine irreversible Deformation (Reißen) des Probenkörpers zu verhindern, ist es deshalb notwendig die Auslenkung der sinusförmigen Oszillationsbewegung dem Vernetzungsgrad anzupassen. Die Messung wird dazu in mehrere Messabschnitte mit unterschiedlichen Deformationsgraden eingeteilt. Gestartet wurden alle Messungen mit einer Deformation (Auslenkung) von 10 %. Bei einer Überschreitung des gemessenen Moments $M > 5 \text{ mNm}$ wurde ein Abschnittwechsel eingeleitet und die Deformation um den Faktor 10 verringert (10, 1, 0.1, 0.01). Durch die

geringe Deformation sinkt gegen Ende des Vernetzungsvorgangs die Messgenauigkeit, was sich durch stärker schwankende Messwerte bemerkbar macht. Die Abschnittswechsel sind in den folgenden Graphen durch die zunehmenden Werteschwankungen sichtbar. Die Frequenz wurde bei allen Messungen konstant bei 1 Hz belassen, da aufgrund der Vergleichbarkeit nur eine physikalische Größe variiert werden darf. Die Vernetzungsdauer wurde individuell dem Verlauf der Viskosität angepasst. Bei Erreichen eines Plateaus der komplexen Viskosität wurde von einer vollständigen Vernetzung ausgegangen. Dies dauerte zwischen 10–24 h. In manchen Fällen wurde die Messung vor dem Erreichen der vollständigen Vernetzung abgebrochen, weil der Anstieg der Viskosität nur noch sehr langsam voranschritt. Als Kompromiss zwischen schneller Reaktionsgeschwindigkeit und Vermeidung von Nebenreaktionen wurde eine Vernetzungstemperatur 110 °C gewählt. Die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften verhindert den Vergleich mit Standardelastomeren und ermöglicht nur den Vergleich der Messungen untereinander. Die gemessenen Parameter gelten nur für die Vernetzungstemperatur von 110 °C.

Als Vertreter für alle synthetisierten multifunktionellen Siliranvernetzer wurde die sternförmige, tetrafunktionelle Verbindung **RV4** und der pentafunktionelle Vernetzer **RV6** auf Polysiloxan-Basis ausgewählt. Als Modellverbindung kam ausschließlich das Silanol-terminierte Dimethylsiloxan **SM2** ($n \approx 131$) zum Einsatz. Die Mischungsverhältnisse (V) der Silirangruppen zu Silanolgruppen wurden bei den Messungen zwischen 0.7 (Unterschuss) und 1.8 (Überschuss) variiert und beziehen sich immer auf das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Gruppen. Die rheologischen Messungen zeigten allgemein große Unterschiede zwischen **RV4** und **RV6** bezüglich der Vernetzungsdauer, den elastischen Eigenschaften und der Härte des vollständig vernetzten Elastomers.

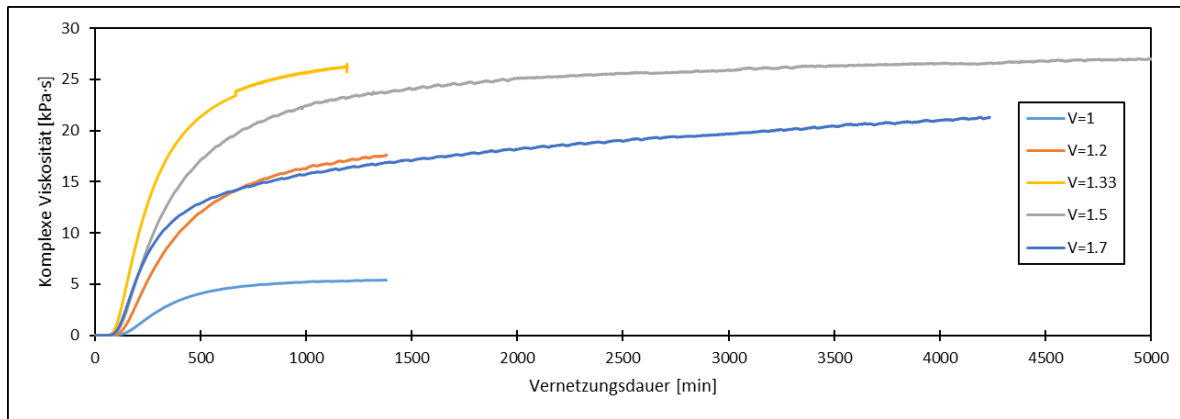


Abbildung 136: Verlauf der komplexen Viskositäten während des Vernetzungsvorgangs von **RV4** mit **SM2** bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (V). 110 °C,

Die Viskositätskurven der Vernetzungsexperimente (Abbildung 136, Abbildung 137) zeigen eine deutliche Fließperiode am Anfang der Messung. Die Viskosität nimmt im Anfangsbereich sogar leicht ab. Dies ist ein normaler Vorgang, der durch eine Ausrichtung der Ketten und Streckung der Polymerknäuel durch die Schwerkraft in Schwerrichtung erklärt werden kann. Daraufhin erfolgt durch erste Siliran-Ringöffnungen Kettenverlängerungsprozesse ein leichter Anstieg der Viskosität. Erst bei Beginn des Vernetzungsprozesses, bei dem Dreifach-Knotenpunkte gebildet werden, steigt die Viskosität stark an.^{36, 163} Der Gelpunkt wird nach dem Einsetzen der Vernetzung schnell überschritten. Die komplexe Viskosität steigt am Anfang am stärksten an und lässt auf eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit schließen. Bei fortschreitender Reaktion werden die Polymerketten durch Vernetzung weniger mobil und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Nur wenige der Messungen erreichten innerhalb von 24 h eine vollständige Vernetzung. Reaktionsgemische mit höheren Siliran-Konzentrationen erreichten tendenziell höhere Reaktionsgeschwindigkeiten.

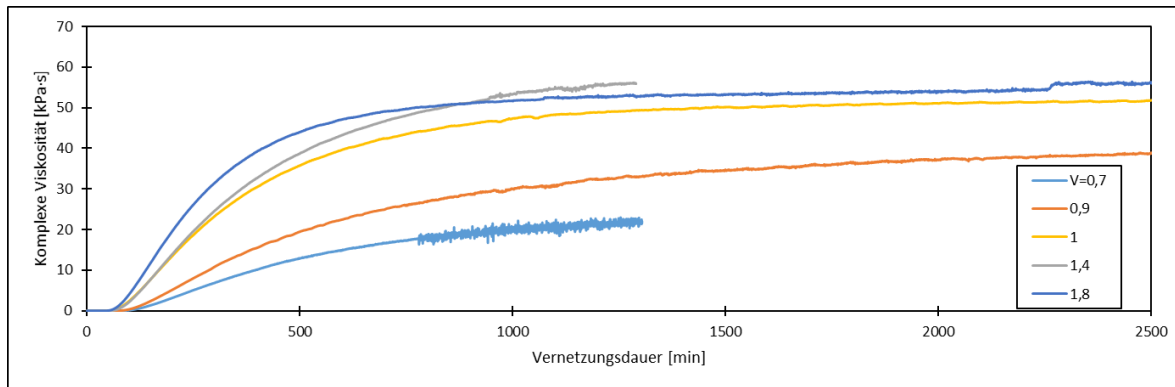


Abbildung 137: Verlauf der komplexen Viskositäten während des Vernetzungsvorgangs von **RV6** mit **SM2** bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (V).

Vernetzungsexperimente mit Vernetzer **RV6** erreichten den Gelpunkt in 50–80 Minuten ($G' = G''$). Die tetrafunktionelle Verbindung **RV4** benötigte bis zum Erreichen des Gelpunkts mit 90–110 Minuten deutlich länger, aber erreichte insgesamt schneller den maximalen Vernetzungsgrad.¹⁶⁴ Am schnellsten erreichte ein Gemisch von **RV4** und **SM2** im Verhältnis 1:1 (Siliran:OH) eine vollständige Vernetzung (12 h). Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die in der Siloxankette von **RV6** verteilten Silirangruppen am Anfang besser zugänglich sind als bei **RV4**. Mit steigendem Reaktionsfortschritt limitiert die sterische Abschirmung der verbleibenden Silirangruppen die Reaktionsgeschwindigkeit. Zusätzlich deutet die längere Reaktionsdauer von **RV6** trotz besserer Zugänglichkeit der Silirangruppen analog zu den Ergebnissen der Reaktivitätsuntersuchungen auf eine Stabilisierung der Silirane durch die Silyl-Gruppen hin.

Exakte Werte für die Vernetzungsdauer können nicht angegeben werden, da diese stark von den erwünschten Endeigenschaften abhängt (Abbildung 135). In der Literatur wird manchmal der Schnittpunkt zweier Tangenten in der Viskositätskurve als Vernetzungsdauer angegeben, es handelt sich um die Tangente des Endplateaus und der höchsten Steigung.³⁶ Die gemessenen Endviskositäten der Vernetzer **RV4** und **RV6** korrelieren nicht mit den Ergebnissen der Shore-Messungen, bei denen **RV4** höhere Shore-A Werte erzielte. Die komplexe Viskosität ist zwar ein Maß für die Zähigkeit eines Materials, kann aber nicht mit der Shore-Härte gleichgesetzt werden.

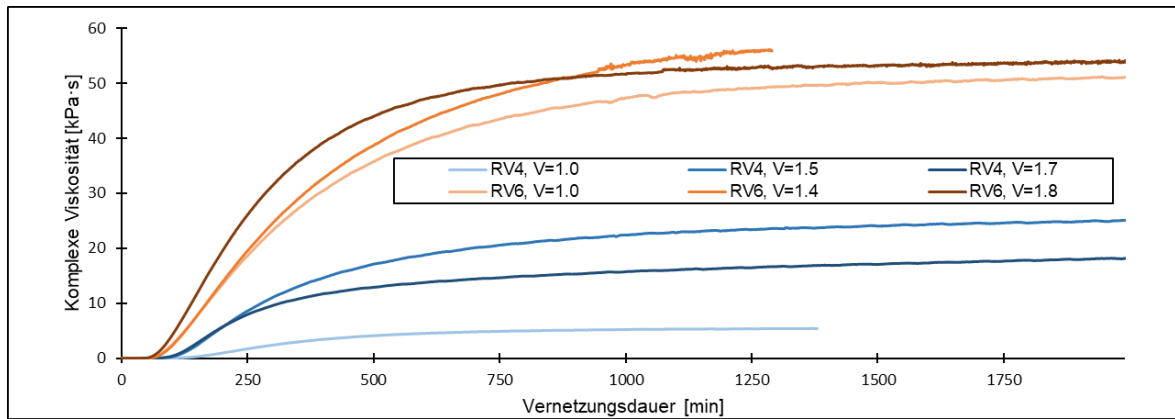


Abbildung 138: Vergleich der Verläufe der komplexen Viskositäten während der Vernetzung von **RV4** und **RV6** mit Siloxanol **SM2** bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (V).

Anhand des Vernetzungsexperiments von **RV6** mit **SM2** im Mischungsverhältnis $V=1.4$ werden im Folgenden die Verläufe von G' , G'' und $\tan(\delta)$ und die sich daraus ergebenden Folgerungen diskutiert (Abbildung 139). Am Anfang des Vernetzungsexperiments (0–35 min) befindet sich die Mischung noch in der Fließperiode (fluider Zustand). Hier steigt aufgrund der leicht sinkenden Viskosität nur das Verlustmodul G'' an. Dies ist erklärbar durch eine Ausrichtung der Ketten und die daraus resultierende Senkung der inneren Reibung. Das Speichermodul G' bleibt in diesem Zeitraum konstant oder sinkt sogar minimal. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ steigt deshalb als Quotient von G' und G'' am Anfang stark an. Durch erste Ringöffnungsreaktionen von **RV6** kommt es anfänglich vermehrt zu Kettenverlängerung und nur zu sehr wenig Vernetzung. Aufgrund der Kettenverlängerung steigt die Viskosität (Abbildung 138) langsam an. Sobald vermehrt Dreifach-Knotenpunkte durch Ringöffnungsreaktionen gebildet werden, steigt auch das Speichermodul an. Am Zeitpunkt des Einsetzens des Vernetzungsvorgangs erreicht der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ ein Maximum und fällt anschließend.

Ab diesem Zeitpunkt geht die Reaktion über in die Vernetzungsperiode. Aufgrund von fortschreitender Netzwerkbildung steigt das Speichermodul weiter stark an. Die Viskosität steigt infolgedessen auch schnell. Die Zunahme des Verlustmoduls flacht ab und elastischen Eigenschaften der Mischung nehmen zu. Beim Schnittpunkt der Modul-Kurven (G' , G'') beträgt der Verlustfaktor $\tan(\delta)=1$. Dieser Punkt wird Gelpunkt genannt und definiert den Übergang der viskosen Mischung in einen formstabilen Feststoff, ab diesem Zeitpunkt nehmen die elastischen Eigenschaften des Materials überhand und das Verlustmodul sinkt wieder. Die Vernetzungsgeschwindigkeit nimmt durch die Immobilisierung der Moleküle

stetig ab. Die vollständige Vernetzung ist im folgenden Beispiel nach ca. 21 h bei konstantem Speichermodul und konstanter Viskosität erreicht.

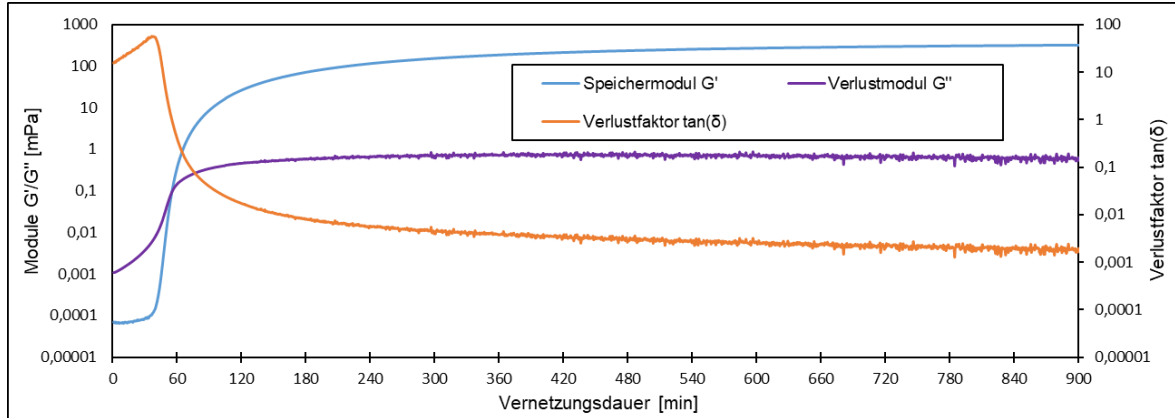


Abbildung 139: Beispiel für die Verläufe von G' , G'' und $\tan(\delta)$ während eines Vernetzungsvorgangs anhand der Vernetzung von **RV6** mit **SM2** im Mischungsverhältnis $V=1.4$. Logarithmische Skalierung. Vernetzungstemperatur $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, Stufenweise Verringerung der Amplitude.

Am Ende des Vernetzungsvorgangs ist das Speichermodul G' sehr hoch und das Verlustmodul im Vergleich sehr gering, infolgedessen ist der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ sehr gering. Die Eigenschaften des Elastomers werden folglich fast ausschließlich durch das Speichermodul bestimmt. Das Speichermodul der Elastomere aus **RV4** und **SM2** erreichte bei leichten Siliranüberschüssen die höchsten Werte. Als Optimum stellt sich ein Mischungsverhältnis von $V=1.3-1.5$ heraus. Bei zu hohen Überschüssen des Siliranvernetzers nimmt das Speichermodul wieder ab. Da das Speichermodul vom Vernetzungsgrad abhängt, ist dieses auch ein Maß für den Vernetzungsgrad.

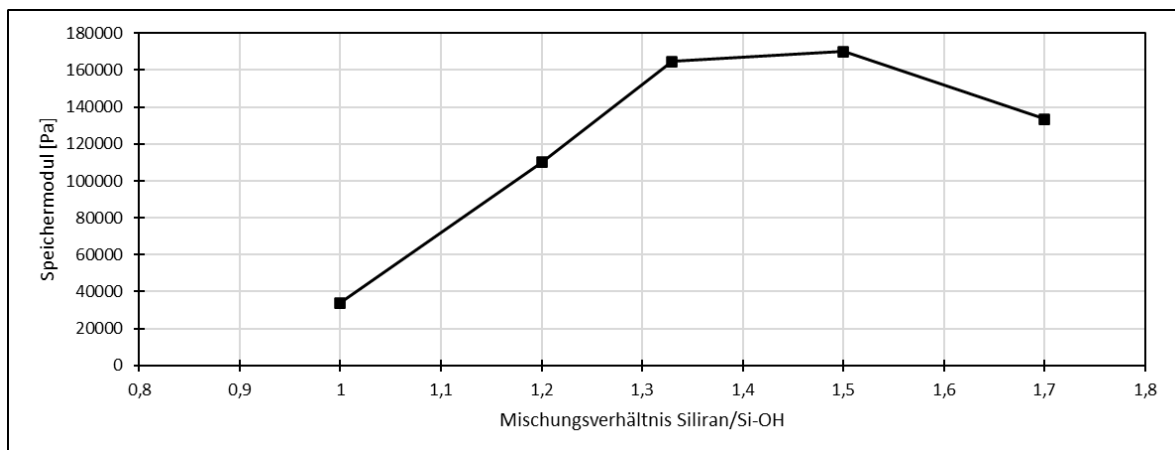


Abbildung 140: Speichermodule G' der vollständig vernetzten Elastomere aus **RV4** und **SM2** für unterschiedliche Mischungsverhältnisse (V) bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Grundsätzlich hängt das Speichermodul G' direkt von der Netzwerkdichte ab. Je höher die Netzwerkdichte, desto höher ist auch das Speichermodul.³⁶ Das Speichermodul der Elastomere aus dem Siloxan-basierten Vernetzer **RV6** und **SM2** lag im Vergleich zu Elastomeren aus **RV4** deutlich höher. Die Maximalwerte von G' sind bei gleichen Mischungsverhältnissen bei Elastomeren aus **RV6** mehr als doppelt so hoch. Es ist folglich davon auszugehen, dass mit **RV6** auch höhere Vernetzungsgrade erreicht werden. Mit **RV6** erreichten die Elastomere schon bei niedrigeren Siliran-Konzentrationen optimale Werte um 350 kPa. Bei einem Mischungsverhältnis von $V=1.0$ wurde annähernd der Maximalwert erreicht. Höhere Siliran-Konzentrationen verbesserten das Speichermodul nicht weiter. Die Siliran-Ringöffnungsvernetzung verläuft mit dem multifunktionellen Siliranvernetzer **RV6** folglich sehr effizient und erreicht schon bei äquimolaren Konzentrationen (Siliran:OH) eine annähernd quantitative Umsetzung des Siloxanol-Prepolymers. Mit dem sterisch besser abgeschirmten Siliranvernetzer **RV4** konnte bei einem Mischungsverhältnis von $V=1.0$ nur ein sehr geringes Speichermodul erzielt werden. Dies deutet darauf hin, dass die Netzwerkdichte deutlich geringer ist und nicht alle Silanol-Gruppen von **SM2** vernetzt werden konnten. Bei höheren Siliran-Konzentrationen ($V=1.3-1.5$) erreichte das Speichermodul ein Maximum von bis zu 170 kPa. Bei einem Siliran-Überschuss von $V=1.7$ sank das Speichermodul wieder. Der Vernetzungsvorgang mit dem tetrafunktionellen Vernetzer **RV4** verläuft demnach schlechter als mit **RV6**. Der hauptsächliche Grund für dieses Verhalten könnte die hohe sterische Abschirmung durch die *t*Bu-Gruppen sein, welche die Bildung von Vierfach-Knotenpunkten stark erschwert. Bei zu hohen Konzentration findet statistisch gesehen vermehrt nicht-vernetzende Kettenverlängerung statt.

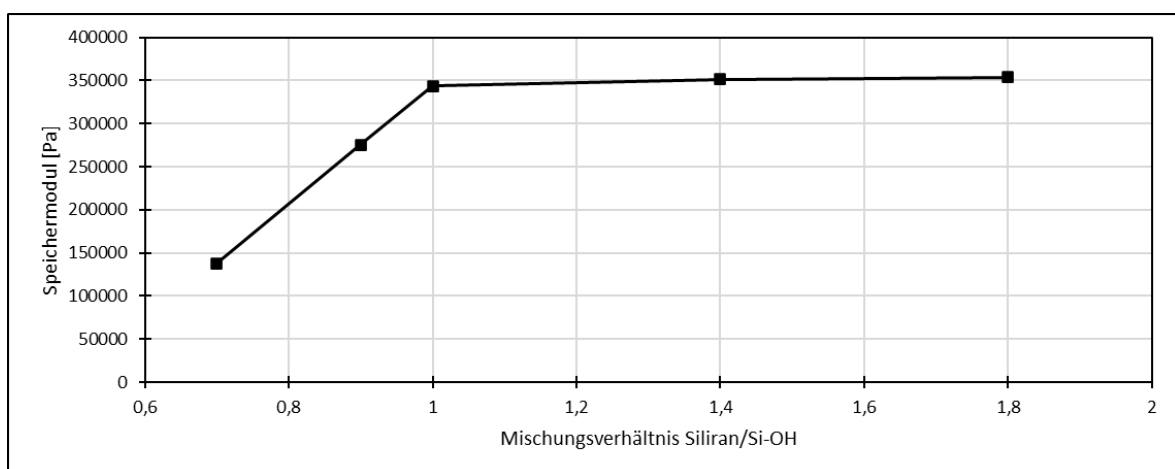


Abbildung 141: Speichermodule G' der vollständig vernetzten Elastomere aus **RV6** und **SM2** für unterschiedliche Mischungsverhältnisse (V) bei 110 °C.

Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ kann als Quotient von G' und G'' ebenfalls als Maßstab für die elastomeren Eigenschaften und den erreichten Vernetzungsgrad genommen werden. $\tan(\delta)$ beschreibt das Verhältnis der verlorenen und gespeicherten Deformationsenergie bei einem Deformationsprozess. Höhere Vernetzungsgrade erhöhen die elastischen Anteile und verringern die viskosen Anteile eines Elastomers. Je niedriger der Verlustfaktor $\tan(\delta)$, desto höher ist die Netzwerkdicke und desto stärker sind die Eigenschaften an einem ideal-elastischen Körper. Folglich ist bei niedrigen Verlustfaktoren der Vernetzungsgrad des Elastomers hoch.^{36, 163}

Die $\tan(\delta)$ -Werte der vollständig vernetzten Elastomere wurden aufgrund steigender Messgenauigkeit als Mittelwerte der letzten 100 Messpunkte berechnet (Abbildung 142, Abbildung 143). Zusätzlich wurden stark abweichende Werte von der Berechnung von $\tan(\delta)$ ausgeschlossen (80 % der am nächsten am Durchschnitt liegenden Werte verwendet). Die Messgenauigkeit am Ende der Vernetzungsreaktion resultiert aus den sehr kleinen Auslenkungswinkeln und gemessenen Drehmomenten. Die $\tan(\delta)$ Werte sind aufgrund der Abhängigkeit vom komplexen Schubmodul stark temperaturabhängig und gelten nur für die gemessene Temperatur von 110 °C. Die Werte sind daher nicht vergleichbar mit industriellen Produkten. Bei amorphen Polymeren steigt der Verlustfaktor grundsätzlich mit steigender Temperatur an. Die Werte der hergestellten Elastomere sind bei Raumtemperatur folglich niedriger.³⁶

Elastomere aus dem Siloxan-basierten Siliranvernetzer **RV6** erreichten sehr niedrige Verlustfaktoren von bis zu $\tan(\delta)=0.002$ (Abbildung 143). Das Minimum wurde hier mit einem 1:1 Mischungsverhältnis erreicht. Höhere Siliran-Konzentrationen wirkten sich im Rahmen der untersuchten Mischungsverhältnisse ($V=1.0-1.8$) kaum nachteilig auf den Verlustfaktor aus. Die Werte sind allgemein sehr niedrig und bestätigen einen sehr hohen Vernetzungsgrad. Es ist davon auszugehen, dass fast alle Prepolymer-Ketten vernetzt sind und der viskose Anteil (frei bewegliche Ketten) nur noch sehr gering ist. Bei Untervernetzung ($V<1.0$) steigt der Verlustfaktor aufgrund der unvernetzten Prepolymere wie erwartet stark an.

Mit dem tetrafunktionellen Siliranvernetzer **RV4** wurde das Minimum von $\tan(\delta)=0.005$ erst bei einem Mischungsverhältnis von $V=1.5$ erreicht. Die höheren benötigten Silirankonzentrationen sind durch den hohen sterischen Anspruch und der dadurch schlechteren Zugänglichkeit der Silirangruppen bei **RV4** zu erklären. Die vierfache

Substitution wird durch die sterische Abschirmung möglicherweise verhindert und die unreaktierten Silirangruppen müssen durch eine höhere Konzentration des Vernetzers ausgeglichen werden. Das vermehrt beobachtete „Marching“ (langsames, kontinuierliches Wachstum am Ende der Vernetzung) der komplexen Viskosität bei Experimenten mit **RV4** (Abbildung 137) deutet ebenfalls auf eine erschwerte Addition der letzten verbleibenden Silanolgruppen an die schon mehrfach substituierten Vernetzer-Moleküle hin. Die Silirangruppen von **RV6** sind in einem PDMS-Oligomer verteilt und deshalb für die Silanol-Gruppen einfacher zugänglich.

Grundsätzlich entsprechen die sehr niedrigen Verlustfaktoren annäherungsweise einem ideal elastischen Körper und belegen dadurch hohe Vernetzungsgrade für die hergestellten Elastomere.¹⁶⁴ Die Silirane der getesteten Vernetzer reagieren folglich sehr selektiv und mit sehr hohen Umsätzen *via* Ringöffnung. Ein sehr hoher Vernetzungsgrad und allgemein die effektive Vernetzung der Prepolymere durch die multifunktionellen Silirane werden durch die Minima der Verlustfaktoren bei Mischungsverhältnissen von $V=1.0/1.5$ bestätigt.

Negative Einflüsse von Restwasser und Nebenreaktionen können aufgrund der optimalen Ergebnisse bei äquimolaren Mischungsverhältnissen (mit **RV6**) als äußerst gering eingeschätzt werden. Dieses Ergebnis ist gleichzeitig eine Bestätigung für den Erfolg des Trocknungsverfahrens der Siloxanol-Prepolymere.

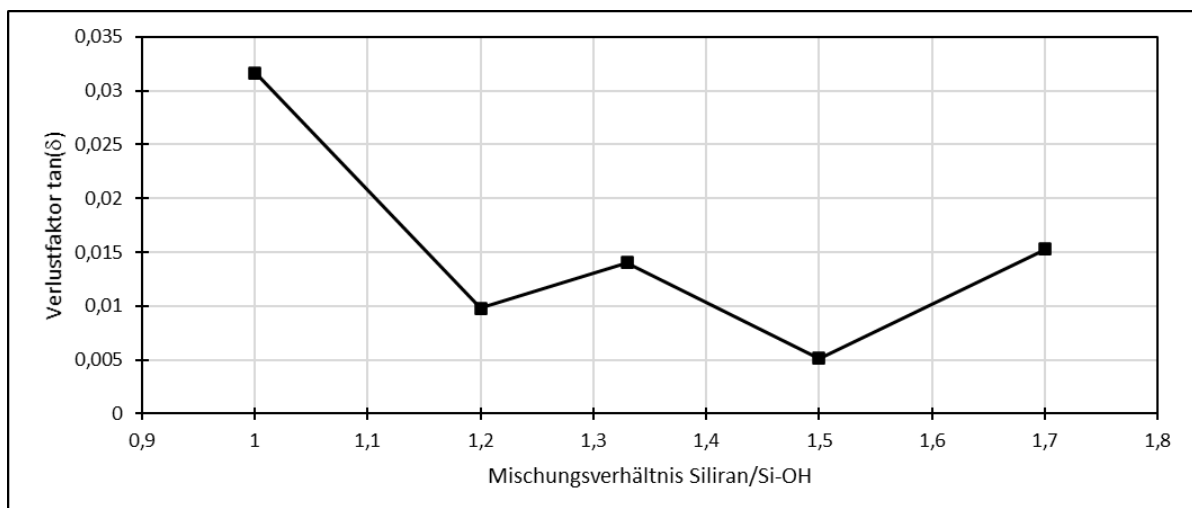


Abbildung 142: Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ der vollständig vernetzten Elastomere aus **RV4** und **SM2** mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (V) bei 110°C . Die Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messpunkten.

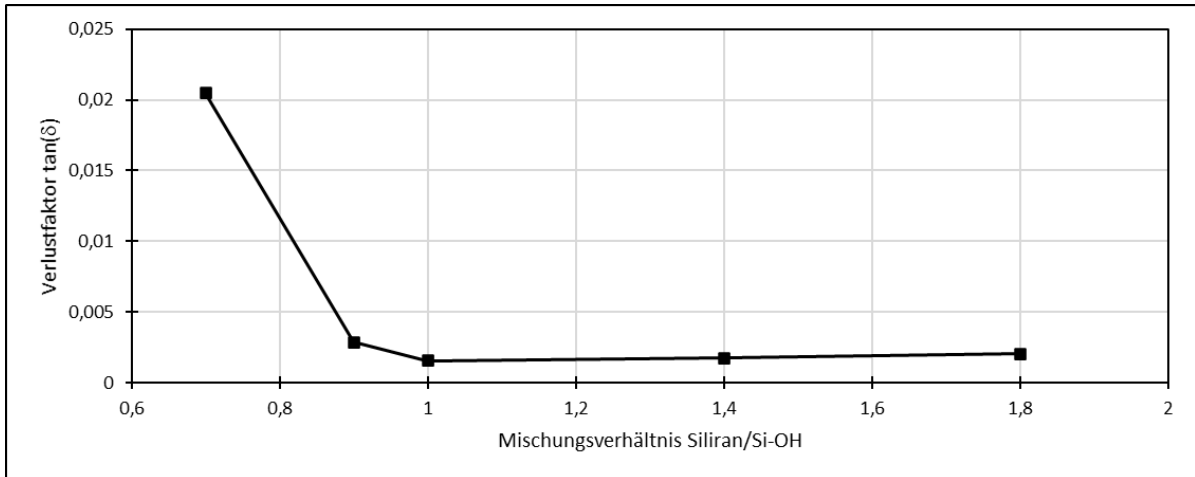


Abbildung 143: Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ der vollständig vernetzten Elastomere aus **RV6** und **SM2** mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (V) bei 110 °C. Die Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messpunkten.

5.9 Synthese difunktioneller Silirane zur Insertionsvernetzung

Die in Kapitel 5.1 vorgestellte Vernetzung von Hydridosiloxanen durch Insertion von Silylenen ist mit stabilen multifunktionellen Silylenverbindungen nicht zu verwirklichen. Um die benötigten Verbindungen zu stabilisieren, wären komplexe Liganden zur kinetischen und elektronischen Stabilisierung nötig. Diese Strategie wäre sowohl ökonomisch als auch chemisch nicht sinnvoll. Die Vorteile der Methode wären im Vergleich zur aufwendigen Synthese, Stabilisierung und Handhabung nicht zu rechtfertigen. Ein praktikablerer Ansatz stellt die Nutzung von stabilen multifunktionellen Siliranen dar, welche bei Bedarf aktiviert werden können. Ein Ähnlicher Ansatz wurde von *Steele et al.* mit *in-situ* generierten Carbenen verfolgt.¹⁶⁵ Siliranverbindungen gelten als effektive Silylen-Quelle und eignen sich daher ideal als stabile Vorstufen. Aufgrund des ambivalenten Reaktionsverhaltens eignen sich multifunktionelle Siliranverbindungen für die Insertionsvernetzung auch zur Ringöffnungspolymerisation mit nukleophilen Prepolymeren.^{56, 91, 109} Als Methoden zur Aktivierung der Silirane und Extrusion von Silylenen eignen sich Thermolyse und Photolyse.¹⁶⁶ Die katalytische Aktivierung durch Metallkatalysatoren ist ebenfalls denkbar, allerdings würde die Methode dem verfolgten Konzept der Metall-freien Vernetzung widersprechen. Die intermediären Silylene reagieren mit diversen chemischen Resten *via* Insertion. Vor allem Si–H, Si–OH und Si–OR sind hier als Funktionalitäten zu nennen.^{58, 166}

Multifunktionelle Silirane, welche nach dem Konzept aus Abbildung 144 aufgebaut sind, können folglich als universelle Vernetzer für alle industriell relevanten funktionellen Gruppen dienen (z. B. Si–H, Si–OH, Si–Vinyl, Si–OR).

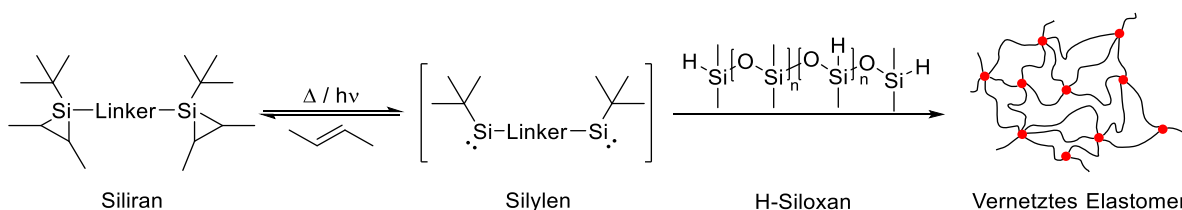


Abbildung 144: Vernetzungsstrategie für Hydridosiloxane mit multifunktionellen Siliranen *via* Silylen-Insertion. Um eine Vernetzung zu erreichen, müssen die Siliran-Gruppen des Vernetzers über die Silicium-Atome miteinander verbunden sein.

Die multifunktionellen Silirane **RV1–RV9** wurden erfolgreich in Ringöffnungspolymerisationen eingesetzt und sind synthetisch einfach zugänglich. Durch das Silylen-

Transfer-Verfahren können industriell gängige multifunktionelle Vinylverbindungen durch Umsetzung mit monofunktionalen Silirane in einem Schritt in multifunktionelle Vernetzer umgewandelt werden. Die hergestellten Verbindungen **RV1–RV9** eignen sich aufgrund der Struktur jedoch nur zur Ringöffnungsvernetzung. Die thermische oder photochemische Fragmentierung der Silirane spaltet freie Dialkylsilylene ab, welche nicht zur Vernetzung in stande sind. Die intermediären Silylene reagieren anschließend durch Oligomerisierung oder durch Insertion in funktionelle Gruppen ab. Die gebildeten Vinylgruppen sind unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht reaktiv. Um eine effektive Vernetzung zu erreichen, müssen die Silicium-Atome der Siliran-Gruppen miteinander verbunden werden (Abbildung 144). Multifunktionelle Silirane mit dieser Grundstruktur eignen sich sowohl für Insertions- als auch für Ringöffnungsvernetzung.

Der Silylen-Transfer ist folglich als Synthesemethode grundsätzlich nicht geeignet. Die Synthese geeigneter Strukturen ist beispielsweise durch die Reduktion von Dihalogensilan-Gruppen und anschließender Cycloaddition der Silylene an Olefine möglich. Die hierfür benötigten Halogen-Vorstufen können durch Hydrosilylierung von Hydridohalogensilanen mit multifunktionalen Vinylverbindungen gewonnen werden. Auch die Vinyl-Substrate der Vernetzer **RV1–RV9** kommen hierfür infrage. Weiterhin ist eine Wurtz-Reaktion zur Synthese der verbundenen Silirane denkbar. Die dafür benötigten Bromdiisopropyl-Gruppen erhöhen den synthetischen Aufwand und verschlechtern die Atomökonomie des Prozesses jedoch enorm. Zusätzlich ist die Reaktion generell nicht selektiv genug und die Ausbeuten der bekannten Literaturbeispiele sehr gering.^{58, 109}

Eine Möglichkeit wäre die mehrfache Addition von bestehenden Silirane an Substrate. Die Silirane müssten hierbei über das Si-Atom des Silirans an das Substrat gebunden werden. Die Verbindung von Silirane mit dem Substrat ist beispielsweise über die Hydrosilylierung von Hydrido-Silirane an ein multifunktionelles Vinylsubstrat denkbar. In der Literatur sind jedoch keine Siliranverbindungen bekannt, die sich dafür eignen würden. Zusätzlich müssten die Substitutionsreaktionen sehr mild sein, um die reaktiven Silirane nicht zu öffnen.

Eine generelle Problematik der verschiedenen Syntheserouten ist die Aufreinigung der Produkte im letzten Schritt. Wie in vorausgehenden Synthesen und Modellreaktionen gezeigt wurde, bilden sich aus Silirane oftmals Nebenprodukte (Kap. 5.2, Kap.5.4). Die Nebenprodukte entstehen meist durch Polymerisation des Olefins und auch durch Polymerisation der Silirane und Silylene. Bei Siliran-Modellverbindungen mit geringen molaren Massen ist die Abtrennung des Produkts durch Sublimation bzw. Destillation

möglich. Eine destillative Auftrennung der Produktgemische ist bei den erwünschten Zielverbindungen mit über 500 g/mol nicht mehr möglich. Zusätzlich zum niedrigen Dampfdruck der hochmolekularen Verbindungen sind die Silirangruppen anfällig für hohe Destillationstemperaturen. Aufgrund dieser Problematik spielt die Isolation des Produkts eine wesentliche Rolle bei der Planung der Syntheserouten.

Aufgrund dieser grundsätzlichen Überlegungen wurden die multifunktionalen Siliranverbindungen **SV1–SV7** konzipiert (Abbildung 145). Das Design ist zur Vereinfachung der Synthese bewusst simpel gehalten und basiert auf käuflich erwerbbaaren Substraten und industriellen Standardverbindungen. Die Zielstrukturen bestehen zur Vermeidung von Nebenreaktionen im fertigen Elastomer durch Heteroatome fast ausschließlich aus den Elementen Si, O, C, und H. Da Hydrido-Polysiloxane im Gegensatz zu Siloxanolen multifunktional sein können, sind zur Vernetzung nur difunktionelle Siliranverbindungen nötig. Die meisten Zielstrukturen basieren auf einer *t*Bu-Stabilisierung, da sich die *t*Bu-Gruppe bei Modellverbindungen als sehr effektiv erwiesen hat. Im Gegensatz zu den Verbindungen **RV1–RV9** können die Silirangruppen von **SV1–SV7** nur mit einer *t*Bu-Gruppe stabilisiert werden. Der zweite Substituent ist in diesem Fall das verbrückende Grundgerüst, welches idealerweise auch eine abschirmende oder stabilisierende Wirkung beiträgt.

Die difunktionalen Silirane **SV1** und **SV2** besitzen ein stäbchenartiges Design auf der Basis des starren Biphenyl-Grundgerüsts. Dies soll die Kristallisationsfähigkeit der Verbindungen fördern und eine einfache Isolation des Produktes ermöglichen. Da alle getesteten Cycloadditionen von freien Silylenen an Tetramethylethylen nicht erfolgreich waren, ist Disiliran **SV1** mit Tetramethyl-Substitution am Siliran-Ring nur über eine Wurtz-Kupplung zugänglich. Die Synthese der weniger geschützten Variante **SV2** ist durch Silylen-Addition an 2-Buten möglich.

Die Siliranverbindungen **SV3–SV5** und **SV7** sind Modellverbindungen für Siloxan-basierte Siliran-Vernetzer. Als Ausgangsverbindung für **SV3–SV5** dient DVTMS, welches durch Hydrosilylierung leicht modifiziert werden kann. **SV7** könnte analog aus höherwertigen Vinylsiloxanen hergestellt werden. **SV3** ist aufgrund der Tetramethyl-Substitution ebenfalls nur durch Wurtz-Kupplung zugänglich. **SV4** und **SV5** können durch Reduktion von Dihalogensilan-Gruppen und Cycloaddition an Alkene hergestellt werden. Die Hydrosilylierung von SiHCl₃ an DVTMS liefert Trichlorsilan-Gruppen, welche durch Lithiumorganyle oder Grignard-Verbindungen einfach substituiert werden können. Die

Trichlorsilan-Gruppe ermöglicht allgemein ein großes Spektrum an Möglichkeiten zur Stabilisation.

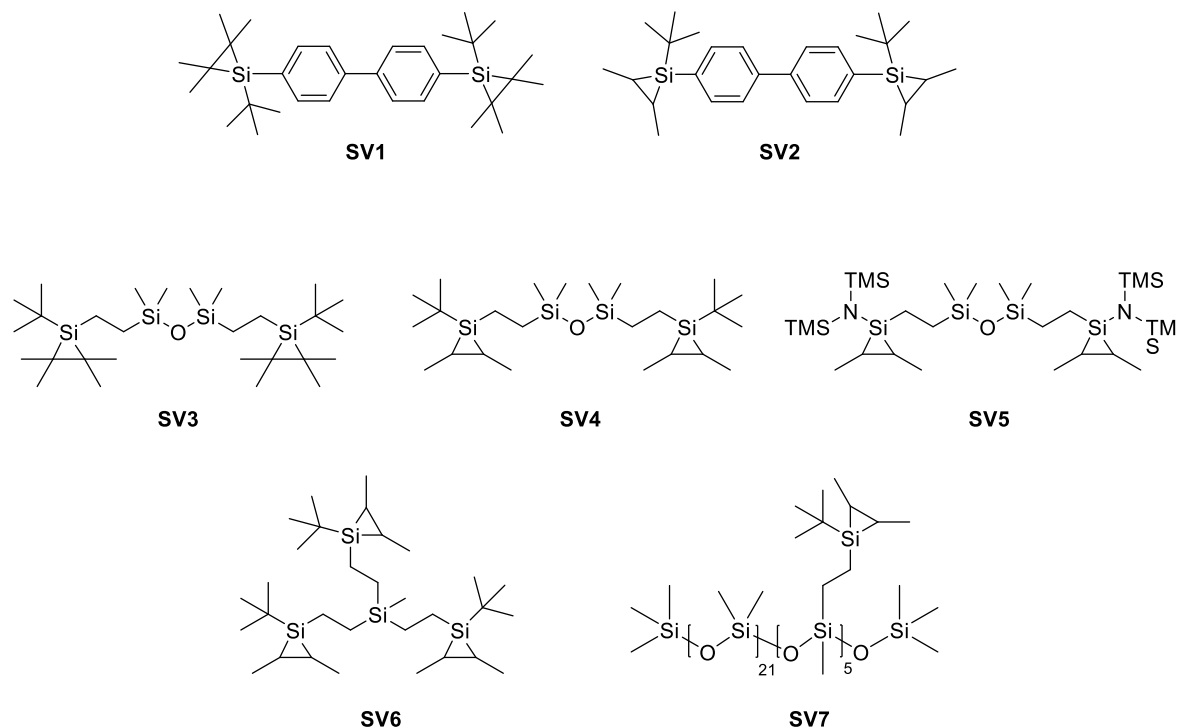


Abbildung 145: Geplante Strukturen für multifunktionelle Siliranverbindungen **SV1–SV7** zur Insertionsvernetzung. Die Silicium-Atome der Siliran-Gruppen sind durch ein Grundgerüst miteinander verbunden.

Das difunktionelle Siliran **SV1** konnte nicht erfolgreich hergestellt werden. Die Syntheseroute basiert auf den Ergebnissen von *Fink* und *Pichaandi*, die *via* Wurtz-Kupplung die einzig bekannten Disilirane in geringen Gesamtausbeuten herstellen konnten.^{58, 109} 4,4'-Dilithobiphenyl wurde nach Literaturvorschrift durch Lithiierung von 4,4'-Dibrombiphenyl mit *n*-Butyllithium hergestellt und direkt weiterverwendet.¹⁶⁷ Die Zugabe von synthetisiertem *t*BuPr₂SiBr ergab nicht das disubstituierte Produkt, sondern führte zur Bildung eines Gemischs aus Nebenprodukten.

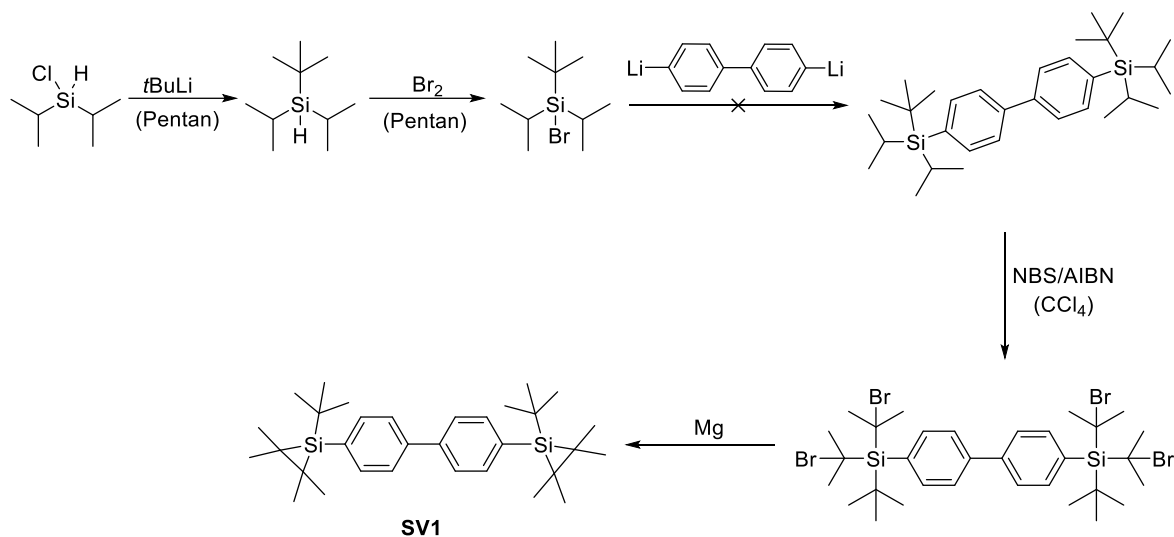


Abbildung 146: Syntheseplan für das difunktionelle Siliran **SV1** via Wurtz-Kupplung.

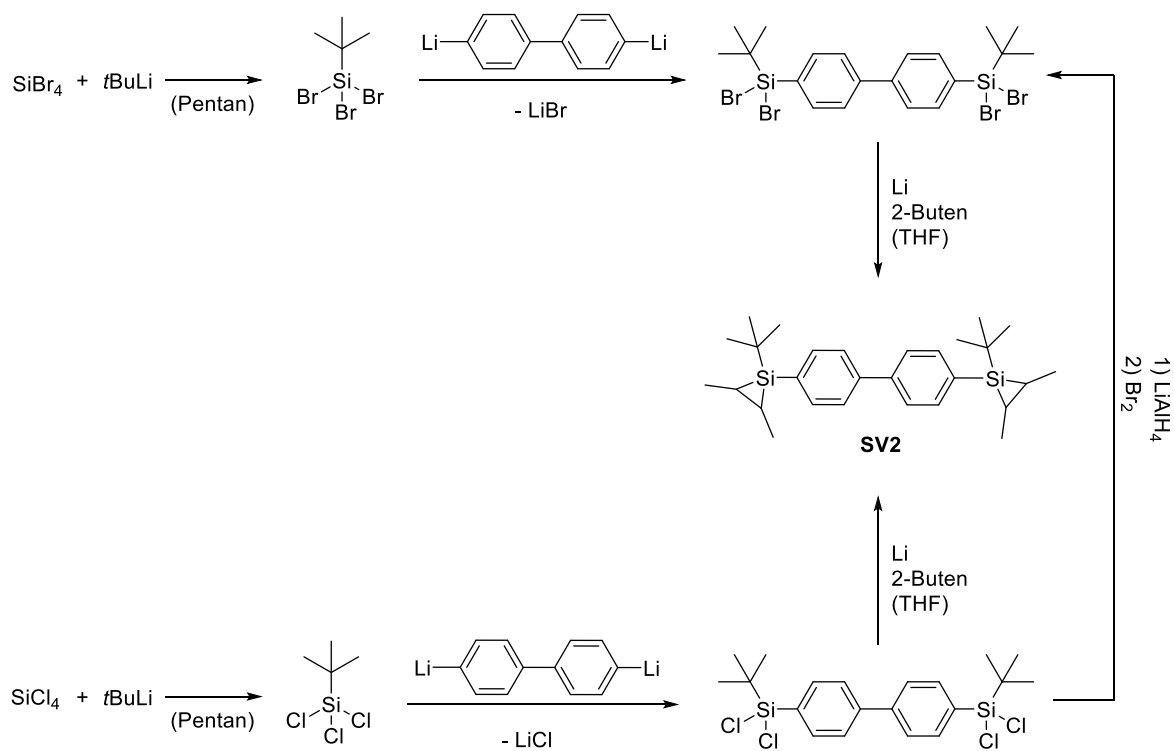


Abbildung 147 Syntheseplan für das difunktionelle Siliran **SV2** durch Reduktion von Dihalogensilan-Gruppen.

Die Synthese des Disilirans **SV2** durch Reduktion von Dihalogensilan-Gruppen und Cycloaddition der Silylene war nicht erfolgreich. Die Substitution von 4,4'-Dilithobiphenyl wurde mit $t\text{BuSiCl}_3$ und $t\text{BuSiBr}_3$ getestet und ergab nur mit $t\text{BuSiCl}_3$ das disubstituierte

Produkt. Durch Reduktion der erhaltenen Tetrachlor-Zwischenstufe unter Standardbedingungen konnte **SV2** nicht erhalten werden.

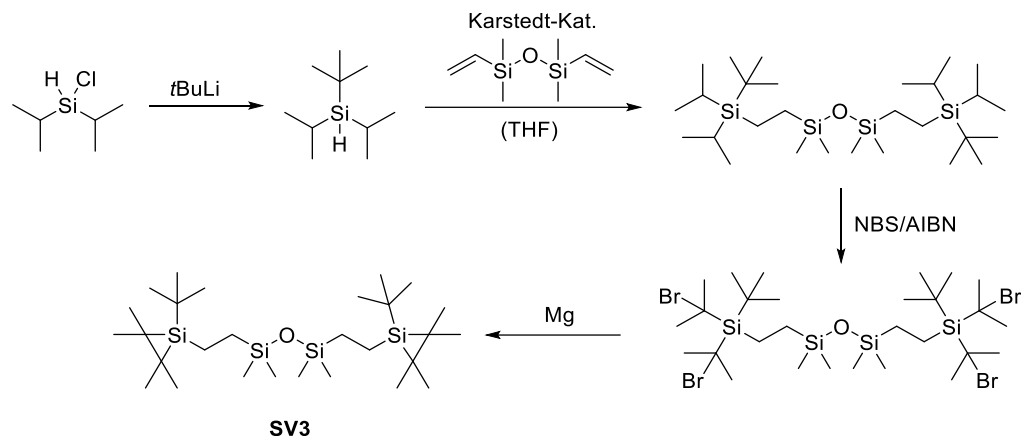


Abbildung 148: Synthesepfad für das difunktionelle Siliran **SV3** via Wurtz-Kupplung.

Die Synthese des Disilirans **SV3** durch eine Wurtz-Kupplung wurde analog zu *Fink* und *Pichaandi* mit *tert*-Butyl-di-*iso*-propylsilan getestet. Die Kupplung des sterisch abgeschirmten Silans an DVTMS via Hydrosilylierung mit *Karstedt*-Katalysator war nicht erfolgreich. Es kann davon ausgegangen werden, dass die sterische Hinderung des Silans die katalytische Hydrosilylierung verhindert. Hydrosilylierungsreaktionen mit *tert*-Butyl-di-*iso*-propylsilan oder Tri-*tert*-Butylsilan sind nicht literaturbekannt. *Fink et al.* verwendeten *tert*-Butyl-di-*iso*-propylbromsilan in einer Wurtz-Homokupplung zur Synthese ihres Disilirans. Aufgrund der vielfältigen Nebenreaktionen und die niedrigen Ausbeuten kommt eine Wurtz-Kupplung zur Synthese von **SV3** nicht in Frage.^{58, 109}

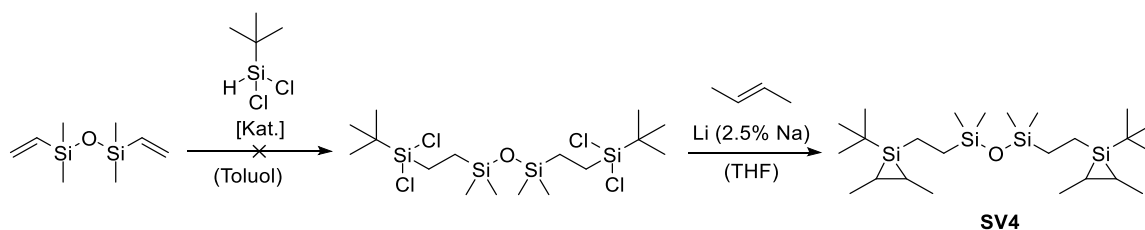


Abbildung 149: Zweistufige Synthese des difunktionalen Silirans **SV4** durch Hydrosilylierung von DVTMS mit $t\text{BuSiHCl}_2$ und anschließender Reduktion und Cycloaddition.

Die Synthese des Disilirans **SV4** ist am einfachsten durch eine zweistufige Synthese *via* Hydrosilylierung und Halogensilan-Reduktion zugänglich. Die Hydrosilylierung von *tert*-Butyldichlorsilan an DVTMS wurde mit mehreren Pt- und Pd-Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen getestet. Die durchgeführten Experimente zeigten allgemein keinerlei Reaktionsumsatz des Silans oder DVTMS. Die umgekehrte Hydrosilylierung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und *tert*-Butyltrichlorvinylsilan ist ebenfalls nicht möglich, da die Substitution von Vinylchlorsilanen mit *t*BuLi zu Nebenprodukten und Polymerisation führt.¹⁶⁸ Eine direkte einstufige Substitution von DVTMS durch Hydrosilylierung ist folglich nicht möglich.

Durch eine dreistufige Synthese ausgehend von DVTMS (Abbildung 150) konnten das difunktionelle Siliran **SV4** sowie die verwandten Verbindungen **SV5** und **SV6** hergestellt werden. Durch standardmäßige Hydrosilylierung von kommerziell erhältlichem DVTMS und Trichlorsilan wird der Hexachloro-Zwischenstufe **P1** in sehr hohen Ausbeuten erhalten. Die anschließende Substitution von zwei Chlorsilan-Gruppen durch *t*Bu-Gruppen erfolgt mit *t*BuLi sehr selektiv. Der erhaltene Tetrachlor-Precursor kann durch Kristallisation aufgereinigt werden. Die höchsten Reinheiten der Verbindung wurden durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-5} mbar) erreicht. Eine hohe Reinheit ist im nächsten Schritt zur Vermeidung von Nebenreaktionen elementar wichtig, da Verunreinigungen nachträglich nur schwer entfernt werden können.

Der Reduktionsschritt der Chlorsilan-Vorstufen **P2** und **P3** verläuft generell sehr langsam und ist von Nebenreaktionen begleitet. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente schwankten stark. Bei gleichen Reaktionsbedingungen fielen insbesondere große Unterschiede bei der Bildung von Nebenprodukten auf. Die hauptsächliche Nebenreaktion ist die Oligomerisation bzw. Polymerisation des Alkens, welche zu einem wachsartigen Nebenprodukt führt.

Als Reduktionsmittel wurde eine Li/Na-Legierung (2.5 % Na) verwendet, welche sich auch bei der Herstellung einfacher Silirane (**MS1**, **MS2**) als vorteilhaft herausstellte. Zur Reduktion der Chlorsilane wurde ein Überschuss des Reduktionsmittels verwendet (>8 Äq.). Da mit THF die besten Ergebnisse in vorausgehenden Synthesen erzielt wurden, wurde grundsätzlich nur THF als koordinierendes Lösungsmittel verwendet. Die Konzentrationen von THF und des Olefins sind allgemein ausschlaggebend für die Selektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit. Große Überschüsse des Olefins (~30 Äq.) fördern die Selektivität der Reduktionsreaktion, begünstigen aber die Bildung von Polyolefinen als

Nebenprodukte. Durch die hohe Konzentration des Olefins werden die hochreaktiven Silylene besser abgefangen und Nebenreaktionen durch diese verhindert. Für eine schnelle und selektive Reaktion sind auch THF-Konzentrationen notwendig. Bei Verwendung von zu geringen THF-Konzentrationen konnten die Chlorsilane nicht reduziert werden. Die besten Ergebnisse wurden mit 15–30 Äquivalenten THF erreicht. Die Reaktion verlief bei Temperaturen zwischen RT und 50 °C erfolgreich. Bei Experimenten mit niedrigeren Temperaturen zur Unterdrückung von Nebenreaktionen, wurde kein Umsatz der Chlorsilane festgestellt. Temperaturen oberhalb von 50 °C förderten die Bildung von Nebenprodukten stark und es konnte kein Produkt isoliert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Silirane bei höheren Temperaturen in der Reaktionslösung nicht stabil sind. Eine Beschleunigung der Reaktion durch Temperaturerhöhung ist folglich nur begrenzt möglich. Die Behandlung der Reaktionsansätze im Ultraschallbad beschleunigte die Reaktionen und wurde daher bei allen Synthesen eingesetzt. Reaktionen die ohne Rühren vollständig im Ultraschallbad bei 50 °C durchgeführt wurden, erzielten gleichwertige Ergebnisse. BHT wurde grundsätzlich als Radikalfänger zur Vermeidung von radikalischen Polymerisationen zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird am besten *via* ^{29}Si -NMR-Spektroskopie überprüft, um den vollständigen Umsatz des Chlorsilans zu gewährleisten. Wegen der problematischen Abtrennung von Resten des Edukts ist der vollständige Verbrauch notwendig. Zusätzlich ermöglicht die regelmäßige ^{29}Si -NMR-Kontrolle eine möglichst kurze Reaktionsdauer, wodurch weitere Nebenproduktbildung vermieden wird. Der vollständige Umsatz des Chlorsilans wurde mit den beschriebenen Reaktionsbedingungen in allen Fällen erst nach mehreren Tagen erreicht. Anschließend wurden das Olefin und THF im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach einer Filtration des Extrakts und der Entfernung des Lösungsmittels wurde ein Gemisch aus Produkt und Nebenprodukten als viskoses Öl erhalten

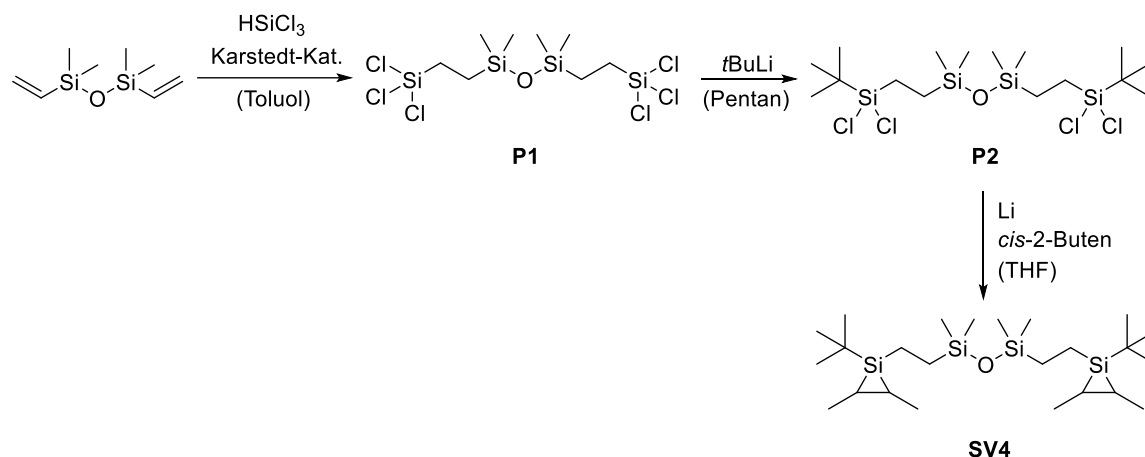


Abbildung 150: Dreistufige Synthese des difunktionalen Silirans **SV3** durch Hydrosilylierung von DVTMS mit HSiCl_3 , Substitution mit $t\text{BuLi}$ und anschließender Reduktion und Cycloaddition.

Durch die reduktive Umsetzung von **P2** mit *cis*-2-Buten wurde das Disiliran **SV4** gewonnen (Abbildung 150). Nach 7 Tagen bei RT war **P2** vollständig verbraucht. Das Disiliran **SV4** wurde selektiv gebildet, enthält aber Nebenprodukte durch die Polymerisation von 2-Buten. Die Struktur von **SV4** konnte durch ^1H - ^{29}Si -HBMC bestätigt werden. Es liegen mehrere Isomere vor, die zu drei unterschiedlichen Siliran-Signalen im ^{29}Si -NMR führen. Die Siliran-Gruppen von **SV4** ergeben unabhängig voneinander Signale und ermöglichen somit mehrere Isomere. Die drei gemessenen Signale (-42 ppm, -50 ppm, -53 ppm) liegen im charakteristischen Bereich für Silirane. Via ^1H - ^{29}Si -HBMC konnte das Siliran-Signal bei -42 ppm einem Siliran aus 1-Buten zugeordnet werden. 1-Buten ist als Verunreinigung im verwendeten 2-Buten vorhanden. Durch die geringere sterische Abschirmung wird 1-Buten von den intermediären Silylen in einer Cycloaddition angegriffen. Der Anteil des Silirans aus 1-Buten liegt aufgrund der präferierten Bildung höher als erwartet. Die Signale bei -50 ppm und -53 ppm entsprechen der R- und S-Konfiguration der Silirane. Eine Zuordnung der zwei Signale zur R- oder S-Konfiguration ist über NMR nicht möglich. Die beschriebenen Varianten von **SV4** wurden zusätzlich durch LIFDI-TOF-MS bestätigt.

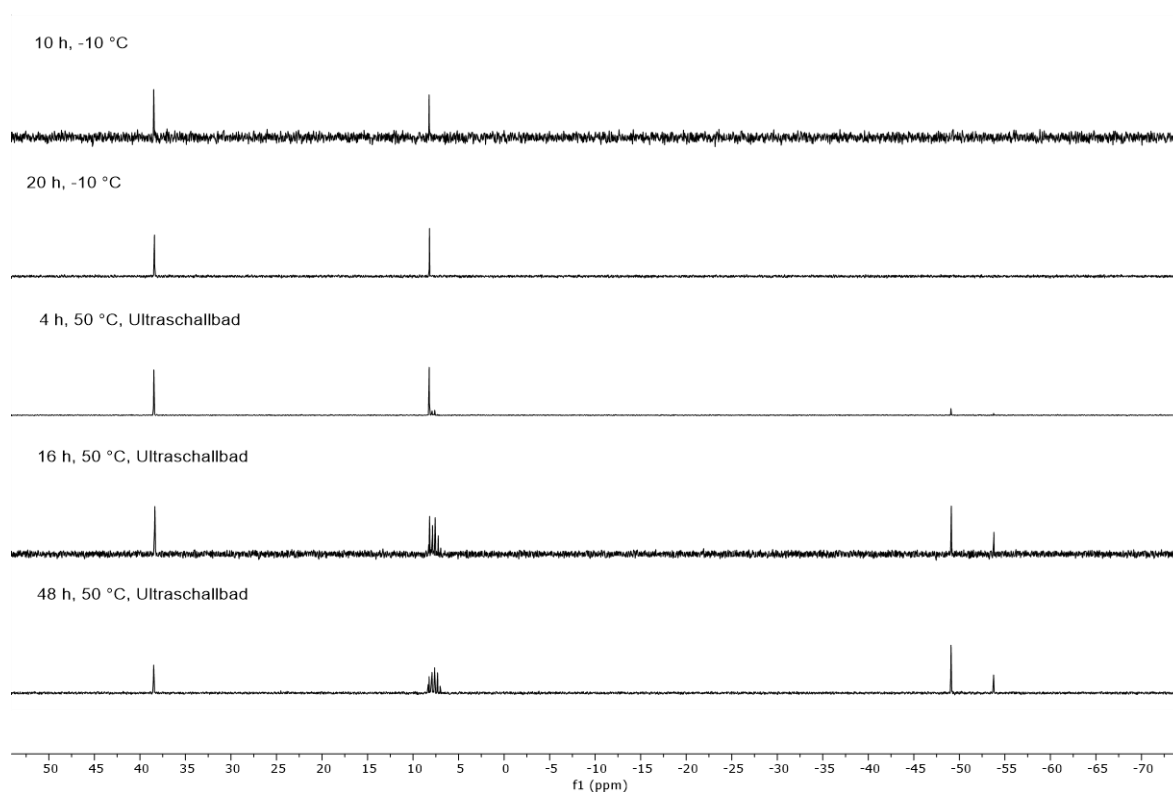


Abbildung 151: Reaktionsfortschritt der Reduktion von **P2** (38.5 ppm, 8.2 ppm) zu **SV5** (7.0–8.2 ppm, -49.1 ppm, -53.8 ppm) anhand von ^{29}Si -ig-NMR. Keine Reaktion bei -10 °C. Langsame Reaktionsgeschwindigkeit bei 50 °C mit regelmäßiger Behandlung im Ultraschallbad.

Der Chlorsilan-Precursor **P2** wurde zusätzlich mit Cyclohexen umgesetzt, um Disiliran **SV5** zu erhalten (Abbildung 152). Die Reaktion verlief langsamer als mit 2-Buten und erforderte eine Reaktionstemperatur von 50 °C. Trotz der Temperaturerhöhung war die Reaktionsgeschwindigkeit gering (Abbildung 151). Der vollständige Umsatz von **P2** konnte bei keiner der durchgeführten Synthesen erreicht werden. Da sehr lange Reaktionszeiten auch die Bildung von Nebenprodukten begünstigen, wurde die Reaktion schon vor vollständigem Umsatz abgebrochen. Die erhaltenen Gemische enthielten Edukt **P2**, Produkt **SV5** und Polyolefine aus Cyclohexen. Während die Polyolefine größtenteils über RP-Chromatographie abgetrennt werden konnten, verblieb **P2** als Verunreinigung im Gemisch. **SV5** konnte trotz Verunreinigung *via* ^1H - ^{29}Si -HBMC identifiziert werden. Im ^{29}Si -NMR ergeben die Silirangruppen zwei Signale bei -49 ppm und -54 ppm. Die Signale entsprechen der *cis*- und *trans*-Konformation der Cyclohexyl-Gruppe. Durch den Vergleich zu **MS2** kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei -54 ppm um eine *cis*-Konformation handelt. Wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Schutzgruppen am Silicium-Atom ist im

Gegensatz zu **MS2**, welches ausschließlich *cis*-Konformation annimmt, auch eine *trans*-Konformation des Cyclohexyl-Silirans möglich.

Als Alternative zur *t*Bu-Gruppe bei **SV4** und **SV5** wurde zusätzlich die Umsetzung von **P1** mit Grignard-Verbindungen und Metall-Silylamiden zur Einführung verschiedener Substituenten getestet. Die Substitution von **P1** gelang nur mit KHMDS in hoher Ausbeute und Selektivität. Das Chlorsilan **P3** konnte somit in hoher Reinheit und Ausbeute synthetisiert werden. Experimente mit anderen Organometall-Verbindungen (Ph-MgBr, Adm-ZnBr, Ph-Li, *sec*-BuLi) ergaben Produktgemische durch unselektive mehrfach-Substitutionen.

Der Reduktionsschritt des NTMS₂-substituierten Chlorsilans **P3** gelang analog zu **SV4** mit Lithium und *cis*-Buten in THF (Abbildung 152). Bei der Synthese von **SV6** wurde im Vergleich zu **SV4** deutlich weniger Polymerbildung beobachtet. Die Abtrennung des Polyolefins *via* RP-Chromatographie war für **SV6** deshalb nicht notwendig. Eine nicht-identifizierte Verunreinigung bei -12 ppm im ²⁹Si-NMR konnte durch Filtration des Gemischs über Aluminiumoxid und Aktivkohle abgetrennt werden. Die Struktur von Disiliran **SV6** konnte über ¹H-²⁹Si-HBMC nachgewiesen werden. Wie bei der Synthese von **SV4** mit 2-Buten kommt es auch bei **SV6** zur Bildung mehrerer unterschiedlicher Silirane, welche ebenfalls den *cis/trans*-Isomeren und dem Siliran aus 1-Buten zugeordnet werden können. Die Struktur von **SV6** konnte zusätzlich durch LIFDI-TOF-MS bestätigt werden.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Verbesserung der Selektivität und Unterdrückung der Olefin-Polymerisation im Reduktionsschritt wurden in der Masterarbeit von Matthias Nobis untersucht.¹⁶⁹

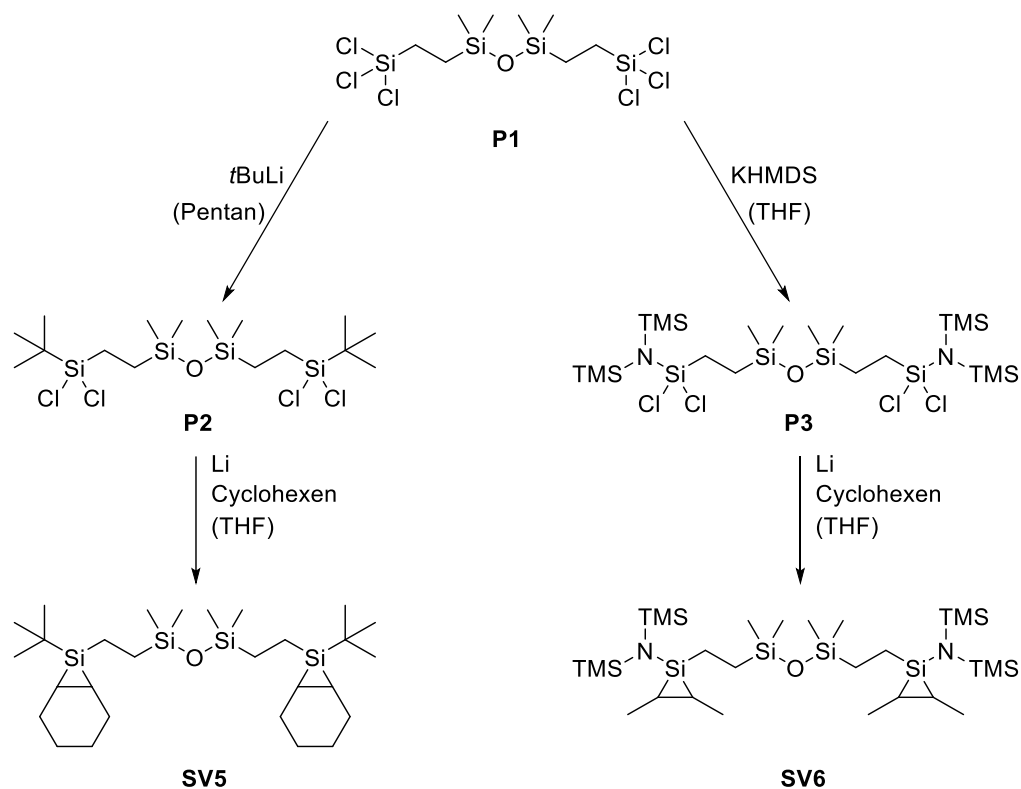


Abbildung 152: Synthese der difunktionalen Silirane **SV5** und **SV6** durch zweifache Substitution von **P1** und anschließender Reduktion mit Li.

Bei allen durchgeführten Synthesen der Disilirane **SV4–SV6** bildete sich als Nebenprodukt ein Polyolefin durch die Oligomerisation oder Polymerisation des Olefins. Im $^1\text{H-NMR}$ treten die Nebenprodukte als extrem breite Signale auf. Der Anteil des Nebenprodukts variierte bei den Synthesen stark und hatte viskose bis harzartige Produktmischungen zur Folge. Die Polymerisation des Olefins wird wahrscheinlich durch intermediäre Silicium-Spezies initiiert. In $^1\text{H-}^{29}\text{Si-HBMC}$ -Messungen der Reaktionsmischungen sind zahlreiche Kopplungen der Polyolefine zu Silicium-Verbindungen (Abbildung 153) erkennbar. Mögliche Initiatoren der Polymerisation könnten Silylenoide bzw. Silyllithium-Spezies sein. Zusätzlich ist auch die Ringöffnung der gebildeten Silirane durch ionische Verbindungen denkbar. Die Zugabe von BHT beeinflusste die Polymerisation nicht merklich und lässt darauf schließen, dass es sich um einen ionischen Polymerisations-Mechanismus handelt. Da sich BHT nicht nachteilig auswirkte, wurde es zur Verhinderung weiterer radikalischer Nebenreaktionen immer zugegeben.

Nach dem Reduktionsschritt liegen die Disilirane **SV4–SV6** als Gemisch mit den Nebenprodukten vor und sind zur weiteren Verwendung nicht geeignet. Die Entfernung des Polyolefins ist aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten, der Instabilität der Silirane und der

hohen Massen problematisch. Klassische Trennverfahren wie Extraktion, Destillation, Sublimation scheiden dadurch aus. Die Isolation der Verbindungen durch Kristallisation wurde in mehreren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen getestet, führte aber nicht zum erwünschten Ergebnis.¹⁶⁹ Das Kristallisationsverhalten der Disilirane ist wahrscheinlich aufgrund der hohen Flexibilität des Siloxan-Bausteins sehr gering.

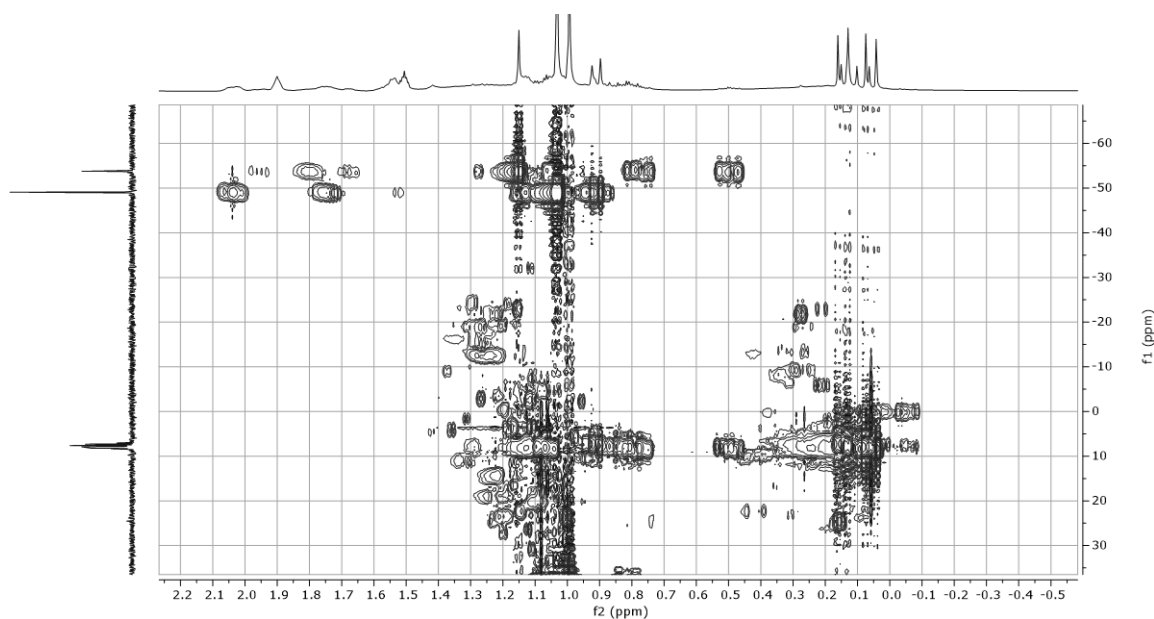


Abbildung 153: ^{29}Si - ^1H -HBMC von SV5. Die breiten Signale des Polyolefin-Nebenprodukts koppeln zu Siliciumverbindungen. Dies deutet auf eine Initiation der Cyclohexen-Polymerisation durch Silicium-Verbindungen hin.

Die Aufreinigung der Produktmischung bzw. die Entfernung des Polymers gelang zufriedenstellend durch *reversed-phase*-Chromatographie. Als stationäre Phase wurde getrocknetes, hydrophobisiertes Silicagel (Silica100/C₈-Phase) in einer Säule verwendet. Konventionelles Kieselgel oder Aluminiumoxid kann aufgrund der Anfälligkeit der Siliran-Gruppen gegenüber Hydroxy-Gruppen nicht verwendet werden. Als Lösungsmittel kommen ebenfalls nur aprotische Lösungsmittel in Frage. Als beste Lösungsmittelkombination stellte sich ein Gemisch aus Pentan und THF im Verhältnis 1:1 heraus. Die verschiedenen Fraktionen wurden *via* ^1H - und ^{29}Si -NMR identifiziert. Der Polyolefin-Gehalt der Fraktionen ist am einfachsten über ^1H -NMR abschätzbar, da die Konzentration der Siliciumatome in den Polymeren sehr gering ist. Die vollständige Abtrennung der Polyolefine aus dem Gemisch war nicht möglich. Dennoch lieferte die Methode eine ausreichende Reinheit zur Untersuchung der Struktur und der grundlegenden Reaktivität der Disilirane SV4–SV6. Die Gesamtausbeute der Siliransynthese wird durch die Verluste durch

die Chromatographie stark geschmälert. Die Effektivität der *reversed-phase*-Chromatographie ist am Beispiel von **SV4** in den folgenden Abbildungen dargestellt (Abbildung 154, Abbildung 155). Die polymeren Nebenprodukte, welche im $^1\text{H-NMR}$ durch sehr breite Signale erkennbar sind, befinden sich in den früheren Fraktionen. Das Disiliran **SV4** konnte aus den späteren Fraktionen mit sehr geringen Anteilen des Polyolefins isoliert werden.

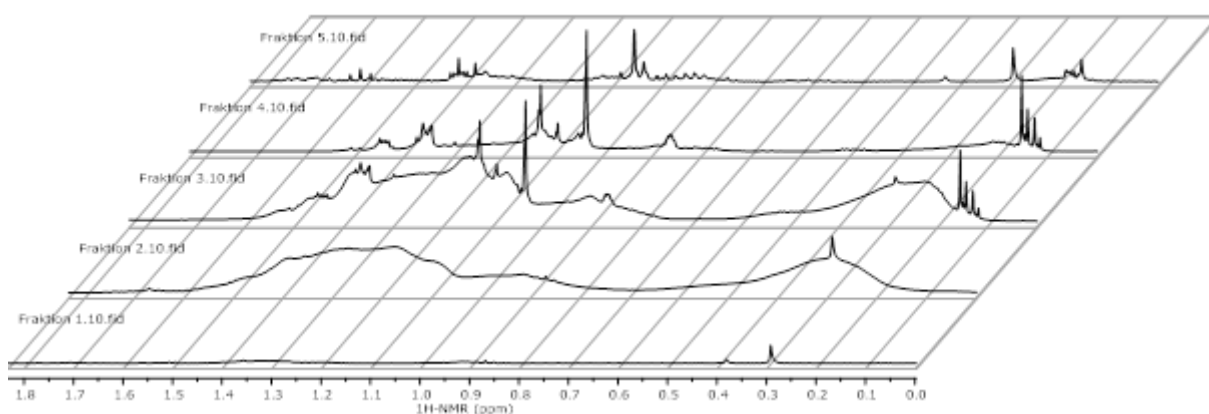


Abbildung 154: $^1\text{H-NMR}$ von mehreren Fraktionen der *reversed-phase*-Chromatographie eines Gemischs aus **SV4** und polymeren Nebenprodukten. Elutionsmittel Pentan/THF (1:1). Fraktion 4 enthält **SV4** in hoher Konzentration und nur noch Spuren der Polyolefin-Nebenprodukte.

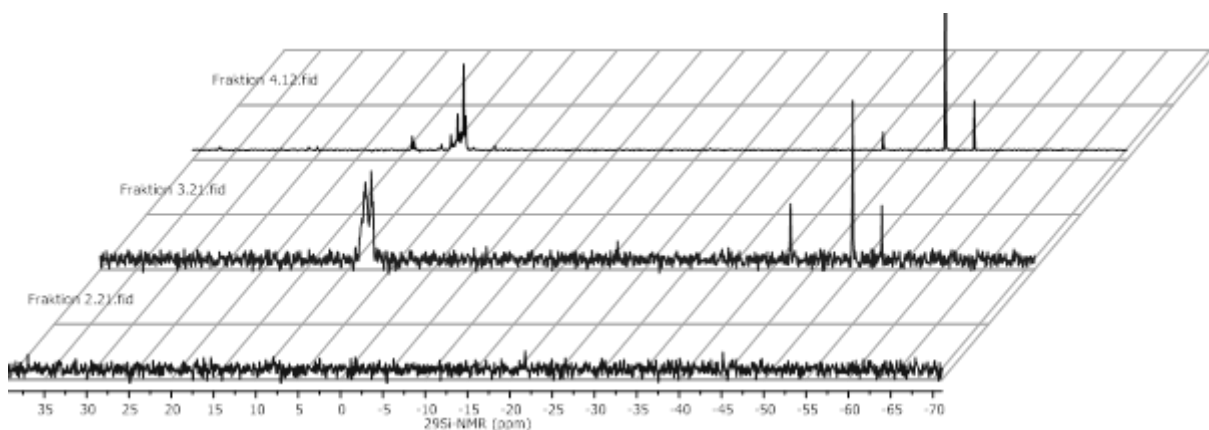


Abbildung 155: $^{29}\text{Si-ig-NMR}$ von mehreren Fraktionen der *reversed-phase*-Chromatographie eines Gemischs aus **SV4** und polymeren Nebenprodukten. Elutionsmittel Pentan/THF (1:1). Fraktion 4 enthält **SV4** in guter Reinheit.

5.10 Reaktivität und Vernetzung difunktioneller Silirane *via* Insertion

Die Stabilität der Disilirane gegenüber Sauerstoff und Wasser wurde durch längere Exposition der Verbindungen an Luft untersucht. Die *t*Bu-substituierten Silirane **SV4** und **SV5** reagierten dabei genauso wie **MS1** und **MS2** zu undefinierten Produktmischungen ab. Das Silazan-stabilisierte Siliran **SV6** überstand Kontakt mit Luft ohne Auswirkung. Auch nach längerem Kontakt mit feuchter Luft konnte keine Reaktion beobachtet werden. Folglich ist **SV6** zumindest bei Raumtemperatur beständig gegenüber Wasser und Sauerstoff und damit ein seltenes Beispiel für ein luftstabiles Siliran. Die hohe Stabilität ermöglicht eine einfachere Aufarbeitung ohne Schutzgas und die Verwendung als Vernetzer an Luft. Die Anwendung von **SV6** ist dadurch sehr viel praktikabler als bei **RV1–RV7** sowie **SV4** und **SV5**. Der größte Nachteil der Siliranvernetzung, die hohe Instabilität der Siliranverbindungen an Luft, wird durch die Verwendung luftstabiler Verbindungen aufgehoben. Die höhere Stabilität wird wahrscheinlich sowohl durch kinetische Stabilisierung als auch durch thermodynamische Stabilisierung durch den Silazan-Rest hervorgerufen.

Weiterhin wurde die thermische Stabilität der Disilirane **SV4–SV6** untersucht. Die Verbindungen wurden dabei unter Schutzgas und ohne Lösungsmittel erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden durch ^1H - und ^{29}Si -NMR untersucht. Die *t*Bu-substituierten Silirane **SV4** und **SV5** zersetzten sich analog zu den monofunktionellen Siliranen bei 140 °C. Aus **SV4** wurde beispielsweise nach einer Stunde bei 140 °C ein kaugummiartiges, hochviskoses Gemisch erhalten. Der Feststoff löste sich in heißem C_6D_6 und ließ sich über einen feinporigen Spritzenfilter filtrieren. Die starke Viskositätssteigerung deutet auf eine thermisch induzierte Oligomerisation bzw. Polymerisation hin. Im ^{29}Si -NMR wurden noch Reste der Silirangruppen festgestellt. Zusätzlich wurden zwei neue Signal-Gruppen, bestehend aus mehreren Peaks bei +23 ppm und +17 ppm gemessen. Die Reaktion verläuft folglich einigermaßen definiert und eine undefinierte radikalische Zersetzung kann hiermit ausgeschlossen werden. Im ^1H -NMR deuten zwei sehr breite Peaks ebenfalls stark auf ein Polymer hin. Nach zwei Stunden Reaktionsdauer bei 140 °C wurde anstatt einer zähviskosen Masse ein fester Schaum erhalten. Die Blasenbildung resultiert durch die Freisetzung von 2-Buten, welches aus dem zähviskosen Gel nicht mehr entweichen kann. Der charakteristische Geruch von 2-Buten ist deutlich wahrzunehmen. Der erhaltene Schaum war sehr spröde und ließ sich selbst in kochendem C_6D_6 oder THF nicht lösen. Dies ist ein Indiz für eine Vernetzungsreaktion. Die hohe Sprödigkeit ist durch die sehr kurzkettigen

Verbindungen zwischen den Knotenpunkten zu erwarten (**SV4**). Das erhaltene Polymer quillt in organischen Lösungsmitteln und lässt sich anschließend nicht filtrieren. Im Lösungsmittel wurde nach der Quellung mit C₆D₆ oder THF-d₈ im NMR kein Siliran mehr gefunden, was auf einen vollständigen Verbrauch hindeutet. Im ²⁹Si-NMR wurden analog zu den vorherigen Messungen die zwei Signale des Produkts bei +23 ppm und +17 ppm gemessen. Die gemessenen löslichen Produkte sind wahrscheinlich unvernetzte Oligomere. Es kann davon ausgegangen werden, dass es infolge der Thermolyse von **SV4** zu einer Kettenverlängerungsreaktion kommt, welche die starke Viskositätserhöhung zur Folge hat. Ebenso scheint es einen Mechanismus zu geben, der zur Vernetzung der difunktionellen Verbindung führt. Bei der Reaktion der Silirane wird 2-Buten als Gas freigesetzt, welches zur Aufschäumung des Polymers führt. Die hohe Sprödigkeit des Endprodukts und die Unlöslichkeit sprechen für eine hohe Vernetzungsdichte. Der Mechanismus der Reaktion bleibt ungeklärt, da die NMR-Daten keine Strukturanalyse zulassen. Die Signale der gemessenen Reaktionsprodukte liegen im Bereich von Disilanen. Eine Möglichkeit der Vernetzung könnte deshalb die Reaktion von drei intermediären Silylenen sein, die durch Trimerisation entweder zu einem Cyclotrisilan oder einer linearen Struktur reagieren (Abbildung 156). Zur Bildung der vernetzenden Strukturen ist auch der Umweg über das ebenfalls hochreaktive Disilen möglich, welches ein weiteres Silylen addieren kann.^{52, 87}

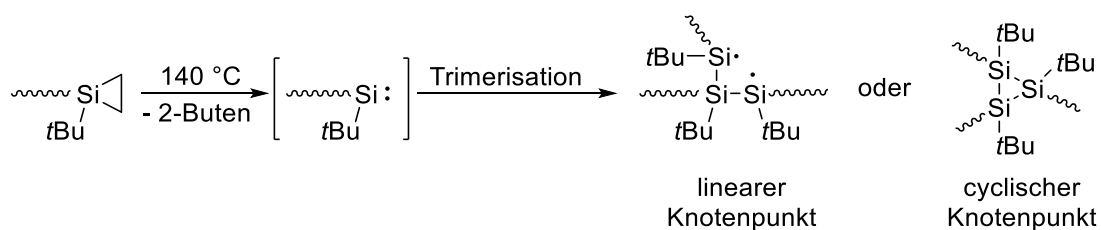


Abbildung 156: Schematische Darstellung eines möglichen Vernetzungsmechanismus von Disiliran **SV4** durch Trimerisation der gebildeten Silylene. Es sind somit cyclische Knotenpunkte oder hochvernetzte

Das Silazan-substituierte Disiliran **SV6** zersetzte sich vollständig nach 16 h bei 140 °C unter Schutzgas. Es erfolgte keine Änderung der Viskosität und das Produkt löste sich gut in C₆D₆. Im ²⁹Si-NMR wurde der vollständige Verbrauch der Silirangruppen festgestellt. Im Gegensatz zu **SV4** war hier kein definiertes Produkt erkennbar. Im ¹H-NMR deuten breite und undefinierte Signale auf eine undefinierte Zersetzung und keine Polymerisation hin.

Möglicherweise ist die sterische Abstoßung der großen NTMS₂-Gruppen zu groß für eine Reaktion zweier Silylene.

Für den grundlegenden Beweis einer funktionierenden Silylenvernetzung wurde Disiliran **SV4** mit einfachen, monofunktionellen Modellverbindungen umgesetzt und die Reaktionsprodukte untersucht. Für das Konzept der Vernetzung von Siloxanen durch Silylene sind vor allem Hydridosilane und Hydridosiloxane von Bedeutung (Si–H-Insertion). Als Modellverbindungen wurden deshalb Triethylsilan als Vertreter für Hydridosilane und Pentamethyldisiloxan und 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan als Vertreter für Hydridosiloxane ausgewählt.

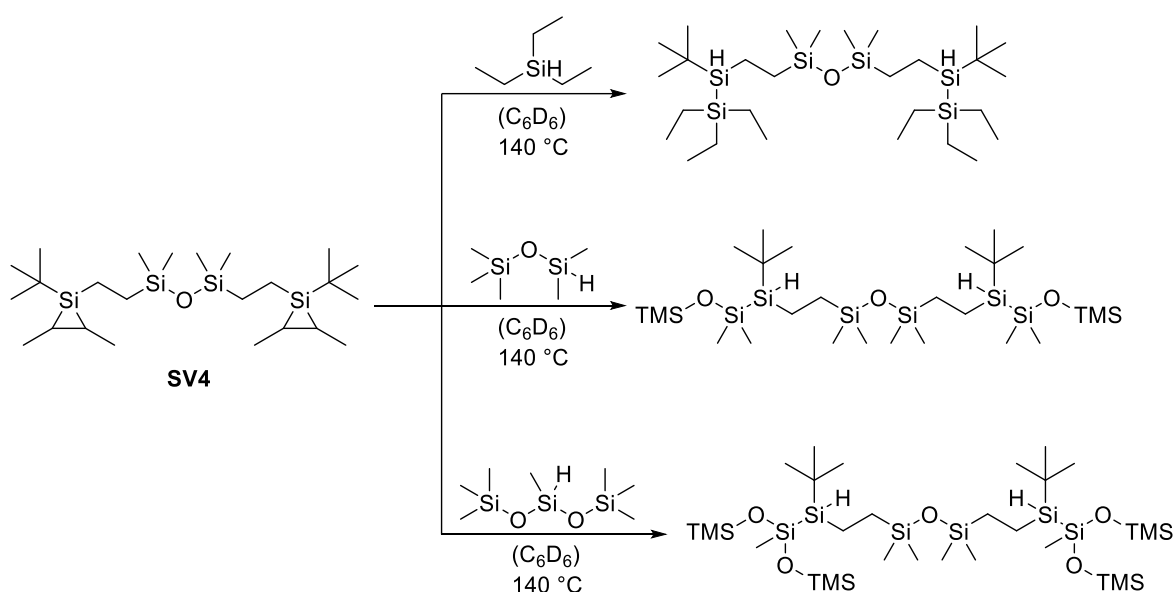


Abbildung 157: Modellreaktionen von **SV4** mit monofunktionellen Hydridosilanen bzw. Hydridosiloxanen zum proof-of-principle. Thermolyse von **SV4** bei 140 °C in geschlossenen Röhren. Untersuchung der Reaktionsprodukte via NMR.

Die Modellverbindungen wurden mit **SV4** in C₆D₆ gelöst und in verschlossenen NMR-Röhren bei 140 °C thermolysiert. Die dabei gebildeten Silylene reagierten mit den Modellverbindungen wie erwartet *via* Si–H-Insertion und die Produkte wurden im NMR identifiziert (Abbildung 157). Die Reaktion mit Triethylsilan erfolgte sehr schnell und ergab ausschließlich das erwartete Produkt. Beide Edukte konnten vollständig umgesetzt werden. Die Reaktion mit Pentamethyldisiloxan verlief hingegen langsamer und weniger selektiv. Neben dem erwarteten disubstituierten Produkt wurden auch Nebenprodukte festgestellt. Dies deutet auf eine geringere Reaktivität von Hydridosiloxanen gegenüber den

intermediären Silylenen hin. Diese Vermutung wird bestätigt durch die noch langsamere und weniger selektive Reaktion von **SV4** mit 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan. Auch hier wurde das erwartete Produkt von Nebenprodukten begleitet. Die Reaktion verlief mit dem Trisiloxan insgesamt deutlich langsamer. Je schlechter die Si–H-Gruppe zugänglich ist, desto langsamer verläuft die Reaktion und desto mehr Nebenprodukte werden gebildet. Die Si–H-Funktion des Trisiloxans ist hier durch zwei Trimethylsiloxy-Gruppen besonders gut abgeschirmt. Die Ergebnisse zeigen, dass Disilirane wie **SV4** erfolgreich zur Vernetzung von Hydridosiloxanen *via* Insertionsreaktion eingesetzt werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydridosiloxane in Lösung ist jedoch sehr gering. Es ist davon auszugehen, dass die Insertionsreaktion ohne Lösungsmittel und in offenen Reaktionsbehältnissen schneller abläuft. Durch das entweichen des 2-Butens aus dem Reaktionsgemisch wird die Rückreaktion der Silylene zu Siliranen unterdrückt, wodurch die Silylene zwingend abreagieren. Kinetische Studien zu den beschriebenen Reaktionen wurden in der Masterarbeit von Matthias Nobis durchgeführt.¹⁶⁹

Aufbauend auf den Insertions-Experimenten mit monofunktionellen Hydridosilanen wurden weitere Studien mit multifunktionellen Hydridosiloxan-Verbindungen durchgeführt. Als tetrafunktionelle Modellverbindung für Vernetzungsexperimente wurde 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan (TMCTS) ausgewählt. Als Vertreter für polymere Hydridosiloxane wurden das kurzkettige Hydridosiloxan **HS1** mit hoher Si–H-Dichte und das langkettige Hydridosiloxan **HS2** mit niedriger Si–H-Dichte untersucht. Aufgrund der geringen verfügbaren Mengen konnten nur einige ausgewählte Experimente mit **SV4** und **SV6** durchgeführt werden. Wegen der schlechten Mischbarkeit durch die hohe Viskosität wurden die Reaktanden unterhalb der Thermolysetemperatur bei 100 °C ohne Lösungsmittel homogenisiert. Die Reaktionsmischungen wurden anschließend unter Argon bei 140 °C und je nach Verbindung in einem geschlossenen oder offenen Glas thermolysiert.

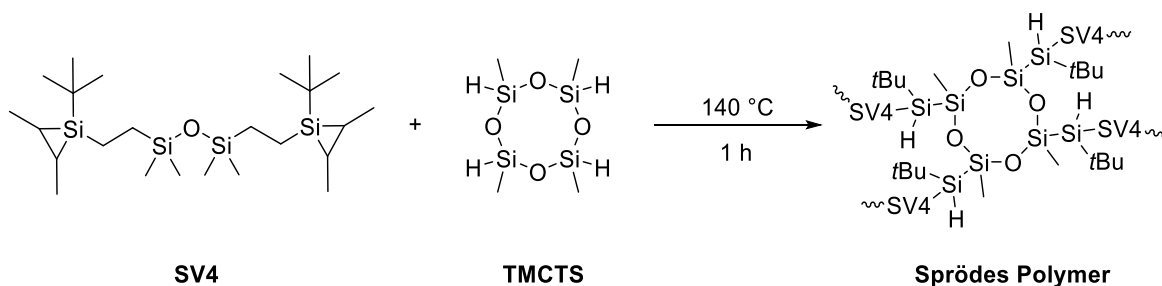


Abbildung 158: Silylen-Insertionsvernetzung von Disiliran **SV4** mit 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan (TMCTS) unter Thermolyse-Bedingungen.

Disiliran **SV4** wurde mit TMCTS in einem Siliran/Si–H-Verhältnis von 1.5 umgesetzt (Abbildung 158). Der Überschuss des Silirans wurde eingesetzt, da **SV4** Homo-Polymerisieren kann und zusätzlich, um die Verunreinigung durch das Polyolefin auszugleichen. Die Thermolyse des Gemischs wurde wegen des Siedepunkts von TMCTS unterhalb der Thermolysetemperatur in einem geschlossenem Glas durchgeführt. Nach einer Stunde Reaktionsdauer wurde ein klares, farbloses und nicht-klebriges Polymer erhalten. Das Polymer wies Gaseinschlüsse in Form von kleinen Bläschen auf, die durch die Abspaltung von 2-Buten hervorgerufen werden. Der charakteristische Geruch von 2-Buten war stark wahrnehmbar. Das Polymer war auf Druckbelastung leicht elastisch, riss aber schnell bei größeren Belastungen. Die beobachtete Sprödigkeit des Materials ist durch den Einsatz kurzkettiger Reaktanden zu erwarten und bestätigt einen hohen Vernetzungsgrad. Das Polymer war in C₆D₆ unlöslich und quoll auf. In der Extraktionslösung konnte durch ²⁹Si-NMR keine Silicium-Verbindung nachgewiesen werden. Im ¹H-NMR wurden sehr breite Signale vorgefunden, die der Polyolefin-Verunreinigung von **SV4** zuzuschreiben sind. Die Extraktion und anschließende NMR-Messung bestätigen, dass TMCTS am Vernetzungsprozess beteiligt ist und in gebundener Form im Polymer vorliegt. Die alleinige Homo-Vernetzung von **SV4** kann hierdurch ausgeschlossen werden. Durch die erhaltenen mechanischen Eigenschaften und der Unlöslichkeit des Polymers kann von einer Vernetzungsreaktion *via* Si–H-Insertion ausgegangen werden. Ein eindeutiger Nachweis der theoretisch entstehenden Disilan-Bindungen konnte jedoch nicht erhalten werden. **SV4** wurde mit TMCTS in weiteren Mischungsverhältnissen umgesetzt. Schon bei äquimolaren Bedingungen (Siliran/Si–H-Verhältnis 1.0) wurde ein festes Elastomer erhalten, welches in organischen Lösungsmitteln ebenfalls nur quillt und keine extrahierbaren Silicium-Bestandteile enthält. Dieses Ergebnis deutet insgesamt auf eine vollständige Vernetzung von **SV4** und TMCTS. Die Insertion in die Si–H-Bindung ist gegenüber der Homo-Vernetzung bevorzugt, sonst wäre TMCTS extrahierbar.

Disiliran **SV4** wurde weiterhin mit einem kurzkettigen Hydrido-Dimethylsiloxan **HS1** umgesetzt (Abbildung 159). Das getestete **HS1** weist einen hohen Gehalt an Si–H-Gruppen auf (~30 %) und hat eine mittlere Molmasse von ca. 2400 g/mol. Die Si–H-Gruppen befinden sich sowohl in der Kette als auch am Kettenende. Sowohl die hohe Konzentration der angreifbaren Gruppen als auch die Stellung am Kettenende sollen die Reaktivität gegenüber dem Vernetzer erhöhen. **SV4** wurde im Unterschuss eingesetzt, um eine

eventuelle Eigenvernetzung der Silirane untereinander zu vermeiden. Das Verhältnis der funktionellen Gruppen wurde so gewählt, dass mindestens drei der durchschnittlich 10 Si-H-Gruppen mit einem Silylen reagieren können.

Nach 24 h Reaktionsdauer bei 140 °C in einem geschlossenen Behältnis wurde ein gelatineartiges, blasenfreies und nicht-klebriges Polymer erhalten. Das Polymer reagierte auf leichten Druck elastisch und zeigte bei größeren Belastungen ein stark sprödes Verhalten. Das Elastomer löste sich nicht in organischen Lösungsmittel, sondern quoll stark zu einem Gel. Eine NMR-Analyse war aufgrund der hohen Viskosität der gequollenen Mischung nicht möglich. Die hohe Quellfähigkeit und das elastische Verhalten deuten auf eine erfolgreiche Vernetzung mit einem niedrigen Vernetzungsgrad hin. Aufgrund der niedrigen verwendeten Vernetzer-Konzentration war der niedrige Vernetzungsgrad zu erwarten. Das erfolgreiche Experiment bestätigt das Konzept der Silylenvernetzung von Hydridosiloxanen (siehe Kapitel 5.1).

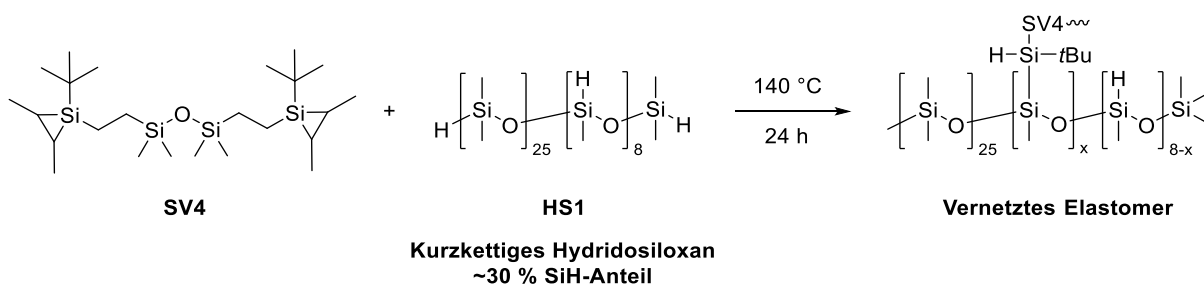


Abbildung 159: Silylen-Insertionsvernetzung von Disiliran **SV4** mit dem kurzkettigen Hydrido-Dimethylsiloxan **HS1** mit hohem Si-H-Anteil. Die Thermolyse des Gemischs ergab ein elastisches, aber sprödes Polymer ohne Gaseinschlüsse.

Industriell verwendete Hydridosiloxane zur Additionsvernetzung weisen im Vergleich zum getesteten Hydridosiloxan **HS1** (Abbildung 159) geringere Si-H-Konzentrationen und deutlich höhere mittlere Molmassen auf. Aus diesem Grund wurde **SV4** mit einem langkettigen Hydrido-Dimethylsiloxan **HS2** umgesetzt (55.000 g/mol). **HS2** besitzt im Schnitt nur ca. 6 Si-H-Funktionalitäten (0.5–1 % Si-H), von denen mindestens drei reagieren müssen, um eine Vernetzung zu erreichen. Das Mischungsverhältnis wurde, bezogen auf das Verhältnis zwischen Siliran und Hydrid, im Bereich von 1.0–33.3 variiert. Bei Mischungsverhältnissen zwischen 1.0 und 1.5 (äquimolar und leichter Siliranüberschuss) wurde nach 24 h Thermolysedauer bei 140 °C ein festes, aber klebriges Elastomer erhalten. Die Klebrigkeit der Produkte wird durch eine unvollständige

Vernetzung hervorgerufen (Untervernetzung). Bei höheren Siliranüberschüssen (3.3, 33.3) wurde ein festes, nicht-klebriges Elastomer erhalten. Die Polymere wiesen keine Blasen auf, hatten aber den charakteristischen Geruch nach 2-Buten. Die Konsistenz der Polymere war sehr weich und gelartig. Bei mechanischer Belastung wiesen sie ein elastisches Verhalten auf und waren deutlich weniger spröde als die Polymere aus **HS1**.

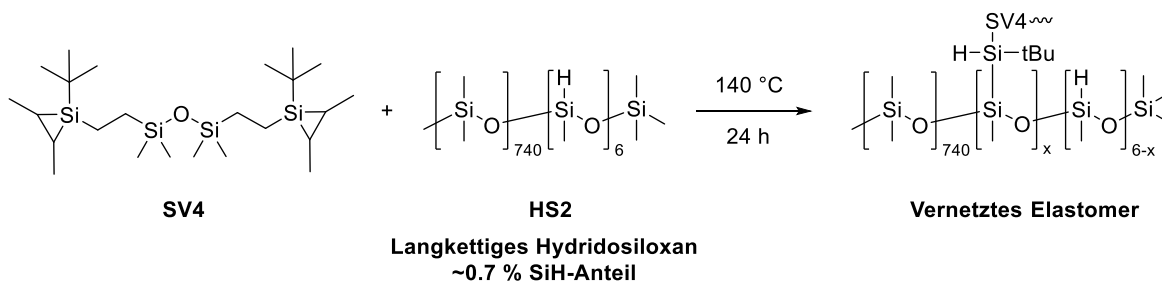


Abbildung 160: Silylen-Insertionsvernetzung von Disiliran **SV4** mit dem hochmolekularen Hydrido-Dimethylsiloxan **HS2** mit sehr geringem Si-H-Gehalt. Die Thermolyse des Gemischs liefert bei Siliran-Überschüssen ein vernetztes Elastomer.

Die Produkte beweisen eine erfolgreiche Vernetzung von **SV4** mit **HS2** via Silylen-Insertionsreaktion. Trotz der sehr niedrigen Konzentration von Si-H-Gruppen in **HS2** konnte dieses vernetzt werden. Die mechanischen Eigenschaften deuten auf einen geringen Vernetzungsgrad hin, der aufgrund der niedrigen Si-H-Konzentration und deren Verteilung innerhalb der Kette zu erwarten war. Im Vergleich zu den Experimenten mit 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan, welches schon recht träge reagierte, sind die Si-H-Gruppen in **HS2** zusätzlich durch die lange Polymerkette geschützt. Das Ergebnis lässt trotzdem auf eine hohe Selektivität der Silylene für die Si-H-Gruppen schließen; allerdings ist eine zusätzliche Homo-Vernetzung von **SV4** nicht ausgeschlossen. Speziell bei einem sehr hohen Siliranüberschuss (33.3 Äq.) ist von einer zusätzlichen Vernetzung durch die Reaktion des Vernetzers mit sich selbst auszugehen. Eine weitere Möglichkeit, die die erfolgreiche Vernetzung mit großen Überschüssen des Silirans erklärt, ist die serielle Si-H-Insertion (Abbildung 164). Durch die Insertion eines Silylens in eine Si-H-Gruppe des Hydridosiloxans entsteht ein Disilan mit einer neuen Hydrido-Funktionalität als verknüpfende Bindung. Das neu entstandene Hydridosilan kann wiederum mit einem weiteren Silylen reagieren. Auf diese Weise kann jede einzelne Si-H-Gruppe des Hydridosiloxans ein verzweigtes Netzwerk ausbilden.

Disiliran **SV6**, welches unter Thermolyse-Bedingungen keine Eigenvernetzung zeigte, wurde ebenfalls mit Hydridosiloxan **HS1** umgesetzt. Die Thermolyse (Schutzgas) eines Gemisches aus **SV6** und **HS1** mit großem Si-H Überschuss (Siliran:Si-H-Verhältnis=0.3) ergab ein durchsichtiges Elastomer ohne Blasen. Das Polymer war absolut unlöslich in organischen Lösungsmitteln, wodurch eine NMR-Analyse der löslichen Bestandteile nicht möglich war. Die gelatineartige Konsistenz des Polymers ist auf eine Untervernetzung zurückzuführen. Auf Druckbelastung reagierte das Polymer mit elastomerem Verhalten. Da **SV6** selbst (ohne H-Siloxan) in den vorherigen Untersuchungen nicht polymerisierte, ist dieses Ergebnis ein eindeutiger Beweis für eine Silylen-Insertionsvernetzung.

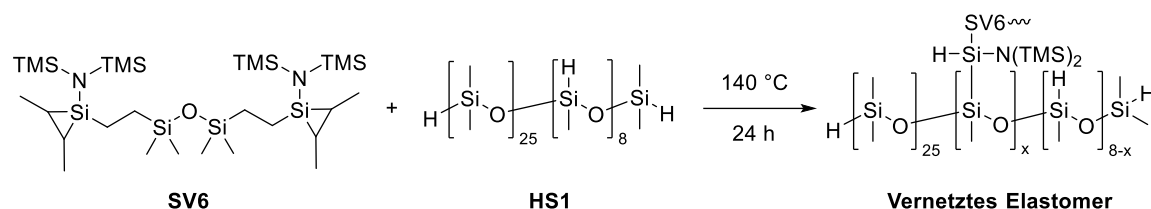


Abbildung 161: Silylen-Insertionsvernetzung von Disiliran **SV6** mit dem kurzkettingen Hydrido-Dimethylsiloxan **HS1** mit hohem Si-H-Anteil. Die Thermolyse des Gemisches ergab ein vernetztes Polymer ohne Gaseinschlüsse.

Weiterhin wurde das Disiliran **SV6** auch mit einem Silanol-terminierten PDMS umgesetzt. **SV6** wurde speziell wegen der Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff bei Raumtemperatur für diese Experimente ausgewählt. Potenziell vorhandenes Restwasser in **SM3** oder durch Eigenkondensation entstehendes Wasser ist dadurch weniger problematisch als bei **SV4**. Da beide Reaktanden nur difunktionell sind, ist theoretisch nur eine Kettenverlängerung in Form einer klassischen Stufenpolymerisation möglich. Mechanistisch sind sowohl Siliran-Ringöffnung (Polyaddition) als auch Silylen-Insertion (Polykondensations-ähnlich) in der Lage **SV6** und **SM3** zu verknüpfen.

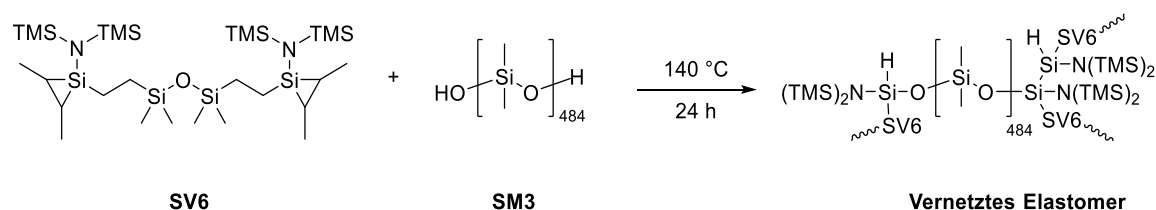


Abbildung 162: Silylen-Insertionsvernetzung von Disiliran **SV6** mit dem Silanol-terminierten PDMS **SM3**. Die Thermolyse des Gemisches ergab ein vernetztes, farbloses Elastomer.

Für einen grundlegenden Test wurde **SV6** im Überschuss eingesetzt (Siliran:Si–OH-Verhältnis=2.0). Nach der Thermolyse des Gemischs bei 140 °C für 24 h wurde ein weiches, farbloses und klares Polymer erhalten. Bei mechanischer Belastung wies das Polymer ausgeprägte elastomere Eigenschaften auf. Das elastomere Verhalten und die nicht-klebrige Oberfläche sind starke Indizien, die mehr für eine Vernetzung als für eine lineare Stufenpolymerisation sprechen. Die Unlöslichkeit des Elastomers in organischen Lösungsmitteln ist zusätzlich ein klares Indiz für ein vernetztes Polymer.

Mechanistisch kann die Vernetzung der jeweils nur difunktionellen Reaktanden durch eine kaskadenartige Reaktion erklärt werden (Abbildung 164). Durch die thermische Aktivierung wird das Siliran fragmentiert und das entstandene Silylen insertiert in die endständige Silanol-Bindung des Prepolymers. Aus dieser Insertionsreaktion entsteht eine Siloxan-Verbrückung und zusätzlich eine Si–H-Funktionalität am Si-Atom des Vernetzer-Moleküls. Die Si–H-Gruppe kann wiederum mit einem weiteren Silylen in einer Insertionsreaktion reagieren. Durch die Insertion des Silylens in die neue Si–H-Bindung entsteht eine Disilan-Gruppe, die ebenfalls eine angreifbare Si–H-Funktionalität besitzt (Hydridodisilan). Folglich kann aus jeder Silanol-Funktionalität durch eine sukzessive Insertionsreaktion ein hochvernetzter Knotenpunkt entstehen. Voraussetzung für diesen Vernetzungsmechanismus ist ein Überschuss des Siliranvernetzers.

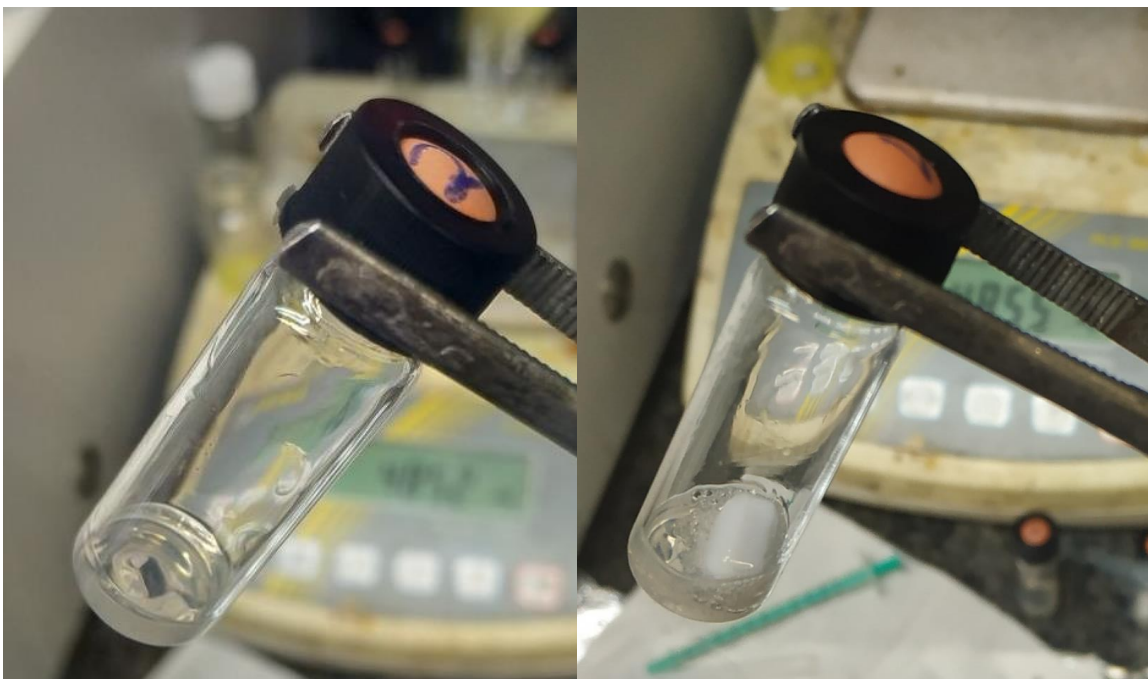


Abbildung 163: Durch Silylen-Insertion vernetzte Gemische aus **SV4** und **HS1** bzw. **HS2**.

Ergebnisse und Diskussion, Reaktivität und Vernetzung difunktioneller Silirane via Insertion

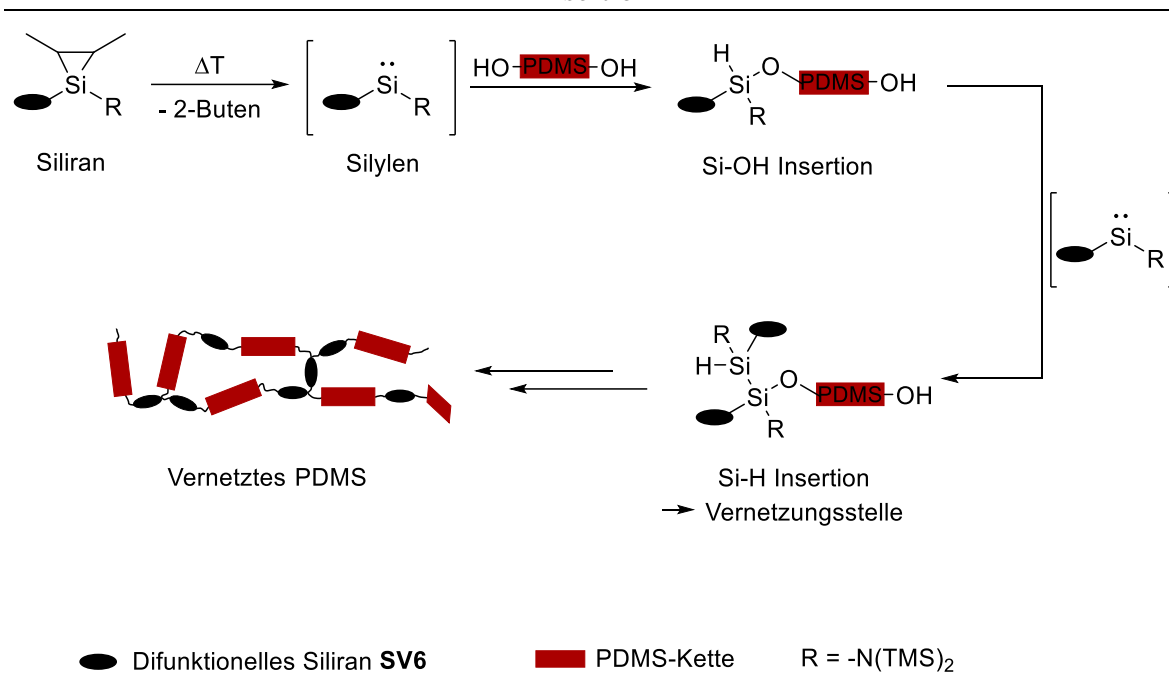


Abbildung 164: Postulierter Reaktionsmechanismus der Vernetzung von difunktionellen Siliranen mit difunktionellen Siloxanolen oder Hydridosiloxanen via Insertion der intermediären Silylene in die Silanol-Bindungen und darauffolgender Insertion in die hierdurch gebildeten Hydridosilane.

Die erfolgreiche Vernetzung deutet darauf hin, dass bei der Reaktion von **SV6** mit **SM3** bevorzugt Silylen-Insertion anstatt Ringöffnung stattfindet. Bei der Siliran-Ringöffnung durch ein Silanol entsteht keine vernetzbare Si-H-Gruppe, sondern ein unreaktiver Alkan-Substituent. Der charakteristische Geruch nach 2-Buten sowie der Druckaufbau im Reaktionsgefäß sprechen ebenfalls für die Silylen-Insertion. Modellreaktionen von **SV4** und **SV6** mit Triphenylsilanol konnten zudem zeigen, dass **SV6** eine wesentlich höhere Stabilität gegenüber der Ringöffnung durch das Silanol besitzt.¹⁶⁹

Insgesamt bilden die Ergebnisse einen klaren Beweis für das Funktionieren des Silylen-Insertionskonzepts (Kapitel 5.1). Im Gegensatz zu den multifunktionellen Siliranen **RV1**–**RV7** zur Ringöffnungsvernetzung sind die getesteten Disilirane **SV4** und **SV6** aufgrund ihres unterschiedlichen Aufbaus als universelle Vernetzer für die wichtigsten industriellen Siloxanbausteine (Si-H, Si-OH) zu sehen. Die mögliche Eigenvernetzung ist eine zusätzliche nützliche Eigenschaft der Verbindungen, die den Vernetzungsgrad erhöhen kann. Die aus den Vernetzungsexperimenten erhaltenen Elastomere ergaben zwar noch keine brauchbaren Eigenschaften, dennoch sind die Ergebnisse als erste Tests ohne Optimierung vielversprechend und bilden die Basis für weitere Verbesserungen. Mit höherwertigen Analoga von **SV4** und **SV6** könnten voraussichtlich sowohl Vernetzungsgrad als auch Vernetzungsdichte gesteigert werden.

6 Zusammenfassung

Polysiloxane (Silikone) sind aufgrund ihrer herausragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Im Gegensatz zu den klassischen Kohlenstoff-basierten Polymeren zeigen hochmolekulare Polysiloxanketten noch ein leichtes Fließverhalten. Um einen stabilen Feststoff zu erhalten, müssen die Ketten durch Vernetzung immobilisiert werden.¹⁸ Die industrielle Vernetzung von Siloxanen basiert auf den drei konventionellen Methoden Hydrosilylierung, Kondensationsvernetzung und radikalische Vernetzung. Die Vernetzungsmethoden bringen unterschiedliche Vor- und Nachteile und werden je nach Produkthanforderung eingesetzt. Die Kondensationsvernetzung von Siloxanolen ist beispielsweise eine sehr einfache und kosteneffiziente Methode. Neben der Freisetzung von Kondensationsprodukten ist der hauptsächliche Nachteil der Methode die langsame Vernetzungsgeschwindigkeit, welche die Verwendung von Metallkatalysatoren (z. B. Sn-basiert) erforderlich macht. Additionsvernetzende Systeme basieren auf der Edelmetall-katalysierten Hydrosilylierung von Hydridosiloxanen mit Vinylsiloxanen und sind in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Nebenproduktbildung der Kondensationsvernetzung überlegen. Obwohl die katalytisch aktiven Metalle (z. B. Pt, Rh) hohe Aktivitäten aufweisen und nur in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden, ist die Additionsvernetzung der teuerste Vernetzungsprozess. Die wertvollen Katalysatoren verbleiben nach dem Vernetzungsprozess im Polymer und können nicht zurückgewonnen werden. Auf diese Weise gehen beispielsweise jedes Jahr 4–6 t des Edelmetalls Platin verloren.¹⁷⁰ Die Erhöhung der Katalysator-Effizienz ermöglicht zwar immer niedrigere Konzentrationen, stellt aber insgesamt keine Lösung für das eigentliche Problem (Verschwendung und Kontamination) dar.⁵

In dieser Arbeit werden zwei neue Vernetzungsverfahren für Polysiloxane vorgestellt, die auf den Einsatz von Metallkatalysatoren vollständig verzichten und dennoch die Vorzüge der konventionellen Methoden bieten. Um mit den hohen Aktivitäten der Katalysatoren konkurrieren zu können, werden hochreaktive Silylen- und Siliranverbindungen eingesetzt. Während für die verwandten Carbene mehrere industrielle Anwendungen bekannt sind, stellt die vorgestellte Vernetzungsmethode die erste Anwendung für Silylene in der angewandten Chemie dar.⁶⁸ Als stabile Vorstufen für die hochreaktiven Silylene kommen multifunktionelle Siliranverbindungen zum Einsatz, welche durch thermische Fragmentierung aktiviert werden können. Die *in-situ* erzeugten Silylene insertieren in viele

Bindungen (Si–H, –OH, Si–OR) in einer Additionsreaktion. Zusätzlich reagieren Silirane mit nukleophilen Verbindungen wie Silanolen in einer Ringöffnungsreaktion. Durch diese zwei Reaktivitäten werden alle wesentlichen funktionellen Gruppen (Si–H, Si–OH, Si–Vinyl, Si–OR) der industriellen Silikonchemie abgedeckt und ermöglichen die Verwendung bestehender Prepolymere.

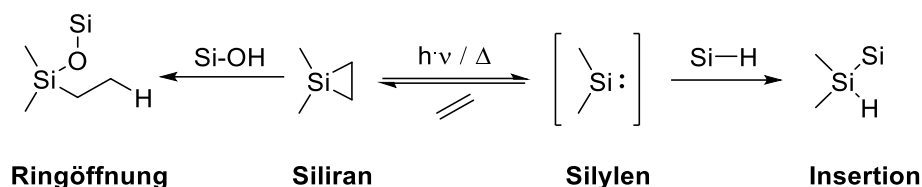
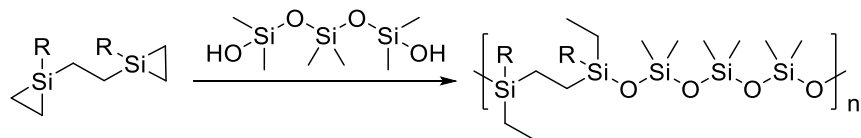


Abbildung 165: Silirane reagieren mit Nucleophilen via Ringöffnung und sind zusätzlich eine effektive Silylen-Quelle. Die durch Thermolyse freigesetzten Silylene reagieren via Insertion mit vielen funktionellen Gruppen.

Auf der Basis der vielfältigen Reaktivität der Silirane ergeben sich zwei unterschiedliche Vernetzungskonzepte (Abbildung 166). Die Siliran-Ringöffnung ermöglicht beispielsweise die Abspaltprodukt-freie Vernetzung von Si–OH-terminierten Polysiloxanen mit mindestens trifunktionellen Siliranverbindungen. Ein Vorteil der Methode ist die Ausbildung von stabilen Siloxanbindungen, welche die Struktur des Siloxan-Backbones fortsetzen. Durch die thermische Aktivierung der multifunktionellen Silirane entstehen multifunktionelle Silylene, die zur Vernetzung von Hydridosiloxanen oder Alkoxysilanen geeignet sind. Durch die Insertion der Silylene in Si–H- oder Si–OR-Gruppen werden Disilane als Vernetzungspunkte gebildet.

Vernetzung durch Siliran-Ringöffnung



Vernetzung durch Silylen-Insertion

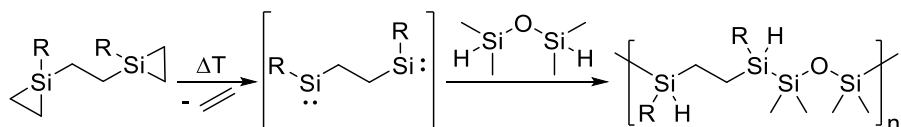


Abbildung 166: Schematische Darstellung der Vernetzung von Siloxanen via Siliran-Ringöffnung oder Silylen-Insertion. Als Siloxan-Prepolymere eignen sich industrielle Standardverbindungen wie z. B. Siloxanole oder Hydridosiloxane.

Die Synthese und Reaktivität von Siliranverbindungen wurden anhand von einfachen Modellverbindungen untersucht. Die Reduktion von Dihalogenasilanen in Anwesenheit eines Alkens erwies sich als effektivste Synthesemethode für Silirane. Verflüssigtes 2-Buten und Cyclohexen in großen Überschüssen (40 Äq.) eignen sich aufgrund der Kosteneffizienz und des niedrigen Siedepunkts besonders gut als olefinische Trapping-Verbindungen. Als effektivstes Reduktionsmittel stellte sich eine Legierung aus Lithium und Natrium heraus (2.5 % Na). Bromsilane sind Chlorsilanen durch ihre höhere Reaktivität und bessere Selektivität generell überlegen. Mehrere monofunktionelle Silirane wurden durch die Reduktionsmethode zum Vergleich synthetisiert, wobei sich die literaturbekannten *t*Bu₂-Silirane als bester Kompromiss zwischen Stabilität und Reaktivität erwiesen.¹¹⁶ Sterisch weniger gut abgeschirmte Silirane sind bei Raumtemperatur instabil und daher nicht für die Siliranvernetzung geeignet. In Modellreaktionen wurden die für die Vernetzungskonzepte erforderlichen Reaktivitäten der Silirane untersucht. Es wurde gezeigt, dass Silirane bei Raumtemperatur gegenüber Nukleophilen stabil sein können und durch thermische Aktivierung *via* Ringöffnung selektiv zu den erwarteten Ringöffnungsprodukten reagieren. Dies ist eine Grundvoraussetzung für Einkomponenten-Systeme, die durch Hitze vernetzt werden sollen. Die Umsetzung der untersuchten Silirane mit Hydridosilanen und Alkoxysilanen unter Thermolysebedingungen (140 °C) lieferte selektiv und in fast quantitativen Ausbeuten die erwarteten Insertionsprodukte. Das Rückgrat von Polysiloxanen ist absolut stabil gegenüber Silylenen und kann von diesen nicht fragmentiert werden.

Durch einen katalytischen Transfer der Silylen-Einheiten der monofunktionellen Silirane auf multifunktionelle Vinylverbindungen gelang die Synthese der multifunktionellen Siliran-Vernetzer **RV1–RV7** (Abbildung 167). Als geeignetste Silylen-Quelle stellte sich 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran heraus, welches das Reaktionsgleichgewicht durch die Freisetzung des gasförmigen 2-Butens auf die Produktseite verschiebt. Unter Verwendung eines leichten Überschusses des monofunktionellen Silirans können Vinylverbindungen schnell und quantitativ zu multifunktionellen Siliranvernetzern umgesetzt werden. Als Vinyl-Substrate eignen sich vor allem industrielle Massenprodukte wie z. B. Poly(Vinylmethylsiloxane). Grundsätzlich konnten alle getesteten Vinyl-Substrate erfolgreich in Siliranvernetzer umgewandelt werden. Die Bandbreite reicht von der difunktionellen Verbindung **RV1** bis zum hochmolekularen Siliranvernetzer **RV7** mit 34000 g/mol und ~30 Siliran-Einheiten. Die synthetisierten Vernetzer sind farblose Öle oder Harze und bei Raumtemperatur unter Schutzgas unbegrenzt lagerfähig. Ohne Reaktionspartner sind die Verbindungen sogar dauerhaft bei 140 °C stabil.

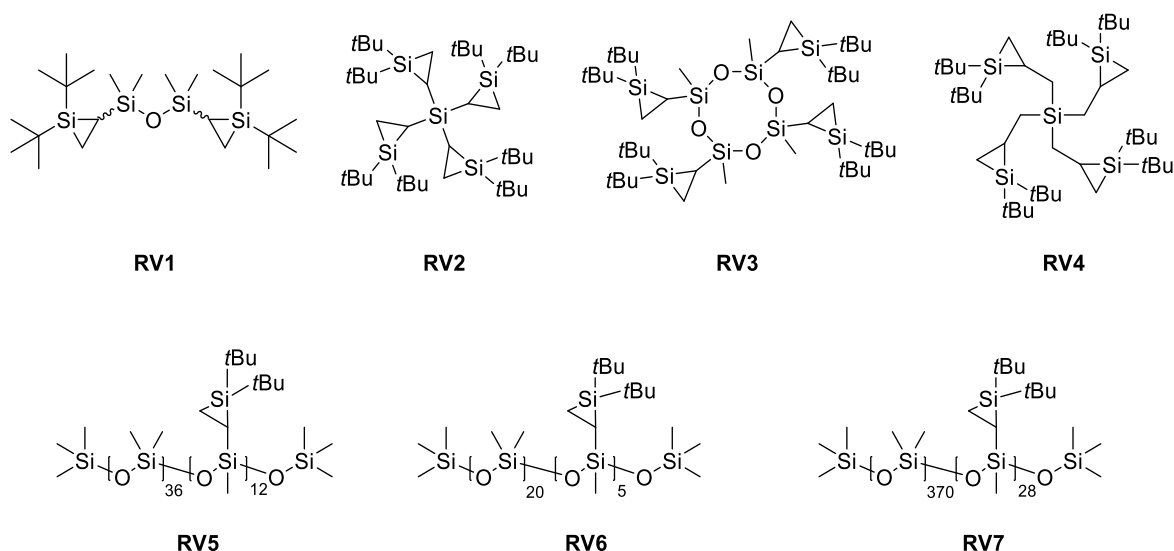


Abbildung 167: Durch katalytischen Silylen-Transfer synthetisierte multifunktionelle Siliranverbindungen zur Siliran-Ringöffnungsvernetzung von Silanol-terminierten Polysiloxanen.

Die Siliranvernetzer **RV2–RV7** wurden mit getrockneten –OH-terminierten Polysiloxanen verschiedener Länge bei 80–110 °C *via* Ringöffnungsreaktion umgesetzt (Abbildung 168). Bis auf **RV2**, welches durch die sphärische Abschirmung sehr stabil ist, konnten mit allen Siliranverbindungen vernetzte Elastomere erhalten werden. Die farblosen und klaren Polymere zeigen ausgeprägtes elastomeres Verhalten und lassen auf einen hohen Vernetzungsgrad schließen. Mischungsverhältnisse von 1:1–1.8:1 (Stoffmengenverhältnis Siliran:OH) reichen aus, um vollständig vernetzte Elastomere zu erhalten. Die Shore-A-Härten der Elastomere liegen mit 1–33 im typischen Bereich für vernetzte Siloxane ohne Füllstoffe und Additive.¹⁴ Der Vernetzungsvorgang der Mischungen wurde durch oszillatorische Rheologie weiter untersucht. Die Ergebnisse belegen die Effizienz der Ringöffnungsvernetzung und bestätigen einen hohen Vernetzungsgrad. Die gemessenen Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ der synthetisierten Elastomere von bis zu 0.002 entsprechen annähernd ideal-elastischen Eigenschaften und implizieren ebenfalls einen sehr hohen Vernetzungsgrad.¹⁶⁴

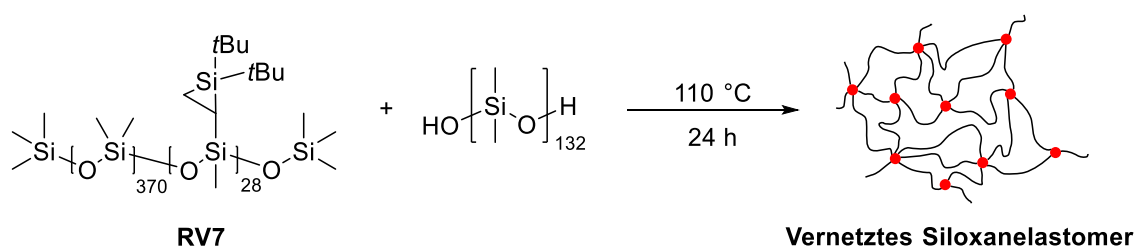


Abbildung 168: Beispiel für die Siliran-Ringöffnungsvernetzung eines Si-OH-terminierten Siloxans.

Weiterhin wurden in einer dreistufigen Synthese die Disilirane **SV4** und **SV5** zur Silylen-Insertionsvernetzung hergestellt. Zur Realisierung multifunktionaler Silylene sind die Si-Atome der Siliran-Gruppen durch einen Linker miteinander verbunden. Ausgehend von den industriellen Grundchemikalien SiHCl_3 und DVTMS wurden **SV4** und **SV5** in guten Ausbeuten gewonnen. Auch durch optimierte Synthesebedingungen konnte eine Nebenreaktion im letzten Syntheseschritt nicht vollständig unterdrückt werden. Die gewonnenen Disilirane waren deshalb durch Polyolefin-Oligomere verunreinigt. Mittels *reversed-phase*-Chromatographie des Gemischs konnten die Siliran-Vernetzer in ausreichender Reinheit für Vernetzungsexperimente erhalten werden.

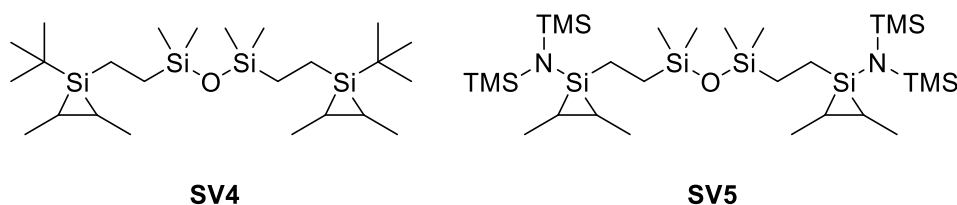


Abbildung 169: Synthetisierte Disilirane zur Silylen-Insertionsvernetzung.

In Modellexperimenten wurde die erforderliche Reaktivität von **SV4** und **SV5** unter Thermolysebedingungen geprüft. Die durch Fragmentierung gebildeten Silylene inserieren dabei mit hoher Selektivität in Si–H-Bindungen von Hydridosilanen und Hydridosiloxanen. Die Strukturen der Reaktionsprodukte und die Entwicklung von Butengas können als indirekter Nachweis für die Existenz der kurzlebigen Silylene gesehen werden. Während **SV4** wie erwartet mit Sauerstoff und Wasser reagierte, zeigte sich das Silazan-substituierte Disiliran **SV5** deutlich stabiler und tolerierte auch längere Exposition an feuchter Luft. Zusätzlich reagierte **SV5** mit Si–OH bevorzugt *via* Silylen-Insertion statt in einer Ringöffnungsreaktion, was **SV5** ebenfalls zur Insertionsvernetzung mit Si–OH-terminierten Siloxanen qualifiziert.

In Thermolyse-Experimenten mit verschiedenen Hydridosiloxanen und **SV4** bzw. **SV5** konnten mittels der Silylen-Insertionsvernetzung erfolgreich Elastomere hergestellt werden. Die Vernetzung der Hydridosiloxane ergab je nach Vernetzer-Konzentration weiche Gele, feste Elastomere oder spröde Feststoffe. Die vollständige Immobilisierung der Hydridosiloxane durch Vernetzung konnte durch Quellungsexperimente nachgewiesen werden. Neben kurzkettigen Hydridosiloxanen mit hohem Si–H-Gehalt wurden auch

hochmolekulare Hydridosiloxane mit sehr geringem Si–H-Anteil erfolgreich vernetzt (Abbildung 170).

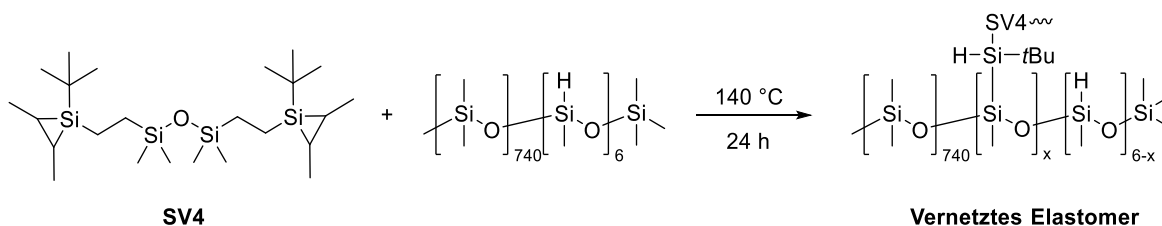


Abbildung 170: Beispiel für die Silylen-Insertionsvernetzung eines hochmolekularen Hydridosiloxans mit niedrigem Si–H-Anteil (~0.7 %) mit einem Siliranvernetzer.

Unerwarteterweise konnten auch Si–OH-terminierte Siloxane mit dem Siliranvernetzer **SV5** erfolgreich vernetzt werden. Die ausgeprägten elastomeren Eigenschaften sowie die nicht-klebrige Oberfläche sind starke Indizien, die für eine Vernetzung der eigentlich nur difunktionellen Reaktanden sprechen. Mechanistisch kann die Vernetzung durch eine kaskadenartige Reaktion erklärt werden, bei der in jedem Insertionsschritt eine neue angreifbare Si–H-Funktionalität entsteht. Folglich kann aus jeder Silanol-Funktionalität durch eine sukzessive Insertionsreaktion ein hochvernetzter Knotenpunkt entstehen. Die erfolgreiche Umsetzung der untersuchten Polysiloxane zu vernetzten Elastomeren ist ein klarer Beweis dafür, dass das Silylen-Insertionskonzept planmäßig funktioniert und ein breites Anwendungsspektrum besitzt.

Insgesamt wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die Vernetzungskonzepte auf der Basis von Siliranen als Katalysator-freie Alternativen zu den konventionellen Siloxan-Vernetzungsverfahren verwendet werden können. Die dazu benötigten multifunktionellen Silirane können in wenigen Synthesestufen aus industriellen Grundchemikalien hergestellt werden. Reaktivitätsuntersuchungen von Siliranen mit sowohl niedermolekularen Modellverbindungen als auch industriell relevanten Siloxan-Bausteinen belegen die Effizienz der Ringöffnungsreaktion und Silylen-Insertionsreaktion. Die mechanischen Eigenschaften der vernetzten Elastomere lassen sich durch die Beschaffenheit des Siliran-Vernetzers und dem Mischungsverhältnis zwischen Vernetzer und Prepolymer beeinflussen. Die vernetzten Polymere besitzen auch ohne Füllstoffe und Additive schon ausgeprägte elastische Eigenschaften und stellen die Basis für weitere Verbesserungen dar. Die thermisch induzierte Ringöffnungsvernetzung von konventionellen Si–OH-terminierten Siloxanen mit den multifunktionellen Siliranvernetzern **RV2–RV7** ermöglicht ein Abspaltprodukt-freies

und Metall-freies Verfahren, durch welches absolut saubere Silikon-Elastomere hergestellt werden können. Das Fehlen jeglicher extrahierbarer Bestandteile im Polymer könnte vor allem für medizinische Produkte oder in der Mikroelektronik von Bedeutung sein. Zusätzlich konnte mit den Modellverbindungen **SV4** und **SV5** trotz ihrer einfachen Struktur gezeigt werden, dass Silirane eine zuverlässige Quelle für Silylene zur Insertionsvernetzung darstellen und Hydridosiloxane erfolgreich vernetzen. Die hohe Reaktivität der untersuchten Siliranvernetzer mit Wasser und Sauerstoff erfordert die Lagerung und Verwendung unter Inertgas. Dies ist insofern kein Nachteil, als die meisten unvernetzten Siloxansysteme ebenfalls unter Schutzgas gehandhabt werden.¹⁴ Disiliran **SV5** besitzt im Vergleich eine außergewöhnlich hohe Stabilität und ist an Luft stabil. Dies zeigt, dass die erforderliche Reaktivität und Stabilität der Siliranvernetzer durch thermodynamische und kinetische Stabilisation maßgeschneidert werden kann. Neben der Möglichkeit der Vernetzung an Luft zeichnet sich Disiliran **SV5** hauptsächlich als der erste universelle Vernetzer für Siloxane aus, der sowohl mit Hydridosiloxanen als auch mit Siloxanolen reagiert.

Die untersuchten Verbindungen sind in erster Linie exemplarische Modellverbindungen, die in Bezug auf Luftstabilität und Reaktivität noch der Verbesserung bedürfen. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass die Vernetzung mit Silirane einige Vorteile mit sich bringt und als praktische Alternative zu den herkömmlichen Verfahren eingesetzt werden kann. In Anbetracht der steigenden Nachfrage und der limitierten Verfügbarkeit der katalytisch aktiven Edelmetalle können solche ressourcenschonenden Verfahren durchaus sinnvoll sein. Ein weiterer wesentlicher Vorteil gegenüber der Pt-katalysierten Additionsvernetzung ist die Möglichkeit der Lagerung als vorgemischtes Einkomponenten-System. Durch die thermische Aktivierung des Gemischs werden Nachteile wie ein kurzes Verarbeitungszeitfenster (Topfzeit) und Mischprozesse umgangen. Im Hinblick auf die Anwendung von Carbenen als Haftvermittler auf extrem unreaktiven Oberflächen wie z. B. Polyolefinen,^{67, 136} wäre auch die Verwendung der multifunktionellen Silirane als thermisch oder photochemisch aktivierbare Silylen-Haftvermittler denkbar. Atomökonomisch lohnt sich der gesamte Prozess der Siliran- bzw. Silylenvernetzung erst, wenn die benötigten Silirane effektiver hergestellt werden können. Die Reduktion von Dihalogenosilanen mit Li ist aufgrund der Nebenprodukte als industrieller Syntheseweg nicht praktikabel und nur im kleinen Maßstab sinnvoll. Eine ökonomisch und ökologisch vertretbare Alternative könnte die elektrochemische Reduktion von Chlorsilanen in Anwesenheit von Alkenen darstellen.¹⁷¹

7 Experimentarteil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken, Chemikalien und Lösungsmittel

Alle Synthesen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Chemikalien wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argon Atmosphäre und unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken oder in einer Glove-Box (*MBraun*, Labmaster) durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon (Reinheit 99,996 %, *Westfalen AG*) verwendet.

Cis-2-Buten (2.0), *trans*-2-Buten (2.0) sowie ein Gemisch aus *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten (2.0) wurden von *Linde AG* bezogen. Reaktionen mit verflüssigtem Buten wurden in druckstabilen, dickwandigen Glasgeräten mit *J-Young* Hahn und Schraubdeckelverschluss durchgeführt. Das evakuierte Glasgerät wird in einem Kühlbad auf -78 °C gekühlt und anschließend mit dem entsprechenden 2-Buten bedruckt. Die Menge des kondensierten, verflüssigten Gases wird gravimetrisch bestimmt. Propen (2.0) wurde von der *Westfalen AG* bezogen.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der *WACKER Chemie AG*, *ABCR*, *Fischer Scientific GmbH*, *Merck*, *TCI* oder von *Sigma-Aldrich* bezogen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden unter Schutzgas gelagert. Chemikalien, die mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Chemikalien umgesetzt wurden, wurden vorher mittels geeigneter Verfahren getrocknet und bei Bedarf absolutiert.¹⁷² Pentan, THF, DCM, Toluol und Et₂O wurden mit einem Lösemittel-Reinigungs-System (Typ MB-SPS-800) der Firma *MBraun* vorgetrocknet. Die Lösungsmittel wurden weiterhin, falls notwendig, nach Standardverfahren absolutiert und über geeignetem Molekularsieb gelagert (3 Å, 4 Å).¹⁷² Die Bestimmung des Restwassergehalts erfolgte mittels eines Karl-Fischer-Titrators der Firma *Schott Instruments*. Al₂O₃ (neutral) und Aktivkohle wurden über 72 Stunden bei 150 °C im Hochvakuum getrocknet.

Si-OH terminierte Silikonöle für Vernetzungsreaktionen wurden vor Verwendung über Al₂O₃ und 3 Å Molekularsieb getrocknet und im Hochvakuum entgast. Die Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichts erfolgte durch ¹H-NMR und/oder ²⁹Si-NMR Spektroskopie. Zur deutlicheren Unterscheidung der endständigen SiMe₂ Gruppen im NMR wurde das entsprechende Silikonöl in manchen Fällen mittels Trichloracetylisocyanat (TAIC) modifiziert.¹⁷³⁻¹⁷⁴

Propylamin terminiertes PDMS wurde von der *WACKER Chemie AG* bezogen und vor Verwendung fraktionierend destilliert (210 °C, 0.001 mbar). Hydroxypropyl terminiertes PDMS wurde von der *WACKER Chemie AG* bezogen und über Al₂O₃ und 3 Å Molekularsieb getrocknet. Hydroxymethyl terminierte PDMS-Öle stammen aus dem Bestand des Lehrstuhls und wurden über Al₂O₃ und 3 Å Molekularsieb getrocknet und im Vakuum entgast (für Synthesevorschriften siehe ¹⁷⁵).

Hydridosiloxane wurden vor Verwendung im Hochvakuum entgast und getrocknet (3 d, 50–80 °C, 0.001 mbar). Die Lagerung erfolgte über 3 Å Molekularsieb. Alle eingesetzten Hydrido-Polysiloxane sind statistische Copolymere.

Lithium mit 2.5 % Natriumanteil wurde durch Schmelzen von elementarem Lithium (*Sigma-Aldrich*, 99 %, trace metal basis) und Natrium (*Sigma-Aldrich*, 99.8 %, sodium basis) bei 200 °C in einem Nickeltiegel unter Argonatmosphäre gewonnen. Vor Verwendung wurde die Li/Na-Legierung in möglichst kleine Teile geschnitten, um die Oberfläche zu erhöhen. In Reduktionen mit Lithium wurden ausschließlich Filtermaterialien aus Polyethylen oder Glas verwendet.

KC₈: Graphit wurde für 4 Tage bei 160 °C im Hochvakuum getrocknet. In einem dickwandigen Schlenkrohr werden 19.90 g (8.0 Äq.) und 8.10 g (1.0 Äq.) frisch geschnittenes Kalium eingewogen. Die Mischung wird für 24 h unter Hochvakuum auf 180 °C erhitzt und währenddessen mehrmals geschüttelt. Es werden 28.0 g KC₈ als bronze- bis goldfarbenes Pulver erhalten.

Thermolysen wurden in geeigneten druckstabilen, dickwandigen Glasgeräten oder *J-Young* NMR-Röhrchen unter Schutzvorkehrungen (Explosionsschutz) durchgeführt. Die Erhitzung erfolgte durch Öl- oder Sandbäder. Photolyse-Experimente wurden in geeigneten Quarzglaskolben oder NMR-Röhrchen in *n*-Pentan, Acetonitril oder Cyclohexan-d₁₂ durchgeführt. Als Lichtquellen dienten standardmäßige UV-Lampen (254 nm, 15–300 W), UV-Reaktoren (254 nm, Arbeitskreis Prof. Bach, TUM) oder ein wellenlängenselektiver UV-Laser (Arbeitskreis Prof. Heiz, TUM).

Der verwendete Begriff Umkondensation ist gleichbedeutend mit Kurzwegdestillation. Die Aufreinigung durch Umkondensation erfolgte bei statischem oder dynamischem Vakuum mit Gefrierfalle (Zielkolben).

Kernspinresonanzspektroskopie

NMR-Spektren von ^1H , ^{13}C , ^{19}F und ^{29}Si wurden mit den Geräten *Bruker AV-500C*, *AV-500*, *DRX-400* oder *AVIII-300* bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu den Lösungsmittelsignalen angegeben. Bei ^{29}Si -Spektren diente TMS ($\delta = 0.00$ ppm) als externe Referenz. Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), sept (Septett), m (Multipllett) sowie br (breites Signal). Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Die Aufnahme von ^{29}Si -Spektren erfolgte mit der ig- oder INEPT-Pulsfolge. Für quantitative Umsatzmessungen bei Siliciumverbindungen wurde ausschließlich die ig-Pulsfolge angewendet.

Deuterierte Lösungsmittel wurden vor Verwendung mittels geeigneter Verfahren getrocknet und über 3 Å Molekularsieb gelagert.¹⁷² NMR-Messungen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Chemikalien wurden unter Argon in NMR-Röhrchen mit *J-Young* Ventil durchgeführt.

CDCl ₃ :	^1H : $\delta = 7.26$
	^{13}C : $\delta = 77.16$
C ₆ D ₆ :	^1H : $\delta = 7.16$
	^{13}C : $\delta = 128.06$
Toluol-d ₈ :	^1H : $\delta = 7.00$
	^{13}C : $\delta = 54.00$
Cyclohexan-d ₁₂ :	^1H : $\delta = 1.38$
	^{13}C : $\delta = 26.43$

Massenspektrometrie

CI-Massenspektren wurden mit einem doppelfokussierenden MAT90 der Firma *Finnigan* (Isobuten, 150 eV) gemessen. Die Probenvorbereitung und der Transfer zum Gerät erfolgten unter Schutzgas. Die Messung erfolgte durch eine stufenweise Erhöhung der Temperatur.

LIFDI-Massenspektren wurden mit einem TOF LCT 700 der Firma *Waters* mit einer zusätzlichen LIFDI-Ionenquelle der Firma *Linden CMS* gemessen. Die Proben wurden vor der Messung in trocknen Lösungsmitteln gelöst und filtriert (Spritzenfilter 0.45 μm). ESI-MS wurde auf einem LC/MS 500-MS der Firma *Varian* mit ESI-Ionisator (70 eV) gemessen.

Rheologische Messungen

Rheologische Untersuchungen wurden in Kooperation mit der WACKER Chemie AG mithilfe eines MCR 302 der Firma *Anton Paar* durchgeführt. Sowohl die Messungen als auch der Transfer in das Gerät erfolgten durchgehend unter Schutzgas (N_2), was durch eine spezielle Temperierkammer mit konstantem Gasstrom erreicht wurde. Als Messsystem kam ein spezialgefertigtes Platte-Platte System zum Einsatz. Gemessen wurde im oszillierenden Modus mit Frequenz $f = 1$ Hz. Die Amplitude wurde während der Messung stufenweise angepasst (Start bei 10 %, automatische Reduktion der Amplitude um 1/10 wenn Moment $M > 1$ mNm). $\text{Tan}(\delta)$ -Werte der vollvernetzten Proben (gleichbleibende Viskosität) sind als Mittelwerte der letzten 100 Messpunkte bei 110 °C angegeben. Dies ist notwendig, weil die sehr kleinen Werte des Verlustmoduls und die geringe Amplitude (0.01 %) zu starken Schwankungen am Ende der Messung führen.

Shore-Härte Bestimmung

Shore-A und Shore-A0 Messungen wurden mit einem *Sauter HBA 100-0* oder *Zwick/Roell 3130* Messgerät bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messdauer betrug 3 Sekunden. Die angegebenen Messwerte sind Mittelwerte aus 5 Messungen an unterschiedlichen Stellen des Probenkörpers. Die Dicke der Proben betrug mindestens 6 mm, um dies zu erreichen, wurden manche Proben gemäß der DIN-Normen geschnitten und geschichtet.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurden mit einer TG Libra 209 F1 der Firma *Nentzsch* oder TGA Q5000 der Firma *TA Instruments* durchgeführt. Die Untersuchung der Zersetzungsprodukte erfolgte über eine Kopplung der TGA mit einem Massenspektrometer

QMS 403 C Äolus der Firma *Netzsch*. Die Probenvorbereitung erfolgte unter Argon. Messungen mittels TG Libra 209 F1 erfolgten unter Argon.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden mit einer DSC Q2000 der Firma *TA Instruments* durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte unter Argon.

Infrarotspektroskopie

IR-Messungen wurden mit einem Spectrum Two FT-IR Spktrometer der Firma *Perkin Elmer* mit Diamant ATR-Einheit unter Argon durchgeführt.

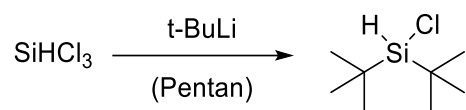
Röntgendiffraktometrie

Kristallstrukturanalysen wurden vom SC-XRD Laboratorium des Katalysezentrums der Technischen Universität München durchgeführt. Die Messungen wurden mit Einkristallen auf einem Bruker Kappa Apex II CCD (MONTEL Monochromator/ Mo FR591 Anode) aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Schutzgas transportiert und selektiert.

UV-VIS

Die UV-VIS-Spektren wurden auf einem NanoPhotometer P330 der Firma *Implen* aufgenommen. Gemessen wurde jeweils ein Wellenlängenscan von 200-700 nm mit n-Pentan oder Acetonitril als Lösungsmittel. Für die Messungen wurden 100-QS Küvetten der Firma *Hellma Analytics* mit einer Schichtdicke von 10mm verwendet.

7.2 Synthese von Di-*tert*-butylchlorsilan



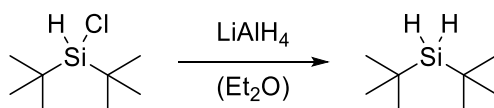
In einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 582 mL (989 mmol, 2.0 Äq.) *tert*-Butyllithium (1.6 M in Pentan) vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden 50.0 mL (495 mmol, 1.0 Äq.) Trichlorsilan langsam zur Lösung zugegeben. Die Lösung soll dabei leicht siedend und refluxieren. Das Reaktionsgemisch wird weiterhin für eine Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Umkondensation (10^{-3} mbar) mit Gefrierfalle aufgereinigt. Di-*tert*-butylchlorsilan (71.6 g, 81 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Analytik entspricht den Literaturangaben.⁶⁶

176

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.99$ (s, 18 H, *t*Bu), 4.33 (s, 1 H, Si-H).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) $\delta = 27.2$.

7.3 Synthese von Di-*tert*-butylsilan



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 6.58 g (173 mmol, 0.4 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid in 50 mL Diethylether vorgelegt und auf 40 °C erhitzt. 77.50 g Di-*tert*-butylchlorsilan werden in einem Tropftrichter in 300 mL Diethylether gelöst und langsam zur Suspension zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch für

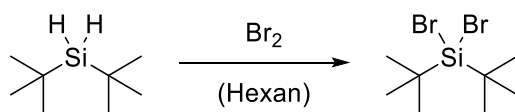
weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Umkondensation (10^{-3} mbar) mit Gefrierfalle aufgereinigt. Es werden 59.4 g (411.8 mmol, 95 %) Di-*tert*-butylsilan als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Analytik entspricht den Literaturangaben.^{66, 177}

¹H-NMR: (297 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 1.04 (s, 18 H, *t*Bu), 3.66 (s, 2 H, Si–H).

¹³C-NMR: (300 K, 125 MHz, C₆D₆) δ = 17.8 (Si–C-), 28.9 (*t*Bu–Me).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 1.58.

7.4 Synthese von Di-*tert*-butyldibromsilan



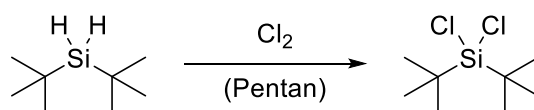
In einem 500 mL Dreihalskolben werden 41.10 g (285 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butylsilan in 200 mL *n*-Hexan vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. 29.2 mL (569 mmol, 2.0 Äq.) Brom werden tropfenweise über einen Tropftrichter zur Lösung gegeben. Das entstehende HBr wird über Waschflaschen (NaOH und Na₂S₂O₃) abgefangen und neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wird tropfenweise langsam Brom zugegeben, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt (Gefrierfalle wegen überschüssigem Brom!) und der Rückstand durch Umkondensation (60 °C, 10^{-2} mbar) aufgereinigt. Das erhaltene *t*Bu₂SiBr₂ wird vor der weiteren Verwendung aus trockenem MeCN bei -20 °C kristallisiert, um eine hochreine Verbindung zu erhalten. Es werden 78.6 g (260 mmol, 91 %) Di-*tert*-butyldibromsilan als farbloser, wachsartiger Feststoff erhalten. Die NMR-Analytik entspricht der Literatur.⁶⁶

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.05$ (s, 18 H, *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$: (300 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 26.0$ (Si-C-), 27.2 (*t*Bu-Me).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 45.6$.

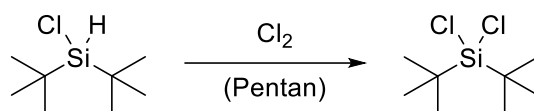
7.5 Synthese von Di-*tert*-butyldichlorsilan



Ein 250 mL Dreihalskolben wird mit höhenverstellbarem Glasrohr zur Einleitung von Cl_2 -Gas und Überdruckventil mit drei in Reihe geschalteten Waschflaschen (H_2O , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaOH) vorbereitet. Über ein 3-Wege-Hahn wird Cl_2 -Gas mit Ar gemischt und zum Glasrohr geleitet. Im Kolben werden 16.0 g (110.85 mmol) Di-*tert*-butylsilan in 50 mL Pentan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Das Gasmisch (viel Ar, wenig Cl_2) wird sehr langsam durch die Lösung geleitet. Es ist durchgehend auf eine sehr geringe Einleitung und zuverlässige Kühlung zu achten, die Dämpfe des Silans können sich mit Chlorgas im Kolben entzünden (Verpuffung)! Zur Kontrolle des Reaktionsumsatzes werden Proben genommen und der Umsatz im NMR bestimmt. Nach vollständiger Umsetzung wird solange Ar durch die Lösung geleitet, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Umkondensation aufgereinigt (RT, 10^{-3} mbar). Es werden 15.0 g eines Produktgemischs erhalten (88 % Produkt + 2 Nebenprodukte). Errechnete Ausbeute an $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$: 56 %. Die NMR-Analytik entspricht der Literatur.¹⁷⁸ Aufgrund der Brisanz der Reaktion (Explosionsgefahr, Toxizität) wird an dieser Stelle von der direkten Chlorierung abgeraten!

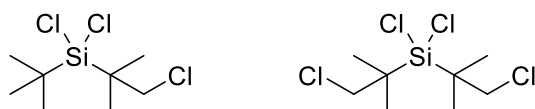
$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.03$ (s, 18 H, *t*Bu).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 39.05$.



Alternativ kann $t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$ durch Chlorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ nach analogem Vorgehen gewonnen werden.

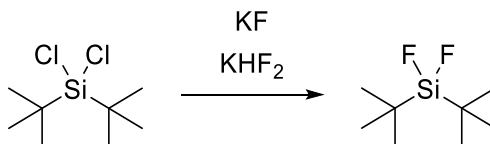
Auftretende Nebenprodukte bei beiden Synthesemöglichkeiten:



$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 34.99$ ppm

$\delta = 31.45$ ppm

7.6 Synthese von Di-*tert*-butyldifluorsilan



Synthesemöglichkeit 1: In einem 50 mL Schlenk Kolben wird 5.00 g (23.45 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butyldichlorsilan eingewogen. Es werden 3.84 g (49.24 mmol, 2.1 Äq.) KHF_2 und 1.49 g (25.8 mmol, 1.1 Äq.) KF zugegeben. Das Gemisch wird bei 100 °C für 6 h gerührt und das Produkt anschließend durch Umkondensation mit Gefrierfalle abgetrennt. Es werden 3.4 g (18.86 mmol, 80 %) Di-*tert*-butyldifluorsilan als farblose Flüssigkeit erhalten. Die NMR-Analytik entspricht der Literatur.¹⁷⁹

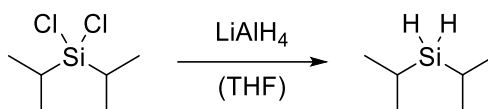
Synthesemöglichkeit 2: In einem 50 mL Schlenk Kolben wird 1.00 g (4.69 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butyldichlorsilan in 10 mL THF gelöst. Der Lösung werden 0.97 g (9.38 mmol, 2.0 Äq.) ZnF_2 zugegeben und die Suspension bei RT für 3 Tage gerührt. Im Anschluss wird das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Hexan extrahiert und über einen

Spritzenfilter filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird Di-*tert*-butyldifluorsilan als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.97$ (s, 18 H, *t*Bu).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6 , INEPT) $\delta = -7.92$ (t, $J = 325.8$ Hz).

7.7 Synthese von Di-*iso*-propylsilan



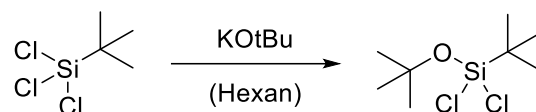
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 4.92 g LiAlH_4 (129.62 mmol, 0.8 Äq.) in 20 mL Et_2O suspendiert. Das Gemisch wird auf -10 °C gekühlt und 30.0 g (162.02 mmol, 1.0 Äq.) Di-*iso*-propyldichlorsilan werden langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf RT aufgetaut und für weitere 4 h bei RT gerührt. Das Produkt und das Lösungsmittel werden durch Umkondensation abgetrennt und das Gemisch im Anschluss durch fraktionierte Destillation getrennt (Sdp. 98 °C). Die NMR-Analytik entspricht der Literatur.³⁹ Es werden 5.9 g (50.74 mmol, 94 %) $i\text{Pr}_2\text{SiH}_2$ als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) 3.65 (t, $J = 3.0$ Hz, 2 H, Si-*H*), 0.99 (d, $J = 6.4$ Hz, 12 H, CH_3), 0.93 (m, 2 H, *CH*)

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) -8.31.

Alternativ kann $i\text{Pr}_2\text{SiH}_2$ durch Reduktion von $i\text{Pr}_2\text{SiHCl}$ nach analoger Vorschrift gewonnen werden.

7.8 Synthese von *tert*-Butoxy(*tert*-butyl)dichlorsilan



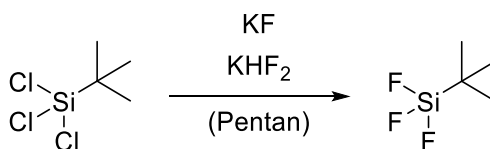
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 5.0 g (26.10 mmol, 1.0 Äq.) *tert*-Butyltrichlorsilan in 10 mL Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt. 2.93 g (26.10 mmol, 1.0 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat werden in einem Tropftrichter in 10 mL Hexan gelöst und langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch auf RT aufgetaut und anschließend für weitere 6 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt anschließend durch Umkondensation abgetrennt. Es werden 4.4 g (19.20 mmol, 74 %) *tert*-Butoxy(*tert*-butyl)dichlorsilan als klare Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR: (296 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 1.05 (s, 9 H, *t*Bu), 1.24 (s, 9 H, O-*t*Bu).

¹³C-NMR: (300 K, 125 MHz, C₆D₆) δ = 24.9 (*CMe*₃), 23.3 (*CMe*₃), 31.0 (O-*CMe*₃), 78.0 (O-*CMe*₃).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -19.65.

7.9 Synthese von *tert*-Butyltrifluorsilan



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 30.00 g (156.62 mmol, 1.0 Äq.) *tert*-Butyltrichlorsilan eingewogen und in 30 mL Pentan gelöst und das Gemisch anschließend

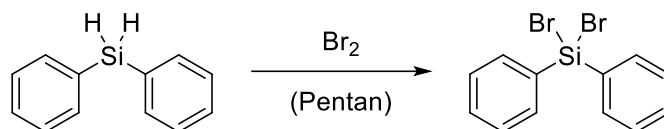
auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden 40.37 g (516.83 mmol, 3.3 Äq.) KHF_2 und 15.47 g (266.25 mmol, 1.7 Äq.) KF zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf RT aufgetaut und anschließend bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt durch Umkondensation mit Gefrierfalle abgetrennt. Es werden 21.4 g (150.49 mmol, 96 %) *tert*-Butyltrifluorsilan als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.82$ (s, 9 H, *t*Bu).

$^{19}\text{F-NMR}$: (300 K, 470 MHz, C_6D_6) $\delta = -149.2$.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6 , ig) $\delta = -61.96$ (q, $J = 304.5$ Hz).

7.10 Synthese von Dibromdiphenylsilan



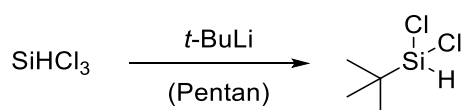
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 7.00 g (37.98 mmol, 1.0 Äq.) Diphenylsilan eingewogen und in 20 mL Pentan gelöst. Das Gemisch wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 4.28 mL Brom (13.35 g, 83.55 mmol, 2.2 Äq.) unter Lichtausschluss über einen Tropftrichter langsam zugegeben. Das entstehende HBr wird über Waschflaschen (NaOH und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) abgefangen und neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wird tropfenweise langsam Brom zugegeben, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Brom werden anschließend im Vakuum entfernt (Gefrierfalle wegen überschüssigem Brom!) und der Rückstand durch Umkondensation ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} mbar) aufgereinigt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation (Sdp. $86\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar). Es werden 8.4 g (24.55 mmol, 65 %) Diphenyldibromsilan als klares, viskoses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.00\text{--}7.08$ (m, 6 H), 7.68(m, 4 H).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.07$.

ESI-MS: (MeCN) 171.8 [M^{2+}].

7.11 Synthese von *tert*-Butyldichlorsilan

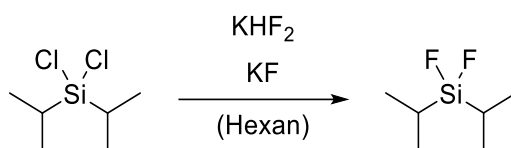


In einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 17.20 ml (23.05 g, 170.17 mmol, 1.0 Äq.) Trichlorsilan vorgelegt und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 106 ml (10.90 g, 170.18 mmol, 1.0 Äq.) *tert*-Butyllithium (1.6 M in Pentan) langsam zur Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und weiterhin für eine Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Umkondensation (10^{-3} mbar) mit Gefrierfalle aufgereinigt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation (105 °C, 10^{-2} mbar). Es werden 5.01 g (31.89 mmol, 19 %) *tert*-Butyldichlorsilan als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 5.11$ (s, 1 H, Si–H), 0.83 (s, 9 H, CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 14.6$.

7.12 Synthese von Di-*iso*-propyldifluorsilan



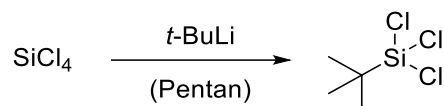
In einem 50 mL Schlenkkolben werden 1.50 g (8.10 mmol, 1.0 Äq.) Di-*iso*-propyldichlorsilan eingewogen und in 5 mL Hexan gelöst. Es werden 1.33 g (17.01 mmol, 2.1 Äq.) KHF₂ und 518 mg (8.91 mmol, 1.1 Äq.) KF zugegeben. Das Gemisch wird bei RT für 24 h gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Es werden 1.17 g (7.68 mmol, 95 %) Di-*iso*-propyldifluorsilan als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR: (296 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.93 (d, *J* = 7.4 Hz, 12 H, *Me*), 0.81 (m, 2 H, *CH*).

¹³C-NMR: (296 K, 80 MHz, C₆D₆) δ = 15.8 (s), 11.3 (t, *J* = 14.41 Hz).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆, ig) δ = -3.64 (t, *J* = 316.1 Hz).

7.13 Synthese von *tert*-Butyltrichlorsilan



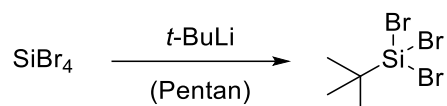
In einem 500 mL Schlenkkolben werden 60.00 g (353.18 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan vorgelegt und 249.30 mL (27.15 g, 432.82 mmol, 1.20 Äq.) einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan über 1.5 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung für 16 Stunden bei 35 °C gerührt.

Anschließend werden weitere 33.00 g Tetrachlorsilan (194.25 mmol, 0.55 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung wird für 20 h bei 40 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand umkondensiert (0.2 mbar/ 75 °C). Es werden 41.20 g (215.09 mmol, 61 %) *tert*-Butyltrichlorsilan in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR: (296 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 1.01 (d, J = 19.5 Hz), 0.87 (s, 9 H, *t*-Bu).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 17.42.

7.14 Synthese von *tert*-Butyltribromsilan

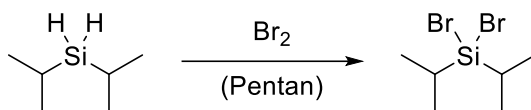


In einem 50 mL Schlenkrohr werden 2.00 g (5.75 mmol, 1.0 Äq.) SiBr₄ in 5 mL Pentan vorgelegt und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Über eine Spritze werden 3.55 mL (6.04 mmol, 386 mg, 1.05 Äq.) einer 1.7 molaren Lösung *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Umkondensation abgetrennt. Die Abtrennung des Produkts von di- und tri-substituierten Spezies erfolgt durch fraktionierte Destillation. Es werden 850 mg (2.62 mmol, 45 %) *tert*-Butyltribromsilan als leicht gelblicher, wachsartiger Feststoff erhalten. Die NMR-Analytik weicht leicht von den Literaturangaben ab (*Weidenbruch* 1994, ²⁹Si-NMR: C₆D₆, 3.3 ppm).¹⁸⁰

¹H-NMR: (296 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.99 (s, *t*Bu).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 8.18.

7.15 Synthese von Di-*iso*-propyldibromsilan

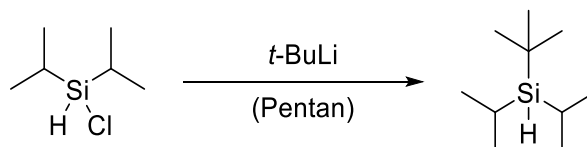


In einem 250 mL Schlenkkolben werden 18.84 g (162.02 mmol, 1.0 Äq.) Di-*iso*-propylsilan in 100 mL Pentan gelöst und über einen Tropftrichter langsam mit 52.79 g (16.6 mL, 324.05 mmol, 2.0 Äq.) Brom versetzt. Das entstehende HBr wird über Waschflaschen (NaOH und Na₂S₂O₃) abgefangen und neutralisiert. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung für weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Brom werden anschließend im Vakuum entfernt (Gefrierfalle wegen überschüssigem Brom!) und der Rückstand durch mehrmalige Umkondensation (60 °C, 10⁻³ mbar) aufgereinigt. Es werden 36.0 g (131.35 mmol, 81 %) Di-*iso*-propyldibromsilan als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR: (296 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.94 (d, 12 H, *Me*), 1.08 (m, 2 H, *CH*).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 39.80.

7.16 Synthese von *tert*-Butyl-di-*iso*-propylsilan



In einem 250 mL Schlenkkolben werden 7.50 g (49.8 mmol, 1.0 Äq.) Chlor-di-*iso*-propylsilan in 35 mL Pentan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 58.5 mL (99.5 mmol, 2.0 Äq.) einer 1.7 molaren Lösung *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und

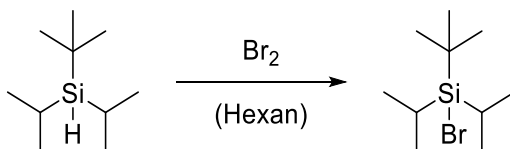
für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Umkondensation abgetrennt (RT, 10^{-3} mbar). Das überschüssige *t*-BuLi wird mit Isopropanol gequencht. Es werden 6.80 g (39.4 mmol, 79 %) *tert*-Butyl-di-*iso*-propylsilan als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (296 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.03$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.11 (s, 6 H, *Me*), 1.13 (s, 6 H, *Me*), 1.15 (s, 2 H, *CH*), 3.54 (s, 1 H, Si-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (300 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 11.4$ (Si-*CH*-), 18.7 (Si-*C*-), 20.0 (*iPr-Me*), 20.7 (*iPr-Me*), 29.1 (*tBu-Me*).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 14.3$.

7.17 Synthese von *tert*-Butyl-di-*iso*-propylbromsilan



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 6.80 g (39.5 mmol, 1.0 Äq.) *tert*-Butyl-di-*iso*-propylsilan in 50 mL Hexan gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Es werden tropfenweise 2.02 mL (39.5 mmol, 1.0 Äq.) Brom über eine Spritze zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Brom werden anschließend im Vakuum entfernt (Gefrierfalle wegen überschüssigem Brom!) und der Rückstand durch Umkondensation (80 °C, 10^{-3} mbar) aufgereinigt. Es werden 8.54 g (34.0 mmol, 86 %) *tert*-Butyl-di-*iso*-propylbromsilan als farbloses Öl erhalten.

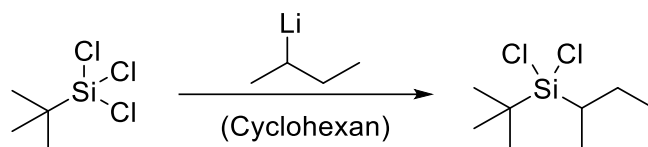
$^1\text{H-NMR}$: (297 K, 300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.03$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.05–1.10 (dd, 12 H, *iPr-Me*), 1.14–1.21 (m, 2 H, Si-*CH*-).

$^{13}\text{C-NMR}$: (300 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 15.0$ (Si-CH-), 19.0 (*iPr-Me*), 19.4 (*iPr-Me*), 21.9 (Si-C-), 28.3 (*tBu-Me*).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 41.2$.

CIMS: (150 eV) $m/z = 422.7$ [$\text{M}+\text{M}^+-\text{Br}$], 251.2 [M^+], 171.5 [M^+-Br], 113.6 [$\text{M}^+-\text{Br}-t\text{Bu}$].

7.18 Synthese von *tert*-Butyl-*sec*-butyl-dichlorsilan

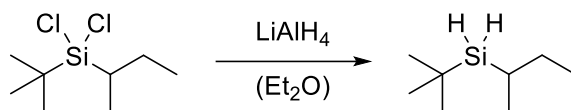


In einem 250 mL-Schlenkkolben werden 36.0 g (188 mmol, 1.0 Äq.) *tert*-Butyltrichlorsilan in 20 mL Hexan gelöst und mit 10 Tropfen TMEDA versetzt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 134 mL (188 mmol, 1.0 Äq.) einer 1.4 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan langsam über einen Tropftrichter zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min auf 50 °C erhitzt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das Produkt durch Umkondensation mit Gefrierfalle aufgereinigt. Es werden 33.3 g (156 mmol, 83 %) *sec*-Butyl-*tert*-butyldichlorsilan als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.83$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.99 (s, 9 H, *tBu*), 1.01–1.02 (m, 3 H, $-\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.19–1.29 (m, 1 H, $-\text{CH}_2-$), 1.41 (s, 1 H, $-\text{CH}-$), 1.71–1.79 (m, 1 H, $-\text{CH}_2-$).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 37.5$.

7.19 Synthese von *sec*-Butyl-*tert*-butylsilan

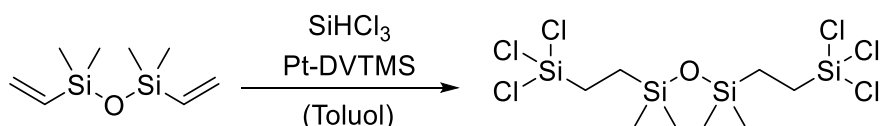


In einem 250 mL Schlenkkolben werden 636 mg (16.77 mmol, 0.80 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid in 10 mL Diethylether suspendiert. Anschließend werden 4.47 g (20.96 mmol, 1.00 Äq.) in 30 mL Diethylether gelöst und langsam über einen Tropftrichter zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung für 16 h bei RT gerührt und anschließend für 90 min bei 50 °C unter Rückfluss erhitzt und erneut für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt durch Umkondensation mit Gefrierfalle abgetrennt (0.1 mbar, 120 °C). Es werden 1.90 g (13.16 mmol, 63 %) *sec*-Butyl-*tert*-butylsilan in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit mit Verunreinigungen erhalten.

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = Signale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -4.83.

7.20 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2-(trichlorsilyl)ethyl)disiloxan



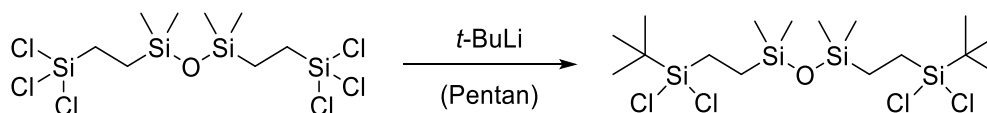
In einem 250 mL Schlenkkolben werden 100.0 g (740.0 mmol, 4.0 Äq.) Trichlorsilan und 34.4 g (180.0 mmol, 1.0 Äq.) Divinyltetramethyldisiloxan in 30 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 0.05 mL *Karstedt*-Katalysator

(Pt⁰[DVTMS], 2.1–2.4 % Pt in Xylen) versetzt und für 18 h bei RT gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag zu gelb. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel und restliches Trichlorsilan im Vakuum entfernt und es werden 83.3 g (98 %, 183.0 mmol) gelbliche Flüssigkeit als Rohprodukt isoliert. Weitere Aufreinigung erfolgt über Filtration der Produktlösung über getrocknetes neutrales Aluminiumoxid, um Restmengen des Katalysators zu entfernen. Es werden 81.3 g (96 %, 177.0 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2-(trichlorsilyl)ethyl)disiloxan als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.10 (s, 12 H, CH₃), 0.55–0.60 (m, 4 H, CH₂), 1.05–1.10 (m, 4 H, CH₂).

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 8.14 (SiO), 13.84 (SiCl₃).

7.21 Synthese von 1,3-Bis(2-(*tert*-butyldichlorsilyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan



In einem 250 mL Schlenk Kolben werden 30.0 g (65.6 mmol, 1.0 Äq.) 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2-(trichlorsilyl)ethyl)disiloxan in 75 mL Pentan gelöst und auf -10 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 8.40 g (131.0 mmol, 2.0 Äq.) einer 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan langsam zugetropft. Die Reaktion wird für 8 h bei 0 °C und anschließend bei 40 °C für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wird mittels *Schlenk*-Filtration filtriert und das Lösungsmittel im Anschluss im Vakuum entfernt. Es werden 28.3 g (86 %, 55.9 mmol) 1,3-Bis(2-(*tert*-butyldichlorsilyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan als bräunlicher Feststoff erhalten. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Sublimation des Rohproduktes im Hochvakuum ($3.0 \cdot 10^{-5}$ mbar, 120 °C). Es werden

22.0 g (67 %, 43.9 mmol) 1,3-Bis(2-(*tert*-butyldichlorsilyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.05 (s, 12 H, Si-CH₃), 0.78–0.82 (m, 4 H, CH₂), 1.00 (s, 18 H, *t*Bu-CH₃), 1.04–1.08 (m, 4 H, CH₂).

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 8.22 (Si-O), 38.47 (Si-*t*BuCl₂).

EA [%]: Berechnet: C 21.01 H 4.41

Gefunden: C 20.93 H 4.63

7.22 Synthese von 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1-dichlor-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin)



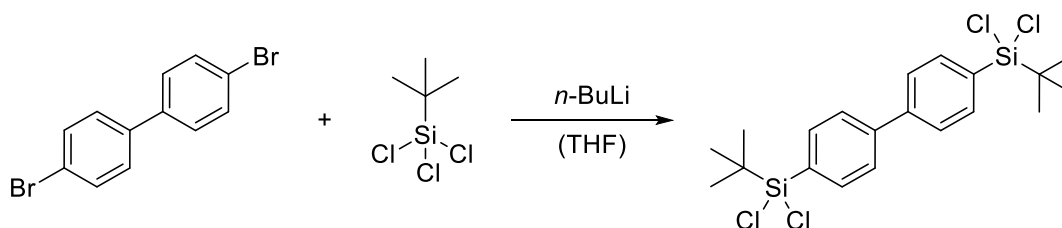
In einem ausgeheiztem 250 mL Schlenkkolben werden 10.0 g (21.9 mmol, 1.0 Äq.) 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2-(trichlorsilyl)ethyl)disiloxan in 40 mL THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 8.72 g (43.7 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumhexamethyldisilazid in 30 mL THF langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die entstandene Suspension wird auf RT aufgetaut und für weitere 12 h gerührt. Anschließend wird der Niederschlag mittels Zentrifugation abgetrennt und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Es werden 12.5 g (81 %, 17.7 mmol) 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1-dichlor-*N,N*-bis(trimethylsilyl)silanamin) als gelbe Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.07 (s, 12 H, OSi-CH₃), 0.33 (s, 36 H, NSi-CH₃), 0.83–0.87 (m, 4 H, OSi-CH₂), 1.25–1.29 (m, 4 H, NSi-CH₂).

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 2.19 (Si-Cl₂), 6.38 (TMS), 8.45 (Si-O).

EA [%]:	Berechnet:	C 33.97	H 07.98	N 03.96
	Gefunden:	C 33.39	H 07.96	N 03.94

7.23 Synthesis of 4,4'-bis(*tert*-butyldichlorsilyl)-biphenyl

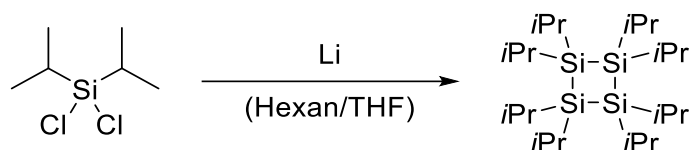


In einem 250 mL Schlenkkolben werden 7.69 mL (19.23 mmol, 2.0 Äq.) einer 2.5 M Lösung *n*-Butyllithium in Hexan vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden langsam 3.00 g (9.62 mmol, 1.0 Äq.) 4,4'-Dibromobiphenyl in 10 mL THF zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung langsam auf 0 °C aufgetaut und für weitere 30 min gerührt. Über einen Tropftrichter werden langsam 3.68 g (19.23 mmol, 2.0 Äq.) *tert*-Butyltrichlorsilan in 10 mL THF zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension auf Raumtemperatur aufgetaut und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 1.29 g (2.79 mmol, 29 %) 4,4'-bis(*tert*-butyldichlorsilyl)-biphenyl als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, CDCl₃) δ = 1.12 (s, 18 H, *t*Bu), 7.68–7.70 (m, 4 H, Ph-*H*), 7.84–7.86 (m, 4 H, Ph-*H*).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, CDCl₃) δ = 22.8.

7.24 Synthese von Octa-*iso*-propylcyclotetrasilan



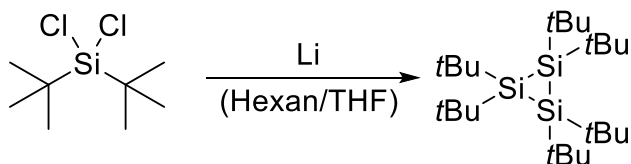
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 2.00 g (10.80 mmol, 1.0 Äq.) Diisopropyldichlorsilan in 10 mL Hexan und 10 mL THF gelöst. Es werden 525 mg (75.61 mmol, 7.0 Äq.) Lithium (low sodium) zugegeben und die Suspension für 6 h im Ultraschallbad bei RT umgesetzt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird filtriert und das Filtrat stark eingengt. Die konzentrierte Lösung wird für 3 h bei -30 °C gehalten und im Anschluss die gebildeten Kristalle im Vakuum getrocknet. Es werden 0.73 g (1.60 mmol, 59 %) Octa-*iso*-propylcyclotetrasilan als farblose Kristalle erhalten.⁸⁸⁻⁸⁹

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 1.36 (d, 48 H, *Me*), 1.52 (m, 8 H, *CH*).

¹³C-NMR: (294 K, 125 MHz, C₆D₆) δ = 15.1, 22.1.

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -6.43.

7.25 Synthese von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 2.00 g (10.80 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butyldichlorsilan in 10 mL Hexan und 10 mL THF gelöst. Es werden 455 mg (65.66 mmol, 7.0 Äq.) Lithium (low sodium) zugegeben und die Suspension für 3 Tage bei RT gerührt.

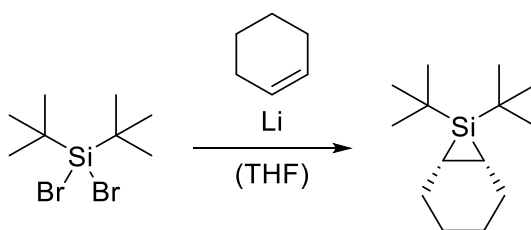
Um anhaftendes LiCl zu entfernen, wird die Suspension regelmäßig im Ultraschallbad bei RT umgesetzt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird filtriert und das Filtrat stark eingengt. Die konzentrierte Lösung wird für 16 h bei -30 °C gehalten und im Anschluss die gebildeten Kristalle im Vakuum getrocknet. Es werden 541 mg (1.17 mmol, 41 %) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan als farblose Kristalle erhalten.^{137, 181}

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) $\delta = 1.42$ (s, 54 H, *t*Bu);

¹³C-NMR: (294 K, 125 MHz, C₆D₆) $\delta = 27.2, 35.1$.

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) $\delta = 2.95$.

7.26 Synthese von 1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan (MS2) aus *t*Bu₂SiBr₂



In einem 250 mL Schlenkrohr mit großem Rührfisch werden 3.0 g (9.93 mmol, 1.0 Äq.) Dibromdi-*tert*-butylsilan in 30 mL (24.47 g, 297.89 mmol, 30.0 Äq.) Cyclohexen gelöst. Es werden 20 mL THF und 100 mg BHT zugegeben und das Gemisch auf -45 °C gekühlt. Es werden 551 mg (79.44 mmol, 8.0 Äq.) Lithium (2.5 % Na) in Form von frisch geschnittenen Spänen zugegeben und das Gemisch für 16 h stark gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und für weitere 16 h bei RT gerührt, dabei wird das Gemisch regelmäßig im Ultraschallbad behandelt, um anhaftendes LiBr zu entfernen. Eine Reaktionskontrolle findet *via* ²⁹Si-NMR statt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan suspendiert und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand durch

Umkondensation aufgereinigt (100 °C, 10⁻² mbar). Es werden 1.78 g (7.93 mmol, 80 %) 1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan als farblose Flüssigkeit erhalten. Falls erforderlich kann 1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan aus Pentan bei -30 °C kristallisiert werden.

Bei der Synthese bildet sich ausschließlich *cis*-Siliran, die Unterscheidung von *cis* und *trans* basiert auf den Ergebnissen von *Woerpl* und *Driver*.¹⁰³ Eine eindeutige Zuordnung von *cis*- und *trans*-Isomeren kann nicht getroffen werden. Die *trans*-Spezies wurde in sehr geringen Mengen direkt nach der Synthese beobachtet und scheint sich in die *cis*-Spezies umzuwandeln. Eine genauere Charakterisierung im ¹H-NMR war durch Überlagerungen nicht möglich.

Cis-1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 1.02 (s, 9 H, *t*Bu), 1.05 (m, überlagert, 2 H, Si-CH), 1.20 (s, 9 H, *t*Bu), 1.56 (m, 2 H, Cy-*H*) 1.67–1.79 (m, 4 H, Cy-*H*), 1.90 (m, 2 H, Cy-*H*).

¹³C-NMR: (294 K, 125 MHz, C₆D₆) δ = 31.22, 29.59, 26.49, 22.82, 20.39, 19.12, 18.25, 12.09.

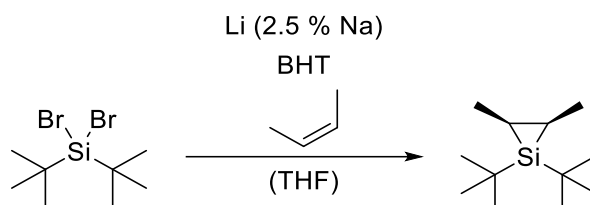
²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -55.17.

λ_{\max} = 211 nm

trans-1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -43.85.

7.27 Synthese von *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran (MS1c) und *trans*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran (MS1t) aus *t*Bu₂SiBr₂



In einem dickwandigen 500 ml Schlenkrohr mit Schraubdeckel (Teflondichtung) werden 30.0 g (99.3 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butyldibromsilan eingewogen und in 17.5 g (198.6 mmol, 2.0 Äq.) Tetrahydrofuran gelöst. Zum Rühren wird ein möglichst großer Magnetrührstab mit Teflonbeschichtung gewählt. Zur Lösung werden 100 mg (0.45 mmol, 0.005 Äq.) BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) zur Unterdrückung radikalischer Reaktionen hinzugegeben. Der Kolben wird anschließend gewogen. Die Lösung wird in einem Trockeneis-Isopropanol Kältebad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und das vorhandene Argon im Kolben durch kurzzeitiges Ziehen von Vakuum entfernt. Durch Bedruckung des Reaktionskolbens mit ca. 1.8 bar *cis*-2-Buten werden 111.4 g (1.9 mol, 20.0 Äq.) *cis*-2-Buten einkondensiert. Die hinzugefügte Menge *cis*-2-Buten wird gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird der Kolben wieder mit Argon bedruckt und der Schraubverschluss geöffnet. Im Argon-Gegenstrom werden 5.51 g feingeschnittenes Lithium (2.5 % Na, 794.4 mmol, 8.0 Äq.) hinzugegeben. Der Kolben wird wieder fest verschlossen und unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 16 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wird bei RT für weitere 48 Stunden stark gerührt. Eine anschließende Reaktionskontrolle kann z. B. über ^{29}Si -NMR durchgeführt werden. Bei vollständigem Umsatz wird das *cis*-2-Buten langsam aus dem Kolben entlassen, bis dieser nicht mehr unter Druck steht. Das Tetrahydrofuran wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird 5 mal mit je 100 mL Pentan extrahiert, um das entstandene Lithiumbromid abzutrennen. Das Pentan wird im Vakuum wieder entfernt und der ölige Rückstand durch Umkondensation ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-2} mbar) aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei im Auffangkolben durch Stickstoffkühlung aufgefangen. Nach der Destillation werden 14.4 g (72.6 mmol, 73 %) *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran als klares, farbloses Öl erhalten.

cis-*t*Bu₂Si(CHMe)₂ (MS1*c*)

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 1.06 (s, 9 H, *t*Bu), 1.04–1.10 (m, 2 H, -Si-*CH*-), 1.17 (s, 9 H, *t*Bu), 1.40–1.41 (m, 6 H, -CH-*Me*).

¹³C-NMR: (300 K, 125 MHz, C₆D₆) δ = 10.0 (Si-*CH*-), 10.3 (Si-*CH*-), 18.6 (-CH-*Me*), 20.9 (-CH-*Me*), 30.0 (*t*Bu-*Me*), 31.6 (*t*Bu-*Me*).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -53.2.

CI-MS: 197.3 [M]⁺.

Die Synthese von *trans*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran erfolgt analog, nur wird hierbei *trans*-2-Buten verwendet. Die Verwendung eines *cis/trans*-Gemischs ist ebenso möglich. Die beiden Isomere unterscheiden sich in Folgereaktionen nicht in ihrer Reaktivität.

trans-*t*Bu₂Si(CHMe)₂ (MS1*t*)

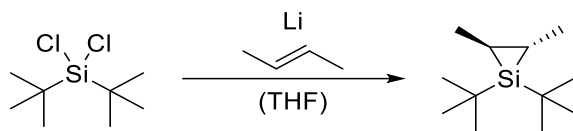
¹H-NMR: (297 K, 300 MHz, C₆D₆) δ = 1.06 (s, 2 H, -Si-*CH*-), 1.09 (s, 18 H, *t*Bu), 1.54–1.47 (m, 6 H, -CH-*Me*).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -43.9.

CI-MS: 197.3 [M]⁺.

λ_{\max} = 114 nm (*cis/trans*-Gemisch)

7.28 Synthese von *trans*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran (MS1*t*) aus *t*Bu₂SiCl₂



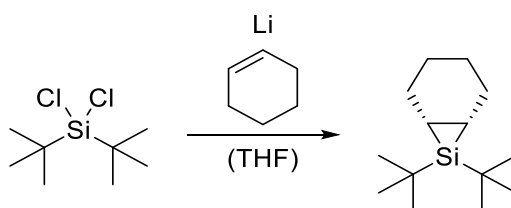
In einem dickwandigen 100 ml Schlenkrohr mit Schraubdeckel (Teflondichtung) werden 5.0 g (23.45 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butyldichlorsilan eingewogen und in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Zum Rühren wird ein möglichst großer Magnetrührstab mit Teflonbeschichtung gewählt. Zur Lösung werden 100 mg BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) zur Unterdrückung radikalischer Reaktionen hinzugegeben. Der Kolben wird anschließend gewogen. Die Lösung wird in einem Trockeneis-Isopropanol Kältebad auf -78 °C gekühlt und das vorhandene Argon im Kolben durch kurzzeitiges Ziehen von Vakuum entfernt. Durch Bedruckung des Reaktionskolbens mit ca. 1.8 bar *cis*-2-Buten werden 10.5 g (187.6 mmol, 8.0 Äq.) *trans*-2-Buten einkondensiert. Die hinzugefügte Menge *trans*-2-Buten wird gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird der Kolben wieder mit Argon bedrückt und der Schraubverschluss geöffnet. Im Argon-Gegenstrom werden 1.3 g feingeschnittenes Lithium (2.5 % Na, 187.6 mmol, 8.0 Äq.) hinzugegeben. Der Kolben wird wieder fest verschlossen und unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 48 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wird das Gemisch für 48 h bei 4 °C im Ultraschallbad behandelt (Kryostat). Eine anschließende Reaktionskontrolle kann z. B. über ²⁹Si-NMR durchgeführt werden. Bei vollständigem Umsatz wird das *trans*-2-Buten langsam aus dem Kolben entlassen, bis dieser nicht mehr unter Druck steht. Das Tetrahydrofuran wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird 5 mal mit je 100 mL Pentan extrahiert, um das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Das Pentan wird im Vakuum wieder entfernt und der ölige Rückstand durch Umkondensation (65 °C, 10⁻² mbar) aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei im Auffangkolben durch Stickstoffkühlung aufgefangen. Nach der Destillation werden 1.63g (8.21 mmol, 35 %) *trans*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran als klares, farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (297 K, 300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.06$ (s, 2 H, -Si-CH-), 1.09 (s, 18 H, *t*Bu), 1.54–1.47 (m, 6 H, -CH-*Me*).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -43.9$.

Die Synthese von *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran (**MS1c**) mit *cis*-2-Buten konnte aufgrund von Nebenreaktionen nicht realisiert werden.

7.29 Synthese von *cis*-7,7-Di-*tert*-butyl-7-silabicyclo[4.1.0]heptan (**MS2**) aus *t***Bu**₂**SiCl**₂



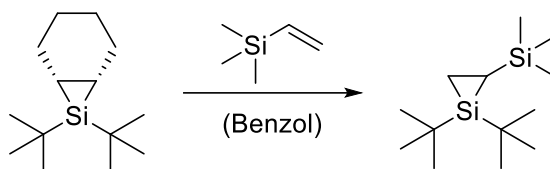
In einem 250 mL Schlenkrohr mit großem Rührfisch werden 5.0 g (23.45 mmol, 1.0 Äq.) Di-*tert*-butyldichlorsilan in 19 mL (15.41 g, 187.6 mmol, 8.0 Äq.) Cyclohexen gelöst. Es werden 10 mL THF und 100 mg BHT zugegeben und das Gemisch auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden 1.3 g (187.6 mmol, 8.0 Äq.) Lithium (2.5 % Na) in Form von frisch geschnittenen Spänen zugegeben und das Gemisch unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 48 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wird das Gemisch für 48 h bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ im Ultraschallbad behandelt (Kryostat). Eine anschließende Reaktionskontrolle kann z. B. über $^{29}\text{Si-NMR}$ durchgeführt werden. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan suspendiert und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand durch Umkondensation aufgereinigt ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-2} mbar). Es werden 4.3 g (19.16 mmol, 82 %) *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan als farblose Flüssigkeit mit leichten Verunreinigungen erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wird *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.02$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.05 (m, überlagert, 2 H, Si-CH), 1.20 (s, 9 H, *t*Bu), 1.56 (m, 2 H, Cy-H) 1.67–1.79 (m, 4 H, Cy-H), 1.90 (m, 2 H, Cy-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (294 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 31.22, 29.59, 26.49, 22.82, 20.39, 19.12, 18.25, 12.09$.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -55.17$.

7.30 Synthese von 1,1-Di-*tert*-butyl-2-(trimethylsilyl)siliran (MS5)

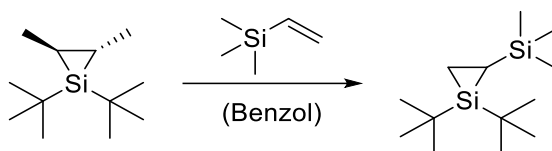


Synthese bei RT: In einem 50 mL Schlenkkolben wird 1.0 g (4.46 mmol, 1.0 Äq.) *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan in 5 mL Benzol oder Toluol gelöst. Es werden 893 mg (8.91 mmol, 2.0 Äq.) Vinyltrimethylsilan zugegeben und das Gemisch für mehrere Tage gerührt. Eine Umsatzkontrolle findet via $^{29}\text{Si-NMR}$ statt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel und entstandenes Cyclohexen im Vakuum entfernt. Es werden 920 mg (3.79 mmol, 85 %) 1,1-Di-*tert*-butyl-2-(trimethylsilyl)siliran als farbloses Öl in 95 % Reinheit erhalten (5 % Edukt).

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.31$ (dd, 1 H, Si-CH-TMS), 0.22 (s, 9 H, SiMe_3), 0.47 (dd, 1 H, SiCH_2), 0.73 (dd, 1 H, SiCH_2), 1.03 (s, 9 H, *t*Bu), 1.09 (s, 9 H, *t*Bu).

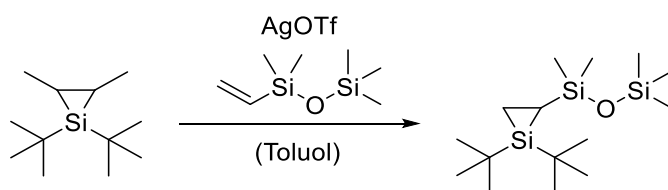
$^{13}\text{C-NMR}$: (294 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 30.00$ (*t*Bu), 29.62 (*t*Bu), 1.10 (TMS), -1.32 (Si-C), -2.93 (Si-C).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.99$ (SiMe_3), -48.33 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$).



Synthese bei HT: In einem druckstabilen NMR-Rohr mit Schraubdeckel werden 30 mg (151 μmol , 1.0 Äq) *trans*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 0.6 mL Benzol- d_6 gelöst. Es werden 15.15 mg (151 μmol , 1.0 Äq.) Vinyltrimethylsilan zugegeben und das verschlossene Rohr bei 140 °C für 48 h thermolysiert. Eine Umsatzkontrolle findet *via* ^{29}Si -NMR statt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird 1,1-Di-*tert*-butyl-2-(trimethylsilyl)siliran als farbloses Öl erhalten. Das Produkt enthält zwei weitere Isomere (^{29}Si -NMR: -52.28, -56.67 / 0.82, 0.76) mit sehr ähnlichen Shifts im ^1H -NMR. Aufgrund der zu geringen Intensität der Isomere kann keine genaue Strukturangabe gemacht werden.

7.31 Synthese von 1,1-Di-*tert*-butyl-2-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxanyl)siliran (MS6)

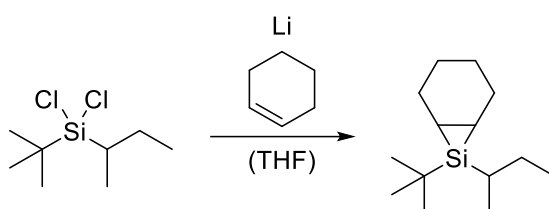


In einem 50 mL Schlenkkolben mit Überdruckventil werden 2.00 g (10.08 mmol, 1.2 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 5 mL Toluol gelöst. Unter Rühren werden 1.46 g (8.40 mmol, 1.0 Äq.) Vinylpentamethyldisiloxan und ein Körnchen AgOTf (~1 mg) zugegeben. Das Gemisch wird bei 60 °C für 16 h gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss entfernt. Das Produkt wird durch Umkondensation (10^{-5} mbar) aufgereinigt. Es werden 1.68 g (4.99 mmol, 59 %) 1,1-Di-*tert*-butyl-2-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxanyl)siliran als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.32$ (t, $J = 12.2$ Hz, 1 H, Si-CH), 0.16 (s, 9 H, SiMe₃), 0.28 (s, 3 H, SiMe₂), 0.31 (s, 3 H, SiMe₂), 0.61 (m, 1 H, SiCH₂), 0.69 (m, 1 H, SiCH₂), 1.04 (s, 9 H, *t*Bu), 1.16 (s, 9 H, *t*Bu).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = 6.43, 5.77, -48.35$.

7.32 Synthese von 7-(*sec*-Butyl)-7-(*tert*-butyl)-7-silabicyclo[4.1.0]heptan (MS4)

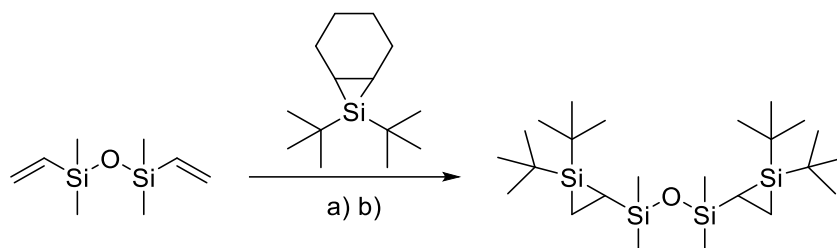


In einem 500 mL-Druckschlenkkolben werden 23.0 g (108 mmol, 1.0 Äq.) *sec*-Butyl-*tert*-butyldichlorsilan in 40 mL THF vorgelegt und 132.0 g (1.61 mol, 15.0 Äq.) Cyclohexen zugegeben. Anschließend wird das Gemisch auf -10 °C gekühlt und es werden 7.49 g (1.08 mol, 10.0 Äq.) Lithium (2.5 % Natrium) in Form von frisch geschnittenen Spänen zugegeben und 0.58 g (2.63 mmol, 2.4 mol%) BHT zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf RT aufgetaut. Das Gemisch wird weiterhin für 6 Tage bei 65 °C gerührt. Eine Umsatzkontrolle findet *via* $^{29}\text{Si-NMR}$ statt. Nach vollständigem Umsatz des Edukts wird Das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand umkondensiert (10^{-5} mbar, 50 °C). Es werden 12.5 g (55.7 mmol, 52 %) 1,1-*sec*-Butyl-*tert*-butyl-1-silabicyclo[4.1.0]heptan als farbloses Öl erhalten. Das Produkt enthält polymere Verunreinigungen, die durch die Instabilität des Silirans bei der Aufarbeitung entstehen.

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.99$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.14 (s, 2 H, *s*Bu CH₂), 1.26–1.29 (m, 4H, CyH), 1.39–1.46 (m, 4H, CyH), 1.61–1.79 (m, 7H, *s*Bu).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -54.9$.

7.33 Synthese von 1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (RV1)



a) Silyltransfer bei RT

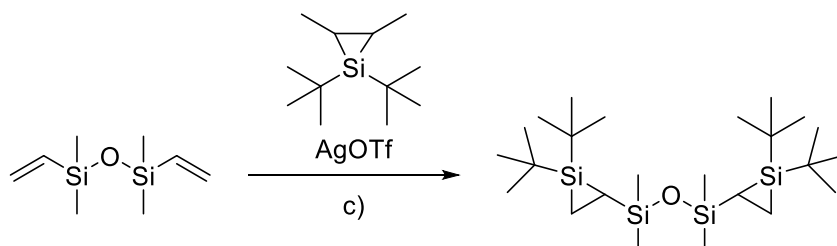
In einem 50 mL Druckschlenkkolben mit Schraubverschluss werden 2.0 g (8.91 mmol, 2.0 Äq.) 7,7-Di-*tert*-butyl-7-silabicyclo[4.1.0]heptan und 554 mg (2.97 mmol, 1.0 Äq.) Divinyltetramethyldisiloxan in 5 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird für mindestens 4 Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das entstandene Cyclohexen im Vakuum entfernt und die Lösung weiter bei 80 °C gerührt. Eine Umsatzkontrolle findet *via* ^{29}Si -NMR statt. Nach vollständigem Umsatz von Divinyltetramethyldisiloxan (Monosubstituierte Spezies ^{29}Si -NMR: -3.10, -4.46, -48.37) werden Lösungsmittel und Monosiliran im Hochvakuum entfernt. 1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wird als farbloses Öl erhalten. Zur Beschleunigung der Reaktion und Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts kann ein Überschuss des monofunktionellen Silirans eingesetzt werden.

b) Silyltransfer durch Thermolyse

In einem 50 mL Druckschlenkkolben werden 2.0 g (8.91 mmol, 3.0 Äq.) 7,7-Di-*tert*-butyl-7-silabicyclo[4.1.0]heptan und 830 mg (4.46 mmol, 1.0 Äq.) Divinyltetramethyldisiloxan in 5 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird für 4 Tage bei 140 °C thermolysiert. Anschließend wird das entstandene Cyclohexen im Vakuum entfernt und die Lösung weiter bei 140 °C gerührt. Eine Umsatzkontrolle findet *via* ^{29}Si -NMR statt. Nach vollständigem Umsatz von Divinyltetramethyldisiloxan (Monosubstituierte Spezies ^{29}Si -NMR: -3.10, -4.46, -48.37)

wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. 1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wird als farbloses Öl erhalten.

c) Katalytischer Silyltransfer

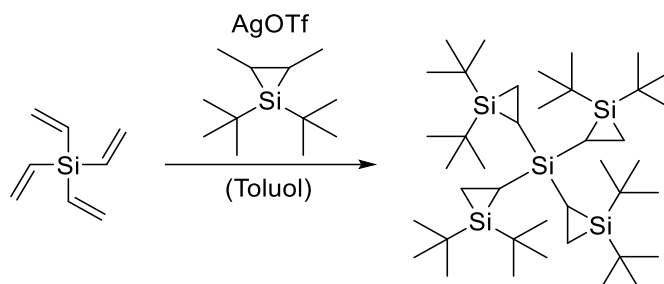


In einem 50 mL Schlenkkolben werden 2.0 g (10.08 mmol, 2.0 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 5 mL Toluol gelöst. Zur Lösung werden unter Rühren 940 mg (5.04 mmol, 1.0 Äq.) Divinyldimethylsiloxan und 1.3 mg (5.04 μ g, 0.001 Äq.) Silbertriflat zugegeben. Die Lösung wird für 16 h bei 40 °C gerührt, wobei das entstehende 2-Buten über ein Überdruckventil entweichen kann. Eine Umsatzkontrolle findet *via* ^{29}Si -NMR statt. Nach vollständigem Umsatz von Divinyldimethylsiloxan wird die Lösung über neutrales Al_2O_3 filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 1.53 g (3.25 mmol, 64 %) 1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) δ = 1.17 (s, 18 H, *t*Bu), 1.07 (s, 18 H, *t*Bu), 0.75 (m, 2 H, SiCH_2), 0.65 (m, 2 H, SiCH_2), 0.37 (m, 12 H, SiMe), -0.21 (m, 2 H, SiCH).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) δ = 5.47, -48.41–(-48.7).¹

¹ Die Anzahl und Art der Isomere hängt von der Synthesemethode ab.

7.34 Synthese von Tetrakis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)silan (RV2)


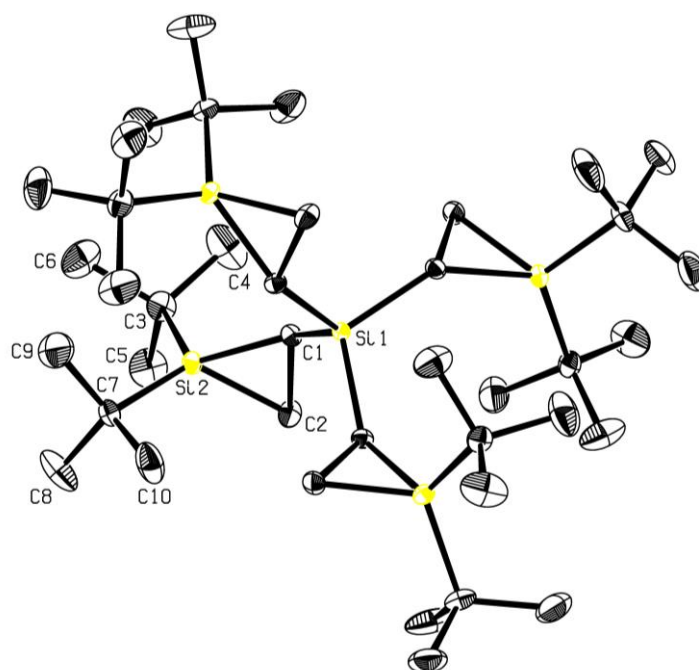
In einem 20 mL Schlenkrohr mit Teflon Magnetrührstab werden 328 mg (2.41 mmol, 1.0 Äq.) Tetravinylsilan und 2.10 g (10.6 mmol, 4.4 Äq.) Di-*tert*-butyldimethylsilirane in 5 mL Toluol gelöst. Als Katalysator wird unter Rühren ein Körnchen (~1 mg, ~5 μ mol, 0.002 Äq.) Silbertrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Mischung wird bei 40 °C für 16 h gerührt. Das dabei entstehende 2-Buten-Gas muss entweichen können. Der volle Umsatz kann über $^1\text{H-NMR}$ verifiziert werden (Vinylprotonen). Das Lösungsmittel und das überschüssige Monosiliran werden anschließend im Vakuum entfernt (60 °C, 10^{-5} mbar). Zur Entfernung der Katalysatorrückstände wird das Öl in 5 mL Pentan gelöst und über Al_2O_3 filtriert. Es wird mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 0.27 g (0.38 mmol, 16 %) 2,4,6,8- Tetrakis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)silan als farbloses viskoses Öl erhalten. Aus einer Pentanlösung konnte bei -35 °C ein Isomer kristallisiert werden (siehe Kristallstrukturanalyse).

$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) δ = 0.10–0.29 (m, 4 H, CH), 0.62–0.88 (m, 8 H, CH₂), 1.18–1.22 (m, 36 H, *t*Bu), 1.31–1.34 (m, 36 H, *t*Bu).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) δ = -46.5–(-43.9) (-Si-*t*Bu₂), 5.14 + 5.2 (Si-(CH)₄-).

CIMS: (150 eV) m/z = 704.2 [M⁺].

Röntgenstrukturdaten:



CCDC Deposition Number 1953911

Bond precision: C-C = 0.0031 Å

Wavelength 0.71073 Å

Crystal size 0.070 x 0.085 x 0.149 mm

Crystal habit clear colourless fragment

Crystal system tetragonal

Space group I 41/a

Unit cell dimensions a = 16.882(2) Å $\alpha = 90^\circ$

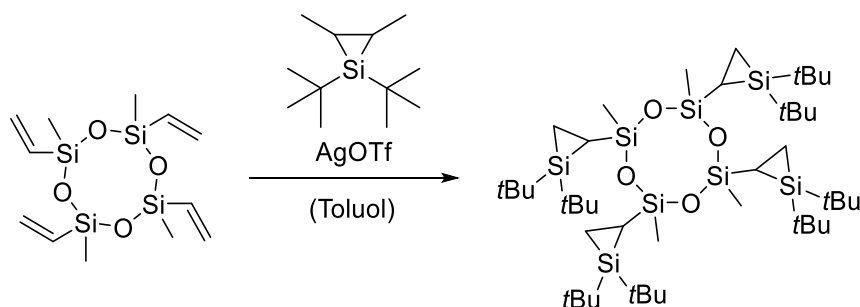
b = 16.882(2) Å $\beta = 90^\circ$

c = 16.323(2) Å $\gamma = 90^\circ$

Experimentalteil

<u>Bindungslängen (Å):</u>	C7-C10 1.536(3)	C2-C1-H1 107.3	C3-C6-H6A 109.5
Si1-C1 1.8895(19)	C8-H8A 0.98	Si2-C1-H1 107.3	C3-C6-H6B 109.5
Si1-C1 1.8895(19)	C8-H8B 0.98	Si1-C1-H1 107.3	H6A-C6-H6B 109.5
Si1-C1 1.8895(19)	C8-H8C 0.98	C1-C2-Si2 65.77(10)	C3-C6-H6C 109.5
Si1-C1 1.8895(19)	C9-H9A 0.98	C1-C2-H2A 117.1	H6A-C6-H6C 109.5
Si2-C2 1.836(2)	C9-H9B 0.98	Si2-C2-H2A 117.1	H6B-C6-H6C 109.5
Si2-C1 1.869(2)	C9-H9C 0.98	C1-C2-H2B 117.1	C8-C7-C9 110.7(2)
Si2-C7 1.900(2)	C10-H10A 0.98	Si2-C2-H2B 117.1	C8-C7-C10 107.5(2)
Si2-C3 1.914(2)	C10-H10B 0.98	H2A-C2-H2B 114.2	C9-C7-C10 107.2(2)
C1-C2 1.584(3)	C10-H10C 0.98	C4-C3-C5 109.9(2)	C8-C7-Si2 111.78(16)
C1-H1 1.0		C4-C3-C6 108.3(2)	C9-C7-Si2 111.38(15)
C2-H2A 0.99	<u>Bindungswinkel (°):</u>	C5-C3-C6 106.85(19)	C10-C7-Si2 108.00
C2-H2B 0.99	C1-Si1-C1 107.81(6)	C4-C3-Si2 110.20(15)	C7-C8-H8A 109.5
C3-C4 1.517(3)	C1-Si1-C1 107.81(6)	C5-C3-Si2 108.57(16)	C7-C8-H8B 109.5
C3-C5 1.535(3)	C1-Si1-C1 112.85(12)	C6-C3-Si2 112.95(16)	H8A-C8-H8B 109.5
C3-C6 1.557(3)	C1-Si1-C1 112.85(12)	C3-C4-H4A 109.5	C7-C8-H8C 109
C4-H4A 0.98	C1-Si1-C1 107.81(6)	C3-C4-H4B 109.5	
C4-H4B 0.98	C1-Si1-C1 107.81(6)	H4A-C4-H4B 109.5	
C4-H4C 0.98	C2-Si2-C1 50.63(8)	C3-C4-H4C 109.5	
C5-H5A 0.98	C2-Si2-C7 118.74(10)	H4A-C4-H4C 109.5	
C5-H5B 0.98	C1-Si2-C7 121.43(9)	H4B-C4-H4C 109.5	
C5-H5C 0.98	C2-Si2-C3 113.16(10)	C3-C5-H5A 109.5	
C6-H6A 0.98	C1-Si2-C3 116.84(9)	C3-C5-H5B 109.5	
C6-H6B 0.98	C7-Si2-C3 118.04(10)	H5A-C5-H5B 109.5	
C6-H6C 0.98	C2-C1-Si2 63.60(10)	C3-C5-H5C 109.5	
C7-C8 1.528(3)	C2-C1-Si1 123.25(14)	H5A-C5-H5C 109.5	
C7-C9 1.529(3)	Si2-C1-Si1 139.44	H5B-C5-H5C 109.5	

7.35 Synthese von 2,4,6,8-Tetrakis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan (RV3)



In einem 20 mL Schlenkrohr mit Teflon Magnetrührstab werden 987 mg (2.86 mmol, 1.0 Äq.) 2,4,6,8-tetramethyltetra-vinylcyclotetrasiloxan und 2.50 g (12.6 mmol, 4.4 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 5 mL Toluol gelöst. Als Katalysator wird unter Rühren 1 mg (4.01 μmol , 0.0014 Äq.) Silbertrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Mischung wird bei 60 °C für 4 h gerührt. Das dabei entstehende 2-Buten-Gas muss über ein Überdruckventil entweichen können. Der volle Umsatz kann über $^1\text{H-NMR}$ verifiziert werden (Vinylprotonen). Das Lösungsmittel und das überschüssige Monosiliran werden anschließend im Vakuum entfernt (60 °C, 10^{-5} mbar). Es werden 2.58 g (98 %) des Produkts in Form eines gelben viskosen Öls erhalten. Zur Entfernung der Katalysatorrückstände wird das Öl in 5 mL Pentan gelöst und über Al_2O_3 filtriert. Es wird mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 2.23 g (2.44 mmol, 85 %) 2,4,6,8-Tetrakis(1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclo-tetrasiloxan als farbloses viskoses Öl erhalten. Die Verbindung wird mit der Zeit viskoser und kann in einen gummiartigen Feststoff übergehen.

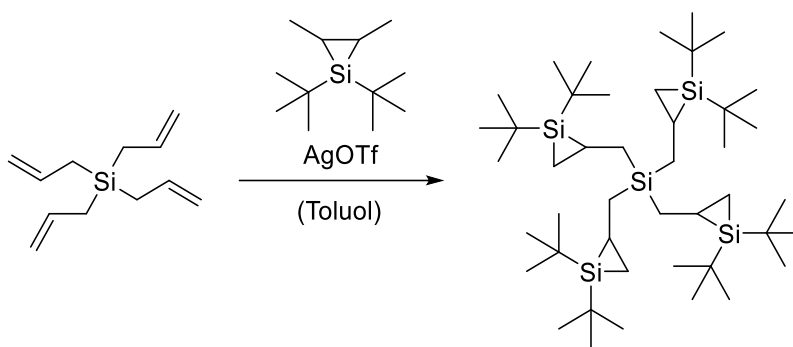
$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.16\text{--}0.02$ (m, 4 H, CH), 0.46–0.66 (m, 12 H, Si-Me), 0.77–0.88 (m, 8 H, CH_2), 1.04–1.13 (m, 36 H, *t*Bu), 1.24–1.31 (m, 36 H, *t*Bu).¹

¹ Die Verbindung besteht aus vielen Diastereomeren, dies führt zu breiten Signalen im NMR.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -49. -(-49.0)$ (*-Si-*t*Bu₂*), $-23.8-(-21.9)$ (*-Si-O-*).

CI-MS: 911.4[M]⁺, 769.8 [M-Si*t*Bu₂]⁺, 628.1 [M-2Si*t*Bu₂]⁺.

7.36 Synthese von Tetrakis((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methyl)-silan (RV4)



In einem 20 mL Schlenkrohr mit Teflon Magnetrührstab werden 661 mg (3.44 mmol, 1.0 Äq.) Tetraallylsilan und 3.00 g (15.1 mmol, 4.4 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 5 mL Toluol gelöst. Als Katalysator wird unter Rühren 1 mg (4.12 μmol , 0.0012 Äq.) Silbertrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Mischung wird bei 60 °C für 4 h gerührt. Das dabei entstehende 2-Buten-Gas muss über ein Überdruckventil entweichen können. Der volle Umsatz kann über $^1\text{H-NMR}$ verifiziert werden (Vinylprotonen). Das Lösungsmittel und das überschüssige Monosiliran werden anschließend im Vakuum entfernt (60 °C, 10^{-5} mbar). Es werden 2.46 g (94 %) Tetrakis((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methyl)-silan in Form eines leicht bräunlichen viskosen Öls erhalten. Zur Entfernung der Katalysatorrückstände wird das Öl in 5 mL Pentan gelöst und über Al_2O_3 filtriert. Es wird mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 2.15 g (2.82 mmol, 82 %) Tetrakis((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methyl)-silan als farbloses viskoses Öl erhalten.

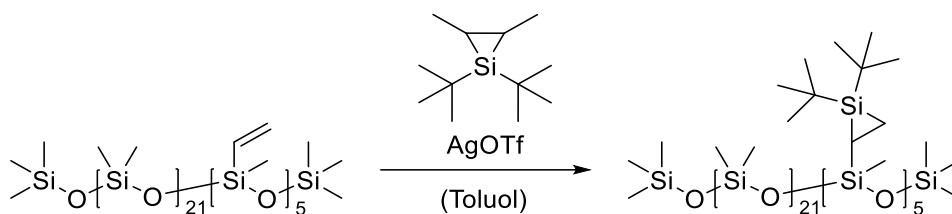
¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.39–0.44 (m, 4 H, *t*Bu₂SiCH), 1.10–1.11 (m, 36 H, *t*Bu), 1.19–1.22 (m, 8 H, Si(CH₂)₄), 1.25–1.26 (m, 36 H, *t*Bu), 1.40–1.47 (m, 4 H, *t*Bu₂SiCH₂), 1.60–1.66 (m, 4 H, *t*Bu₂SiCH₂).¹

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = 5.0 (Si(CH₂)₄), -49.5 (Si*t*Bu₂).

CI-MS: 760.0[M]⁺, 285.2 [Si₂*t*Bu₄]⁺.

λ_{max} = 208 nm

7.37 Synthese von Poly(((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)-*co*-dimethyl-siloxan) Copolymer (2800 g/mol) (SV 6)



In einem 20 mL Schlenkrohr mit Teflon Magnetrührstab werden 8.00 g (3.72 mmol, 1.0 Äq.) (Vinylmethylsiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer (M_w=2150 g/mol, 18 % Vinylmethylsiloxan, Trimethylsiloxy end-capped) und 4.06 g (20.46 mmol, 5.5 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 5 mL Toluol gelöst. Als Katalysator wird unter Rühren 1 mg (4.09 μmol, 0.0011 Äq.) Silbertrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Mischung wird bei 60 °C für 4 h gerührt. Das dabei entstehende 2-Buten-Gas muss über ein Überdruckventil entweichen können. Der volle Umsatz kann über ¹H-NMR verifiziert werden (Vinylprotonen). Das Lösungsmittel und das überschüssige Monosiliran werden anschließend im Vakuum entfernt (60 °C, 10⁻⁵ mbar). Es werden 10.31 g (96 %) polymerer Siliranvernetzer in Form eines leicht bräunlichen, viskosen Öls erhalten. Zur Entfernung der Katalysatorrückstände wird das Öl in 5 mL Pentan gelöst und über Al₂O₃ filtriert. Es wird

¹ Die Verbindung besteht aus vielen Diastereomeren, dies führt zu breiten Signalen im NMR.

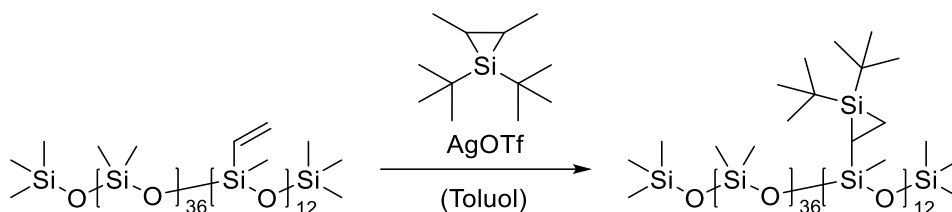
mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 6.23 g (2.18 mmol, 58 %) Poly(((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methyl-siloxan)-*co*-dimethyl-siloxan) als farbloses, viskoses Öl erhalten.

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = -0.18 (m, 12 H, *t*Bu₂SiCH), 0.17–0.56 (m, 159 H, Si-*Me*), 0.70-0.87 (m, 24 H, *t*Bu₂SiCH₂) 1.06–1.17 (m, 270 H, *t*Bu), 1.21–1.34 (m, 108 H, *t*Bu).¹

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -21.3–(-22.7) (*SiMe*₂O), -23.66 (*SiMe*RO), -48.74–(-49.33) (*Si**t*Bu₂).

λ_{\max} = 207 nm

7.38 Synthese von Poly(((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)-*co*-dimethyl-siloxan) Copolymer (3800 g/mol) (SV5)



In einem 20 mL Schlenkrohr mit Teflon Magnetrührstab werden 5.00 g (1.29 mmol, 1.0 Äq.) (Vinylmethylsiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer (M_w =2858 g/mol, 30 % Vinylmethylsiloxan, Trimethylsiloxy end-capped) und 3.08 g (15.52 mmol, 12.0 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 5 mL Toluol gelöst. Als Katalysator wird unter Rühren ein Körnchen (<1 mg, 1.29 μ mol, 0.001 Äq.) Silbertrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Mischung wird bei 50 °C für 16 h gerührt. Das dabei entstehende 2-Buten-Gas muss über ein

¹ Die Verbindung besteht aus vielen Diastereomeren, dies führt zu breiten Signalen im NMR.

Überdruckventil entweichen können. Der volle Umsatz kann über $^1\text{H-NMR}$ verifiziert werden (Vinylprotonen). Das Lösungsmittel und das überschüssige Monosiliran werden anschließend im Vakuum entfernt ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-5} mbar). Es werden 6.94 g (96 %) polymerer Siliranvernetzer in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten. Zur Entfernung der Katalysatorrückstände wird das Öl in 5 mL Pentan gelöst und über Al_2O_3 filtriert. Es wird mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird Poly(((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methyl-siloxan)-*co*-dimethyl-siloxan) als farbloses, viskoses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.18$ (m, 5 H, $t\text{Bu}_2\text{SiCH}$), 0.17–0.56 (m, 159 H, Si-*Me*), 0.70–0.87 (m, 10 H, $t\text{Bu}_2\text{SiCH}_2$) 1.06–1.17 (m, 45 H, *t*Bu), 1.21–1.34 (m, 45 H, *t*Bu).¹

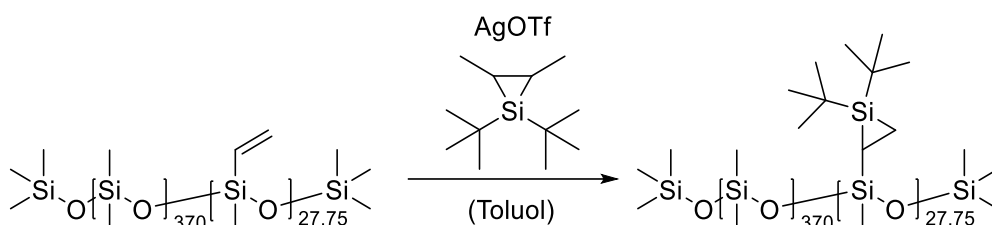
$^{13}\text{C-NMR}$: (300 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 30.13, 29.56, 18.37, 18.23, 2.05, 1.68\text{--}0.78, 1.31, -1.74, -2.34$.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -21.3\text{--}(-22.7)$ (*SiMe*₂O), -23.66 (*SiMe*RO), -49.17 (*Sit*Bu₂).

$\lambda_{\text{max}} = 207\text{ nm}$

¹ Die Verbindung besteht aus vielen Diastereomeren, dies führt zu breiten Signalen im NMR.

7.39 Synthese von Poly(((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)-*co*-dimethyl-siloxan) Copolymer (34000 g/mol) (SV7)



In einem 20 mL Schlenkrohr mit Teflon Magnetrührstab werden 7.50 g (250 μmol , 1.0 Äq.) (Vinylmethylsiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer ($M_w \sim 30000$ g/mol, 7–8 % Vinylmethylsiloxan, ~ 27 –28 Vinylgruppen) und 1.49 g (7.50 mmol, 30.0 Äq.) 1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran in 10 mL Toluol gelöst. Als Katalysator wird unter Rühren ein Körnchen (0.7 mg, 2.5 μmol , 0.01 Äq.) Silbertriflat hinzugegeben. Die Mischung wird bei RT °C für 48 h gerührt. Das dabei entstehende 2-Buten-Gas muss über ein Überdruckventil entweichen können. Der volle Umsatz kann über $^1\text{H-NMR}$ verifiziert werden (Vinylprotonen). Das Lösungsmittel und das überschüssige Monosiliran werden anschließend im Vakuum entfernt (60 °C, 10^{-5} mbar). Es werden 8.31 g (97 %, 245 μmol) polymerer Siliranvernetzer in Form eines leicht gelblichen, viskosen Öls erhalten. Zur Entfernung der Katalysatorrückstände wird das Öl in 10 mL Pentan gelöst und über Al_2O_3 filtriert. Es wird mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 7.5 g (88 %) Poly(((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methylsiloxan)-*co*-dimethyl-siloxan) als farbloses, viskoses Öl erhalten.

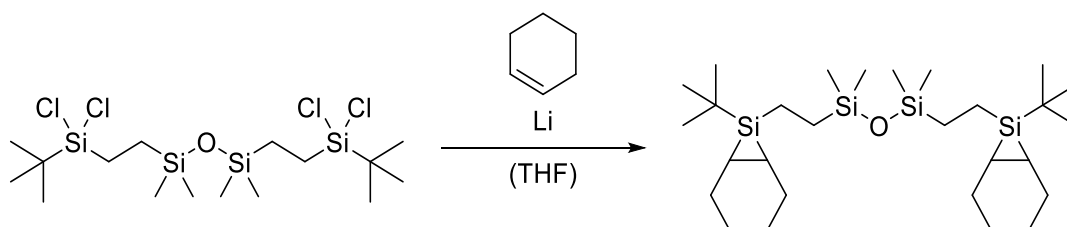
$^1\text{H-NMR}$: (300 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = -0.17$ (m, 27 H, $t\text{Bu}_2\text{SiCH}$), 0.16–0.45 (m, ~ 3000 H, Siloxan-*Me*), 0.47–0.51 (m, 80 H, Siliran-Si-*Me*), 0.73–0.85 (m, 58 H, $t\text{Bu}_2\text{SiCH}_2$) 1.08–1.15 (m, 280 H, *t*Bu), 1.25–1.31 (m, 277 H, *t*Bu).¹

¹ Die Verbindung besteht aus vielen Diastereomeren, dies führt zu breiten Signalen im NMR.

$^{13}\text{C-NMR}$: (300 K, 125 MHz, C_6D_6) $\delta = 30.13, 29.56, 18.37, 18.23, 2.05, 1.68\text{--}0.78, 1.31, -1.74, -2.34$.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (300 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -21.5\text{--}(-22.7)$ (SiMe_2O), -23.56 (SiMeRO), -49.16 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$).

7.40 Synthese von 1,3-Bis(2-(7-(*tert*-butyl)-7-silabicyclo[4.1.0]heptan-7-yl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan



In einem 50 mL Schlenkcolben werden 1.60 g (3.20 mmol, 1.0 Äq.) 1,3-Bis(2-(*tert*-butyldichlorsilyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan und 100 mg BHT in 5 mL THF und 9.70 ml (7.88 g, 95.88 mmol, 30.0 Äq.) Cyclohexen gelöst. Zum Rühren wird ein möglichst großer Magnetrührstab mit Teflonbeschichtung gewählt. Die Lösung wird auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und es werden 341 mg (49.14 mmol, 15.4 Äq.) Lithium (2.5 % Na) in Form von frisch geschnittenen Spänen zugegeben und das Gemisch bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h stark gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut, für weitere 48 h stark gerührt und für 2 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Ultraschallbad behandelt. Eine anschließende Reaktionskontrolle kann z. B. über $^{29}\text{Si-NMR}$ durchgeführt werden. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan suspendiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Die gelbliche Lösung wird durch Aktivkohle filtriert, um eine farblose Lösung zu erhalten. Es wird mit 2 mL Pentan nachgespült und das gesammelte Filtrat über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 1.20 g (3.2 mmol, 72 %) 1,3-Bis(2-(7-(*tert*-butyl)-7-silabicyclo[4.1.0]-heptan-7-yl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan. Enthaltene Verunreinigungen, einschließlich restlichen Edukts konnten nicht vollständig entfernt werden. Das Produkt ist ein Gemisch verschiedener Isomere, die nicht getrennt werden können.

trans-Spezies

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.13–0.15 (m, 12 H, Si-CH₃), 0.90 (m, 8 H, Si-CH₂), 1.03 (s, 18 H, SiC-CH₃), 1.49–1.54 (m, 8 H, SiCHCH₂-CH₂), 1.71–1.78 (m, 8 H, SiCH-CH₂), 1.98–2.05 (m, 4 H, Si-CH).

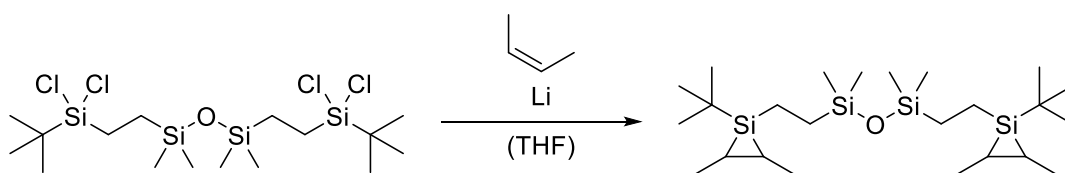
²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -49.09 (Si-CH), 7.27 (Si-O).

cis-Spezies

¹H-NMR: (300 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.12–0.13 (m, 12 H, Si-CH₃), 0.47–0.52 (m, 4 H, Si-CH₂), 0.77–0.81 (m, 4 H, Si-CH₂), 1.15 (s, 18 H, SiC-CH₃), 1.64–1.67 (m, 4 H, Si-CH), 1.78–1.83 (m, 8 H, SiCHCH₂-CH₂), 1.88–1.97 (m, 8 H, SiCH-CH₂).

²⁹Si-NMR: (300 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -53.75 (Si-CH), 7.89 (Si-O).

7.41 Synthese von 1,3-Bis(2-(1-(*tert*-butyl)-2,3-dimethylsilyran-1-yl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan



In einem dickwandigen 250 ml Schlenkrohr mit Schraubdeckel (Teflondichtung) werden 10.0 g (20.0 mmol, 1.0 Äq.) 1,3-Bis(2-(*tert*-butyldichlorsilyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in 50 mL THF gelöst und mit 100 mg BHT versetzt. Zum Rühren wird ein möglichst großer Magnetrührstab mit Teflonbeschichtung gewählt. Die Lösung wird in einem Trockeneis-Isopropanol Kältebad auf -78 °C gekühlt und das vorhandene Argon im Kolben durch kurzzeitiges Ziehen von Vakuum entfernt. Durch Bedruckung des Reaktionskolbens mit ca. 1.8 bar *cis*-2-Buten werden 33.6 g (600 mmol, 30.0 Äq.) *cis*-Buten

einkondensiert. Die hinzugefügte Menge 2-Buten wird gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird der Kolben wieder mit Argon bedrückt und der Schraubverschluss geöffnet. Im Argon Gegenstrom werden 2.10 g feingeschnittenes Lithium (2.5 % Na, 300 mmol, 15.0 Äq.) zugegeben und die Reaktion langsam auf RT erwärmt und für insgesamt 7 d bei RT gerührt. Währenddessen wird der Reaktionsansatz regelmäßig im Ultraschallbad behandelt, um anhaftendes Lithiumchlorid zu entfernen. Eine anschließende Reaktionskontrolle kann z. B. über ^{29}Si -NMR durchgeführt werden. Bei vollständigem Umsatz wird das *trans*-2-Buten langsam aus dem Kolben entlassen, bis dieser nicht mehr unter Druck steht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 30 mL Pentan extrahiert und der entstandene Niederschlag und überschüssiges Lithium über einen PE-Spritzenfilter (0.45 μm) abgetrennt.

Das Filtrat wird erneut im Vakuum getrocknet und es werden 7.80 g (16.7 mmol, 86 %) 1,3-Bis(2-(1-(*tert*-butyl)-2,3-dimethylsiliran-1-yl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als gelbliches Öl erhalten. Das Produkt ist ein Gemisch verschiedener Isomere, die nicht getrennt werden können und enthält zusätzliche Silirane durch Addition von 1-Buten (Verunreinigung im 2-Buten).

EA [%]:	Berechnet:	C 61.20	H 11.56
	Gefunden:	C 58.13 ¹	H 11.31

LIFDI-MS: (THF) $m/z = 471.95 [\text{M}]^+$, $415.99 [\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, $360.01 [\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$.

cis-Spezies

^1H -NMR: (294 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.12\text{--}0.14$ (m, 12 H, Si- CH_3), $0.46\text{--}0.52$ (m, 4 H, Si- CH_2), $0.74\text{--}0.78$ (m, 4 H, Si- CH_2), 1.12 (s, 18 H, SiC- CH_3), (m, 4 H, Si- CH), $1.43\text{--}1.45$ (m, 12 H, SiCH- CH_3).

^{29}Si -NMR: (294 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -53.11$ (CH-Si-CH), 8.01 (Si-O).

¹ Ergebnisse der Elementaranalysen durch Polyolefin-Nebenprodukt verfälscht.

trans-Spezies

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.14–0.16 (m, 12 H, Si-CH₃), 0.86–0.88 (m, 8 H, CH₂), 1.03 (s, 18 H, SiC-CH₃), 1.08–1.11 (m, 4 H, Si-CH), 1.43–1.45 (m, 12 H, SiCH-CH₃).

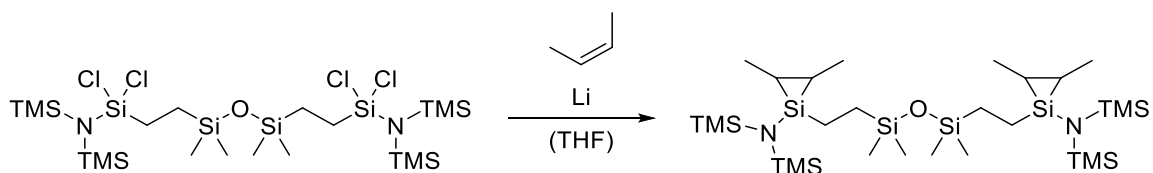
²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -49.70 (CH-Si-CH), 7.30 (Si-O).

1-Buten-Spezies

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.07–0.10 (m, 12 H, Si-CH₃), 0.59–0.68 (m, 4 H, Si-CH₂), 0.79–0.81 (m, 4 H, Si-CH₂), 1.08 (s, 18 H, SiC-CH₃), 1.18–1.19 (m, 2 H, CH₂Si-CH-CH₂CH₃), 1.19–1.20 (m, 4 H, CHSi-CH₂), 1.39–1.40 (m, 4 H, SiCH-CH₂-CH₃), 1.47–1.49 (m, 6 H, SiCHCH₂-CH₃).

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -42.34 (CH₂-Si-CH), 6.89 (Si-O).

7.42 Synthese von 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(2,3-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)siliran-1-amin)



In einem druckstabilen 250 mL Schlenkkolben mit Schraubdeckel werden 10.0 g (14.2 mmol, 1.0 Äq.) 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1-dichlor-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-silanamin) in 50 mL THF gelöst. Zum Rühren wird ein möglichst großer Magnetrührstab mit Teflonbeschichtung gewählt. Zur Lösung werden 100 mg BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) zur Unterdrückung radikalischer Reaktionen hinzugegeben. Der Kolben wird anschließend gewogen. Die Lösung wird in einem Kältebad auf -30 °C gekühlt und das vorhandene Argon im Kolben durch kurzzeitiges Ziehen von Vakuum entfernt. Durch Bedruckung des Reaktionskolbens mit ca. 1.8 bar *cis*-2-Buten werden 23.1 g (424 mmol, 30.0 Äq.) *cis*-Buten in den Kolben einkondensiert. Die

hinzugefügte Menge 2-Buten wird gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird der Kolben wieder mit Argon bedrückt und der Schraubverschluss geöffnet. Im Argon-Gegenstrom werden 1.47 g (2.5 % Na, 212 mmol, 15.0 Äq.) feingeschnittenes Lithium zur Mischung hinzugegeben, welche anschließend langsam auf RT aufgetaut wird. Die Reaktion wird für 7 d bei RT gerührt bis das gesamte Edukt abreagiert hat (Reaktionskontrolle z. B. über ^{29}Si -NMR). Bei vollständigem Umsatz wird das *trans*-2-Buten langsam aus dem Kolben entlassen, bis dieser nicht mehr unter Druck steht. Das THF wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 40 mL Pentan gelöst und über einen PE-Spritzenfilter (0.45 μm) filtriert, um das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum werden 5.46 g (8.06 mmol, 57 %) 1,1'-((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(2,3-dimethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)siliran-1-amin) als rötlich braunes Öl erhalten. Das Produkt ist ein Gemisch verschiedener Isomere, die nicht getrennt werden können und enthält zusätzliche Silirane durch Addition von 1-Buten (Verunreinigung im 2-Buten).

EA [%]:	Berechnet:	C 49.63	H 10.71	N 4.13
	Gefunden:	C 47.34 ¹	H 10.60	N 3.98

LIFDI-MS: (THF) $m/z = 675.69 [\text{M}]^+$, $619.75 [\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, $564.25 [\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$, $244.06 [\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Si}_4]$.

cis-Spezies

^1H -NMR: (294 K, 500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.12\text{--}0.13$ (m, 12 H, OSi- CH_3), 0.22 (s, 36 H, NSi- CH_3), $0.77\text{--}0.80$ (m, 8 H, CH_2), $1.12\text{--}1.15$ (m, 4 H, Si- CH), $1.19\text{--}1.21$ (m, 12 H, CH- CH_3).

^{29}Si -NMR: (294 K, 100 MHz, C_6D_6) $\delta = -50.01$ (CH-Si-CH), 4.71 (N-Si-TMS), 7.81 (Si-O).

¹ Ergebnisse der Elementaranalysen durch Polyolefin-Nebenprodukt verfälscht.

trans-Spezies

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.11–0.12 (m, 12 H, Si-CH₃), 0.25–0.26 (m, 36 H, NSi-CH₃), 0.47–0.52 (m, 4 H, CH₂), 0.81–0.85 (m, 4 H, CH₂), 1.17–1.18 (m, 4 H, Si-CH), 1.27–1.30 (m, 12 H, CH-CH₃).

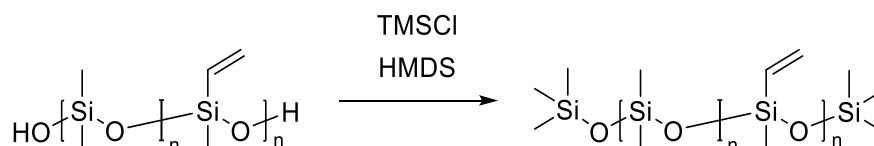
²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -44.90 (CH-Si-CH), 4.70 (N-Si-TMS), 7.68 (Si-O).

1-Buten-Spezies

¹H-NMR: (294 K, 500 MHz, C₆D₆) δ = 0.09–0.10 (m, 12 H, Si-CH₃), 0.23–0.24 (m, 36 H, NSi-CH₃), 0.52–0.57 (m, 4 H, SiCH₂), 0.67–0.71 (m, 4 H, SiCH₂), 0.93–0.99 (m, 4 H, SiCH-CH₂), 1.27–1.27 (m, 2 H, CH₂Si-CH), 1.34–1.35 (m, 6 H, SiCHCH₂-CH₃).

²⁹Si-NMR: (294 K, 100 MHz, C₆D₆) δ = -41.12 (CH-Si-CH), 5.31 (N-Si-TMS), 7.86 (Si-O).

7.43 Allgemeine Vorschrift: Endcapping von Siloxanolen



In einem Schlenkcolben mit Überdruckventil wird Hydroxy-terminiertes Silikonöl (1.0 Äq.) mit Trimethylsilylchlorid (0.12 Äq.) und Hexamethyldisilazan (2.00 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei 100 °C für 24 h gerührt und anschließend die Nebenprodukte und restliches Edukt im Vakuum entfernt (10⁻³ mbar, 60 °C). Es wird TMS-terminiertes Silikonöl ohne Verunreinigungen erhalten.

7.44 Allgemeine Vorschrift: Ringöffnungskinetiken

In einem hochdruckstabilen *J-Young* NMR-Röhrchen werden 50 mg (1.0 Äq.) Siliran in 0.6 mL deuteriertem Benzol gelöst. Zur Lösung wird eine äquimolare Menge (1.0 Äq.) der Screeningverbindung hinzugegeben und das Röhrchen mit einem PTFE-Schraubstopfen verschlossen.

Zur Analyse der Reaktionsprodukte wird der Reaktionsansatz bei RT oder 80 °C für 2 Tage geheizt. Um vollen Umsatz zu gewährleisten, wird der Umsatz im ²⁹Si-NMR bestimmt. Bei unvollständiger Reaktion wird die Reaktionszeit erweitert. Bei vollständigem Umsatz werden das Lösungsmittel und restliche flüchtige Stoffe im Hochvakuum entfernt (10⁻³ mbar).

Für Reaktionskinetiken wird der Reaktionsansatz bei der entsprechenden Temperatur intervallartig geheizt. In regelmäßigen Abständen werden ²⁹Si-ig- und ¹H-NMR zur Umsatzbestimmung gemessen. ²⁹Si-ig-NMR erlaubt die quantitative Umsatzbestimmung durch Integration. Die Messreihe wird solange fortgeführt, bis ein Reaktionspartner aufgebraucht ist, oder der Umsatz stagniert.

7.45 Allgemeine Vorschrift: Insertionskinetiken

In einem hochdruckstabilen *J-Young* NMR-Röhrchen werden 50 mg (1.0 Äq.) der Siliranverbindung in 0.6 mL deuteriertem Benzol gelöst. Zur Lösung wird eine äquimolare Menge (1.0 Äq.) der Screeningverbindung hinzugegeben und das Röhrchen mit einem PTFE-Schraubstopfen verschlossen.

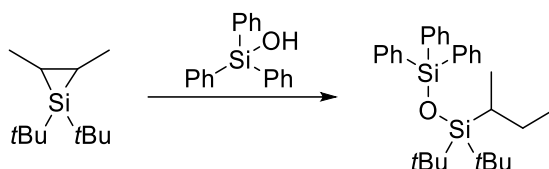
Zur Analyse der Reaktionsprodukte wird der Reaktionsansatz bei RT oder 140 °C für 2 Tage in einem Sandbad geheizt. Um vollen Umsatz zu gewährleisten, wird der Umsatz im ²⁹Si-NMR bestimmt. Bei unvollständiger Reaktion wird die Reaktionszeit erweitert. Bei vollständigem Umsatz werden das Lösungsmittel und restliche flüchtige Stoffe im Hochvakuum entfernt (10⁻³ mbar).

Für Reaktionskinetiken wird der Reaktionsansatz bei der entsprechenden Temperatur intervallartig geheizt. In regelmäßigen Abständen werden ²⁹Si-ig- und ¹H-NMR zur Umsatzbestimmung gemessen. ²⁹Si-ig-NMR erlaubt die quantitative Umsatzbestimmung

durch Integration. Die Messreihe wird solange fortgeführt, bis ein Reaktionspartner aufgebraucht ist, oder der Umsatz stagniert.

7.46 Siliran Ringöffnungsprodukte

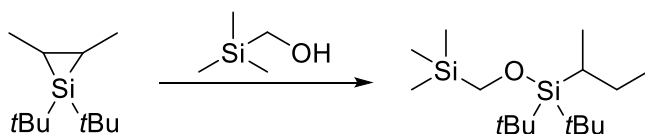
1-(*sec*-Butyl)-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-triphenyldisiloxan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.89$ (t, 3 H, CH₂-CH₃), 1.07 (s, 9 H, *t*Bu), 1.09 (s, 9 H, *t*Bu), 1.19 (d, 3 H, CH-CH₃), 2.00 (dq, 1 H, CH), 1.24 (m, 2 H, CH₂-CH₃), 7.20 (m, 9 H, Ph), 7.82 (m, 6 H, Ph).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 6.10$ (Si*t*Bu₂), -21.23 (SiPh₃).

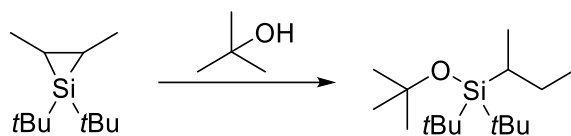
sec-Butyl-di-*tert*-butyl((trimethylsilyl)methoxy)silan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.05$ (s, 9 H, SiMe₃), 0.98 (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.11 (d, 18 H, *t*Bu), 1.14 (s, 3 H, CH-CH₃), 1.24 (m, 1 H, CH₂-CH₃), 1.87 (dq, 1 H, CH-CH₃), 3.41 (s, 2 H, CH₂-SiMe₃) (1 H of CH₂-CH₃ überlagert).

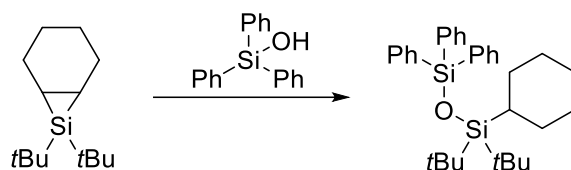
²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 8.07$ (Si*t*Bu₂), -0.75(SiMe₃).

tert-Butoxy(sec-butyl)-di-tert-butylsilan



$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.87$ (m, 1 H, CH_2CH_3), 0.96 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1.04 (s, 18 H, *t*Bu), 1.11 (d, 3 H, CH-CH_3), 1.21 (m, 1 H, CH_2CH_3), 1.59 (m, 3 H, *Ot*Bu), 1.82 (m, 1 H, CH-CH_3). **$^{29}\text{Si-NMR}$:** (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 9.06$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$).

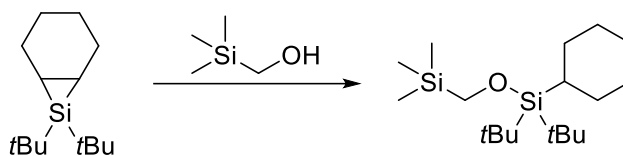
1,1-Di-tert-butyl-1-cyclohexyl-3,3,3-triphenyldisiloxan



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.08$ (s, 18 H, *t*Bu), 1.19 (m, 5 H, Cy-CH_2 , Cy-CH überlagert), 1.42 (m, 2 H, Cy-CH_2), 1.66 (m, 2 H, Cy-CH_2), 2.06 (m, 2 H, Cy-CH_2), 7.24–7.12 (m, 16 H, Ph-H), 7.86–7.77 (m, 6 H, Ph-H).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 4.38$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), -21.29 (SiPh_3).

Di-tert-butyl(cyclohexyl)((trimethylsilyl)methoxy)silan

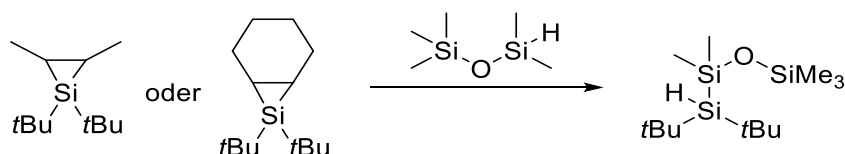


¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 0.07 (s, 9 H SiMe₃), 1.15 (s, 18 H, *t*Bu), 1.25 (m, 5 H, Cy-CH₂, Cy-CH überlagert), 1.46 (m, 2 H, Cy-CH₂), 1.77 (m, 2 H, Cy-CH₂), 1.99 (m, 2 H, Cy-CH₂), 3.48 (s, 2 H, TMS-CH₂).

²⁹Si-NMR: (500 MHz, C₆D₆) δ = 6.12 (Si*t*Bu₂), -0.78 (TMS).

7.47 Siliran Insertionsprodukte

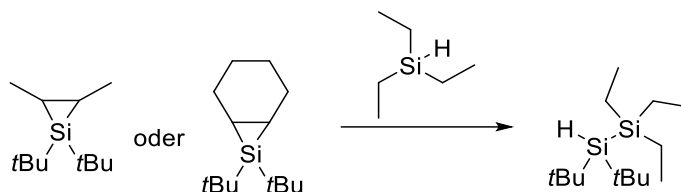
1-(Di-tert-butylsilyl)-1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) δ = 0.12 (s, 9 H, SiMe₃), 0.39 (s, 6 H, SiMe₂), 1.17 (s, 18 H, *t*Bu), 3.59 (s, 1 H, Si-H).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) δ = 8.32 (SiMe₃), 5.48 (SiMe₂), -6.58 (SiH*t*Bu₂).

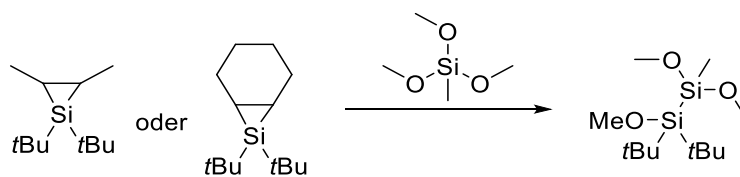
2,2-Di-*tert*-butyl-1,1,1-triethylidisilan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) δ = 0.77 (q, 6 H, CH₂), 1.05 (t, 9 H, Me), 1.14 (s, 18 H, *t*Bu), 3.69 (s, 1 H, Si–H).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) δ = -6.2 (SiH*t*Bu₂), -8.13 (SiEt₃).

1,1-Di-*tert*-butyl-1,2,2-trimethoxy-2-methylidisilan

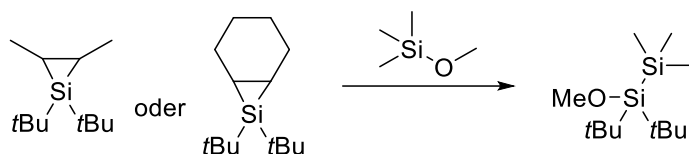


¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) δ = 0.30 (s, 3 H, SiMe), 1.20 (s, 18 H, *t*Bu₂), 3.37 (s, 6 H, SiOMe₂), 3.63 (s, 3 H, SiOMe).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) δ = 12.07 (Si*t*Bu₂), -0.83 (SiMe₂OMe).

¹³C-NMR: (125 MHz, C₆D₆) δ = 0.7, 22.7, 28.5, 50.1, 54.4.

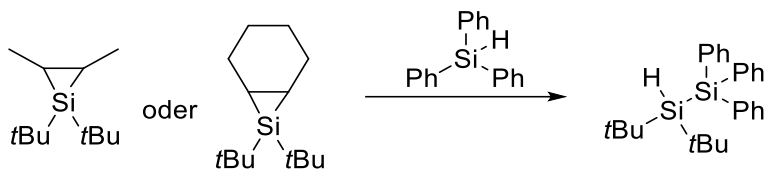
1,1-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-2,2,2-trimethyldisilan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.26$ (s, 9 H, SiMe₃), 1.10 (s, 18 H, *t*Bu₂), 3.47 (s, 3 H, OMe).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 17.46$ (SiMe₃), -22.74 (Si*t*Bu₂).

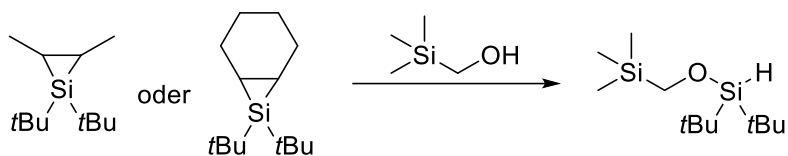
2,2-Di-*tert*-butyl-1,1,1-triphenyldisilan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) $\delta = 1.07$ (s, 18 H, *t*Bu₂), 4.37 (s, 1 H, SiH), 7.12–7.19 (m, 9 H, Ph), 7.81–7.89 (m, 6 H, Ph).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) $\delta = -6.0$ (SiPh₃), -21.7 (SiH*t*Bu₂).

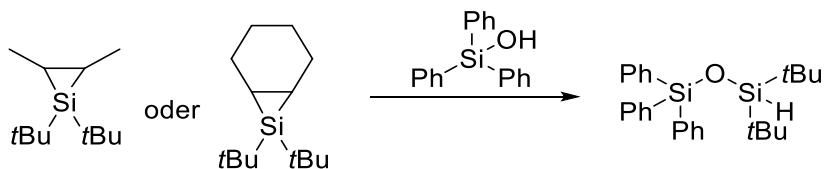
(((Di-*tert*-butylsilyl)oxy)methyl)trimethylsilan



¹H-NMR: (300 MHz, C₆D₆) δ = 0.06 (s, 9 H, SiMe₃), 1.08 (s, 18 H, *t*Bu), 3.47 (s, 2 H, TMS-CH₂), 4.22 (s, 1 H, Si-H).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) δ = 19.11 (Si*t*Bu₂), 0.06 (SiMe₃).

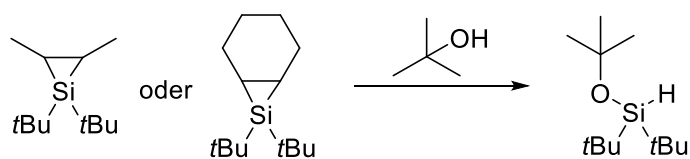
3,3-Di-*tert*-butyl-1,1,1-triphenyldisiloxan



¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) δ = 1.00 (s, 18 H, *t*Bu₂), 4.60 (s, 1 H, SiH), 7.14–7.23 (m, 9 H, Ph), 7.78–7.83 (m, 6 H, Ph).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) δ = 7.28 (SiPh₃), -19.98 (SiH*t*Bu₂).

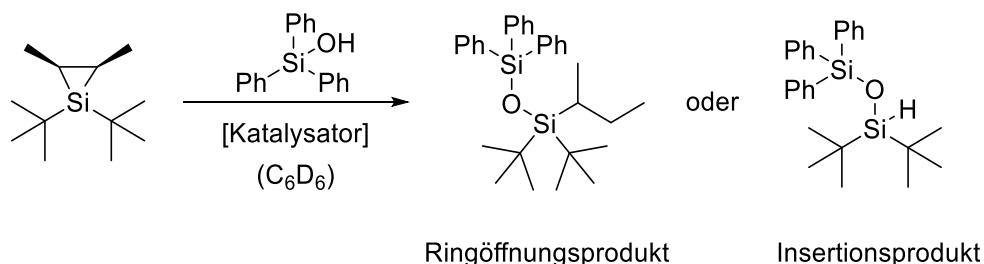
tert-Butoxy-di-tert-butylsilan



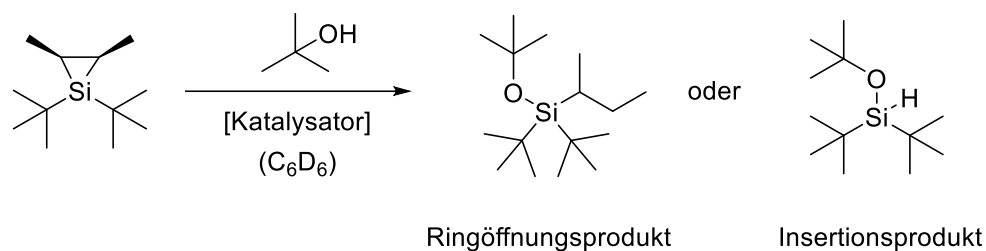
¹H-NMR: (500 MHz, C₆D₆) δ = 1.06 (s, 18 H, *t*Bu₂), 1.22 (s, 9 H, *Ot*Bu), 4.33 (s, 1 H, SiH).

²⁹Si-NMR: (100 MHz, C₆D₆) δ = 1.10 (SiH/*t*Bu₂).

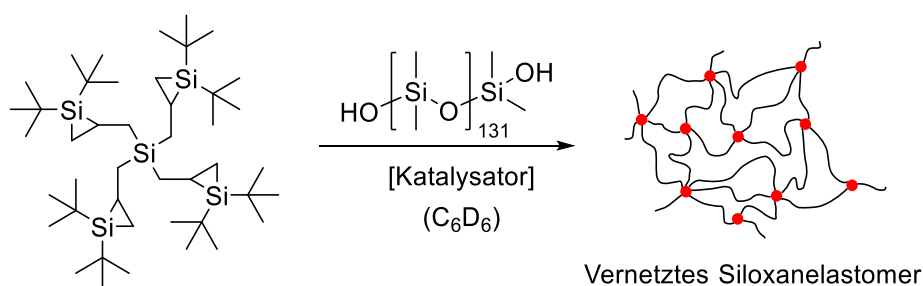
7.48 Allgemeine Vorschrift: Katalytische Untersuchungen



Zur Untersuchung von geeigneten Verbindungen als Katalysator für eine Ringöffnungsvernetzung mit Silanolen wurde die Reaktion von *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran mit Triphenylsilanol als Modellreaktion genommen. In einem 1 mL Vial mit Schraubdeckel werden 50 mg (252 μ mol, 1.0 Äq.) der Siliranverbindung und 70 mg (252 μ mol, 1.0 Äq.) trockenes Triphenylsilanol in 0.6 mL C₆D₆ gelöst. Anschließend werden 0.01 Äq. der zu untersuchenden Verbindung (Katalysator) hinzugegeben und das Gemisch bei RT für 16 h gerührt. Zur Umsatz- und Strukturbestimmung werden ²⁹Si- und ¹H-NMR aufgenommen. Durch Integration der Produkt- und Eduktsignale im ²⁹Si-ig-NMR wird der Umsatz bestimmt. Liegt keine katalytische Aktivität vor, so ist der Umsatz bei RT nach 16 h ca. 3 %.

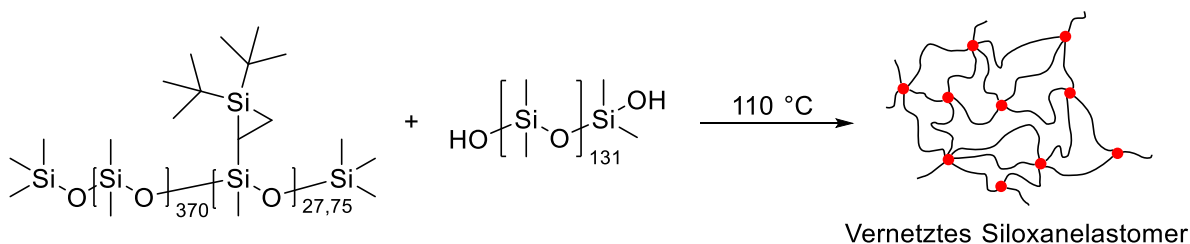


Zur Untersuchung von geeigneten Verbindungen als Katalysator für eine Ringöffnungsvernetzung mit Carbinolen wurde die Reaktion von *cis*-1,1-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylsiliran mit *tert*-Butanol als Modellreaktion genommen. In einem 1 mL Vial mit Schraubdeckel werden 50 mg (252 μmol , 1.0 Äq.) der Siliranverbindung und 19 mg (15 μL , 252 μmol , 1.0 Äq.) trockenes *tert*-Butanol in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Anschließend werden 0.01 Äq. der zu untersuchenden Verbindung (Katalysator) hinzugegeben und das Gemisch bei RT für 16 h gerührt. Zur Umsatz- und Strukturbestimmung werden ^{29}Si - und ^1H -NMR aufgenommen. Durch Integration der Produkt- und Eduktsignale im ^{29}Si -ig-NMR wird der Umsatz bestimmt. Die Reaktion findet bei RT ohne Katalysator nicht statt, jeglicher Umsatz kann folglich dem Katalysator zugeschrieben werden.



Um potenzielle Katalysatorverbindungen für die Ringöffnungsvernetzung von multifunktionalen Siliranverbindungen mit Siloxanolen zu untersuchen, wurde die Vernetzung eines kurzkettigen Dimethylsiloxans ($n=132$) mit Tetrakis((1,1-di-*tert*-butylsiliran-2-yl)methyl)-silan gewählt. Es werden 104 mg (136 μmol , 2.0 Äq.) Siliranvernetzer in einem Vial in 1 mL Pentan gelöst und anschließend 2.00 g des Silikonöls (204 μmol , 3.0 Äq.) und der Katalysator hinzugegeben. Nach vollständiger Vermischung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Mischung vollständig entgast. Der Reaktionsansatz wird bei 100 $^{\circ}\text{C}$ ohne Rühren geheizt und die Viskosität regelmäßig geprüft.

7.49 Allgemeine Vorschrift: Ringöffnungspolymerisationen

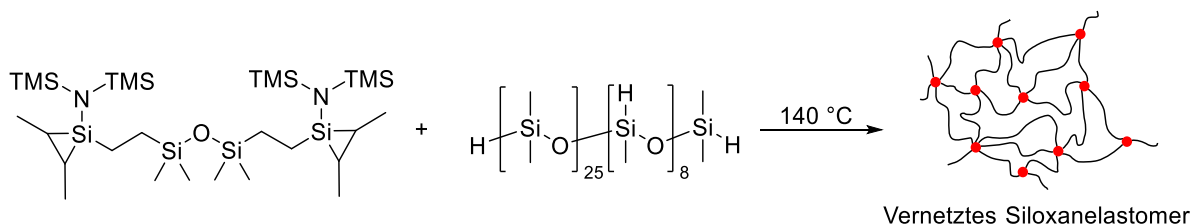


In einem geeigneten Vial werden der multifunktionelle Siliranvernetzer und das Silikonöl (SiOH/COH/NH₂ terminiert) eingewogen. Das molare Verhältnis wird idealerweise so gewählt, dass das Verhältnis von Silirangruppen zu nukleophilen Endgruppen zwischen 1.0 und 2.0 liegt.

Das Gemisch wird auf 80–100 °C erwärmt und mittels Magnetrührstab gerührt, bis eine homogene Durchmischung gewährleistet ist (Mischung wird klar). Wird auf diese Weise keine vollständige Durchmischung erreicht (trübe Dispersion), wird eine kleine Menge Lösungsmittel (z. B. Pentan/Hexan) hinzugegeben und bei RT gerührt, bis eine homogene Durchmischung erreicht ist. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter Rühren im Vakuum entfernt und der Rückstand vollständig entgast.

Vor der Aushärtung wird das Gemisch in eine geeignete, heizbare und temperaturstabile Form gegossen. Um die Haftung des Elastomers auf der Form zu unterbinden, kann die Form vorher mit PTFE-Fett geschützt werden. Die Vernetzung erfolgt durch Erhitzen des Reaktionsansatzes auf 110 °C unter Schutzgas. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur nie die Thermolyse-Temperatur des Vernetzers erreicht (ca. 120–130 °C). Die Aushärtung ist abgeschlossen, wenn sich die Härte bzw. Viskoelastizität nicht mehr verändert.

7.50 Allgemeine Vorschrift: Insertionspolymerisationen

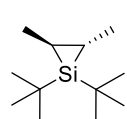


In einem geeigneten Vial werden der multifunktionelle Siliranvernetzer und das Silikonöl (z. B. Hydridomethyl-funktionalisiert) eingewogen. Das molare Verhältnis wird idealerweise so gewählt, dass das Verhältnis von Silirangruppen zu reaktiven Gruppen im Polymer Mindestens 1:1 beträgt.

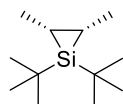
Das Gemisch wird auf 80–100 °C erwärmt und mittels Magnetrührstab gerührt, bis eine homogene Durchmischung gewährleistet ist. Wird auf diese Weise keine vollständige Durchmischung erreicht (trübe Dispersion), wird eine kleine Menge Lösungsmittel (z. B. Pentan/Hexan) hinzugegeben und bei RT gerührt, bis eine homogene Durchmischung erreicht ist. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter Rühren im Vakuum entfernt und der Rückstand vollständig entgast.

Vor der Aushärtung wird das Gemisch in eine verschließbare, heizbare und temperaturstabile Form gegossen. Um die Haftung des Elastomers auf der Form zu unterbinden, kann die Form vorher mit PTFE-Fett geschützt werden. Die Vernetzung erfolgt durch Erhitzen des Reaktionsansatzes auf 140–150 °C unter Schutzgas. Die Aushärtung ist abgeschlossen, wenn sich die Härte bzw. Viskoelastizität nicht mehr verändert. Bei der Vernetzung entstehen geringe Mengen des volatilen Alkens, welches das Polymer aufschäumen kann.

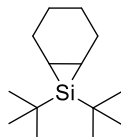
8 Auflistung der nummerierten Verbindungen



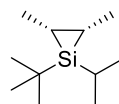
MS1t



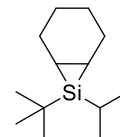
MS1c



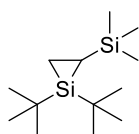
MS2



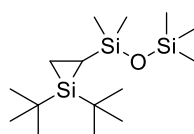
MS3



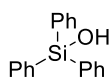
MS4



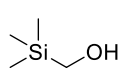
MS5



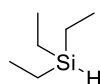
MS6



E1



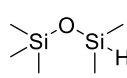
E2



E3



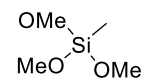
E4



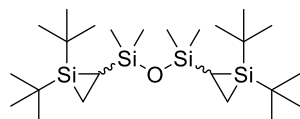
E5



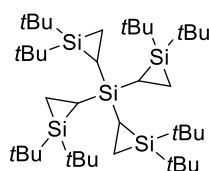
E6



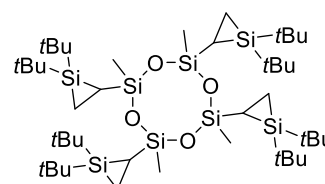
E7



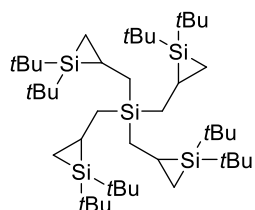
RV1



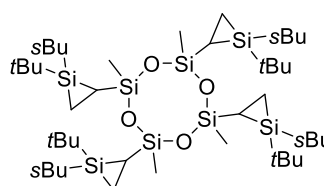
RV2



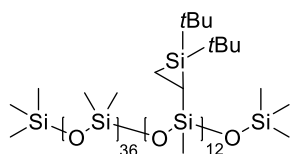
RV3



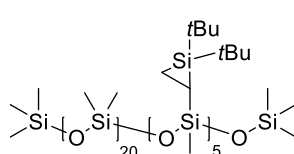
RV4



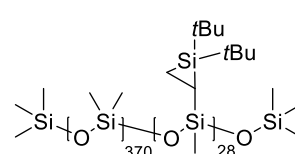
RV8



RV5

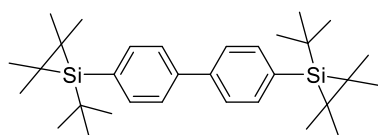


RV6

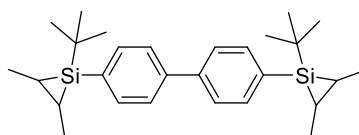


RV7

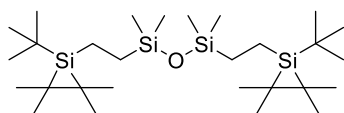
Auflistung der nummerierten Verbindungen



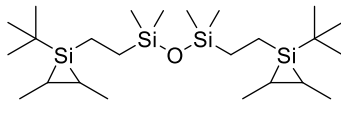
SV1



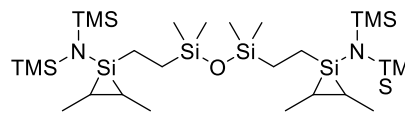
SV2



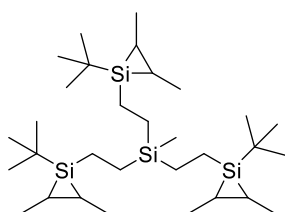
SV3



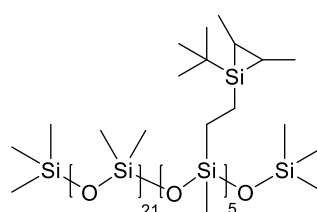
SV4



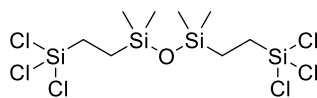
SV5



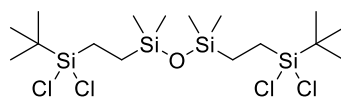
SV6



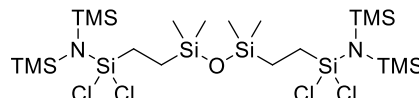
SV7



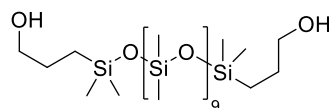
P1



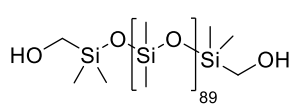
P2



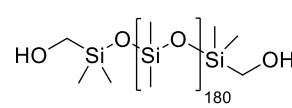
P3



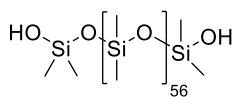
CM1



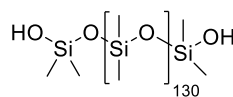
CM2



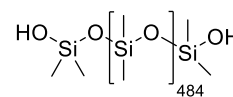
CM3



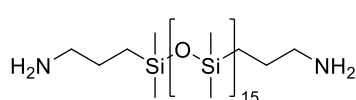
SM1



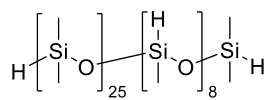
SM2



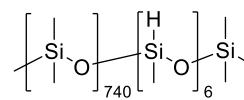
SM3



AM1



HS1



HS2

9 Literaturverzeichnis

- (1) Wiberg, N.; Holleman, A. F.; Wiberg, N.; Wiberg, E.; Fischer, G., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102 ed.; De Gruyter: Berlin, Boston, 2008.
- (2) Riedel, E.; Janiak, C., *Anorganische Chemie*. De Gruyter: Berlin, 2011.
- (3) Nakajima, Y.; Shimada, S., Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives. *RSC Advances* **2015**, *5*, 20603-20616.
- (4) Troegel, D.; Stohrer, J., Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1440-1459.
- (5) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J.-P., Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes As Hydrosilylation Catalysts. *Science* **2002**, *298*, 204.
- (6) Clarson, S. J.; Fitzgerald, J. J.; Owen, M. J.; Smith, S. D.; Van Dyke, M. E., *Science and Technology of Silicones and Silicon-Modified Materials*. American Chemical Society: Washington, DC, 2007; Vol. 964.
- (7) Ladenburg, A., Ueber die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1872**, *164*, 300-332.
- (8) Ackermann, J.; Damrath, V., Chemie und Technologie der Silicone II. Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren. *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 86-99.
- (9) Kipping, F. S.; Lloyd, L. L., Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1901**, *79*, 449-459.
- (10) Wendel, D.; Reiter, D.; Porzelt, A.; Altmann, P. J.; Inoue, S.; Rieger, B., Silicon and Oxygen's Bond of Affection: An Acyclic Three-Coordinate Silanone and Its Transformation to an Iminosiloxysilylene. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 17193-17198.
- (11) Filippou, A. C.; Baars, B.; Chernov, O.; Lebedev, Y. N.; Schnakenburg, G., Silicon–Oxygen Double Bonds: A Stable Silanone with a Trigonal-Planar Coordinated Silicon Center. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 565-570.
- (12) Schliebs, R.; Ackermann, J., Chemie und Technologie der Silicone I. *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 121-127.
- (13) imarcgroup Silicones Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024. <https://www.imarcgroup.com/silicones-market> (accessed 26.11.2019).
- (14) Noll, W., *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press: London, 1968.
- (15) *Silicon-Based Polymer Science*. American Chemical Society: Washington, DC, 1989.
- (16) Steinfink, H.; Post, B.; Fankuchen, I., The crystal structure of octamethyl cyclotetrasiloxane. *Acta Crystallographica* **1955**, *8*, 420-424.
- (17) Vojinović, K.; Losehand, U.; Mitzel, N. W., Dichlorosilane–dimethyl ether aggregation: a new motif in halosilane adduct formation. *Dalton Transactions* **2004**, 2578-2581.
- (18) Brook, M. A., *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. Wiley: New York, 1999.
- (19) Domininghaus, H., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. 8 ed.; Springer: Heidelberg, 2012.
- (20) Mark, J. E., Some Interesting Things about Polysiloxanes. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 946-953.
- (21) Mark, J. E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer: New York, 2007.
- (22) Brandrup, J.; Immergut, E. H., *Polymer Handbook*. 4 ed.; Wiley: New York, 2003.

- (23) Xu, S.; Lehmann, R. G.; Miller, J. R.; Chandra, G., Degradation of Polydimethylsiloxanes (Silicones) as Influenced by Clay Minerals. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 1199-1206.
- (24) Sturm, A. G.; Santowski, T.; Schweizer, J. I.; Meyer, L.; Lewis, K. M.; Felder, T.; Auner, N.; Holthausen, M. C., Making Use of the Direct Process Residue: Synthesis of Bifunctional Monosilanes. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 8499-8502.
- (25) R. L. Halm; R. H. Zapp Method for preparing organohalosilanes 1989.
- (26) K. M. Lewis; R. A. Cameron; J. M. Larnerd; B. Kanner Direct synthesis process for organohalohydrosilanes U.S. Pat., 4973725, 1989.
- (27) Arkles, B.; Kimble, E.; Goff, J., Reactive Silicones: Forging New Polymer Links, **2016**, Morrisville, USA.
- (28) Kutsovsky, Y.; Wang, M. J.; Morris, M. D., Effect of fumed silica surface area on silicone rubber reinforcement. *KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2008**, *61*, 107-117.
- (29) Pekcan, Ö.; Kara, S., Gelation Mechanisms. *Modern Physics Letters B* **2012**, *26*, 1230019.
- (30) Zosel, A., Viskoelastisches Verhalten von ABS-Polymeren in der Schmelze. *Rheologica Acta* **1972**, *11*, 229-237.
- (31) WACKER Chemie AG, Broschüre: Room Temperature Vulcanizing (RTV) Silicones - Material and Processing Guidelines, **2017**, München.
- (32) WACKER Chemie AG, Broschüre: Silicones - Compounds and Properties, **2010**, München.
- (33) WACKER Chemie AG, Broschüre: Solid and Liquid Silicone Rubber - Material and Processing Guidelines, **2015**, München.
- (34) Dörr, R.; Futscher, M.; Geboes, P.; Heinzmann, R.; Pretzsch, O., Oximvernetzende Silikon-Dichtstoffe. *sicher ist sicher (Fachzeitschrift für Sicherheitstechnik)* **2015**, *11/2015*.
- (35) Lewis, L.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R.; Hutchins, G., Platinum catalysts used in the silicones industry: Their synthesis and activity in hydrosilylation. *Platinum Metals Review* **1997**, *41*.
- (36) Mezger, T. G., *The Rheology Handbook*. 4 ed.; Vincentz Network: Hannover, 2014.
- (37) Reißig, H.-U., Siliciumverbindungen in der organischen Synthese. *Chemie in unserer Zeit* **1984**, *18*, 46-54.
- (38) Barton, T. J.; Boudjouk, P., Organosilicon Chemistry. In *Silicon-Based Polymer Science*, American Chemical Society: 1989; Vol. 224, pp 3-46.
- (39) Sturm, A. G.; Schweizer, J. I.; Meyer, L.; Santowski, T.; Auner, N.; Holthausen, M. C., Lewis Base Catalyzed Selective Chlorination of Monosilanes. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 17796-17801.
- (40) Inubushi, H.; Kondo, H.; Lesbani, A.; Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H., Direct synthesis of alkylsilanes by platinum-catalyzed coupling of hydrosilanes and iodoalkanes. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 134-136.
- (41) Hill, N. J.; West, R., Recent developments in the chemistry of stable silylenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 4165-4183.
- (42) Wendel, D. A. W. Synthesis and Reactivity of Acyclic Silylenes: On the Way to Metal-free Catalysis. Dissertation, Technische Universität München, Garching, 2018.
- (43) West, R., Chemie der Silicium-Silicium-Doppelbindung. *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 1231-1241.
- (44) Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N., Synthesis and Structure of a Stable Silylene. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2691-2692.
- (45) West, R.; Fink, M. J.; Michl, J., Tetramesityldisilene, a stable compound containing a silicon-silicon double bond. *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.

- (46) Jutzi, P.; Kanne, D.; Krüger, C., Decamethylsilicocene—Synthesis and Structure. *Angewandte Chemie International Edition* **1986**, *25*, 164-164.
- (47) Iwamoto, T.; Ishida, S., Chapter 8 - Stable Silylenes and Their Transition Metal Complexes. In *Organosilicon Compounds*, Lee, V. Y., Ed. Academic Press: 2017; pp 361-532.
- (48) Gehrhus, B.; Lappert, M. F., Chemistry of thermally stable bis(amino)silylenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617-618*, 209-223.
- (49) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., Stable Heavier Carbene Analogues. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479-3511.
- (50) Zark, P. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu amino- und silylsubstituiertencyclischenTetrylenen. Dissertation, Universität Oldenburg, Oldenburg, 2012.
- (51) Driess, M.; Grützmacher, H., Hauptgruppenelementanaloga von Carbenen, Olefinen und kleinen Ringen. *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 900-929.
- (52) Masamune, S.; Hanzawa, Y.; Murakami, S.; Bally, T.; Blount, J. F., Cyclotrisilane (R₂Si)₃ and disilene (R₂Si:SiR₂) system: synthesis and characterization. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1150-1153.
- (53) Weidenbruch, M., Cyclotrisilanes. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1479-1493.
- (54) Reiter, D.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Altmann, P. J.; Frisch, P.; Inoue, S., Disilene–Silylene Interconversion: A Synthetically Accessible Acyclic Bis(silyl)silylene. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 13536-13546.
- (55) West, R.; Denk, M., Stable silylenes: Synthesis, structure, reactions. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 785-788.
- (56) Wendel, D.; Eisenreich, W.; Jandl, C.; Pöthig, A.; Rieger, B., Reactivity of an Acyclic Silylsilylene toward Ethylene: Migratory Insertion into the Si–Si Bond. *Organometallics* **2016**, *35*, 1-4.
- (57) Seyferth, D.; Annarelli, D. C., Hexamethylsilirane. Simple, isolable silacyclopropane. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 2273-5.
- (58) Pichaandi, K. R.; Mague, J. T.; Fink, M. J., Synthesis, photochemical decomposition and DFT studies of 2,2,3,3-tetramethyl-1,1-bis(dimethylphenylsilyl)silacyclopropane. *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *791*, 163-168.
- (59) Lee, G.-H.; West, R.; Müller, T., Bis[bis(trimethylsilyl)amino]silylene, an Unstable Divalent Silicon Compound. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8114-8115.
- (60) Asay, M.; Inoue, S.; Driess, M., Aromatic Ylide-Stabilized Carbocyclic Silylene. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 9589-9592.
- (61) Alvarado-Beltran, I.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Kato, T., Cyclic Amino(Ylide) Silylene: A Stable Heterocyclic Silylene with Strongly Electron-Donating Character. *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 16375-16378.
- (62) Rosas-Sánchez, A.; Alvarado-Beltran, I.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Massou, S.; Branchadell, V.; Kato, T., Exceptionally Strong Electron-Donating Ability of Bora-Ylide Substituent vis-à-vis Silylene and Silylium Ion. *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 10685-10690.
- (63) Wendel, D.; Szilvási, T.; Henschel, D.; Altmann, P. J.; Jandl, C.; Inoue, S.; Rieger, B., Precise Activation of Ammonia and Carbon Dioxide by an Iminodisilene. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 14575-14579.
- (64) Wendel, D.; Porzelt, A.; Herz, F. A. D.; Sarkar, D.; Jandl, C.; Inoue, S.; Rieger, B., From Si(II) to Si(IV) and Back: Reversible Intramolecular Carbon–Carbon Bond Activation by an Acyclic Iminosilylene. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 8134-8137.

- (65) Protchenko, A. V.; Schwarz, A. D.; Blake, M. P.; Jones, C.; Kaltsoyannis, N.; Mountford, P.; Aldridge, S., A Generic One-Pot Route to Acyclic Two-Coordinate Silylenes from Silicon(IV) Precursors: Synthesis and Structural Characterization of a Silylsilylene. *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 596-599.
- (66) Ostendorf, D. Silylen- und Disilenreaktionen mit konjugierten Di- und Oligoinen: Cycloadditionen und Umlagerungen. Dissertation, Universität Oldenburg, Oldenburg, 2001.
- (67) Lepage, M. L.; Simhadri, C.; Liu, C.; Takaffoli, M.; Bi, L.; Crawford, B.; Milani, A. S.; Wulff, J. E., A broadly applicable cross-linker for aliphatic polymers containing C–H bonds. *Science* **2019**, *366*, 875-878.
- (68) Fèvre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D., N-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2142-2172.
- (69) Yao, S.; Xiong, Y.; Brym, M.; Driess, M., An Isolable Silanoic Ester by Oxygenation of a Stable Silylene. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7268-7269.
- (70) O'Brien, J. J.; Atkinson, G. H., Role of silylene in the pyrolysis of silane and organosilanes. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 5782-5787.
- (71) Skancke, A.; Van Vechten, D.; Liebman, J. F.; Skancke, P. N., Spectroscopy and Quantum Chemical Theory Applied to Problems in Molecular Structure Strain energy of three-membered rings: a new ultradiagonal definition as applied to silicon- and carbon-containing species. *Journal of Molecular Structure* **1996**, *376*, 461-468.
- (72) Skancke, A.; Van Vechten, D.; Liebman, J. F.; Skancke, P. N., Strain energy of three-membered rings: a new ultradiagonal definition as applied to silicon- and carbon-containing species. *Journal of Molecular Structure* **1996**, *376*, 461-468.
- (73) Jouikov, V.; Krasnov, V., Electrochemical synthesis of cyclic alkylsilanes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *498*, 213-219.
- (74) Dewar, M., Chemical implications of σ conjugation. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*.
- (75) Cremer, D., Pros and cons of σ -aromaticity. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7427-7454.
- (76) Exner, K.; Schleyer, P. v. R., Theoretical Bond Energies: A Critical Evaluation. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 3407-3416.
- (77) Roesky, H. W., *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*. Academic Press: New York, 2016.
- (78) Wang, Z., *Comprehensive organic name reactions and reagents* Wiley: New York, 2010.
- (79) Lambert, R. L.; Seyferth, D., Substituted 7-siladispiro [2.0. 2.1] heptanes. The first stable silacyclopropanes. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 9246-9248.
- (80) Semenov, V. V., Preparation, properties and applications of oligomeric and polymeric organosilanes. *Russian Chemical Reviews* **2011**, *80*, 313.
- (81) Ostendorf, D.; Kirmaier, L.; Saak, W.; Marsmann, H.; Weidenbruch, M., Silicon compounds with strong intramolecular steric interactions. Part 71. Silylene reactions with buta-1,3-diyne. Cycloadditions, insertions, and rearrangements. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 2301-2307.
- (82) Kirmaier, L. Reaktionen von Silylenen und Disilenen mit einigen 1,3-Dienen und 1,3-Diinen. Dissertation, Universität Oldenburg, Oldenburg, 1998.
- (83) Ishikawa, M.; Kumada, M., Photolysis of dodecamethylcyclohexasilane generation of dimethylsilylene and some of its insertion reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *42*, 325-332.
- (84) Ando, W.; Fujita, M.; Yoshida, H.; Sekiguchi, A., Stereochemistry of the addition of diarylsilylenes to cis- and trans-2-butenes. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3310-3311.

- (85) Kroke, E.; Willms, S.; Weidenbruch, M.; Saak, W.; Pohl, S.; Marsmann, H., Siliranes: Formation, isonitrile insertions, and thermal rearrangements. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 3675-3678.
- (86) Weidenbruch, M.; Kroke, E.; Marsmann, H.; Phol, S.; Saak, W., Disilene and silylene additions to the double bonds of alkenes and 1,3-dienes: molecular structure of a [2 + 2] cycloaddition product. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 1233-4.
- (87) Weidenbruch, M., Cyclotrisilanes and Related Compounds. *Comments on Inorganic Chemistry* **1986**, *5*, 247-261.
- (88) Watanabe, H.; Kougo, Y.; Nagai, Y., The photolysis of octaisopropylcyclotetrasilane; evidence for the formation of hexaisopropylcyclotrisilane and tetraisopropylidisilene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 66-67.
- (89) Watanabe, H.; Muraoka, T.; Kageyama, M.; Yoshizumi, K.; Nagai, Y., Synthesis and some spectral properties of peralkylcyclopolysilanes, [R₁R₂Si]_n (n = 4-7). *Organometallics* **1984**, *3*, 141-7.
- (90) Watanabe, H.; Ohkawa, T.; Muraoka, T.; Nagai, Y., A simple and convenient method for preparing di-*t*-butylsilanes. *Chemistry Letters* **1981**, *10*, 1321-1322.
- (91) Pae, D. H.; Xiao, M.; Chiang, M. Y.; Gaspar, P. P., Diadamantylsilylene and its stereochemistry of addition. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1281-1288.
- (92) N. Wieberg; Dehnicke, K., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, 1996.
- (93) Iwamoto, T.; Kobayashi, M.; Uchiyama, K.; Sasaki, S.; Nagendran, S.; Isobe, H.; Kira, M., Anthryl-Substituted Trialkyldisilene Showing Distinct Intramolecular Charge-Transfer Transition. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3156-3157.
- (94) Boudjouk, P.; Black, E.; Kumarathasan, R., Synthesis of 1,1-di-*tert*-butylsilirane, the first silirane with no substituents on the ring carbons. *Organometallics* **1991**, *10*, 2095-6.
- (95) Boudjouk, P.; Samaraweera, U.; Sooriyakumaran, R.; Chrusciel, J.; Anderson, K. R., Routes to di-*tert*-butylsilanediyl: chemical, thermal and photochemical production. *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 1406-7.
- (96) Bailey, W. F.; Patricia, J. J., The mechanism of the lithium - halogen Interchange reaction : a review of the literature. *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *352*, 1-46.
- (97) Cho, H. M.; Bok, K.; Park, S. H.; Lim, Y. M.; Lee, M. E.; Choi, M.-G.; Lee, K. M., A New Synthetic Route for Silacyclopropanes: Reactions of a Bromosilylenoid with Olefins. *Organometallics* **2012**, *31*, 5227-5230.
- (98) Seyferth, D.; Annarelli, D. C.; Vick, S. C.; Duncan, D. P., Hexamethylsilirane: I. Preparation, characterization and thermal decomposition. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *201*, 179-195.
- (99) Rotsides, C. Z.; Woerpel, K. A., Diastereoselective silylene transfer reactions to chiral enantiopure alkenes: effects of ligand size and substrate bias. *Dalton Transactions* **2017**.
- (100) Driver, T. G.; Woerpel, K. A., Mechanism of Silver-Mediated Di-*tert*-butylsilylene Transfer from a Silacyclopropane to an Alkene. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9993-10002.
- (101) Ćiraković, J.; Driver, T. G.; Woerpel, K. A., Metal-Catalyzed Di-*tert*-butylsilylene Transfer: Synthesis and Reactivity of Silacyclopropanes. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 4007-4012.
- (102) Driver, T. G.; Woerpel, K. A., Mechanism of Di-*tert*-Butylsilylene Transfer from a Silacyclopropane to an Alkene. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10659-10663.

- (103) Driver, T. G.; Franz, A. K.; Woerpel, K. A., Diastereoselective Silacyclopropanations of Functionalized Chiral Alkenes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 6524-6525.
- (104) Ćiraković, J.; Driver, T. G.; Woerpel, K. A., Metal-Catalyzed Silacyclopropanation of Mono- and Disubstituted Alkenes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9370-9371.
- (105) Palmer, W. S.; Woerpel, K. A., Palladium-Catalyzed Reactions of Di-tert-butylsiliranes with Electron-Deficient Alkynes and Investigations of the Catalytic Cycle. *Organometallics* **2001**, *20*, 3691-3697.
- (106) Ćiraković, J.; Driver, T. G.; Woerpel, K., Metal-catalyzed di-tert-butylsilylene transfer: Synthesis and reactivity of silacyclopropanes. *The Journal of organic chemistry* **2004**, *69*, 4007-4012.
- (107) Lambert Jr, R. L.; Seyferth, D., Substituted 7-siladispiro [2.0. 2.1] heptanes. The first stable silacyclopropanes. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 9246-9248.
- (108) Lips, F.; Fettinger, J. C.; Mansikkamäki, A.; Tuononen, H. M.; Power, P. P., Reversible Complexation of Ethylene by a Silylene under Ambient Conditions. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 634-637.
- (109) Pichaandi, K. R.; Mague, J. T.; Fink, M. J., Synthesis of a tert-butyl substituted bis(silirane) and comparison with its methyl and phenyl analogs. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 1957-1963.
- (110) Ando, W.; Fujita, M.; Yoshida, H.; Sekiguchi, A., Stereochemistry of the addition of diarylsilylenes to cis- and trans-2-butenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3310-11.
- (111) Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M., Addition of a stable dialkylsilylene to carbon-carbon unsaturated bonds. *Heteroatom Chemistry* **2011**, *22*, 432-437.
- (112) Seyferth, D.; Haas, C. K.; Annarelli, D. C., Concerning the reactivity of the silacyclopropane ring: comparison with ring-opening reactions of 1,1-dimethyl-1-silacyclobutane. *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *56*, C7-C10.
- (113) Seyferth, D., Elusive silacyclopropanes. Preparation and properties of a long sought class of organosilicon compounds. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *100*, 237-56.
- (114) Leigh, W. J.; Kostina, S. S.; Bhattacharya, A.; Moiseev, A. G., Fast Kinetics Study of the Reactions of Transient Silylenes with Alcohols. Direct Detection of Silylene-Alcohol Complexes in Solution. *Organometallics* **2010**, *29*, 662-670.
- (115) Kostina, S. S.; Singh, T.; Leigh, W. J., Kinetics and mechanisms of the reactions of transient silylenes with amines. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2011**, *24*, 937-946.
- (116) Boudjouk, P.; Black, E.; Samaraweera, U.; Berry, D.; Yoo, B. R., *trans-1,1-Di-tert-butyl-2,3-dimethylsilirane and 2,2-di-tert-butyl-1,1,1-triethylidisilane*. Wiley: New York, 1997; Vol. 31, p 81-85.
- (117) Shaw, J. T.; Woerpel, K. A., Stereoselective Insertion of Formamides into the C-Si Bond of Siliranes. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 442-443.
- (118) Bodnar, P. M.; Palmer, W. S.; Ridgway, B. H.; Shaw, J. T.; Smitrovich, J. H.; Woerpel, K., Stereo- and regioselectivity of reactions of siliranes with aldehydes and related substrates. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 4737-4745.
- (119) Shaw, J. T.; Woerpel, K., Stereoselective Insertion of Formamides into the C-Si Bond of Siliranes. *The Journal of organic chemistry* **1997**, *62*, 442-443.
- (120) Franz, A. K.; Woerpel, K. A., Development of Reactions of Silacyclopropanes as New Methods for Stereoselective Organic Synthesis. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 813-820.
- (121) Nguyen, P. T.; Palmer, W. S.; Woerpel, K. A., Stereospecific and Regioselective Isocyanide Insertions into Siliranes and Reactions of the Resulting Iminosilacyclobutanes. *Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 1843-1848.

- (122) Nevárez, Z.; Woerpel, K. A., Metal-Catalyzed Silylene Transfer to Imines: Synthesis and Reactivity of Silaaziridines. *Organic Letters* **2007**, *9*, 3773-3776.
- (123) Saly, M.; Thompson, D. Substituted silacyclopropane precursors for deposition of silicon-containing films, and their use for deposition of silicon-containing films. WO2015088901A1, 2015.
- (124) Matsumoto, K.; Matsuoka, H., Anionic Ring-Opening Polymerization of Silacyclopropanes. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1474-1479.
- (125) Muzafarov, A. M., *Silicon Polymers*. Springer: Heidelberg, 2011.
- (126) Semenov, V. V.; Cherepennikova, N. F., Mechanism of silylene-initiated crosslinking of polydimethyl- and polymethylvinylsiloxanes. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1989**, *309*, 119-22.
- (127) Semenov, V. V.; Cherepennikova, N. F.; Artemicheva, S. B.; Razuvaev, G. A., Organopolysilanes as photopolymerization initiators of polymethylvinylsiloxanes and polydimethylsiloxanes. *Applied Organometallic Chemistry* **1990**, *4*, 163-172.
- (128) Semenov, V. V.; Ladilina, E. Y.; Cherepennikova, N. F.; Chesnokova, T. A., Oligodimethylsilane Initiators for Photochemical Vulcanization of Siloxane Rubber. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2002**, *75*, 127-134.
- (129) Grande, J. B.; Thompson, D. B.; Gonzaga, F.; Brook, M. A., Testing the functional tolerance of the Piers-Rubinsztajn reaction: a new strategy for functional silicones. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4988-4990.
- (130) Laengert, S. E.; Schneider, A. F.; Lovinger, E.; Chen, Y.; Brook, M. A., Sequential Functionalization of a Natural Crosslinker Leads to Designer Silicone Networks. *Chemistry – An Asian Journal* **2017**, *12*, 1208-1212.
- (131) Rambarran, T.; Gonzaga, F.; Brook, M. A., Generic, Metal-Free Cross-Linking and Modification of Silicone Elastomers Using Click Ligation. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2276-2285.
- (132) Burgess, E. M.; Carithers, R.; McCullagh, L., Photochemical decomposition of 1H-1,2,3-triazole derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1923-1924.
- (133) Walters, A. J. C.; Jellema, E.; Finger, M.; Aarnoutse, P.; Smits, J. M. M.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B., Rh-Mediated Carbene Polymerization: from Multistep Catalyst Activation to Alcohol-Mediated Chain-Transfer. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 246-260.
- (134) Xiao Longqiang, C. C., Chen Fangjuan, Liu Lijian, Carbene Polymerization of alpha-Carbonyl Diazo Compounds. *Progress in Chemistry* **2014**, *26*, 1506-1515.
- (135) Li, F.; Xiao, L.; Liu, L., Polymeric palladium-mediated carbene polymerization. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 6163-6170.
- (136) de Zwart, F. J.; Bootsma, J.; de Bruin, B., Cross-linking polyethylene through carbenes. *Science* **2019**, *366*, 800-800.
- (137) Schäfer, A.; Weidenbruch, M.; Peters, K.; Schnering, H. G. v., Hexa-tert-butylcyclotrisilan, ein gespanntes Molekül mit ungewöhnlich langen Si-Si- und Si-C-Bindungen. *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 311-312.
- (138) Shizuka, H.; Murata, K.; Arai, Y.; Tonokura, K.; Tanaka, H.; Matsumoto, H.; Nagai, Y.; Gillette, G.; West, R., Photolysis of cyclotetrasilanes. Remarkable dependence on molecular structure. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1989**, *85*, 2369-2379.
- (139) Endo, K.; Kondo, Y., Polymerization of trans-2-Butene with (-Diimine)Ni(II) Complex in Combination with Et₂AlCl. *Polymer Journal* **2006**, *38*, 1160-1164.
- (140) Benfield, R.; Cragg, R.; Jones, R.; Swain, A., Air-stable alkali-metal colloids and the blue colour in Wurtz syntheses. *Nature* **1991**, *353*, 340-341.
- (141) Allinger, N. L., Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 8127-8134.

- (142) Fleming, I., *Compounds of Groups 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2001; Vol. 4.
- (143) Yao, S.; Brym, M.; van Wüllen, C.; Driess, M., From a Stable Silylene to a Mixed-Valent Disiloxane and an Isolable Silaformamide–Borane Complex with Considerable Silicon–Oxygen Double-Bond Character. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4159-4162.
- (144) Triplett, K.; Curtis, M. D., Synthesis and reactivity of some t-butyl-disilanes and -digermanes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, *107*, 23-32.
- (145) Chulsky, K.; Dobrovetsky, R., B(C₆F₅)₃-Catalyzed Selective Chlorination of Hydrosilanes. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 4744-4748.
- (146) Subramanian, L. R.; Siegemund, G., Introduction of Fluorine with Alkali Metal Fluorides, Including Ammonium Fluoride and Tetraalkylammonium Fluorides. In *Organofluorine Compounds*, 4 ed.; Baasner, B.; Hagemann, H.; Tatlow, J. C., Eds. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1998; Vol. E 10 a.
- (147) Huang, C.; Ghavtadze, N.; Chattopadhyay, B.; Gevorgyan, V., Synthesis of Catechols from Phenols via Pd-Catalyzed Silanol-Directed C–H Oxygenation. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17630-17633.
- (148) Adolfsson, H.; Ager, D. J.; Aizpurua, J. M.; Aoyama, T.; Baines, K. M., *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 4: Compounds of Groups 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds*. Thieme: 2014; Vol. 4.
- (149) Harder, S., *Alkaline-Earth Metal Compounds: Oddities and Applications*. Springer: Heidelberg, 2013.
- (150) Seyferth, D.; Annarelli, D. C., Generation of dimethylsilylene under mild conditions by the thermolysis of hexamethylsilirane. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 7162-7163.
- (151) Seyferth, D.; Haas, C. K.; Lambert, R. L.; Annarelli, D. C., The extraordinary reactivity of the ring Si-C bonds in 1,1-dimethyl-trans-2,3-bis(2',2'-dimethylcyclopropylidene)-1-silacyclopropane. *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *152*, 131-154.
- (152) Reichardt, C., Solvent Effects on the Absorption Spectra of Organic Compounds. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Reichardt, C., Ed. Wiley: Weinheim, 2004; pp 329-388.
- (153) Roychowdhury, T.; Cushman, C. V.; Synowicki, R. A.; Linford, M. R., Polydimethylsiloxane: Optical properties from 191 to 1688 nm (0.735–6.491 eV) of the liquid material by spectroscopic ellipsometry. *Surface Science Spectra* **2018**, *25*, 026001.
- (154) Lee, V. Y., *Organosilicon Compounds*. Academic Press: 2017.
- (155) Brook, A. G., The Photochemistry of Organosilicon Compounds. In *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, Wiley: 2009.
- (156) Mollere, P.; Hoffmann, R., Augmented silicon-carbon bond strengths via d- σ hyperconjugation. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*.
- (157) Ronald Jones, P.; White, D. D., Geometry and bonding in substituted silacyclopropanes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *181*, 399-410.
- (158) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C., The First Isolable Dialkylsilylene. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9722-9723.
- (159) Driver, T. G., Silver-catalyzed silylene transfer. In *Silver in Organic Chemistry*, Harmata, M., Ed. Wiley: Hoboken, 2010; pp 183-227.
- (160) Van Beylen, M., *Polysiloxane Copolymers/ Anionic Polymerization*. Springer: Berlin Heidelberg New York, 1988; Vol. 86.
- (161) Weir, C. E.; Leser, W. H.; Wood, L. A., Crystallization and Second-Order Transitions in Silicone Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* **1951**, *24*, 366-373.

- (162) Ohlberg, S. M.; Alexander, L. E.; Warrick, E. L., Crystallinity and orientation in silicone rubber. I. X-ray studies. *Journal of Polymer Science* **1958**, *27*, 1-17.
- (163) Osswald, T. A.; Menges, G., *Material Science of Polymers for Engineers*. 3 ed.; Hanser: München, 2012; p I-XIX.
- (164) Mezger, T. G., *The Rheology Handbook : 4th Edition*. 4th Edition ed.; Vincentz Network: Hannover, 2014.
- (165) Ping, J.; Gao, F.; Chen, J. L.; Webster, R. D.; Steele, T. W. J., Adhesive curing through low-voltage activation. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8050.
- (166) Boudjouk, P.; Samaraweera, U.; Sooriyakumaran, R.; Chrusciel, J.; Anderson, K. R., Convenient Routes to Di-tert-butylsilanediyl: Chemical, Thermal and Photochemical Generation. *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 1355-1356.
- (167) Fujiwara, A.; Inagaki, Y.; Momma, H.; Kwon, E.; Yamaguchi, K.; Kanno, M.; Kono, H.; Setaka, W., A crystalline molecular gyrotop with a biphenylene dirotor and its temperature-dependent birefringence. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 6049-6056.
- (168) Auner, N., Silaheterocyclen. *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *353*, 275-296.
- (169) Nobis, M. Neuartige Multifunktionelle Silirane-Synthese und Reaktivität maskierter Silylene. Master's Thesis, Technische Universität München, Garching, 2018.
- (170) Council, N. R., *The Role of the Chemical Sciences in Finding Alternatives to Critical Resources: A Workshop Summary*. The National Academies Press: Washington, DC, 2012; p 72.
- (171) Atsutaka, K.; Takafumi, U.; Eiji, T.; Mitsuo, I., Electrochemical Reduction of Dichlorosilanes in the Presence of 2,3-Dimethylbutadiene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1994**, *67*, 287-289.
- (172) Armarego, W.; Chai, C. L. L., *Purification of Laboratory Chemicals*. 7 ed.; Elsevier: 2013.
- (173) Donovan, A. R.; Moad, G., A novel method for determination of polyester end-groups by NMR spectroscopy. *Polymer* **2005**, *46*, 5005-5011.
- (174) Taylor, D. R., The environment of tertiary alcohols from nuclear magnetic resonance spectral shifts on formation of trichloroacetylcarbamates. *Canadian Journal of Chemistry* **1976**, *54*, 189-91.
- (175) Erhardt, S. A. Synthese von cyclischen Alkoxysilanen über ein zinnkatalysiertes Umesterungsverfahren und deren Anwendung zur Darstellung von hydroxymethyl-funktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen. Dissertation, Technische Universität München, München, 2013.
- (176) Weidenbruch, M.; Peter, W., Synthese von Tri-tert.-butylsilanen. *Angewandte Chemie* **1975**, *87*, 670-671.
- (177) Weidenbruch, M.; Schäfer, A.; Rankers, R., Silicium-verbindungen mit starken intramolekularen sterischen wechselwirkungen: X. Neue wege zu 1,3,2,4-dithiadisiletanen. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *195*, 171-184.
- (178) Weidenbruch, M.; Pesel, H.; Peter, W.; Steichen, R., Silicium-verbindungen mit starken intramolekularen sterischen wechselwirkungen. *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *141*, 9-21.
- (179) Švec, P.; Novák, P.; Nádvořník, M.; Padělková, Z.; Císařová, I.; Kolářová, L.; Růžička, A.; Holeček, J., Structure of C, N-chelated nButyltin(IV) fluorides and their use as fluorinating agents of some chlorosilanes, chlorophosphine and metal halides. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, *128*, 1390-1395.
- (180) Hassler, K.; Weidenbruch, M., Schwingungsspektren, normalkoordinatenanalysen und synthesen der t-butylsilane tBuSiX₃ X = H, D, F, Cl, Br, I. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *465*, 127-135.

(181) Duffy, I. R.; Leigh, W. J., Photochemical Generation and Characterization of Di-tert-butylsilylene (SitBu₂) in Solution. *Organometallics* **2019**, 38, 933-943.

Anhang I: Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die bei der promotionsführenden Einrichtung (Fakultät für Chemie)

der TUM zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit mit dem Titel: „Neue metallfreie Vernetzungsverfahren für Polysiloxane unter Verwendung multifunktionaler Silirane und Silylene“

am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie bzw. WACKER-Institut für Siliciumchemie

unter der Anleitung und Betreuung durch: Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 6 Ab. 6 und 7 Satz 2 angebotenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen und Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht, oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

Ich habe die Dissertation in dieser oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Die vollständige Dissertation wurde in _____ veröffentlicht. Die promotionsführende Einrichtung (Fakultät für Chemie)

hat der Veröffentlichung zugestimmt.

Ich habe den angestrebten Doktorgrad noch nicht erworben und bin nicht in einem früheren Promotionsverfahren für den angestrebten Doktorgrad endgültig gescheitert.

Ich habe bereits am _____ bei der Fakultät für _____
_____ der
Hochschule _____ unter
Vorlage einer Dissertation mit dem Thema _____
_____ die
Zulassung zur Promotion beantragt mit dem Ergebnis: _____

Die öffentlich zugängliche Promotionsordnung der TUM ist mir bekannt, insbesondere habe ich die Bedeutung von § 28 (Nichtigkeit der Promotion) und § 29 (Entzug des Doktorgrades) zur Kenntnis genommen. Ich bin mir der Konsequenzen einer falschen Eidesstattlichen Erklärung bewusst.

Mit der Aufnahme meiner personenbezogenen Daten in die Alumni-Datei bei der TUM bin ich

einverstanden, nicht einverstanden.

Ort, Datum, Unterschrift