

# **Synthese und Charakterisierung SiH-funktionalisierter Carbosilane als Bausteine in Bent-Core Mesogenen**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz

genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

vorgelegt von Diplomchemiker Harald Sebastian Hahn

geboren am 20.10.76 in Oelsnitz (V.)

eingereicht am 07.11.2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Lang
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange
3. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Tschierske

Tag der Verteidigung: 26.04.2006

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2006/0089>

## Bibliografische Beschreibung und Referat

Hahn, H. S.

### Synthese und Charakterisierung SiH-funktionalisierter Carbosilane als Bausteine in Bent-Core Mesogenen

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation November 2005, 213 Seiten

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und die Charakterisierung von linearen, sternförmig und dendritisch verzweigten Carbosilanen mit  $\text{Me}_2\text{SiH}$ -Funktionen, vorgestellt. So konnten oligomere Carbosilane mit  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ - als auch  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ -Wiederholungseinheiten dargestellt werden. Als Aufbaureaktionen dienten sowohl Alkylierungsreaktionen mit Allylmagnesiumchlorid als auch Hydrosilylierungsschritte mit Chlordimethyl- und Chlordimethylvinylsilan. Die Überführung der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppen in  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Funktionen gelang durch die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid. Besonderes Augenmerk lag auf dem Nachweis und der Abtrennung der bei diesen Reaktionen auftretenden Nebenprodukten. Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die NMR-spektroskopische Charakterisierung obiger Verbindungen, wobei insbesondere 2D-NMR-Methoden und die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zum Einsatz kamen. Für die Kohlenstoff-13-Signale dieser Verbindungen konnte aus den gewonnenen Daten der Einfluss der peripheren Substituenten in einem Inkrementensystem zusammengefasst und als Zuordnungshilfe herangezogen werden. Bisher fand ein Teil dieser Verbindungen als Bausteine in flüssigkristallinen Materialien (Arbeitskreis von Prof. Tschierske, Halle) Verwendung und erste Ergebnisse dazu werden diskutiert.

**Stichworte:** Alkylierung, Bent-core Mesogene, Carbosilane, Carbosilandendrimere, Dendrimere, ferroelektrische Flüssigkristalle, Gelpermeationschromatographie, Hydrosilylierung, NMR-Spektroskopie, 2D-NMR-Spektroskopie,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Silizium.

## **Zeitraum und Ort der Durchführung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2001 bis Juni 2005 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinrich Lang am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang

danke ich für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas, die anregenden Diskussionen und für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	10
<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b> .....	13
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b> .....	18
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	25
<b>3.1</b>	<b>Thermotrope Flüssigkristalle</b> .....	25
<b>3.1.1</b>	<b>Stäbchenförmige Mesogene</b> .....	25
<b>3.1.2</b>	<b>Scheibenförmige Mesogene</b> .....	27
<b>3.2</b>	<b>Dendrimere</b> .....	29
<b>3.2.1</b>	<b>Syntheseprinzipien</b> .....	30
<b>3.2.2</b>	<b>Besondere Eigenschaften von Dendrimeren</b> .....	32
<b>3.3</b>	<b>NMR-Spektroskopie</b> .....	34
<b>3.3.1</b>	<b>Angewandte Pulstechniken</b> .....	34
<b>3.3.1.1</b>	<i>HH-COSY (Correlation Spectroscopy)</i> .....	34
<b>3.3.1.2</b>	<i><sup>1</sup>H{<sup>13</sup>C}-gs-HMQC (gradient selected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)</i> .....	35
<b>3.3.1.3</b>	<i><sup>1</sup>H{<sup>13</sup>C}-gs-HMBC (gradient selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation)</i> ..	36
<b>3.3.1.4</b>	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie - Grundlegendes</i> .....	37
<b>3.3.1.5</b>	<i>Invers Gated Decoupling</i> .....	37
<b>3.3.1.6</b>	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)</i> .....	38
<b>3.3.1.7</b>	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-HEHAHA (Heteronuclear Hartmann Hahn)</i> .....	39
<b>3.3.1.8</b>	<i><sup>1</sup>H{<sup>29</sup>Si}-gs-HMQC (gradient selected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)</i> .....	40
<b>3.3.2</b>	<b>Konformationsbestimmung</b> .....	41
<b>3.3.2.1</b>	<i>Torsionswinkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten</i> .....	41
<b>3.3.2.2</b>	<i>Temperaturabhängigkeit vicinaler Kopplungskonstanten</i> .....	42
<b>3.3.2.2.1</b>	<i>1,2-Disilylsubstituierte Ethane</i> .....	42
<b>3.3.2.2.2</b>	<i>Bestimmung der Energiedifferenz der Rotamere in disubstituierten Ethanen</i> .....	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	46
<b>4.1</b>	<b>Kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten</b> .....	46

<b>4.1.1</b>	<b>Synthese</b> .....	46
<b>4.1.1.1</b>	<i>Monofunktionale Carbosilane</i> .....	46
<b>4.1.1.2</b>	<i>Bifunktionale Carbosilane mit gerader Anzahl an Siliziumatomen</i> .....	47
<b>4.1.1.3</b>	<i>Bifunktionale Carbosilane mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen</i> .....	48
<b>4.1.2</b>	<b>Charakterisierung</b> .....	49
<b>4.1.2.1</b>	<i>Elementaranalyse</i> .....	50
<b>4.1.2.2</b>	<i>FT-IR-Spektroskopie</i> .....	50
<b>4.1.2.3</b>	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</i> .....	51
<b>4.1.2.3.1</b>	<i>Me-Gruppen</i> .....	52
<b>4.1.2.3.2</b>	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	53
<b>4.1.2.3.3</b>	<i>SiH-Gruppen</i> .....	59
<b>4.1.2.4</b>	<i><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	59
<b>4.1.2.4.1</b>	<i>Me-Gruppen</i> .....	60
<b>4.1.2.4.2</b>	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	61
<b>4.1.2.5</b>	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	63
<b>4.1.2.6</b>	<i>2D-NMR-Spektroskopie</i> .....	64
<b>4.1.3</b>	<b>Nebenreaktionen</b> .....	66
<b>4.2</b>	<b>Kettenförmige Carbosilane mit Propyleneinheiten</b> .....	69
<b>4.2.1</b>	<b>Synthese</b> .....	69
<b>4.2.1.1</b>	<i>Monofunktionale Carbosilane</i> .....	69
<b>4.2.1.2</b>	<i>Bifunktionale Silane mit gerader Anzahl an Siliziumatomen</i> .....	71
<b>4.2.1.3</b>	<i>Bifunktionale Carbosilane mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen</i> .....	73
<b>4.2.2</b>	<b>Charakterisierung</b> .....	74
<b>4.2.2.1</b>	<i>Elementaranalyse</i> .....	74
<b>4.2.2.2</b>	<i>FT-IR-Spektroskopie</i> .....	75
<b>4.2.2.3</b>	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</i> .....	76
<b>4.2.2.3.1</b>	<i>Me-Gruppen</i> .....	76
<b>4.2.2.3.2</b>	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	77
<b>4.2.2.3.3</b>	<i>SiH-Gruppen</i> .....	84
<b>4.2.2.3.4</b>	<i>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	84
<b>4.2.2.4</b>	<i><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	86
<b>4.2.2.4.1</b>	<i>Me-Gruppen</i> .....	86
<b>4.2.2.4.2</b>	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	87

4.2.2.4.3	<i>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	91
4.2.2.5	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	91
4.2.2.6	<i>2D-NMR-Spektroskopie</i> .....	93
4.2.3	<b>Nebenreaktionen</b> .....	95
4.3	<b>Einfach verzweigte Carbosilane mit Propyleneinheiten</b> .....	97
4.3.1	<b>Synthese</b> .....	97
4.3.1.1	<i>Trifunktionale verzweigte Carbosilane</i> .....	97
4.3.1.2	<i>Tetrafunktionale verzweigte Carbosilane</i> .....	99
4.3.1.3	<i>Monofunktionale verzweigte Carbosilane</i> .....	100
4.3.2	<b>Charakterisierung</b> .....	102
4.3.2.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</i> .....	103
4.3.2.1.1	<i>Me-Gruppen</i> .....	103
4.3.2.1.2	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	103
4.3.2.1.3	<i>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	104
4.3.2.2	<i><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	104
4.3.2.2.1	<i>Me-Gruppen</i> .....	104
4.3.2.2.2	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	105
4.3.2.3	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	109
4.3.2.4	<i>2D-NMR-Spektroskopie</i> .....	110
4.3.3	<b>Nebenreaktionen</b> .....	111
4.4	<b>Dendritische Carbosilane mit Propyleneinheiten</b> .....	112
4.4.1	<b>Synthese</b> .....	112
4.4.1.1	<i>Dendrimere mit trifunktionalem Kern</i> .....	113
4.4.1.2	<i>Dendrimere mit tetrafunktionalem Kern</i> .....	114
4.4.2	<b>Charakterisierung</b> .....	116
4.4.2.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</i> .....	116
4.4.2.1.1	<i>Me-Gruppen</i> .....	116
4.4.2.1.2	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	117
4.4.2.1.3	<i>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	117
4.4.2.2	<i><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	118
4.4.2.2.1	<i>Me-Gruppen</i> .....	118

4.4.2.2.2	<i>CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	118
4.4.2.2.3	<i>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-Gruppen</i> .....	120
4.4.2.3	<i><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie</i> .....	120
4.4.2.4	<i>2D-NMR-Spektroskopie</i> .....	121
4.4.3	<b>Nebenreaktionen</b> .....	122
4.5	<b>Mesogene</b> .....	124
4.5.1	<b>Synthese und Charakterisierung</b> .....	124
4.5.2	<b>GPC-Untersuchungen</b> .....	125
4.5.3	<b>Mesomorphe Eigenschaften</b> .....	131
4.5.3.1	<i>Mesogene mit einer Carbosilaneinheit.</i> .....	131
4.5.3.2	<i>Carbosilanverbrückte Dimesogene</i> .....	133
4.5.3.3	<i>Einfach verzweigte und dendritische Mesogene</i> .....	136
5	<b>Zusammenfassung</b> .....	139
6	<b>Experimenteller Teil</b> .....	147
6.1	<b>Arbeitstechniken und verwendete Geräte</b> .....	147
6.1.1	<b>Arbeitstechnik</b> .....	147
6.1.2	<b>Reinigung der Lösungsmittel und Ausgangsstoffe</b> .....	147
6.1.3	<b>Destillation</b> .....	147
6.1.4	<b>Schmelzpunktbestimmung</b> .....	147
6.1.5	<b>Elementaranalysen</b> .....	148
6.1.6	<b>FT-IR-Spektren</b> .....	148
6.1.7	<b>NMR-Spektren</b> .....	148
6.1.8	<b>Spektrensimulation und Iteration</b> .....	150
6.1.9	<b>Molekülmechanikrechnungen</b> .....	150
6.1.10	<b>GPC (Gelpermeationschromatographie)</b> .....	150
6.2	<b>Verwendete Ausgangsverbindungen</b> .....	152
6.3	<b>Spektroskopische Daten literaturbekannter Verbindungen</b> .....	153
6.3.1	<b>Spektroskopische Daten von Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl</b> .....	153
6.3.2	<b>Spektroskopische Daten von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub></b> .....	154
6.3.3	<b>Spektroskopische Daten von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub></b> .....	154
6.3.4	<b>Spektroskopische Daten von Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub></b> .....	154

6.3.5	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$ . . . . .	154
6.3.6	Spektroskopische Daten von $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ . . . . .	155
6.3.7	Spektroskopische Daten von $\text{ClMe}_2\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ . . . . .	155
6.3.8	Spektroskopische Daten von $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ . . . . .	155
6.3.9	Spektroskopische Daten von $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . . . . .	155
6.3.10	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . . . . .	156
6.3.11	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ . . . . .	156
6.3.12	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2$ . . . . .	156
6.3.13	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . . . . .	157
6.3.14	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_2$ . . . . .	157
6.3.15	Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ . . . . .	157
6.3.16	Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ . . . . .	158
6.3.17	Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ . . . . .	158
6.3.18	Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ . . . . .	158
6.3.19	Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_4$ . . . . .	158
6.3.20	Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ . . . . .	159
6.3.21	Spektroskopische Daten von $\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ . . . . .	159
6.3.22	Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_3$ . . . . .	159
6.3.23	Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_3$ . . . . .	159
6.3.24	Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_3$ . . . . .	160
6.3.25	Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_3$ . . . . .	160
6.3.26	Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_4$ . . . . .	160
6.3.27	Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_4$ . . . . .	161
6.3.28	Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_4$ . . . . .	161
6.3.29	Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_4$ . . . . .	161
6.3.30	Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_2]_4$ . . . . .	162
6.3.31	Spektroskopische Daten von $\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_2\}_4$ . . . . .	162
6.3.32	Spektroskopische Daten von $\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_2\}_4$ . . . . .	162
6.3.33	Spektroskopische Daten von $\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_2\}_4$ . . . . .	163
6.4	Synthesevorschriften . . . . .	163
6.4.1	Monofunktionale kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten . . . . .	163
6.4.1.1	Synthese von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$ . . . . .	163
6.4.1.2	Synthese von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$ . . . . .	164

6.4.1.3	Synthese von $Me_3Si(C_2H_4SiMe_2)_2H$ .....	165
6.4.2	<b>Bifunktionale geradzahlige kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten</b> .. .....	165
6.4.2.1	Synthese von $C_2H_4(SiMe_2C_2H_4SiMe_2Cl)_2$ .....	165
6.4.2.2	Synthese von $C_2H_4(SiMe_2C_2H_4SiMe_2H)_2$ .....	166
6.4.2.3	Synthese von $C_2H_4[SiMe_2(C_2H_4SiMe_2)_2Cl]_2$ .....	166
6.4.2.4	Synthese von $C_2H_4[SiMe_2(C_2H_4SiMe_2)_2H]_2$ .....	167
6.4.2.5	Synthese von $C_2H_4[SiMe_2(C_2H_4SiMe_2)_3Cl]_2$ .....	167
6.4.2.6	Synthese von $C_2H_4[SiMe_2(C_2H_4SiMe_2)_3H]_2$ .....	168
6.4.3	<b>Bifunktionale ungeradzahlige kettenförmige Silane mit Ethyleneinheiten</b> ..	168
6.4.3.1	Synthese von $O(SiMe_2C_2H_4SiMe_2Cl)_2$ .....	168
6.4.3.2	Synthese von $O(SiMe_2C_2H_4SiMe_2H)_2$ .....	169
6.4.3.3	Synthese von $O[SiMe_2(C_2H_4SiMe_2)_2Cl]_2$ .....	169
6.4.3.4	Synthese von $SiMe_2(C_2H_4SiMe_2Cl)_2$ .....	170
6.4.3.5	Synthese von $SiMe_2(C_2H_4SiMe_2H)_2$ .....	171
6.4.4	<b>Monofunktionale kettenförmige Carbosilane mit Propyleneinheiten</b> .....	171
6.4.4.1	Synthese von $Me_3SiC_3H_6SiMe_2H$ .....	171
6.4.4.2	Synthese von $Me_3SiC_3H_6SiMe_2CH_2CH=CH_2$ .....	172
6.4.4.3	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_2Cl$ .....	173
6.4.4.4	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_2H$ .....	174
6.4.4.5	Synthese von $Me_3Si(C_2H_3SiMe_2)_2CH_2CH=CH_2$ .....	174
6.4.4.6	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_3Cl$ .....	175
6.4.4.7	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_3H$ .....	176
6.4.4.8	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_3CH_2CH=CH_2$ .....	176
6.4.4.9	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_4Cl$ .....	177
6.4.4.10	Synthese von $Me_3Si(C_3H_6SiMe_2)_4H$ .....	177
6.4.5	<b>Bifunktionale kettenförmige geradzahlige Silane mit Propyleneinheiten</b> ...	178
6.4.5.1	Synthese von $C_2H_5OSiMe_2CH_2CH=CH_2$ .....	178
6.4.5.2	Synthese von $C_2H_5OSiMe_2C_2H_6SiMe_2Cl$ .....	179
6.4.5.3	Synthese von $C_3H_6(SiMe_2Cl)_2$ .....	179
6.4.5.4	Synthese von $C_3H_6(SiMe_2C_3H_6SiMe_2Cl)_2$ .....	180
6.4.5.5	Synthese von $C_3H_6(SiMe_2C_3H_6SiMe_2H)_2$ .....	180

<b>6.4.6</b>	<b>Bifunktionale kettenförmige ungeradzahlige Carbosilane mit Propylen-</b> <b>einheiten</b> .....	181
<b>6.4.6.1</b>	<i>Synthese von <math>Me_2Si[(C_3H_6SiMe_2)_2H]_2</math></i> .....	181
<b>6.4.6.2</b>	<i>Synthese von <math>Me_2Si[(C_3H_6SiMe_2)_3Cl]_2</math></i> .....	181
<b>6.4.6.3</b>	<i>Synthese von <math>Me_2Si[(C_3H_6SiMe_2)_3H]_2</math></i> .....	182
<b>6.4.6.4</b>	<i>Synthese von <math>Me_2Si(C_3H_6SiMe_3)_2</math></i> .....	182
<b>6.4.7</b>	<b>Trifunktionale verzweigte Carbosilane</b> .....	183
<b>6.4.7.1</b>	<i>Synthese von <math>MeSi(C_3H_6SiMe_2Cl)_3</math></i> .....	183
<b>6.4.7.2</b>	<i>Synthese von <math>MeSi(C_3H_6SiMe_2H)_3</math></i> .....	184
<b>6.4.7.3</b>	<i>Synthese von <math>MeSi(C_3H_6SiMe_2CH_2CH=CH_2)_3</math></i> .....	184
<b>6.4.7.4</b>	<i>Synthese von <math>MeSi[(C_3H_6SiMe_2)_2Cl]_3</math></i> .....	185
<b>6.4.7.5</b>	<i>Synthese von <math>MeSi[(C_3H_6SiMe_2)_2H]_3</math></i> .....	185
<b>6.4.7.6</b>	<i>Synthese von <math>MeSi[(C_3H_6SiMe_2)_2CH_2CH=CH_2]_3</math></i> .....	186
<b>6.4.7.7</b>	<i>Synthese von <math>MeSi[(C_3H_6SiMe_2)_3Cl]_3</math></i> .....	186
<b>6.4.7.8</b>	<i>Synthese von <math>MeSi[(C_3H_6SiMe_2)_3H]_3</math></i> .....	186
<b>6.4.8</b>	<b>Tetrafunktionale verzweigte Carbosilane</b> .....	187
<b>6.4.8.1</b>	<i>Synthese von <math>Si[(C_3H_6SiMe_2)_2Cl]_4</math></i> .....	187
<b>6.4.8.2</b>	<i>Synthese von <math>Si[(C_3H_6SiMe_2)_2H]_4</math></i> .....	188
<b>6.4.8.3</b>	<i>Synthese von <math>Si[(C_3H_6SiMe_2)_2CH_2CH=CH_2]_4</math></i> .....	188
<b>6.4.8.4</b>	<i>Synthese von <math>Si[(C_3H_6SiMe_2)_3Cl]_4</math></i> .....	189
<b>6.4.8.5</b>	<i>Synthese von <math>Si[(C_3H_6SiMe_2)_3H]_4</math></i> .....	189
<b>6.4.9</b>	<b>Monofunktionale verzweigte Carbosilane</b> .....	190
<b>6.4.9.1</b>	<i>Synthese von <math>MeOSi(CH_2CH=CH_2)_3</math></i> .....	190
<b>6.4.9.2</b>	<i>Synthese von <math>MeOSi[(C_3H_6SiMe_2)_4Me]_3</math></i> .....	190
<b>6.4.9.3</b>	<i>Synthese von <math>ClSi[(C_3H_6SiMe_2)_4Me]_3</math></i> .....	191
<b>6.4.9.4</b>	<i>Synthese von <math>H_2C=CHCH_2Si[(C_3H_6SiMe_2)_4Me]_3</math></i> .....	191
<b>6.4.9.5</b>	<i>Synthese von <math>ClMe_2SiC_3H_6Si[(C_3H_6SiMe_2)_4Me]_3</math></i> .....	192
<b>6.4.9.6</b>	<i>Synthese von <math>HMe_2SiC_3H_6Si[(C_3H_6SiMe_2)_4Me]_3</math></i> .....	192
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	194
	<b>Danksagung</b> .....	210

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.		<u>A</u> bbildung
aq	[s]	<u>a</u> cquisition time
a.u.		<u>a</u> rbitrary <u>u</u> nit (willkürliche Einheit)
ber.		<u>b</u> erechnet
CDCl <sub>3</sub>		deutერიertes Chloroform
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -, <i>n</i> -Ethylen-Gruppe
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -, <i>n</i> -Propylen-Gruppe
COSY		<u>C</u> orrelation <u>S</u> pectroscopy
CPD		<u>c</u> omposite pulse <u>d</u> ecoupling
KR		kristalline Phase
d1, d2, ..	[s]	Delay, Zeitintervall in einer Pulsfolge
d		<u>D</u> ublett (NMR-Spektroskopie)
d	[μm]	Schichtdicke (elektrooptische Untersuchungen)
dB		Dezibel
dd		<u>D</u> ublett von <u>D</u> ublett
ddpt		<u>D</u> ublett von <u>D</u> ublett von <u>P</u> seudotriplett
DEPT		<u>D</u> istortionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarization <u>T</u> ransfer
dpt		<u>D</u> ublett von <u>P</u> seudotriplett
E	[J]	Energie
ESI		<u>E</u> lektrospray <u>I</u> onisation
FT-IR		<u>F</u> ourier <u>T</u> ransformations <u>I</u> nfrarot (Spektroskopie)
g1, g2, ..		gepulste Feldgradienten
GARP		Entkopplersequenz ( <u>G</u> lobally <u>O</u> ptimized <u>A</u> lternating Phase <u>R</u> ectangular <u>P</u> ulse)
gef.		<u>g</u> efunden
GPC		<u>G</u> el <u>P</u> ermeations <u>C</u> hromatographie
gs-HMBC		gradient selected <u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation
gs-HMQC		gradient selected <u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence
h	[Js]	Planck'sches Wirkungsquantum, $6.62607 \cdot 10^{-34}$ J/s
HEHAHA		<u>H</u> eteronuclear <u>H</u> artmann <u>H</u> ahn
HETCOR		<u>H</u> eteronuclear <u>C</u> orrelation
HPLC		<u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography

INEPT		<u>I</u> nsensitive <u>N</u> uclei <u>E</u> nhanced by <u>P</u> olarization <u>T</u> ransfer
ISO		isotrop (isotrope Flüssigkeit)
${}^n J_{XY}$	[Hz]	skalare Kopplungskonstante über <u>n</u> Bindungen zwischen den Kernen <u>X</u> und <u>Y</u>
k	[J/K]	Boltzmann Konstante, $1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K
Kat.		<u>K</u> atalysator
m		medium (mittlere Intensität)
MALDI		<u>M</u> atrix <u>A</u> ssisted <u>L</u> aser <u>D</u> esorption and <u>I</u> onization
mbar		Millibar
Me		Methylrest, -CH <sub>3</sub>
M <sub>X</sub>		nicht klassifizierte Mesophase
N		nematische Phase
N*		chiral nematische Phase (cholesterische Phase)
n.g.		<u>n</u> icht <u>g</u> efunden
NMR		<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance (Spectroscopy)
NOE		<u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> nhancement, <u>N</u> uklearer <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffekt
n.z.		<u>n</u> icht <u>z</u> uordenbar
p1, p2, ..		Transmitterpuls
pn		<u>P</u> seudo <u>n</u> onett
ps		Pseudosingulett
P <sub>S</sub>	[nC/cm <sup>2</sup> ]	spontane Polarisation
q		<u>Q</u> uartett
R	[J/mol K]	Allgemeine Gaskonstante, 8.31447 J/mol K
R		einbindiger organischer Rest
s		strong (starke Intensität, FT-IR-Spektroskopie)
s		<u>S</u> ingulett (NMR-Spektroskopie)
Sdp.	[°C]	Siedepunkt
Smp.	[°C]	Schmelzpunkt
SmA		smektische A-Phase
SmC		smektische C-Phase
SmCP		smektische C-Phase mit polarer Ordnung
SmC <sub>AP</sub> A		polar geordnete SmC-Phase mit antiferroelektrischer antikliner Korrelation benachbarter Schichten
SmC <sub>AP</sub> F		polar geordnete SmC-Phase mit ferroelektrischer antikliner

		Korrelation benachbarter Schichten
SmC <sub>S</sub> P <sub>A</sub>		polar geordnete SmC-Phase mit antiferroelektrischer synkliner Korrelation benachbarter Schichten
SmC <sub>S</sub> P <sub>F</sub>		polar geordnete SmC-Phase mit ferroelektrischer synkliner Korrelation benachbarter Schichten
s.o.		siehe oben
sp		Septett
T	[K]	absolute Temperatur
t	[s]	Zeit in Sekunden
t		Triplett
t <sub>1</sub>		inkrementiertes Delay in Pulssequenzen für 2D-Experimente
T <sub>1</sub>	[s]	longitudinale Relaxationszeit
T <sub>2</sub>	[s]	transversale Relaxationszeit
Tab.		Tabelle
TMS		Tetramethylsilan, SiMe <sub>4</sub>
TOCSY		Total Correlation Spectroscopy
TOF		Time of Flight (Massenspektroskopie)
t <sub>r</sub>	[min]	Retentionszeit in Minuten
Verbdg.		Verbindung
V <sub>pp</sub>	[V]	Spannung von Peak zu Peak
w		weak (schwache Intensität)
Waltz-16		Wideband Alternating-Phase Low-Power Technique for Zero Residual Splitting
Å		Angström (10 <sup>-10</sup> m)
δ		Deformationsschwingung (FT-IR-Spektroskopie)
δ	[ppm]	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
γ	[1/sT]	gyromagnetisches Verhältnis
ħ	[Js]	h/2π
η		theoretischer Verstärkungsfaktor des NOE
ϑ	[°C]	Temperatur
ν	[Hz]	Frequenz
ν		Valenzschwingung (FT-IR-Spektroskopie)
ν̃	[cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl
π		Ludolf'sche Zahl, 3.14159

# 1 Einleitung und Zielsetzung

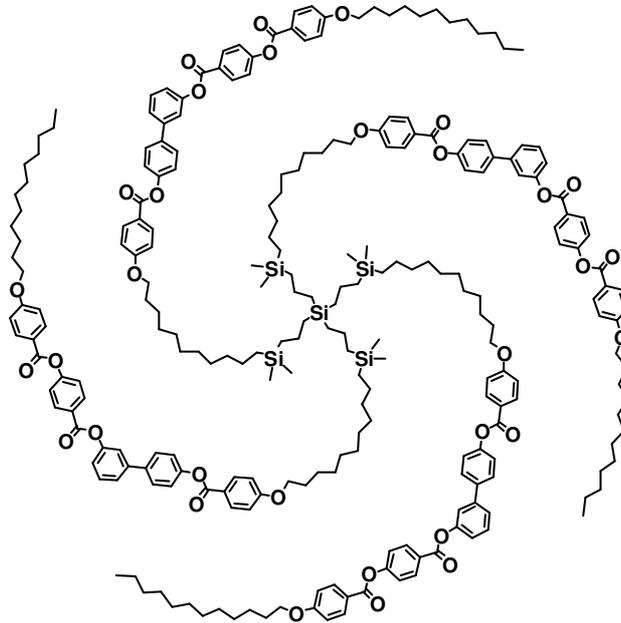
1888 leitete der österreichische Botaniker F. Reinitzer <sup>[1]</sup> mit seinen Beobachtungen zum Schmelzverhalten von Cholesterolderivaten die Erforschung eines zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten stehenden Zustands der Materie ein, der auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird <sup>[2]</sup>. Er beobachtete beim Schmelzen von Cholesterolbenzoat in einem Temperaturintervall von 145.5 °C bis 178.5 °C einen trüben Bereich, der von dem Physiker O. Lehmann mit Hilfe von polarisationsmikroskopischen Texturuntersuchungen als neuartiger Zustand der Materie erkannt und als "Fließender Kristall" oder kürzer "Flüssigkristall" bezeichnet wurde <sup>[3-6]</sup>. Da diese Phasen sowohl eine den Festkörpern analoge Anisotropie physikalischer Eigenschaften, aber auch das Fließverhalten von Flüssigkeiten aufweisen, werden sie auch als Zwischen- oder Mesophasen bezeichnet. Solche Mesophasen existieren jedoch nicht nur abhängig von der Temperatur zwischen Feststoff und Flüssigkeit als thermotrope Mesophasen, sondern auch zwischen einigen Feststoffen und ihren Lösungen. Hier handelt es sich um das Gebiet der Assoziations- bzw. Mizellkolloide von Amphiphilen, welche auch als lyotrope Mesophasen bezeichnet werden. Ursprünglich wurde der flüssigkristalline Zustand als eine Sondererscheinung einiger weniger Substanzen betrachtet.

Mit der Entwicklung der TN-Zelle (*t*wisted *n*ematic) 1971 durch Helfrich und deren umfangreicher Anwendung in LC-Displays hat die Erforschung der Mesophasen einen großen Aufschwung genommen <sup>[7a, 8-12]</sup>. Inzwischen sind ca. 50 000 Verbindungen bekannt, die in bestimmten Temperaturgebieten den flüssigkristallinen Zustand zeigen <sup>[7]</sup> und nach der Struktur der zugrundeliegenden Mesogene eingeteilt werden <sup>[13-15]</sup>. So unterscheidet man neben stäbchenförmigen (kalamitischen) Mesogenen (siehe Abschnitt 3.1.1), die die größte Gruppe von Flüssigkristallen bilden, scheibenförmige (discotische, siehe Abschnitt 3.1.2), pyramidale bzw. konische <sup>[16, 17]</sup>, brettförmige (sanidische) <sup>[18, 19]</sup>, gewinkelte (bananen- bzw. V-förmige, siehe Abschnitt 2), metallhaltige <sup>[20-24]</sup> und supramolekulare Mesogene die durch nicht kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen zu größeren Einheiten aggregieren <sup>[25-31]</sup>. Es wurden jedoch auch viele Mesogene dargestellt, die nicht in eine dieser Kategorien eingeordnet werden können, da sie gleichzeitig mehrere Gestaltungsprinzipien aufweisen <sup>[32-36]</sup>. Im flüssigkristallinen Zustand zeigen diese Verbindungen die für Festkörper typische Fernordnung der Moleküle, die häufig in einer Anisotropie mechanischer <sup>[37-40]</sup> oder optischer Eigenschaften wie z. B. Doppelbrechung <sup>[41]</sup>, aber auch einer Anisotropie der Diffusion <sup>[42]</sup>, der chemischen Verschiebung <sup>[43, 44]</sup> und magnetischer sowie dielektrischer Eigenschaften zum Ausdruck kommt <sup>[45-47]</sup>. Anders als im Festkörper sind die Moleküle

jedoch in der Lage durch Orts- und Orientierungswechsel rasch auf Veränderungen in den Umgebungsbedingungen zu reagieren. So kehren Mesophasen in veränderten elektrischen oder magnetischen Feldern und nach Änderungen der Temperatur oder der Konzentration von eingelagerten Fremdmolekülen schnell ins thermodynamische Gleichgewicht zurück<sup>[48]</sup>. Das Resultat ist eine einzigartige Kombination von Ordnung durch Selbstorganisation der Moleküle, gepaart mit einer hohen Flexibilität der gebildeten Strukturen. Durch Variation der Umgebungsbedingungen können die gebildeten Strukturen und Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen in weiten Grenzen beeinflusst werden. Aus diesem Grund finden Flüssigkristalle heute nicht nur in LC-Displays<sup>[49, 50]</sup>, sondern auch in vielen anderen Bereichen der Technik Anwendung<sup>[51]</sup>. So werden flüssigkristalline Phasen in der chemischen Analytik und Sensorik z. B. als stationäre Phasen in der Gaschromatographie<sup>[52]</sup> oder in ionenselektiven Membranen<sup>[53, 54]</sup> eingesetzt. Die Thermochromie cholesterischer Phasen (siehe Abschnitt 3.1.1) kann zur Darstellung von Temperaturfeldern auf Oberflächen der menschlichen Haut, um dort Adern oder Geschwülste sichtbar zu machen<sup>[55, 56]</sup>, oder zur Untersuchung und Kontrolle der Temperaturverteilung in chemischen Reaktoren<sup>[57]</sup> eingesetzt werden. Das zugrunde liegende Prinzip ist die Veränderung der Ganghöhe der helikalen Überstruktur in cholesterischen Phasen, die nicht nur von der Temperatur, sondern auch von eingelagerten Fremdmolekülen abhängt und deshalb ebenfalls zur Detektion von Lösungsmitteldämpfen genutzt wird<sup>[58, 59]</sup>. Die Abhängigkeit der Reflexionsfarbe dieser Phasen vom Blickwinkel wird weiterhin in neuartigen Pigmenten ausgenutzt<sup>[60, 61]</sup>. Flüssigkristalle mit pyroelektrischen Eigenschaften dienen der Detektion von IR-Strahlung<sup>[62]</sup>. Weiterhin werden Mesophasen als anisotrope Lösungsmittel in der Spektroskopie und Synthese eingesetzt<sup>[43, 63-67]</sup>. Die besonderen Eigenschaften des Ladungstransports in meist discotischen Flüssigkristallen<sup>[68, 69]</sup> werden in der Photovoltaik<sup>[70]</sup> und in organischen lichtemittierenden Dioden genutzt<sup>[71, 72]</sup>. Flüssigkristalle finden sehr viele Anwendungen in der Synthese selbstverstärkender und selbststrukturierender Polymere und anisotroper Gläser<sup>[7c, 73-78]</sup> mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten so z. B. zur Trennung von Gasgemischen<sup>[79]</sup>. Der flüssigkristalline Zustand besitzt jedoch nicht nur in der Technik eine große Bedeutung, sondern ist auch in der belebten Natur in Form der Zellmembranen aller Lebewesen weit verbreitet und spielt bei der Strukturgebung und Anordnung von Molekülen mit langgestreckter Gestalt in stützenden Einheiten biologischer Systeme, wie z. B. den Zellwänden von Pflanzen, Knochen und den Chitinpanzern von Insekten eine entscheidende Rolle<sup>[80-82]</sup>.

---

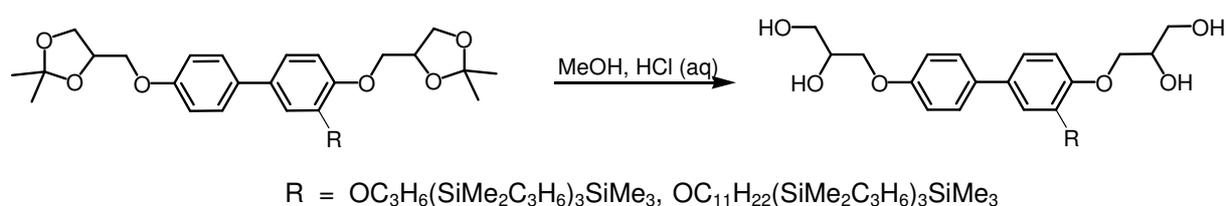
Den Ausgangspunkt für diese Arbeit bildet die Synthese des in **Abb. 1-1** gezeigten Mesogens (siehe Abschnitt 2) durch G. Dantlgraber *et al.* <sup>[83]</sup>, welches aus vier gewinkelten mesogenen Einheiten besteht (**B<sub>I</sub>** in Abschnitt 4.5-1 **Schema 4.5-1**), die an ein sternförmig verzweigtes Carbosilan angebunden sind.



**Abb. 1-1:** Sternförmiges Carbosilan mit gewinkelten mesogenen Einheiten nach Dantlgraber *et al.* <sup>[83]</sup>.

Es handelt sich hier um das erste gewinkelte Mesogen mit einer Carbosilaneinheit. Die bis dahin auf dem gewinkelt gebauten Mesogen **B<sub>I</sub>** basierenden Verbindungen trugen Alkylgruppen, Carbosiloxaneinheiten oder perfluorierte *n*-Alkane (siehe Abschnitt 2). Die Untersuchungen der Mesophase des in **Abb. 1-1** dargestellten Mesogens zeigen in einem breiten Temperaturbereich zwischen 47 °C und 139 °C eine flüssigkristalline Phase eines neuartigen Typs mit fehlender makroskopischer polarer Ordnung. Es wurde eine Separation der aromatischen Molekülteile und der Carbosilaneinheit in eine smektische Schichtstruktur gefunden (siehe Abschnitt 3.1.1). Innerhalb der Schichten nehmen die Moleküle eine geneigte und gleichsinnige Orientierung zueinander ein. Jedoch weicht die Phase der Bildung eines makroskopischen Dipolmoments aus, indem die Richtungen der Dipolmomente innerhalb der einzelnen Schichten im Gegensatz zu allen bis dahin beobachteten Mesophasen statistisch verteilt vorliegen. Der zentrale Carbosilankern scheint bei der Herausbildung dieser ungewöhnlichen Phase eine bedeutende Rolle zu spielen, da wie auch durch Siloxan- und Perfluoralkylketten die begünstigte antiferroelektrische Anordnung der einzelnen Schichten der smektischen Struktur behindert wird (siehe Abschnitt 2 **Abb. 2-7**) <sup>[83]</sup>. Bedingt durch die polare Ordnung in flüssigkristallinen Phasen von gewinkelten Mesogenen entstehen sehr große elektrische Dipolmomente die ein sehr rasches Schalten dieser Phasen in elektrischen

Feldern erlauben und deshalb nicht nur neuartige Anwendungen sondern auch neuartige Muster der supramolekularen Organisation der Moleküle erwarten lassen. Für die Herausbildung derartiger Muster spielt die Mikrophasenseparation (siehe Abschnitt 2) der mit den aromatischen oder aliphatischen Molekülbereichen unmischbaren Carbosilaneinheiten nicht nur in gewinkelten Mesogenen sondern auch in den von R. Kieffer im Arbeitskreis von Prof. C. Tschierske synthetisierten Bolaamphiphilen (siehe **Schema 1-1**) eine zentrale Rolle. In Bolaamphiphilen bewirkt die Aggregation von polaren Molekülbereichen über Wasserstoffbrückenbindungen und die Separation von sowohl aromatischen unflexiblen Molekülbereichen als auch von lateralen Alkyl-, Perfluoralkyl- oder Silanketten die Ausbildung von columnaren oder lamellaren Phasen abhängig von der Größe der flexiblen Ketten <sup>[109]</sup>. Für die Synthese dieser Gruppe von Mesogenen ist die große chemische Stabilität der Carbosilane im Vergleich zu Siloxanen von Vorteil, die zum Einen auf der hohen SiC-Bindungsenergie von  $320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (CC: mit  $335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) aber vor allem auf der sehr geringen Polarität der SiC-Bindung beruht. So werden SiO-Bindungen in Siloxanen trotz der höheren Bindungsenergie von  $530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  relativ leicht von Basen oder Nucleophilen aber auch konzentrierten Säuren angegriffen <sup>[86]</sup>. Die Carbosilaneinheit wird schon während der Aufbaureaktionen der Bolaamphiphile eingeführt und toleriert im Gegensatz zu Carbosiloxanen, die relativ drastischen Bedingungen unter denen die OH-Funktionen im letzten Syntheseschritt entschützt werden (siehe **Schema. 1-1**) <sup>[389]</sup>.

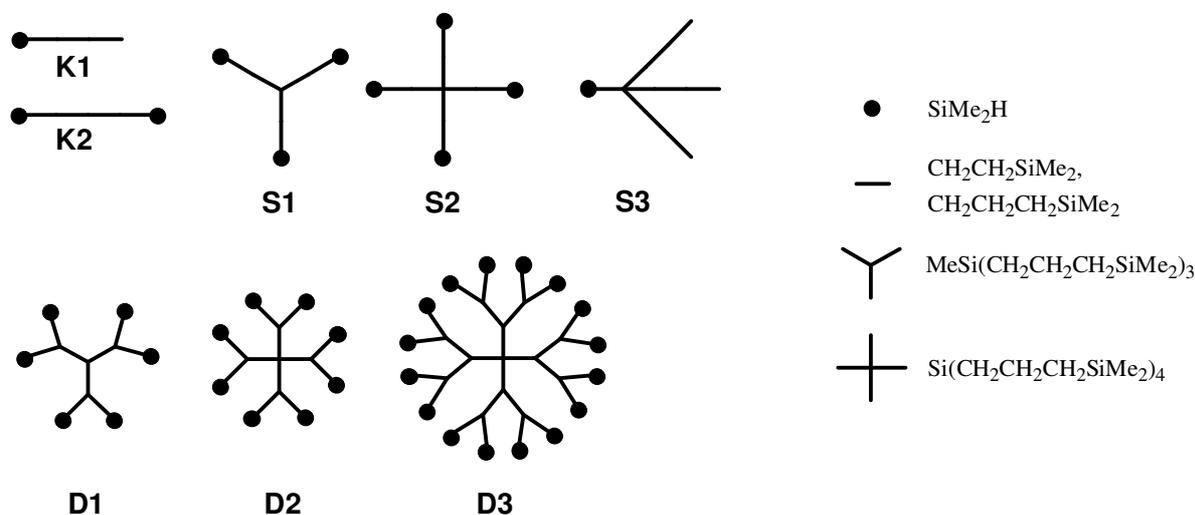


**Schema 1-1:** Entschützung der OH-Funktionen im letzten Syntheseschritt der Aufbaureaktion siliziumhaltiger Bolaamphiphile und synthetisierte Mesogene (nach R. Kieffer).

Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch nicht weiter auf carbosilansubstituierte Bolaamphiphile und ihre Eigenschaften eingegangen werden. Ziel dieser Arbeit war die Synthese SiH-funktionalisierter Carbosilane, die anschließend in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Tschierske in Halle von C. Keith über eine Hydrosilylierungsreaktion mit den in Abschnitt 4.5.1 **Schema 4.5-1** dargestellten Molekülen **B<sub>I</sub>** - **B<sub>V</sub>** zu neuartigen gewinkelten Mesogenen mit Carbosilaneinheiten umgesetzt wurden. Von Interesse war die Frage, wie sich die Struktur und Größe der Carbosilaneinheiten auf die Morphologie, das Schaltverhalten in elektrischen Feldern und die Temperaturbereiche innerhalb derer die Mesophasen auftreten auswirken. So wurde

beispielsweise ein „odd-even“-Verhalten zwischen ferro- und antiferroelektrischem Schalten in Abhängigkeit von der Spacerlänge zwischen den beiden gewinkelten Einheiten beobachtet [84, 85]. Weiterhin wurde gezielt die relativ leichte Zugänglichkeit und vielfältige Strukturierbarkeit der Carbosilane im Vergleich zu den bis dahin eingesetzten handelsüblichen Carbosiloxan- und Perfluoralkylketten ausgenutzt. Die in dieser Arbeit synthetisierten Carbosilane können in vier verschiedene Grundtypen eingeteilt werden.

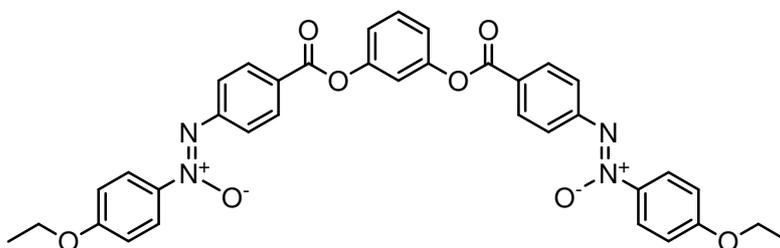
- I Die erste Gruppe (siehe Abschnitt 4.1) bilden mono- als auch bifunktionale kettenförmige Carbosilane mit  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ -Einheiten. Durch Variation der Anzahl dieser Bausteine wurden verschiedene Kettenlängen eingestellt. Eine schematische Darstellung (**K1** und **K2**) findet sich in **Abb. 1-2**.
- II Die zweite Gruppe (siehe Abschnitt 4.2) bilden ebenfalls mono- und bifunktionale kettenförmige Carbosilane jedoch mit  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ -Bausteinen über deren Anzahl wiederum die Kettenlänge gesteuert wurde. Die schematische Darstellung in **Abb. 1-2** entspricht den unter I behandelten Systemen **K1** und **K2**.
- III Den dritten Strukturtyp (siehe Abschnitt 4.3) bilden einfach verzweigte Carbosilane mit  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ -Gruppen und drei oder vier Funktionen (**S1** und **S2** in **Abb. 1-2**) sowie an der Verzweigungsstelle monofunktionalisierte Verbindungen (**S3**). Es wurden wiederum verschiedene Verbindungen mit unterschiedlicher Länge der "Arme" dieser Moleküle synthetisiert.
- IV Die vierte Gruppe (siehe Abschnitt 4.4) bilden regelmäßig verzweigte (dendritische) Verbindungen mit tri- oder tetrafunktionalem Kern und 1→2 Verzweigungen der 1. und 2. Generation (**D1**, **D2** und **D3**).



**Abb. 1-2:** Schematische Abbildung der Grundtypen der in dieser Arbeit synthetisierten Carbosilane.

## 2 Kenntnisstand

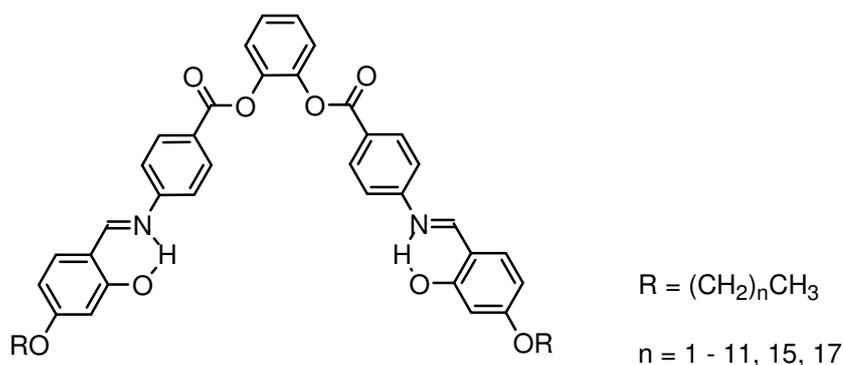
D. Vorländer berichtete bereits 1929 von der Synthese eines Mesogens mit gewinkelter Struktur, basierend auf einem Isophthalsäureester<sup>[14]</sup> und 1932 von einem Mesogen mit einer Resorcineinheit<sup>[87, 88]</sup> (siehe **Abb. 2-1**).



**Abb. 2-1:** Mesogen mit gewinkelt Bau nach Vorländer et al.<sup>[87]</sup>.

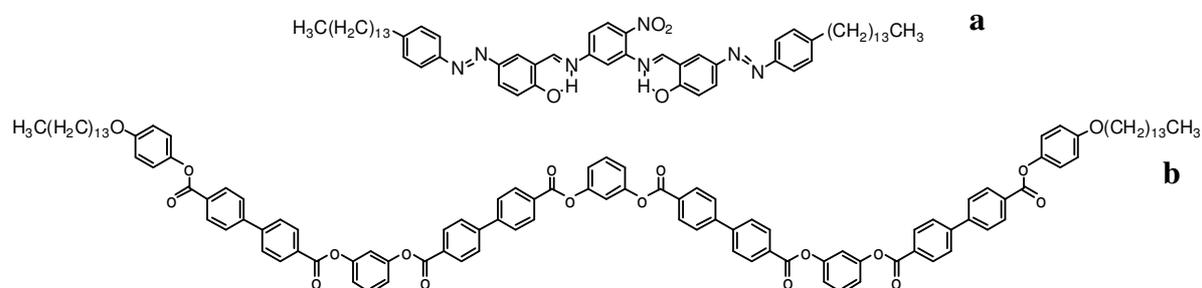
1975 sagten Meyer *et al.*<sup>[89]</sup> die Ausbildung einer polaren Ordnung für smektische C-Phasen (siehe Abschnitt 3.1.1) chiraler Moleküle, verknüpft mit einer makroskopischen Polarisation voraus und wiesen diese auch nach. Jedoch erst, als 1996 Niori *et al.*<sup>[90]</sup>, die mehrfach vorausgesagte<sup>[91-95]</sup> Ausbildung supramolekularer chiraler Domänen in Mesophasen mit einer polaren Ordnung, jedoch achiralen gewinkelten Mesogenen beobachteten, begann eine intensive Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet.

Die meisten gewinkelten Mesogene bestehen vergleichbar den kalamitischen Mesogenen aus einer rigiden Zentraleinheit und flexiblen terminalen Ketten<sup>[90, 96]</sup>. Im Gegensatz zu den kalamitischen Flüssigkristallen (siehe Abschnitt 3.1.1) wird häufig durch eine 1,3-Verknüpfung im aromatischen Molekülteil eine gebogene Struktur erzeugt. So unterscheidet man heute gewinkelte Mesogene mit einem Öffnungswinkel zwischen 110 ° und 140 °, die als Bent-core, bananen- oder bumerangförmige Mesogene bezeichnet werden, und Mesogene mit deutlich kleineren Öffnungswinkeln, meist um 70 °, die als V-förmig bezeichnet werden<sup>[97, 98]</sup>. Ein Beispiel für ein V-förmiges Mesogen ist in **Abb. 2-2** gezeigt.



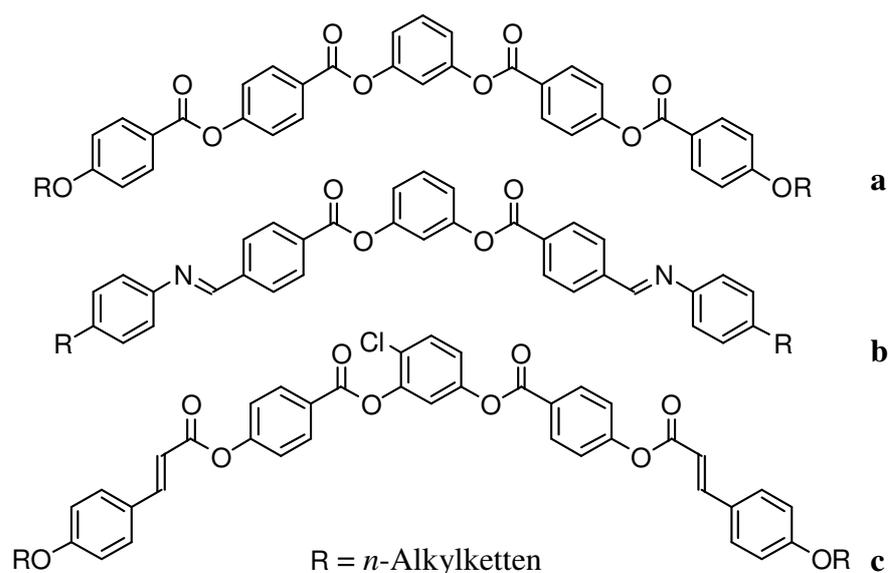
**Abb. 2-2:** V-förmiges Mesogen nach C. V. Yelamaggad et al.<sup>[97]</sup>.

Liegt die 1,3-Verknüpfung nicht mittig sondern an einem Ende des aromatischen Bereichs, so spricht man auch von hockeyschlägerförmigen Molekülen <sup>[99-101]</sup>. Neben einfach gewinkelten Mesogenen wurden auch Moleküle mit mehreren 1,3-Verknüpfungen synthetisiert (siehe **Abb. 2-3 a** <sup>[102]</sup> und **b** <sup>[103]</sup>).



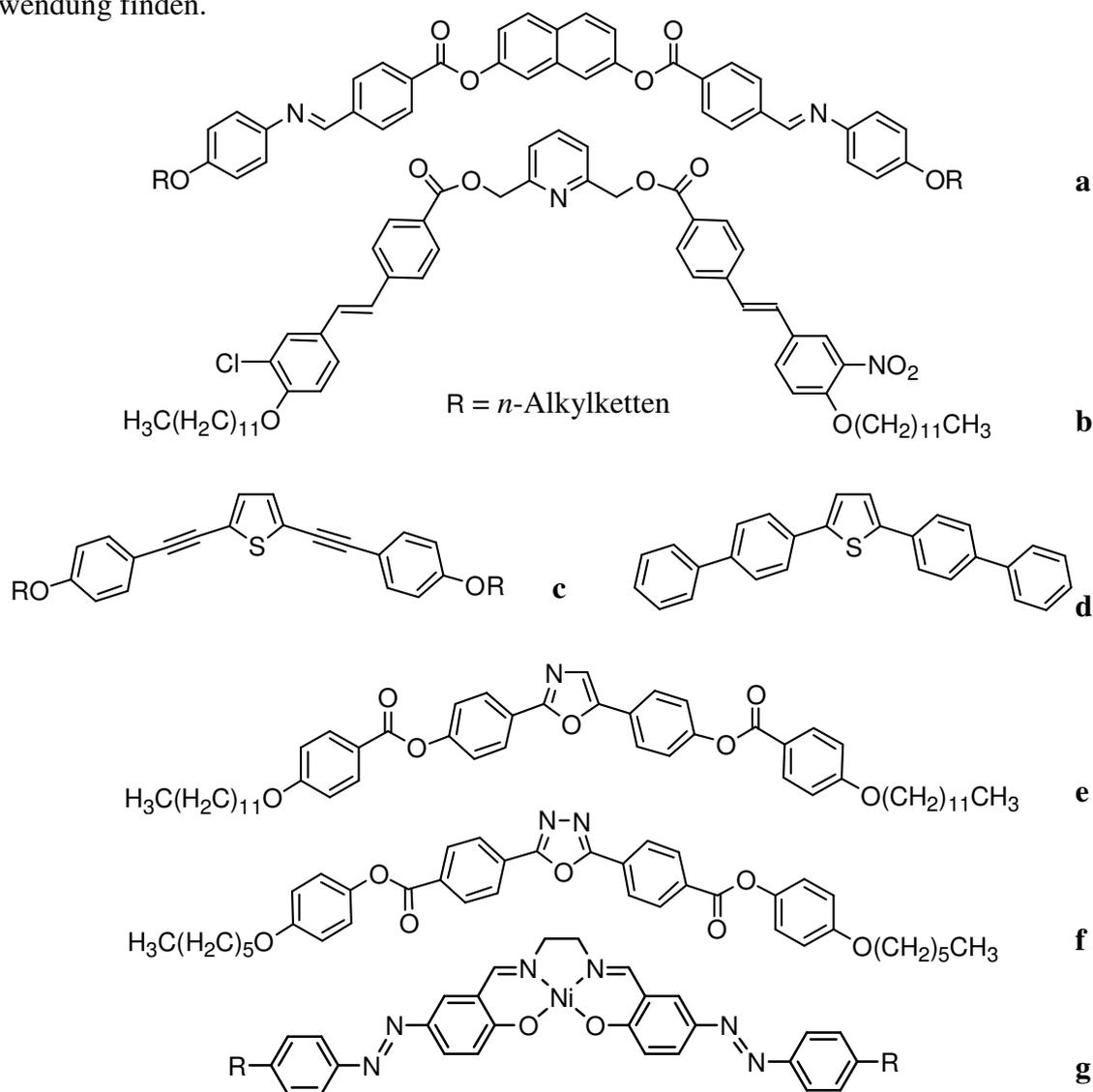
**Abb. 2-3:** W-förmiges Mesogen nach N. V. S. Rao et al. (**a**) <sup>[102]</sup> und P. A. Kumar (**b**) <sup>[103]</sup>.

Neben den niedermolekularen gewinkelten Mesogenen sind auch Polymere mit entsprechenden mesogenen Einheiten bekannt <sup>[104-108]</sup>. Von der großen Anzahl einfach gewinkelt gebauter (bananenförmiger) Mesogene <sup>[109, 110]</sup>, sollen im Folgenden einige Vertreter vorgestellt werden. Variationen in der Struktur sind sowohl im zentralen Kern der Moleküle, den verknüpfenden Funktionen zwischen den aromatischen Einheiten, an den aromatischen Einheiten als auch in den Flügelgruppen möglich. Eine große Gruppe bilden Ester des Resorcins (siehe **Abb. 2-1** und **2-4 a, b**) <sup>[87, 111-114]</sup> oder deren alkyl- <sup>[115, 116]</sup>, cyano- <sup>[117, 118]</sup>, nitro- <sup>[119, 120]</sup> und halogenfunktionalisierte Derivate (siehe **Abb. 2-4 c**) <sup>[121-124]</sup>.



**Abb. 2-4:** Bananenförmige Mesogene mit einer zentralen Einheit auf Basis des Resorcins **a** <sup>[114]</sup>, **b** <sup>[112]</sup> und **c** <sup>[121]</sup>.

Als zentrale Einheiten können auch Derivate des Naphthalins (siehe **Abb. 2-5, a**)<sup>[125-127]</sup>, Pyridins (**b**)<sup>[129, 130]</sup>, Carbazols<sup>[131]</sup>, des 1,3-Phenylendiamins<sup>[132]</sup>, Furans<sup>[133]</sup>, Thiophens (**c, d**)<sup>[99, 134]</sup>, der Thiophendicarbonsäure<sup>[132]</sup>, des Oxazols (**e**)<sup>[135]</sup> und Oxadiazols (**f**)<sup>[136-138]</sup>, des Thiadiazols<sup>[139]</sup>, Isophthalsäureester<sup>[132, 140, 141]</sup> und Metallkomplexe (**g**)<sup>[129, 130, 142, 143]</sup> Verwendung finden.



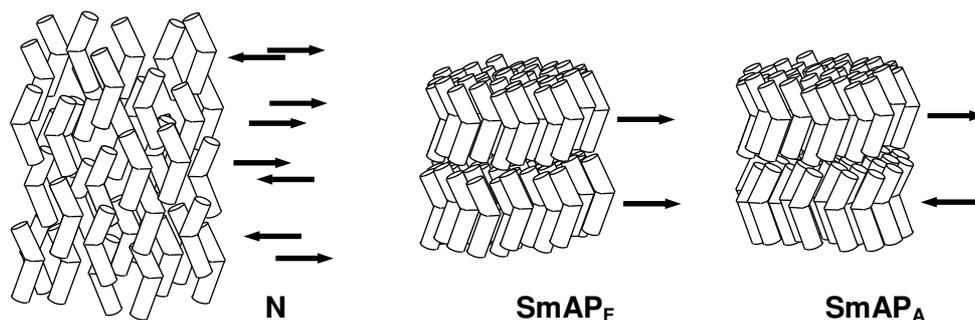
**Abb. 2-5:** Beispiele für bananenförmige Mesogene mit unterschiedlichen zentralen Einheiten **a**<sup>[125]</sup>, **b**<sup>[128]</sup>, **c**<sup>[134]</sup>, **d**<sup>[99]</sup>, **e**<sup>[135]</sup>, **f**<sup>[136]</sup>, **g**<sup>[142]</sup>.

Jedoch müssen die zentralen Einheiten nicht notwendigerweise aromatischen Charakter aufweisen um typische Bananenphasen ausbilden zu können. So kann die Zentraleinheit z. B. durch eine Amidfunktion<sup>[144]</sup>, Ethylendiamin<sup>[142]</sup>, Glycerol<sup>[145]</sup>, Methylengruppen<sup>[146-148]</sup> oder größere Alkyleinheiten<sup>[150-153]</sup> aber auch Carbonylgruppen, Ether und Thioether<sup>[149]</sup> gebildet werden. Ebenso vielfältig in ihrer chemischen Struktur wie die zentralen Einheiten sind auch die Verknüpfungen der aromatischen Bausteine untereinander beschaffen. Häufig

findet man Schiff'sche Basen <sup>[154-156]</sup>, Ester 4-substituierter Benzoesäuren <sup>[111, 112]</sup> und der Zimtsäure <sup>[121, 157]</sup>, Stilbene <sup>[158]</sup>, Biphenyle <sup>[149, 159]</sup>, Thiobenzoate <sup>[160]</sup>, Sulfoxide <sup>[132]</sup>, Diazoverbindungen <sup>[102, 142, 161, 162]</sup> und Alkine <sup>[134, 163]</sup>.

Häufig werden *n*-Alkyl- oder Alkoxy substituenten an den Termini dieser gewinkelten Mesogene angeknüpft, jedoch finden auch chirale Alkylreste, S-Alkyl-, Siloxan- sowie Perfluoralkylketten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften Verwendung <sup>[139, 164-168]</sup>.

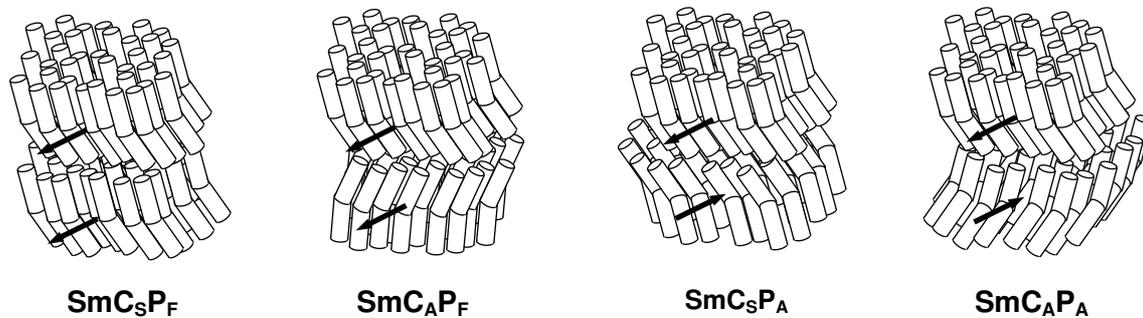
Bent-core Mesogene bilden nur selten die bei kalamitischen Flüssigkristallen beobachteten nematischen Phasen aus (siehe Abschnitt 3.1.1). Durch ihre gewinkelte Form sind die Moleküle nicht mehr frei um ihre Längsachse drehbar. Sie können deshalb nicht nur eine Richtungsfernordnung der Moleküllängsachsen aufweisen, sondern im Gegensatz zu den kalamitischen Mesogenen biaxiale Phasen ausbilden, in denen die Moleküle so angeordnet sind, dass sich die molekularen Dipole gegenseitig aufheben <sup>[115, 134, 135, 169-173]</sup> (**N** in **Abb. 2-6**).



**Abb. 2-6:** Modelle der möglichen Anordnung von gewinkelten Mesogenen in nematischen (*N*) und smektischen Phasen mit polarer Ordnung und ferro- (**SmA<sub>F</sub>**) bzw. antiferroelektrischem Verhalten (**SmA<sub>A</sub>**). Die Richtungen der Dipolmomente der Einzelmoleküle in der nematischen Phase bzw. der Dipolmomente innerhalb der einzelnen Schichten der smektischen Phasen sind durch Pfeile symbolisiert.

Wesentlich häufiger als nematische Mesophasen werden Phasen mit Schichtstrukturen, sogenannte smektische Phasen gefunden (siehe Abschnitt 3.1.1). Innerhalb der Schichten nehmen die Moleküle eine gleichsinnige Orientierung ein, um eine optimale Packung zu erreichen. Das Resultat ist eine polare Ordnung, verbunden mit einem makroskopischen Dipolmoment in jeder Schicht. In Phasen in denen die Moleküle senkrecht zur Schichtnormale <sup>[174-178]</sup> stehen, kann eine ferroelektrische Anordnung mit gleichsinniger Ausrichtung der Dipolmomente in jeder Schicht (**SmA<sub>F</sub>** in **Abb. 2-6**) von antiferroelektrischer Organisation (**SmA<sub>A</sub>**) mit von Schicht zu Schicht alternierender Ausrichtung der Moleküle unterschieden werden. Stehen die Moleküle mit ihrer Längsachse zusätzlich geneigt zur

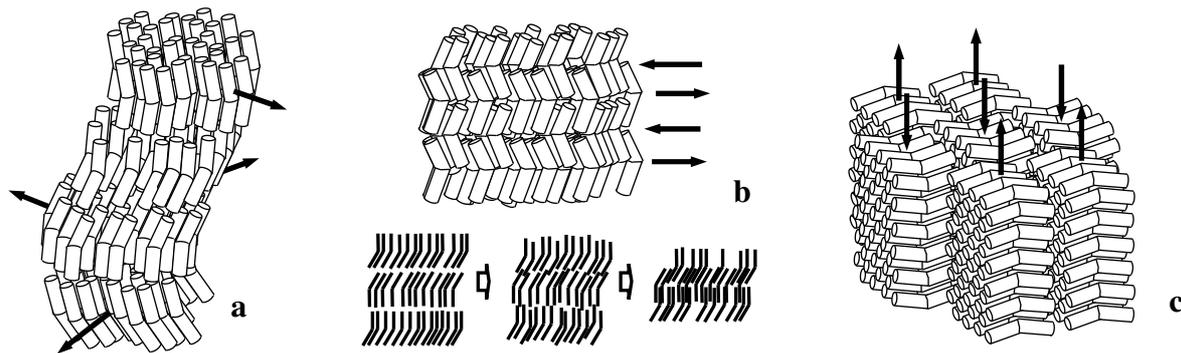
Schichtebene (siehe **Abb. 2-7** und Abschnitt 3.1.1) sind vier wesentliche Organisationsformen möglich. Bei ferroelektrischem Verhalten <sup>[101, 112, 167, 179-185]</sup>, können diese Phasen zusätzlich nach gleichsinniger oder von Schicht zu Schicht alternierender Neigung in syn- (**SmC<sub>S</sub>P<sub>F</sub>** in **Abb. 2-7**) oder antikline ferroelektrische Phasen (**SmC<sub>A</sub>P<sub>F</sub>**) eingeteilt werden.



**Abb. 2-7:** Modelle der möglichen Anordnung von gewinkelten Mesogenen in ferro- und antiferroelektrischen smektischen C-Phasen, jeweils in syn- oder antikliner Anordnung. Die Dipolmomente innerhalb der einzelnen Schichten sind durch Pfeile symbolisiert.

Bedingt durch das makroskopische Dipolmoment ist ein sehr schnelles Schalten dieser Phasen in elektrischen Feldern möglich, das neue Anwendungen in schnellen optischen Schaltern und Displays mit Schaltfrequenzen bis zu 10 kHz erwarten lässt <sup>[186, 187]</sup>. Weiterhin wird durch die drei Vektoren der Schichtnormalen, der Polarisations- und der Neigungsrichtung ein entweder links oder rechtshändiges Koordinatensystem aufgespannt. Durch das Schalten der SmCP Phasen in elektrischen Feldern ist somit auch ein Schalten der supramolekularen Chiralität möglich <sup>[109, 114, 184, 188, 189]</sup>. Um der ungünstigen makroskopischen Polarisation auszuweichen, finden in den Schichtstrukturen der flüssigkristallinen Phasen vieler gewinkelter Mesogene Umstrukturierungen statt, die das Gesamtdipolmoment verringern. Dies führt häufig zu neuartigen supramolekularen Strukturen und macht die Erforschung dieser Materialien sehr interessant <sup>[109, 190]</sup>. Aus diesem Grund wird ferroelektrisches Verhalten nur für vergleichsweise wenige gewinkelte Mesogene gefunden <sup>[109, 191]</sup>. Häufiger wird ein antiferroelektrischer Grundzustand beobachtet <sup>[159, 162, 192-194]</sup>. Es können auch hier wiederum zwei Arten der Ausrichtung bezüglich der Neigungsrichtung in Form von syn- (**SmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub>** in **Abb. 2-7**) oder antikliner (**SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub>**) Anordnung unterschieden werden.

Eine weitere Möglichkeit, das makroskopische Dipolmoment zu minimieren ist die Ausbildung helikaler Überstrukturen, entweder mit einer Schraubenachse senkrecht zur Schichtebene (siehe **Abb. 2-8 a**) oder aber in der Schichtebene <sup>[120, 195-197]</sup>.



**Abb. 2-8:** Modelle der möglicher Anordnungen von gewinkelten Mesogenen. (a) in ferroelektrischen Phasen mit helikaler Überstruktur, (b) Übergang einer smektischen C Phase über Interlayer Fluktuationen in eine intercalierte Phase, (c) Zerfall des Schichtsystems in mit alternierender Polarität angeordnete columnare Strukturen. Die Dipolmomente sind durch Pfeile symbolisiert.

In einer synklinen Anordnung der Moleküle in den Schichten können diese mit Molekülen benachbarter Schichten intercalieren. Dieses Phänomen wird als Interlayer-Fluktuation bezeichnet und kann im Extremfall zu einer völligen Durchdringung der Schichten führen (siehe **Abb. 2-8 b**)<sup>[109]</sup>. Durch die Auflösung der Schichten in eine columnare Struktur mit alternierender Polarisationsrichtung entweder in Richtung der säulenförmigen Einheiten (siehe **Abb. 2-8 c**) oder auch senkrecht zu diesen, ist ebenfalls ein Abbau der Polarisierung möglich. In Einzelfällen ist auch ein Zerfall der Schichten in dreidimensional angeordnete Blöcke mit alternierender Polarisationsrichtung beobachtet worden<sup>[129, 147, 198-200]</sup>.

Eine Möglichkeit die ferroelektrische Anordnung zu begünstigen, ist die Einführung terminaler Substituenten, die sowohl mit dem aromatischen Teil als auch den Alkylketten des Mesogens unverträglich sind. Dazu bieten sich perfluorierte und auch Siloxan-Einheiten an, die eine Mikrophasenseparation der Molekülbereiche, verbunden mit einer Stabilisierung der Schichtstruktur, bewirken. Dieser Prozess führt zu einer Entkopplung der Schichten und der Unterdrückung der entropisch begünstigten Interlayerkorrelation bei synklinen Anordnung. Damit ist die für ferroelektrisches Schaltverhalten nötige antikline Anordnung nicht mehr behindert<sup>[109, 201]</sup>. So wurden bisher viele kalamitische Mesogene mit linearen mono- oder auch bifunktionalen Siloxanen<sup>[202-204]</sup>, aber auch tetracyclischen Siloxanen<sup>[202, 205-208]</sup>, Silsesquioxanen<sup>[209-212]</sup> aber auch Polysilanen<sup>[213-216]</sup> verknüpft. Die Funktionalisierung von Dendrimeren wie Carbosilan-<sup>[217-227]</sup> und Siloxandendrimeren<sup>[228, 229]</sup> oder auch auf einem Silsesquioxankern basierenden Carbosilandendrimeren<sup>[230]</sup> mit mesogenen Einheiten ist ebenfalls häufig beschrieben worden. Von N. Boiko *et al.* wurden auch chirale smektische

Phasen von mesogenfunktionalisierten Carbosilandendrimeren mit ferroelektrischen Eigenschaften erhalten <sup>[231, 232]</sup>.

Bisher sind jedoch nur sehr wenige siloxan- und silanfunktionalisierte gewinkelte Mesogene bekannt. So wurden von G. Dantlgraber *et al.* durch Hydrosilylierung des in **Abb. 4.5-1** in Abschnitt 4.5.1 mit **B<sub>1</sub>** bezeichneten Mesogens mit (a)  $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_3$ , (b)  $\text{H}(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SiMe}_3$  und (c)  $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$  dargestellt, von denen **b** und **c** ferroelektrisches Schaltverhalten zeigen <sup>[189]</sup> und eine helikale Überstruktur ausbilden. Ebenfalls beschrieben wurde die Umsetzung von bifunktionalen Siloxanen des Typs  $\text{HSiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_n\text{SiMe}_2\text{H}$  mit  $n = 1, 2$  und  $6$ , um Dimesogene zu erhalten, die ein „odd-even“-Verhalten der Schaltbarkeit zeigten, das z. B. auch an einem Mesogendimer von S. K. Lee *et al.* beobachtet wurde <sup>[85]</sup>. Es wurden weiterhin das cyclische Siloxan  $(\text{SiOMeH})_4$ , das verzweigte Siloxan  $\text{MeSi}[\text{OCHMe}(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_3$  und das Silsesquioxan  $[\text{SiO}_{1.5}]_8(\text{OSiMe}_2\text{H})_8$  zum Aufbau von Mesogenoligomeren eingesetzt. Die von diesen Mesogenen ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen zeigen sowohl ferro- als auch antiferroelektrisches Schaltverhalten <sup>[168]</sup>. Die erstmalige Umsetzung eines gewinkelten Mesogens mit dem Carbosilandendrimer  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{H}]_4$  der ersten Generation und die Eigenschaften der gebildeten Mesophase wurden bereits in Abschnitt 1 ausführlich diskutiert.

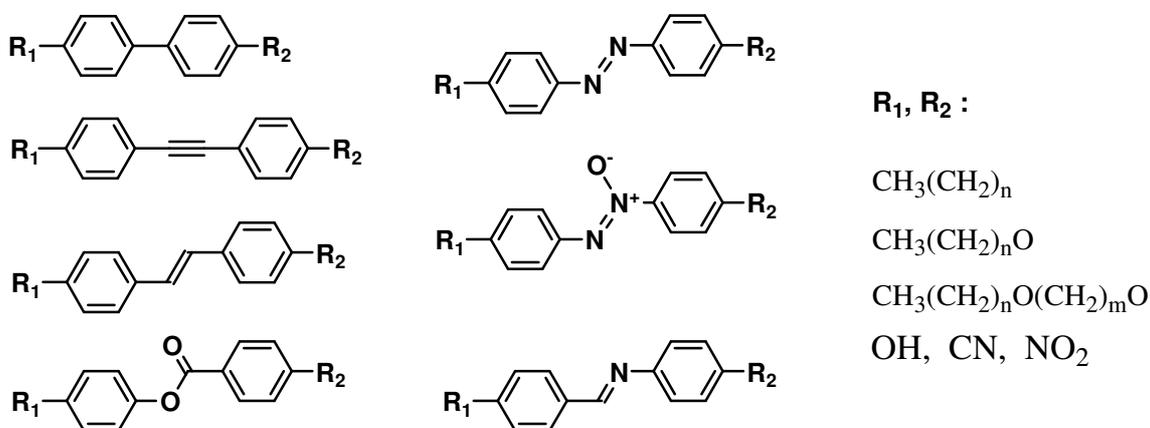
## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Die Erforschung der Flüssigkristalle hat sich inzwischen zu einem eigenständigen Wissenschaftsgebiet entwickelt, das sich mit der Entstehung, den Eigenschaften sowie Anwendungen und damit auch der gezielten Beeinflussung der Eigenschaften flüssigkristalliner Phasen auf molekularer Ebene beschäftigt. Als wesentliche Faktoren für die Selbstorganisation von Molekülen oder Molekülgruppen in flüssigkristallinen Phasen wurde eine anisotrope Molekülgestalt und ordnende aggregierende oder segregierende molekulare Wechselwirkungen, wie z. B. die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder die Entmischung unverträglicher Molekülbereiche erkannt <sup>[233-239]</sup>. Entscheidend sind jedoch auch flexible Molekülbereiche, die die Kristallisationsfähigkeit herabsetzen und somit den ordnenden Einflüssen der spezifischen Wechselwirkungen und der Molekülgeometrie entgegenwirken <sup>[240, 241]</sup>. Basierend auf der chemischen Struktur arbeitete Vorländer in Halle eine erste systematische Einteilung der thermotropen Flüssigkristalle aus, die im Wesentlichen auf der Struktur der zugrunde liegenden Mesogene beruht <sup>[13, 242-244]</sup>. Im Folgenden sollen einige wichtige Gruppen von Flüssigkristallen und deren Eigenschaften vorgestellt werden.

#### 3.1.1 Stäbchenförmige Mesogene

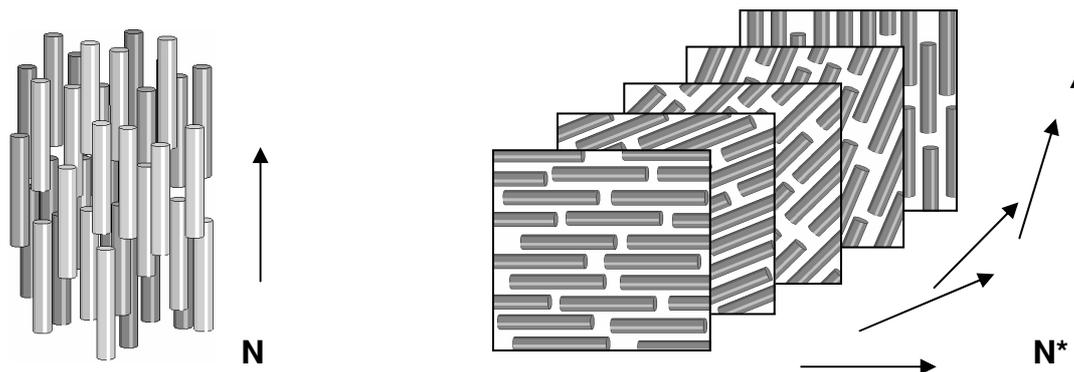
Die größte Gruppe flüssigkristalliner Materialien stellen sogenannte stäbchenförmige oder auch calamitische Mesogene mit langgestreckter Molekülgestalt dar (siehe **Abb. 3.1-1**).



**Abb. 3.1-1:** Strukturtypen einiger ausgewählter calamitischer Mesogene nach H.-D. Dörfler <sup>[7]</sup>.

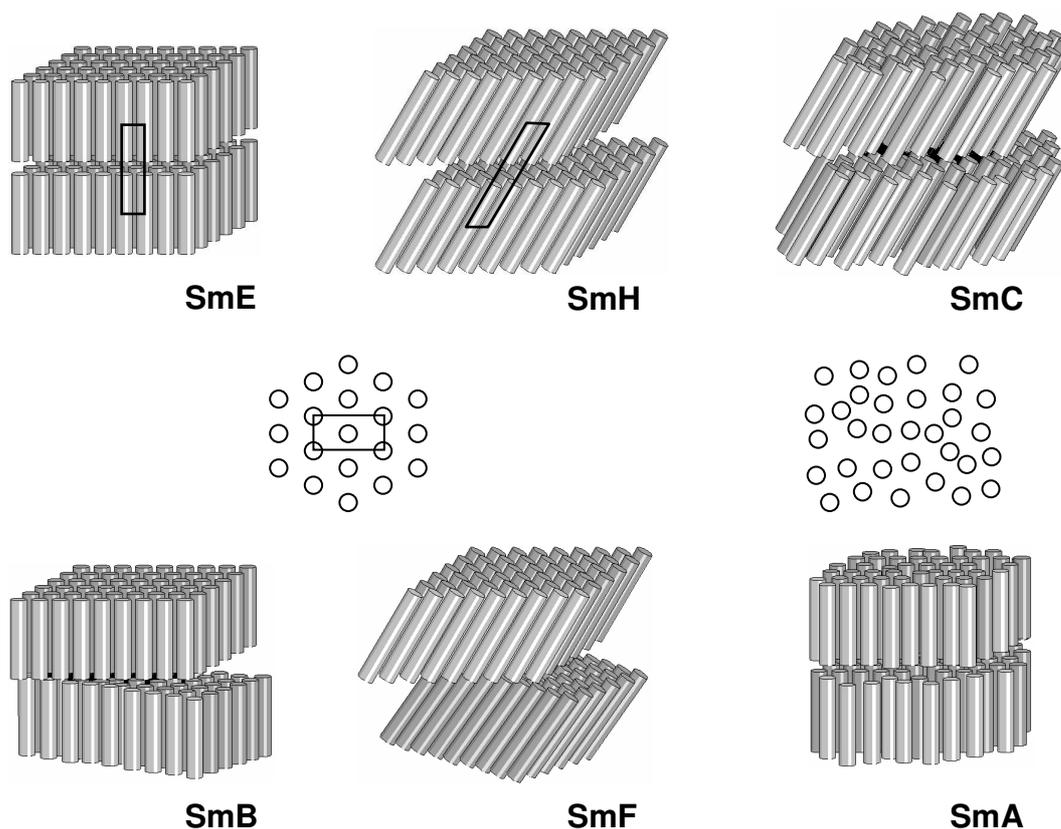
Die Moleküle in **Abb. 3.1-1** weisen im Wesentlichen eine langgestreckte Gestalt auf und sind aus einer mehr oder weniger starren meist aromatischen Einheit und flexiblen aliphatischen terminalen Einheiten den sogenannten Flügelgruppen ( $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$ ) aufgebaut.

Die einfachste und zugleich der isotropen Flüssigkeit ähnlichste Phase wird als nematische Phase ( $\mathbf{N}$ ) bezeichnet <sup>[245]</sup>. In ihr besitzen die Mesogene nur eine Richtungsfernordnung, wobei die Moleküle frei um ihre Längsachsen rotieren können. Man spricht deshalb auch von uniaxialen Phasen (siehe **Abb. 3.1-2**).



**Abb. 3.1-2:** Schematische Darstellung der Anordnung stäbchenförmiger Moleküle in einem nematischen ( $\mathbf{N}$ ) und einem chiral nematischen (cholesterischen) ( $\mathbf{N}^*$ ) Flüssigkristall.

Verbindungen dieses Typs oder deren Gemische finden aufgrund ihrer geringen Viskosität und der damit verbundenen „Selbstheilung“ von Defekten Anwendung in LC-Displays (siehe Abschnitt 1). Eine Besonderheit nematischer Phasen chiraler Mesogene ( $\mathbf{N}^*$ ) ist die Ausbildung einer helikalen Überstruktur (siehe **Abb. 3.1-2**). Solche Phasen werden auch als cholesterische Phasen bezeichnet, da sie erstmalig an Cholesterolderivaten beobachtet wurden <sup>[245]</sup>. Kommen zusätzlich zur Richtungsfernordnung der Moleküle noch Positionsfernordnungen hinzu, so bezeichnet man diese Phasen als smektische Phasen <sup>[245]</sup>. Ihr Hauptcharakteristikum ist die Ausbildung von Schichten innerhalb derer die Moleküle mit ihren Längsachsen senkrecht (**SmA**, **SmB**, **SmE**) oder geneigt bzw. getiltet (**SmC**, **SmF**, **SmH**) zur Schichtebene stehen können (siehe **Abb. 3.1-3**). Die smektische A und C Phase weist innerhalb der Schichten keine Positionsfernordnung auf, weshalb die Schichten auch als eindimensionale Flüssigkeiten aufgefasst werden können. Die auch als hexatisch bezeichneten smektischen Phasen B und F weisen innerhalb der Schichten eine hexagonale Ordnung der Moleküle auf. Zwischen den einzelnen Schichten besteht jedoch keine Ordnung, sie sind gegeneinander verschiebbar (siehe **Abb. 3.1-3**). In einem dritten Typ, den sogenannten kristallinsmektischen Phasen die auch als weiche Kristalle bezeichnet werden, besitzen die Moleküle nicht nur innerhalb, sondern auch zwischen den Schichten eine Positionsfernordnung.

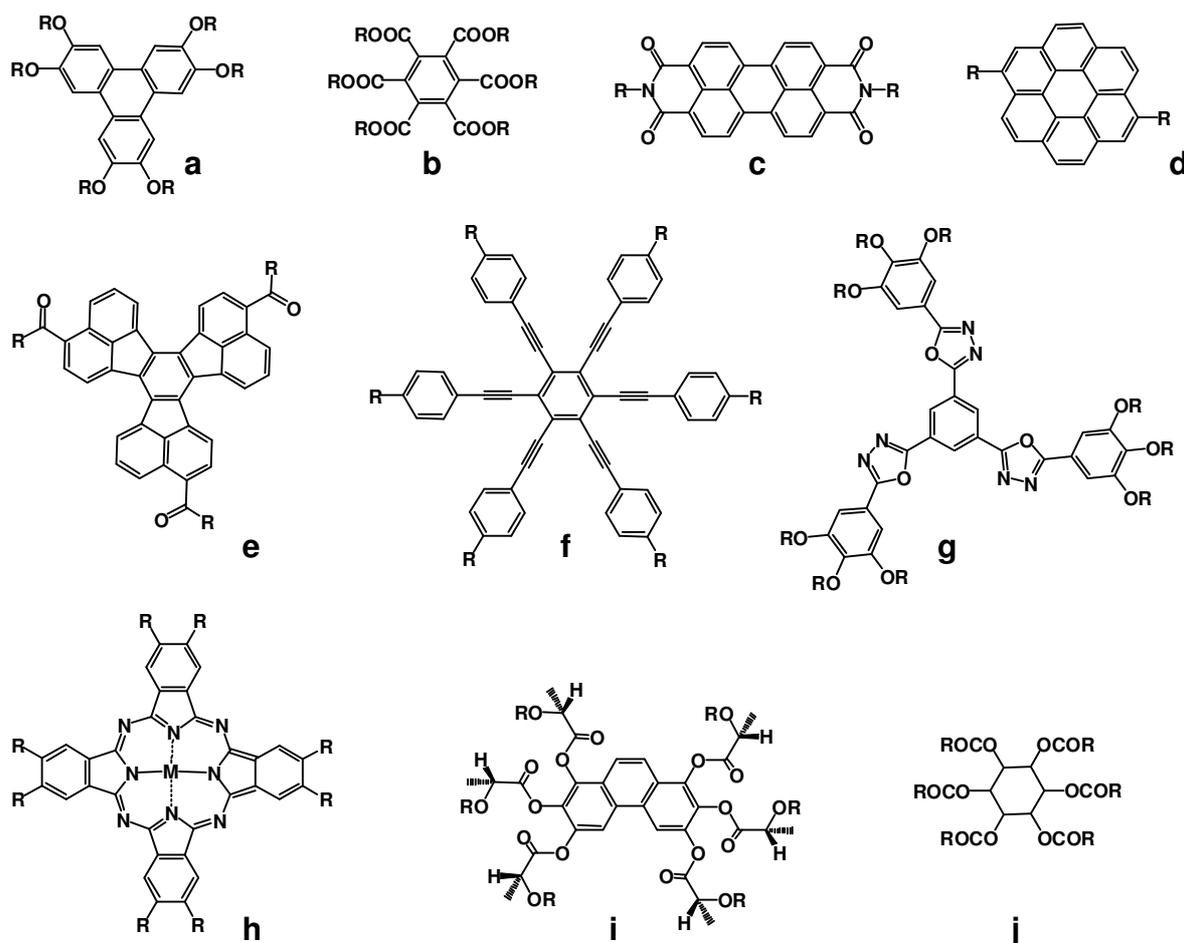


**Abb. 3.1-3:** Schematische Darstellung der Anordnung der Moleküle in ausgewählten smektischen Phasen <sup>[7]</sup>.

Wird eine smektische Phase mit chiralen Molekülen aufgebaut, so beobachtet man eine Struktur in der sich die elektrischen Dipolmomente der Einzelmoleküle aneinander orientieren und das Material ferroelektrische Eigenschaften zeigt <sup>[89, 246]</sup>. Häufig treten für eine Substanz zwischen der isotropen Flüssigkeit und dem kristallinen Festkörper mehrere verschiedene flüssigkristalline Phasen in einer ganz bestimmten Reihenfolge mit abnehmender Ordnung bei steigender Temperatur auf. Man spricht hier von der Polymorphie einer Substanz <sup>[245]</sup>.

### 3.1.2 Scheibenförmige Mesogene

Eine Gruppe von Mesogenen die eine scheibenförmige (discotische), auf einer Triphenylen-einheit basierende Molekülgeometrie aufweisen, wurde 1977 von S. Chandrasekhar *et al.* erstmals beschrieben (siehe **a** in **Abb. 3.1-4**) <sup>[247]</sup>. Sie besitzen häufig aromatische zentrale Einheiten (siehe **b, c** und **e** in **Abb. 3.1-4** <sup>[248-250]</sup>) an die Alkylketten (R) entweder direkt wie in **d** oder **f** <sup>[251, 252]</sup> oder über Ester-, Ether- oder Amidfunktionen wie in **a - c, e, g, i, j** <sup>[68, 247-249, 250, 253, 254]</sup> angebunden sind (siehe **Abb. 3.1-4**).

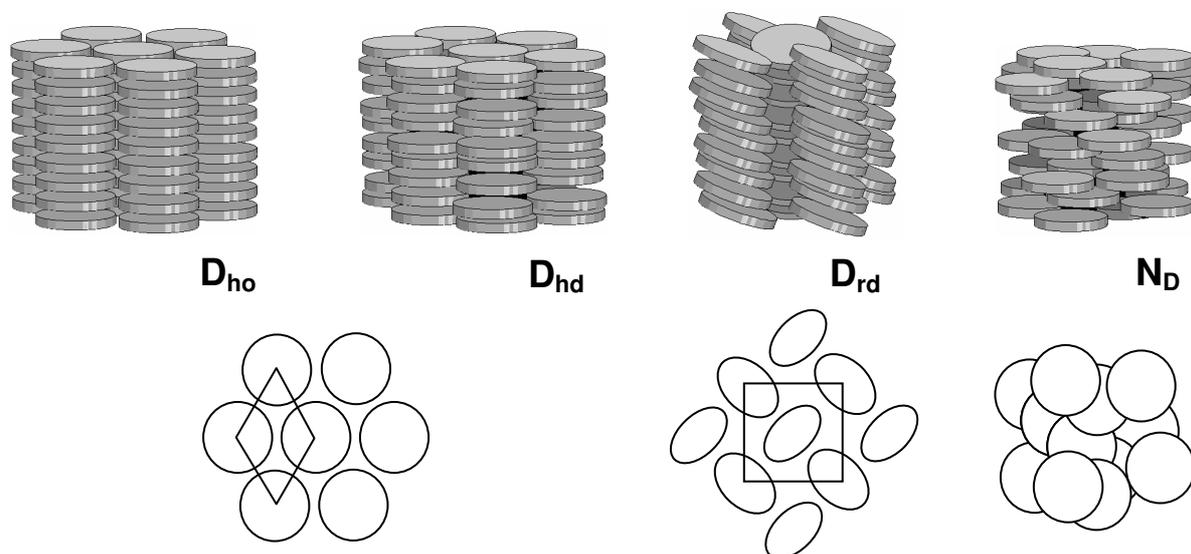


**Abb. 3.1-4:** Strukturtypen einiger ausgewählter discoider Mesogene **a**<sup>[247]</sup>, **b**<sup>[248]</sup>, **c**<sup>[249]</sup>, **d**<sup>[251]</sup>, **e**<sup>[250]</sup>, **f**<sup>[252]</sup>, **g**<sup>[68]</sup>, **h**<sup>[33]</sup>, **i**<sup>[253]</sup>, **j**<sup>[254]</sup>.

Weiterhin existiert eine große Vielfalt an mit Heteroatomen funktionalisierten aromatischen Zentraleinheiten wie z. B. **g**<sup>[68]</sup> oder auch dem Phthalocyanin **h**<sup>[33]</sup>, das als Ligand in Komplexen mit  $\text{Zn}^{2+}$ - oder  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen<sup>[32]</sup> dient. Diese metallhaltigen Flüssigkristalle werden auch in eine eigene Gruppe die Metallomesogene eingeordnet. Weiterhin gibt es viele Beispiele in denen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Heteroatomen größere mesogene Einheiten gebildet werden, man spricht in diesem Zusammenhang von supramolekularen Mesogenen. Durch die Einführung chiraler Baueinheiten wie z. B. in **i**<sup>[253]</sup>, konnte ferroelektrisches Verhalten der resultierenden Mesophase erzeugt werden. Das Mesogen **j**<sup>[254]</sup> soll beispielhaft zeigen, dass auch Moleküle ohne aromatischen Zentralteil entsprechende Mesophasen auszubilden vermögen.

Discotische Flüssigkristalle können eine den nematischen calamitischen Phasen (siehe **Abb. 3.1-2**) ähnliche nematische diskenförmige Phase (**N<sub>d</sub>**) bilden (siehe **Abb. 3.1-5**). Häufiger wird jedoch eine columnare Anordnung beobachtet, wobei hexagonale diskenförmige Phasen, mit regelmäßigem Abstand der scheibenförmigen Mesogene untereinander (**D<sub>ho</sub>**) oder auch

Phasen mit Fehlordnung sein können ( $D_{hd}$ ) (siehe **Abb. 3.1-5**). Weiterhin sind auch Phasen mit rechteckiger Anordnung bekannt, in denen die Moleküle schräg angeordnet sind. Ein Beispiel einer rechteckig fehlgeordneten Phase ( $D_{rd}$ ) ist in **Abb. 3.1-5** gezeigt.

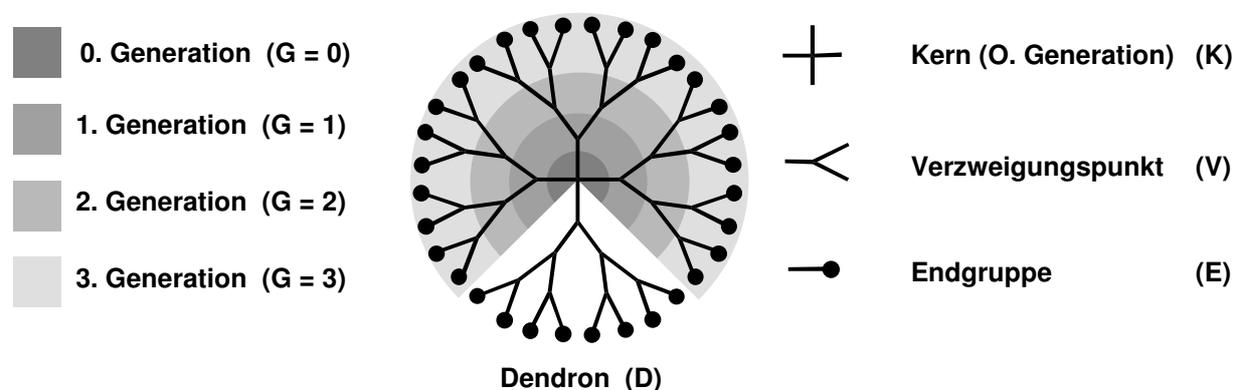


**Abb. 3.1-5:** Schematische Darstellung der Anordnung der Moleküle in einigen ausgewählten discotischen Flüssigkristallen<sup>[7]</sup>.

### 3.2 Dendrimere

1978 beschrieben F. Vögtle *et al.* erstmals die Synthese einer neuartigen Verbindungsklasse die später aufgrund ihrer an Bäume erinnernden Architektur als Dendrimere (griech.: *dendron* = Baum, *meros* = Teil) bezeichnet wurde<sup>[255]</sup>. Durch die Arbeiten von F. Vögtle, D. A. Tomalia, G. R. Newcome und vieler Anderer entwickelten sich dendritische Moleküle rasch zu einer eigenständigen und sehr umfangreichen Substanzklasse, mit unterschiedlichsten Gestaltungsprinzipien des Grundgerüsts mit einer großen Vielzahl peripherer Funktionalitäten und potentieller Anwendungen<sup>[256-298]</sup>. Dendrimere gehören zu den verzweigten Makromolekülen, denen auch die stern- und kammförmigen sowie die hypervverzweigten Polymere angehören<sup>[265, 279]</sup>. Dendrimere weisen jedoch im Gegensatz zu den hypervverzweigten Polymeren einen regelmäßigen, kaskadenartigen Bau mit einem zentralen Kern, den inneren Verzweigungseinheiten und den peripheren Endgruppen auf (siehe **Abb. 3.2-1**). An einen multifunktionalen Kern (**K**) sind entsprechend dessen Funktionalität meist drei oder vier als Dendronen bezeichnete regelmäßig verzweigte Gruppen gebunden. Die Verzweigungspunkte (**V**) können 1→2 oder auch 1→3 verzweigt sein. Die einzelnen Stufen der kaskadenartigen Struktur werden als Generationen bezeichnet und vom Kern (0. Generation) aus gezählt. Dendrimere werden nach ihrer Entwicklungsstufe, das heißt der Generation die die peripheren

Endgruppen (**E**) trägt klassifiziert. So wird das schematische Dendrimmer in **Abb. 3.1-1** als ein Dendrimmer der 3. Generation bezeichnet.

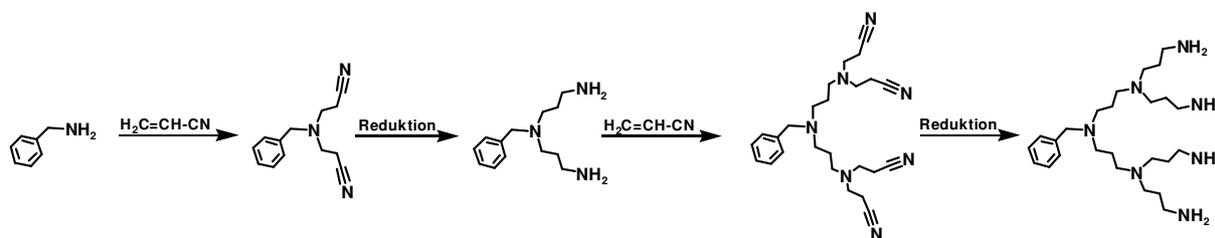


*Abb. 3.2-1: Schematische Darstellung eines Dendrimers mit den Bezeichnungen der einzelnen Molekülbereiche.*

### 3.2.1 Syntheseprinzipien

Im Gegensatz zu hyperverzweigten Polymeren, die in einem Schritt durch die Polymerisation eines Monomers vom AB<sub>2</sub>- oder auch AB<sub>3</sub>-Typ dargestellt werden können, müssen Dendrimere aufwändig Generation für Generation stufenweise aufgebaut werden. Es wurden bisher drei grundlegende Synthesestrategien beschrieben <sup>[299, 300]</sup>.

I Bei der **Divergenten Synthesemethode** wird das Dendrimmer von einem multifunktionalen Kern aus, von Innen zur Peripherie hin in iterativen Reaktionszyklen aufgebaut. Nach jedem vollständigen Reaktionszyklus steigt die Generation des Dendrimers um eine Stufe. In **Abb. 3.2-2** ist der Aufbau eines Dendrimers der zweiten Generation nach der divergenten Synthesemethode schematisch dargestellt <sup>[255, 257, 301, 302]</sup>.

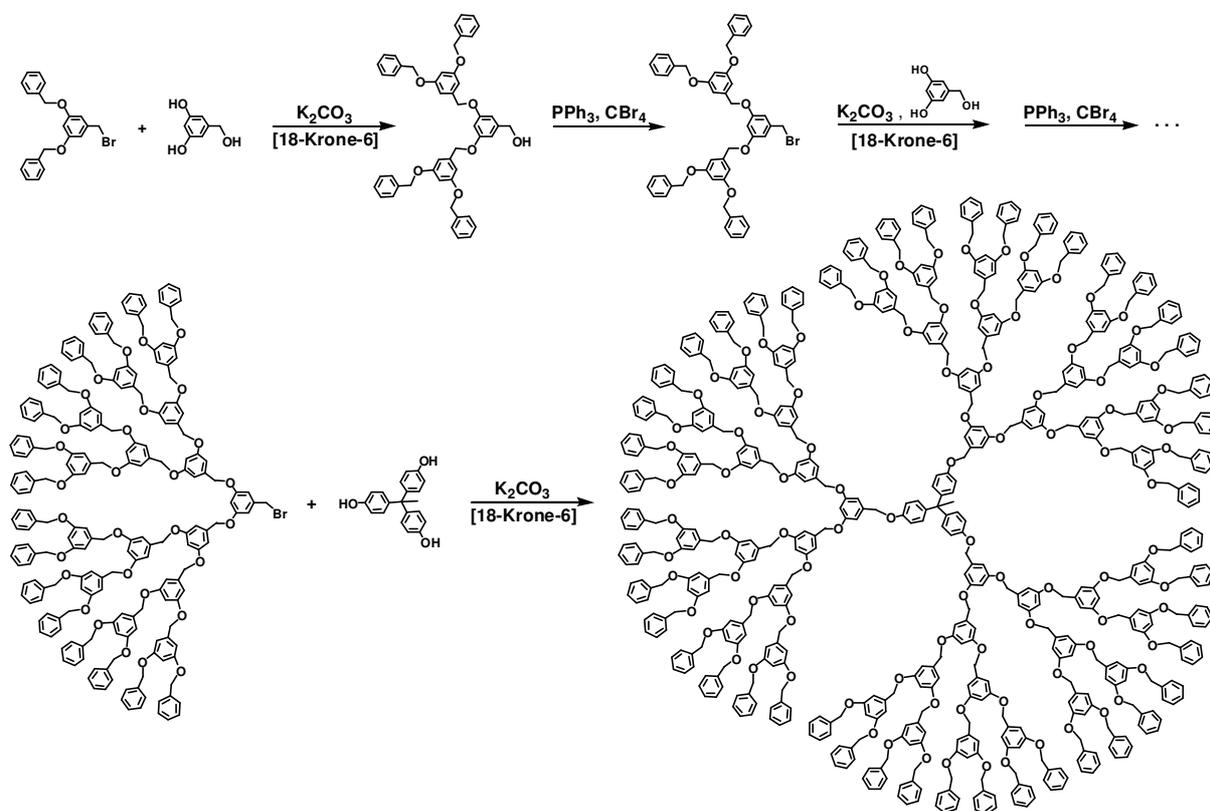


*Abb. 3.2-2: Veranschaulichung der divergenten Synthesestrategie nach Vögtle et al. <sup>[255]</sup>.*

Zum Aufbau von Dendrimern eignen sich nur Reaktionen die nahezu quantitativ ablaufen. Nicht umgesetzte Endgruppen führen zu fehlerhaften Molekülen deren

Anzahl exponentiell mit zunehmender Dendrimergeneration steigt und die kaum abgetrennt werden können.

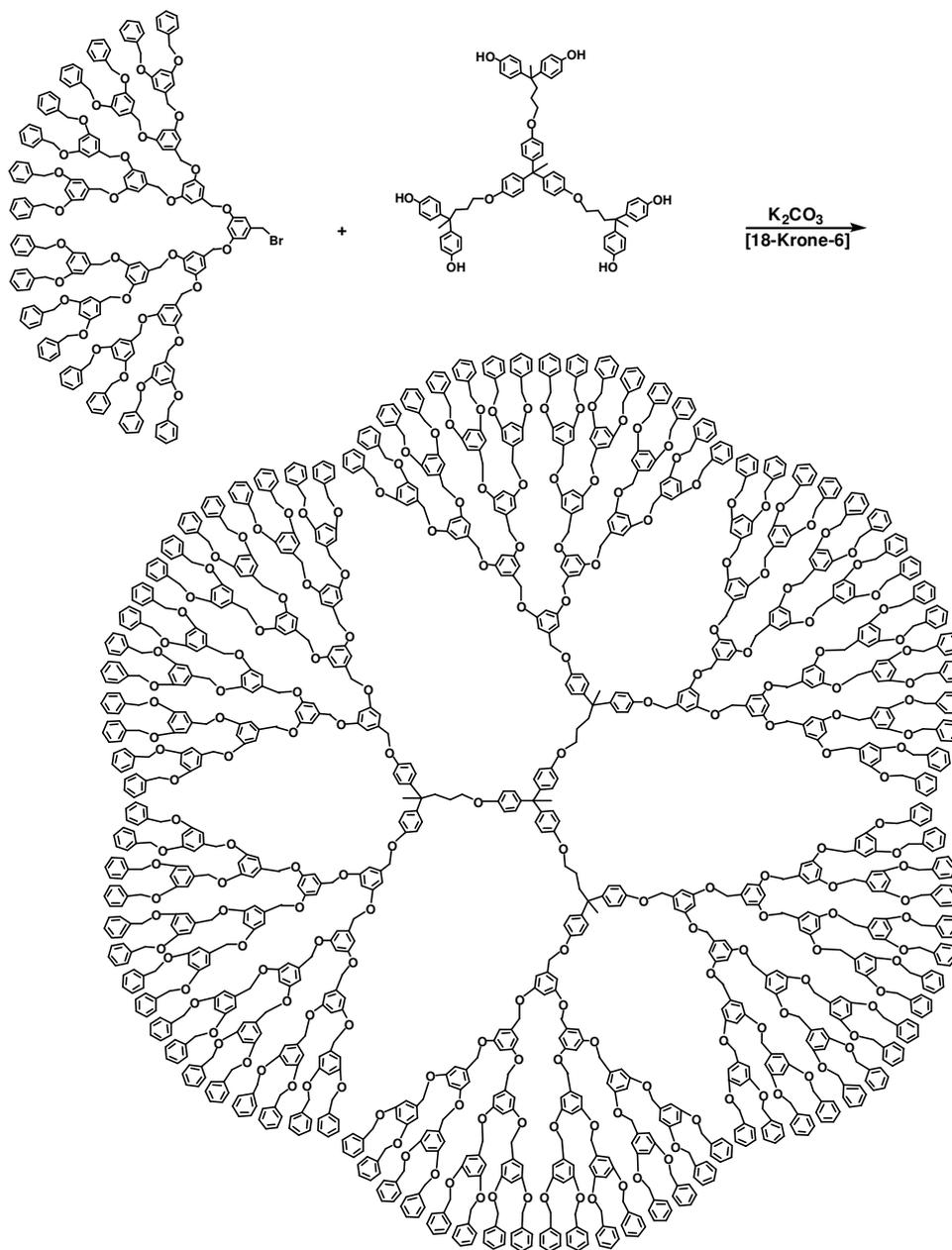
II Bei der **Konvergenten Methode** wird das Dendrimer von der späteren Peripherie ausgehend aufgebaut. Dabei werden Dendronen wiederum Generation um Generation aufgebaut und erst in der letzten Stufe an einen multifunktionalen Kern angebunden (siehe **Abb. 3.2-3**)<sup>[260, 303-307]</sup>. Bei sehr großen Dendrimeren verläuft jedoch die Anbindung der Dendronen an den Kern immer unvollständiger und stellt somit einen limitierenden Faktor für die Größe der synthetisierbaren Dendrimere dar. Einen Vorteil zur divergenten Synthesestrategie bietet jedoch die Möglichkeit kleinere Dendronen als auch die Dendrimere nach dem letzten Syntheseschritt chromatographisch zu reinigen.



**Abb. 3.2-3:** Veranschaulichung der konvergenten Synthesestrategie nach Fréchet *et al.*<sup>[303]</sup>.

III Bei der **Konvergenten Zwei-Stufen-Methode** die erstmals von J. M. J. Fréchet *et al.* beschrieben wurde werden die Strategien I und II vereinigt. Dabei werden Dendronen, die auf dem konvergenten Syntheseweg dargestellt wurden, an ein nach der divergenten Strategie synthetisiertes Dendrimer niedriger Generation (hypercore) angebunden (siehe **Abb. 3.2-4**). Die Vorteile sind sowohl die leichte Reini-

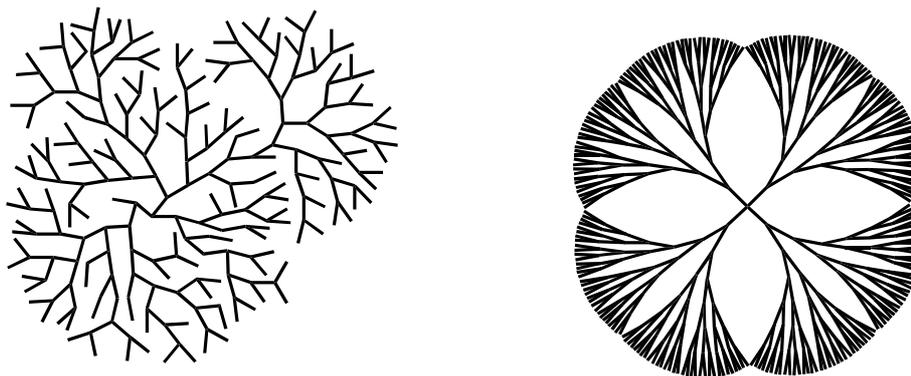
gung der Dendronen, als auch des Dendrimers, verknüpft mit einem besseren Umsatz im letzten Syntheseschritt im Vergleich zu II. aufgrund einer geringeren sterischen Hinderung<sup>[308-310]</sup>.



**Abb. 3.2-4:** Veranschaulichung der konvergenten Zwei-Stufen-Methode nach J. M. Fréchet<sup>[308]</sup>.

### 3.2.2 Besondere Eigenschaften von Dendrimern

Während hypervverzweigte Polymere durch den vielfachen Einbau von Fehlstellen nahezu beliebige Größen erreichen können und eine Molmassenverteilung besitzen sind perfekt gebaute Dendrimere monodispers und im Mittel kugelförmig aufgebaut (siehe **Abb. 3.2-5**).



**Abb. 3.2-5:** Schematische Darstellung eines hyperverzweigten Polymers und eines Dendrimers.

Für Dendrimere können deshalb die Molmassen aber auch die Anzahl der Endgruppen (**E**) nach einem Exponentialgesetz entsprechend **Gl. 3.2-1** berechnet werden, wobei **K** die Funktionalität des Kerns, **V** die Multiplizität der Verzweigungseinheiten und **G** die erreichte Generation darstellen (siehe auch **Abb. 3.2-1**).

**Gl. 3.2-1:** 
$$\mathbf{E} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{V}^{\mathbf{G}}$$

Das den Atomen eines Dendrimers zur Verfügung stehende Volumen steigt jedoch nur zur dritten Potenz der Generation. Deshalb existiert eine so genannte Grenzgeneration in der den Endgruppen nicht mehr genügend Raum zur Verfügung steht um vollständig mit Monomermolekülen zu einer weiteren Generation zu reagieren. Man vermutete früher, dass sich die Endgruppen eines Dendrimers im Wesentlichen in der Peripherie aufhalten (dense-shell) und sich eine spärliche Gestalt ähnlich **Abb. 3.2-5** mit inneren Kavitäten ausbildet. Diese Kavitäten sollten für Wirt-Gast-Beziehungen genutzt werden. Es zeigte sich jedoch durch Rechnungen und Neutronenstreuung, dass diese Vorstellung nur für eine kleine Gruppe von Dendrimern mit rigidem (aromatischen) Grundgerüst richtig ist <sup>[311]</sup>. Für die überwiegende Zahl von Dendrimern wird zwar durchaus eine sphärische Gestalt, jedoch mit von Innen nach Außen abnehmender Dichte eine sogenannte dense-core Struktur erwartet und für einige Beispiele nachgewiesen <sup>[297, 312]</sup>. Die Erklärung liefert das Rückfalten von Dendrimersegmenten ins Innere des Moleküls. Somit ergibt sich eine breite Verteilung der Endgruppen über das gesamte Dendrimer ohne dass eine definierte Dendrimeroberfläche gefunden werden kann <sup>[313]</sup>.

### 3.3 NMR-Spektroskopie

#### 3.3.1 Angewandte Pulstechniken

Im Folgenden Teil sollen ausgewählte, im Zusammenhang mit dieser Arbeit verwendete, NMR-spektroskopische Verfahren mit ihren zugrundeliegenden Pulstechniken im Hinblick auf die speziellen strukturanalytischen Problemstellungen an Carbosilanen erläutert werden. Für wichtige Pulssequenzen ist eine schematische Darstellung der Hochfrequenzpulse und der gepulsten Feldgradienten abgebildet. Auf eine Darstellung der verwendeten Phasenzyklen wurde verzichtet.

##### 3.3.1.1 *HH-COSY (Correlation Spectroscopy)*

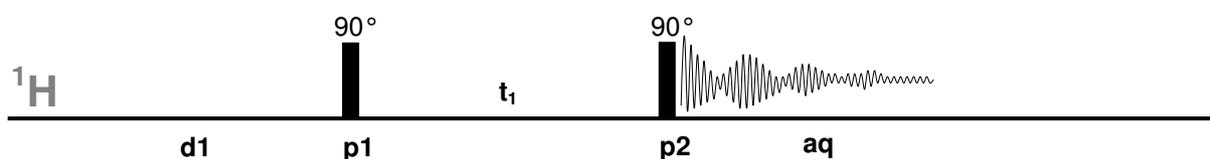


Abb. 3.3-1: Pulssequenz des COSY-Experiments.

Unter den Protonenverfahren soll nur die Korrelation von Protonen über deren skalare Kopplungen erläutert werden. Es handelt sich dabei um die erste 2D-Methode, die 1971 von J. Jeener ausgearbeitet wurde<sup>[314, 315]</sup>. Das Verfahren besitzt eine sehr hohe Empfindlichkeit und die Messzeit kann durch den Einsatz von gepulsten Feldgradienten zusätzlich reduziert werden<sup>[316, 317]</sup>. Zur Anwendung kommen bei den betrachteten Verbindungen nur  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen, um ausgehend von bekannten Signalen die chemische Verschiebung der im Bindungsgerüst benachbarten Protonen zu bestimmen.  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen besitzen zu geringe Kopplungskonstanten und können selbst mit besonderen auf kleine Kopplungskonstanten optimierten Verfahren (*long-range-COSY*) nicht zur Zuordnung herangezogen werden. Damit sind beispielsweise die charakteristischen SiMe-Gruppen nicht als Zuordnungshilfe einsetzbar, da sie vom übrigen Spinsystem isoliert vorliegen. Das Verfahren der Total Correlation Spectroscopy (TOCSY)<sup>[318]</sup> macht die Korrelation von Protonen auch über mehr als drei Bindungen innerhalb einer Alkylkette möglich. Da sich jedoch viele der Signale besonders aus dem inneren Bereich der Carbosilane aufgrund ihrer Multiplettstruktur überlagern, kann sowohl das COSY- als auch das TOCSY-Experiment nur zur Zuordnung von Signalen aus dem Bereich der Endgruppen eingesetzt werden.

### 3.3.1.2 $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -gs-HMQC (gradient selected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)

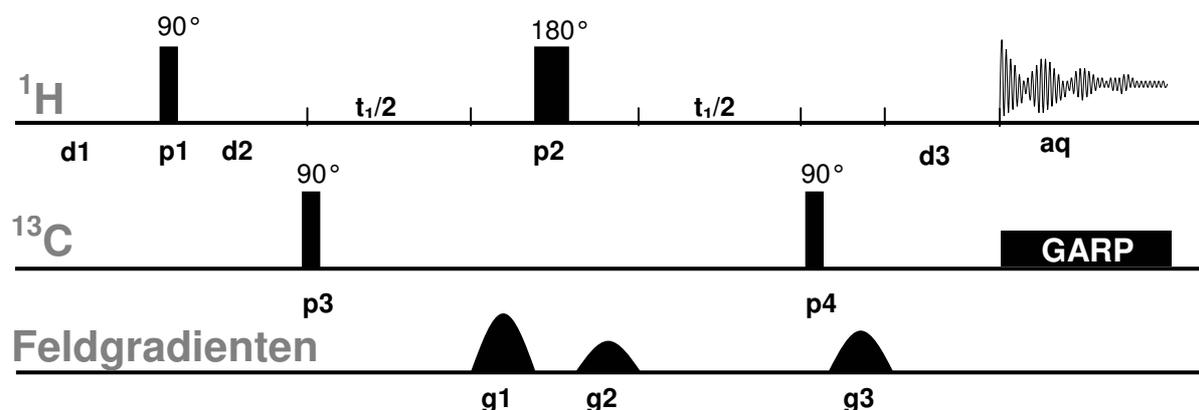


Abb. 3.3-2: Pulssequenz des gs-HMQC Experiments.

Eine empfindliche Methode der Signalzuordnung in den oft wenig übersichtlichen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der synthetisierten Carbonsilane bildet das Verfahren der inversen gradientenselektierten Korrelation von Protonen mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen. Durch die Detektion von Protonenmagnetisierung erreicht diese Methode eine weit höhere Empfindlichkeit als das äquivalente jedoch  $^{13}\text{C}$ -detektierte HETCOR-Experiment (Heteronuclear Correlation) <sup>[319, 320]</sup>. Durch Anwendung gepulster Feldgradienten können die störenden Magnetisierungsanteile der an  $^{12}\text{C}$ -Kerne gebundenen Protonen sehr effektiv unterdrückt werden was ein wesentlich verbessertes Signal zu Rausch Verhältnis liefert. Ein Nachteil ist jedoch die Auflösung in  $F_1$ -Richtung und damit des  $^{13}\text{C}$ -Bereichs, die durch die begrenzte Anzahl der Inkremente in  $t_1$  limitiert wird. Als Gradientenverhältnis wurde wie üblich für die drei aufeinanderfolgenden Feldgradienten g1, g2 und g3 50 : 30 : 40 verwendet. Ein weiterer Parameter ist die  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstante, deren doppelter Wert reziprok in  $d2 = 4.17$  ms entsprechend 120 Hz in die Pulssequenz eingeht. Zum Teil lassen sich die Kopplungskonstanten aus den  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignalen in den Protonenspektren ablesen und liegen meist bei ca. 120 Hz und müssen aufgrund ihrer geringen Streuung nicht für jedes Experiment neu eingestellt werden. Grundvoraussetzung für die Anwendung dieser Methode zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CH}_2$ -Einheiten ist jedoch eine charakteristische  $^1\text{H}$ -Verschiebung innerhalb dieser Bausteine. Damit bleibt auch diese Methode wiederum auf die Zuordnung der Umgebung der funktionellen Gruppen wie in  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{X}$ -Fragmenten mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  oder H beschränkt.

### 3.3.1.3 $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -gs-HMBC (*gradient selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation*)

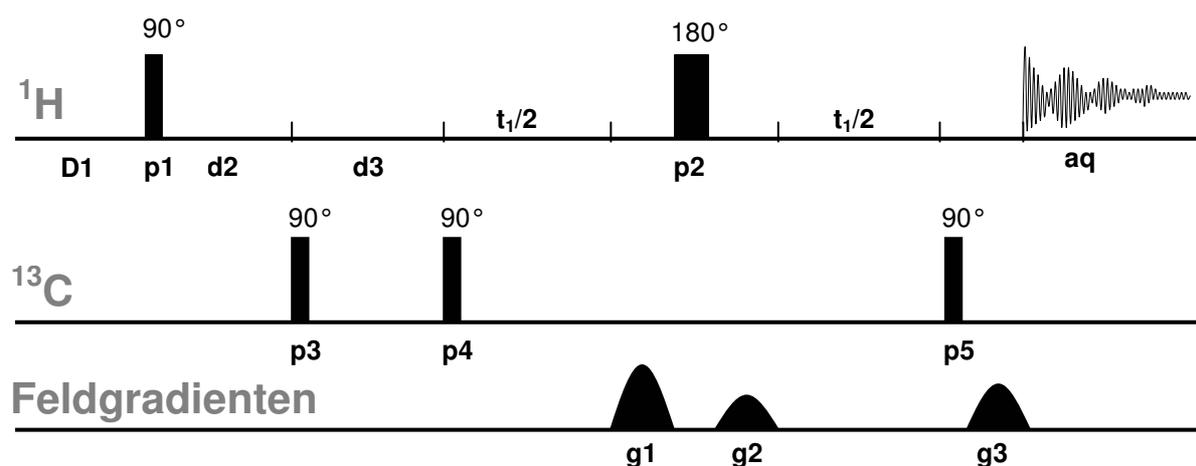


Abb. 3.3-3: Pulssequenz des gs-HMBC Experiments.

Wesentlich hilfreicher als das HMQC-Experiment ist ein Verfahren der inversen gradientenselektierten Korrelation von Protonen mit  $^{13}\text{C}$ -Signalen über  $^2J_{\text{HC}}$ - und  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen bei der Signalzuordnung in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Diese Methode ist eine abgewandelte Form des in Abschnitt 3.3.1.2 beschriebenen Experiments, das sowohl dessen Vorteile, aber auch Nachteile aufweist<sup>[321]</sup>. Die Pulssequenz ist sehr ähnlich, jedoch kommt ein zusätzliches Delay (d2), gefolgt von einem  $90^\circ$ - $^{13}\text{C}$ -Puls, hinzu. Diese Sequenz dient als ein Filter, das den Hauptteil der Magnetisierung der  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungen entfernt und wird auf eine Länge von  $1/(2 \cdot ^1J_{\text{HC}}) = 4.17 \text{ ms}$  (entsprechend 120 Hz) eingestellt. Die Sequenz wird nicht entkoppelt, um aus dem Spektrum die  $^2J_{\text{HC}}$ - bzw.  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstanten ablesbar zu machen, die als weitere Zuordnungshilfe dienen, aber auch selbst als reziproker Wert der doppelten Kopplungskonstante in das Delay d3 der Pulssequenz eingehen. Die gefundenen Werte der  $^2J_{\text{HC}}$ - und  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 2 und 5 Hz. Diese sind meist nicht aus den Protonenspektren ablesbar, da sie zu nah am Fuß der jeweiligen Signale liegen. Jedoch können sie aus den 2D-NMR-Spektren selbst ermittelt und zur Optimierung des Verfahrens benutzt werden. Als Standardwert wurde eine möglichst große Kopplungskonstante von 5 Hz benutzt, um zu verhindern, dass die Pulssequenz zu lang wird und zu viel Magnetisierung noch vor der Datenaufnahme durch Relaxation zerfällt. Der Parameter d3 wurde deshalb auf 100 ms gesetzt. Insbesondere bewährt hat sich die Methode zur Korrelation der  $^{13}\text{C}$ -Signale von  $\text{CH}_2$ -Einheiten über die  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplung zu den Protonen einer in Nachbarschaft befindlichen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe. Die intensitätsstarken Singulets der Methylgruppen weisen zum Teil leicht identifizierbare chemische Verschiebungen auf oder können durch ihre relativen Integrale zugeordnet werden.

### 3.3.1.4 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie - Grundlegendes

Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie hat sich zur zentralen Analysenmethode für die in dieser Arbeit dargestellten Carbosilane entwickelt. Alle zentralen Positionen der Carbosilane, wie die Kerne der Dendrimere und sternförmigen Carbosilane, die Endgruppen, die Verzweigungseinheiten und Punkte der Kettenfortpflanzung sind Siliziumatome. Somit erzeugen alle wesentlichen Struktureinheiten von Carbosilanen in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wenige und sehr charakteristische Signale. Fehlstellen an diesen Gruppen sind demzufolge eindeutig an der chemischen Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -Signale nachweisbar. Voraussetzung sind jedoch  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hoher Qualität. Deshalb wurde während dieser Arbeit besonderer Wert auf die Optimierung bekannter Methoden der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie gelegt.

Der  $^{29}\text{Si}$ -Kern besitzt eine um den Faktor  $3.69 \cdot 10^{-4}$  geringere Empfindlichkeit als das Proton. Aufgrund des negativen gyromagnetischen Verhältnisses sind die Signale bei Protonenbreitbandentkopplung häufig Absorptionssignale, da die Besetzungsverhältnisse der Energieniveaus unter Entkopplung durch Relaxationsprozesse invertiert werden. Unter optimalen Bedingungen ist ein Verstärkungsfaktor  $\eta$  von ca.  $-1.5$  zu erwarten, der sich nach **Gl. 3.3-1** berechnet.

$$\eta = 1 + \frac{\gamma_{\text{H}}}{2\gamma_{\text{Si}}}$$

**Gl. 3.3-1:** Berechnung des Verstärkungsfaktors  $\eta$  des Kern-Overhauser-Effekts für den  $^{29}\text{Si}$ -Kern bei Protonenentkopplung.

Das Ausmaß des NOE (Nuclear Overhauser Effect) hängt stark vom räumlichen Abstand, der oft nicht direkt an den betreffenden  $^{29}\text{Si}$ -Kern gebunden Protonen ab. Häufig entstehen dadurch ungünstige Besetzungsverhältnisse, die die Signalintensität stark verringern. Deshalb können nur unter großem Zeitaufwand aussagekräftige Spektren erhalten werden. Aus diesem Grund sind Pulssequenzen wichtig, die sowohl den NOE ausschließen als auch deren Signalintensität durch Magnetisierungstransfer von den empfindlichen Protonen auf den unempfindlichen  $^{29}\text{Si}$ -Kern erhöhen [321, 322].

### 3.3.1.5 *Invers Gated Decoupling*

Eine Variante den NOE auszuschließen ist die Technik des „invers gated decoupling“, bei der nur während der Datenaufnahme entkoppelt wird. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Pulswiederholrate aufgrund der großen Relaxationszeiten der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne

die wiederum lange Messzeiten bedingt. Deshalb fand diese Pulssequenz praktisch keine Anwendung. Es wird auch die Zugabe paramagnetischer Substanzen wie z. B. Chrom-(III)-acetylacetonat diskutiert, die den NOE unterdrücken und gleichzeitig die Relaxationszeiten verkürzen <sup>[323]</sup>. Da diese jedoch eine Wiedergewinnung der Probe verhindern und von den Chlorsilanen zersetzt werden, wurde auf deren Anwendung verzichtet.

### 3.3.1.6 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

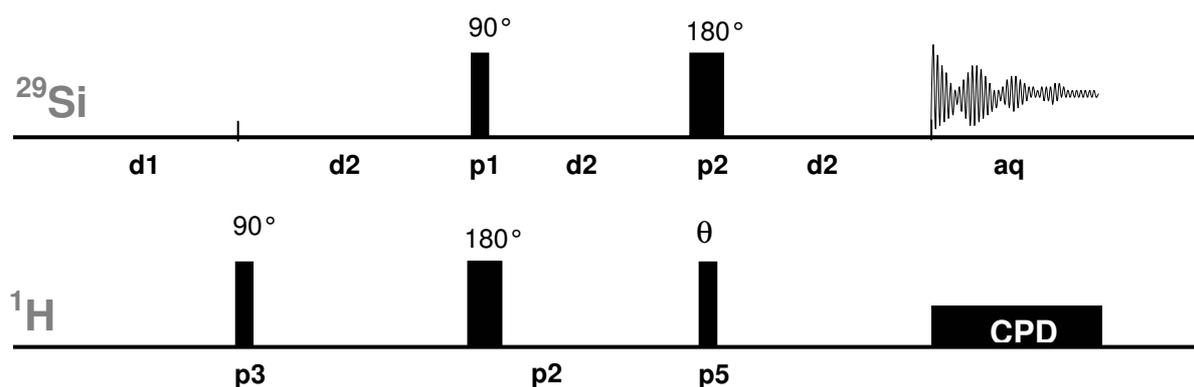


Abb. 3.3-4: Pulssequenz des DEPT Experiments.

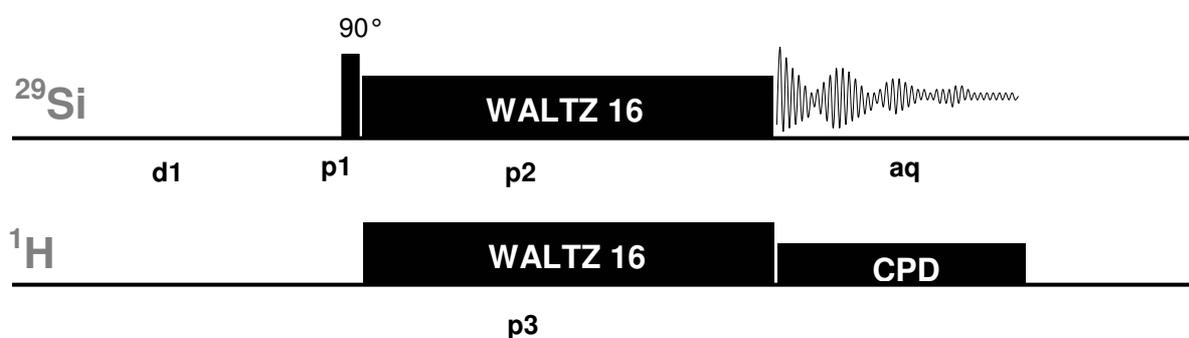
Günstiger als das in Abschnitt 3.3.1.5 geschilderte Experiment sind komplexere Pulstechniken wie INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) <sup>[324]</sup> oder DEPT <sup>[322, 325]</sup>, die nicht nur den NOE unterdrücken, sondern gleichzeitig mit einem Magnetisierungstransfer von den Protonen zum  $^{29}\text{Si}$ -Kern die Signalintensität erhöhen. Günstig für die Aufnahme der Signale von SiH-Fragmenten hat sich die DEPT-Sequenz herausgestellt, da durch die großen  $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstanten ein sehr effektiver Magnetisierungstransfer erzielt werden kann. Die Relaxationszeit ist recht gering, weshalb eine Pulswiederholrate in der Größenordnung von 3 s benutzt werden kann. Die Kopplungskonstante geht als Parameter  $d2 = 1/2^{\text{n}}J_{\text{HSi}}$  in die Pulssequenz ein und kann leicht aus den  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignalen im entsprechenden Protonenspektrum abgelesen werden. Die weitaus kleineren  $^2J_{\text{HSi}}$ - und  $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen führen zu zeitlich längeren Pulssequenzen mit  $d2 = 71 \text{ ms}$  (7 Hz), wodurch ein beträchtlicher Teil der Magnetisierung aus dem ersten Anregungspuls bis zur Detektion wieder zerfällt und die Signalintensität verringert. Problematischer ist jedoch, dass auch die Anzahl der gebundenen Protonen (n) in den Pulswinkel des letzten Protonenpulses eingeht und für jede Verbindung separat optimiert werden muss. Der optimale Pulswinkel  $\theta$  gehorcht **Gl. 3.3-2**.

$$\theta = \frac{360^\circ}{2\pi} \cdot \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right)$$

**Gl. 3.3-2:** *Abhängigkeit des optimalen Pulswinkels  $\theta$  des DEPT Experiments von der Anzahl gebundener Protonen ( $n$ ).*

Dabei ist für Verbindungen mit mehreren  $^{29}\text{Si}$ -Kernen meist ein Kompromiss nötig, da die einzelnen  $^{29}\text{Si}$ -Kerne unterschiedliche Umgebungen mit verschieden großer Anzahl gebundener Protonen besitzen. Gewählt wird dabei immer die Pulssequenz, die auf das Siliziumatom mit der höchsten Anzahl gebundener Protonen optimiert ist. Der Magnetisierungstransfer ist dabei für die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne mit wenigen Protonen schwächer, jedoch wird damit das Auftreten negativer Signale verhindert. Die noch kleineren  $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen führen ebenfalls zu einem Magnetisierungstransfer, dessen Einfluss auf das Messergebnis jedoch kaum abgeschätzt werden kann. SiH-Einheiten führen bei Sequenzen, die auf die  $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen optimiert wurden, oft zu kleinen und auch negativen Signalen, was in ungünstigen Fällen eine separate Messung erfordert.

### 3.3.1.7 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -HEHAHA (Heteronuclear Hartmann Hahn)



**Abb. 3.3-5:** *Pulssequenz des HEHAHA-Experiments.*

Einen von der Anzahl koppelnder Protonen unabhängigen Magnetisierungstransfer bieten heteronukleare Kreuzpolarisationsexperimente, wie sie in der Festkörper-NMR häufig eingesetzt werden <sup>[326-328]</sup>. Diese beruhen in der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie auf der skalaren Kopplung der Kerne und sind als HEHAHA-Experimente bekannt. Durch eine im  $^{29}\text{Si}$ - wie auch im  $^1\text{H}$ -Kanal simultan durchgeführte Sequenz von Entkopplerpulsen (Waltz-16) wird ein Magnetisierungstransfer erzielt, wenn die Leistungen des Spinlockpulses  $B_1$  im Protonen- sowie  $B_2$  im  $^{29}\text{Si}$ -Kanal so angepasst werden, dass die sogenannte Hartmann Hahn Bedingung (siehe **Gl. 3.3-3**) erfüllt wird <sup>[321]</sup>.

$$\gamma_{\text{H}} \cdot B_1 = \gamma_{\text{Si}} \cdot B_2$$

*Gl. 3.3-3: Definition der Hartmann Hahn Bedingung für Protonen und  $^{29}\text{Si}$ -Kerne.*

Als substanzspezifische Größe geht der reziproke Wert der  $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstante in die Pulssequenz ein. Da die  $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstanten wenig variabel sind, ist die Sequenz sehr gut für Standardmessungen geeignet. Im Vergleich zur DEPT-Sequenz (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) erhält man jedoch höhere Relaxationszeiten, weshalb ein Delay D1 von 6 s zwischen den Pulsen benutzt wurde. Damit verbunden kann eine sehr große Aquisitionszeit (aq) von mehr als 8 s und damit eine sehr hohe digitale Auflösung der Spektren erreicht werden. Aufgrund dieser Vorteile wurde dieses Verfahren routinemäßig für die meisten Verbindungen eingesetzt. Für die sehr großen  $^1J$ -Kopplungen ist die Sequenz jedoch ungeeignet, da der Spinlockpuls nicht auf die erforderliche Dauer für eine Kopplungskonstante um 180 Hz verkürzt werden kann. Verwendet man in diesen Fällen die  $^2J_{\text{HSi}}$ - und  $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen führt die Sequenz meist zu Signalen mit geringer Intensität, weshalb hier das DEPT-Verfahren zur Anwendung kommen kann.

### 3.3.1.8 $^1\text{H}\{^{29}\text{Si}\}$ -gs-HMQC (gradient selected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)

Von H. Jahncke und A. Porzel wurde zur Korrelation von  $^{29}\text{Si}$ -Kernen mit Protonen das  $^{29}\text{Si}$ -detektierte HETCOR-Experiment angewandt [329]. Wesentlich effektiver sind jedoch empfindliche protonendetektierte Verfahren wie die in Abschnitt 3.3.1.2 bereits beschriebene Methode der inversen gradientenselektierten Korrelation von Protonen mit Heterokernen wie auch  $^{29}\text{Si}$  [330]. Im Gegensatz zur HC-Korrelation werden jedoch nicht  $^1J_{\text{HSi}}$ - sondern die  $^2J_{\text{HSi}}$ - und  $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen benutzt. Es ist nicht nötig wie beim  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -gs-HMBC-Experiment, die sehr großen  $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen zu unterdrücken, da das Protonensignal der SiH-Einheit stark tiefelfverschoben zu den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Protonensignalen liegt und damit aus dem korrelierten Bereich ausgeschlossen werden kann. Für die drei aufeinanderfolgenden Feldgradienten g1, g2 und g3 wurde ein Gradientenverhältnis von 40 : 30 : 23.9 verwendet. Es wird nach folgender Gleichung berechnet, in der g1, g2 und g3 die relative Stärke der Feldgradienten und  $\gamma_{\text{H}}$  und  $\gamma_{\text{Si}}$  die gyromagnetischen Verhältnisse des Protons und des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns sind. Für diese können jedoch ebenso die Resonanzfrequenzen dieser Kerne eingesetzt werden. Die

Feldgradienten  $g_1$  und  $g_2$  wurden mit Werten von 40 und 30 festgelegt und die Gleichung nach  $g_3$  gelöst. Man erhält einen Wert von 23.9 relativ zu den beiden anderen Feldgradienten.

$$g_1 \cdot (\gamma_H + \gamma_{Si}) + g_2 \cdot (\gamma_{Si} - \gamma_H) - g_3 \cdot (\gamma_H) = 0$$

$$30 \cdot (250.13 \text{ MHz} + 49.66 \text{ MHz}) + 40 \cdot (49.66 \text{ MHz} - 250.13 \text{ MHz}) - g_3 \cdot 250.13 \text{ MHz} = 0$$

**Gl. 3.3-4:** Gleichung zur Bestimmung des Gradientenverhältnisses des  $^1\text{H}\{^{29}\text{Si}\}$ -gs-HMQC-Experiments.

S. Provera *et al.* beschreiben ein identisches Experiment, benutzten jedoch ein abweichendes Gradientenverhältnis von  $5 : 5 : -2$  [331]. Als weiterer Parameter geht der doppelte Wert der  $^2J_{\text{HSi}}$ - und  $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstanten reziprok in die Pulssequenz als Delay  $d_2$  ein. Die  $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstanten lassen sich nur für SiMe-Gruppen aus den Protonenspektren ablesen. Werte für  $\text{CH}_2$ -Einheiten können aus entsprechenden nicht  $^{29}\text{Si}$ -entkoppelten HMBC-Spektren bestimmt werden. Sie liegen im Bereich von 3 - 7 Hz. Durch die recht geringe Streuung der  $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstanten ist es selten nötig einzelne Experimente gezielt anzupassen. Deshalb wurde immer ein Standardwert für  $d_2$  von 71 ms entsprechend 7 Hz verwendet, der meist auch zur Korrelation über  $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen geeignet ist.

### 3.3.2 Konformationsbestimmung

#### 3.3.2.1 Torsionswinkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten

Erstmalig wurde von M. Karplus eine Abhängigkeit der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten vom Diederwinkel zwischen den Protonen erkannt [332, 333]. Man findet bei einem Diederwinkel  $\theta$  von  $0^\circ$  und  $180^\circ$ , in Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten, Maximalwerte der Kopplungskonstanten von 10 bis 15 Hz. Bei einem Diederwinkel von  $90^\circ$  nehmen die Kopplungskonstanten minimale Werte an. Damit können aus der Bestimmung der Kopplungskonstanten Rückschlüsse auf die Konformation von Molekülen gezogen werden. Für den aus theoretischen Betrachtungen abgeleiteten Zusammenhang werden im Experiment meist etwas höhere Kopplungskonstanten, jedoch eine prinzipiell identische Abhängigkeit vom Diederwinkel gefunden. H. Günther gibt beispielsweise **Gl. 3.3-5** mit empirisch bestimmten Parametern für die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten vom Diederwinkel an [334].

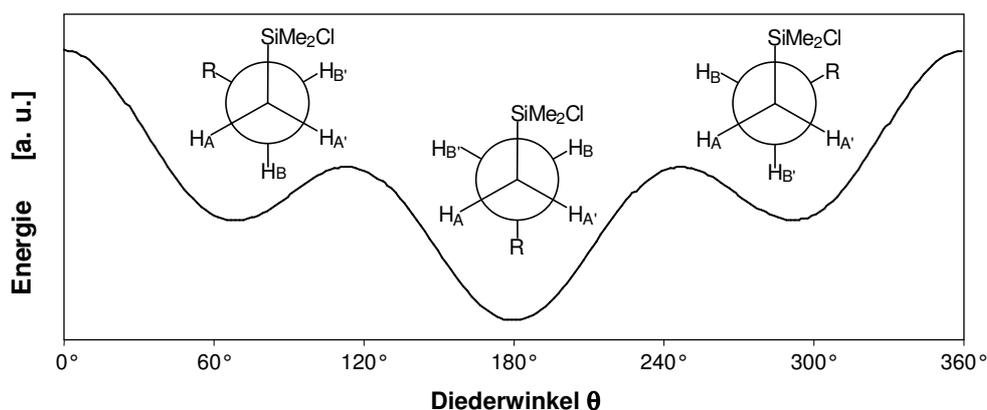
$$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz} - 1 \text{ Hz} \cdot \cos\theta + 5 \text{ Hz} \cdot \cos 2\theta$$

**Gl. 3.3-5:** Abhängigkeit der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante vom Diederwinkel  $\theta$  nach H. Günther [334].

### 3.3.2.2 Temperaturabhängigkeit vicinaler Kopplungskonstanten

#### 3.3.2.2.1 1,2-Disilylsubstituierte Ethane

Die geminalen Kopplungskonstanten sind in substituierten Ethanen generell temperaturabhängig. Der Grund hierfür liegt im unterschiedlichen Energiegehalt der verschiedenen Konformere begründet. Die *anti*-Anordnung der sterisch anspruchsvollen Reste ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4^-$ , oder  $\text{SiMe}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2^-$ ) ist günstiger als die beiden energiegelichen *gauche*-Anordnungen (siehe **Abb. 3.3-6**).



**Abb. 3.3-6:** Schematische Abhängigkeit der Energie disubstituierter Ethane vom Diederwinkel  $\theta$  zwischen den Substituenten.

Im thermischen Gleichgewicht ist der Anteil des Konformers mit *anti*-ständigen Silylresten höher als der Anteil der weiteren Konformere und dominiert deshalb die beobachtete Kopplungskonstante. Die beiden Protonen innerhalb einer Methyleneinheit sind zwar immer noch chemisch, jedoch nicht mehr magnetisch äquivalent. Da ein Proton zu den beiden Protonen der Nachbarmethyleneinheit unterschiedliche Diederwinkel einnimmt, existieren unterschiedlich große Kopplungen über das Bindungsgerüst, deren Größe von der Besetzung der Energieniveaus und damit von der Temperatur abhängt. Dieser Umstand lässt die Bestimmung der Energiedifferenz zwischen der *gauche*- und der *anti*-Anordnung zu. Im Folgenden soll eine entsprechende Beziehung abgeleitet werden. Dazu wird angenommen, dass sich bei der Veränderung des Diederwinkels keine Veränderungen der Kopplungskonstanten als Folge von Bindungsstreckung oder auch Veränderung des Winkels zwischen Bindungen ergeben. Das heißt, dass die Änderung der Kopplungskonstante, nur auf die Torsion um die CC-Bindung zurückzuführen ist. Die experimentell bestimmten Kopplungskonstanten stellen die Summe aus den drei Beiträgen der beiden *gauche*-Konformeren  $J_g$  und

$J_{g^*}$  und des *anti*-Konformers  $J_a$  dar. Dies wird für die  ${}^3J_{H_A H_B}$ - (abgekürzt:  $J_{AB}$ ) und die  ${}^3J_{H_A H_B}$ -Kopplung (abgekürzt:  $J_{AB'}$ ) durch die beiden **Gleichungen 3.3-6** ausgedrückt.

$$J_{AB} = x_a \cdot J_{aAB} + x_g \cdot J_{gAB} + x_{g^*} \cdot J_{g^*AB}$$

$$J_{AB'} = x_a \cdot J_{aAB'} + x_g \cdot J_{gAB'} + x_{g^*} \cdot J_{g^*AB'}$$

**Gl. 3.3-6:** *Abhängigkeit der beiden vicinalen Kopplungskonstanten von den Anteilen der drei Rotamere disubstituierter Ethane im thermischen Gleichgewicht.*

Im thermischen Gleichgewicht gehen in **Gl. 3.3-6** die drei Kopplungskonstanten in den *gauche*-Konformationen ( $J_g$  und  $J_{g^*}$ ) und im *anti*-Konformer ( $J_a$ ) mit den individuellen Stoffmengenanteilen dieser Konformere  $x_g$ ,  $x_{g^*}$  und  $x_a$  ein. Da die Summe aller Anteile gleich 1 ist und die beiden *gauche*-Konformere die gleiche Energie und damit auch gleiche Besetzungszahlen aufweisen, kann der mit **Gl. 3.3-7** ausgedrückte Zusammenhang zwischen den drei Stoffmengenanteilen abgeleitet werden.

$$x_a + 2 \cdot x_g = 1$$

**Gl. 3.3-7:** 
$$x_a = 1 - 2 \cdot x_g$$

Setzt man diesen Zusammenhang für  $x_a$  in **Gl. 3.3-6** ein, ergibt sich **Gl. 3.3-8**.

$$J_{AB} = (J_{gAB} + J_{g^*AB} - 2 \cdot J_{aAB}) \cdot x_g + J_{aAB}$$

**Gl. 3.3-8:** 
$$J_{AB'} = (J_{gAB'} + J_{g^*AB'} - 2 \cdot J_{aAB'}) \cdot x_g + J_{aAB'}$$

Man erkennt eine lineare Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Stoffmengenanteil einer *gauche*-Form im thermischen Gleichgewicht. Die Temperaturabhängigkeiten der Anteile  $x_g$  und  $x_a$  im thermischen Gleichgewicht werden durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Eliminiert man in der Boltzmann-Gleichung mit Hilfe von **Gl. 3.3-7** den Anteil des *anti*-Konformers erhält man einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von  $x_g$  der in **Gl. 3.3-8** eingesetzt wird. Man erhält für die Temperaturabhängigkeit der beiden vicinalen Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  bzw.  $J_{AB'}$  **Gl. 3.3-9**.

$$J_{AB} = \frac{J_{gAB} + J_{g^*AB} - 2 \cdot J_{aAB}}{e^{\Delta E/RT} + 2} + J_{aAB}$$

$$J_{AB'} = \frac{J_{gAB'} + J_{g^*AB'} - 2 \cdot J_{aAB'}}{e^{\Delta E/RT} + 2} + J_{aAB'}$$

**Gl. 3.3-9:** *Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten in disubstituierten Ethanen.*

In **Gl. 3.3-9** stellt  $\Delta E$  die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren,  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die Gaskonstante dar. In der Literatur sind verschiedene Verfahren gezeigt, um die Temperaturabhängigkeit geminaler Kopplungskonstanten zu beschreiben<sup>[335, 336]</sup>. J.-S. Chen und R. B. Shirts verwenden als Grundlage ihrer Ableitungen Ausdrücke, die die Torsionswinkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten in trisubstituierten Ethanen ausdrücken<sup>[337]</sup>. Y. Sasanuma beschreibt eine elegante Möglichkeit zur Vereinfachung der Gleichungen, indem er die Kopplungskonstanten aus dem konformativ nahezu starren *cis*-2,6-Dimethyl-1,4-dioxan heranzieht, um die Anzahl der Variablen in den Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten des 1,2-Dimethoxypropans zu verringern<sup>[338]</sup>. T. Moritani und Y. Fujiwara verwenden wiederum 5 unabhängige Parameter die intramolekulare Wechselwirkungen und über diese die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten beschreiben<sup>[339]</sup>. Diese Vorgehensweise ist jedoch für die betrachteten Systeme zu aufwändig, da nur die relativen Anteile der Konformere von Interesse sind, um ein Maß für die Flexibilität der betrachteten Ethyleneinheiten zu erhalten. Weiterhin sind die Kopplungskonstanten nicht nur von der Temperatur  $T$ , sondern auch von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängig. Ein charakteristischer Parameter ist die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen der *anti*- und *gauche*-Anordnung der Substituenten, aus der die relative Besetzung der beiden Zustände ableitbar ist.

### 3.3.2.2.2 Bestimmung der Energiedifferenz der Rotamere in disubstituierten Ethanen

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der drei Parameter  $J_{gAB} + J_{g^*AB}$ ,  $J_{aAB}$  und  $E$  aus der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten ist die Anwendung der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen. Dazu ist es günstig **Gl. 3.3-9** zu **Gl. 3.3-10** zu vereinfachen.

$$J_{AB} = \frac{J_{gAB} + J_{g^*AB} - 2 \cdot J_{aAB}}{e^{\Delta E/RT} + 2} + J_{aAB}$$

**Gl. 3.3-9, 3.3-10:**

$$J = \frac{a}{e^{\Delta E/RT} + 2} + b$$

Man definiert eine Funktion  $F$  als die Summe der quadratischen Abweichungen der Messwerte  $J_i$  von dem durch **Gl. 3.3-10** gegebenen funktionalen Zusammenhang  $J = f(a,b,E)$  (siehe **Gl. 3.3-11**).

**Gl. 3.3-11:**

$$F = \sum_{i=1}^m \left[ J_i - \frac{a}{e^{\Delta E/RT_i} + 2} - b \right]^2$$

Um die Abweichungen der Messwerte vom funktionalen Zusammenhang zu minimieren, werden von **Gl. 3.3-11** die partiellen Ableitungen nach den drei Parametern  $a$ ,  $b$  und  $E = 0$  gesetzt. Es ergibt sich das Gleichungssystem **Gl. 3.3-12**.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial a} &= \sum_{i=1}^m \frac{J_i}{e^{\Delta E/RT_i} + 2} - a \sum_{i=1}^m \frac{1}{\left[e^{\Delta E/RT_i} + 2\right]^2} - b \sum_{i=1}^m \frac{1}{e^{\Delta E/RT_i} + 2} = 0 \\
 \frac{\partial F}{\partial b} &= \sum_{i=1}^m J_i - a \sum_{i=1}^m \frac{1}{e^{\Delta E/RT_i} + 2} - b \cdot m = 0 \\
 \text{Gl. 3.3-12: } \frac{\partial F}{\partial E} &= \sum_{i=1}^m \frac{J_i e^{\Delta E/RT_i}}{RT_i \left[e^{\Delta E/RT_i} + 2\right]^2} - a \sum_{i=1}^m \frac{e^{\Delta E/RT_i}}{RT_i \left[e^{\Delta E/RT_i} + 2\right]^3} - b \sum_{i=1}^m \frac{e^{\Delta E/RT_i}}{RT_i \left[e^{\Delta E/RT_i} + 2\right]^2} = 0
 \end{aligned}$$

Indem die Summen aus **Gl. 3.3-12** mit Großbuchstaben abgekürzt werden, kann dieses Gleichungssystem zu **Gl. 3.3-13** vereinfacht werden.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial a} &= A - aB - bC = 0 \\
 \frac{\partial F}{\partial b} &= D - aC - bF = 0 \\
 \text{Gl. 3.3-13: } \frac{\partial F}{\partial E} &= G - aH - bK = 0
 \end{aligned}$$

Aus dem Gleichungssystem **Gl. 3.3-13** erhält man:

$$\text{Gl. 3.3-14: } a = \frac{A - bC}{B} = \frac{D - bF}{C} = \frac{G - bK}{H} = J_{g^{AB}} + J_{g^*AB} - 2 \cdot J_{a^{AB}}$$

$$\text{Gl. 3.3-15: } b = \frac{AC - BD}{C^2 - BF} = \frac{AK - BG}{CH - BK} = J_{a^{AB}}$$

$$\text{Gl. 3.3-16: } (AC - BD)(CH - BK) - (AK - BG)(C^2 - BF) = 0$$

In den Termen von **Gl. 3.3-16** ist nur noch die Energiedifferenz  $\Delta E$  enthalten, nach der durch Einsetzen der experimentellen Daten aufgelöst wird. Durch Rücksubstitution von  $a$  und  $b$  mit Hilfe der **Gleichungen 3.3-9** und **3.3-10** erhält man die Kopplungskonstante  $J_a$  und die Summe der Kopplungskonstanten  $J_g + J_{g^*}$ .

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten

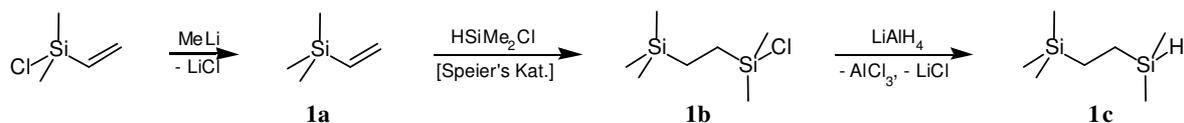
#### 4.1.1 Synthese

Die angewandte Synthesestrategie beruht auf abwechselnden Hydrosilylierungs- und Metathesereaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid. Es wurden sowohl monofunktionale als auch bifunktionale kettenförmige Carbosilane synthetisiert. Die Hydrosilylierungsreaktion mit Chlordimethylvinylsilan ist die eigentliche Kettenaufbaureaktion und erweitert die Ketten der monofunktionalen Carbosilane um jeweils eine  $C_2H_4SiMe_2$ -Einheit. Im Gegensatz dazu nimmt die Anzahl der Si-Atome in den Ketten der bifunktionalen Carbosilane bei jedem Hydrosilylierungsschritt um zwei zu. Deshalb sind ausgehend von 2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-2,5-disila-butan (**2a**) nur Carbosilanketten mit einer geraden Zahl von 2, 4, 6 und 8  $SiMe_2$ -Einheiten zugänglich. Es wurden auch Carbosilane mit ungerader Zahl von  $SiMe_2$ -Einheiten dargestellt um deren Einfluss auf die Eigenschaften der gebildeten Mesophasen zu untersuchen. Hierzu musste ein Syntheseweg über Tetramethyldivinylsiloxan eingeschlagen werden, das eine Silyletherfunktion als Schutzgruppe trägt, die erst nach dem Aufbau einer Kette mit je drei  $SiMe_2$ -Einheiten zu einem bifunktionalen Carbosilan (**3e**) entschützt wird.

##### 4.1.1.1 Monofunktionale Carbosilane

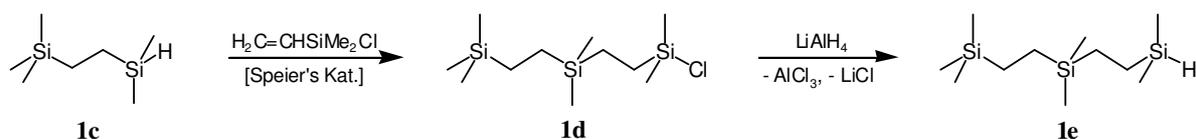
Als Ausgangsstoff für die monofunktionalen Carbosilane mit Ethyleneinheiten wurde Trimethylvinylsilan (**1a**) gewählt. Dessen Synthese wurde beispielsweise von R. Nagel und H. W. Post aus Vinyltrichlorsilan mit Methylmagnesiumbromid beschrieben<sup>[340]</sup>. Durch Umsetzung von Chlordimethylvinylsilan mit Methylolithium in Diethylether wurde ein vergleichbarer, jedoch bisher nicht literaturbeschriebener Weg beschritten. Eine vollständige Abtrennung des Diethylethers ist nicht möglich, jedoch kann das Gemisch direkt für die platinkatalysierte Hydrosilylierungsreaktion mit einem Überschuss an Chlordimethylsilan eingesetzt werden. Auf dieser Stufe ist eine Reinigung durch Destillation bei Normaldruck möglich und man erhält 5-Chlor-2,2,5-trimethyl-2,5-disila-hexan (**1b**) in guter Ausbeute<sup>[341]</sup>. Wird **1b** in Diethylether mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt, erhält man 2,2,5-Trimethyl-2,5-disila-hexan (**1c**). Guselnikov *et al.* beschreiben die Bildung von **1c** bei der Gasphasenreaktion von Alkalimetalldämpfen mit Organochlorsilanen als ein

mögliches Produkt <sup>[342]</sup>. Eine gezielte Synthesevorschrift wird jedoch nicht genannt (siehe **Schema 4.1-1**).



**Schema 4.1-1:** Synthese von 2,2,5-Trimethyl-2,5-disila-hexan (**1c**) durch Hydrosilylierung von Trimethylvinylsilan mit Chlordimethylsilan zu 5-Chlor-2,2,5-trimethyl-2,5-disila-hexan (**1b**) nach V. D. Sheludyakov et al. <sup>[341]</sup> und dessen weitere Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zu **1c**.

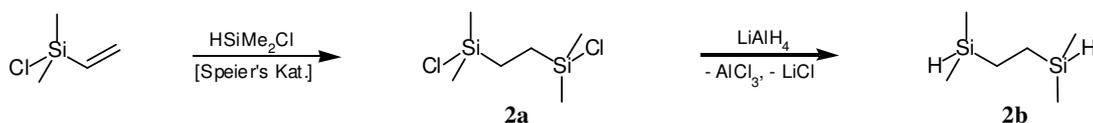
**1c** stellt ein gewünschtes Produkt, aber auch gleichzeitig ein Edukt dar, welches mit Chlordimethylvinylsilan zu dem bisher unbekanntem monofunktionalen Carbosilan **1d** umgesetzt wird. In diesem Syntheseschritt wird eine übliche Nebenreaktion der Hydrosilylierung in Form einer  $\beta$ -Addition der SiH-Bindung an die Vinylgruppe beobachtet <sup>[343]</sup> (siehe Abschnitt 4.1.3). Eine nahezu vollständige Abtrennung des in oft großem Anteil gebildeten flüchtigeren  $\beta$ -Additionsprodukts ist durch Kugelrohrdestillation möglich. Durch Metathese mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid erhält man **1e**, dessen mögliche Anwendung als Baustein in flüssigkristallinen Materialien in einem Patent erwähnt wird <sup>[344]</sup>.



**Schema 4.1-2:** Reaktionsfolge zur Synthese des SiH-terminierten monofunktionalen Carbosilans **1e**.

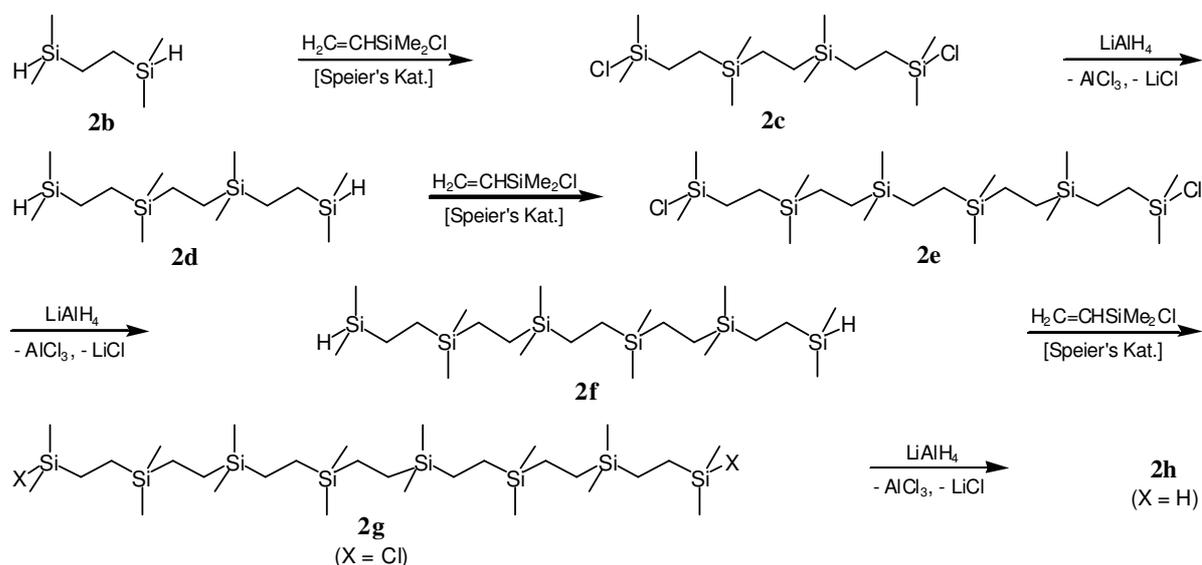
#### 4.1.1.2 Bifunktionale Carbosilane mit gerader Anzahl an Siliziumatomen

Als Grundkörper der bifunktionalen Carbosilane diene 2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-2,5-disila-hexan (**2a**), das durch eine Hydrosilylierungsreaktion aus Chlordimethylvinylsilan und Chlordimethylsilan dargestellt wird <sup>[343]</sup>. Ein Nebenprodukt (ca. 5 %) das durch die  $\beta$ -Addition an die C=C-Bindung gebildet wird (siehe Abschnitt 4.1.3) konnte durch mehrfache fraktionierte Kristallisation von **2a** aus ihrer Schmelze abgetrennt werden. Durch Metathese mit Lithiumaluminiumhydrid wurde die SiMe<sub>2</sub>Cl- in eine SiMe<sub>2</sub>H-Funktion überführt <sup>[345]</sup>. Man erhält 2,5-Dimethyl-2,5-disila-hexan **2b**.



**Schema 4.1-3:** Synthese von 2,5-Dimethyl-2,5-disila-hexan (**2b**) nach T. Ganicz et al. <sup>[345]</sup> aus dem Hydrosilylierungsprodukt **2a** <sup>[343]</sup> von Chlordimethylvinylsilan und Chlordimethylsilan.

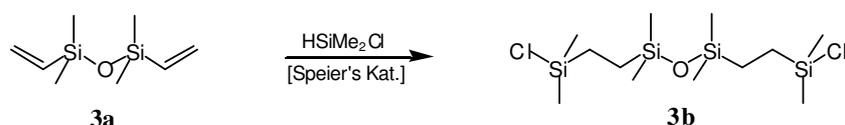
**2b** kann in alternierenden Hydrosilylierungs- und Metatheseschritten zu den neuartigen kettenförmigen Verbindungen **2c - 2h** umgesetzt werden (siehe **Schema 4.1-4**). Die Abtrennung von Nebenprodukten, die aus der  $\beta$ -Addition resultieren, ist durch mehrfaches fraktionierendes Kristallisieren der chlorterminierten Spezies in Hexan (Isomerengemisch) bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich.



**Schema 4.1-4:** Übersicht über den Syntheseweg zum Aufbau kettenförmiger bifunktionaler Carbosilane durch alternierende Hydrosilylierungsreaktionen mit Chlordimethylvinylsilan und anschließende Substitution der Chlorfunktionen durch Wasserstoff mit Lithiumaluminiumhydrid.

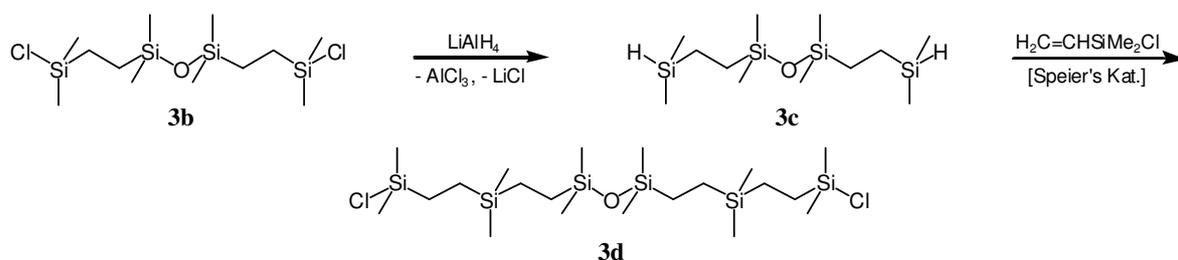
#### 4.1.1.3 Bifunktionale Carbosilane mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen

Da mit **2a**, wie in Abschnitt 4.1.1 bereits dargelegt, nur Ketten mit gerader Anzahl von Si-Atomen erhalten werden können, wurde ein anderer Weg beschritten um auch einige Vertreter dieser Carbosilane mit ungerader Anzahl von Si-Atomen in der Kette zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde Tetramethyldivinyldisiloxan (**3a**) benutzt, in dem die Siloxaneinheit bei der Hydrosilylierung zu **3b** und in den weiteren Umsetzungen als Schutzgruppe dient. Durch platinkatalysierte Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan erhält man Verbindung **3b** (siehe **Schema 4.1-5**).



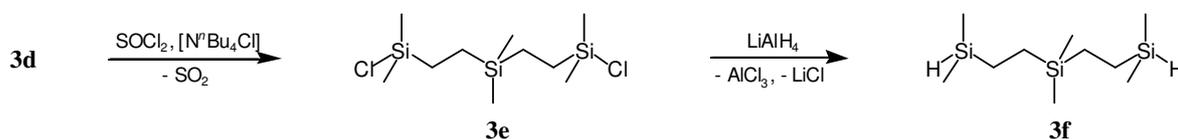
**Schema 4.1-5:** Hydrosilylierung von Tetramethyldivinyldisiloxan mit Chlordimethylsilan zu **3b**.

Die Synthese von **3b** wurde von V. M. Vdovin *et al.* durch die platin-katalysierte Umsetzung von Tetramethyldisiloxan mit Chlordimethylvinylsilan beschrieben <sup>[346]</sup>. Durch die Umsetzung von **3b** mit einer stöchiometrischen Menge an Lithiumaluminiumhydrid erhält man **3c**. Wird dieses abermals zu analogen Bedingungen mit Chlordimethylvinylsilan umgesetzt, erhält man **3d** (siehe **Schema 4.1-6**).



**Schema 4.1-6:** Aufbau des Siloxans **3d** durch die Umsetzung von **3b** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **3c** und dessen Hydrosilylierung mit Chlordimethylvinylsilan.

Um das Chlorsilan **3e** zu erhalten, wird die SiOSi-Funktion mittels Thionylchlorid unter Zusatz katalytischer Mengen Tetra-*n*-butylammoniumchlorid gespalten. **3e** wurde bereits von Sheludyakov *et al.* als ein Nebenprodukt in einer Hydrosilylierungsreaktion beschrieben, jedoch ist keine Synthesevorschrift angegeben worden <sup>[347]</sup>. Aus **3e** wird anschließend durch die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid **3f** erhalten (siehe **Schema 4.1-7**).



**Schema 4.1-7:** Spaltung der SiOSi-Bindung in **3d** mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen an Tetra-*n*-butylammoniumchlorid zu **3e** und dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zu **3f**.

#### 4.1.2 Charakterisierung

Die Silane **1a - 1e**, **2a - 2h** und **3b - 3f** wurden mittels Elementaranalyse, FT-IR-Spektroskopie sowie <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund zu geringer Ionisation und starker Fragmentierung konnten mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie für alle im Zusammenhang mit dieser Arbeit synthetisierten Substanzen keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden. Viele der oben genannten Substanzen stellen Feststoffe dar, die jedoch überwiegend amorph anfallen oder in sehr dünnen Plättchen kristallisieren und der Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht zugänglich sind. Durch die sich regelmäßig

wiederholenden nahezu gleichartigen Struktureinheiten („Monomere“) besitzen die in dieser Arbeit synthetisierten Carbosilane sowohl innerhalb eines Moleküls als auch im Vergleich verschiedener Moleküle untereinander sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften. Dieser Umstand erschwert die vollständige Charakterisierung mit zunehmender Kettenlänge der Carbosilane.

#### 4.1.2.1 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffanteils der Carbosilane wird häufig durch die unvollständige Verbrennung aufgrund der Bildung von Siliciumcarbid verfälscht. Durch Überschichten der Substanz mit verbrennungsfördernden Substanzen wie Wolframoxyd kann dieser Prozess unterdrückt werden. Trotzdem werden oftmals große Streuungen der Messwerte zwischen Mehrfachbestimmungen gefunden. Mit zunehmender Kettenlänge der Carbosilane konvergiert sowohl der Anteil des Wasserstoffs als auch der Anteil des Kohlenstoffs gegen einen Grenzwert, wodurch die Unterscheidbarkeit der einzelnen Spezies problematisch wird. Damit wird auch das Erkennen von Abweichungen aufgrund von Fehlstellen in Form defekter Endgruppen erschwert (siehe auch Abschnitt 4.2.2.1). Die unter 4.1.1 erwähnten Nebenprodukte der  $\beta$ -Addition stellen nur Isomere zum gewünschten  $\alpha$ -Additionsprodukt dar, weshalb über deren Verteilung mittels Elementaranalyse keine Aussagen getroffen werden können. Somit ist die Elementaranalyse nur sehr begrenzt zur Charakterisierung obiger Verbindungen geeignet.

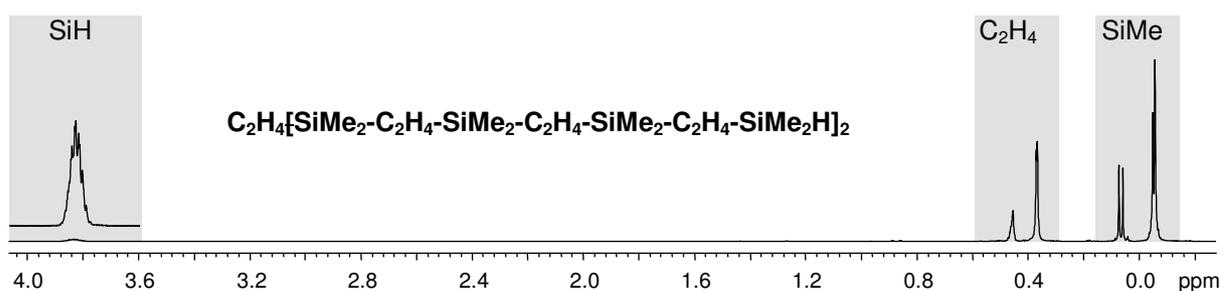
#### 4.1.2.2 FT-IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Verbindungen **1b** - **1e**, **2a** - **2h** und **3b** - **3f** weisen wenige charakteristische Banden auf. Auffällig ist die starke Bande der Deformationsschwingung der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen bei ca.  $1250\text{ cm}^{-1}$  [348] und die sehr breite und meist aus mehreren Banden zusammengesetzte Bande der  $\text{SiC}$ -Valenzschwingung bei ca.  $830\text{ cm}^{-1}$ . Für die  $\text{SiO}$ -Einheit der Silane **3b**, **3c** und **3d** findet man ebenfalls ein starke und breite Valenzschwingungsbande im Bereich von  $1050$  bis  $1055\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{CH}$ -Valenzschwingungen erzeugen Banden von ca.  $2900$  -  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Sehr charakteristisch ist die  $\text{SiH}$ -Valenzschwingung. Sie erzeugt im IR-Spektrum der  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -terminierten Silane eine starke Bande bei ca.  $2110\text{ cm}^{-1}$ . Diese ist für die Kontrolle des Ablaufs der Hydrosilylierungsreaktionen mit Chlordimethylvinylsilan

von großem analytischen Wert, da ihr Fehlen die Vollständigkeit der Umsetzung anzeigt. Ebenso kann die Hydrosilylierung der Vinylsilane **1a** und **3a** mit Dimethylchlorsilan durch das Verschwinden der Bande der C=C-Valenzschwingung bei ca.  $1596\text{ cm}^{-1}$  überwacht werden.

#### 4.1.2.3 $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Die Protonen-NMR-Spektroskopie ist aufgrund ihrer relativ hohen Empfindlichkeit im Vergleich zur Kernresonanzspektroskopie anderer Kerne wie  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  eine gut geeignete Methode zur Bestimmung der Reinheit der Carbosilane. Probleme bereiten jedoch die starken Überlagerungen der sehr ähnlichen und zudem vielfach durch homonukleare Kopplungen zu komplizierten Multipletts aufgespaltenen Struktureinheiten. Um dies zu verdeutlichen, ist in **Abb. 4.1-1** das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **2h** abgebildet.



**Abb. 4.1-1:**  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **2h** mit Zuordnung der wichtigsten Struktureinheiten.

Die drei Bereiche der Methyl-, Methylen- und SiH-Resonanzen wurden hinterlegt und der Bereich der SiH-Signale zusätzlich vergrößert dargestellt. Im Bereich der Methylgruppen sind durch Signalüberlagerung von den vier erwarteten Signalen nur drei Signale zu erkennen, von denen eines in ein Dublett aufgespalten ist. In den chlorterminierten Verbindungen liegen die  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Resonanzen zudem im Bereich der Methylenprotonen. Es sind im Methylenbereich von **2h** sieben Signale zu erwarten, gefunden werden jedoch nur zwei voneinander getrennte Signalgruppen. Der Grund hierfür ist in der geringen Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden zu einer Ethyleneinheit kombinierten Methylengruppen zu suchen. Da die beiden Methylengruppen miteinander koppeln, sind die Spektren höherer Ordnung und die Kopplungsmuster entarten zu „singulettartigen“ Strukturen, was eine separate Beobachtung der Methyleneinheiten verhindert. Einen Ausweg zur Zuordnung der Signale bieten hier häufig nur 2D-Verfahren und ein sorgfältiger Vergleich der Spektren von im Syntheseweg aufeinander folgenden Verbindungen.

#### 4.1.2.3.1 Me-Gruppen

Bestimmendes Strukturelement in den Carbosilanen **1b** - **1e**, **2a** - **2h** und **3b** - **3f** sind Einheiten des Typs:  $\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{H, Cl}$  und  $\text{O}$ . Die Protonenspektren werden durch die intensitätsstarken Singulets oder Dubletts der Methylgruppen dominiert, deren chemische Verschiebungen in charakteristischer Weise vom Substituenten  $\text{X}$  am Siliziumatom abhängig sind <sup>[349]</sup>. Für die Protonen in Dimethylchlorsilylgruppen findet man Signale bei 0.40 ppm. Diese zeigen, wie auch alle anderen  $\text{SiMe}$ -Gruppen, charakteristische  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten am Signalfuß. Aufgrund des Anteils von 4.7 %  $^{29}\text{Si}$  im natürlichen Isotopengemisch sind diese trotz der geringen  $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstante von ca. 6.8 Hz im Vergleich zu  $^2J_{\text{HC}}$ - und  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen noch gut zu erkennen. In vielen Fällen können die für die Durchführung von heteronuklearen Korrelationsexperimenten wichtigen  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale mit einer  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstante von ca. 118 - 119 Hz gefunden werden. Für Chlordimethylsilyleinheiten besitzt die Kopplungskonstante durch den elektronenziehenden Charakter des Chlorsubstituenten einen geringfügig größeren Wert von ca. 121 Hz. Für die Silane mit dem Substituenten  $\text{X} = \text{H}$  wird für die Methylprotonen durch die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 3.6 Hz ein Dublett zwischen 0.06 und 0.07 ppm gefunden. Die Werte der  $^2J_{\text{HSi}}$ - und der  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstanten liegen bei ca. 6.8 Hz und 119.4 - 119.7 Hz. Die Zuordnung der Protonensignale der Methylgruppen bei Alkylsubstitution gestaltet sich schwierig, da deren Signale in einem eng begrenzten Bereich von  $-0.02$  bis  $-0.06$  ppm liegen. Hilfreich können hier die relativen Integrale der  $\text{SiMe}$ -Gruppen zueinander sein. So sind die Signale der Trimethylsilylgruppen der Carbosilane **1b** - **1g** 1.5-fach stärker als die Signale der  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten. In den Verbindungen **3e** - **3h** mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen bildet eine  $\text{SiMe}_2$ -Einheit das Zentrum des Moleküls und erscheint durch das jeweils doppelte Auftreten der weiteren Methylgruppen nur mit halber Intensität. Für die Zuordnung weiterer Methylgruppen können *long-range*-Korrelationsspektren mit  $^{13}\text{C}$ -Kernen herangezogen werden. Wichtig ist hierfür wiederum die Kenntnis der  $^2J_{\text{HC}}$ - und  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstanten. So war z. B. die Zuordnung der Methylgruppe B in Verbindungen des Typs  $\text{ClMe}_2^{\text{A}}\text{Si-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}^{\text{C}}\text{H}_2\text{-SiMe}_2^{\text{B}}$ - über die  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplung zu den  $^{13}\text{C}$ -Kernen C möglich. Gegenüber der chemischen Verschiebung von A mit  $-0.06$  ppm zeigt B ein nur geringfügig tieffeldverschobenes Signal bei  $-0.04$  ppm.

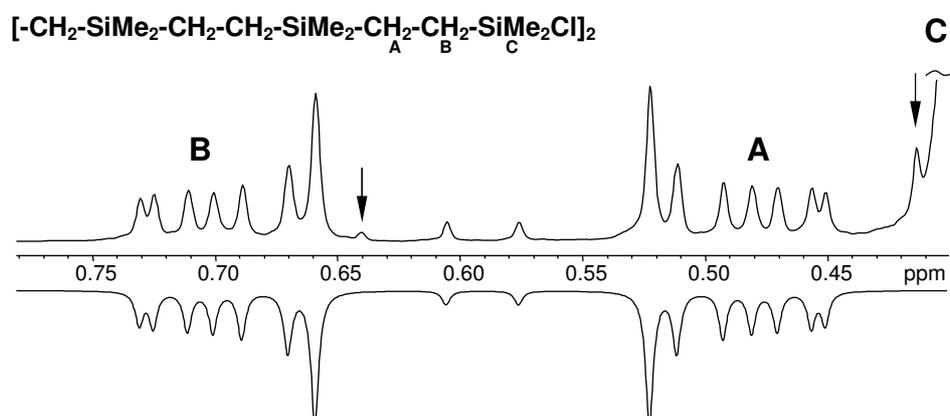
4.1.2.3.2 CH<sub>2</sub>-Gruppen

Ein weiteres Strukturelement sind die Methylengruppen, deren chemische Verschiebungen ebenfalls in charakteristischer Weise vom Substitutionsmuster am Siliziumatom abhängig sind. Bei den symmetrisch substituierten Verbindungen **2a** - **2h** sind die beiden zentralen Methyleneinheiten  $\{\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{X}\}_2$  chemisch äquivalent und erscheinen in den Spektren als gut identifizierbare Singulets (siehe **Tab. 4.1-1**).

**Tab. 4.1-1:** Chemische Verschiebungen der Methylenprotonen in Verbindungen des Typs  $\{\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{X}\}_2$ .

	X	$\delta$ [ppm]
<b>2a</b>	Cl	0.82
<b>2b</b>	H	0.54
<b>2c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> Cl	0.38
<b>2d</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> H	0.37
<b>2e</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0.36
<b>2f</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H	0.37
<b>2g</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	0.36
<b>2h</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H	0.37

Es ist zu erkennen, dass der SiMe<sub>2</sub>Cl-Rest die Protonen der benachbarten Methylengruppe relativ stark entschirmt. Dieser Effekt klingt jedoch rasch mit der Entfernung vom Cl-Atom ab und ist für Wasserstoffsubstituenten noch wesentlich geringer ausgeprägt. Für lange Ketten strebt die chemische Verschiebung der Methylenprotonen auf einen Grenzwert zu, der zwischen 0.36 und 0.37 ppm liegt. Sind beide Methyleneinheiten chemisch nicht äquivalent, so treten deren skalare Kopplungen im Spektrum hervor (siehe **Abb. 4.1-2**).



**Abb. 4.1-2:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2e** mit Zuordnung der Signale (oben) und Gegenüberstellung des simulierten Spektrums (unten). Die beiden Pfeile im gemessenen Spektrum markieren die Positionen der <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-Satelliten des abgeschnittenen Signals C.

Diese Spektren sind höherer Ordnung und lassen ein direktes Ablesen der chemischen Verschiebungen und homonuklearen Kopplungskonstanten aus dem Spektrum nicht mehr zu. Diese Parameter müssen durch Simulation und Iteration der Spektren ermittelt werden. Am Rand des Hochfeldbereichs in **Abb. 4.1-2** zeigen sich Teile des Signals der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppe. Weiterhin ist am Fuß dieses Signals bei 0.41 ppm ein  $^{29}\text{Si}$ - und bei 0.64 ppm das zugehörige  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignal der Methylgruppe C zu erkennen (beide wurden mit einem Pfeil gekennzeichnet). Für die Simulation des Spektrums wurde angenommen, dass benachbarte Methylenheiten in den Carbosilanen ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ - bzw.  $(\text{AB})_2$ -Spinsystem mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie bilden (siehe Abschnitt 3.3.2). Mit dieser Symmetrie besitzt das Spinsystem, bestehend aus vier Protonen, nur noch zwei Werte der chemischen Verschiebung,  $\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{A}'}$  und  $\delta_{\text{B}} = \delta_{\text{B}'}$ , sowie vier skalare Kopplungen. Davon sind die beiden geminalen Kopplungen  $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{A}'}$  und  $^2J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{B}'}$  erfahrungsgemäß recht groß und besitzen ein negatives Vorzeichen. Die beiden vicinalen Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$  und  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'}$  sind von sehr unterschiedlicher Größe und besitzen beide positive Vorzeichen. Die Vorzeichen wurden mit den Startwerten für die Iterationen nach Literaturwerten festgelegt [350, 351]. In **Tab. 4.1-2** sind die durch Simulation und Iteration der Spektren mit dem Programm Win-DAISY 4.0 bestimmten Kopplungskonstanten für die  $\text{X}-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{B}}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Einheiten der chlorterminierten Carbosilane zusammengestellt.

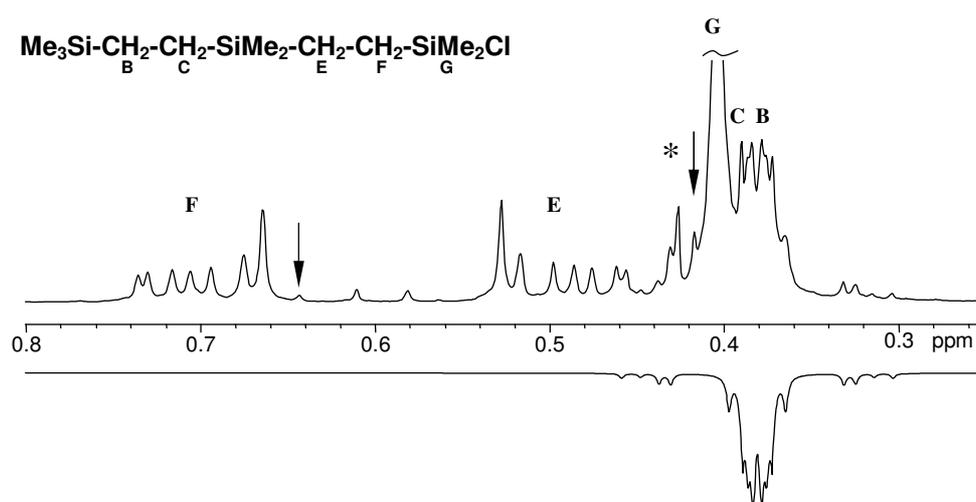
**Tab. 4.1-2:** Geminale und vicinale Kopplungskonstanten der Methylenprotonen in Verbindungen des Typs  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{C}$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4 = (\text{CH}_2)_2$ .

	X	$^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{A}'}$ [Hz]	$^3J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{B}'}$ [Hz]	$^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ [Hz]	$^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'}$ [Hz]
<b>1b</b>	$\text{Me}_3\text{Si}-$	-14.96	-14.75	14.05	3.86
<b>1d</b>	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)-$	-14.88	-14.50	14.09	3.84
<b>1f</b>	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2-$	-14.87	-14.50	14.04	3.88
<b>3e</b>	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)-$	-14.93	-14.85	14.06	3.87
<b>2c</b>	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2-$	-14.87	-14.86	14.06	3.87
<b>2e</b>	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_4-$	-14.90	-14.80	14.09	3.85
<b>2g</b>	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_6-$	-14.96	-14.75	14.05	3.86
<b>3b</b>	$\text{O}(\text{Si}-)_2$	-14.91	-14.94	13.99	3.94
<b>3d</b>	$\text{O}(\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2$	-14.89	-14.85	14.09	3.89

Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Umgebungen sind die gefundenen Kopplungskonstanten für verschiedene Verbindungen (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ) nahezu identisch. Die Abweichungen sind im Wesentlichen auf Ungenauigkeiten der Spektrenanalyse zurückzuführen.

Möglicherweise resultiert die etwas größere Abweichung der Daten von Verbindung **3b** aus deren durch die direkt benachbarte  $\text{SiMe}_2\text{O}$ -Einheit bedingte andersartige chemische Umgebung. Die Ursachen der beobachteten spektralen Gestalt werden in Abschnitt 3.3.2 näher erläutert. Aus den gefundenen Kopplungskonstanten können über die Karplus-Beziehung (Gl. 3.3-5) Rückschlüsse auf die Anteile bestimmter Konformere im thermischen Gleichgewicht gezogen werden. Man findet große Werte der  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 14.1 Hz und relativ kleine Werte von ca. 3.9 Hz für die  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'}$ -Kopplungskonstanten in den  $(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Endgruppen. Dies entspricht praktisch den Werten der Karplus-Beziehung für eine fixierte anti-Anordnung der Silylreste. Die Protonen nehmen in diesem Konformer Diederwinkel von  $180^\circ$  (anti) und  $60^\circ$  (gauche) zueinander ein. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass im thermischen Gleichgewicht im zeitlichen Mittel im überwiegenden Teil der Ethyleneinheiten die Silylsubstituenten die energetisch günstigere anti-Anordnung einnehmen. Um sicherzustellen, dass dieses Verhalten nicht nur für die chlorterminierten Endgruppen charakteristisch ist, war es wichtig auch für die Ethyleneinheiten im Inneren der Ketten oder mit anderen Substituenten wie  $\text{SiMe}_2\text{H}$  oder  $\text{SiMe}_2\text{O}$  Kopplungskonstanten zu ermitteln und zu vergleichen.

Die chemischen Verschiebungen für die Protonen der  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Einheit liegen bei allen Verbindungen in einem gut von anderen Signalen separierten Bereich von 0.69 bis 0.70 ppm. Dies gilt ebenfalls für die Signale der  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Protonen die zwischen 0.49 und 0.50 ppm gefunden werden. Wird die Chlorfunktion durch H oder Alkyl ersetzt, überlagern sich die beiden Signale (siehe Abb. 4.1-3).



**Abb. 4.1-3:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1d** (oben) mit Zuordnung der Signale und Gegenüberstellung der Simulation eines Teilbereichs des Spektrums (unten). Die beiden Pfeile im gemessenen Spektrum markieren die Positionen der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten des Signals G, das mit \* markierte Signal stammt von einem Nebenprodukt.

Dem Spektrum von **1d** (siehe **Abb. 4.1-3**) wurde die Simulation des Teilspektrums der Protonen B und C gegenübergestellt. Eine Iteration war nicht möglich, da das intensitätsstarke Singulett der Methylprotonen G ebenfalls im Bereich des simulierten Ausschnitts liegt. Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignale von G sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Weiterhin wird die Dimethylchlorsilylgruppe des Nebenprodukts ( $\beta$ -Isomer) im Spektrum gefunden und ist mit \* gekennzeichnet. Als chemische Verschiebungen wurden 0.36 und 0.40 ppm durch die Simulation ermittelt. Die beiden vicinalen Kopplungskonstanten wurden zu 14.2 und 3.9 Hz angepasst. Dies entspricht wieder einer nahezu fixierten Geometrie der Ethyleneinheit mit anti-ständigen Silylgruppen. Neben dem in **Abb. 4.1-3** gezeigten Beispiel konnten nur in wenigen Fällen die Kopplungskonstanten dieser Spinsysteme ermittelt werden. Zudem liegt die betrachtete Einheit wieder an einem Kettenende. Da sie jedoch einer Ethylengruppe innerhalb einer größeren Kette recht ähnlich ist, kann geschlussfolgert werden, dass der diskutierte Effekt zumindest nicht vordergründig das Resultat eines elektronischen Einflusses des Chlorsubstituenten sein kann.

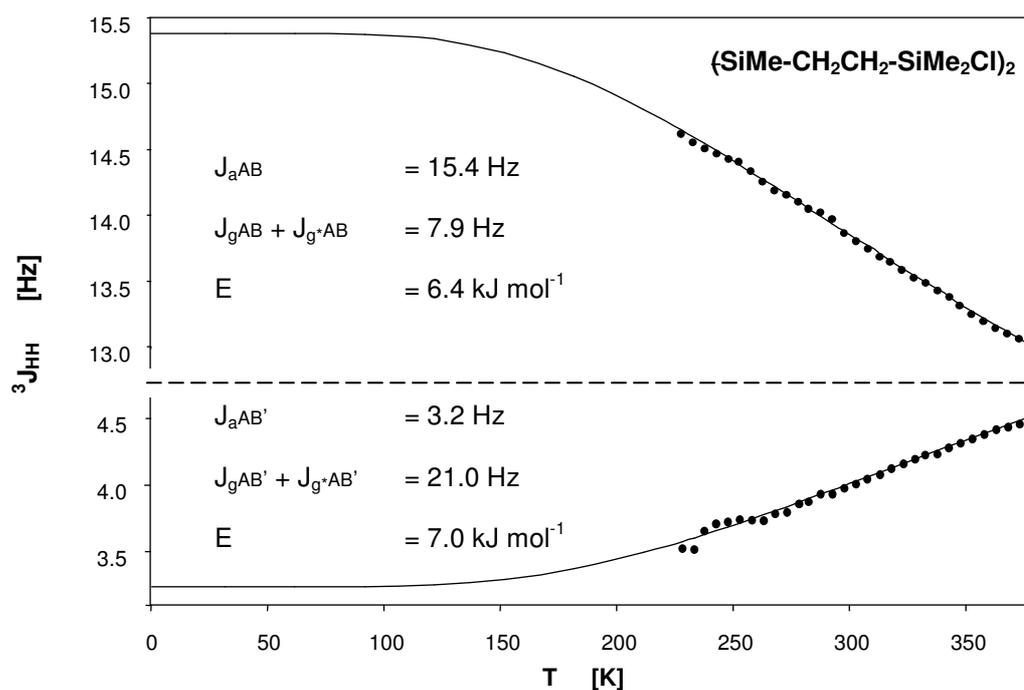
Da die Anteile (Besetzungszahlen) der Konformere im Gleichgewicht temperaturabhängig sind, führt dies zu einer Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten. Der mathematische Zusammenhang zwischen den experimentell zugänglichen Kopplungskonstante  $J_{AB}$  und  $J_{AB'}$  und der Temperatur ist in Abschnitt 3.3.2.2.1 (**Gl. 3.3-9**) dargestellt.

$$J_{AB} = \frac{J_{g,AB} + J_{g^*,AB} - 2 \cdot J_{a,AB}}{e^{\Delta E/RT} + 2} + J_{a,AB}$$

**Gl. 3.3-9:**

$$J_{AB'} = \frac{J_{g,AB'} + J_{g^*,AB'} - 2 \cdot J_{a,AB'}}{e^{\Delta E/RT} + 2} + J_{a,AB'}$$

Hierbei stellt  $J_{g,AB}$ ,  $J_{g^*,AB}$  und  $J_{a,AB}$  die Kopplungskonstanten des Protons A mit dem Proton B und  $J_{g,AB'}$ ,  $J_{g^*,AB'}$  und  $J_{a,AB'}$  die Kopplungskonstanten des Protons A mit dem Proton B' in den drei Konformeren (gauche, gauche\* und anti) und  $e^{\Delta E/RT}$  den Boltzmannfaktor dar. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (siehe Abschnitt 3.3.2.2.2) können die optimalen Werte für die Kopplungskonstanten sowie für die Energiedifferenz  $\Delta E$  aus der Auftragung von  $J_{AB}$  und  $J_{AB'}$  über der Temperatur bestimmt werden. **Abb. 4.1-4** zeigt die Auftragung der beiden Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und  $J_{AB'}$  von **3e** über der Temperatur mit den angepassten Funktionen (**Gl. 3.3-9**) und den bestimmten Parametern. Durch die unabhängige Behandlung der beiden Messreihen für die Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und  $J_{AB'}$  erhält man für die Energiedifferenz je zwei Werte.

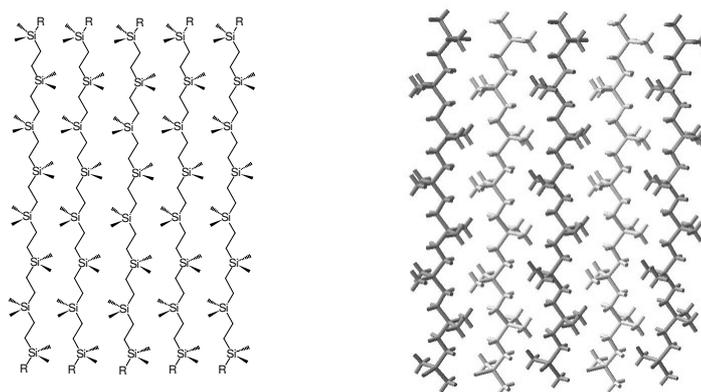


**Abb. 4.1-4:** Temperaturabhängigkeit der beiden geminalen Kopplungskonstanten der Methylenprotonen in **3e** und den durch nichtlineare Regression bestimmten Parametern.

Bei sehr hohen Temperaturen, bei denen die drei Konformere mit nahezu gleichen Anteilen von je einem Drittel vorliegen, streben die beiden Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und  $J_{AB'}$  auf einen gemeinsamen Grenzwert zu. Extrapoliert man die beiden Funktionen für Temperaturen gegen unendlich, so erhält man für  $J_{AB}$  einen Wert von 7.8 Hz und für  $J_{AB'}$  8.1 Hz. Die beiden Werte sind sich ähnlich, jedoch etwas höher als die aus **Gl. 3.3-5** und **3.3-6** berechnete Kopplungskonstante von 7 Hz. Bei einer Extrapolation gegen sehr kleine Temperaturen, bei denen alle Ethylengruppen in der anti-Konformation vorliegen, erhält man für die Kopplungskonstante  $J_{aAB}$  3.2 Hz und für  $J_{aAB'}$  15.4 Hz. Dies entspricht sehr gut den aus der Karplus-Beziehung abgeleiteten Werten für eine Kopplung über Diederwinkel von 60° und 180° (siehe **Gl. 3.3-5** Abschnitt 3.3.2.1). Für die Energiedifferenz der beiden Konformere erhält man 6.4 bzw. 7.0 kJ · mol<sup>-1</sup>. Deren relativ große Abweichung voneinander ist hauptsächlich auf das nicht ausreichend große Temperaturintervall in dem die Messung durchgeführt wurde und die große Streuung der Messwerte bei kleinen Temperaturen zurückzuführen. Eine vollständige Ausnutzung des Flüssigbereichs des benutzten Lösungsmittels (Toluol-d<sup>8</sup>) war nicht möglich, da die Differenz der chemischen Verschiebung der Methylen-signale bei Abkühlung abnimmt. Damit werden die Spektren zunehmend komplizierter und es konnten bei tiefen Temperaturen keine ausreichend genauen Kopplungskonstanten bestimmt werden.

Aus der Energiedifferenz  $\Delta E$  von 6.4 bzw. 7.0 kJ · mol<sup>-1</sup> ergibt sich mit der Boltzmann-Gleichung bei Raumtemperatur für die gauche-Konformere einen Anteil von ca. 11 bzw. 13 % im Gleichgewicht. Damit liegt zwar der Hauptteil der einzelnen Ethyleneinheiten als anti-Rotamer gestreckt vor, jedoch ist für längere Ketten mit einer großen Zahl Ethyleneinheiten wesentlich häufiger eine Abwinklung der gesamten Kette zu erwarten. Keine Aussagen können jedoch über die Rotation um die SiC-Bindung getroffen werden, die die Anzahl möglicher Konformere zusätzlich erhöhen. M. A. Mazo *et al.* geben Torsionspotentiale für Carbosilandendrimere an, die keine signifikante Energiedifferenz zwischen den Minima des Potentials bei Rotation um die CSi-Bindung erkennen lassen<sup>[352]</sup>. Jedoch ist schwer abzuschätzen, ob diese Werte übertragen werden können.

Das wenig flexible Verhalten der Ethyleneinheiten ist jedoch sicherlich ein Grund, weshalb viele dieser Verbindungen Feststoffe sind. Da die Feststoffe entweder amorph sind oder in sehr dünnen, unregelmäßig übereinander gelagerten Plättchen kristallisieren, konnten keine Einkristalle von ausreichender Qualität erhalten werden, um zusätzliche Informationen aus einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Zudem kann nicht von der Konformation im Festkörper auf die Konformation in der Schmelze oder Lösung geschlossen werden. Eine weitere, die Kristallisation begünstigende Eigenschaft der Carbosilane mit Ethyleneinheiten, ist die alternierende Ausrichtung der SiMe-Einheiten in einer linearen Kette. Um dies zu verdeutlichen ist in **Abb. 4.1-5** den Strukturformeln eine mit dem MM+-Kraftfeld optimierte Simulation von Verbindung **2g** mit R = Cl gegenübergestellt.



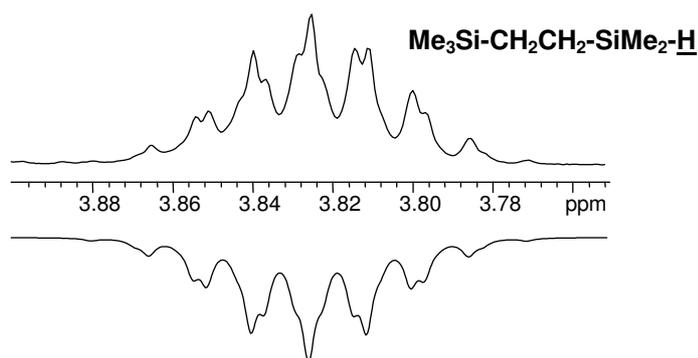
**Abb. 4.1-5:** Ineinander „verzahnte“ Anordnung von Silanketten mit Gegenüberstellung eines Ausschnitts aus einer Simulation mit dem MM+-Kraftfeld.

Man erkennt, dass sich die Methylgruppen einer Kette lückenlos in die freien Bereiche im Strang eines Nachbarmoleküls einfügen, wodurch sich die Moleküle förmlich miteinander „verzahnen“. Die Tendenz zur Kristallisation ist jedoch keine gewünschte Eigenschaft für

eine Flügelgruppe in einem Mesogen, deren Aufgabe es ist die Struktur zu stören und das Kristallisieren zu beeinträchtigen.

#### 4.1.2.3.3 SiH-Gruppen

Ein weiteres sehr charakteristisches Signal zeigen die SiH-Protonen in der SiMe<sub>2</sub>H-Einheit. Es handelt sich um ein breites Multiplett, das aus den  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zu den Methylenprotonen und den Methylprotonen resultiert. Typische Werte der chemischen Verschiebung finden sich im Bereich von 3.83 bis 3.84 ppm mit einer  $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstante von 179.8 Hz. Die Kopplung zu den Methylgruppen führt zu einer Aufspaltung in sieben Linien. Die Kopplung zu den Methylenprotonen führt zu einer weiteren Aufspaltung des Multipletts. Unter der Annahme, dass die beiden Kopplungen des SiH-Protons zu den beiden Protonen der benachbarten Methyleninheit gleich groß sind, konnte das Multiplett von Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>H (**1c**) simuliert werden (siehe **Abb. 4.1-6**).



**Abb. 4.1-6:** Gegenüberstellung des Protonensignals der SiH-Einheit von **1c** (oben) und der Simulation dieses Signals (unten).

Für die Simulation wurde die Kopplungskonstante mit den Methylprotonen aus deren Dublett mit 3.63 Hz abgelesen, und die Kopplungskonstante zur Methyleninheit wurde zu 2.75 Hz angepasst.

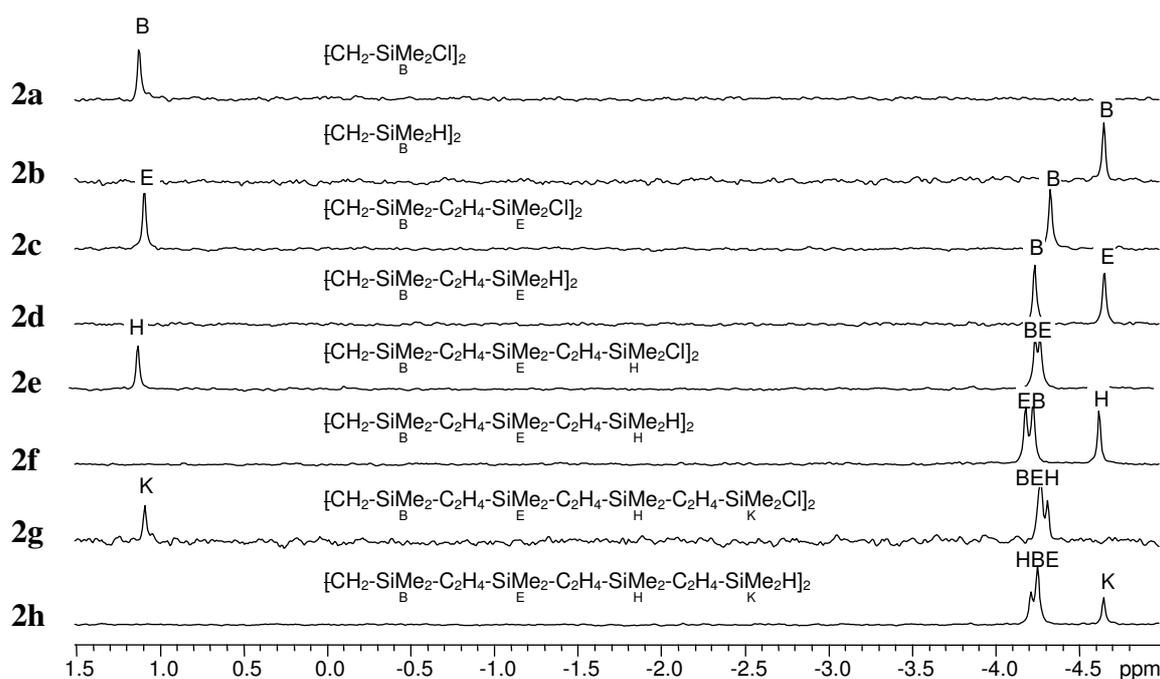
#### 4.1.2.4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Bedingt durch die gute Löslichkeit der Carbosilane in aprotischen Lösungsmitteln, können stark konzentrierte Proben verwendet, und die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ohne großen Aufwand aufgenommen werden. In der näheren Umgebung der Kettenenden besitzen die  $^{13}\text{C}$ -Kerne charakteristische chemische Verschiebungen. Im inneren Bereich der Moleküle bereitet die

oft große Anzahl sehr ähnlicher Baueinheiten Probleme. Eine sichere Zuordnung ist hier oft nur durch  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren möglich (siehe Abschnitt 3.1.1.2 und 3.1.1.3). Zur Zuordnung der Signale können auch deren relative Intensitäten herangezogen werden, da das Ausmaß des NOE bei ähnlichen Gruppen vergleichbar ist.

#### 4.1.2.4.1 Me-Gruppen

Es hat sich bewährt, die Spektren der aufeinander aufbauenden Silane gegenüberzustellen um die Veränderungen der chemischen Verschiebung der Signale von im Syntheseweg aufeinander folgenden Verbindungen zu vergleichen. In **Abb. 4.1-7** sind Ausschnitte der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Verbindungen **2a** - **2h** abgebildet. Die einzelnen Signale sind entsprechend der im Experimentellen Teil angewandten Nomenklatur benannt.



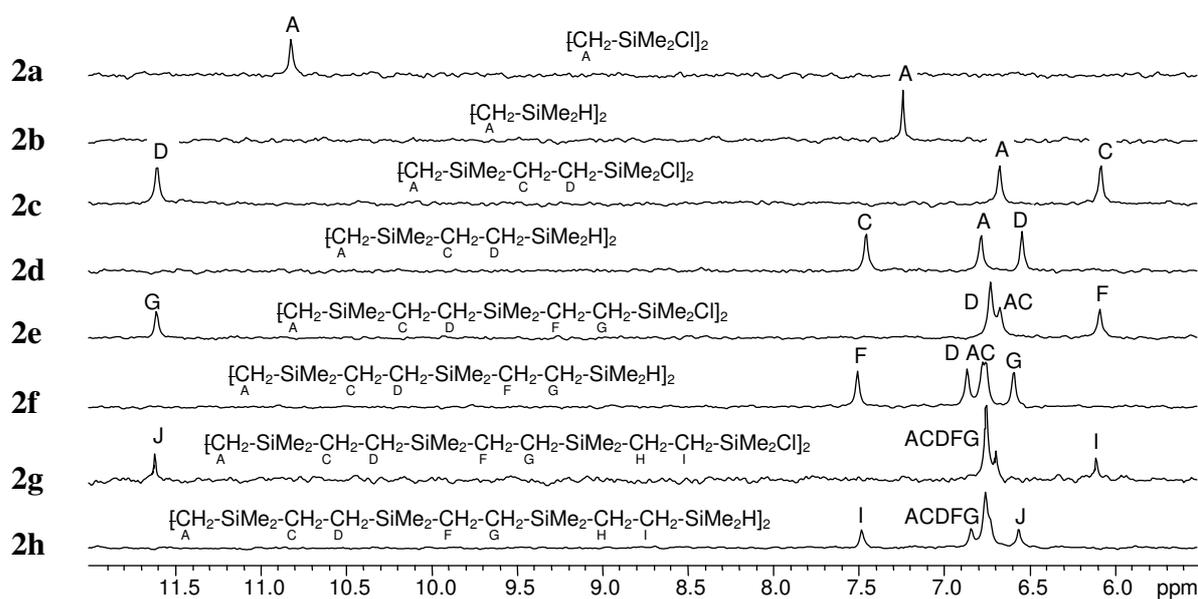
**Abb. 4.1-7:** Gegenüberstellung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Methylbereichs der Verbindungen **2a** - **2h**.

Die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen treten bei ca.  $-4.3$  ppm in Resonanz. Abweichungen von diesem Wert treten an den Kettenenden je nach Substituent auf. So bewirkt ein Chlorsubstituent durch seinen Elektronendichte verringernden Charakter eine Tieffeldverschiebung zu  $1.1$  ppm. Substituiert man Chlor gegen Wasserstoff so erfahren die an die  $\text{SiH}$ -Einheit gebundenen Methylgruppen eine schwache Hochfeldverschiebung von  $0.3$  ppm und man findet ein Signal zwischen  $-4.6$  und  $-4.7$  ppm. Eine Ausnahme bilden die  $\text{SiMe}_2\text{O}$ -Einheiten der Silane

**3b** - **3d**, da ihre Signale hochfeldverschoben in einem Bereich von  $-0.1$  bis  $-0.2$  ppm liegen. Häufig können für die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methylgruppen aufgrund ihrer hohen Intensität  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignale beobachtet werden. Die gefundenen  $^1J_{\text{CSi}}$ -Kopplungskonstanten sind wenig variabel und liegen bei ca. 50 Hz.

#### 4.1.2.4.2 $\text{CH}_2$ -Gruppen

Die Signale der Methylengruppen im Inneren Bereich der Ketten von **2e** - **2h**, erfahren keine Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die Substitution am Kettenende. Aus dem arithmetischen Mittel der Signale von **2e** - **2h** wurde der Grundwert für das unsubstituierte Silangerüst von 6.75 ppm mit einer Abweichung um  $\pm 0.02$  ppm gefunden. Auf diesen Wert werden die folgenden Betrachtungen zum Substituenteneinfluss bezogen. Um Rundungsfehler so gering wie möglich zu halten, werden die chemischen Verschiebungen mit zwei Nachkommastellen Genauigkeit angegeben. Eine Auftragung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a** - **2h** für den Bereich der Methylenheiten zeigt **Abb. 4.1-8**.



**Abb. 4.1-8:** Gegenüberstellung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Bereichs der Methylengruppen von **2a** - **2h**.

Man erkennt für die Kettenden der Struktur  $\text{XMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2-$  je nach Substituent  $\text{X} = \text{H}$  oder  $\text{Cl}$  charakteristische Veränderungen der chemischen Verschiebungen der benachbarten Methylengruppen relativ zum Grundwert von 6.75 ppm (s. o.). So bewirkt die Chlordimethylsilylfunktion in den Silanen **2c**, **2e**, **2g** und **1d** eine Tieffeldverschiebung der benachbarten  $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2$ -Gruppe zu 11.61 ppm. Für die in der Kette folgende Methylenheit

$\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$  findet man jedoch eine Hochfeldverschiebung zu 6.10 ppm. Der Baustein  $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$  zeigt nur noch eine geringe Beeinflussung durch die Funktionalität des Kettenendes mit einer Verschiebung von 6.70 ppm. Der Wechsel des Substituenteneinflusses von der direkt benachbarten zur übernächsten Funktion wird auch bei SiH-Substitution in **2d**, **2f**, **2h** und **1e** gefunden. Diese Einheit bewirkt jedoch im Gegensatz zur Chlordimethylsilylgruppe eine Hochfeldverschiebung des Signals der benachbarten Methylengruppe zu 6.57 ppm und für die übernächste Methyleneinheit  $\text{HMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$  eine Tieffeldverschiebung zu 7.51 ppm. Diese Tieffeldverschiebung, relativ zum Grundwert des Bindungsgerüsts mit 6.75 ppm, setzt sich auch auf die  $\text{HMe}_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ -Einheit mit einem Signal bei 6.87 ppm fort. In den monofunktionalen Silanen **1d** - **1g** bewirkt die  $\text{SiMe}_3$ -Endgruppe eine Tieffeldverschiebung der benachbarten Methyleneinheit zu 8.87 ppm. Auf die folgenden Methylengruppen übt diese Funktionalität keinen signifikanten Einfluss mehr aus. Die SiO-Einheit in **3b** - **3d** verschiebt die Signale der Nachbarmethyleneinheit zu tieferem Feld. So findet man z. B. für **3d** eine chemische Verschiebung von 10.41 ppm. In **Tab. 4.1-3** sind die gefundenen Substituenteneinflüsse in  $\text{XSiMe}_2\text{-C}^{\text{A}}\text{H}_2\text{-C}^{\text{B}}\text{H}_2\text{-SiMe}_2\text{-C}^{\text{C}}\text{H}_2$ - auf die benachbarten Methyleneinheiten als Differenz der chemischen Verschiebung zum Grundwert von 6.75 ppm zusammengestellt.

**Tab. 4.1-3:** Zusammenstellung der Einflüsse des Substituenten X auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Signale in  $\text{XSiMe}_2\text{-C}^{\text{A}}\text{H}_2\text{-C}^{\text{B}}\text{H}_2\text{-SiMe}_2\text{-C}^{\text{C}}\text{H}_2$ -Fragmenten.

X	$\Delta\delta\text{C}_\text{A}$ [ppm]	$\Delta\delta\text{C}_\text{B}$ [ppm]	$\Delta\delta\text{C}_\text{C}$ [ppm]
Cl	+ 4.86	- 0.65	- 0.05
O	+ 3.66	- 0.65	+ 0.06
Me	+ 2.12	-	-
H	- 0.18	+ 0.76	+ 0.12

Unter der Annahme der Additivität dieser Verschiebungsdifferenzen konnten auch für den  $\text{OSiMe}_2$ -Substituenten der Silane **3b** - **3d** die Substituenteneinflüsse bestimmt werden, indem der Einfluss des benachbarten SiCl- oder SiH-Substituenten auf die jeweilige Position berücksichtigt wurde. Nimmt man wiederum an, dass sich diese Effekte additiv verhalten, können chemische Verschiebungen mit Hilfe dieser Inkremente auch für mehrfach substituierte Ethyleneinheiten wie z. B. die Verbindungen  $\text{XMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  (**2a**) und  $\text{X} = \text{H}$  (**2b**) vorausgesagt werden. Hier sind die Methyleneinheiten chemisch äquivalent und beide sind gleichzeitig einmal in direkter, aber auch jeweils einmal in übernächster

Nachbarschaft an eine funktionelle Einheit gebunden. Der Vorzeichenwechsel im Einfluss des Substituenten von erster zu zweiter Nachbarschaft, führt zu einer Mittelung und damit einer abweichenden Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale in den Verbindungen **2a** und **2b**. Für **2a** kann die chemische Verschiebung zu  $6.75 + 4.86 - 0.65 = 10.96$  ppm berechnet werden. Das entsprechende Signal wird im Experiment in guter Übereinstimmung bei 10.83 ppm gefunden. Für Verbindung **2b** berechnet man  $6.75 - 0.18 + 0.76 = 7.31$  ppm. Der experimentelle Wert liegt bei 7.23 ppm. Die beiden Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si}-\underline{\text{C}}^{\text{A}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  (**1b**) und  $\text{X} = \text{H}$  (**1c**) stellen ebenfalls disubstituierte Ethylene dar. So berechnet man ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für **1b** für das  $^{13}\text{C}$ -Signal von A:  $6.75 + 2.12 - 0.65 = 8.22$  ppm (experimentell: 8.13 ppm) und für **3b**  $6.75 + 2.12 + 0.76 = 9.63$  ppm (experimentell: 9.55 ppm). Die Zuordnung der Signale der Methylengruppen wurde für alle Verbindungen mit Hilfe von HC-Korrelationsexperimenten abgesichert. Da die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen für die in dieser Arbeit synthetisierten Carbosilane gut reproduzierbar sind, ist nun auch ohne die Aufnahme von 2D-Spektren für ähnliche Verbindungen eine relativ sichere Zuordnung der Signale möglich geworden.

#### 4.1.2.5 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Wie bereits im Theoretischen Teil unter Abschnitt 3.1.1.4 geschildert, hat sich die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zur zentralen Analysenmethode für die in dieser Arbeit synthetisierten Carbosilane entwickelt. Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Signale werden in sehr charakteristischer Weise durch die Substituenten beeinflusst, da diese hier direkt an das Siliziumatom gebunden sind. Im inneren Bereich längerer Ketten streben die chemischen Verschiebungen der  $\underline{\text{Si}}\text{Me}_2$ -Einheiten einem Wert von ca. 5.6 ppm zu. Zur Veranschaulichung sind in **Abb. 4.1-9**, in Analogie zu Abschnitt 4.1.2.4, die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Verbindungen **2a - 2h** zusammengestellt. Auch für den  $^{29}\text{Si}$ -Kern bewirkt der Chlorsubstituent eine sehr charakteristische Tieffeldverschiebung der Signale zu 32.8 bis 32.9 ppm. Der stark elektronenziehende Charakter des Chlorsubstituenten wirkt sich über das Bindungsgerüst bis auf den  $^{29}\text{Si}$ -Kern der benachbarten Dimethylsilyleinheit aus. Man findet hier noch immer eine geringfügige Tieffeldverschiebung um 0.4 ppm zu 6.0 ppm. In der Verbindung  $\text{Me}_2\underline{\text{Si}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  (**3e**) summiert sich dieser Effekt für die zentrale Dimethylsilyleinheit auf 6.4 ppm, da hier zwei  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Reste an das betrachtete Siliziumatom gebunden sind. Durch Überführung der SiCl- in SiH-Funktionen tritt eine starke Hochfeldverschiebung der Signale auf und man findet Signale zwischen -9.9 und -10.2 ppm.

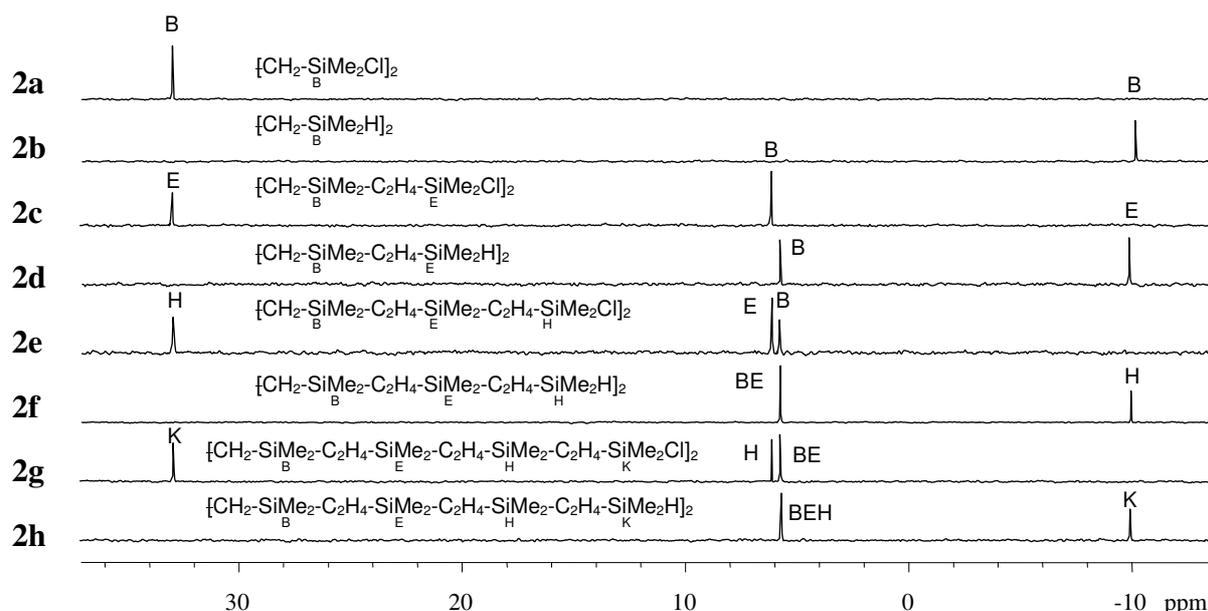


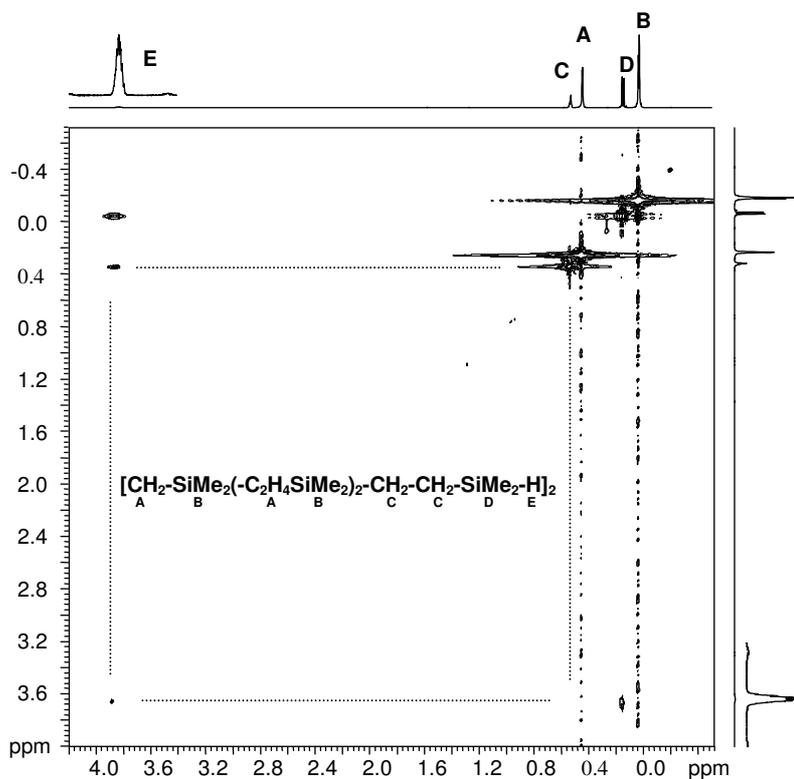
Abb. 4.1-9: Gegenüberstellung der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 2a - 2h.

Die  $\text{SiMe}_2\text{O}$ -Einheiten der Verbindungen **3b** - **3d** zeigen Signale zwischen 7.9 und 8.1 ppm. Die Signale der  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten im Inneren der Ketten überlagern sich meist oder liegen zu nah beieinander um eine sichere Zuordnung treffen zu können. Auch  $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -Korrelations-experimente sind in diesen Fällen nicht mehr anwendbar. Dieser Umstand schmälert jedoch nicht die Effizienz der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zur Kontrolle des Reaktionsablaufs und der Reinheit der Substanzen.

#### 4.1.2.6 2D-NMR-Spektroskopie

Als unentbehrlich für die Signalzuordnung hat sich die Kombination verschiedener zweidimensionaler NMR-Methoden erwiesen. Im Folgenden werden an einigen Beispielen die Aussagen, die mit Hilfe dieser Methoden gewonnen werden können, erläutert. Das einfachste der 2D-Verfahren die HH-COSY-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.3.1.1) fand bei der Zuordnung der Multipletts der Methyleneinheiten der SiH-terminierten Silane eine Anwendung. Die Methylengruppen in  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ -Einheiten zeigen „singulettartige“ Signale die nicht sicher über ihre chemischen Verschiebungen von weiteren Methylensignalen unterschieden werden können (siehe Abschnitt 4.1.2.3). Da jedoch eine  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen den Methylene- und den SiH-Protonen in dem  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ -Fragment existiert, kann von letzteren ausgehend, eine Korrelation zwischen dem Signal der SiH- und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe

gefunden werden. Problematisch ist hier jedoch die geringe relative Signalintensität der SiH-Protonen (siehe **Abb. 4.1-10**).

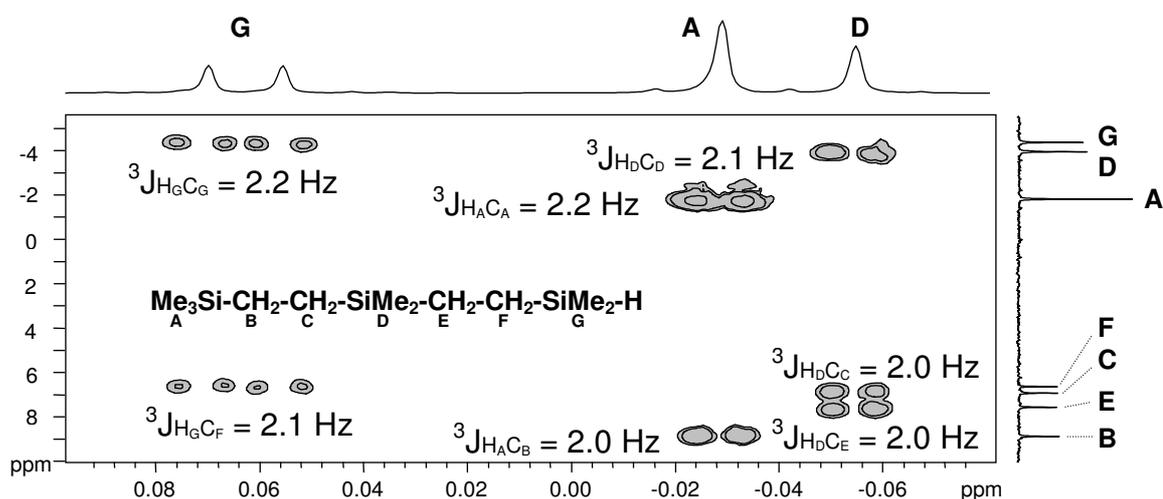


**Abb. 4.1-10:** HH-COSY-Spektrum mit den gegenübergestellten 1D-Protonenspektren von **2h** mit Zuordnung der Signale.

Das Signal des SiH-Protons wurde vergrößert abgebildet und die die Intensität des gesamten 2D-Spektrums ist stark erhöht gezeigt, um die gesuchten, sehr intensitätsschwachen Kreuzsignale zum SiH-Proton sichtbar zu machen. Die interessierende Korrelation wurde durch gepunktete Linien hervorgehoben. Das zweite Kreuzsignal ist nicht zu sehen, da seine Intensität zu gering ist. Das sichtbare Kreuzsignal jedoch verknüpft das SiH-Signal mit der am stärksten tieffeldverschobenen Signalgruppe der Methylenheiten, wodurch diese dem Multiplett der beiden benachbarten Methylengruppen  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$  zugeordnet werden kann.

Die Zuordnung der Signale in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde meist erst durch Korrelationsexperimente mit Protonen möglich. Ein Verfahren ist die gs-HMQC Technik (siehe Abschnitt 3.1.1.2) Um diese Methode zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CH}_2$ -Einheiten benutzen zu können, müssen die chemischen Verschiebungen der Protonen in diesen Einheiten bekannt sein. In Frage kommen dabei im Wesentlichen die Bereiche der Kettenenden mit  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Einheiten, die charakteristischen Dubletts der  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Funktionen oder der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen in den monofunktionalen Silanen, die über relative Integrale gut identifizierbar sind. Jedoch bereitet die Zuordnung vieler  $^{13}\text{C}$ -Signale Probleme,

da die Signale der gebundenen Protonen von anderen Signalen überlagert werden und nicht zugeordnet werden können. Zusätzliche Informationen liefert die Korrelation von Protonen mit  $^{13}\text{C}$ -Signalen über  $^2J_{\text{HC}}$ - und  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen z. B. mit dem gs-HMBC-Experiment (siehe Abschnitt 3.1.1.3). In **Abb. 4.1-11** ist der Bereich der Korrelationssignale der Methylprotonen mit  $^{13}\text{C}$ -Kernen über  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen aus dem gs-HMBC-Spektrum von **1e** gezeigt.



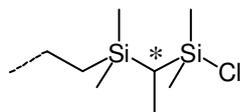
**Abb. 4.1-11:** Ausschnitt aus dem HC-gs-HMBC-Spektrum von **1e** mit 1D-Protonen- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und Signalzuordnungen sowie den gefundenen long-range-HC-Kopplungskonstanten.

Es ist deutlich die Dublettaufspaltung der Signale auf Grund der fehlenden  $^{13}\text{C}$ -Entkopplung zu erkennen. Die long-range-Kopplungskonstanten können direkt aus dem Spektrum abgelesen werden und sind zusammen mit den getroffenen Zuordnungen vermerkt. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von C und E wurde über das Korrelationssignal der  $^2J_{\text{H}_F\text{C}_E}$ -Kopplung, das hier nicht gezeigt ist, getroffen. Die gefundenen  $^3J$ -Kopplungskonstanten liegen alle im Bereich von ca. 2.0 bis 2.2 Hz. Eine interessante Zuordnungshilfe sind die  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen der Methylgruppen innerhalb der  $\text{SiMe}_2$ -Funktionen über den Kopplungsweg  $^1\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-^{13}\text{C}_\text{H}_3$ . Diese ersetzen die separate Messung eines HMQC-Spektrums, da sie gleichzeitig die Zuordnung der Methylsignale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erlauben.

#### 4.1.3 Nebenreaktionen

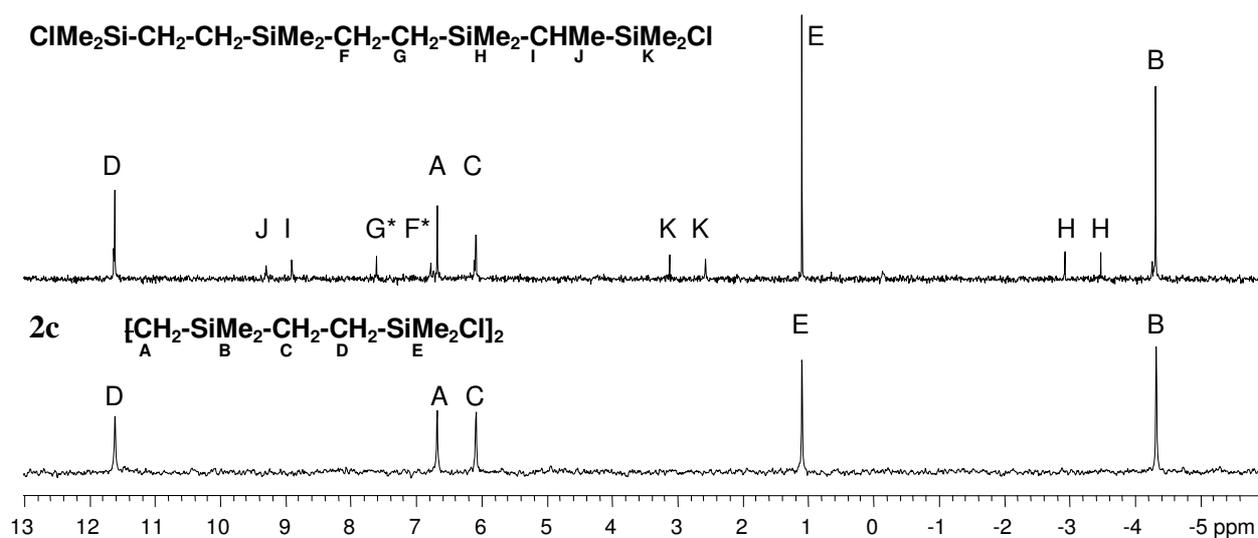
Eine stets beobachtete Nebenreaktion ist die  $\beta$ -Addition der SiH-Bindung an die Doppelbindung der Vinylgruppen während der Hydrosilylierung <sup>[343, 353]</sup>. Da die so dargestellten Silane meist Feststoffe bilden, kann das  $\beta$ -Isomer durch Kristallisation aus Hexan (Isomerenge-

misch) bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  vom  $\alpha$ -Isomer abgetrennt werden. Die  $\beta$ -Addition führt zur Isomerisierung der Endgruppen, deren Struktur in **Schema 4.1-8** gezeigt ist.



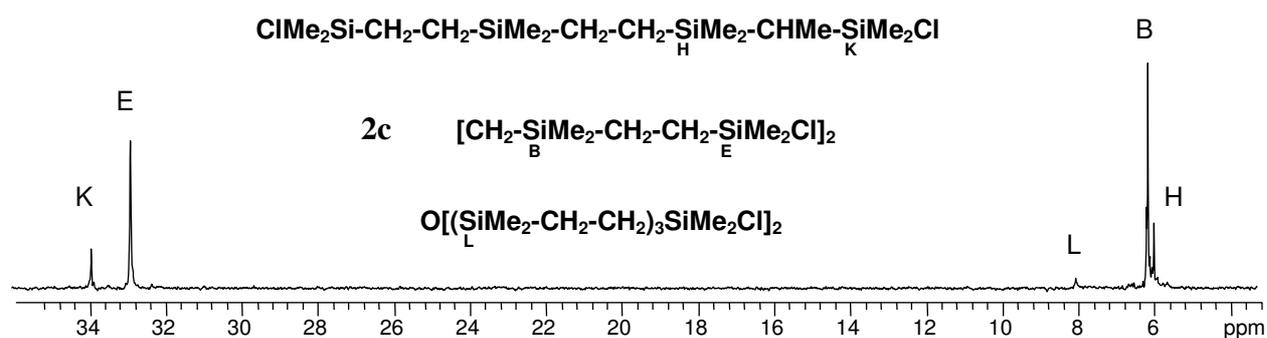
**Schema 4.1-8:** Struktur des durch die  $\beta$ -Addition der SiH-Bindung an die C=C-Doppelbindung gebildeten Nebenprodukts.

Für die kohlenstoffgebundene Methylgruppe wird im Protonenspektrum ein Dublett bei 1.11 ppm mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7.6 Hz gefunden. Dieses Signal liegt gut isoliert von anderen Signalen und wurde deshalb zur Bestimmung des Anteils an Defekten über die relativen Integrale genutzt. Das CH-Proton zeigt durch die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zur Methylgruppe ein Quartett bei 0.23 ppm im Protonenresonanzspektrum das oft nicht gefunden wird, da es eine sehr geringe Intensität besitzt. Durch das Stereozentrum des \*CHMeSiSi'-Fragments, sind die Methylgruppen der Dimethylsilyleinheiten diastereotop und zeigen getrennte Singuletts. Für die SiMe<sub>2</sub>Cl-Einheit findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei 0.43 ppm. Das zweite zu erwartende Signal konnte nur in einem HC-gs-HMQC-Spektrum gefunden werden. Es liegt bei 0.41 ppm und wird von den entsprechenden Methylprotonen des  $\alpha$ -Additionsprodukts verdeckt. So zeigen die Methylgruppen der zweiten Dimethylsilyleinheit ebenfalls zwei Signale bei 0.03 und 0.05 ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** findet man eine Reihe zusätzlicher Signale (siehe **Abb 4.1-12**).



**Abb. 4.1-12:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** mit Anteilen des  $\beta$ -Additionsprodukts (oben) und der gereinigten Substanz **2c** (unten). Die Zuordnung der mit \* gekennzeichneten Signale ist nicht spektroskopisch gesichert.

Dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) des aus der Mutterlauge der Umkristallisation von **2c** erhaltenen Rückstands wurde das Spektrum der gereinigten Verbindung gegenübergestellt (unten). Die Methylgruppe J zeigt ein Signal bei 9.3 ppm und der CH-Gruppe I kann das Signal bei 8.9 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden, wobei HC- und HSi-gs-HMQC-Spektren als Zuordnungshilfe herangezogen wurden. Sowohl für die diastereotopen Methylgruppen der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Einheit findet man zwei Signale bei 2.6 und 3.1 ppm, als auch für die Methylgruppen der zweiten Dimethylsilyleinheit bei  $-3.5$  und  $-2.9$  ppm. Die zusätzlichen Signale bei 6.8 und 7.6 ppm sind möglicherweise den Methylengruppen F und G zuzuordnen, jedoch konnte kein spektroskopischer Beweis erbracht werden. Die  $\beta$ -Additionsprodukte zeigen auch im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zusätzliche Signale neben den Signalen des Hauptprodukts (siehe **Abb. 4.1-13**). Da sich diese wenig von den Signalen des Hauptproduktes **2c** unterscheiden, sind sie leicht zuzuordnen.



**Abb. 4.1-13:**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** mit Anteilen des  $\beta$ -Additionsprodukts und Hydrolyse der  $\text{SiCl}$ -Bindungen zu  $\text{SiOSi}$ -Einheiten und Zuordnungen der Signale.

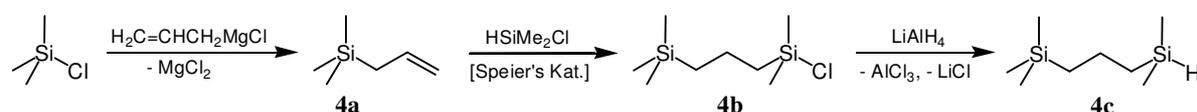
Man findet ein im Vergleich zum  $\text{SiCl}$ -Baustein in **2c** zu tieferem Feld verschobenes Signal bei 33.9 ppm und für die  $\text{SiC}_4$ -Einheit ein Signal bei 5.9 ppm, das geringfügig zu höherem Feld verschoben ist (siehe **Abb. 4.1-13**). Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein zusätzliches Signal bei 8.0 ppm (L), das aus der partiellen Hydrolyse von  $\text{SiCl}$ -Bindungen zu  $\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2$ -Einheiten resultiert. Die Aufarbeitung der  $\text{SiH}$ -terminierten Carbonsilane durch Filtration durch Kieselgel kann ebenfalls durch Hydrolyse zur Bildung von  $\text{SiOSi}$ -Einheiten führen. Die Verbindungen **3b** - **3d** enthalten eine  $\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2$ -Gruppe als Funktionalität, deren Signal im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls bei 8.0 ppm liegt. Diese Methylgruppen weisen ebenfalls recht charakteristische Verschiebungen von 0.04 ppm im  $^1\text{H}$ - und  $-0.2$  ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf.

## 4.2 Kettenförmige Carbosilane mit Propyleneinheiten

### 4.2.1 Synthese

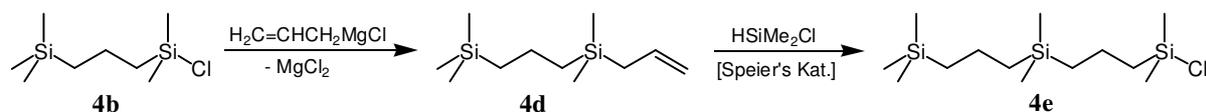
#### 4.2.1.1 Monofunktionale Carbosilane

In Analogie zu den Carbosilanen mit Ethyleneinheiten (siehe Abschnitt 4.1) wurden im Rahmen dieser Arbeit auch kettenförmige Carbosilane mit Propyleneinheiten synthetisiert. Auch hier wurden Substanzen mit einem sowie zwei funktionalen Enden dargestellt. Der Ausgangsstoff für die monofunktionalen Carbosilane ist Allyltrimethylsilan (**4a**), welches durch die Umsetzung von Chlortrimethylsilan mit Allylmagnesiumchlorid in Diethylether zugänglich ist. Die Syntheseroute wird von Y. Yamamoto *et al.* erwähnt<sup>[354]</sup>, jedoch wird keine detaillierte Synthesevorschrift angegeben. J. Slutsky und H. Kwart geben jedoch eine Vorschrift für eine analoge Reaktion mit Allylmagnesiumbromid an<sup>[355]</sup>. An diese angelehnt wurde Allyltrimethylsilan (**4a**) dargestellt und im Anschluss der platinkatalysierten Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan unterworfen um 6-Chlor-2,2,6-trimethyl-2,6-disilaheptan (**4b**) zu erhalten. Dieses wurde durch Destillation bei 192 °C und Normaldruck gereinigt<sup>[356]</sup>. Durch die Reaktion von **4b** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether erhält man 2,2,6-Trimethyl-2,6-disilaheptan (**4c**) (siehe **Schema 4.2-1**), welches durch schonende Kugelrohrdestillation bei ca. 83 °C und 25 mbar gereinigt wird.



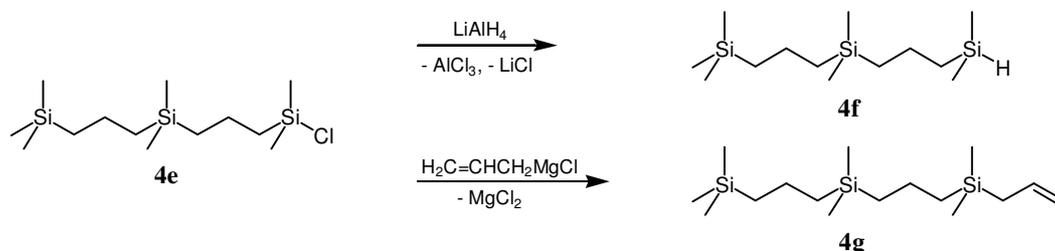
**Schema 4.2-1:** Synthese von 2,2,6-Trimethyl-2,6-disilaheptan (**4c**) durch Alkylierung von Chlortrimethylsilan mit Allylmagnesiumchlorid zu **4a**<sup>[354, 355]</sup>, dessen Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan zu **4b**<sup>[356]</sup> und Umsetzung von **4b** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **4c**.

Die Verbindung **4c** ist mehrfach in der Literatur beschrieben worden, jedoch ist keine Synthesevorschrift angegeben<sup>[342, 357]</sup>. Die Umsetzung von **4b** mit Allylmagnesiumchlorid zum Kettenaufbau führt zu Verbindung **4d**, die durch Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan zu **4e** umgesetzt wird (siehe **Schema 4.2-2**).



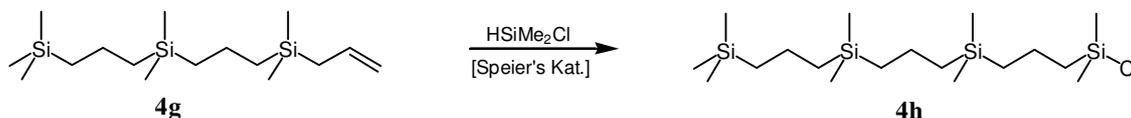
**Schema 4.2-2:** Alkylierung von 6-Chlor-2,2,6-trimethyl-2,6-disilaheptan (**4b**) mit Allylmagnesiumchlorid zu **4d** und dessen Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan zu **4e**.

Die Verbindung **4d** wurden durch Vakuumdestillation bei 65 °C und 3 mbar und **4e** zwischen 102 und 105 °C bei 2 mbar gereinigt. Das Allylsilan **4d** und alle weiteren monofunktionalen Carbosilane wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben. Durch Umsetzung von **4e** mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Allylmagnesiumchlorid werden die Verbindungen **4f** und **4g** erhalten (siehe **Schema 4.2-3**).



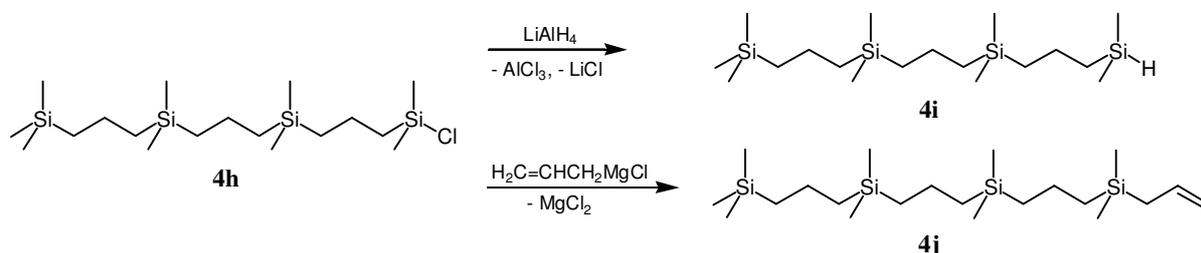
**Schema 4.2-3:** Umsetzung von **4e** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **4f** und mit Allylmagnesiumchlorid zu **4g**.

Für die hochsiedenden Silane **4f** - **4l** ist eine Reinigung durch Kugelrohrdestillation möglich, jedoch konnte aufgrund der hohen Reinheit der Substanzen auf eine derartige Reinigung verzichtet werden. **4g** wird mit Dimethylchlorsilan zu Verbindung **4h** umgesetzt (siehe **Schema 4.2-4**).



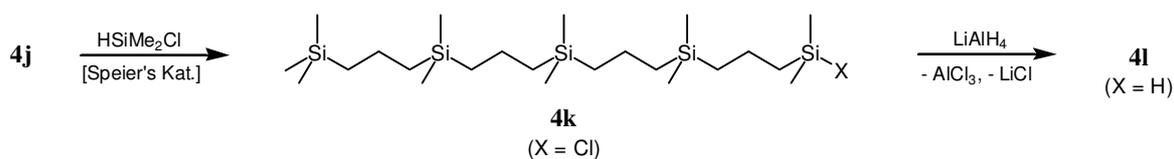
**Schema 4.2-4:** Hydrosilylierungsreaktion von **4g** mit Chlordimethylsilan zu **4h**.

Durch Reaktion von **4h** mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließender Alkylierung mit Allylmagnesiumchlorid erhält man **4i** und **4j** (siehe **Schema 4.2-5**).



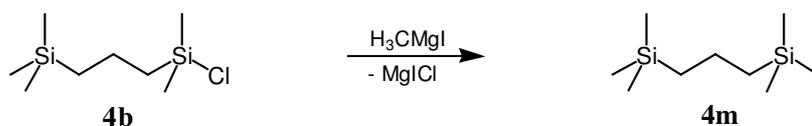
**Schema 4.2-5:** Umsetzung von **4h** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **4i** und mit Allylmagnesiumchlorid zu **4j**.

Durch erneute Hydrosilylierung von **4j** erhält man das chlorterminierte Carbosilan **4k** mit fünf Siliziumatomen in der Kette. Dieses wird durch Austausch des Chloratoms mittels Lithiumaluminiumhydrid gegen ein Wasserstoffatom in die SiH-terminierte Verbindung **4l** überführt (siehe **Schema 4.2-6**).



**Schema 4.2-6:** Hydrosilylierung von **4j** mit Chlordimethylsilan zu **4k** und Umsetzung von **4k** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **4l**.

Um ein einfaches, hydrolyseunempfindliches Silan für spektroskopische Vergleichsmessungen zu erhalten, wurde **4b** mit Methylmagnesiumiodid zu **4m** alkyliert<sup>[349]</sup> (siehe **Schema 4.2-7**).

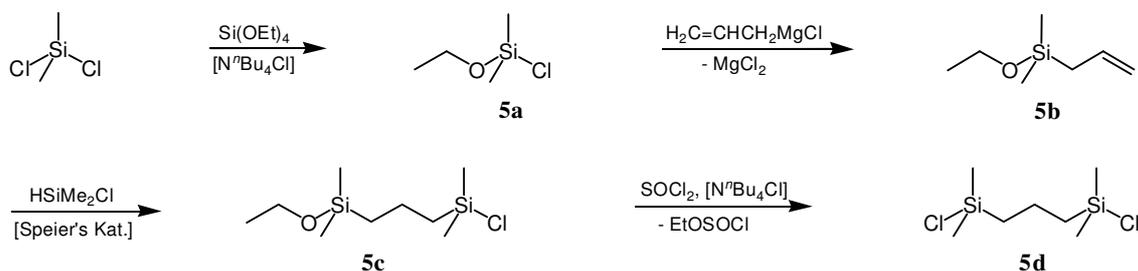


**Schema 4.2-7:** Synthese von **4m** durch Alkylierung von **4b** mit Methylmagnesiumiodid.

#### 4.2.1.2 Bifunktionale Carbosilane mit gerader Anzahl an Siliziumatomen

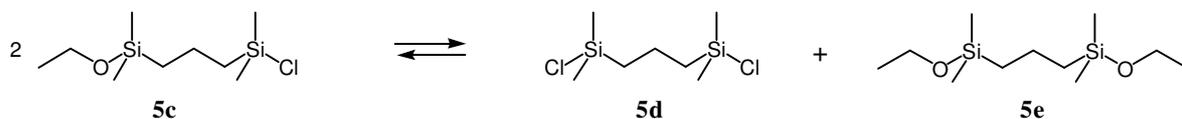
Als Ausgangsstoff für die bifunktionalen kettenförmigen Carbosilane mit gerader Anzahl an Siliziumatomen diente 2,6-Dichlor-2,6-dimethyl-2,6-disila-heptan (**5d**) (siehe **Schema 4.2-8**) Nifant'ev *et al.*<sup>[358]</sup> beschreiben die Synthese von **5d** ausgehend von 1,3-Dibrompropan durch Umsetzung mit Magnesium und Dimethylchlorsilan zu  $\text{HMe}_2\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{H}$  (**5f**) und anschließende Halogenierung mittels Zinntetrachlorid zu **5d**. Dieser Syntheseweg konnte nicht nachvollzogen werden, da wie L. C. Costa und G. M. Whitesides beschreiben, bei der Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Magnesium hauptsächlich Cyclopropan gebildet wird<sup>[359]</sup>. T. Ganicz *et al.* beschreiben die Hydrosilylierung von Allylchlordimethylsilan mit Chlordimethylsilan zu **5d**<sup>[345]</sup>. Ishikawa *et al.* geben ebenfalls eine Vorschrift zur Synthese von **5d** über eine mit Aluminiumhalogenid katalysierte Chlor-Methyl-Austauschreaktion an<sup>[360]</sup>. Um **5d** zu erhalten wurde jedoch eine neuartige Syntheseroute beschritten, die von Dichlordimethylsilan ausgeht, das mit Tetraethoxysilan zu einer Mischung von Chlorethoxydimethylsilan (**5a**) und Chlortriethoxysilan umgesetzt wird<sup>[361]</sup>. **5a** wurde destillativ von gebildetem Chlortriethoxysilan und überschüssigem Tetraethoxysilan abgetrennt und anschließend mit Allylmagnesiumchlorid zu **5b** alkyliert, welches anschließend mit Chlordimethylsilan zu **5c** hydrosilyliert wurde. Eine vergleichbare Alkylierung von Diethoxydimethylsilan mit Allylmagnesiumbromid zu **5b** beschreiben L. D. Nasiak und H. W. Post<sup>[362]</sup>. V. J. Tortorelli und M. Jones Jr. geben ebenfalls eine Vorschrift für die Synthese von **5b** an, die jedoch auf der Alkohololyse von Allylchlordimethylsilan beruht<sup>[363]</sup>. Durch Erhitzen von **5c**

in Thionylchlorid mit einer katalytischen Menge *n*-Butylammoniumchlorid wurde **5d** erhalten (siehe **Schema 4.2-8**).



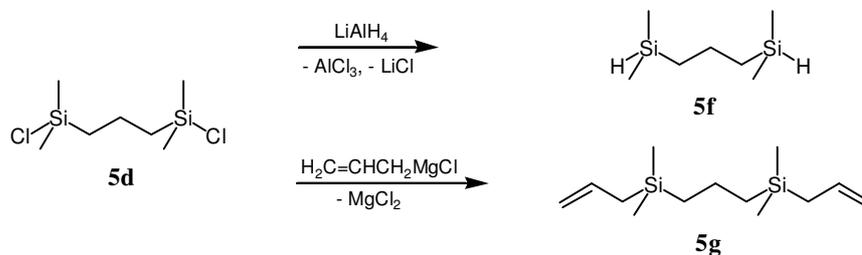
**Schema 4.2-8:** Reaktionsschema zur Synthese von 2,6-Dichlor-2,6-dimethyl-2,6-disila-heptan (**5d**) durch Umsetzung von **5c** mit Thionylchlorid und einer katalytischen Menge an *n*-Butylammoniumchlorid. **5c** wurde durch die Umsetzung von Dichlordimethylsilan zu Chlorethoxydimethylsilan (**5a**) nach E. A. Chernyshev et al. <sup>[361]</sup>, dessen Alkylierung zu **5b** und die anschließende Hydrosilylierung von **5b** erhalten.

**5c** ist nicht literaturbekannt. Die Reinigung durch Destillation schlug jedoch fehl, da sich ein möglicherweise durch HCl-Spuren katalysiertes Gleichgewicht zwischen **5c** und Anteilen der zweifach chlorterminierten (**5d**) und der doppelt ethoxyterminierten Spezies (**5e**) einstellt, wie <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigten (siehe **Schema 4.2-9**).



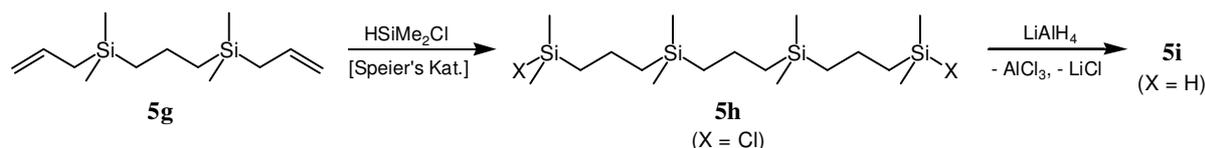
**Schema 4.2-9:** Gleichgewichtsreaktion zwischen der unsymmetrisch disubstituierten Verbindung **5c** und den beiden symmetrisch disubstituierten Verbindungen **5d** und **5e**.

**5d** ist die Stammverbindung für eine Reihe weiterer Carbosilane. Durch Metathese mit Lithiumaluminiumhydrid und durch Alkylierung mit Allylmagnesiumchlorid sind die Verbindungen **5f** <sup>[345]</sup> und **5g** <sup>[364]</sup> zugänglich (siehe **Schema 4.2-10**).



**Schema 4.2-10:** Umsetzung von **5d** mit Lithiumaluminiumhydrid nach Ganicz et al. zu **5f** <sup>[345]</sup> und mit Allylmagnesiumchlorid zu **5g** <sup>[364]</sup>.

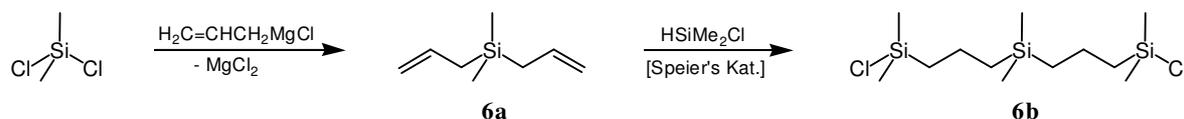
Durch Hydrosilylierung von **5g** mit Chlordimethylsilan und anschließende Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid ist über **5h** die Verbindung **5i** zugänglich (siehe **Schema 4.2-11**).



**Schema 4.2-11:** Hydrosilylierung von **5g** mit Chlordimethylsilan zu **5h** und dessen Umsetzung von **5h** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **5i**.

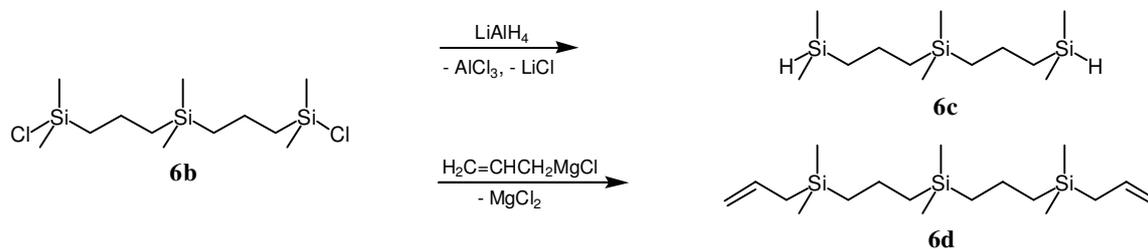
#### 4.2.1.3 Bifunktionale Carbosilane mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen

Die Synthese der bifunktionalen Carbosilane mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen in der Kette ist wesentlich weniger aufwändig. Eine Vielzahl derartiger Verbindungen (**6b** - **6e** und **6g**), welche als Ausgangsstoffe zur Synthese siliciumhaltiger Makrozyklen dienen, wurden von R. Corriu und J. Masse beschrieben<sup>[365]</sup>. Als Alkylierungsreagenz wurde Allylmagnesiumbromid verwendet und als Hydrosilylierungskatalysator Platin auf Kohlenstoff. Der Ausgangsstoff Diallyldimethylsilan (**6a**) ist durch Alkylierung von Dichlordimethylsilan zugänglich<sup>[366]</sup> und wird mit Chlordimethylsilan zu **6b** umgesetzt (siehe **Schema 4.2-12**).



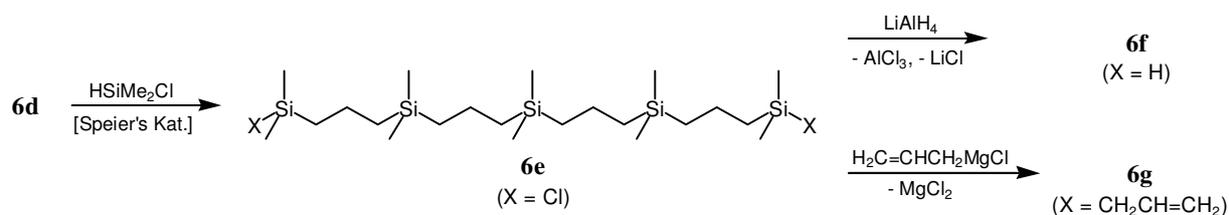
**Schema 4.2-12:** Synthese von Diallyldimethylsilan **6a** durch Alkylierung von Dichlordimethylsilan mit Allylmagnesiumchlorid nach V. I. Zhun et al.<sup>[366]</sup> und Hydrosilylierung von **6a** mit Chlordimethylsilan zu **6b** nach R. Corriu und J. Masse<sup>[365]</sup>.

Durch Umsetzung von **6b** mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Allylmagnesiumchlorid werden die Verbindungen **6c** und **6d** dargestellt (siehe **Schema 4.2-13**).



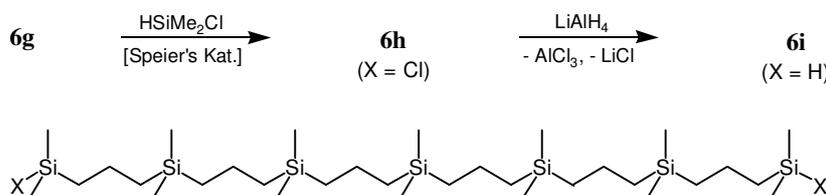
**Schema 4.2-13:** Umsetzung von **6b** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **6c** und Alkylierung von **6b** mit Allylmagnesiumchlorid zu **6d** nach R. Corriu und J. Masse<sup>[365]</sup>.

Durch erneute Hydrosilylierung von **6d** erhält man **6e**, das mit Lithiumaluminiumhydrid zu der nicht literaturbekannten Verbindung **6f** und mit Allylmagnesiumchlorid zu der wiederum von Corriu und Masse beschriebenen Verbindung **6g** umgesetzt wird (siehe **Schema 4.2-14**).



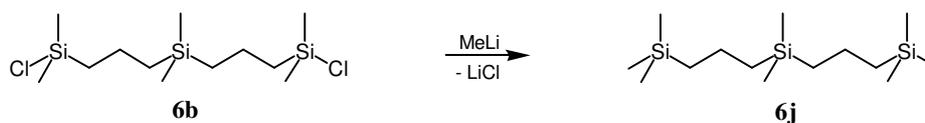
**Schema 4.2-14:** Synthese von **6e** und **6g** nach R. Corriu und J. Masse<sup>[365]</sup> und Umsetzung von **6e** mit Lithiumaluminiumhydrid zu **6f**.

Das zweifach allylterminierte Carbosilan **6g** dient der Synthese der nicht literaturbekannten Verbindungen **6h** und **6i** (siehe **Schema 4.2-15**).



**Schema 4.2-15:** Synthese der Carbosilane **6h** und **6i**.

Um ein weiteres, hydrolyseunempfindliches Silan für spektroskopische Vergleichsmessungen zu erhalten wurde **6b** mit Methylolithium alkyliert.



**Schema 4.2-16:** Synthese von **6j** durch Alkylierung von **6b** mit Methylolithium.

Verbindung **6j** wird nach Vakuumdestillation zwischen 106 und 111 °C und 5 mbar mit einer Ausbeute von 81 % erhalten (siehe **Schema 4.2-16**). Die Synthese von **6j** aus dem Bistrichlorosilylderivat wird von S. G. Durgaryan *et al.* beschrieben, allerdings werden lediglich IR-Daten angegeben<sup>[367, 368]</sup>.

## 4.2.2 Charakterisierung

### 4.2.2.1 Elementaranalyse

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2.1 geschildert wurde, bereitet auch hier die erschwerte Verbrennbarkeit der Carbosilane Probleme bei der C,H-Analyse. In **Tab. 4.2-1** sind für die Verbindungsreihe  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_n\text{H}$  für  $n = 1$  bis 4 (**4c**, **4f**, **4i** und **4l**) die berechneten und gefundenen C- und H-Anteile zusammengestellt.

**Tab. 4.2-1:** Gegenüberstellung der berechneten und mittels EA gefundenen C- und H-Anteile der Verbindungen **4c**, **4f**, **4i** und **4l**. Zum Vergleich wurde der Grenzwert für eine Kette mit unendlich vielen Wiederholungseinheiten angegeben.

Verbdg.	n	C <sub>ber.</sub> [%]	C <sub>gef.</sub> [%]	H <sub>ber.</sub> [%]	H <sub>gef.</sub> [%]
<b>4c</b>	1	55.09	55.08	12.71	13.13
<b>4f</b>	2	56.84	56.70	12.48	12.83
<b>4i</b>	3	57.66	57.35	12.37	12.68
<b>4l</b>	4	58.14	57.99	12.30	12.65
	∞	59.91		12.07	

Die gefundenen Kohlenstoffanteile liegen bei allen Proben niedriger als erwartet, was auf die Bildung von Siliciumcarbid zurückzuführen ist. Bei den leicht flüchtigen und deshalb leichter verbrennbaren Silanen **4c** und **4f** ist die Abweichung gering und nimmt für die nicht flüchtigen Silane zu. Der gefundene Wasserstoffanteil ist generell zu groß im Vergleich zum erwarteten Wert. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann jedoch nicht gegeben werden. Mit zunehmender Molekülgröße nimmt der Einfluss der Endgruppen deutlich ab und die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile streben in einer Verbindungsklasse rasch einem durch das zugrundeliegende Gerüst der Carbosilane bestimmten Grenzwert zu. In **Tab. 4.2-1** sind zur Verdeutlichung dieses Effekts die beiden Grenzwerte für den Kohlenstoff- und den Wasserstoffanteil einer sehr großen Kette der Formel  $(C_3H_6SiMe_2)_\infty$  angegeben. Besonders deutlich ist die Annäherung an den erwarteten Grenzwert für den Wasserstoffanteil zu erkennen, der für **4l** nur noch eine Differenz von 0.23 % aufweist. Ebenso ist die Differenz zwischen **4i** und **4l** mit 0.07 % sehr gering. Da die Streuung der gefundenen Werte jedoch generell 0.3 - 0.4 % beträgt, ist die Methode offensichtlich nicht mehr für die Unterscheidung einzelner Verbindungen innerhalb einer Verbindungsklasse geeignet. So wird auch für den Kohlenstoffanteil zwischen **4i** und **4l** eine Differenz von 0.48 % erwartet und die Messwertstreuung liegt mit ca. 0.3 % ebenfalls sehr nah an der Messwertdifferenz.

#### 4.2.2.2 FT-IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie wird wiederum zur Detektion charakteristischer funktioneller Gruppen eingesetzt. Diese Gruppen dienen zum Einen dazu, die Vollständigkeit von Umsetzungen zu kontrollieren, aber auch die Bildung von Nebenprodukten zu erkennen. So ist die Umsetzung

der Doppelbindungen in den Allylgruppen mit SiH-Funktionen während der Hydrosilylierungsreaktionen durch das Verschwinden der C=C-Valenzbande bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  nachvollziehbar. Eine störende Nebenreaktion, die während der Hydrosilylierungsreaktion häufig auftritt, ist die Isomerisierung der  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Funktionen zu  $\text{SiCH}=\text{CHMe}$ -Einheiten<sup>[369]</sup> (siehe Abschnitt 4.2.3). Diese Doppelbindungen zeigen eine geringfügig, jedoch sehr charakteristisch zu kleineren Wellenzahlen verschobene Bande bei  $1619\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden im Bereich von  $2900 - 2950\text{ cm}^{-1}$  können den Valenzschwingungen der CH-Fragmente und die Banden im Bereich von  $3060 - 3080\text{ cm}^{-1}$  den =CH-Gruppen zugeordnet werden. Für die SiH-Valenzschwingung ist, wie schon in Abschnitt 4.1.2.2 beschrieben, eine starke Bande bei ca.  $2112\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Mit steigender Kettenlänge nimmt jedoch deren Signalintensität ab, da der Anteil der SiH-Funktion ebenfalls relativ zur Gesamtgröße des Moleküls abnimmt. Diesen Effekt beobachtet man ebenfalls für die C=C-Bande die z. B. bei dem Carbosilan **4j** nur noch schwach zu erkennen ist. Bei ca.  $1250\text{ cm}^{-1}$  findet man wieder die charakteristische  $\text{SiCH}_3$ -Deformationsschwingung (siehe Abschnitt 4.1.2.2).

#### 4.2.2.3 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Auch in den Systemen mit Propylengruppen führen die homonuklearen Kopplungen und geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen zu starken Signalüberlagerungen und damit zu meist schwer auswertbaren Spektren. Die Bestimmung relativer Integrale ist ein gutes Hilfsmittel der Signalzuordnung, insbesondere bei basisliniengetrennten Signalen oder Signalgruppen wie z. B. den Methylgruppen. Eine Simulation und Iteration von Teilspektren hat sich oft als sehr hilfreich, manchmal auch als unumgänglich erwiesen, um Signale zuzuordnen und homonukleare Kopplungskonstanten zu bestimmen.

##### 4.2.2.3.1 Me-Gruppen

Ein Strukturelement der Carbosilane **4a - 4m**, **5a - 5i** und **6a - 6j** sind SiMe-Gruppen. Ihre chemischen Verschiebungen sind stark von den direkt an die Siliziumatome gebundenen Substituenten abhängig. Jedoch ist praktisch keine Abhängigkeit zu weiter entfernten Funktionen wie  $\text{SiMe}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$  oder  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  zu erkennen. Eine Übersicht der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen in  $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{X}$ -Einheiten mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $(\text{CH}_2)_3$  gibt **Tab. 4.2-2**.

**Tab. 4.2-2:** Chemische Verschiebungen von SiMe-Gruppen in  $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{X}$ -Einheiten mit  $X = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{Me}$  und  $(\text{CH}_2)_3$ .

X	$\delta_{\text{CH}_3}$ [ppm]
Cl	0.40 - 0.41
H	0.06 - 0.07
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.01 - -0.01
Me	-0.01 - -0.02
$(\text{CH}_2)_3$	-0.01 - -0.03

Abgesehen von den Dubletts der SiMe<sub>2</sub>H-Einheiten bei 0.06 - 0.07 ppm mit einer <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstante von 3.6 Hz sind für alle diskutierten Methylgruppen Singulets zu finden. Dieser Umstand lässt die Bestimmung der chemischen Verschiebungen direkt aus dem Spektrum zu. Ebenfalls wird durch diesen Umstand die Bestimmung der relativen Integrale erleichtert. Diese sind häufig hilfreich bei der Zuordnung der Signale zu den einzelnen Struktureinheiten. So zeigen die Trimethylsilylendgruppen in den monofunktionalen Silanen **4b** - **4l** ein 1.5-fach größeres Signal und die zentralen SiMe<sub>2</sub>-Einheiten in den bifunktionalen Silanen **6b** - **6i**, die eine ungerade Anzahl an Siliziumatomen aufweisen, ein Signal mit der relativen Intensität von 0.5 im Vergleich zu den übrigen SiMe<sub>2</sub>-Einheiten. Heteronukleare Kopplungen zu <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-Kernen können aufgrund der hohen Signalintensität häufig als Satellitensignale gefunden werden. Die <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub>-Kopplungen sind mit 6.3 bis 7.0 Hz relativ klein und liegen deshalb sehr nah am Signalfuß, wohingegen die <sup>1</sup>J<sub>HC</sub>-Kopplungen mit 118 - 121 Hz weit größer sind.

#### 4.2.2.3.2 CH<sub>2</sub>-Gruppen

Eine weitere wichtige Struktureinheit der synthetisierten Carbosilane bilden die Propyleneinheiten des Typs SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si'. Diese stellen die Bausteine des Grundgerüsts der entsprechenden kettenförmigen, verzweigten aber auch der dendritischen Carbosilane dar. Je nach dem Substitutionsmuster an den Siliziumatomen verändern sich die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen charakteristisch. Generell liegen die Methylenprotonen der zentralen Einheit tieffeldverschoben zu den siliziumgebundenen Methylenprotonen. Die Differenz der chemischen Verschiebung ist ausreichend groß, um die Spektren als Spektren erster Ordnung betrachten zu können, was das direkte Ablesen der chemischen Verschiebung

aus diesen erlaubt. Im Folgenden sollen die Einflüsse der Struktur und des Substitutionsmusters auf die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen der Carbosilane **4b** - **4m**, **5d**, **5f** - **5i** und **6b** - **6j** diskutiert werden. Aufgrund der meist gleichen Anzahl identischer Methylenprotonen in einer Verbindung sind die relativen Integrale in diesem Fall keine Zuordnungshilfe. Eine Ausnahme stellen jedoch die zentralen Methyleinheiten der bifunktionalen Silane **5d** und **5f** - **5i** mit gerader Anzahl an Siliziumatomen dar. Diese weisen aufgrund der Symmetrie nur die halbe Intensität im Vergleich zu den anderen Methyleinheiten auf und können somit über ihre relativen Integrale zugeordnet werden. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen in den Propyleneinheiten der kettenförmigen Carbosilane, so streben diese für alle Verbindungen unabhängig von der Endgruppenfunktionalität im Inneren einer großen Kette auf zwei Grenzwerte zu. Diese Konvergenz ist für die inneren Methyleinheiten in  $\text{Me}_2\text{Si}(-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{B}}-\text{CH}_2^{\text{C}}-\text{SiMe}_2\text{X})_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$  in **Tab. 4.2-3** gezeigt. Die *n*-Propyleneinheiten  $(\text{CH}_2)_3$  werden zur Vereinfachung mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  abgekürzt

**Tab. 4.2-3:** Chemische Verschiebungen der Methyleinheiten in  $\text{Me}_2\text{Si}(-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{B}}-\text{CH}_2^{\text{C}}-\text{SiMe}_2\text{X})_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$ . Die mit \* gekennzeichneten Daten wurden einem  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -gs-HMQC-NMR-Spektrum entnommen, *n*-Propyleneinheiten sind mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  abgekürzt.

Verbdg.	X	$\delta_{\text{A}}$ [ppm]	$\delta_{\text{B}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]
<b>6b</b>	Cl	0.59	1.45	0.88
<b>6e</b>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$	0.56	1.34	0.57
<b>6h</b> *	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$	0.55	1.33	0.55

Mit zunehmender Kettenlänge nähern sich die chemischen Verschiebungen Grenzwerten an, die zwischen 0.55 und 0.56 ppm für die  $\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ - und 1.33 bis 1.34 ppm für die  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Einheiten liegen. In dieser Umgebung ist die chemische Verschiebung der Methylenprotonen unabhängig von den Substituenten an den Kettenenden. Deshalb werden diese beiden Grundwerte den folgenden Betrachtungen des Substituenteneinflusses zugrunde gelegt. In **Tab. 4.2-4** sind die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen in  $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{B}}-\text{CH}_2^{\text{C}}-\text{SiMe}_3$ -Einheiten, mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}$  aufgelistet. Die mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  abgekürzten Bausteine entsprechen wiederum den *n*-Propyleneinheiten  $(\text{CH}_2)_3$ .

**Tab. 4.2-4:** Chemische Verschiebungen der Methyleinheiten in  $XMe_2Si-CH_2^A-CH_2^B-CH_2^C-SiMe_3$  mit  $X = Cl, H, CH_2CH=CH_2, C_3H_6SiMe_2Cl$  und  $C_3H_6SiMe_2H$  mit  $C_3H_6 = (CH_2)_3$ .

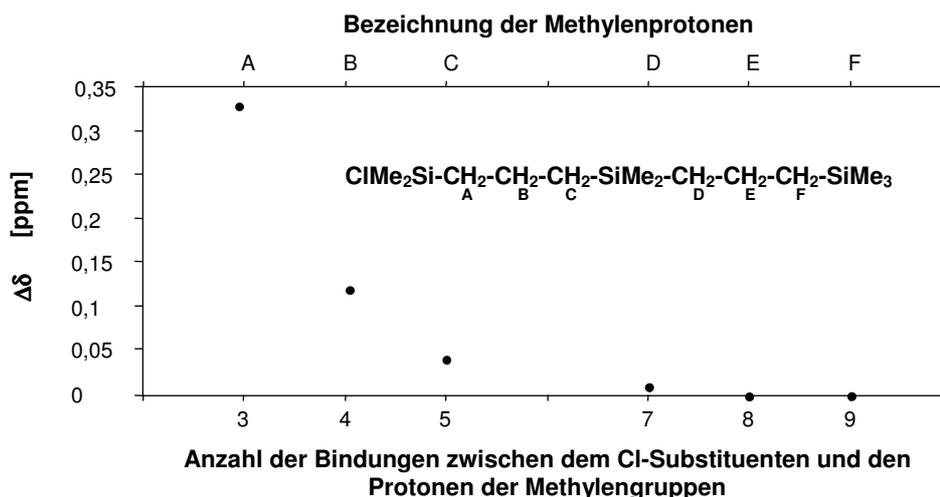
Verbdg.	X	$\delta_A$ [ppm]	$\delta_B$ [ppm]	$\delta_C$ [ppm]
<b>4b</b>	Cl	0.89	1.46	0.60
<b>4c</b>	H	0.66	1.40	0.58
<b>4d</b>	$CH_2CH=CH_2$	0.62	1.38	0.58
<b>4m</b>	Me	0.56	1.35	0.56
<b>4e</b>	$C_3H_6SiMe_2Cl$	0.57	1.34	0.56
<b>4f</b>	$C_3H_6SiMe_2H$	0.56	1.35	0.56

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen, so erkennt man eine Hochfeldverschiebung der Signale in der Reihe von  $X = Cl, H, CH_2CH=CH_2, Me, C_3H_6SiMe_2Cl$  und  $C_3H_6SiMe_2H$  für alle drei Methyleinheiten A, B und C. In **4e** und **4f** ist der Einfluss der Endgruppen nicht mehr erkennbar und die chemischen Verschiebungen erreichen die beiden Grenzwerte von ca. 0.56 und 1.34 ppm für das unsubstituierte Grundgerüst. Da dies ebenfalls für die Gruppe C gilt, kann geschlossen werden, dass sich die Trimethylsilylendfunktion neutral in Bezug auf das Carbosilangerüst verhält und keinen signifikanten Substituenteneffekt aufweist. Betrachtet man nicht die chemische Verschiebung der Methylenprotonen, sondern nur deren Differenz zu den Grundwerten des unsubstituierten Carbosilans, kann der Einfluss des Substituenten X von den Effekten des Carbosilangerüsts weitgehend isoliert und einfacher dargestellt werden. In **Tab. 4.2-5** sind die entsprechenden Differenzen der Daten aus **Tab. 4.2-4** zu den beiden Grenzwerten in Form von Inkrementen dieser Substituenten aufgelistet.

**Tab. 4.2-5:** Inkremente des Substituenteneinflusses auf die chemischen Verschiebungen der Methyleinheiten in  $XMe_2Si-CH_2^A-CH_2^B-CH_2^C-SiMe_3$  mit  $X = Cl, H, CH_2CH=CH_2, Me, C_3H_6SiMe_2Cl$  und  $C_3H_6SiMe_2H$ .

Verbdg.	X	$\Delta\delta_A$ [ppm]	$\Delta\delta_B$ [ppm]	$\Delta\delta_C$ [ppm]
<b>4b</b>	Cl	+ 0.33	+ 0.12	+ 0.04
<b>4c</b>	H	+ 0.10	+ 0.06	+ 0.02
<b>4d</b>	$CH_2CH=CH_2$	+ 0.06	+ 0.04	+ 0.02
<b>4m</b>	Me	0.00	+ 0.01	0.00
<b>4e</b>	$C_3H_6SiMe_2Cl$	+ 0.01	0.00	0.00
<b>4f</b>	$C_3H_6SiMe_2H$	0.00	- 0.01	0.00

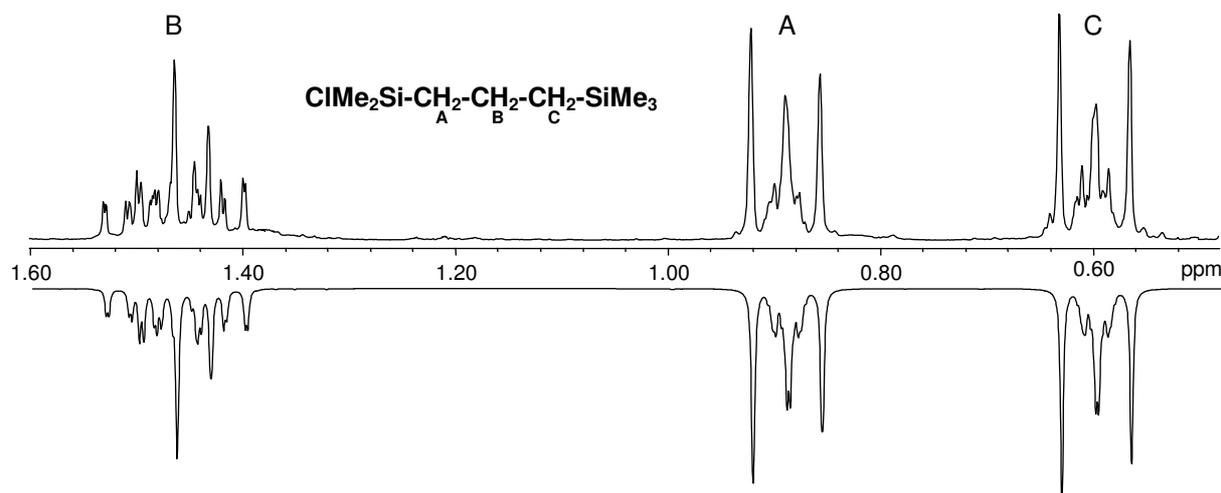
Wie für die Verbindungen **4b** - **4d** gut zu erkennen ist, schwächt sich der Effekt eines Substituenten mit zunehmender Anzahl der Bindungen zwischen dem Substituenten und der betrachteten Gruppe ab. So ist auf C ist nur noch ein sehr geringer Einfluss festzustellen, der jedoch bei der Signalzuordnung immer noch hilfreich ist. Um dies zu verdeutlichen sind in **Abb. 4.2-1** die gefundenen Inkremente aller Methylenheiten in **4e** entsprechend **Tab. 4.2-5** über der Anzahl der Bindungen zwischen Substituent und der betrachteten Gruppe aufgetragen.



**Abb. 4.2-1:** Auftragung des inkrementierten Einflusses  $\Delta\delta$  des Chlorsubstituenten in **4e** auf die chemischen Verschiebungen der Methylensignale über deren Entfernung zum Substituenten.

Die gefundenen Substituenteneffekte äußern sich alle in einer Tieffeldverschiebung der benachbarten Methylengruppen deren Ausmaß vom Charakter des Substituenten X abhängig ist. Ein Chlorsubstituent erniedrigt die Elektronendichte der entsprechenden Silylgruppe durch seine hohe Elektronegativität und bewirkt damit die größte für **4b** - **4f** gefundene Tieffeldverschiebung. Einen ähnlichen, jedoch deutlich schwächeren Effekt besitzt ein Proton als funktionelle Einheit. Der Einfluss der Allylgruppe ist mit einer Tieffeldverschiebung von 0,06 ppm gering und die beiden Alkylsubstituenten in **4e** und **4f** verändern die chemische Verschiebung praktisch nicht mehr signifikant, da sie selbst eine Struktur des Bindungsgerüsts darstellen. Die von 0,00 ppm abweichenden Werte für die Gruppe B in **4f** und **4m** sind auf Messungenauigkeiten und Rundungsfehler zurückzuführen. Jedoch gilt dies nicht für die sehr geringe Tieffeldverschiebung der Gruppe A von + 0,01 ppm in **4e**. Diese Tieffeldverschiebung ist in allen  $\text{ClMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCH}_2$ -Gruppen der Verbindungen **4e**, **4h**, **4k**, **5h**, **6e**, **6h**, **7e**, **7h**, **8e** und **8h** nachweisbar. Offensichtlich ist der starke Einfluss des Cl-Substituenten hier noch immer vorhanden (siehe **Abb. 4.2-1**). Für Substituenten wie H oder  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  wird dieser Einfluss nicht mehr gefunden. Homonukleare Kopplungskonstanten können, wie

dies auch schon in Abschnitt 4.1.2.3. beschrieben wurde, nicht direkt aus den Spektren abgelesen werden, obwohl es sich im Wesentlichen um Spektren erster Ordnung handelt. Die Protonen innerhalb der Methyleinheiten sind zwar auch hier chemisch, jedoch wiederum nicht magnetisch äquivalent, was zu einem komplizierten AA'MM'XX'- bzw. (AMX)<sub>2</sub> Spinsystem führt<sup>[350]</sup>. In **Abb. 4.2-2** ist einem Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4b** (oben) die entsprechende Simulation (unten) gegenübergestellt.



**Abb. 4.2-2:** Protonenspektrum von **4b** (oben) und dessen Simulation (unten).

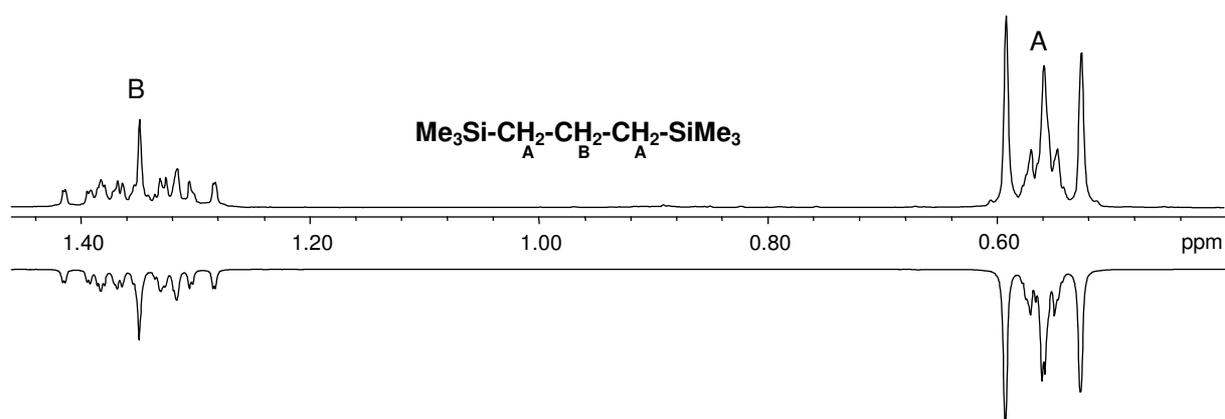
Da sich die Multipletts der Methyleinheiten in größeren Molekülen vielfach überlagern, ist die Simulation der Spektren nur für kleine Moleküle oder die im Spektrum separat erscheinenden Endgruppen größerer Moleküle möglich. In **Tab. 4.2-6** sind die Kopplungskonstanten für das System XMe<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub><sup>A</sup>-CH<sub>2</sub><sup>B</sup>-CH<sub>2</sub><sup>C</sup>-SiMe<sub>3</sub> aufgelistet.

**Tab. 4.2-6:** <sup>n</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstanten für die Propyleneinheit in XMe<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub><sup>A</sup>-CH<sub>2</sub><sup>B</sup>-CH<sub>2</sub><sup>C</sup>-SiMe<sub>3</sub> mit X = Cl (**4b**), H (**4c**) und CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**4d**).

X	<sup>2</sup> J <sub>H<sub>A</sub>H<sub>A</sub>'</sub> [Hz]	<sup>2</sup> J <sub>H<sub>B</sub>H<sub>B</sub>'</sub> [Hz]	<sup>2</sup> J <sub>H<sub>C</sub>H<sub>C</sub>'</sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>H<sub>A</sub>H<sub>B</sub></sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>H<sub>B</sub>H<sub>C</sub></sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>'</sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>H<sub>B</sub>H<sub>C</sub>'</sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>H<sub>A</sub>X</sub> [Hz]
Cl	-13.90	-13.16	-13.88	11.12	11.16	5.20	5.29	
H	-12.11	-11.28	-12.20	10.32	11.52	5.66	5.09	3.23
CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-11.56	-12.39	-11.60	11.41	11.20	5.15	5.24	

Man findet im Vergleich mit den für die (AB)<sub>2</sub>-Systeme der Carbosilane mit Ethyleneinheiten (siehe Abschnitt 4.1.2.3.2) bestimmten Kopplungskonstanten eine stärkere Streuung der Werte. Dies beruht im Wesentlichen auf der größeren Anzahl der zu iterierenden Parameter für ein (AMX)<sub>2</sub>-Spinsystem. Zusätzlich führt die Überlagerung der Multipletts mit den <sup>29</sup>Si-

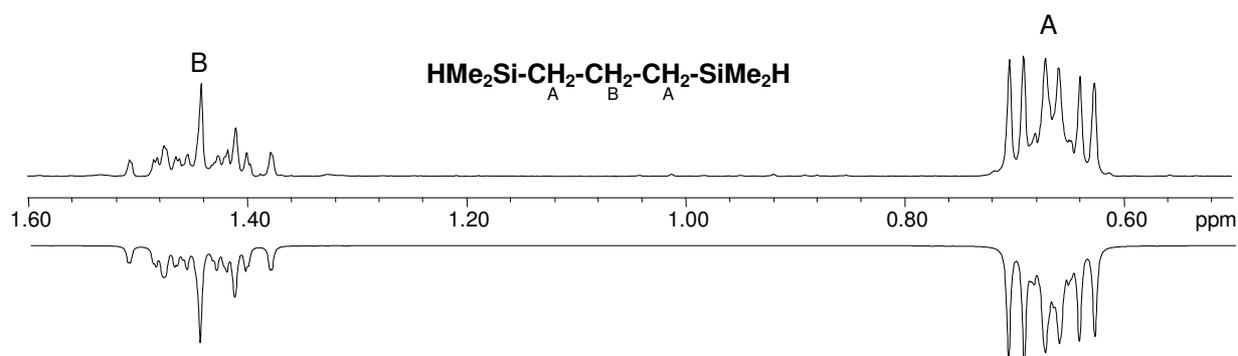
Satellitensignalen der intensitätsstarken Linien zu weiteren Abweichungen bei der Spektreniteration. Dieser Einfluss konnte durch  $^{29}\text{Si}$ -Entkopplung beseitigt werden, führte jedoch nicht zu wesentlich besseren Ergebnissen. Deshalb kann der Substituenteneinfluss auf die Kopplungskonstanten nicht sicher erkannt und nur allgemeine Aussagen getroffen werden. Das negative Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten wurde für die Iteration der Spektren auf Grund literaturbekannter Daten festgelegt <sup>[351]</sup>. Man findet relativ stark streuende Werte zwischen  $-11.3$  und  $-13.9$  Hz. Die vicinalen Kopplungskonstanten sind, wie auch schon bei der Iteration der  $(\text{AB})_2$ -Systeme der Ethyleneinheiten erkannt wurde, mit einem wesentlich geringeren Fehler behaftet als die Werte der geminalen Kopplungskonstanten. Diese liegen in einem Bereich von  $11.1 - 11.5$  Hz für die  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ - und  $^3J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}}$ -Kopplungen und  $5.1 - 5.3$  Hz für die  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ - und  $^3J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}}$ -Kopplungen. Eine deutliche Abweichung von diesen Werten zeigen jedoch die  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ - und die  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ -Kopplungen in der SiH-funktionalisierten Verbindung **4c** mit  $10.3$  und  $5.7$  Hz. Hier erhöht die Kopplung der Methylenprotonen A mit dem SiH-Proton die Iteration um zwei weitere Parameter und vergrößert deshalb auch den Fehler der Daten. Da diese Abweichung jedoch nur für die Kopplungskonstanten der an die  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppe gebundenen Methyleninheit gefunden wird, beruht diese möglicherweise auf deren geringem sterischen Anspruch der zu einer erhöhten Flexibilität dieses Molekülbereichs beiträgt. Für die symmetrischen Silane des Typs  $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  (**5d**),  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**5g**) und  $\text{Me}$  (**4m**, siehe **Abb. 4.2-3**) vereinfacht sich durch die höhere Symmetrie des Spinsystems die Iteration.



**Abb. 4.2-3:** Gegenüberstellung des gemessenen Protonenspektrums von **4m** (oben) und dessen Simulation (unten).

Das Spinsystem besitzt die Symmetrie  $D_{2h}$  mit einem Inversionszentrum, drei  $C_2$ -Achsen und drei Spiegelebenen. Damit verringert sich die Anzahl der zu iterierenden Parameter auf zwei chemische Verschiebungen und vier Kopplungskonstanten und macht die gewonnenen Daten

wesentlich sicherer. Komplizierter sind die Verhältnisse in der wasserstoffsubstituierten Verbindung **5f** (siehe **Abb. 4.2-4**).



**Abb. 4.2-4:** Gegenüberstellung des gemessenen Protonenspektrums von **5f** (oben) und dessen Simulation (unten).

Hier koppeln die beiden Methylenprotonen A zusätzlich mit den SiH-Protonen. Die Symmetrie des Spinsystems ( $D_{2h}$ ) bleibt erhalten, jedoch treten zwei weitere Parameter auf. Dies sind zum einen die chemische Verschiebung des SiH-Protons und andererseits dessen Kopplungskonstante zu den Protonen A. Beide Werte können allerdings zu 3.85 ppm und 3.53 Hz aus dem Spektrum abgelesen werden und müssen deshalb nicht mit iteriert werden. In **Abb. 4.2-4** ist die Simulation mit der abgelesenen Verschiebung der SiH-Protonen von **5f** gezeigt. In **Tab. 4.2-7** sind die Kopplungskonstanten für die Silane  $XMe_2Si-\underline{CH}^A_2-\underline{CH}^B_2-\underline{CH}^A_2-SiMe_2X$  mit  $X = Cl, H, CH_2CH=CH_2$  und Me aufgelistet.

**Tab. 4.2-7:** HH-Kopplungskonstanten für die Propyleneinheit in  $XMe_2Si-\underline{CH}^A_2-\underline{CH}^B_2-\underline{CH}^A_2-SiMe_2X$  mit  $X = Cl$  (**5d**),  $H$  (**5f**),  $CH_2CH=CH_2$  (**5g**) und Me (**4m**).

X	$^2J_{H_AH_A'}$ [Hz]	$^2J_{H_BH_B'}$ [Hz]	$^3J_{H_AH_B}$ [Hz]	$^3J_{H_AH_B'}$ [Hz]	$^3J_{H_AX}$ [Hz]
Cl	-13.87	-13.06	11.30	5.14	
H	-13.06	-12.36	10.52	5.67	3.53
$CH_2CH=CH_2$	-13.87	-13.06	11.30	5.14	
Me	-13.88	-13.16	11.16	5.29	

Die Streuung der durch Spektreniteration ermittelten Kopplungskonstanten ist hier wesentlich geringer als für die in **Tab. 4.2-6** gezeigten Werte. Man findet wieder geminale Kopplungen mit ca. -13.9 Hz für die Einheit A und etwas geringere Werte von -13.1 Hz in der Methylen-Gruppe B. Für die vicinalen Kopplungskonstanten findet man Werte von 11.2 - 11.3 und 5.1 -

5.3 Hz. Signifikante Abweichungen treten wiederum für die wasserstoffterminierte Verbindung **5f** auf. Zum Einen sind hier die beiden geminalen Kopplungskonstanten deutlich geringer, aber auch die  ${}^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ -Kopplungskonstante ist geringer und die  ${}^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'}$  ist größer als in den Silanen **4m**, **5d** und **5g**. Dieser Trend ist auch schon für **4c** in **Tab. 4.2-6** zu finden. Die geringere Differenz der beiden Kopplungskonstanten  ${}^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$  und  ${}^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'}$  kann durch einen geringeren Besetzungsunterschied zwischen dem *gauche*- und dem *anti*-Rotamer erklärt werden, der wiederum aus einer geringeren Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren resultiert. Dies liegt möglicherweise im geringeren räumlichen Anspruch des  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Substituenten im Vergleich zu den Cl-, Me-,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ - und  $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$ -Substituenten begründet. Insgesamt sind die beiden Kopplungskonstanten in Carbosilanen mit Propyleneinheiten einander mit 11.2 und 5.5 Hz wesentlich stärker angenähert als in den Carbosilanen mit Ethylengruppen (14.1 und 3.9 Hz, siehe Abschnitt 4.1.2.3.2). Daraus kann direkt auf eine geringere Energiedifferenz zwischen den *gauche*- und den *anti*-Konformeren und damit auf eine größere Flexibilität der Propyleneinheiten im Vergleich zu den Ethyleneinheiten geschlossen werden. Dies zeigt sich auch in der geringen Tendenz zur Kristallisation. Beim Abkühlen werden diese Silane immer zähflüssiger und gehen in einen glasartigen Zustand über. Dieses Verhalten macht die Silane mit Propyleneinheiten zu geeigneteren "Flügelgruppen" in Mesogenen als Silane mit Ethylengruppen. Weiterhin ist auch das in Abschnitt 4.1.2.3.2 beschriebene Verzahnen der Ketten ineinander nicht mehr möglich, was ebenfalls die Kristallisationsneigung verringert.

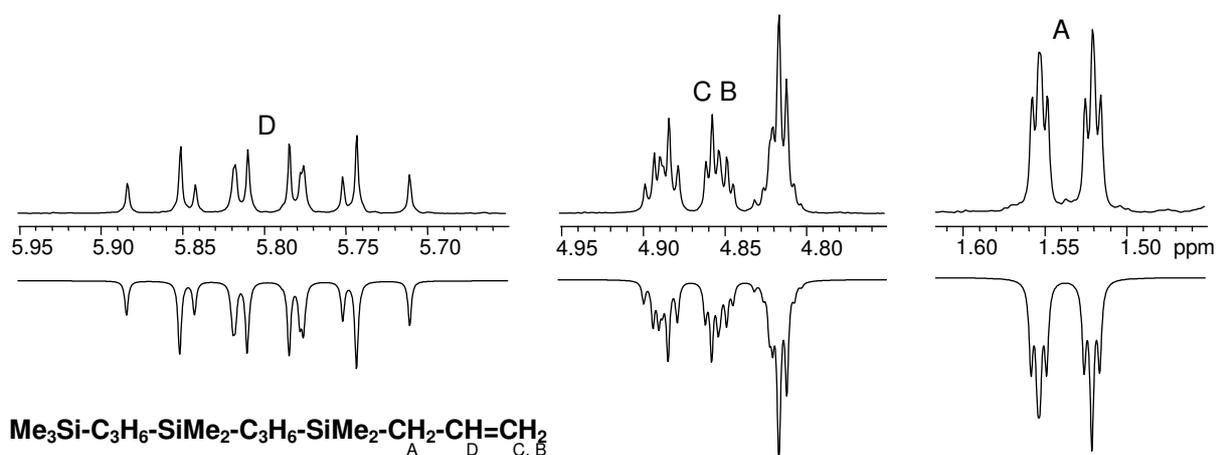
#### 4.2.2.3.3 SiH-Gruppen

Für die SiH-Protonen in **4c**, **4f**, **4i**, **4l**, **5f**, **5i**, **6c**, **6f** und **6i** wird zwischen 3.85 und 3.87 ppm ein Signal mit einer Aufspaltung zu einem Pseudononett gefunden. Die  ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung weist sowohl zu den Methyl- als auch zu den Methylenprotonen zufällig den gleichen Wert von 3.6 Hz auf. Weiterhin findet man mit einer  ${}^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstante von ca. 180 Hz die typischen  ${}^{29}\text{Si}$ -Satelliten im Spektrum.

#### 4.2.2.3.4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen

Die Allylgruppen in den Carbosilanen **4a**, **4d**, **4g**, **4j**, **5g**, **6a**, **6d** und **6g** zeigen kaum spezifische Abweichungen der chemischen Verschiebung untereinander, da die Strukturviel-

falt relativ begrenzt ist. Die =CH-Protonen sind bei ca. 5.79 ppm zu finden. Die Variation der chemischen Verschiebungen von 1.53 bis 1.54 ppm für die Methylenprotonen ist ebenfalls sehr gering. Für **5b** werden geringfügig abweichende chemische Verschiebungen von 1.55 und 5.72 ppm für die SiCH<sub>2</sub>- und die =CH-Gruppen gefunden. Die Teilspektren der SiCH<sub>2</sub>- wie auch der =CH-Einheiten sind erster Ordnung und deren chemische Verschiebungen direkt aus dem Spektrum ablesbar. Die beiden Protonen der =CH<sub>2</sub>-Einheit überlagern sich jedoch stark, und eine Bestimmung der Werte der chemischen Verschiebungen sowie die Zuordnung der beiden Signale über deren vicinale Kopplungskonstanten kann nur mit Hilfe der Spektrensimulation und Iteration erfolgen. In **Abb. 4.2-5** sind drei Ausschnitte aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4g** Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>A</sup>-CH<sup>B</sup>=CH<sub>2</sub><sup>C</sup> gezeigt, denen die simulierten Spektren gegenübergestellt sind.



**Abb. 4.2-5:** Gegenüberstellung von Ausschnitten aus dem gemessenen Protonenspektrum von **4g** (oben) und deren Simulation (unten).

Für die Simulation wurden folgende Parameter verwendet:  $\delta_{\text{A}} = 1.54$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = 4.83$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 4.85$  ppm,  $\delta_{\text{D}} = 5.79$  ppm,  ${}^2J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}} = 2.26$  Hz,  ${}^3J_{\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{D}} = 16.97$  Hz,  ${}^3J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{D}} = 10.07$  Hz,  ${}^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{D}} = 8.14$  Hz,  ${}^4J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C}} = -1.44$  Hz,  ${}^4J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} = -0.97$  Hz. Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden wiederum für die Simulation aus Literaturdaten vorgegeben<sup>[334]</sup>. Die für andere SiMe<sub>2</sub>All-Gruppen in Verbindungen dieses Typs bestimmten Kopplungskonstanten zeigen keine signifikanten Abweichungen von den diskutierten Werten. Die heteronuklearen Kopplungen zu den <sup>13</sup>C-Kernen können für die SiCH<sub>2</sub>- wie auch die =CH-Einheiten im Gegensatz zu den Kopplungen des =CH<sub>2</sub>-Bausteins direkt aus dem Spektrum abgelesen werden. So findet man für die <sup>1</sup>J<sub>HC</sub>-Kopplung in den SiCH<sub>2</sub>-Gruppen Kopplungskonstanten von 119 Hz und für =CH- 151 Hz. Die <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub>-Kopplung in den SiCH<sub>2</sub>-Fragmenten ist an der Verbreiterung des Signalfußes der Protonensignale zu erkennen, jedoch wegen ihrer geringen Größe ebenfalls nicht ablesbar (siehe **Abb. 4.2-5**).

#### 4.2.2.4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Bedingt durch die strukturelle Ähnlichkeit der verschiedenen  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den Carbosilanen **4b** - **4m**, **5c** - **5i** und **6b** - **6j** liegen deren Signale meist sehr nah beieinander oder überlagern sich teilweise. Eine Zuordnung der Signale ist deshalb recht aufwändig. Aufgrund der meist gleichen Anzahl identischer  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Einheiten in einer Verbindung sind die Intensitäten der Signale nur selten eine Zuordnungshilfe. Für eine sichere Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale ist meist die Aufnahme geeigneter HC-Korrelationsspektren wie gs-HMQC und gs-HMBC (siehe Abschnitt 3.3.1.2 und 3.3.1.3) nötig. Als hilfreich bei der Signalzuordnung hat sich auch hier der sorgfältige Vergleich der Spektren von im Syntheseweg aufeinander folgenden Verbindungen gezeigt.

##### 4.2.2.4.1 Me-Gruppen

Die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen zeigen für alle kettenförmigen Carbosilane ein Signal bei  $-2.9$  ppm. Abweichungen von diesem Wert treten wiederum an den Kettenenden für  $\text{SiMe}_2\text{X}$ -Fragmente mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Me}$  und  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  auf. Für diese werden je nach Funktionalität sowohl Hochfeld- als auch Tieffeldverschiebungen in einem Bereich von ca.  $-4.2$  bis  $2.1$  ppm gefunden (siehe **Abb. 4.2-6**). Vergleicht man die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der monofunktionalen Carbosilane des Typs  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit  $n = 1, 2, 3$  und  $4$  und  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$  und  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  so findet man die  $\text{SiMe}_3$ -Einheiten (A) tieffeldverschoben von  $-1.3$  bis  $-1.4$  ppm und einer im Vergleich zu den übrigen Methylgruppen ca. 1.5-fach größeren Signalintensität. Das Signal A zeigt zudem eine geringfügig mit der Molekülgröße zunehmende Tieffeldverschiebung von **4b** zu **4l** hin (siehe **Abb. 4.2-6**). An der  $\text{SiMe}_2$ -Einheit E ist die Wanderung des Signals im Verlauf des Kettenaufbaus, auf den Grenzwert in unsubstituierten Carbosilanen von  $-2.9$  ppm hin, gut zu erkennen. Die  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppe zeigt ein tieffeldverschobenes Signal bei  $2.0$  ppm. Wird sie in eine  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppe überführt, tritt eine Hochfeldverschiebung zu  $-4.2$  ppm ein. Bei der Derivatisierung mit einer Allylgruppe ist diese Hochfeldverschiebung weniger stark ausgeprägt und man findet ein Signal bei  $-3.4$  ppm. Erweitert man die Kette um eine  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  Einheit, so findet man in  $\text{SiMe}_2^{\text{E}}\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  für die Funktion E nur noch eine sehr geringe Hochfeldverschiebung von weniger als  $0.1$  ppm zu ca.  $-3.0$  ppm. Wechselt man von der terminalen  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Einheit zu einer  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Funktion so bleibt ebenfalls ein geringer Einfluss auf die dem Kettenende benachbarte  $\text{SiMe}_2$ -Einheit bestehen, der jedoch für eine Allylfunktion verschwindet.

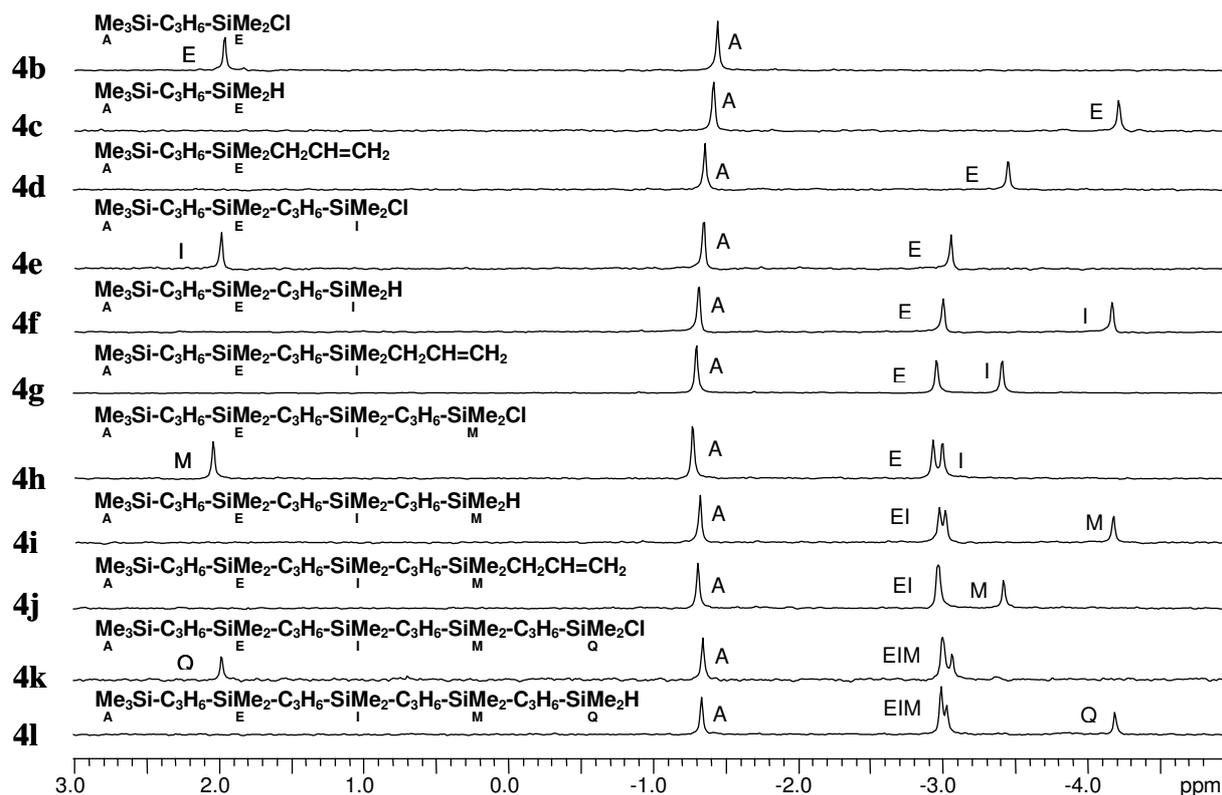


Abb. 4.2-6:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Methylbereichs von **4b** - **4l** mit  $\text{C}_3\text{H}_6 = (\text{CH}_2)_3$ .

Die eben gemachten Aussagen gelten ebenfalls uneingeschränkt für die bifunktionalen Carbosilane **5d** - **5i** und **6b** - **6j**. In den symmetrisch substituierten Ketten mit ungerader Anzahl an Siliziumatomen besitzt die zentrale  $\text{SiMe}_2$ -Einheit nur die halbe Intensität der Signale der übrigen Gruppen und kann leicht zugeordnet werden. Häufig werden Kopplungen zu den  $^{29}\text{Si}$ -Kernen als Satellitensignale mit Kopplungskonstanten um ca. 50 Hz gefunden.

#### 4.2.2.4.2 $\text{CH}_2$ -Gruppen

Für die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale sind nur in Ausnahmefällen die relativen Signalintensitäten hilfreich. So können die Signale der zentralen Methyleneinheiten der bifunktionalen Silane **5d** und **5f** - **5i** mit gerader Anzahl an Siliziumatomen zugeordnet werden, da sie nur die halbe Signalintensität der übrigen Methylengruppen aufweisen. Abgesehen von dieser Ausnahme sind zur sicheren Signalzuordnung die Aufnahme von HC-Korrelationsspektren sowie die sorgfältige Auswertung der chemischen Verschiebungen der gefundenen Signale unumgänglich. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Methyleneinheiten für die kettenförmigen Carbosilane **4g** - **4l** und **6f** - **6i** unter der Einschränkung, dass diese Methylene-

einheiten ausreichend weit von den Kettenenden entfernt sind, findet man wiederum zwei charakteristische Werte. Die Methylenheiten  $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$  zeigen ein Signal bei 18.63 ppm mit einer Streuung von  $\pm 0.03$  ppm und bei 20.32 ( $\pm 0.02$ ) ppm ein Signal für die  $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Einheiten. Charakteristische Abweichungen von diesen Werten treten für Methylenheiten nahe den Kettenenden je nach dem Einfluss des Substituenten in einem Bereich von ca. 17.5 bis 24 ppm auf. Direkt zuordenbar sind nur Signale von  $\text{CH}_2$ -Einheiten in unmittelbarer Nachbarschaft der Endgruppen. Stellt man die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der synthetisierten monofunktionalen Carbosilane **4b** - **4l** gegenüber, so fallen wiederum Signale auf, die in allen Verbindungen wiederkehren und deshalb Gruppen zugeordnet werden können die während des Aufbaus der Carbosilane nicht wesentlich verändert werden. Besonders charakteristisch sind die  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SiMe}_3$ -Signale des trimethylsilylfunktionalisierten Kettenendes (B), die in den längeren Ketten der Carbosilane **4g** - **4l** ein Signal bei 21.59 ppm mit einer geringen Streuung von  $\pm 0.02$  ppm zeigen (siehe **Abb. 4.2-7**). Auf weiter entfernte Methylengruppen wird kein Einfluss mehr gefunden. Neben diesen nahezu unveränderlichen Signalen erkennt man aber auch Signale die dem "wachsenden" Kettenende angehören und je nach Substitution ihre Verschiebungen stark verändern. Letztere Signale streben mit steigender Kettenlänge wieder den beiden Grundwerten von 18.63 und 20.32 ppm für die unsubstituierte Kette zu. Die  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Signale der chlorterminierten Kettenenden der Verbindungen **4k**, **4h**, **6e** und **6h** bei 23.65 ppm sind ebenfalls gut zu identifizieren. Stark hochfeldverschoben bei 17.87 ppm liegen die Resonanzen der Methylenheit  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ . Entfernt man sich um eine weitere Methylenheit vom Kettenende wird noch immer eine charakteristische Abweichung der chemischen Verschiebung gefunden und man beobachtet das entsprechende Signal bei 19.69 ppm. Wird die Chlorfunktion durch Wasserstoff ersetzt, tritt eine starke Hochfeldverschiebung der dem Kettenende direkt benachbarten Methylenheit  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$  zu 18.94 ( $\pm 0.02$ ) ppm in den Verbindungen **4i**, **4l**, **6f** und **6i** auf. Mit zunehmender Entfernung vom Kettenende findet wiederum ein Vorzeichenwechsel des Substituenteneinflusses statt, und man beobachtet eine Tieffeldverschiebung des Signals der  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppe zu 19.14 ppm und für die  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ -Einheit ein hochfeldverschobenes Signal bei 19.77 ppm (siehe **Abb. 4.2-7**).

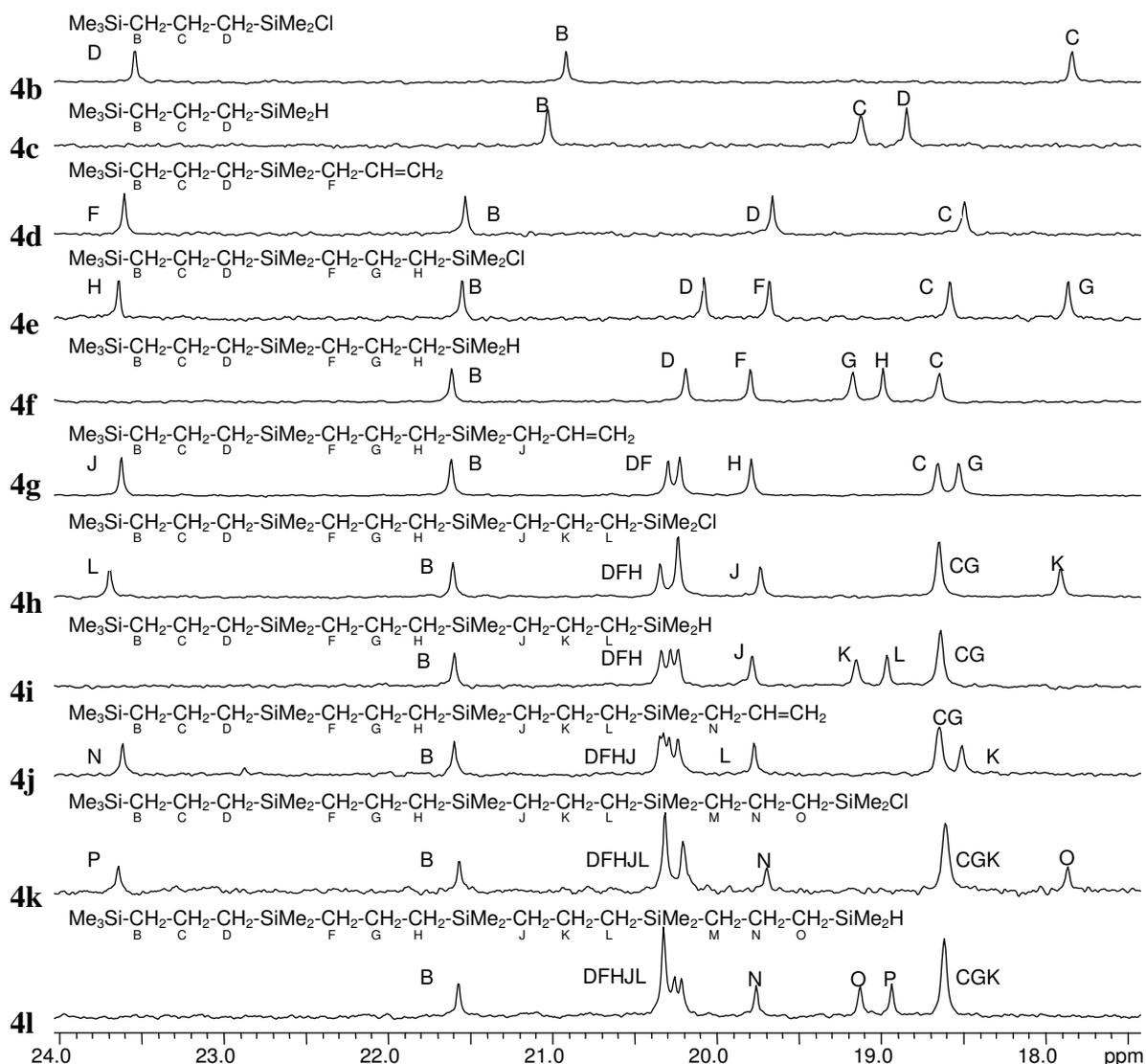


Abb. 4.2-7:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Bereichs der Methylgruppen von **4b** - **4l**.

Der Substituenteneinfluss der Allylfunktion in den Verbindungen **4g**, **4j**, **6d** und **6g** ist nur bis zur zweiten Methylengruppe sicher zu belegen. Man findet Verschiebungswerte von 19.77 ppm für  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Einheiten und 18.51 ppm für  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ . In den allylterminierten Verbindungen **4g**, **4j**, **6d** und **6g** wird ein zusätzliches geringfügig hochfeldverschobenes Signal bei 20.25 ppm gefunden, das jedoch nur in Verbindung **4g** sicher  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  zugeordnet werden kann. Das Signal der  $\text{SiCH}_2$ -Einheiten der Allylgruppen selbst liegt mit 23.60 ppm sehr ähnlich zu dem Signal der Methylengruppe der chlorterminierten Silane. Da sich diese Effekte nahezu additiv verhalten, können diese Werte wieder in Analogie zu Abschnitt 4.1.2.4.2 in einem Inkrementensystem zusammengestellt werden. Dies ist in **Tab. 4.2-8** für die drei benachbarten Methyleneinheiten in  $\text{XSiMe}_2\text{-}^{\text{A}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}^{\text{B}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}^{\text{C}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$  relativ zu den beiden Grenzwerten von 18.63 und 20.32 ppm gezeigt.

**Tab. 4.2-8:** Darstellung des Einflusses des Substituenten auf die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den Methyleneinheiten der Endgruppen  $\text{XSiMe}_2\text{-}^{\text{A}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}^{\text{B}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}^{\text{C}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $\text{Me}$  in Form von Inkrementen. Die Werte entsprechen Mittelwerten aus den Verbindungen **4e** - **4l** und **6e** - **6i**. Der mit \* gekennzeichnete Wert konnte nur an **4g** bestimmt werden.

X	$\Delta\delta_{\text{A}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{B}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{C}}$ [ppm]
Cl	+ 3.33	- 0.76	- 0.63
H	- 1.38	+ 0.51	- 0.55
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	- 0.55	- 0.12	- 0.07*
Me	+ 1.27	-	-

Ein Einfluss der Trimethylsilylgruppe auf die Methyleneinheiten B und C konnte nicht gefunden werden. Die chemischen Verschiebungen der Gruppe A, in den kurzen Ketten  $\text{Me}_3\text{Si-}^{\text{A}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{X}$  der Verbindungen **4b** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) und **4c** ( $\text{X} = \text{H}$ ) sind auf den gleichzeitigen Einfluss der Trimethylsilylgruppe und den Substituenten X zurückzuführen. So zeigt **4b** ein Signal für A bei 20.92 ppm und **4c** bei 21.03 ppm. Betrachtet man diese Verbindungen als disubstituierte Propyleneinheiten, so können die Einflüsse der beiden Substituenten addiert werden, um die chemischen Verschiebungen vorherzusagen. So berechnet sich die Verschiebung von A in **4b** zu  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] = 20.32 + 1.27 - 0.63 = 20.96 und in **4c** zu  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] = 20.32 + 1.27 - 0.55 = 21.04. Für die allylsubstituierte Verbindung **4d** findet man nur eine geringfügige Abweichung der Resonanz A von 21.53 ppm. Berechnet man auch diese, findet man eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] = 20.32 + 1.27 - 0.07 = 21.52. Für diese Beispiele wird wieder eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten gefunden.

Analog können die chemischen Verschiebungen für symmetrische Verbindungen des Typs  $\text{XMe}_2\text{Si-}^{\text{A}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}^{\text{B}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}^{\text{A}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-SiMe}_2\text{X}$  bestimmt werden. Für  $\text{X} = \text{Cl}$  (**5d**) findet man im Experiment für die Methyleneinheit A eine Verschiebung von 22.85 und für B von 17.05 ppm, die wie folgt berechnet werden können:  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] = 20.32 + 3.33 - 0.63 = 23.02 und  $\delta_{\text{B}}$  [ppm] = 18.63 - 2 · 0.76 = 17.11. In **5e** mit  $\text{X} = \text{H}$  findet man für A bei 18.38 ppm ein Signal und für B bei 19.60 ppm (berechnet:  $\delta_{\text{A}} = 18.39$  und  $\delta_{\text{B}} = 19.65$  ppm). Für die Methylensignale von **5f** berechnet man für  $\delta_{\text{A}} = 19.70$  und für  $\delta_{\text{B}} = 18.39$  ppm. Gefunden werden für A 19.64 und für B 18.30 ppm. Die berechneten chemischen Verschiebungen zeigen wiederum eine gute Korrelation mit den experimentell gefundenen Werten, was das vorausgesetzte additive Verhalten des Substituenteneinflusses untermauert. Für die Chlor-

substituenten werden noch weiter reichende, jedoch sehr geringe Einflüsse beobachtet. Da diese oft nicht sicher nachweisbar sind, wurde darauf verzichtet, diese zu diskutieren.

#### 4.2.2.4.3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen

Die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale der Allyleinheiten sind wenig variabel. So findet man in den Verbindungen **4a**, **4d**, **4g**, **4j**, **5g**, **6a**, **6d** und **6g** drei Werte von 23.6, 112.8 und 135.4 ppm, die in dieser Reihenfolge der  $\text{CH}_2$ -,  $=\text{CH}_2$ - und  $=\text{CH}$ -Einheit zugeordnet werden können. Für **5b** werden von den eben diskutierten Werten geringfügig abweichende chemische Verschiebungen von 24.5, 113.6 und 134 ppm gefunden.

#### 4.2.2.5 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

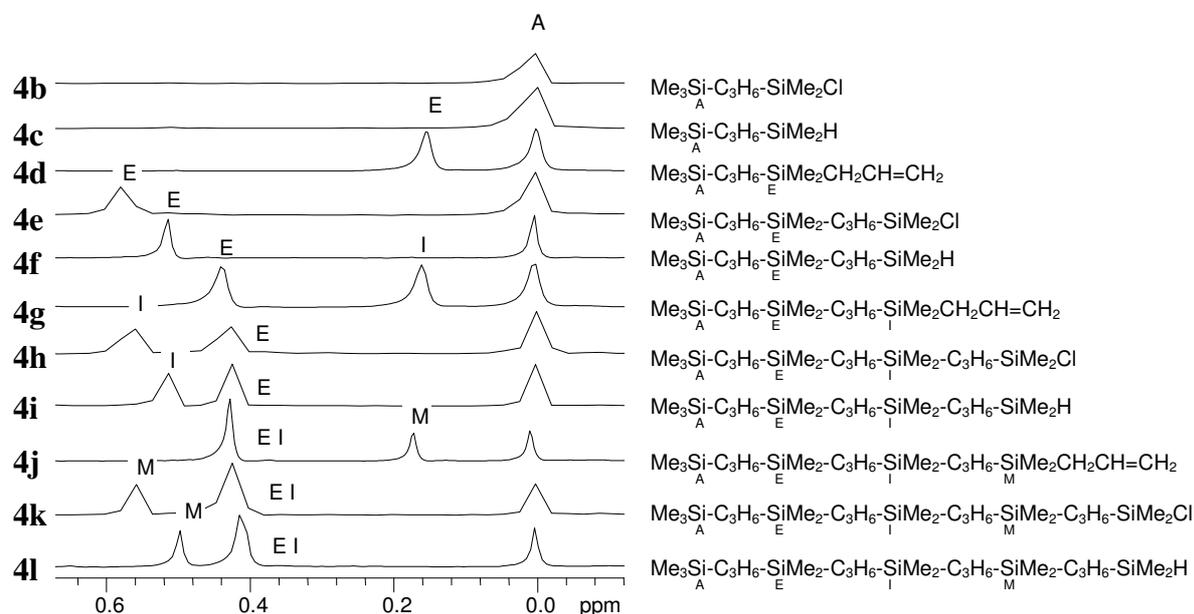
Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne werden, wie schon in Abschnitt 4.1.2.5 dargelegt, in charakteristischer Weise und sehr stark durch die gebundenen Substituenten X beeinflusst. Zur Veranschaulichung wurden in **Tab. 4.2-9** die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Signale der Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{X}$  für X = Cl, H, Me,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  aufgelistet.

**Tab. 4.2-9:** Chemische Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in den Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{X}$  für X = Cl, H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und Me. Dabei ist  $\text{C}_3\text{H}_6 = (\text{CH}_2)_3$ .

Verbdg.	X	$\delta_{\text{A}}$ [ppm]	$\delta_{\text{B}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]
<b>4e</b>	Cl	0.8	1.4	31.3
<b>4f</b>	H	0.8	1.3	-13.9
<b>4g</b>	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.8	1.3	0.9
<b>4h</b>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$	0.8	1.2	1.3
<b>6j</b>	Me	0.6	1.0	0.6

Die Werte der chemischen Verschiebungen der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppen liegen für die Carbosilane **4b**, **4e**, **4h**, **4k**, **5c**, **5d**, **5h**, **6b**, **6e** und **6h** in einem Bereich von 31.0 bis 31.4 ppm, wohingegen die Silane mit Ethyleneinheiten für diesen Substituenten ein Signal bei ca. 32.9 ppm zeigen (siehe Abschnitt 4.1.2.4). Durch Überführung der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$  Gruppen in  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Funktionen tritt eine starke Hochfeldverschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -Signale zu -13.8 bis -14.1 ppm auf. Im Vergleich dazu liegt der Wert für die Carbosilane mit Ethyleneinheiten weniger stark

hochfeldverschoben zwischen  $-10.0$  und  $-10.2$  ppm (siehe Abschnitt 4.1.2.4). Für die Kerne aller mit Me,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$  vollständig alkylsubstituierten Siliziumatome werden Werte zwischen  $0.8$  und  $1.4$  ppm gefunden. In **Abb. 4.2-8** sind Ausschnitte der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der monofunktionalen Carbosilane **4b** - **4l** gegenübergestellt.



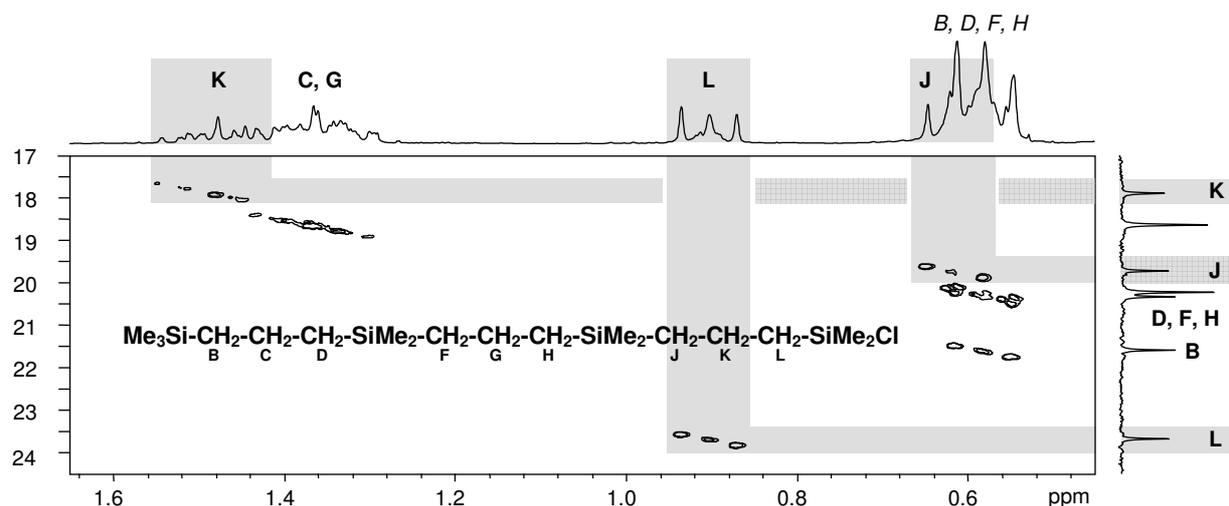
**Abb. 4.2-8:** Ausschnitte aus den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4b** - **4l**. Das Signal der Trimethylsilylgruppe (A) wurde, um Messfehler und die zunehmende Hochfeldverschiebung der Signale mit steigender Kettenlänge zu eliminieren, willkürlich auf  $0$  ppm gesetzt.

Man findet in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine geringfügige Hochfeldverschiebung aller Signale mit steigender Kettenlänge der Silane um ca.  $0.4$  ppm. Um diesen Effekt zu eliminieren, wurde das  $\text{SiMe}_3$ -Signal (A) in allen Spektren in **Abb. 4.2-8** auf  $0$  ppm gesetzt und nur die relative Verschiebungsänderung zur diesem betrachtet. Relativ zu den  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen findet man die Signale der  $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Funktionen um ca.  $0.18$  ppm tieffeldverschoben. Die Signale der  $\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppen zeigen eine Tieffeldverschiebung um ca.  $0.56$  -  $0.58$  ppm. Substituiert man die Chlorfunktion gegen Wasserstoff, verringert sich die Tieffeldverschiebung geringfügig um  $0.50$  bis  $0.52$  ppm. Für die Signale der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne E in **4g** - **4i** und E und I in **4j** - **4l**, die als nächste Nachbarn vollständig alkylierte Si-Atome aufweisen, findet man nur noch ein Signal mit einer relativen Hochfeldverschiebung von  $0.42$  -  $0.44$  ppm. Ein vergleichbares Verhalten wird auch für die bifunktionalen kettenförmigen Carbosilane **5g** - **5i** und **6b** - **6j** gefunden.

Da die  $^{29}\text{Si}$ -Signale häufig sehr nah beieinander liegen, ist eine Zuordnung oft nicht sicher. In einigen Fällen können hier  $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -Korrelationsexperimente (siehe Abschnitt 3.3.1.8 und 4.2.2.6) eine Zuordnungshilfe bieten. Mit deren Hilfe konnte z. B. den  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen in **4b** bis **4l** das am stärksten hochfeldverschobene  $^{29}\text{Si}$ -Signal bei ca. 0.8 ppm oder in **4d**, **4g**, **4j**, **5g**, **6d** und **6g** das Signal bei ca. 1.0 ppm den  $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Jedoch sind diese Korrelationsexperimente nicht immer auswertbar und nicht alle Signale können sicher zugeordnet werden. Trotzdem bleibt die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ein wichtiges Instrument zur Kontrolle des Reaktionsablaufs und zur Charakterisierung der Carbosilane.

#### 4.2.2.6 2D-NMR-Spektroskopie

Als unentbehrlich für die Signalzuordnung hat sich auch für die Carbosilane mit Propylengruppen die Kombination verschiedener zweidimensionaler NMR-Methoden erwiesen. Da die  $\text{CH}_2\text{Si}$ -Einheiten keine Kopplungen untereinander zeigen, kann für diese trotz der Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch HC-korrelierte Spektren eine Separation der Signale erzielt werden, was für die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Silane nicht möglich war. In **Abb. 4.2-9** ist dies mit dem HC-gs-HMQC-Spektrum von **4h** verdeutlicht.

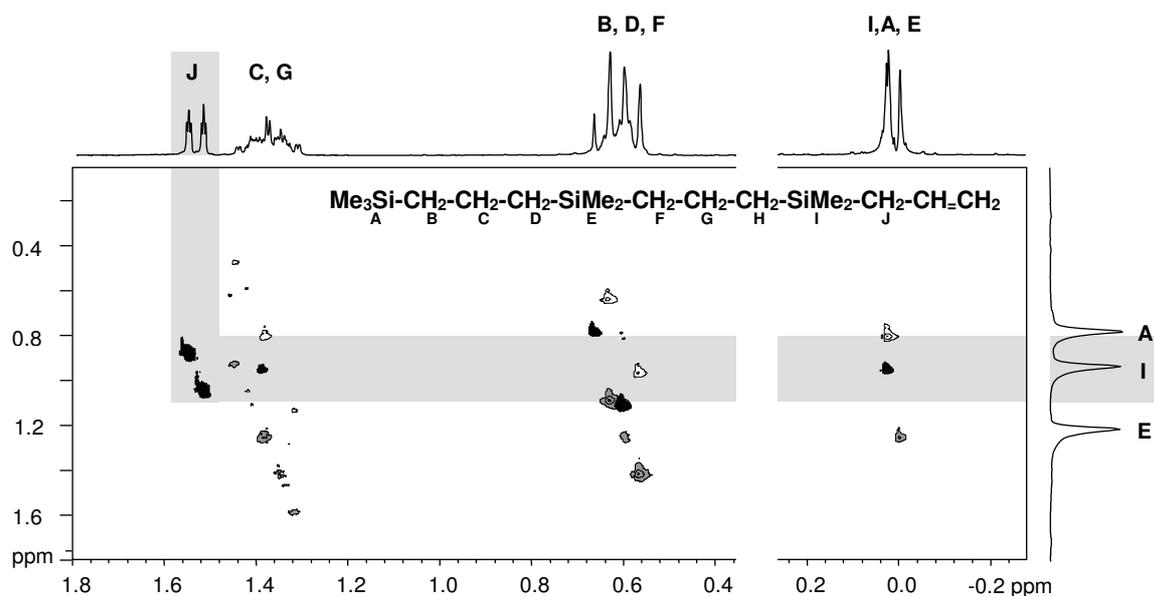


**Abb. 4.2-9:** Ausschnitt aus dem HC-gs-HMQC-Spektrum von **4h** mit Zuordnung der Korrelationssignale der Methylengruppen in Nachbarschaft zum Chlorsubstituenten.

Wie man an den mit Balken hinterlegten Zuordnungen sieht, können die Signalgruppen K und L, die der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Endgruppe benachbart sind leicht zugeordnet werden. Die Einheit J zeigt

ebenso wie B ein gut separiertes Korrelationssignal trotz der Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, jedoch gelingt die sichere Zuordnung dieser Signale erst durch die *long-range*-Korrelationen zu benachbarten SiMe-Gruppen in einem gs-HMBC-Experiment (siehe Abschnitt 3.3.1.3 und 4.3.2.4).

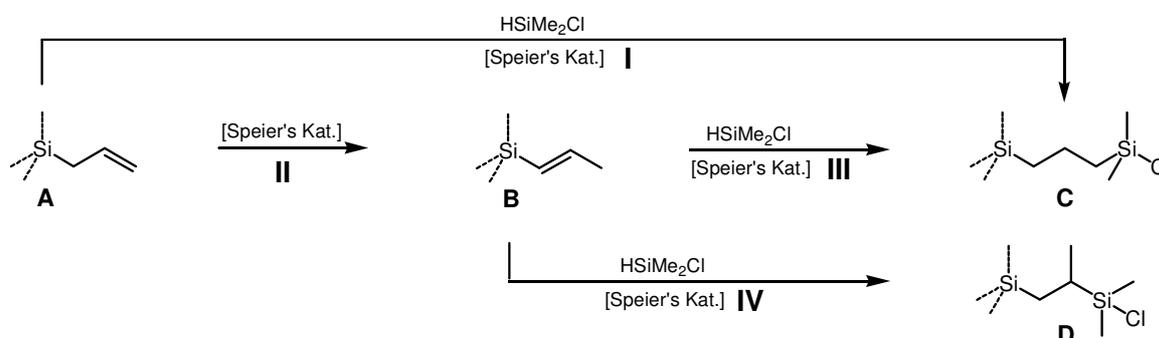
Ähnliche Probleme bereitet häufig die Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale. Diese sind für bestimmte Funktionen wie  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$  oder  $\text{SiMe}_2\text{H}$  zwar sehr charakteristisch, jedoch für gleichartige Substitutionsmuster in verschiedenen Verbindungen oder vollständig alkylierte Siliziumatome nur wenig variabel. Deshalb wurde das HMQC-Experiment auch zur Korrelation von Protonen- mit  $^{29}\text{Si}$ -Signalen eingesetzt (siehe 3.3.1.8). In **Abb. 4.2-10** ist das HSi-gs-HMQC-Spektrum von Verbindung **4g** abgebildet. Der Bereich der Methylenprotonen ist im Vergleich zu den Methylsignalen überhöht gezeigt. Die für die Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -Signale wichtige Korrelation der charakteristischen Methylenprotonen J mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern I ist durch graue Balken unterlegt. Um die Übersichtlichkeit des Spektums zu erhöhen wurden Korrelationssignale zu den verschiedenen  $^{29}\text{Si}$ -Kernen unterschiedlich hinterlegt ( $\text{Si}_\text{A}$ : weiß,  $\text{Si}_\text{I}$ : schwarz,  $\text{Si}_\text{E}$ : grau). Ausgehend von der Zuordnung des  $^{29}\text{Si}$ -Signals I können nun die Protonensignale H und I zugeordnet werden. Die Integration der Methylsignale erlaubt nun die Zuordnung der Einheiten A und E im Protonenspektrum und ermöglicht wiederum die Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -Signale dieser Gruppen.



**Abb. 4.2-10:** Ausschnitt aus dem HSi-gs-HMQC-Spektrum von **4g** mit Zuordnung der  $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Einheit über die  $^2J$ -Kopplung der Methylenprotonen mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern.

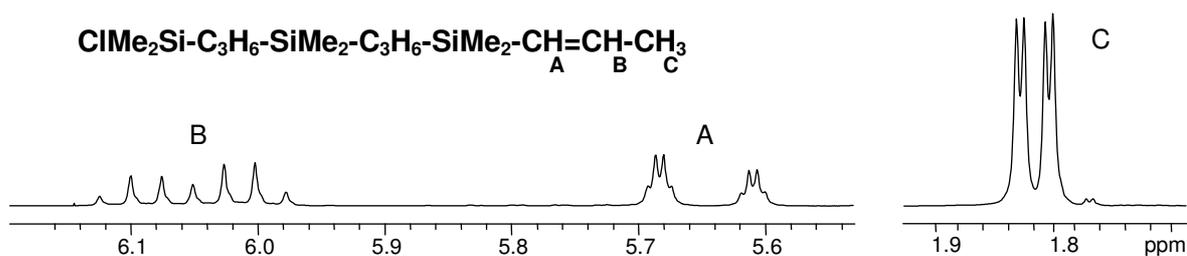
### 4.2.3 Nebenreaktionen

Eine während der Hydrosilylierung in unterschiedlichen Raten immer beobachtete Nebenreaktion ist die Isomerisierung der  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Funktionen zu  $\text{SiCH}=\text{CHMe}$ -Einheiten<sup>[369]</sup> (siehe **Schema 4.2-17**).



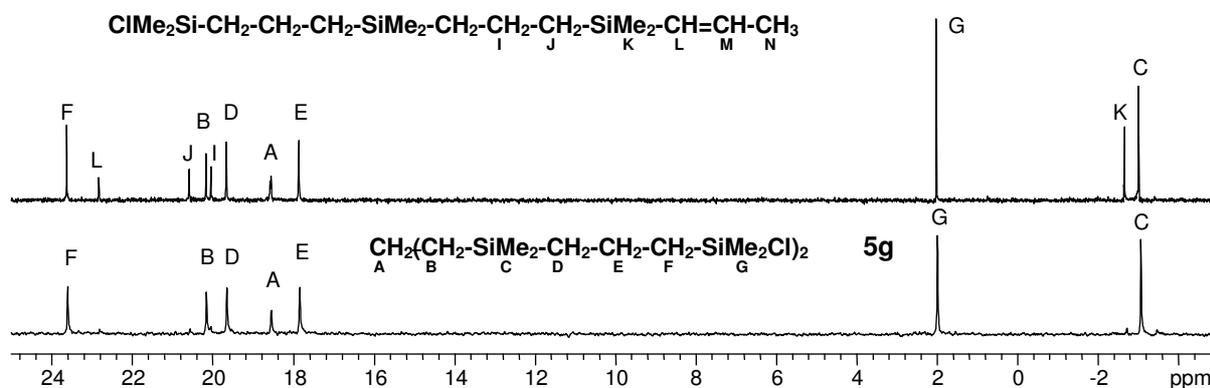
**Schema 4.2-17:** Mögliche Nebenreaktionen während einer Hydrosilylierungsreaktion.

Direkt nach einer Hydrosilylierung und unabhängig von der Art des Katalysators sind meist beträchtliche Anteile von bis zu ca. 20 % nicht umgesetzter, isomerisierter Allylgruppen (**B**) zu finden. Offensichtlich werden nach der Initiation einer Hydrosilylierungsreaktion rasch alle Allylgruppen auf dem Weg **I** zu **C** hydrosilyliert aber gleichzeitig auch über Reaktion **II** zu **B** isomerisiert. Es wurden niemals unumgesetzte Allylgruppen neben isomerisierten Bausteinen beobachtet, das heißt die Schritte **I** und **II** erfolgen sehr schnell. Im Laufe von Stunden bis Tagen werden die Isomere jedoch sehr langsam über den Weg **III** zu **C** hydrosilyliert, was am Verschwinden der Bande der  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung im FT-IR- und über die Protonen der  $\text{SiCH}=\text{CHMe}$ -Gruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gut nachvollzogen werden kann. Die erneute Katalysatorzugabe hat sich als hilfreich erwiesen die Teilreaktion **III** zu beschleunigen. Es konnte bisher auch nach Reaktionen mit zwischenzeitlich großen Anteilen des Isomers **B** nur in Einzelfällen das  $\beta$ -Additionsprodukt **D** nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.4.3). Offensichtlich wird auch aus den isomerisierten Doppelbindungen wieder das gewünschte  $\alpha$ -Additionsprodukt (**C**) gebildet. Das bedeutet weiterhin, dass **B** das einzige wesentliche Nebenprodukt aus dieser Reaktion ist. Es kann im IR-Spektrum gut an der geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschobenen Bande der  $\text{SiCH}=\text{CHMe}$ -Einheiten bei  $1619\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $1631\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  erkannt werden. Zur Bestimmung der relativen Anteile von **B** wurde die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie herangezogen. **Abb. 4.2-11** zeigt Ausschnitte aus dem Protonenspektrum des Vorlaufs der Kugelrohrdestillation von Verbindung **5g** in dem große Mengen der dort abgebildeten Spezies vorhanden waren.



**Abb. 4.2-11:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Destillationsvorlaufs von **5g**, welcher große Anteile des abgebildeten Nebenprodukts enthält. Die Signale der  $\text{SiCH}=\text{CHCH}_3$ -Einheit sind zugeordnet.

Man findet das Methylsignal (C) bei 1.82 ppm als ein Dublett von Dublett mit den Kopplungskonstanten 6.1 und 1.6 Hz. Das Proton B zeigt ein Dublett von einem Quartett bei 6.05 ppm mit  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} = 18.6$  Hz und  $^3J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}} = 6.1$  Hz, welches man auch für das Proton A bei 5.65 ppm und  $^4J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C}} = 1.6$  Hz findet. Aus der großen mit  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ -Kopplungskonstante von 18.6 Hz kann geschlussfolgert werden, dass diese beiden Protonen *trans*-ständig angeordnet sind. In **Abb. 4.2-12** sind die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Verbindung **5g** und des Vorlaufs der Kugelrohrdestillation dieser Verbindung gegenübergestellt.



**Abb. 4.2-12:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Destillationsvorlaufs von **5g** der große Anteile des abgebildeten Nebenprodukts enthält (oben) und **5g** (unten).

Man findet für die Methylgruppe N ein Signal bei 23.1 ppm. Die nicht mit im gezeigten Ausschnitt liegenden Signale für L und M findet man bei 131.0 und 142.5 ppm. Für die Methylgruppen K findet man eine geringe Tieffeldverschiebung von  $-3.0$  in C zu  $-2.7$  ppm. Den beiden Signalen bei 20.0 und 20.5 ppm werden die Gruppen I und J zugeordnet. Zum Nachweis der Defekte in den Strukturen ist die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sehr gut geeignet, da die chemische Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns sehr stark von seiner chemischen Nachbarschaft beeinflusst wird, sind Fehlstellen anhand ihrer sehr charakteristischen chemi-

schen Verschiebungen leicht zu identifizieren. Durch die Isomerisierung der Allylgruppe erfährt das  $^{29}\text{Si}$ -Signal von **K** eine starke Hochfeldverschiebung zu  $-7.1$  bis  $-7.4$  ppm. Auch auf die in der Kette benachbarten  $^{29}\text{Si}$ -Kerne ist noch ein Einfluss in Form einer geringen Tieffeldverschiebung im Vergleich zum entsprechenden Signal von **5g** zu bemerken.

Wie schon in Abschnitt 4.1.2.7 dargelegt wurde, kann die Aufarbeitung der  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -terminierten Carbosilane oder die Hydrolyse von  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Funktionen zur Bildung von  $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ -Einheiten führen. Diese zeigen im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein charakteristisches Signal bei ca. 6.7 ppm (ca. 8.0 ppm in den Silanen mit Ethylengruppen). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein wenig charakteristisches Singulett für  $\text{OSiMe}_2$  zwischen 0.03 und 0.04 ppm zu finden, wohingegen die Intensität der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale im Allgemeinen zu gering ist, um die  $\text{OSiMe}_2$ -Gruppen beobachten zu können.

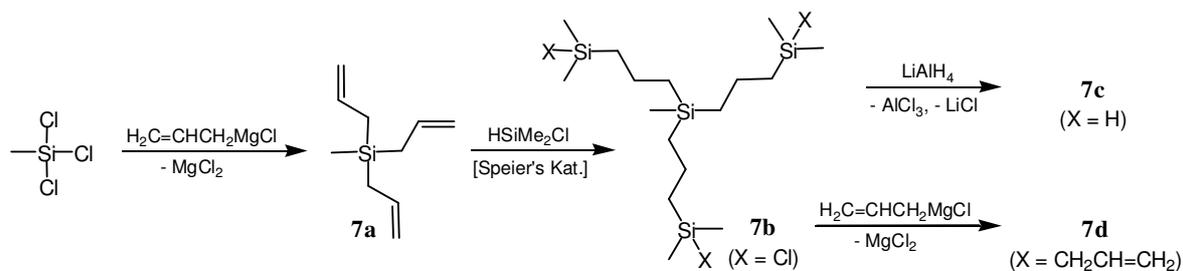
## 4.3 Einfach verzweigte Carbosilane mit Propyleneinheiten

### 4.3.1 Synthese

Die Synthese peripher drei- oder vierfach funktionalisierter verzweigter Carbosilane basierte auf analogen Reaktionen wie die Synthese der kettenförmigen Carbosilane mit Propyleneinheiten (siehe Abschnitt 4.2.1). Der Aufbau erfolgte nach der sogenannten divergenten Methode (siehe Abschnitt 3.2.1) vom Kern aus, wobei sowohl Moleküle mit drei (**7b** - **7i**) als auch vier Funktionalitäten (**8b** - **8i**) synthetisiert wurden. Um das verzweigte Carbosilan **9g** darzustellen, das nur eine  $\text{SiH}$ -Einheit am Kern trägt, wurde die konvergente Synthesemethode angewandt, bei der die "Arme" (**4i**) zuerst synthetisiert und anschließend an einen geeigneten Kern angebunden werden (siehe Abschnitt 3.2.1).

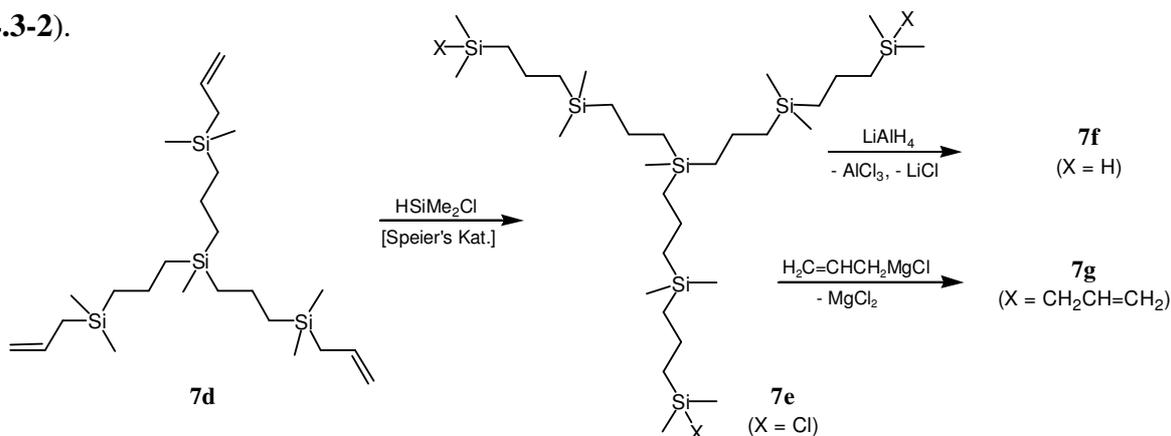
#### 4.3.1.1 Trifunktionale verzweigte Carbosilane

Ausgangsmaterial zur Synthese der peripher funktionalisierten Carbosilane mit dreifach verzweigtem Kern ist Triallylmethylsilan **7a**, das nach der Vorschrift von V. I. Zhun *et al.* aus Trichlormethylsilan und Allylmagnesiumchlorid dargestellt wurde <sup>[366]</sup>. Durch anschließende Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan erhält man **7b** das mit Lithiumaluminiumhydrid zu **7c** bzw. durch Alkylierung mit Allylmagnesiumchlorid zu **7d** umgesetzt wird (siehe **Schema 4.3-1**).



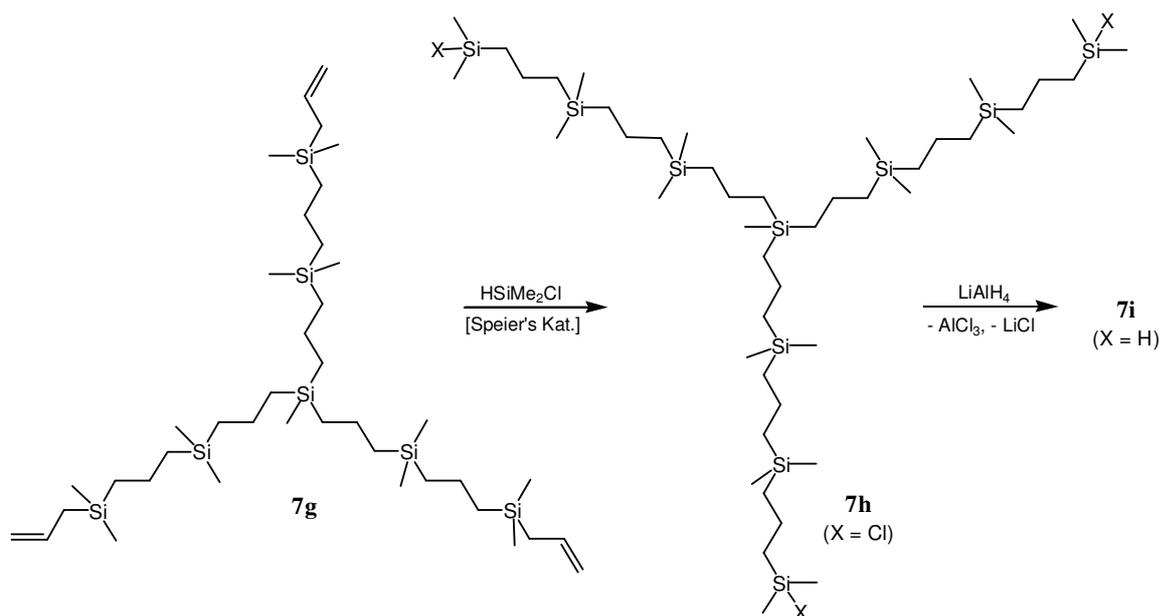
**Schema 4.3-1:** Synthese von Triallylmethylsilan (**7a**) nach V. I. Zhun et al. <sup>[366]</sup> und dessen Umsetzung zu den trifunktionalen Carbosilanen **7c** und **7d**.

Durch die Reaktion von **7d** mit Chlordimethylsilan wird **7e** erhalten, das mittels Lithiumaluminiumhydrid zu **7f** bzw. mit Allylmagnesiumchlorid zu **7g** umgesetzt wird (siehe **Schema 4.3-2**).



**Schema 4.3-2:** Hydrosilylierung von **7d** mit Chlordimethylsilan zu **7e** und dessen Derivatisierung mit Lithiumaluminiumhydrid zu **7f** bzw. Allylmagnesiumchlorid zu **7g**.

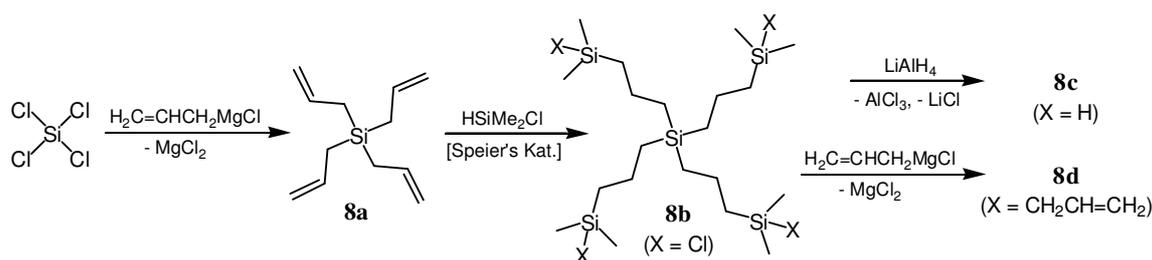
Durch Hydrosilylierung von **7g** mit Chlordimethylsilan wird **7h** gebildet, welches durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid **7i** ergibt (siehe **Schema 4.3-3**).



**Schema 4.3-3:** Hydrosilylierung des allylterminierten Carbosilans **7g** mit Chlordimethylsilan zu **7h** und dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zu **7i**.

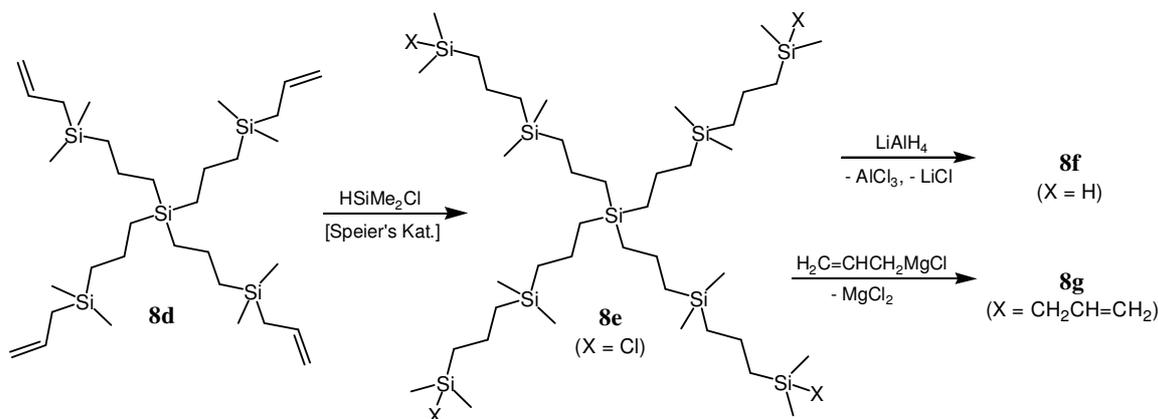
### 4.3.1.2 Tetrafunktionale verzweigte Carbosilane

Carbosilane mit vier peripheren Funktionalitäten wurden analog zu den trifunktionalen Carbosilanen synthetisiert. Als Ausgangsmaterial diente Tetraallylsilan (**8a**) das nach V. D. Sheludyakov *et al.* aus Siliziumtetrachlorid und Allylmagnesiumchlorid dargestellt wurde<sup>[370]</sup>. Die weitere Umsetzung mit Chlordimethylsilan zu **8b** und auch dessen Derivatisierung mittels Lithiumaluminiumhydrid zu **8c** wurden vielfach beschrieben<sup>[371-375]</sup>. **8b** wird mit Allylmagnesiumchlorid nach der von S. B. Garber *et al.*<sup>[375]</sup> beschriebenen Methode zu **8d** umgesetzt (siehe **Schema 4.3-4**).



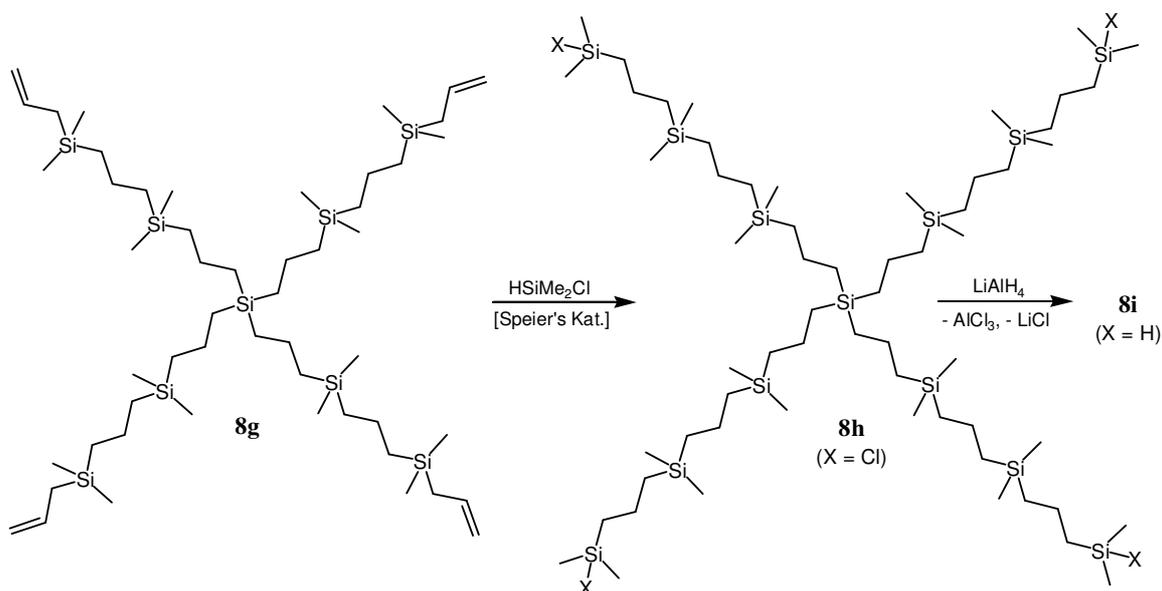
**Schema 4.3-4:** Synthese von Tetraallylsilan nach V. D. Sheludyakov *et al.*<sup>[370]</sup> und dessen Umsetzung zu den tetrafunktionalen Carbosilanen **8b**, **8c**<sup>[371-375]</sup> und **8d**<sup>[375]</sup>.

Die beiden Verbindungen **8b** und **8c** können mittels Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei ca. 270 °C destilliert werden. Eine Reinigung aller weiteren Verbindungen mittels Destillation ist nicht mehr möglich. **8d** dient als Ausgangsstoff für die Synthese von **8e** - **8g** (siehe **Schema 4.3-5**).



**Schema 4.3-5:** Hydrosilylierung des allylterminierten Carbosilans **8d** mit Chlordimethylsilan zu **8e**<sup>[376]</sup> und dessen Umsetzung zu **8f** und **8g** mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Allylmagnesiumchlorid.

**8e** wurde von R. Buschbeck erstmalig über einen anderen Syntheseweg dargestellt<sup>[376]</sup>. Durch Hydrosilylierung von **8g** mit Chlordimethylsilan wird die Verbindung **8h** und aus dieser durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid **8i** erhalten (siehe **Schema 4.3-6**).

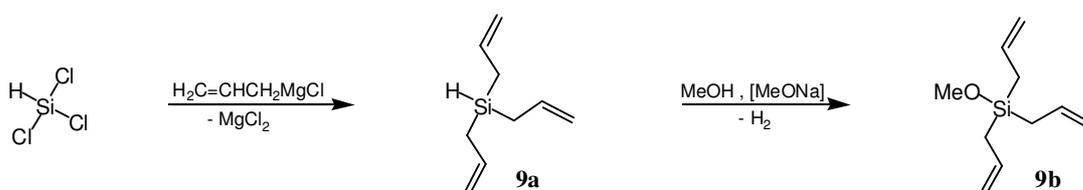


**Schema 4.3-6:** Hydrosilylierung des allylterminierten Carbosilans **8g** mit Chlordimethylsilan zu **8h** und dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zu **8i**.

#### 4.3.1.3 Monofunktionale verzweigte Carbosilane

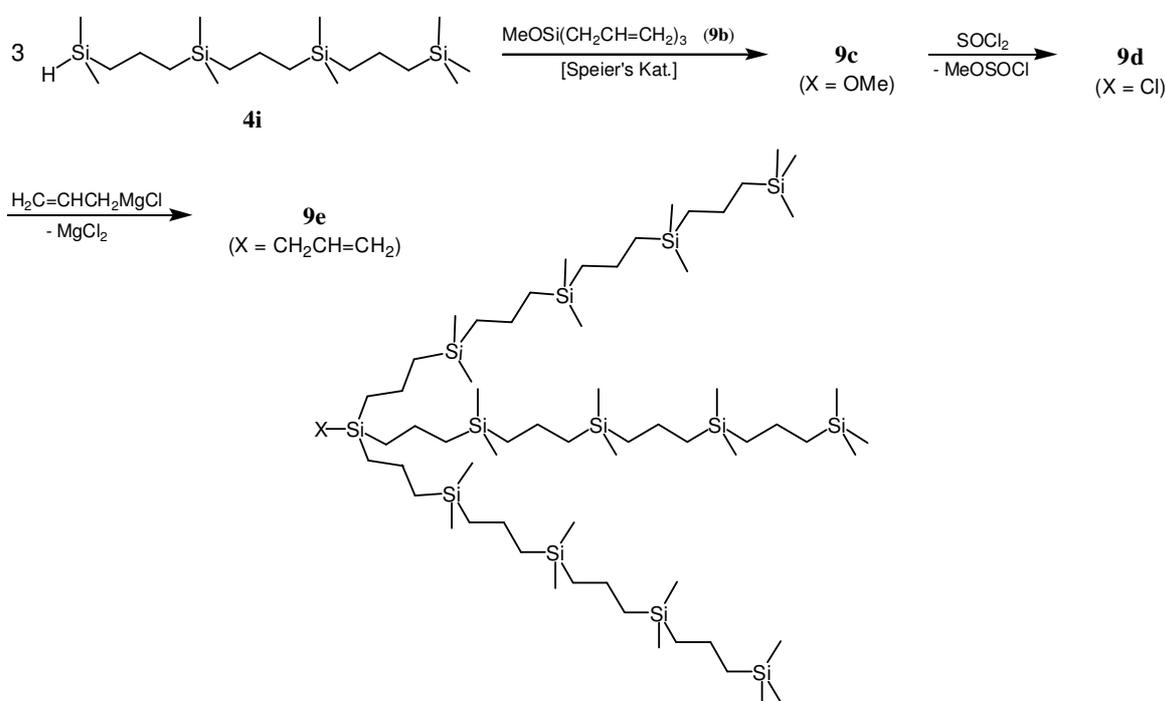
Um verzweigte Carbosilane zu synthetisieren, die am Kern monofunktionalisiert sind, wurde die konvergente Synthesestrategie angewandt (siehe Abschnitt 3.2.1). Als Vorläuferstufe der späteren „Arme“ diente das unter 4.2.1.1 beschriebene monofunktionale kettenförmige Silan **4i**, das durch eine Hydrosilylierungsreaktion an einen Kern angebunden wird. Als Kern sollte Triallylchlorsilan Verwendung finden, das durch dreifache Alkylierung von Siliziumtetrachlorid mit Allylmagnesiumchlorid zugänglich ist<sup>[377, 378]</sup>. Jedoch führte diese Reaktion zu einem Gemisch verschiedener Allylchlorsilane, das nicht getrennt werden konnte. Deshalb wurde alternativ Triallylmethoxysilan (**9b**) als Kern eingesetzt. Hier dient die Methoxyeinheit als Schutzgruppe, da sie ausreichend stabil ist die Aufbaureaktion des Carbosilangerüsts durch eine Hydrosilylierungsreaktion zu tolerieren. Trotzdem ist die  $\text{SiOMe}$ -Gruppe noch reaktiv genug, um anschließend die weitere Funktionalisierung zu einer  $\text{SiCl}$ -Gruppe zu erlauben. Die Synthese von **9b** durch dreifache Alkylierung von Tetramethoxysilan wird von M. G. Voronkov und A. Y. Yakubovskaya beschrieben, jedoch wurde auch hier ein nicht trennbares Gemisch von Diallyldimethoxysilan und Triallylmethoxysilan erhalten<sup>[379]</sup>. Deshalb wurde zur Synthese des Ausgangsmaterials für den funktionalisierten Kern (**9b**)

Trichlorsilan mit Allylmagnesiumchlorid zu Triallylsilan (**9a**) umgesetzt <sup>[366, 380]</sup> (siehe **Schema 4.3-7**). Die SiH-Einheit ist als Schutzgruppe für die gezielte Einführung von drei Allylgruppen an den späteren Kern geeignet, stört jedoch in dem folgenden Hydrosilylierungsschritt. Deshalb wird sie durch eine mit Natriummethanolat katalysierte Alkohololyse in Methanol gegen eine Methoxyeinheit ausgetauscht um Triallylmethoxysilan zu erhalten (siehe **Schema 4.3-7**).



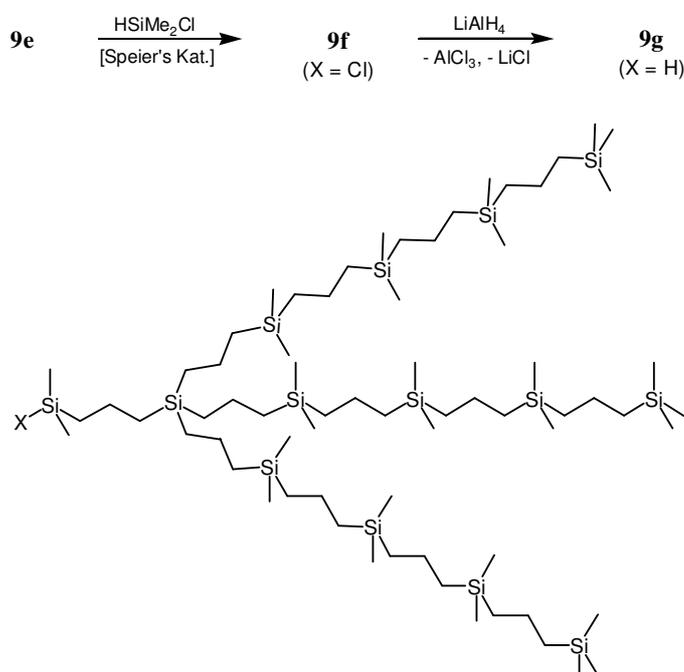
**Schema 4.3-7:** Synthese von Triallylmethoxysilan (**9b**) als Vorläufer des Kerns in monofunktionalisierten verzweigten Carbosilanen.

**9a** kann durch Destillation bei Normaldruck zwischen 161 und 163 °C und **9b** durch Vakuumdestillation bei 66 °C und 10 mbar gereinigt werden. Um das methoxyfunktionalisierte Silan **9c** zu erhalten, wird **4i** durch Hydrosilylierung mit Speier's Katalysator an **9b** angebunden (siehe **Schema 4.3-8**).



**Schema 4.3-8:** Synthese von **9c** durch die Hydrosilylierung von **4i** mit Triallylmethoxysilan (**9b**) und anschließende schrittweise Funktionalisierung des Kerns durch Umsetzung der SiOMe-Funktion zu einer SiCl-Gruppe in **9d** und deren Alkylierung zu SiCH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> in **9e** mittels Allylmagnesiumchlorid.

Die Methoxyfunktion in **9c** wird anschließend mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen Tetra-*n*-butylammoniumchlorid in die reaktivere SiCl-Funktion (**9d**) überführt. Die Umsetzung der SiCl-Einheit in **9d** zu einer SiH-Gruppe ist möglich, jedoch gelingt die beabsichtigte Hydrosilylierungsreaktion einer derartigen sterisch anspruchsvollen SiH-Funktion an die C=C-Bindung z. B. eines Mesogens nicht mehr. Deshalb ist die Anbindung einer kurzen Kette in Form einer  $-(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppe an den Kern notwendig. Dies gelingt durch eine Substitution der SiCl-Gruppe mit Allylmagnesiumchlorid zu **9e** welches mit Chlordimethylsilan zu **9f** hydrosilyliert wird. Durch Umsetzung der SiCl-Funktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhält man eine sterisch weniger anspruchsvolle und gut hydrosilylierbare SiH-Funktion in **9g** (siehe **Schema 4.3-9**).



**Schema 4.3-9:** Hydrosilylierung der Allylgruppe in **9e** mit Chlordimethylsilan zu **9f** und dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zu **9g**.

### 4.3.2 Charakterisierung

Die verzweigten Carbosilane wurden mittels Elementaranalyse, FT-IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie analysiert. Die funktionalen Endgruppen der verzweigten Carbosilane wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_2-$ ,  $\text{ClMe}_2\text{SiC}_3\text{H}_6-$ ,  $\text{HMe}_2\text{SiC}_3\text{H}_6-$  aber auch die  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6-$  Gruppen mit  $\text{C}_3\text{H}_6 = (\text{CH}_2)_3$  im inneren Bereich der „Arme“ verhalten sich den entsprechenden Strukturen der in Abschnitt 4.2.2 behandelten Silane identisch. Die am Kern funktionali-

sierten Silane **9c** - **9g** tragen  $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6$ -Gruppen wie sie ebenfalls bei den monofunktionalen Carbosilanen **4d** - **4l** vorkommen. Aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit zwischen den kettenförmigen Carbosilanen mit Propyleneinheiten und Molekülbereichen der verzweigten Carbosilane sind die spektroskopischen Daten der beiden Substanzklassen im Wesentlichen identisch. Dies betrifft die Lage der Banden im IR, die chemische Verschiebung und skalare Kopplungskonstanten, sowohl in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - als auch den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Abweichungen in den spektroskopischen Eigenschaften sind nur für Gruppen in der direkten Nachbarschaft der Verzweigungspunkte (Kerne) oder den Verzweigungspunkten selbst zu finden. Aus diesem Grund soll hier nur auf Besonderheiten und Abweichungen zu den in Abschnitt 4.2.2 für die kettenförmigen Silane mit Propylengruppen diskutierten Werten eingegangen werden.

#### 4.3.2.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

##### 4.3.2.1.1 Me-Gruppen

Die an den Kern der Silane mit drei Armen (**7b** - **7i**) gebundenen Methylgruppen zeigen ein im Vergleich zu allen weiteren siliziumgebundenen Methylgruppen hochfeldverschobenes Signal bei  $-0.07$  ppm. Die Zuordnung ist hier über das relative Integral unproblematisch. Ebenso zeigen die Methoxygruppen der im Bereich des Kerns funktionalisierten Carbosilane eindeutig zuordenbare Signale bei  $2.50$  ppm für **9b** und bei  $3.44$  ppm für **9c**.

##### 4.3.2.1.2 $\text{CH}_2$ -Gruppen

Die Carbosilane **7b** - **7i** und **8b** - **8i** zeigen selbst für die direkt an die Verzweigungseinheit gebundenen Methylengruppen  $\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3$  und  $\text{Si}(\text{CH}_2)_4$  keine Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die relative Nähe zum Verzweigungspunkt. Die im Bereich des Kerns funktionalisierten Carbosilane **9c** - **9g** lassen jedoch abweichende Signale für die Methylengruppen der an den Verzweigungspunkt gebundenen Propyleneinheit  $\text{XSi}(\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{B}}-\text{CH}_2^{\text{C}})_3$  erkennen. Der Einfluss des Substituenten X, auf die chemische Verschiebung der benachbarten Methyleneinheiten, verläuft in der Reihe Cl, OMe,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  zu  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}$  auf die Grenzwerte in unsubstituierten Carbosilanen hin, die bei  $0.56$  ppm für  $\text{SiCH}_2$ - und bei  $1.34$  ppm für die  $\text{CCH}_2\text{C}$ -Gruppen liegen (siehe Abschnitt 4.2.2.3.2 und **Tab. 4.3-1**).

Tab. 4.3-1: Chemische Verschiebungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der  $\text{XSi}(\underline{\text{CH}_2^{\text{A}}}-\underline{\text{CH}_2^{\text{B}}}-\underline{\text{CH}_2^{\text{C}}})_3$ -Einheit in **9c** - **9g**.

Verbdg.	X	$\delta_{\text{A}}$ [ppm]	$\delta_{\text{B}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]
<b>9d</b>	Cl	0.86	1.43	0.58
<b>9c</b>	OMe	0.67	1.39	0.58
<b>9e</b>	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.60	1.34	0.56
<b>9f</b>	$\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$	0.56	1.34	0.56
<b>9g</b>	$\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$	0.56	1.34	0.56

Der Chlorsubstituent bewirkt wieder eine starke Tieffeldverschiebung, mit einer Abnahme des Einflusses von der direkt benachbarten Einheit A über B zu C hin. Die gefundenen chemischen Verschiebungen sind nur geringfügig kleiner als in einem  $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ -Fragment (siehe Abschnitt 4.2.2.3.2). Eine vergleichbare, jedoch geringere Tieffeldverschiebung bewirkt der Methoxysubstituent für die benachbarten Methylenprotonen. Der Einfluss der Allylfunktion ist nur noch für Gruppe A zu bemerken. Die Substitution in **9f** und **9g** führt zu keiner erkennbaren Veränderung der chemischen Verschiebung in Bezug auf die Grenzwerte in einer unsubstituierten Carbosilankette.

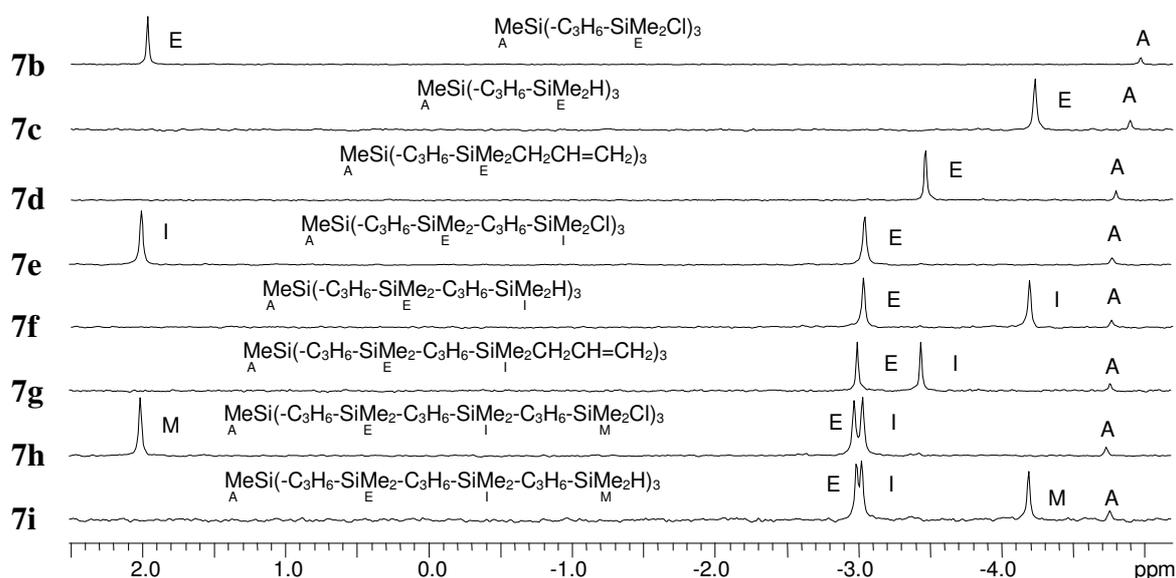
#### 4.3.2.1.3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen

Die chemischen Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten sind praktisch identisch mit den für die kettenförmigen Silane gefundenen Werten (siehe Abschnitt 4.2.2.3.4). Abweichungen zeigen sich in Abhängigkeit von der Anzahl der an ein Siliziumatom gebundenen Allylgruppen. So findet man für das Signal der  $\text{SiCH}_2$ -Gruppe in Triallylmethylsilan (**7a**) 1.59 ppm und in Tetraallylsilan (**8a**) 1.52 ppm. Die Verschiebungen der Alkenprotonen weichen nicht signifikant von den Werten, die für die kettenförmigen Silane in Abschnitt 4.2.2.3.4 gefunden wurden, ab.

### 4.3.2.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

#### 4.3.2.2.1 Me-Gruppen

Die  $^{13}\text{C}$ -Signale lassen ebenfalls nur für die Methylgruppen im kernnahen Bereich Abweichungen der chemischen Verschiebungen von den in Abschnitt 4.2.2.4.1 für kettenförmige Carbosilane mit Propylengruppen gefundenen Werten erkennen. Im Folgenden werden deshalb wiederum nur die Abweichungen zu den in Abschnitt 4.2.2.4.1 gemachten Aussagen diskutiert. Da nur die dreifach verzweigten Carbosilane **7b** - **7i** direkt am Kern eine Methylgruppe tragen, zeigen auch nur diese im Bereich der Methylgruppen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwischen  $-4.8$  und  $-5.0$  ppm ein zusätzliches stark hochfeldverschobenes Signal für **A** (siehe **Abb. 4.3-1**).

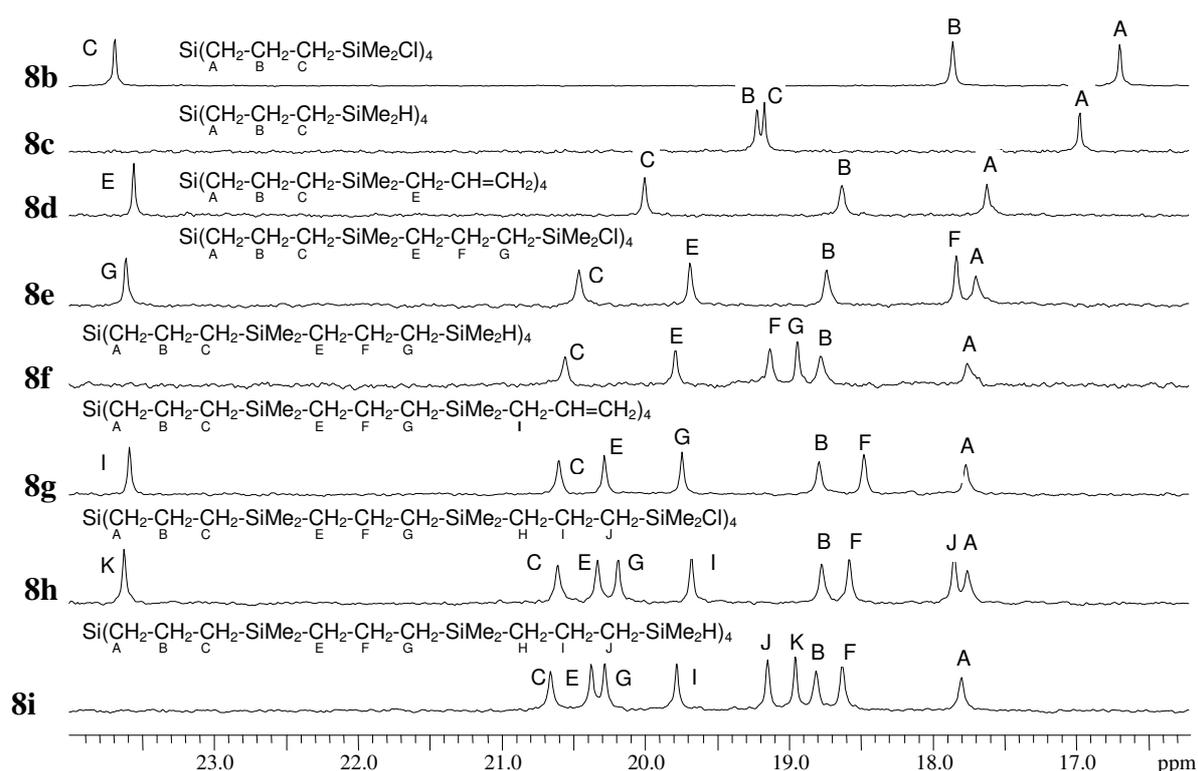


**Abb. 4.3-1:** Gegenüberstellung des Methylbereichs der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Silane **7b** - **7i**.

Da das Signal der an den Kern gebundenen Methylgruppe (**A**) nur ein Drittel der Intensität der übrigen Signale aufweist, ist es leicht zu identifizieren. Man erkennt ebenfalls eine geringe Tieffeldverschiebung des Signals **A** mit zunehmender Molekülgröße. Die weiteren Methylresonanzen entsprechen den in Abschnitt 4.2.2.4.1 gefundenen Werten für die kettenförmigen Silane. Für das kernfunktionalisierte Carbosilan **9c** findet man stark tieffeldverschoben das  $^{13}\text{C}$ -Signal der Methoxyeinheit bei 50.8 ppm. Für die Methylreste an den  $\text{SiMe}_2\text{X}$ -Einheiten der Carbosilane **9f** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) und **9g** ( $\text{X} = \text{H}$ ) findet man Signale bei 2.1 und  $-4.1$  ppm, die wiederum den üblichen Werten entsprechen.

4.3.2.2.2 CH<sub>2</sub>-Gruppen

Da die Endgruppen, aber auch die „Arme“ der verzweigten Carbosilane (siehe Abschnitt 4.3.2) identisch mit den entsprechenden Einheiten der unter Abschnitt 4.2.2.4.2 beschriebenen kettenförmigen Carbosilane sind, gelten die dort gemachten Aussagen weitestgehend auch hier. Substituenteneinflüsse werden hier wiederum in Bezug auf das unsubstituierte Carbo-silangerüst (siehe Abschnitt 4.2.2.4.2) diskutiert. Eine Gegenüberstellung der Ausschnitte aus dem Methylbereich der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen **8b** - **8i** zeigt **Abb. 4.3-2**.



**Abb. 4.3-2:** Gegenüberstellung des Methylbereichs der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Silane **8b** - **8i**.

Für die kernnahen Methylengruppen in der Einheit MeSi(<sup>A</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>B</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>C</sup>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in den Carbo-silanen mit drei Armen (**7b** - **7i**) und in der Gruppe Si(<sup>A</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>B</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>C</sup>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> der Silane mit vier Funktionen (**8b** - **8i**), wird ebenfalls eine geringe Tieffeldverschiebung mit zunehmender Molekülgröße beobachtet. Für die dem Verzweigungspunkt des Kerns direkt benachbarten Methyleneinheiten (A) der trifunktionalen Carbosilane **7g** - **7i** findet man hochfeldverschobene Signale bei 19.03 ppm mit einer geringen Streuung von ±0.01 ppm. Bei den tetrafunktionalen Silanen **8f** - **8i** ist die Hochfeldverschiebung stärker ausgeprägt und man findet Signale bei 17.77 ppm (siehe **Abb. 4.3-2**). Für die beiden folgenden Methyleneinheiten wechselt der Substituenteneinfluss sein Vorzeichen und es wird eine Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet. Der Gruppe B entspricht ein Signal bei 18.68 ppm und für C findet man ein

Signal bei 20.44 ppm für die trifunktionalen Silane. Im Vergleich dazu findet man für das Signal der Methyleninheit B der tetrafunktionalen Carbosilane eine größere Tieffeldverschiebung mit 18.79 und für C 20.61 ppm. Der Verzweigungspunkt, sowohl der dreifach als auch der vierfach verzweigten Silane, kann als ein Substituent X an einer Propyleneinheit  $X-\overset{A}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{B}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{C}{\text{C}}\text{H}_2-$  aufgefasst, und dessen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen in Form von Inkrementen dargestellt werden (siehe **Tabelle 4.3-2**).

**Tab. 4.3-2:** Substituenteneinfluss der Kerne der tri- und tetrafunktionalen Carbosilane auf die inneren Methylenheiten  $X-\overset{A}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{B}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{C}{\text{C}}\text{H}_2-$ .

X	$\Delta\delta_A$ [ppm]	$\Delta\delta_B$ [ppm]	$\Delta\delta_C$ [ppm]
SiMe(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -) <sub>2</sub>	- 1.29	+ 0.05	+ 0.12
Si(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -) <sub>3</sub>	- 2.55	+ 0.16	+ 0.29

Ein nahezu identisches Verhalten zeigen auch die chemischen Verschiebungen der kernfunktionalisierten Carbosilane **9f** und **9g**, die ebenfalls einen vierfach verzweigten Kern, jedoch mit drei längeren und einer kurzen Kette aufweisen (siehe **Tab. 4.3-3**).

**Tab. 4.3-3:** Chemische Verschiebungen der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale der an den Kern gebundenen Methylengruppen  $X\text{Si}(\overset{A}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{B}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{C}{\text{C}}\text{H}_2)_3$  für **9c** - **9g**. Zum Vergleich sind die Mittelwerte der chemischen Verschiebungen von **8f** - **8i** angegeben.

Verbdg.	X	$\delta_A$ [ppm]	$\delta_B$ [ppm]	$\delta_C$ [ppm]
<b>9d</b>	Cl	21.16	17.91	19.95
<b>9c</b>	OMe	18.39	17.98	20.40
<b>9e</b>	All	17.38	18.61	20.57
<b>9f</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SiMe <sub>2</sub> Cl	17.69	18.78	20.64
<b>9g</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SiMe <sub>2</sub> H	17.73	18.77	20.64
<b>8f-i</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SiMe <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	17.77	18.79	20.61

Für die Verbindungen **9c**, **9d** und **9e** mit direkter Substitution am Kern findet man jedoch abweichende chemische Verschiebungen für die <sup>13</sup>C-Kerne der Methylengruppen aus der innersten Propyleneinheit  $X\text{Si}(\overset{A}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{B}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{C}{\text{C}}\text{H}_2)_3$  während für **9f** und **9g** nur noch ein

geringer Einfluss bemerkbar ist. Es wird für die Chlor- aber auch die Methoxy-Substituenten eine Umkehr des Vorzeichens im Substituenteneinfluss in Abhängigkeit von der Entfernung vom Verzweigungspunkt beobachtet. Es zeigt sich auch hier wieder ein Verlauf der chemischen Verschiebung auf zwei Grenzwerte hin (siehe **Tab. 4.3-3**). Diese Grenzwerte sind den chemischen Verschiebungen, die für die tetrafunktionalen verzweigten Carbosilane gefunden werden, nahezu identisch. Abweichungen sind möglicherweise auf noch weiter reichende Einflüsse des Cl- bzw. H-Substituenten in **9f** und **9g** zurückzuführen. Um diesen Einfluss zu eliminieren, wurden die gefundenen Substituenteneinflüsse bezüglich der aus **8f - 8i** (siehe **Tab. 4.3-3**) gemittelten Werte berechnet und für **9d**, **9c** und **9e** in **Tabelle 4.3-4** zusammengefasst.

**Tab. 4.3-4:** Inkremente des Einflusses des Substituenten X auf die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methyleinheiten in  $\text{XSi}(\text{}^{\text{A}}\text{CH}_2\text{}^{\text{B}}\text{CH}_2\text{}^{\text{C}}\text{CH}_2)_3$  für **9d**, **9c** und **9e**.

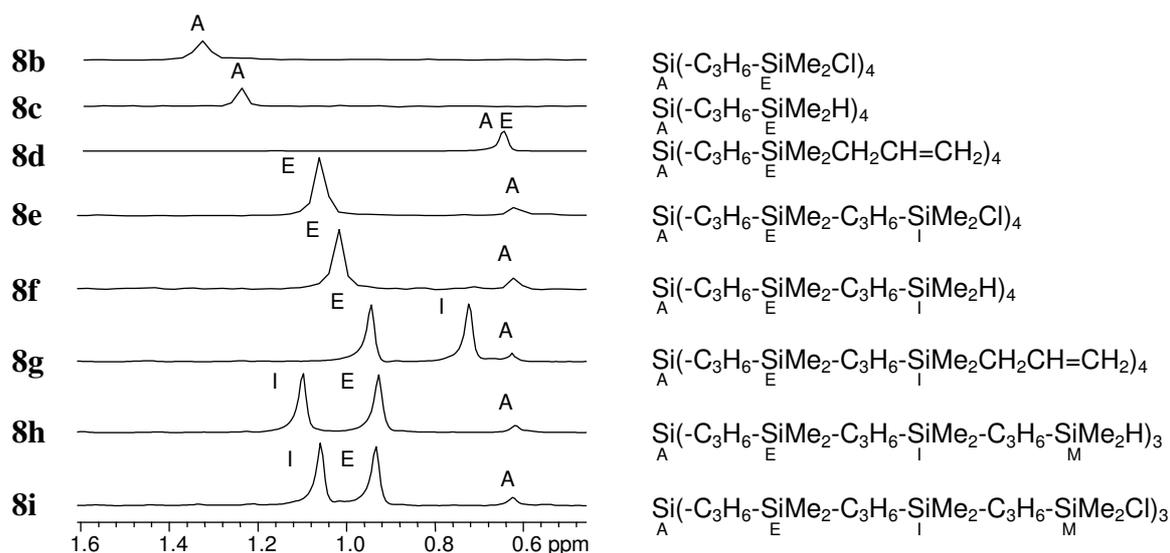
X	$\Delta\delta_{\text{A}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{B}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{C}}$ [ppm]
Cl	+ 3.39	- 0.88	- 0.66
OMe	+ 0.62	- 0.81	- 0.21
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	- 0.39	- 0.18	- 0.04

Man findet für den Chlor- und den Allylsubstituenten in **9d**, **9c** und **9e** sehr ähnliche Inkremente wie sie für die Endgruppen der kettenförmigen Carbosilane (siehe **Tab. 4.2-7** in Abschnitt 4.2.2.4.2) gefunden wurden. Dieses Ergebnis ist unerwartet, wenn man bedenkt, dass sich der Einfluss eines Substituenten auf jeweils drei gleichartige Gruppen verteilt. Offensichtlich verringert sich der Einfluss nicht auf ein Drittel, sondern zeigt nur eine unbedeutende Abschwächung. Die Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methylengruppen in den  $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{}^{\text{A}}\text{CH}_2-\text{}^{\text{B}}\text{CH}_2-\text{}^{\text{C}}\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ -Einheiten der Verbindungen **9f** (X = Cl) und **9g** (X = H) können nun berechnet werden. Dazu addiert man zu den erwarteten chemischen Verschiebungen in einer  $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{}^{\text{A}}\text{CH}_2-\text{}^{\text{B}}\text{CH}_2-\text{}^{\text{C}}\text{CH}_2\text{Si}$ -Einheit (siehe Abschnitt 4.2.2.4.2) die für die Verzweigungseinheit ermittelten Inkremente aus **Tab. 4.3-4**. Die erhaltenen Verschiebungswerte betragen  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] = 23.65 + 0.29 = 23.94 für X = Cl. Gefunden wurde ein Wert von 23.93 ppm der sehr gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt. Für  $\delta_{\text{B}}$  [ppm] berechnet man 17.87 + 0.16 = 18.03 (gefunden: 18.06 ppm) und  $\delta_{\text{C}}$  [ppm] zu 19.69 - 2.55 = 17.14 (gefunden: 17.16 ppm). Für **9g** mit X = H berechnet man  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] zu 18.94 + 0.29 = 19.23 (gefunden: 19.21 ppm),  $\delta_{\text{B}}$  [ppm] zu 19.14 + 0.16 = 19.30 (gefunden: 19.28 ppm) und  $\delta_{\text{C}}$

[ppm] wird zu  $19.77 - 2.55 = 17.22$  berechnet und ein Wert von 17.14 ppm gefunden. Es ist sowohl für Verbindung **9f** als auch **9g** eine sehr gute Voraussage der chemischen Verschiebungen möglich. Strukturell ähnlich sind auch die Silane **8b** und **8c**, für die die Berechnung der chemischen Verschiebungen völlig analog zu den Verbindungen **9f** und **9g** erfolgt. Man findet für die Gruppen A, B und C in dieser Reihenfolge für **8b** mit  $X = Cl$  Verschiebungen von 24.01, 18.18 und 17.02 ppm und für **8c**  $X = H$  19.17, 19.22 und 16.98 ppm. Es werden auch hier sehr gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Werten gefunden.

#### 4.3.2.3 $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie

Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}Si$ -Kerne der tri- und tetrafunktionalen Silane **7b - 7i** und **8b - 8i** als auch der an den Kernen funktionalisierten Silane **9b - 9g**, entsprechen im Wesentlichen wieder den für die kettenförmigen Verbindungen **4b - 4l** und **6b - 6i** gefundenen Werten (siehe Abschnitt 4.2.2.5). Eine Ausnahme bilden wiederum die  $^{29}Si$ -Signale der Kerne der verzweigten Verbindungen. In den  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Carbosilane **8d - 8i** liegen die Signale der  $^{29}Si$ -Kerne (A), die der Verzweigung angehören, mit 0.5 - 0.6 ppm geringfügig hochfeldverschoben mit einem Viertel der Intensität zu allen weiteren Signalen vollständig alkylierter Siliziumatome (siehe **Abb. 4.3-3**).



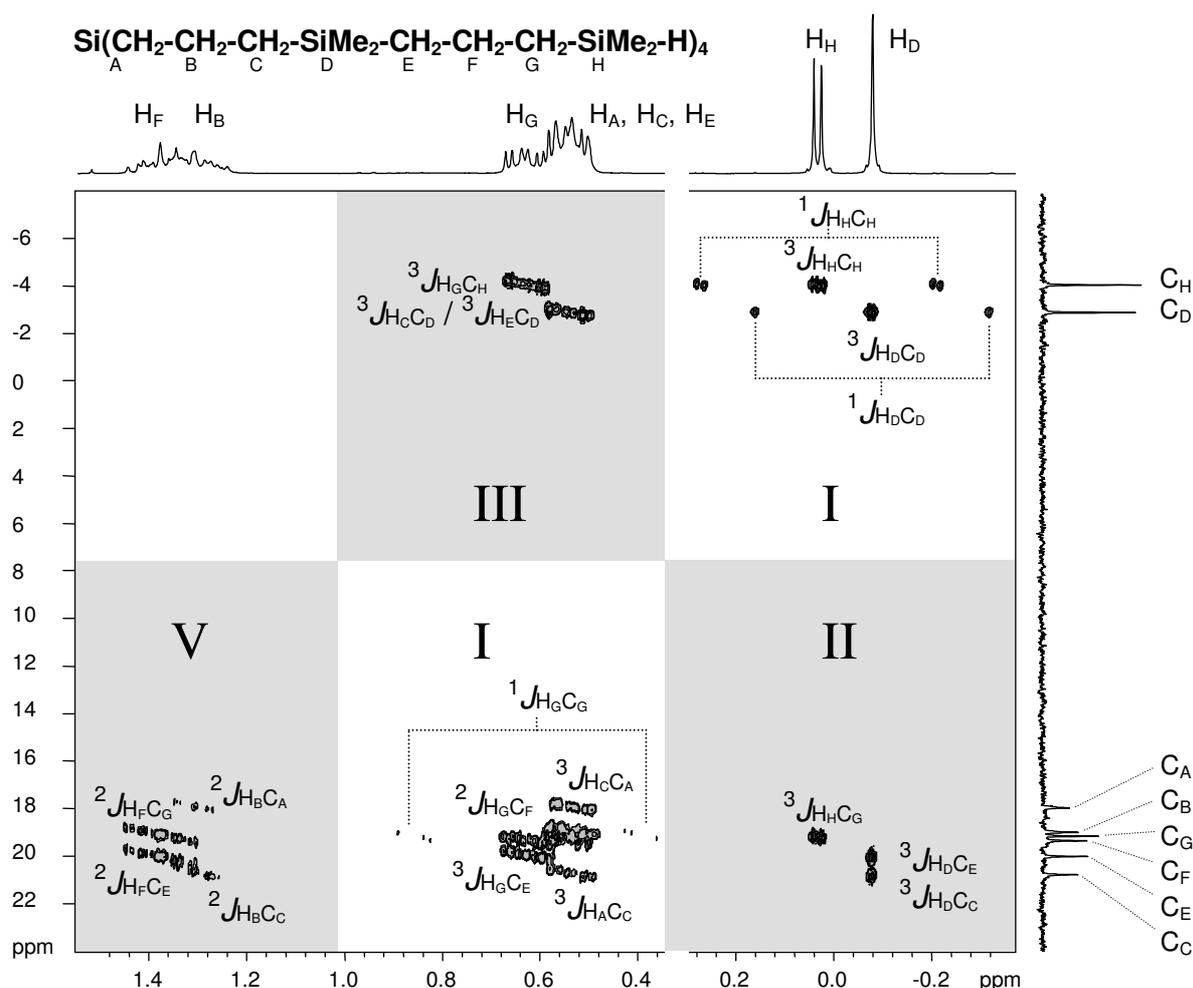
**Abb. 4.3-3:** Gegenüberstellung der  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektren aus dem Bereich der vollständig alkylsubstituierten Siliziumatome der verzweigten Silane **8b - 8i**.

Bei **8b** und **8c** liegt das Signal A noch etwas tieffeldverschoben, was auf den Einfluss der vier Endgruppen zurückzuführen ist. Bei den dreifach verzweigten Silanen **7d - 7i** liegt dieses

Signal bei ca. 1.0 ppm und wird zum Teil von anderen Signalen verdeckt. Abweichungen der chemischen Verschiebung zeigen auch die  $^{29}\text{Si}$ -Signale der Kerne der Verbindungen **9b** - **9g**. So findet man für die SiOMe-Einheit in **9b** ein Signal bei 7.9 ppm und in **9c** ein Signal bei 16.8 ppm. Nach der Substitution der Methoxyfunktion durch ein Chloratom verschiebt sich dieses Signal in **9d** zu 30.6 und nach Alkylierung mit Allylmagnesiumchlorid zu 0.3 ppm in **9e**. In **9f** - **9g** liegen die Signale des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns der Verzweigungseinheit vergleichbar zu den Werten der Kerne der tetrafunktionalen Carbosilane **8d** - **8i** bei ca. 0.7 ppm.

#### 4.3.2.4 2D-NMR-Spektroskopie

Im Wesentlichen wurden wiederum die schon in Abschnitt 4.2.2.6 dargestellten Verfahren der gs-HMQC- und besonders der gs-HMBC-Spektroskopie angewandt. **Abb. 4.3-4** zeigt ein Beispiel für das gs-HMBC-Spektrum von **8f** mit den zugeordneten Kopplungen.

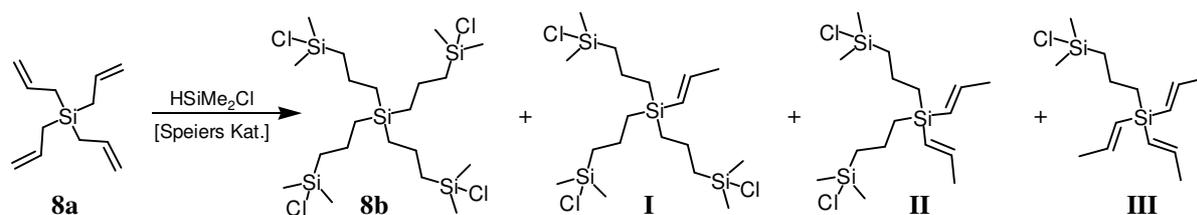


**Abb. 4.3-4:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gs-HMBC-Spektrum von **8f** mit Zuordnung der Signale.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Signalhöhen der CH<sub>2</sub>- und Me-Gruppen im Protonenspektrum wurde das Spektrum in zwei Teilen mit unterschiedlicher Skalierung der Intensität dargestellt. Im Vergleich zu einem entsprechenden HMQC-Spektrum korrelieren die Protonen nun wie in Abschnitt 3.3.1.3 beschrieben, zu mehreren benachbarten <sup>13</sup>C-Kernen. Deutlich sind fünf voneinander getrennte Bereiche mit Korrelationssignalen zu erkennen. Diese resultieren aus den verschiedenen Wegen des Transfers der Magnetisierung zwischen <sup>13</sup>C-Kernen und Protonen über das Bindungsgerüst. In dem mit I bezeichneten Bereich findet man starke Korrelationssignale zwischen den Methylprotonen und den <sup>13</sup>C-Kernen der Methylgruppen selbst. Zum Einen geschieht der Magnetisierungstransfer über <sup>1</sup>J<sub>HC</sub>-, aber auch über <sup>3</sup>J<sub>HC</sub>-Kopplungen der Protonen zu den <sup>13</sup>C-Kernen der zweiten Methylgruppe der SiMe<sub>2</sub>-Einheit. Im Bereich II sind die Korrelationen der Protonen der Methylgruppen mit den <sup>13</sup>C-Kernen des Rückgrats der Carbosilankette zu finden. Der Bereich III des Spektrums enthält die Korrelationen der CH<sub>2</sub>-Einheiten des Rückgrats der Kette zu den Methylgruppen. Sehr viele sich stark überlagernde und deshalb nicht immer zuordenbare Korrelationssignale findet man im Bereich IV. Es handelt sich dabei um die aus den <sup>2</sup>J<sub>HC</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>HC</sub>-Kopplungen resultierenden Korrelationen der verschiedenen CH<sub>2</sub>-Einheiten untereinander. Und schließlich zeigen die Protonen B und F mit den <sup>13</sup>C-Kernen den benachbarten SiCH<sub>2</sub>-Bausteinen vier Korrelationssignale über die <sup>2</sup>J<sub>HC</sub>-Kopplungen. Hilfreich ist auch der Vergleich mit den entsprechenden HMQC-Spektren. Sehr gut geeignet ist diese Methode zur Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale von H<sub>3</sub>CSiCH<sub>2</sub>-Einheiten über die <sup>3</sup>J<sub>HC</sub>-Kopplungen zu den benachbart gebundenen SiMe-Protonen (siehe Bereich II in **Abb. 4.3-4**). Von großem Vorteil ist, dass es kaum störende Signalüberlagerungen gibt, da diese Methylgruppen im Protonenspektrum Singulets oder für SiMe<sub>2</sub>H-Gruppen Dubletts sind. Entsprechende Einheiten werden z. B. am Verzweigungspunkt trifunktionaler Silane (**7b - 7i**) oder als SiMe<sub>3</sub>-Endgruppen in (**9c - 9g**) gefunden.

### 4.3.3 Nebenreaktionen

Während Hydrosilylierungsreaktionen wird wieder die schon in Abschnitt 4.2.2.7 beschriebene Isomerisierung der Allylgruppen beobachtet. So können nach der Hydrosilylierung eines polyfunktionalen Allylsilans wie z. B. Tetraallylsilan (**8a**) mit Chlordimethylsilan neben dem gewünschten Produkt **8b** (siehe **Schema 4.3-10**) neben Molekülen mit einfach isomerisierten (**I**) auch Produkte mit doppelt (**II**) oder dreifach (**III**) isomerisierten Allylgruppen gefunden werden. Die Spezies **III** tritt jedoch nur in Spuren unter 1 % auf und eine vierfach isomerisierte Spezies konnte nicht nachgewiesen werden. (siehe **Schema 4.3-10**).



**Schema 4.3-10:** Mögliche Produkte der Hydrosilylierung von Tetraallylsilan **8a** mit Chlordimethylsilan, wobei **II** und **III** in untergeordneter Menge < 1 % gebildet werden.

Die  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}^{\text{A}}=\underline{\text{C}}\text{H}^{\text{B}}\text{Me})_2$ -Gruppen in **II** zeigen im Protonenspektrum wiederum, den in Abschnitt 4.2.2.7 diskutierten Nebenprodukten vergleichbare Multipletts. Für die Methylgruppe findet man jedoch ein geringfügig hochfeldverschobenes Signal bei 1.76 ppm und bei 5.45 ppm ein ebenfalls zu höherem Feld verschobenes Signal für das Proton A. Für B beobachtet man eine Tieffeldverschiebung zu 6.44 ppm. Auf Grund der zu geringen Anteile der mehrfach isomerisierten Moleküle konnten in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren keine zusätzlichen Signale beobachtet werden. Besonders auffällig und leicht identifizierbar, ist das Signal des zentralen  $^{29}\text{Si}$ -Kerns bei ca.  $-15.6$  ppm in **II**.

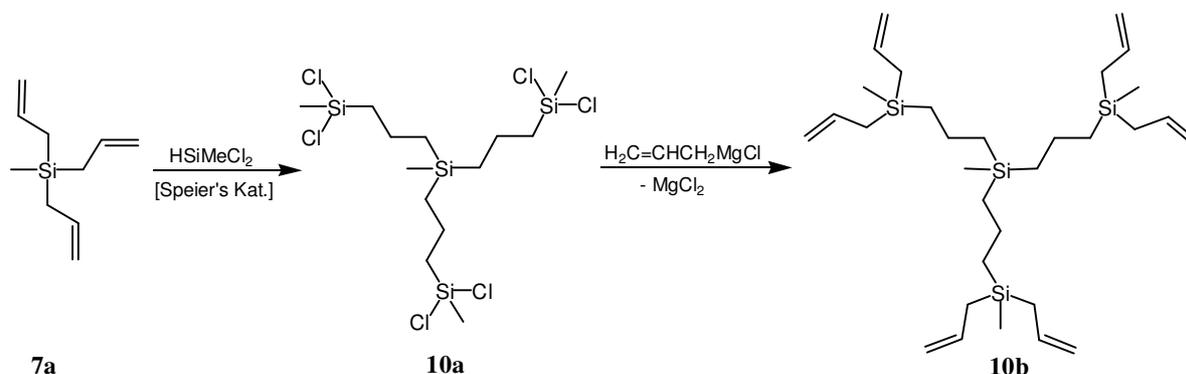
## 4.4 Dendritische Carbosilane mit Propyleneinheiten

### 4.4.1 Synthese

Die Synthese der Carbosilandendrimere mit drei-, als auch vierzähligen Kernen, basierte auf der divergenten Synthesemethode (siehe Abschnitt 3.2.1). Es wurden nur relativ kleine Dendrimere bis zur zweiten Generation synthetisiert, um zu vermeiden, dass die Phasenumwandlungstemperaturen der daraus gebildeten flüssigkristallinen Materialien nicht zu groß wurden. Die Synthese baute wieder vergleichbar zu Abschnitt 4.2.1 und 4.3.1 auf alternierenden Hydrosilylierungs- und Alkylierungsschritten auf.

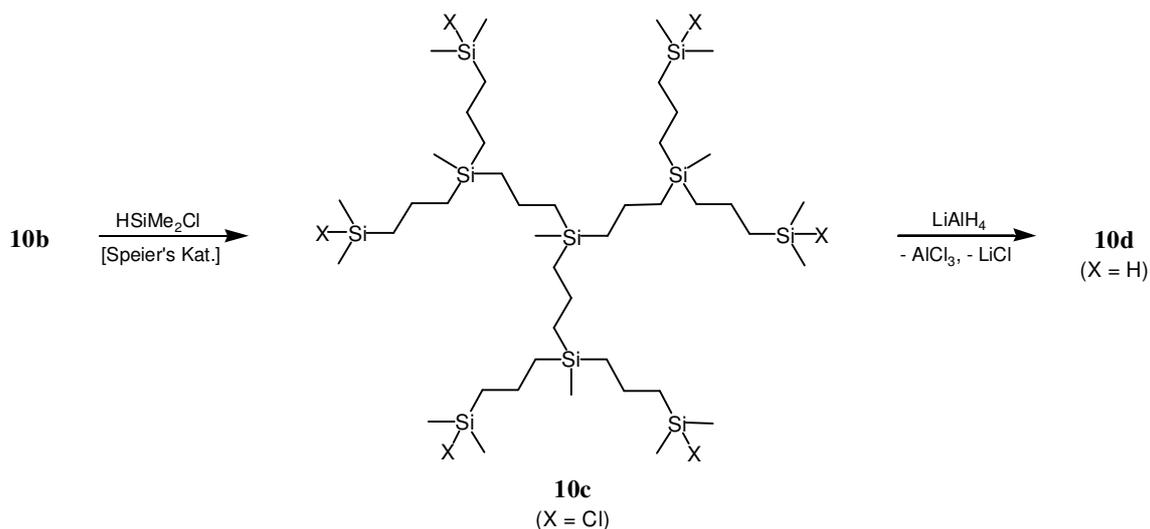
#### 4.4.1.1 Dendrimere mit trifunktionalem Kern

Für die dreizähligen Systeme wurde auf die Arbeiten von C. Kim *et al.* zurückgegriffen <sup>[381]</sup>. Die Ausgangsverbindung Triallylmethylsilan (**7a**) wird mit Dichlormethylsilan zu **10a** umgesetzt <sup>[382]</sup> und anschließend mittels Allylmagnesiumchlorid zu **10b** alkyliert (siehe **Schema 4.4-1**).



**Schema 4.4-1:** Synthese der Dendrimere der 1. Generation **10a** nach V. I. Zhun *et al.* <sup>[382]</sup> und **10b** nach C. Kim *et al.* <sup>[381]</sup>.

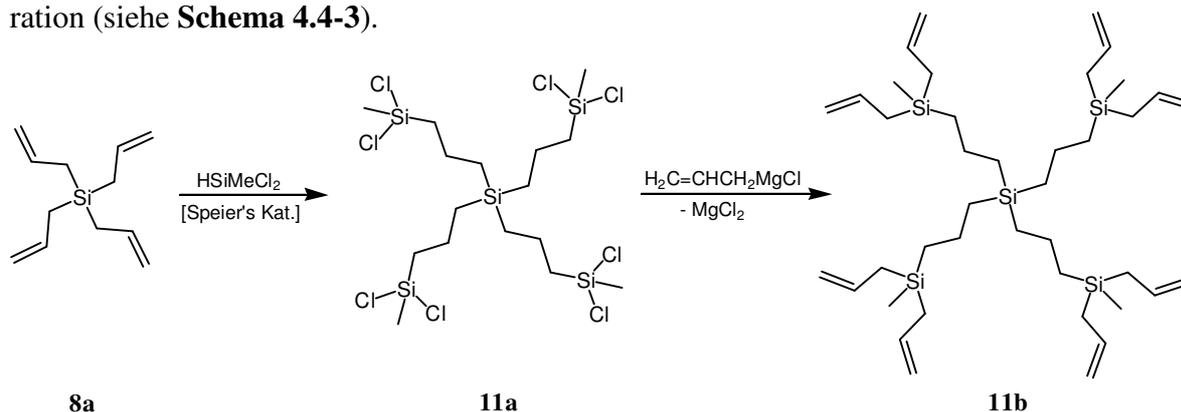
Das Dendrimer **10b** wurde mit Chlordimethylsilan zu **10c** umgesetzt und anschließend der Chlorsubstituent mittels Lithiumaluminiumhydrid gegen Wasserstoff substituiert um **10d** zu erhalten (siehe **Schema 4.4-2**).



**Schema 4.4-2:** Synthese der Dendrimere **10c** und **10d** nach C. Kim *et al.* <sup>[381]</sup>.

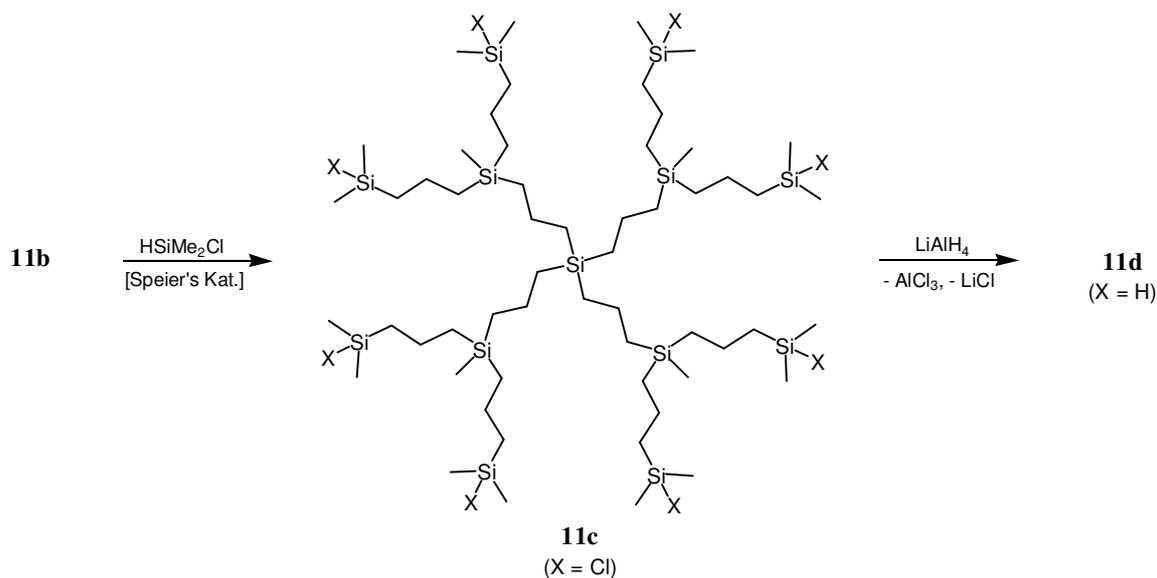
#### 4.4.1.2 Dendrimere mit tetrafunktionalem Kern

Um die von A. M. Muzafarov *et al.* [383] und van der Made *et al.* [373, 374] beschriebenen Dendrimere mit vierfach verzweigtem Kern zu erhalten, wird Tetraallylsilan (**8a**) mit Dichlormethylsilan zu **11a** umgesetzt [384]. Alle weiteren Umsetzungen verlaufen völlig analog der weiter oben beschriebenen Reaktionssequenz zur Synthese der Dendrimere mit dreifach verzweigtem Kern. Durch Alkylierung von **11a** erhält man das Dendrimer **11b** der ersten Generation (siehe **Schema 4.4-3**).



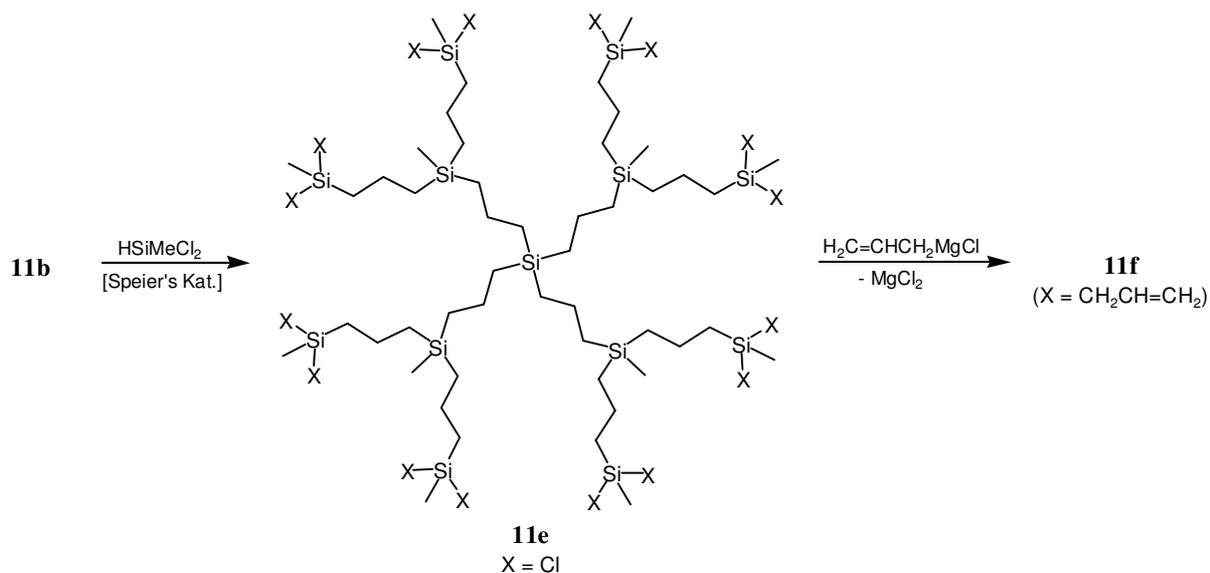
**Schema 4.4-3:** Synthese der Dendrimere **11a** und **11b** nach A. M. Muzafarov *et al.* [383].

Durch Hydrosilylierung von **11b** mit Chlordimethylsilan zu **11c** und anschließende Metathese mit Lithiumaluminiumhydrid wird das Dendrimer **11d** erhalten (siehe **Schema 4.4-4**).



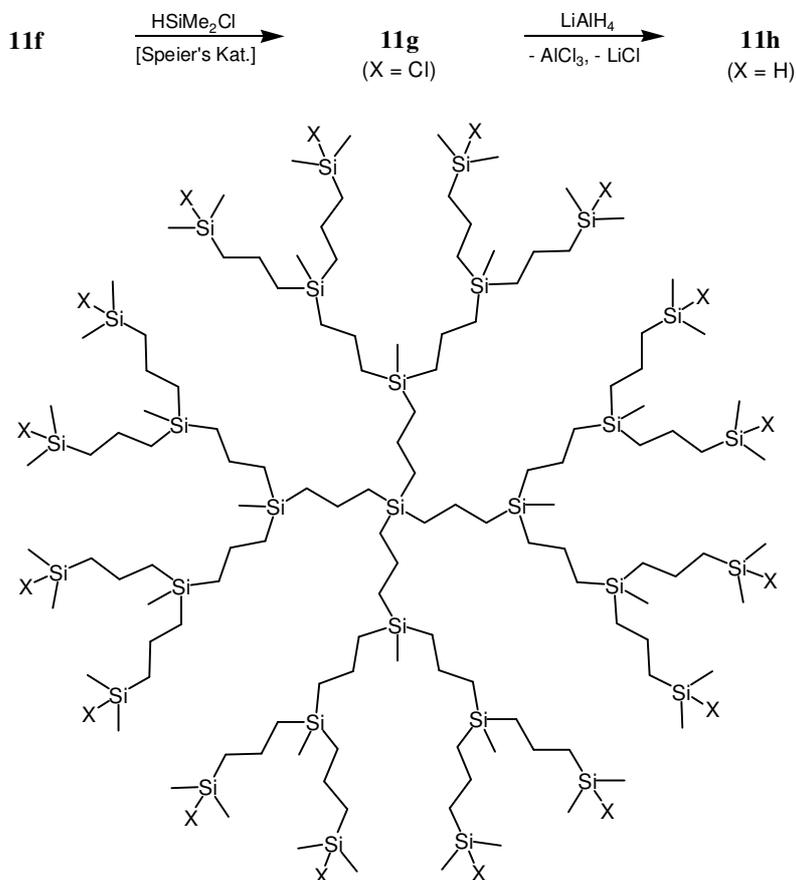
**Schema 4.4-4:** Synthese der Dendrimere **11c** und **11d** [383, 384].

Um ein Dendrimer der zweiten Generation aufzubauen, wird **11b** mit Dichlormethylsilan hydrosilyliert und anschließend alkyliert. Man erhält die Dendrimere **11e** und **11f** (siehe **Schema 4.4-5**).



**Schema 4.4-5:** Synthese der Dendrimere **11e** und **11f** <sup>[383]</sup>.

Das Dendrimer der zweiten Generation (**11f**) wird nun durch erneute Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan zu **11g** umgesetzt und die Chlorfunktionen gegen Wasserstoff ersetzt um **11h** zu erhalten (siehe **Schema 4.4-6**).



**Schema 4.4-6:** Synthese der Dendrimere **11g** und **11h** <sup>[383]</sup>.

#### 4.4.2 Charakterisierung

Für die Analyse der dendritischen Carbosilane sind die in Abschnitt 4.2.2 gemachten Aussagen für die kettenförmigen Silane mit Propyleneinheiten für die Elementaranalyse sowie die FT-IR-Spektroskopie direkt übertragbar. Bei der Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie treten zum Teil Abweichungen in den spektroskopischen Eigenschaften auf. Im Folgenden soll wiederum nur auf diese Besonderheiten eingegangen werden. Hervorzuheben ist die exponentiell zunehmende Anzahl äquivalenter Gruppen vom Kern eines Dendrimers zur Peripherie hin (siehe Abschnitt 3.2.2). Dies führt zu Signalen von stark unterschiedlicher Intensität für die Gruppen aus verschiedenen Bereichen des Moleküls. Über die chemischen Verschiebungen der intensitätsschwachen Gruppen im Kernbereich der Moleküle können oftmals keine sicheren Aussagen gemacht werden, da die Detektion in unmittelbarer Nähe zu starken Signalen aus der Peripherie der Dendrimere problematisch ist. Aus diesen Gründen sind die Zuordnungen, insbesondere von  $^{13}\text{C}$ -Signalen in vielen Literaturstellen unvollständig.

##### 4.4.2.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die Dendrimere **10a** - **10d** und **11a** - **11h** sind sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften ausgesprochen ähnlich. Der einzige auffällige spektroskopische Unterschied ist die zusätzliche SiMe-Gruppe am Kern der Dendrimere mit drei Dendronen (**10a** - **10d**), die den am Kern vierfach verzweigten Verbindungen (**11a** - **11h**) fehlt. Weiterhin überlagern sich die Signale der äquivalenten Einheiten der einzelnen Generationen abgesehen von den Endgruppen in einem Molekül nahezu vollständig. Deshalb ist es praktisch unmöglich aus einem Spektrum auf die Reinheit einer Substanz zu schließen. Umso wichtiger ist es die von den Signalen des Dendrimergerüsts getrennten und somit gut beobachtbaren Endgruppen jeder Zwischenstufe einer genauen Analyse zu unterziehen, da nach der Umsetzung zur nächsten Generation eingebaute Fehlstellen kaum noch nachweisbar sind.

##### 4.4.2.1.1 Me-Gruppen

Alle an den Kern der Dendrimere mit drei Dendronen (**10a** - **10d**) oder an Verzweigungspunkte gebundenen Methylgruppen zeigen Signale um  $-0.07$  ppm. Abweichungen davon treten wiederum für die Endgruppen auf. So findet man für die  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ - und die  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Funktion chemische Verschiebungen wie für die entsprechenden Gruppen in den ketten- und verzweigten Silanen (siehe Abschnitt 4.2.2.3.1 und 4.3.2.1.1). Beim Aufbau der Silane dient

die Hydrosilylierung mit Dichlormethylsilan der Einführung der Verzweigungspunkte. Diese zeigen für die  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppen ein stark tieffeldverschobenes Singulett bei 0.77 - 0.78 ppm und nach der Alkylierung zu  $\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  ein Signal zwischen 0.01 und 0.02 ppm. Die Zuordnung der Signale ist sehr einfach über deren relative Intensitäten möglich.

#### 4.4.2.1.2 $\text{CH}_2$ -Gruppen

In den Dendrimern können nur die funktionalen Endgruppen isoliert beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten aller weiteren nicht peripher gelegenen  $\text{CH}_2$ -Einheiten des Dendrimergerüsts sind nicht einzeln zugänglich, da sich die Multipletts der  $\text{SiCH}_2$ -Gruppen zwischen 0.54 und 0.56 ppm und der  $\text{CCH}_2\text{C}$ -Einheiten in einem Bereich von 1.30 bis 1.32 ppm vollständig überlagern. Für die  $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{Cl}$ - und  $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{H}$ -Einheiten der Dendrimere **10c**, **10d**, **11c**, **11d**, **11g** und **11h** werden wieder den entsprechenden Endgruppen der ketten- und sternförmigen Silane analoge chemische Verschiebungen und Kopplungsmuster gefunden (siehe Abschnitt 4.2.2.3.2). Für die Methylengruppe  $\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2$  findet man ein stark tieffeldverschobenes Signal bei 1.18 - 1.20 ppm. Für den  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2$ -Baustein findet man ebenfalls ein tieffeldverschobenes Signal bei 1.54 bis 1.55 ppm. Entfernt man sich um eine weitere Methyleneinheit vom Chlorsubstituenten findet man für die Protonen der  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2$ -Funktion ein Signal bei 0.64 ppm. Durch die Alkylierung zu einer  $\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ -Gruppe tritt eine Hochfeldverschiebung der benachbarten Methyleneinheit ein. Man findet nun Signale zwischen 0.62 und 0.64 ppm für die direkt gebundenen Methylenprotonen und 1.34 bis 1.35 ppm für die folgende  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ -Einheit.

#### 4.4.2.1.3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen

Es werden auch hier zu den in Abschnitt 4.2.2.3.4 diskutierten kettenförmigen Verbindungen ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten gefunden. So liegen die Signale der  $\text{SiCH}_2$ - und der  $=\text{CH}$ -Gruppen zwischen 1.55 und 1.57 bzw. 5.78 und 5.79 ppm. Für die  $=\text{CH}_2$ -Einheiten findet man wiederum ein kompliziertes Multiplett von 4.84 - 4.87 ppm.

#### 4.4.2.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

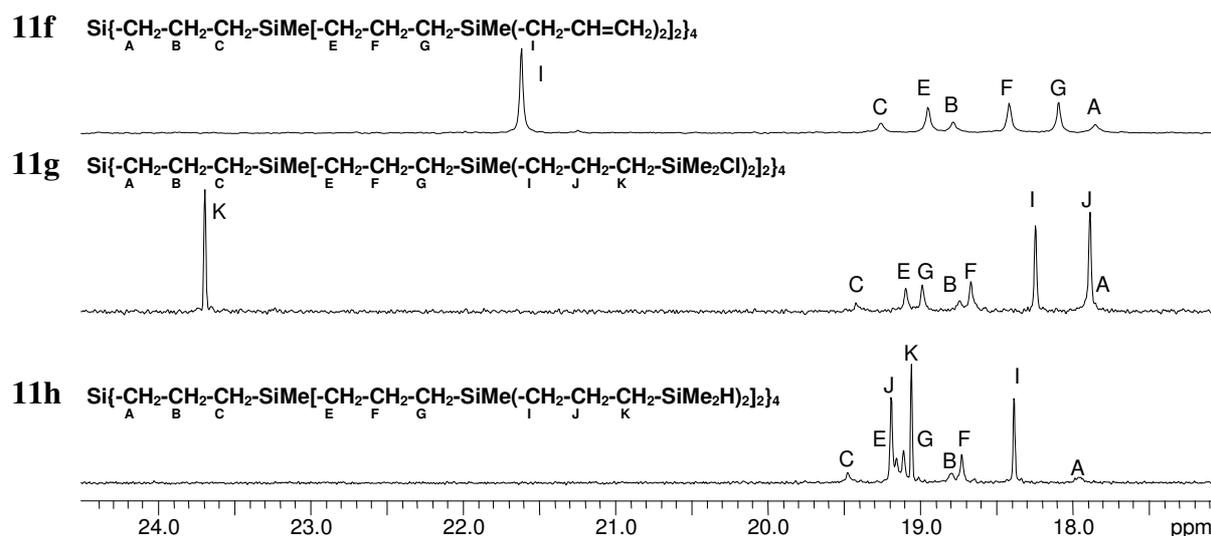
Die unterschiedliche Anzahl äquivalenter  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den verschiedenen Generationen eines Moleküls bereitet besondere Probleme bei der Aufnahme der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Die intensitätsschwachen Signale der inneren Gruppen können trotz der unbegrenzten Löslichkeit der Dendrimere in den üblichen organischen Lösungsmitteln selbst für stark konzentrierte Proben nur mit großem Aufwand an Messzeit gefunden werden. Jedoch kann die unterschiedliche Intensität der Signale direkt zur Zuordnung der Gruppen zu den einzelnen Generationen herangezogen werden.

##### 4.4.2.2.1 Me-Gruppen

Aufgrund der etwas höheren Signalintensität und der geringen Anzahl nichtäquivalenter Methylsignale können diese meist einfach über ihre relative Signalintensität zugeordnet werden. Für die Methylgruppen der Verzweigungseinheiten, sowie des Kerns der Dendrimere (**10a** - **10d**) mit drei Dendronen werden Signale von ca.  $-4.8$  ppm gefunden. Die  $\text{SiMeCl}_2$ -Funktionen zeigen Methylsignale zwischen 5.6 und 5.7 ppm, die durch die Alkylierung zu  $\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ -Einheiten nach ca.  $-5.6$  ppm stark hochfeldverschoben werden. Die  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ - und  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppen zeigen entsprechend den ketten- und verzweigten Silanen Signale bei ca. 2.0 und  $-4.1$  bis  $-4.2$  ppm (siehe Abschnitt 4.2.2.4.1).

##### 4.4.2.2.2 $\text{CH}_2$ -Gruppen

Die Zuordnung der Methylenheiten gestaltet sich schwierig, da zum Einen die Intensität der Signale kernnaher Gruppen sehr gering ist und zusätzlich häufig Überlagerungen der Signale auftreten. In besonderem Maße gilt dies für die sehr intensitätsschwachen Signale der Methylengruppen der 0. Generation. Einen Ausweg zeigen hier jedoch die Betrachtungen zum Substituenteneinfluss an den Propyleneinheiten. So können beispielsweise die an den Kern gebundenen  $\text{Si}(\overset{\text{A}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{B}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si})_4$ -Einheiten der Dendrimere **11c** - **11h** mit vier Dendronen als unsymmetrisch disubstituierte Propylengruppen betrachtet werden. Die erforderlichen Inkremente für die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne wurden bereits in Abschnitt 4.3.2.2.2 (siehe **Tab. 4.3-2**) aus den verzweigten Carbosilanen bestimmt. Zur Veranschaulichung sind in **Abb. 4.4-1** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Dendrimere **11f**, **11g** und **11h** gegenübergestellt.



**Abb. 4.4-1:** Ausschnitte aus dem Methylenbereich der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **11f**, **11g** und **11h**.

So berechnet man für die die Gruppe A eine Verschiebung von  $\delta_{\text{A}}$  [ppm] =  $20.32 + 0.12 - 2.55 = 17.89$  (experimentell: 17.85 ppm in **11f** und 17.94 ppm in **11h**). In Verbindung **11g** ist das Signal durch die periphere Gruppe J überdeckt. Für B lässt sich eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{B}}$  [ppm] =  $18.63 + 0.05 + 0.16 = 18.84$  berechnen und die Signale bei 18.78 ppm (**11f**), 18.72 ppm (**11g**) und 18.79 (**11h**) ppm zuordnen. Für Gruppe C wird ein Signal bei  $\delta_{\text{C}}$  [ppm] =  $20.32 - 1.29 + 0.29 = 19.32$  erwartet. Man findet für **11f**, **11g** und **11h** in dieser Reihenfolge Signale bei 19.26, 19.42 und 19.47 ppm. Aufgrund der guten Übereinstimmung der gefundenen und erwarteten chemischen Verschiebungen kann die Zuordnung der Methylengruppen A, B und C als gesichert gelten. Für die Propyleneinheit der 1. Generation kann nicht mehr zwischen den beiden  $\text{SiCH}_2$ -Einheiten unterschieden werden. Für die Verschiebungen der  $\text{SiMe}(\text{A}\text{CH}_2-\text{B}\text{CH}_2-\text{C}\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{X})_2$ -Endgruppen mit X = Cl und H in **10c**, **11c**, **11g**, **10d**, **11d** und **11h** ist es jedoch möglich die chemischen Verschiebungen vorherzusagen, deren Zuordnung zusätzlich über 2D-Korrelationsspektren abgesichert wurde (siehe **Tab. 4.4-1**).

**Tab. 4.4-1a:** Berechnete und gefundene chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der  $\text{SiMe}(\text{A}\text{CH}_2-\text{B}\text{CH}_2-\text{C}\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ -Endgruppen von **10c**, **11c** und **11g**.

Verbdg.	$\delta_{\text{C}_\text{A}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}_\text{B}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}_\text{C}}$ [ppm]
	ber.: 18.40	ber.: 17.92	ber.: 23.77
<b>10c</b>	gef.: 18.24	gef.: 17.89	gef.: 23.69
<b>11c</b>	gef.: 18.25	gef.: 17.89	gef.: 23.69
<b>11g</b>	gef.: 18.24	gef.: 17.89	gef.: 23.69

**Tab. 4.4-1b:** Berechnete und gefundene chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der  $\text{SiMe}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\text{SiMe}_2\text{H})_2$ -Endgruppen von **10d**, **11d** und **11h**.

Verbdg.	$\delta\text{C}_\text{A}$ [ppm]	$\delta\text{C}_\text{B}$ [ppm]	$\delta\text{C}_\text{C}$ [ppm]
	ber.: 18.48	ber.: 19.19	ber.: 19.06
<b>10d</b>	gef.: 18.37	gef.: 19.16	gef.: 19.03
<b>11d</b>	gef.: 18.40	gef.: 19.19	gef.: 19.06
<b>11h</b>	gef.: 18.38	gef.: 19.19	gef.: 19.06

#### 4.4.2.2.3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen

Die  $^{13}\text{C}$ -Signale der  $=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - und der  $=\underline{\text{C}}\text{H}$ -Untereinheit der Allylgruppen von **10b**, **11b** und **11f** sind den für die kettenförmigen Carbosilane (siehe Abschnitt 4.2.2.4.3) gefundenen chemischen Verschiebungen sehr ähnlich. Man findet in dieser Reihenfolge Signale bei 113.2 und 134.9 ppm. Das Signal der  $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe liegt jedoch im Vergleich zu den kettenförmigen Carbosilanen um zwei ppm hochfeldverschoben bei 21.6 ppm.

#### 4.4.2.3 $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne der Dendrimere mit drei und vier Dendronen **10a - 10d** und **11a - 11h** sind mit den für die verzweigten und kettenförmigen Verbindungen gefundenen Werten nahezu identisch (siehe Abschnitt 4.3.2.3 und 4.2.2.5). Eine Ausnahme bilden die Signale der  $\underline{\text{Si}}\text{MeCl}_2$ - und  $\underline{\text{Si}}\text{Me}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ -Gruppen. So findet man die Signale der  $\text{SiMeCl}_2$ -Fragmente in **10a**, **11a** und **11e** zwischen 32.2 und 32.3 ppm geringfügig tieffeldverschoben zu denjenigen der  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppen. Der stark elektronenziehende Charakter der  $\text{SiMeCl}_2$ -Funktion bewirkt in einer  $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2$ -Einheit für den benachbarten  $^{29}\text{Si}$ -Kern ebenfalls eine geringe Tieffeldverschiebung um ca. 1 ppm. Für die  $\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ -Bausteine in **10b**, **11b**, und **11f** findet man chemische Verschiebungswerte von 0.3 bis 0.5 ppm. Die Zuordnung der Signale ist denkbar einfach über deren relative Intensitäten möglich, da sich die Anzahl äquivalenter Gruppen vom Kern zur 1. Generation verdreifacht bzw. vervierfacht und anschließend in jeder weiteren Generation eines Moleküls verdoppelt. Um dies zu illustrieren ist in **Abb. 4.4-2** das  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11f** mit der Zuordnung der Signale gezeigt.

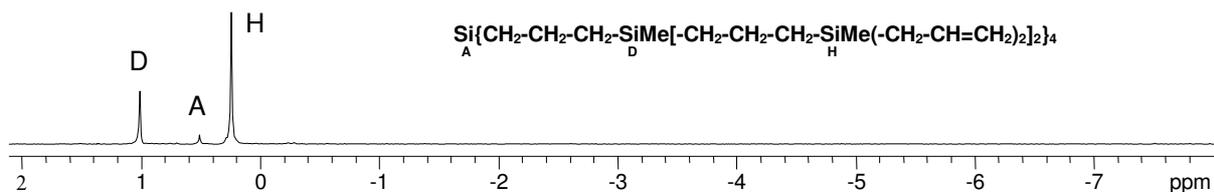


Abb. 4.4-2:  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11f** mit der Zuordnung der Signale.

Für die Dendrimere **11g** und **11h** konnte das  $^{29}\text{Si}$ -Signal des Kerns auf Grund der sehr geringen Signalintensität nicht gefunden werden.

#### 4.4.2.4 2D-NMR-Spektroskopie

Aufgrund der exponentiell zunehmenden Anzahl äquivalenter Gruppen in einem Molekül mit steigender Generationenzahl (siehe Abschnitt 3.2.2) sind die intensitätsstarken Korrelations-signale für die Funktionen an der Peripherie des Moleküls gut zugänglich. Die Signale der inneren Gruppen eines Dendrimers können jedoch nur mit großem Aufwand an Messzeit und mit hoch konzentrierten Proben gefunden und zugeordnet werden. Bewährt hat sich auch hier die Kombination von HMQC- und HMBC-Experimenten (siehe Abschnitt 3.3.1.2 und 3.3.1.3) für die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale. Da die SiMe-Gruppen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren über ihre relativen Integrale leicht zuordenbar sind, können diese zur Korrelation mit  $^{13}\text{C}$ -Kernen über die  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen herangezogen werden (siehe **Abb. 4.4-3**).

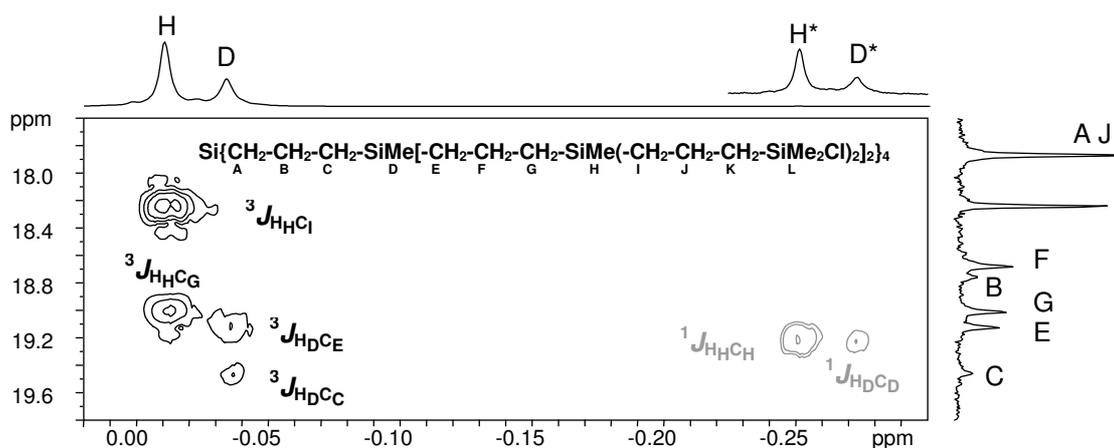
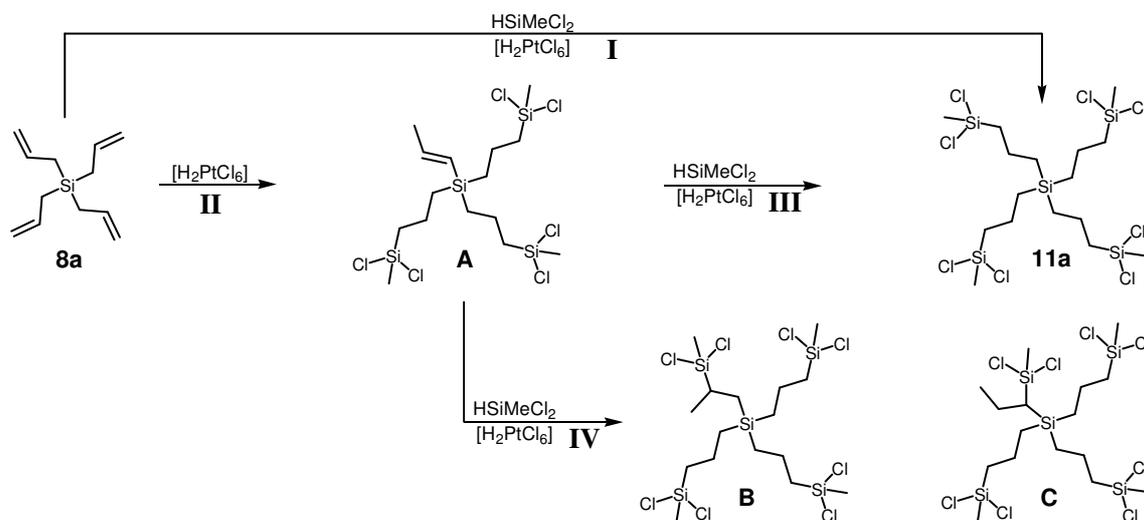


Abb. 4.4-3: HC-HMBC-Spektrum von **11g** mit der Zuordnung der Signale. Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vergrößert dargestellten  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale sind mit \* gekennzeichnet und die Korrelationen über  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungen grau markiert.

Da die peripheren Gruppen I - L charakteristische chemische Verschiebungen, sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch teilweise im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufweisen, können diese entweder direkt zugeordnet werden oder es kann für die Aufklärung des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums ein HMQC-Experiment herangezogen werden. Die Signale der Gruppen A - C und E - F überlagern sich im Protonenspektrum stark und können nicht zugeordnet werden. Jedoch sind die Methylsignale D und H gut geeignet um über die  $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Gruppen C und E bzw. G und I zuzuordnen. Um zwischen C und E bzw. G und I zu unterscheiden, werden deren unterschiedliche Signalintensitäten herangezogen. Um ein in der F1-Richtung ( $^{13}\text{C}$ ) ausreichend gut aufgelöstes Spektrum zu erhalten ist es nicht möglich den gesamten  $^{13}\text{C}$ -Bereich aufzunehmen. Dies führt häufig dazu, dass die nicht vollständig herausgefilterten Korrelationssignale der Methylprotonen über  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungen in die Spektren zurückgefaltet werden (in **Abb. 4.4-3** grau markiert). Da diese jedoch von den übrigen Signalen getrennt liegen, stören sie bei der Auswertung der Spektren nicht.

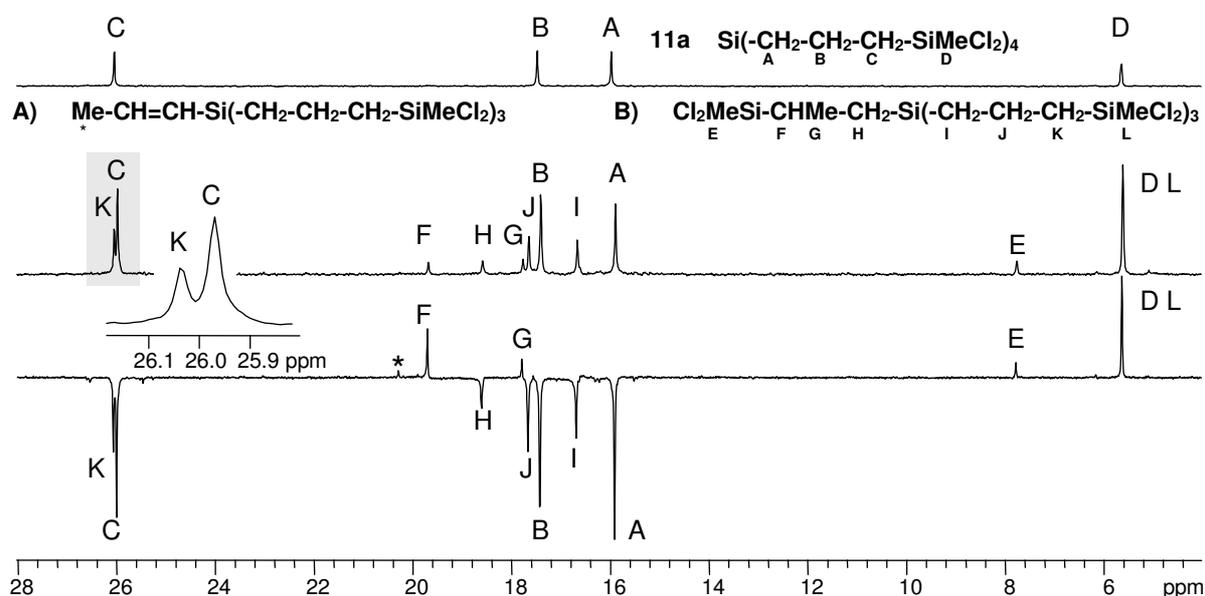
#### 4.4.3 Nebenreaktionen

Die schon in Abschnitt 4.2.3 und 4.3.3 beschriebene Isomerisierung von Allylgruppen ist die am häufigsten beobachtete Nebenreaktion. Neben dieser wurde auch die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene  $\beta$ -Addition der SiH-Funktion an die Allylgruppen bei der Hydrosilylierung mit wasserfreier Hexachloroplatinsäure gefunden. In **Schema 4.4-7** ist eine Übersicht über die möglichen Reaktionen von Tetraallylsilan mit Dichlormethylsilan gezeigt.



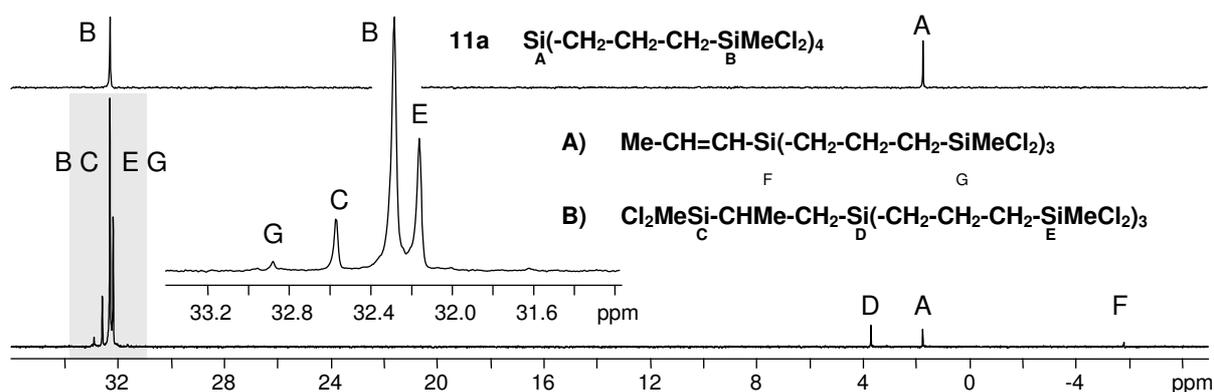
**Schema 4.4-7:** Reaktionen bei der Hydrosilylierung von Tetraallylsilan mit Dichlormethylsilan. Die Stereozentren in **B** und **C** sind mit \* markiert.

Um die unerwünschte  $\beta$ -Addition zu umgehen kam später anstatt der Hexachloroplatinsäure nur noch Speier's-Katalysator zur Anwendung. Neben dem Hauptprodukt **11a** wurden mittels FT-IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wiederum geringe Anteile der isomerisierten Allylgruppen in Form des Produkts **A** nachgewiesen. Einen weit größeren Anteil in der Reaktionsmischung bildete jedoch ein Nebenprodukt das im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sieben zusätzliche Signale zeigt (siehe **Abb. 4.4-4**). Um die Signale von **11a** zuzuordnen wurde das entsprechende  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) gegenübergestellt. Unten ist das DEPT135-Spektrum der Reaktionsmischung mit positiven Signalen von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}$ - sowie negativen Signalen für  $\text{CH}_2$ -Fragmente gezeigt. Die Signale mit sehr geringer Intensität, die den  $=\text{CH}$ -Gruppen von **A** zugeordnet werden, liegen außerhalb des gezeigten Bereichs. Neben den Signalen von **11a**, die im DEPT135-Spektrum allesamt negativ sind, und dem positiven Signal der mit \* gekennzeichneten  $=\text{CHMe}$ -Funktion in **A**, findet man hier zwei weitere ebenfalls positive Signale von  $\text{CH}$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Einheiten die möglicherweise G und F aus dem  $\beta$ -Additionsprodukt **B** zugeordnet werden können (siehe **Schema 4.4-7**). Es kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass das Isomer **C** nicht gebildet wurde. Da sich die Signale von **11a** und **B** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stark überlagern, kann dieses nicht herangezogen werden um die Interpretation weiter abzusichern.



**Abb. 4.4-4:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11a** mit der Zuordnung der Signale (oben) und der Reaktionsmischung einer Hydrosilylierungsreaktion von Tetraallylsilan mit Dichlormethylsilan zu **11a** mit großen Anteilen der abgebildeten Nebenprodukte und einer vorläufigen Zuordnung dieser Signale (mitte). Ein DEPT135-NMR-Spektrum ist unten gegenübergestellt.

**Abb. 4.4-5** zeigt ein  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung (unten), dem ein Spektrum von **11a** (oben) gegenübergestellt ist. Neben den Signalen A und F von **11a** und Verbindung **A** mit einer isomerisierten Doppelbindung ist ein weiteres Signal D zu erkennen. Dieses wird dem zentralen Siliziumatom des  $\beta$ -Additionsproduktes **B** zugeordnet. Im vergrößert gezeigten Ausschnitt von 32 - 33 ppm in **Abb. 4.4-5** sind die Signale der  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppen von **11a**, **A** und **B** zu finden.

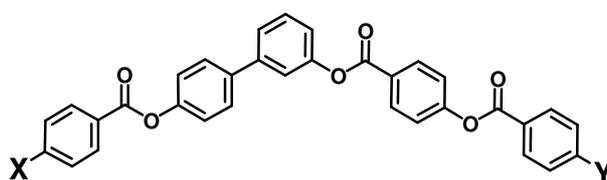


**Abb. 4.4-5:**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **11a** (oben) und einem Produktgemisch nach einer Hydrosilylierungsreaktion von Tetraallylsilan mit Dichlormethylsilan zu **11a** und großen Anteilen der abgebildeten Nebenprodukte (unten).

## 4.5 Mesogene

### 4.5.1 Synthese und Charakterisierung

In einer Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. C. Tschierske in Halle, wurden von C. Keith die in **Schema 4.5-1** dargestellten Mesogene an die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten SiH-funktionalisierten Silane angebunden und charakterisiert.



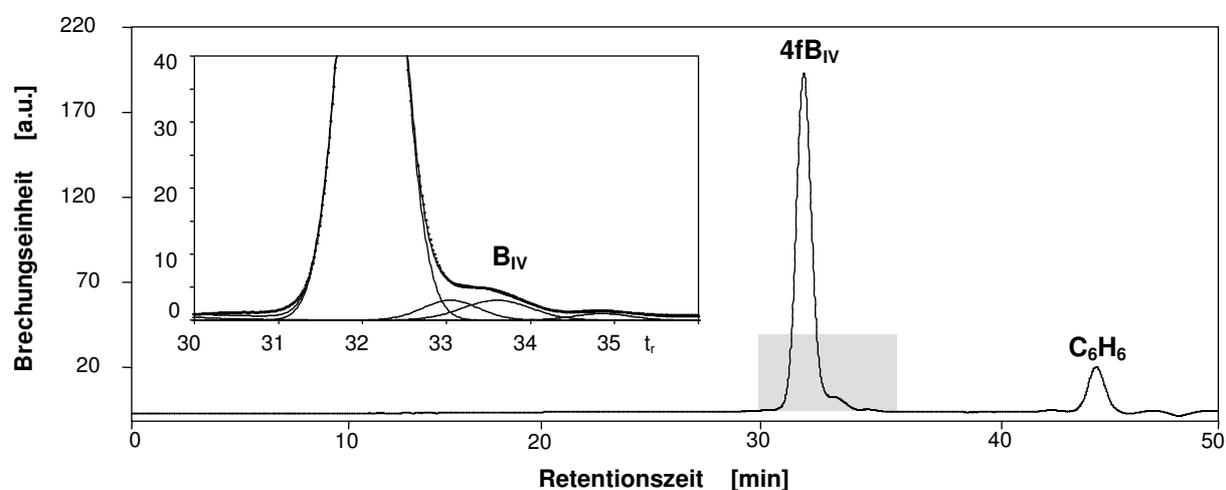
<b>B<sub>I</sub></b>	<b>X</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>Y</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
<b>B<sub>II</sub></b>	<b>X</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>Y</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<b>B<sub>III</sub></b>	<b>X</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>Y</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
<b>B<sub>IV</sub></b>	<b>X</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>Y</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
<b>B<sub>V</sub></b>	<b>X</b> = $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>Y</b> = $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

**Schema 4.5-1:** Strukturen der gebogenen Mesogene, die mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten SiH-terminierten Carbosilanen funktionalisiert wurden.

Zur Verknüpfung diente die Hydrosilylierung der terminalen C=C-Bindungen der Mesogene **B<sub>I</sub>** - **B<sub>V</sub>** mit den SiH-Funktionen der Carbosilane unter Einwirkung von Karstedt-Katalysator. Um das durch die Isomerisierungsreaktion der C=C-Doppelbindung entstehende Nebenprodukt (siehe **Schema 4.2-17**, in Abschnitt 4.2.3) leichter abtrennen zu können, wurde insbesondere für die Umsetzung mit multifunktionalen Carbosilanen auf das Mesogen **B<sub>IV</sub>** zurückgegriffen. Bisher fanden die Carbosilane **2b**, **2d**, **2f**, **2h**, **4f**, **4i**, **6c**, **6f**, **6i**, **7c**, **8c**, **10d**, **11d** und **11h** Anwendung. Die Produkte werden im Folgenden durch Anhängen der Kurzbezeichnung des jeweiligen Mesogens an die Kurzbezeichnung des Carbosilans abgekürzt. Zur Charakterisierung der Produkte kamen neben den üblichen Methoden der Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie auch MALDI-TOF-Massenspektrometrie, elektrooptische Methoden zur Untersuchung des Schaltverhaltens und der Texturen sowie röntgenographische und calorimetrische Untersuchungen zum Einsatz.

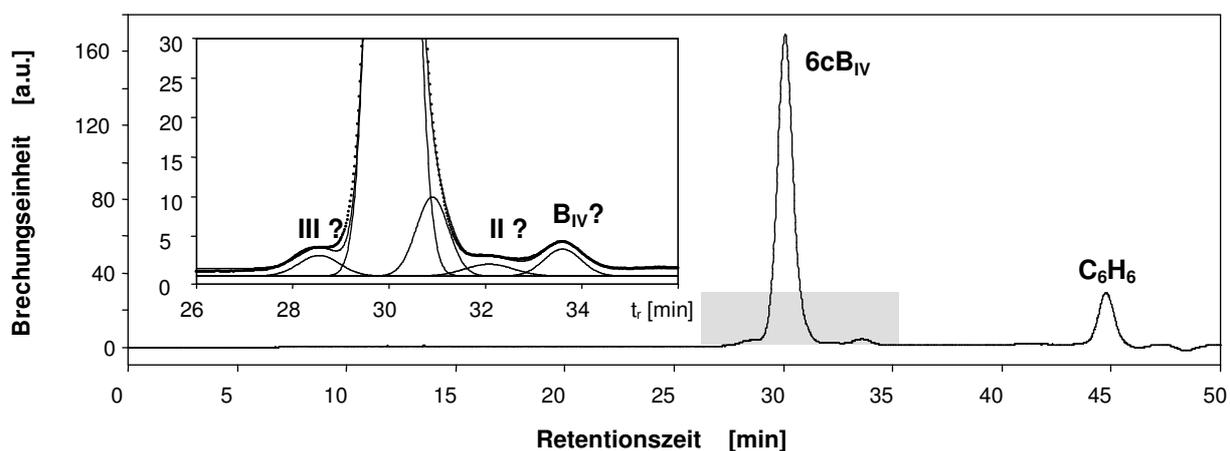
#### 4.5.2 GPC-Untersuchungen

Die sternförmigen Mesogene **7cB<sub>IV</sub>** und **8cB<sub>IV</sub>** (siehe **Schema 4.5-3**) und die dendritischen Mesogene **10dB<sub>IV</sub>**, **11dB<sub>IV</sub>** (siehe **Abb. 5-1**) und **11hB<sub>IV</sub>** (siehe **Schema 4.5-4**) sowie einige ausgewählte niedermolekulare Verbindungen (**B<sub>IV</sub>**: **Schema 4.5-1**, **4fB<sub>IV</sub>** und **6cB<sub>IV</sub>**: **Schema 4.5-2**) wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert (siehe Abschnitt 6.1.10 **Abb. 6.1-3**). Für das monofunktionalisierte Mesogen **4fB<sub>IV</sub>**, aber auch für **B<sub>IV</sub>** selbst, wurden nur Spuren von Nebenprodukten mit geringerer molarer Masse gefunden (siehe **Abb. 4.5-1**).



**Abb. 4.5-1:** Gelpermeationschromatogramm von **4fB<sub>IV</sub>** mit vergrößertem Ausschnitt und dem Kurvenverlauf angepassten Gauß-Funktionen.

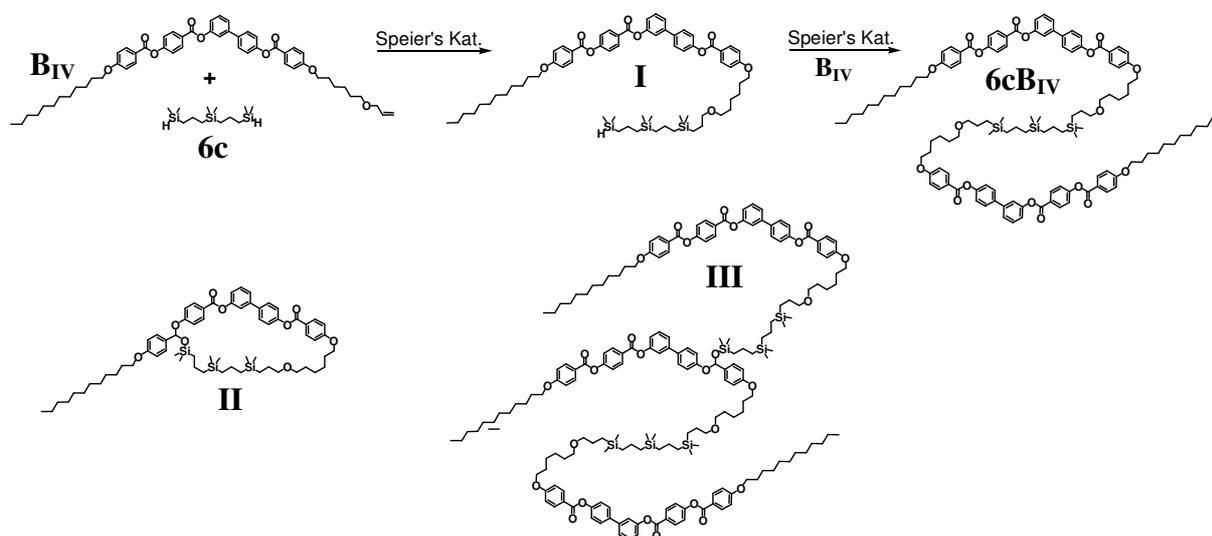
Man erkennt bei größerer Retentionszeit eine Schulter niedermolekularer Nebenprodukte. Durch Anpassung von Gaußfunktionen an die Peaks wurden die Anteile und Retentionszeiten der drei Nebenprodukte bestimmt. Man findet den Hauptpeak mit 1129,75 g/mol bei einer Retentionszeit von 32.11 min (93%,) und für die Peaks mit geringer Intensität bei 33.10 min (910 g/mol, 3%), 33.60 min (820 g/mol, 3%), und 34.85 min (650 g/mol, 1%). Der Peak bei 33.6 min und 820 g/mol könnte auf unumgesetztes Mesogen **B<sub>IV</sub>** mit einer berechneten Molmasse von 855.08 g/mol zurückgeführt werden. Die weiteren Peaks konnten nicht zugeordnet werden. Auch im Chromatogramm des Mesogendimers **6cB<sub>IV</sub>** (siehe **Abb. 4.5-2**) findet man neben dem Hauptprodukt bei 30.07 min (1970.80 g/mol, 89 %) wiederum unbedeutende Mengen niedermolekularer Beiprodukte bei Retentionszeiten von 33.60 min (830 g/mol, 2 %, evtl. unumgesetztes Mesogen), 32.10 min (1140 g/mol, 1.5 %) und 30.90 min (1570 g/mol, 5 %).



**Abb. 4.5-2:** Gelpermeationschromatogramm von **6cB<sub>IV</sub>** mit vergrößertem Ausschnitt und angepassten Gauß-Funktionen sowie Zuordnung möglicher Nebenprodukte nach **Schema 4.5-2**.

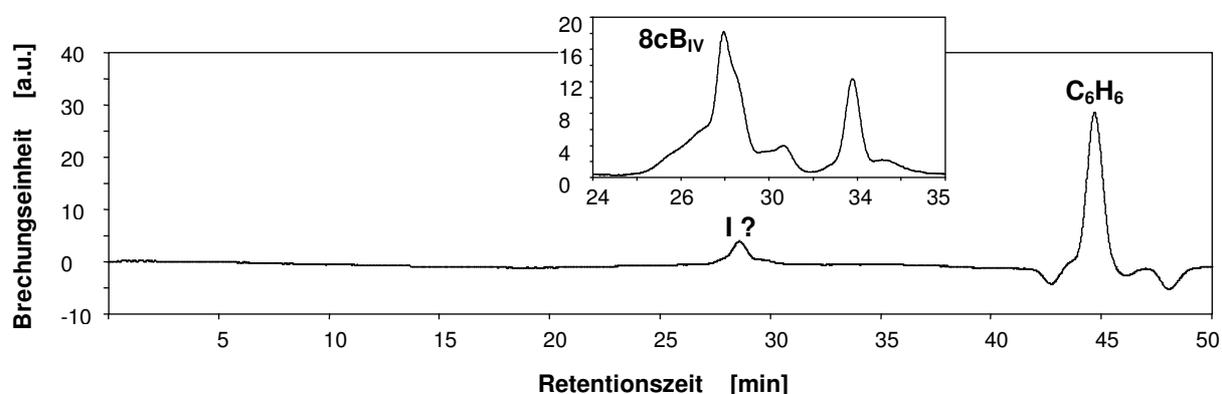
In **Abb. 4.5-2** erkennt man jedoch auch einen Peak bei geringerer Retentionszeit mit 28.55 min von einer Substanz mit einer wesentlich höheren Molmasse von ca. 3070 g/mol und einem Anteil von ca. 2.5 %. Eine mögliche Erklärung für diesen Peak könnte der durch die Hydrosilylierung bedingte Angriff einer SiH-Funktion auf eine C=O-Doppelbindung des Mesogens sein <sup>[385, 386]</sup>. Eine Übersicht über den Reaktionsverlauf und mögliche Nebenprodukte zeigt **Schema 4.5-2**. Die Umsetzung von **B<sub>IV</sub>** mit **6c** führt über die abgebildete Zwischenstufe **I** durch die Reaktion mit einem weiteren Molekül **B<sub>IV</sub>** zum gewünschten Produkt **6cB<sub>IV</sub>**. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt jedoch die Anzahl noch nicht umgesetzter C=C-Bindungen ab und die Wahrscheinlichkeit für einen intramolekularen Angriff der SiH-Funktion auf eine der drei C=O-Bindungen in **I** zu einem zyklischen Produkt

z. B. der Struktur **II** nimmt entsprechend zu. Für **II** ist eine Masse von 1115.72 g/mol zu erwarten und es wird ein Peak bei 32.10 min mit 1140 g/mol gefunden.



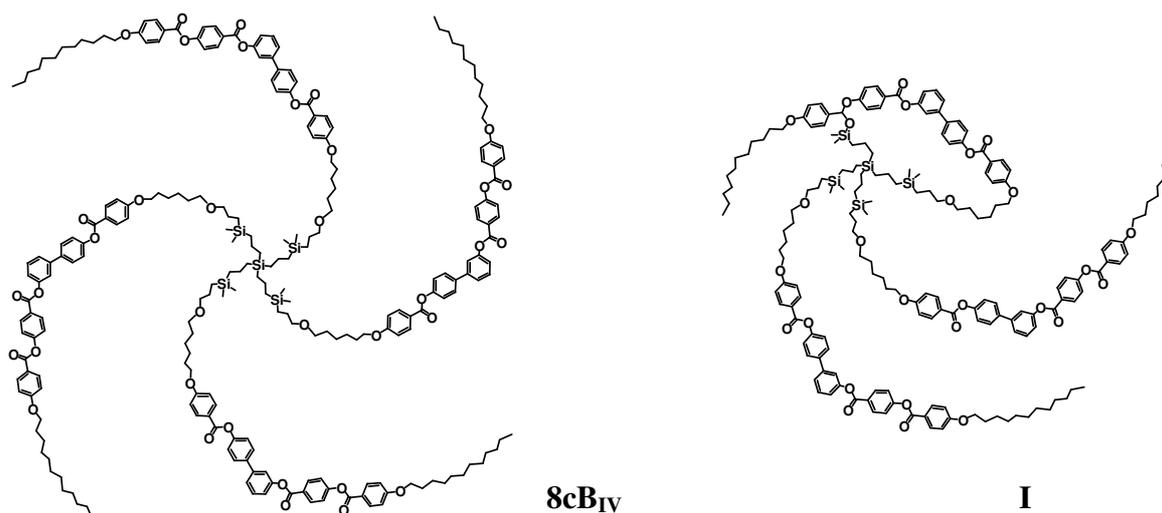
**Schema 4.5-2:** Reaktionsweg von **BIV** mit **6c** über das Zwischenprodukt **I** zu **6cBIV** und Darstellung von zwei möglichen Nebenprodukten **II** und **III**.

Ebenso ist auch der Angriff der SiH-Funktion in **I** auf eine Carbonylgruppe in einem Molekül **6cBIV** denkbar (siehe **Schema 4.5-2**). Die Struktur eines der möglichen Nebenprodukte mit einer Masse von 3086.52 g/mol zeigt **III** (gefundenener Peak bei 28.55 min mit 3070 g/mol). Um die Vermutung einer Umsetzung der C=O-Bindungen zu erhärten, wurde eine Probe des Tetramesogens **8cBIV**, das große Anteile an Nebenprodukten enthielt einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Diethylether 4:1 als Eluent über KG60 unterzogen. In **Abb. 4.5-3** ist dem Chromatogramm der ersten Fraktion ein Ausschnitt der ungereinigten Probe gegenübergestellt.



**Abb. 4.5-3:** Gelpermeationschromatogramm eines durch Säulenchromatographie aus einem Ansatz von **8cBIV** abgetrennten Nebenprodukts (**I** entsprechend **Schema 4.5-3**) mit einem Ausschnitt aus dem Chromatogramm des Ausgangsmaterials.

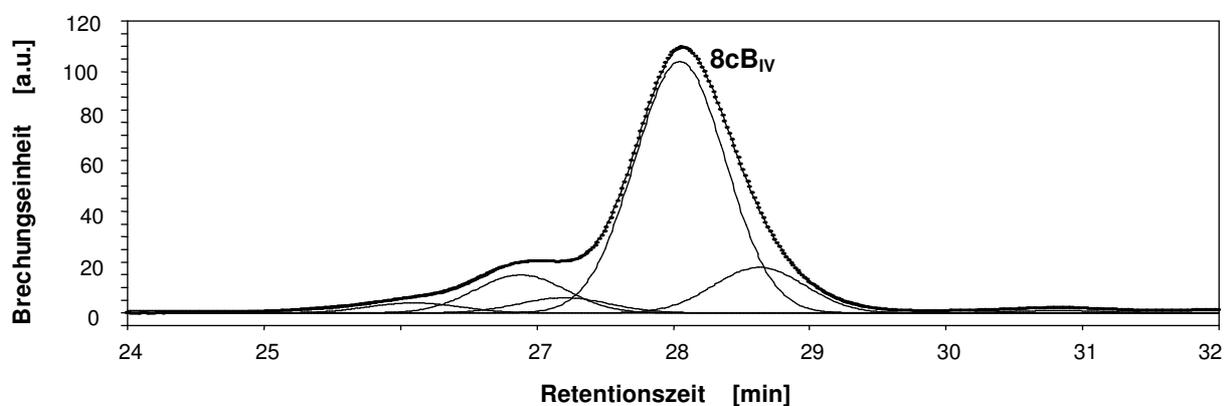
Man erkennt in **Abb. 4.5-3** nur einen Peak mit einer Retentionszeit von 28.60 min, woraus auf eine Substanz mit einer Molmasse um 2970 g/mol geschlossen wurde. Da dieser Wert deutlich niedriger als die molare Masse von **8cB<sub>IV</sub>** mit 3853 g/mol liegt, wird davon ausgegangen, dass es sich möglicherweise um ein **I** vergleichbares Molekül in **Schema 4.5-3**, mit einer erwarteten molaren Masse von 2998 g/mol handelt, das durch einen intramolekularen Angriff der SiH-Funktion auf eine C=O-Gruppe gebildet wurde.



**Schema 4.5-3:** Struktur von **8cB<sub>IV</sub>** und einem möglichen Nebenprodukt (**I**) der Hydrosilylierungsreaktion.

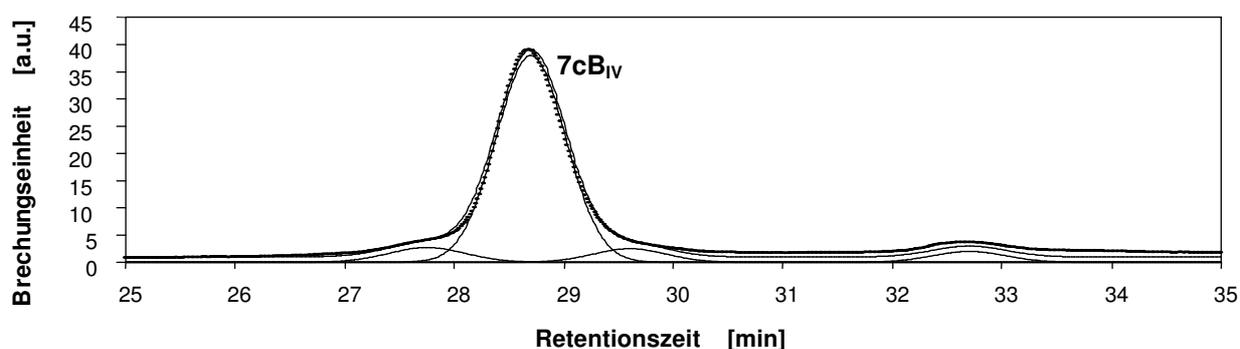
Um sicherzustellen, dass das abgetrennte Nebenprodukt nicht dem nur dreifach umgesetzten tetrafunktionalen Silan **8c** entspricht, wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt ein SiMe-Signal bei 0.03 und ein weiteres kleineres Singulett bei 0.07 ppm, das von einer SiMe<sub>2</sub>O-Gruppe herrühren könnte. Eine SiMe<sub>2</sub>H-Gruppe besitzt eine vergleichbare chemische Verschiebung, erscheint aber durch die Kopplung zum SiH-Proton als Dublett. Auch im IR-Spektrum konnte keine SiH-Gruppe gefunden werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung einer SiOH-Funktion durch Hydrolyse einer SiH-Einheit. Da jedoch im FT-IR-Spektrum keine signifikante OH-Bande beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass für das beschriebene Nebenprodukt auch kein dreifach mesogenfunktionalisiertes Produkt von **8c** und einer durch Hydrolyse gebildeten SiOH-Gruppe handelt. Alle weiteren Fraktionen bestanden aus Gemischen verschiedener Substanzen. Eine Fraktion verblieb auch mit reinem Diethylether auf der Säule und konnte erst mit THF eluiert werden. Das Gelpermeationschromatogramm dieser Fraktion ist in **Abb. 4.5-4** gezeigt. Der Hauptpeak bei 28.07 min (3853 g/mol, 70 %) ist dem Produkt zuzuordnen. Ein Peak mit geringerer Molmasse tritt bei 28.63 min (2968 g/mol, 12 %) auf und könnte der Spezies **I** (**Schema 4.5-3**) mit nur drei Mesogeneinheiten zugeordnet werden. Die Molmassen der drei Peaks bei geringerer Retentionszeit können nicht sicher bestimmt werden, da sie über der Ausschlussgrenze der Säule

mit dem 100 Å Gel liegen. Für sie sind jedoch im Vergleich zu **8cB<sub>IV</sub>** deutlich höhere Molmassen zu erwarten die möglicherweise wiederum durch Verknüpfungen zweier Mesogeneinheiten über eine SiOC-Funktion erklärt werden können.



**Abb. 4.5-4:** Ausschnitt aus dem Gelpermeationschromatogramm des durch Säulenchromatographie gereinigten Mesogens **8cB<sub>IV</sub>** und dem Kurvenverlauf angepassten Gauß-Funktionen.

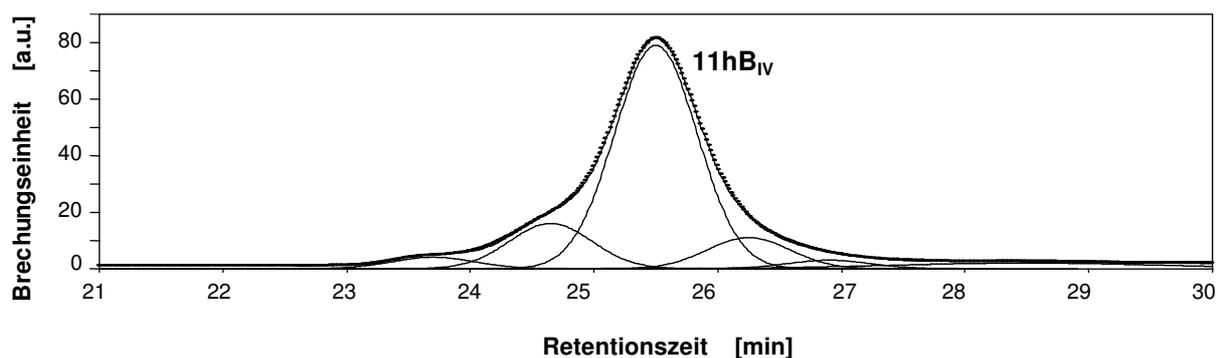
Für **7cB<sub>IV</sub>** werden ebenfalls neben dem Hauptpeak bei 28.70 min (2912.09 g/mol, 85 %) zusätzliche Peaks gefunden. Zum einen ein Peak bei höherer Molmasse bei 27.75 min (4580 g/mol, 5.0 %) der möglicherweise wieder von größeren Aggregaten mit einer erwarteten Molmasse von 4969.10 g/mol herrührt, aber auch Nebenprodukte mit molekularen SiOC-Verknüpfungen und entsprechend geringerer molarer Masse (siehe **Abb. 4.5-5**).



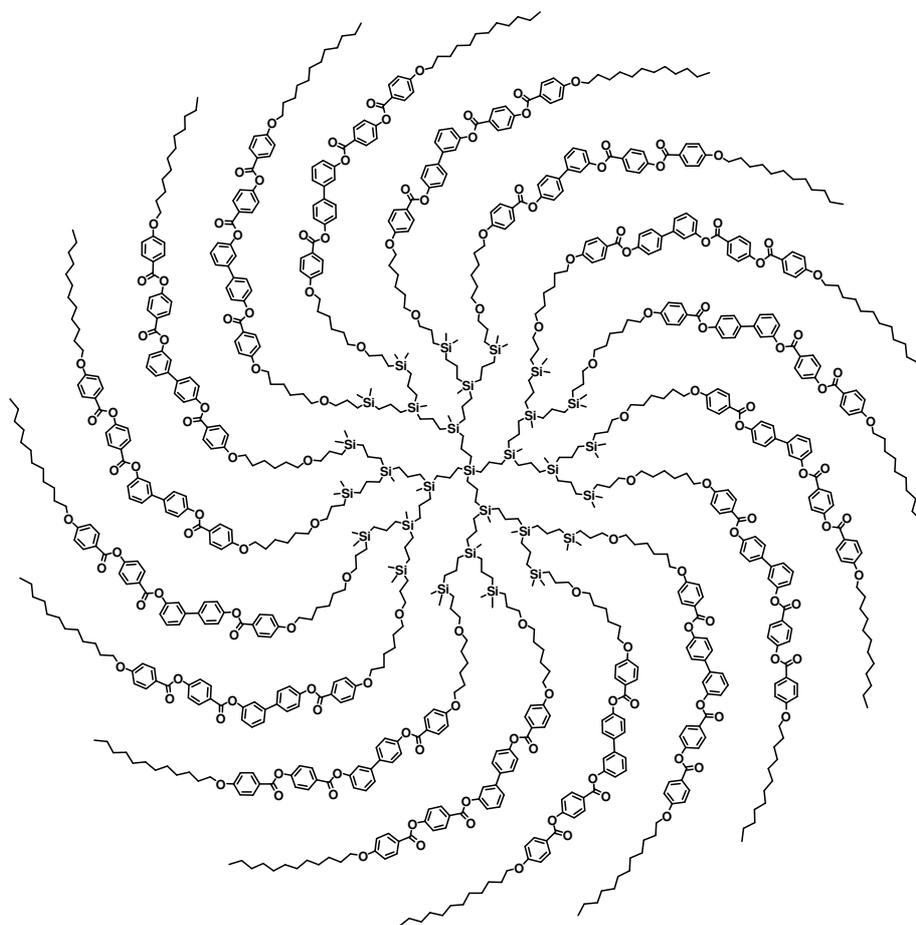
**Abb. 4.5-5:** Ausschnitt aus dem Gelpermeationschromatogramm von **7cB<sub>IV</sub>** und dem Kurvenverlauf angepassten Gauß-Funktionen.

So würde für ein Molekül mit nur zwei der Mesogeneinheiten **B<sub>IV</sub>** eine Molmasse von 2057.01 g/mol erwartet und es wurde ein Peak bei 29.6 min (5.5 %) mit einer Molmasse von 2180 g/mol gefunden. Auch für die dendritischen Mesogene **10dB<sub>IV</sub>**, **11dB<sub>IV</sub>** und **11hB<sub>IV</sub>** (siehe **Schema 4.5-4**) wurden immer kleine Anteile von Nebenprodukten geringerer, aber auch höherer Molmasse relativ zum Hauptpeak gefunden. Da im Bereich von molaren Massen

um 4000-5000 g/mol der Ausschlussbereich der 100 Å Säule erreicht ist, ändert die Kalibrationsfunktion ihre Steigung. Da in diesem Bereich zu wenige Datenpunkte vorliegen, konnten hier keine molaren Massen für die Nebenprodukte bestimmt werden. Es wurden jedoch wiederum Anteile von Nebenprodukten mit sowohl höherer, als auch geringerer Masse als die Produkte gefunden. In **Abb. 4.5-6** ist exemplarisch das Gelpermeationschromatogramm von **11hB<sub>IV</sub>** und in **Schema 4.5-4** dessen Struktur gezeigt.



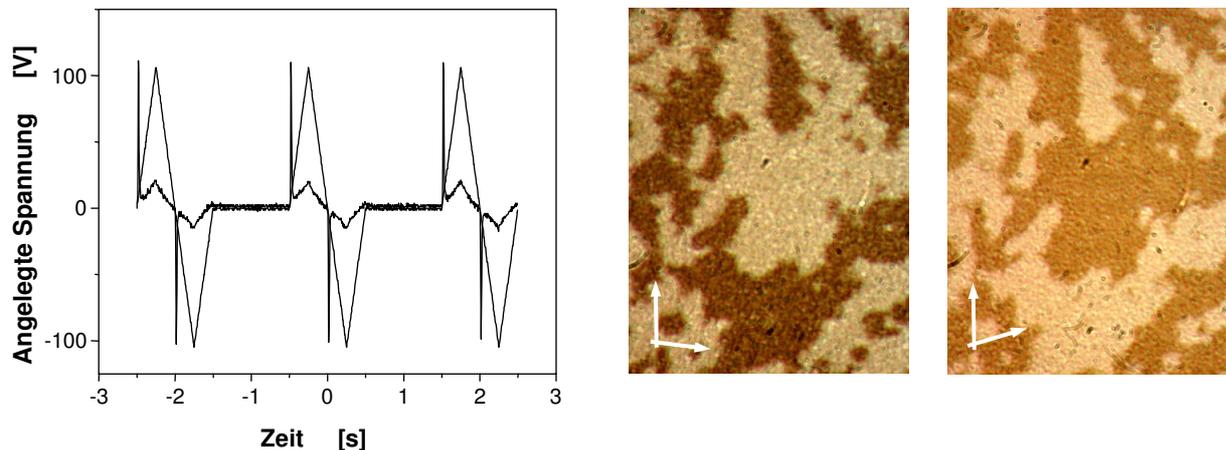
**Abb. 4.5-6:** Ausschnitt aus dem Gelpermeationschromatogramm von **11hB<sub>IV</sub>** mit dem Kurvenverlauf angepassten Gauß-Funktionen.



**Schema 4.5-4:** Stark vereinfachte Struktur von **11hB<sub>IV</sub>**.



Um sicherzustellen, dass die Mesophase keinen antiferroelektrischen Zustand aufweist, wird die Dreiecksspannung modifiziert und die Messzelle nach jeder durchlaufenen Periode für eine weitere Periode spannungsfrei gehalten. Das Fehlen eines zusätzlichen Stromantwortpeaks zu Beginn der spannungsfreien Periode deutet auf bistabiles ferroelektrisches Schalten zwischen den beiden Zuständen unterschiedlicher Polarisierung hin.



**Abb. 4.5-7:** Typische Stromantwortkurve einer ferroelektrischen Mesophase [ $TSB_{II}$  (siehe **Tab. 4.5-1**):  $U = 200$  V<sub>pp</sub>,  $\vartheta = 100$  °C,  $f = 1$  Hz,  $d = 6$  μm,  $P_S = 800$  nC/cm<sup>2</sup>] mit Abbildungen ihrer Textur im feldfreien Zustand und nicht vollständig gekreuzten Polarisatoren (siehe Pfeile).

Diese Phasen zeigen im feldfreien Zustand Texturen, die unter gekreuzten Polarisatoren isotrop erscheinen. Dreht man die Polarisatoren jedoch aus der 90°-Stellung um einen kleinen Winkel heraus, so erscheinen helle und dunkle Domänen, wobei bei Winkeln über 90° ehemals helle Domänen dunkel erscheinen und umgekehrt. Daraus wird geschlossen, dass Domänen mit unterschiedlicher Händigkeit koexistieren. Zum Vergleich wurden in **Tab. 4.5-2** die Daten des aus der Umsetzung von Ethyldimethylsilan (**EDS**) mit **B<sub>I</sub>** erhaltenen Mesogens **EDSB<sub>I</sub>** mit aufgeführt. Dieses zeigt, wie auch **B<sub>I</sub>** selbst, im Gegensatz zu den anderen monofunktionalisierten Mesogenen antiferroelektrisches Schaltverhalten. Deshalb wird vermutet, dass der Silylrest eine bestimmte Größe überschreiten muss, die dieses Silan noch nicht aufweist, um durch Mikrophasenseparation den ferroelektrischen Zustand zu stabilisieren. Die von dem Mesogen **4fB<sub>V</sub>** gebildete mit **M<sub>X</sub>** bezeichnete Phase ist noch nicht sicher identifiziert. **4fB<sub>V</sub>** zeigt monotropes Verhalten. Das heißt es bildet nur beim Abkühlen der isotropen Schmelze eine Mesophase aus und geht beim Aufheizen des kristallinen Feststoffs direkt in die isotrope Schmelze über, was ein Indiz für eine Mesophase mit geringer Stabilität ist. Für die Mesophasen der übrigen Mesogene zeigen die Werte der spontanen Polarisierung  $P_S$  von 500 - 700 nC/cm<sup>2</sup> eine höhere Stabilität der gebildeten Phasen an. Vergleicht man die beiden Mesogene **4iB<sub>I</sub>** und **4fB<sub>I</sub>** so erkennt man für größere Kettenlänge des Carbosilanteils

eine Abnahme der Mesophasenbreite. In **Tab. 4.5-2** sind die Daten der Mesogene **4iB<sub>I</sub>**, **4fB<sub>I</sub>**, **4fB<sub>II</sub>**, **4fB<sub>III</sub>**, **4fB<sub>IV</sub>**, **4fB<sub>V</sub>** und **EDSB<sub>I</sub>** zusammengefasst.

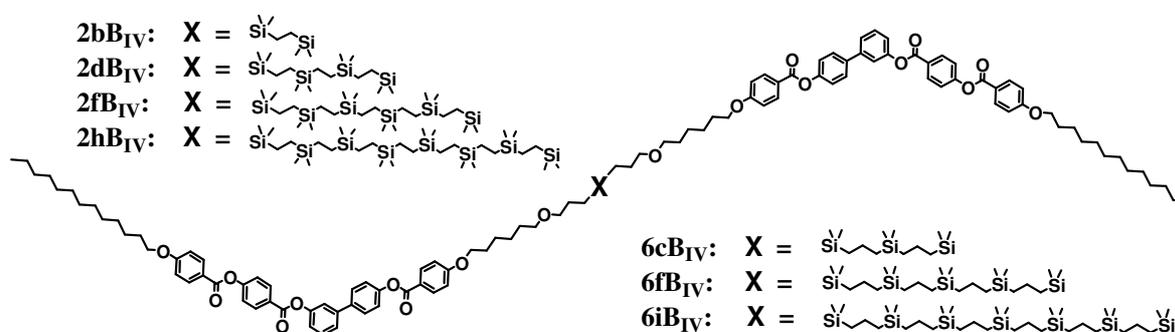
**Tab. 4.5-2:** Zusammenfassung der Daten der Mesogene **4Ib<sub>I</sub>**, **4Fb<sub>I</sub>**, **4Fb<sub>II</sub>**, **4Fb<sub>III</sub>**, **4fB<sub>IV</sub>**, **4fB<sub>V</sub>** und **EDSB<sub>I</sub>** mit Summenformel und den Phasenumwandlungstemperaturen sowie -enthalpien beim Übergang vom kristallinen Festkörper (**KR**) in den flüssigkristallinen Zustand und von diesem in die isotrope Flüssigkeit (**ISO**). Codierung der Mesophasen: **SmCP<sub>F</sub>**  und **SmCP<sub>A</sub><sup>[\*]</sup>**

Mesogen	Summenformel	Phasenübergänge: mit Phasenumwandlungstemperatur [°C] und Phasenumwandlungsenthalpie [J/g] in Klammern					
<b>4iB<sub>I</sub></b>	C <sub>74</sub> H <sub>112</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	<b>KR</b> 66(10.5)	<b>SmCP<sub>F</sub></b> 107(18.3)	<b>ISO</b>	<b>KR</b>	<span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:black;"></span> <b>SmCP<sub>F</sub></b>	<b>ISO</b>
<b>4fB<sub>I</sub></b>	C <sub>69</sub> H <sub>100</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>3</sub>	<b>KR</b> 63(33.7)	<b>SmCP<sub>F</sub></b> 110(24.4)	<b>ISO</b>	<b>KR</b>	<span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:black;"></span> <b>SmCP<sub>F</sub></b>	<b>ISO</b>
<b>4fB<sub>II</sub></b>	C <sub>61</sub> H <sub>84</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>3</sub>	<b>KR</b> 96(12.9)	<b>SmCP<sub>F</sub></b> 107(18.0)	<b>ISO</b>	<b>KR</b>	<span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:gray;"></span> <span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:black;"></span>	<b>ISO</b>
<b>4fB<sub>III</sub></b>	C <sub>67</sub> H <sub>87</sub> F <sub>9</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>3</sub>	<b>KR</b> 90(13.6)	<b>SmCP<sub>F</sub></b> 114(14.6)	<b>ISO</b>	<b>KR</b>	<span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:gray;"></span> <span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:black;"></span> <b>SmCP<sub>F</sub></b>	<b>ISO</b>
<b>4fB<sub>IV</sub></b>	C <sub>67</sub> H <sub>96</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>3</sub>	<b>KR</b> 68(16.8)	<b>SmCP<sub>F</sub></b> 85(13.4)	<b>ISO</b>	<b>KR</b>	<span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:black;"></span>	<b>ISO</b>
<b>4fB<sub>V</sub></b>	C <sub>53</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>3</sub>	<b>KR</b> 93(33.5)	( <b>M<sub>X</sub></b> 77)(8.7)	<b>ISO</b>			
<b>EDSB<sub>I</sub></b>	C <sub>60</sub> H <sub>78</sub> O <sub>8</sub> Si	<b>KR</b> 100(24.2)	<b>SmCP<sub>A</sub><sup>[*]</sup></b> 114(24.4)	<b>ISO</b>	<b>KR</b>	<span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:gray;"></span> <span style="display:inline-block; width:15px; height:10px; background-color:gray;"></span>	<b>ISO</b>

50 60 70 80 90 100 110  $\vartheta$  [°C]

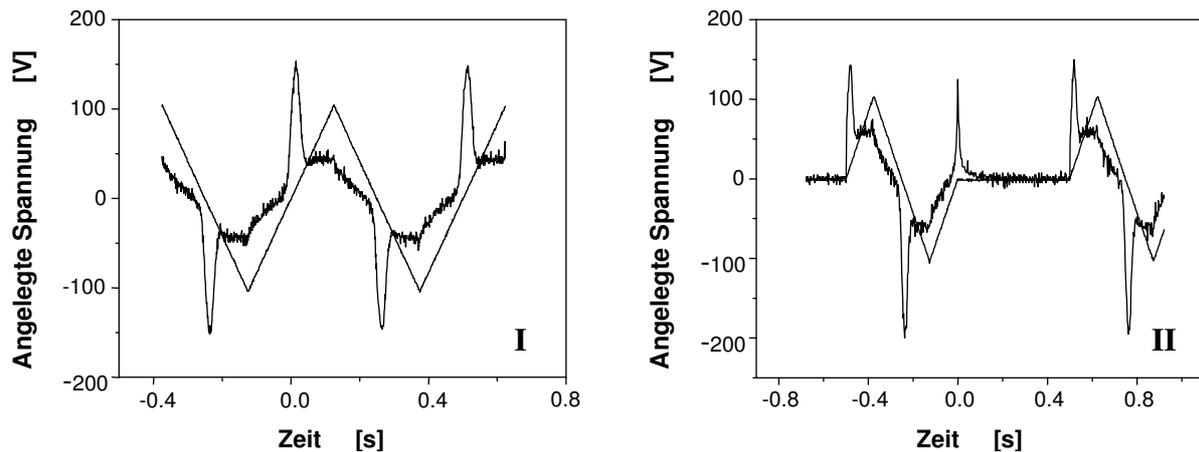
#### 4.5.3.2 Carbosilanverbrückte Dimesogene

Durch die Umsetzung der bifunktionalen kettenförmigen Carbosilane sowohl mit Ethylen-spacern **2b**, **2d**, **2f** und **2h** als auch Propylenbausteinen **6c**, **6f** und **6i** mit dem Mesogen **B<sub>IV</sub>** wurden die in **Schema 4.5-5** abgebildeten Dimesogene erhalten.



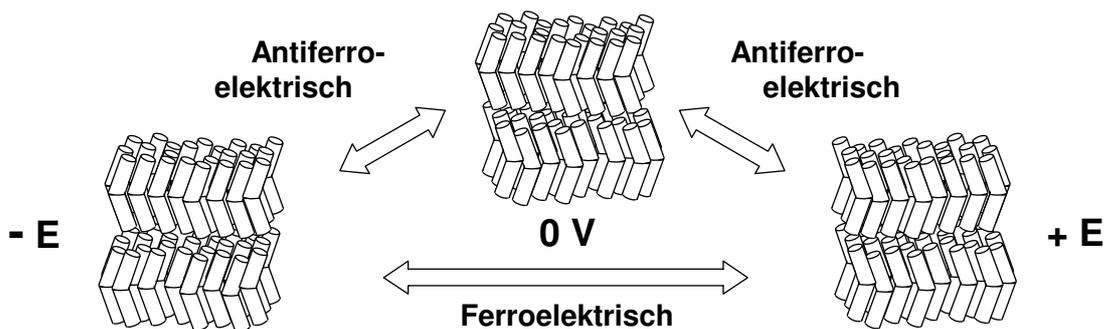
**Schema 4.5-5:** Strukturen der Dimesogene auf Basis von **B<sub>IV</sub>**.

Alle in **Schema 4.5-5** gezeigten Verbindungen verhalten sich recht ähnlich und bilden in relativ breiten und vergleichbaren Temperaturbereichen flüssigkristalline Phasen aus. Mit steigender Kettenlänge der eingesetzten Carbosilane sowohl mit Ethylen als auch Propylen-spacern wird eine Abnahme der Übergangstemperaturen beobachtet. Bisher wurden nur die von den Mesogenen **6cB<sub>IV</sub>** und **6cB<sub>IV</sub>** gebildeten Phasen mit antiferroelektrischem Schaltverhalten identifiziert. In **Abb. 4.5-8** sind die Stromantwortkurven für **6cB<sub>IV</sub>** gezeigt.



**Abb. 4.5-8:** Stromantwortkurven von **6cB<sub>IV</sub>** ( $U = 80 \text{ V}_{pp}$ ,  $f = 2 \text{ Hz}$ ,  $\vartheta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 5 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $P_s = 800 \text{ nC/cm}^2$ ).

In der Schaltkurve **I** nach der Dreieckspannungsmethode erkennt man einen relativ breiten Stromantwortpeak in jeder Halbperiode, der auf ferroelektrisches Schaltverhalten entsprechend **Abb. 4.5-9** hindeutet.



**Abb. 4.5-9:** Mögliche Anordnungen von gebogenen Mesogenen und deren Schaltverhalten unter Einfluss elektrischer Felder ( $E$ ). Auf die Darstellung der Neigung der Moleküle wurde verzichtet.

Mit der modifizierten Dreieckspannungsmethode (siehe **Abb. 4.5-8 II**) findet man jedoch einen zusätzlichen Stromantwortpeak. Offensichtlich bleibt der Mesophase unter den Bedingungen von **I** nicht genügend Zeit um entsprechend **Abb. 5.4-9** in den antiferroelektrischen Grundzustand zu relaxieren. In **Abb. 4.5-10 I** ist die Textur von **6cB<sub>IV</sub>** mit gekreuzten Polari-

satoren gezeigt, die sich unter dem Einfluss einer Dreiecksspannung von 210 Vpp mit 100 Hz bei 70 °C ausbildet.

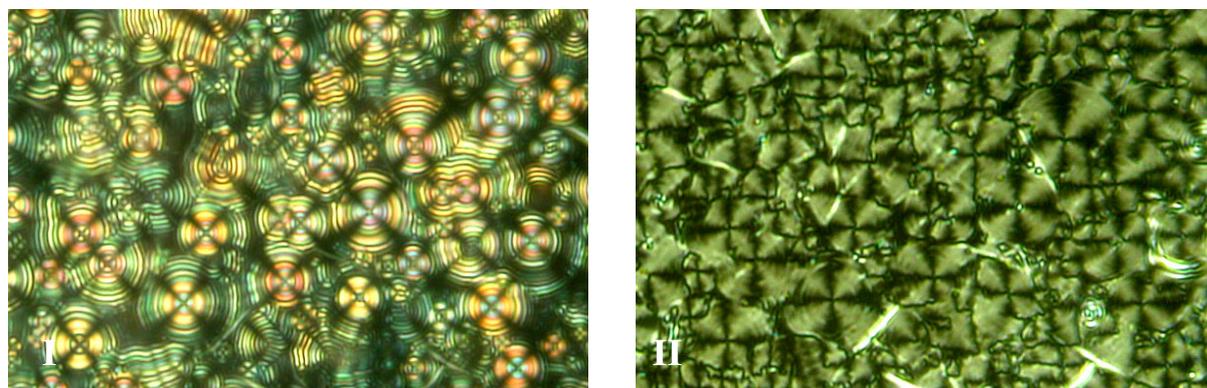


Abb. 4.5-10: Textur von  $6cB_{IV}$  bei  $\vartheta = 70\text{ °C}$ ,  $d = 5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $f = 100\text{ Hz}$ , und  $U = 210\text{ Vpp}$  bzw.  $0\text{ V}$ .

Man erkennt zirkuläre Domänen mit dunklen Auslöschungskreuzen, in denen die optische Achse der Moleküle parallel oder senkrecht zum Analysator bzw. Polarisator steht. Nach dem Abschalten der Spannung relaxiert das System in den antiferroelektrischen Zustand (siehe Abb. 4.5-10 II), verbunden mit einer Drehung der Auslöschungskreuzen um  $45\text{ °}$  und Abnahme der Doppelbrechung. In Tab. 4.5-3 sind einige Daten der bisher auf der Basis von Carbosilanen synthetisierten Dimesogene zusammengestellt.

Tab. 4.5-3: Daten der Dimesogene  $2bB_{IV}$ ,  $2dB_{IV}$ ,  $2fB_{IV}$ ,  $2hB_{IV}$ ,  $6cB_{IV}$ ,  $6fB_{IV}$  und  $6iB_{IV}$  mit Summenformel, und den Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien beim Übergang vom kristallinen Festkörper (KR) in den flüssigkristallinen Zustand mit Angabe der Phasenbezeichnung und von diesem in die isotrope Flüssigkeit (ISO). Mit  $M_x$  bezeichnete Phasen sind noch nicht identifiziert.

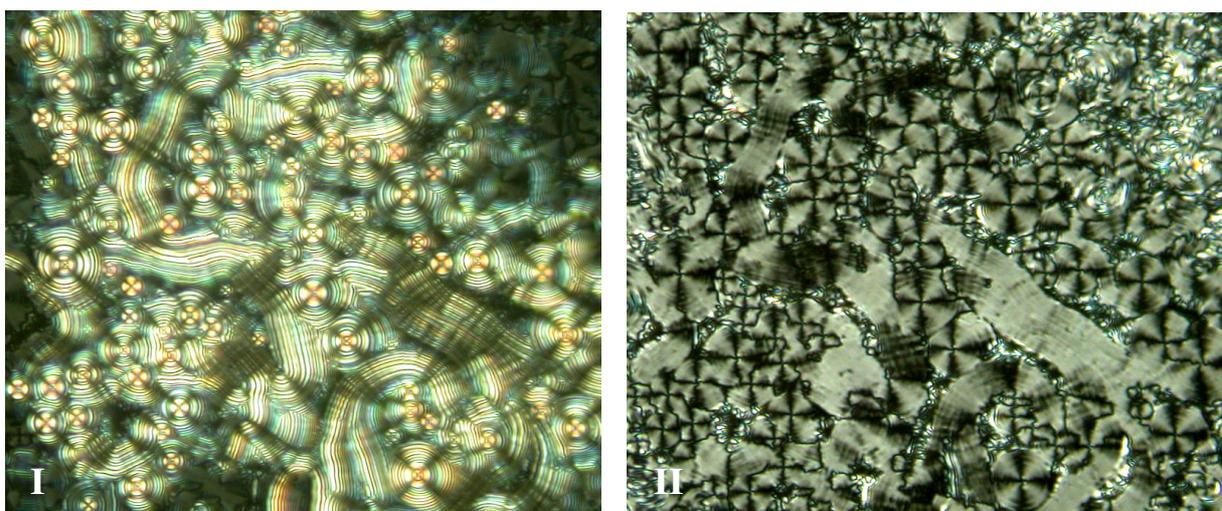
Mesogen	Summenformel	Phasenübergänge: mit Phasenumwandlungstemperatur [°C] und Phasenumwandlungsenthalpie [J/g] in Klammer		
$2bB_{IV}$	$C_{114}H_{142}O_{18}Si_2$	KR 81(27.6) $SmCP_A$ 108(20.0) ISO	KR	$SmCP_A$ ISO
$2dB_{IV}$	$C_{122}H_{162}O_{18}Si_4$	KR 68(8.3) $M_x$ 103(16.1) ISO	KR	$M_x$ ISO
$2fB_{IV}$	$C_{130}H_{182}O_{18}Si_6$	Kr 67(8.3) $M_x$ 100(15.0) ISO	KR	$M_x$ ISO
$2hB_{IV}$	$C_{138}H_{202}O_{18}Si_8$			
$6cB_{IV}$	$C_{120}H_{156}O_{18}Si_3$	KR 64(17.7) $SmCP_A$ 105(16.9) ISO	KR	$SmCP_A$ ISO
$6fB_{IV}$	$C_{130}H_{180}O_{18}Si_5$	KR 68(13.6) $M_x$ 97(15.7) ISO	KR	$M_x$ ISO
$6iB_{IV}$	$C_{140}H_{204}O_{18}Si_7$	KR 57(6.9) $M_x$ 98(14.1) ISO	KR	$M_x$ ISO

50 60 70 80 90 100 110  $\vartheta$  [°C]

Die Übergangstemperaturen der Mesogene **2bB<sub>IV</sub>**, **2dB<sub>IV</sub>** und **2fB<sub>IV</sub>** mit Carbosilaneinheiten mit Ethylengruppen liegen etwas höher als die der vergleichbaren Mesogene **6cB<sub>IV</sub>**, **6fB<sub>IV</sub>** und **6iB<sub>IV</sub>** mit Carbosilaneinheiten mit Propylenbausteinen. Dies war auch zu erwarten, da die Carbosilane mit Ethyleneinheiten meist Feststoffe sind und einen weniger flexiblen Bau als die entsprechenden Silane mit Propylenbausteinen aufweisen (siehe Abschnitt 4.1.2.3.2). Für alle Dimesogene ist weiterhin eine Abnahme der Übergangstemperaturen mit steigender Kettenlänge zu beobachten. Der Bereiche in dem die Mesophase auftritt nimmt von **2bB<sub>IV</sub>** zu **2dB<sub>IV</sub>** und **2fB<sub>IV</sub>** zu. Für die Mesogene **6cB<sub>IV</sub>**, **6fB<sub>IV</sub>** und **6iB<sub>IV</sub>** ist mit steigender Kettenlänge eine Ab- und danach wiederum eine Zunahme der Mesophasenbreite zu erkennen.

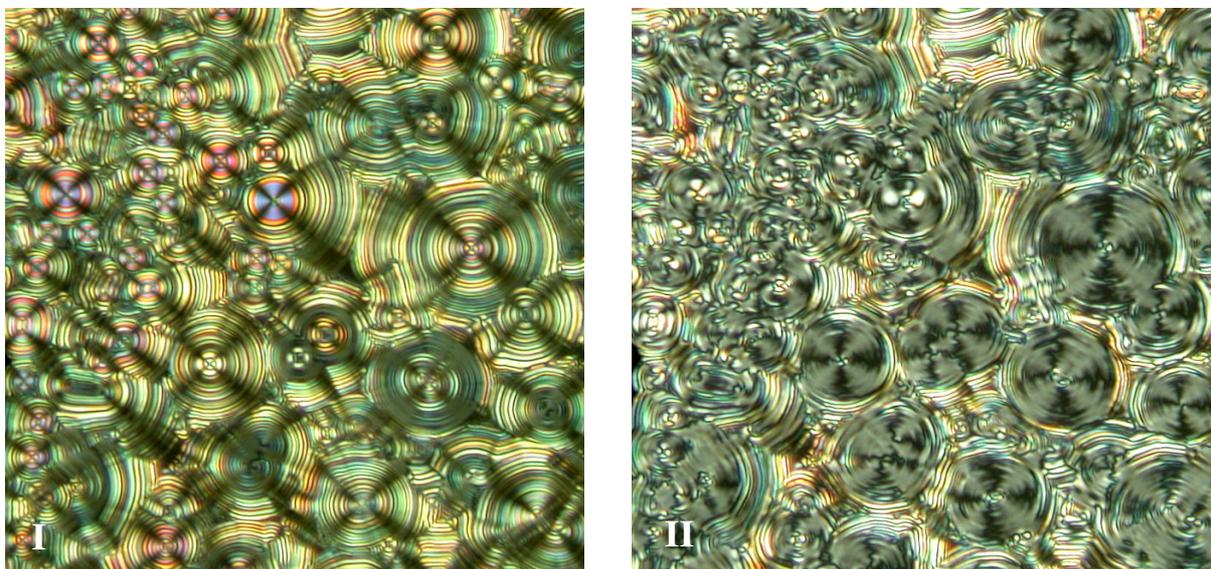
#### 4.5.3. *Einfach verzweigte und dendritische Mesogene*

Von den einfach verzweigten Carbosilanen wurden **7c** und **8c** und von den Carbosilandendrimeren **10d**, **11d** und **11h** mit **B<sub>IV</sub>** umgesetzt. Alle gebildeten Mesogene zeigen antiferroelektrisches Schaltverhalten. Bedingt durch die Molekülgröße und die hohe Viskosität der Mesophasen ist das Schalten jedoch verlangsamt. Nach der Dreieckspannungsmethode wird immer nur ein breiter Stromantwortpeak gefunden. Erst durch Halten der Spannung bei 0 V erhalten die Systeme genügend Zeit in den antiferroelektrischen Grundzustand zu relaxieren. In **Abb. 4.5-11 I** ist die Textur von **7cB<sub>IV</sub>** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 70 °C und einer Dreiecksspannung von 300 V<sub>pp</sub> mit 100 Hz gezeigt.



**Abb. 4.5-11:** Textur von **7cB<sub>IV</sub>** bei  $\vartheta = 70\text{ °C}$ , Zelle = 6  $\mu\text{m}$ ,  $f = 100\text{ Hz}$  und  $U = 300\text{ Vpp}$  **I** bzw. 0 V **II**.

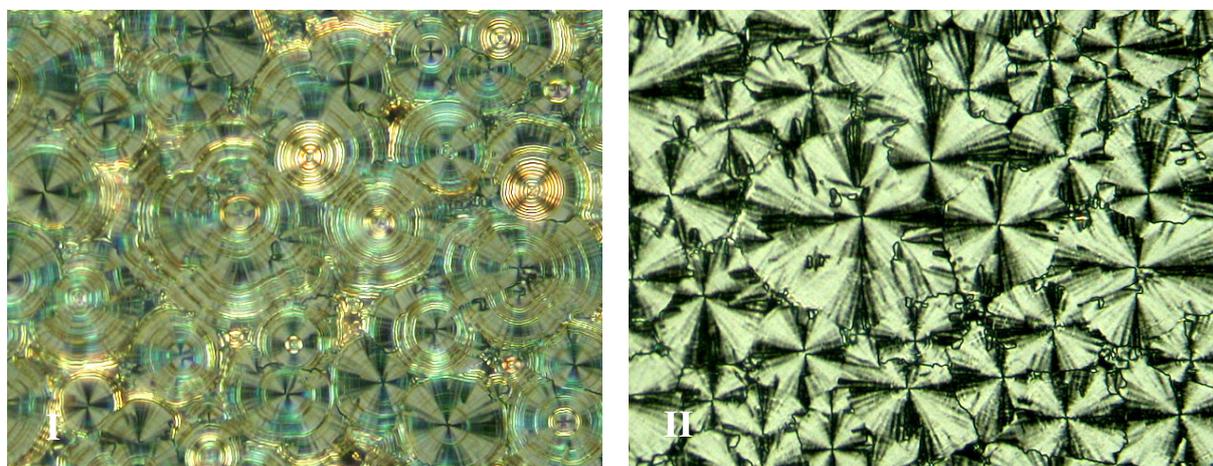
Man erkennt stark doppelbrechende, jedoch möglicherweise bedingt durch die hohe Viskosität der Phase zum Teil bandförmig ausgebildete aber auch zirkuläre Domänen mit dunklen Auslöschungskreuzen. Nach dem Abschalten der Spannung relaxiert das System in den antiferroelektrischen Grundzustand, verbunden mit einer Drehung der Auslöschungskreuze um  $45^\circ$  und Bildung einer nur noch schwach doppelbrechenden Textur (siehe **Abb. 4.5-11 II**). Ein vergleichbares Verhalten wird auch für die Mesogene **10dB<sub>IV</sub>**, **11dB<sub>IV</sub>** und **11hB<sub>IV</sub>** gefunden. Jedoch nimmt mit steigender Molekülgröße die Viskosität der Mesophasen zu und die Dimensionen der gebildeten Domänen ab. Man kann mit steigender Molmasse auch eine Verringerung der Mesophasenbreite erkennen (siehe **Tab. 4.5-4**). Prinzipiell wird jedoch ein vergleichbares Verhalten wie für **7cB<sub>IV</sub>** beobachtet. Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt **8cB<sub>IV</sub>** das im Vergleich mit **7cB<sub>IV</sub>** erst bei etwas höherer Temperatur in eine flüssigkristalline Phase übergeht und auch einen etwas größeren Bereich besitzt in dem diese Phase auftritt. Analog zu **7cB<sub>IV</sub>** bilden sich im elektrischen Feld zirkuläre Domänen aus, die beim Abschalten der Wechselspannung in eine schwach doppelbrechende antiferroelektrische Phase übergehen und wiederum von einer Drehung der Auslöschungskreuze um  $45^\circ$  begleitet ist. Jedoch beginnt sich diese Textur nach einiger Zeit in einen anderen stärker doppelbrechenden Typ umzuwandeln (siehe **Abb. 4.5-12 II**).



**Abb. 4.5-12:** Textur von **8cB<sub>IV</sub>** bei  $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ ,  $d = 5\ \mu\text{m}$ ,  $f = 100\ \text{Hz}$  und  $U = 210\ \text{V}_{pp}$  **I** bzw.  $0\ \text{V}$  **II**.

Neben Bereichen in denen nur homochirale Domänen existieren, zeigt die Mesophase von **8cB<sub>IV</sub>** im elektrischen Feld auch Bereiche in denen Domänen unterschiedlicher Chiralität nebeneinander vorliegen. Man erkennt in **Abb. 4.5-13 I** die Koexistenz wenig doppelbrechender zirkularer Domänen mit senkrecht stehenden Auslöschungskreuzen und stark doppelbre-

chender Domänen und Auslöschungskreuzen die um  $45^\circ$  gedreht sind. Möglicherweise ist der Grund für diese Textur im gleichzeitigen Auftreten ferroelektrischer, jedoch sowohl synkliner (makroskopisch chiraler) als auch antikliner (makroskopisch racemischer) Anordnung der Moleküle zu suchen (siehe Abschnitt 2 **Abb. 2-6**).



**Abb. 4.5-13:** Textur von  $8cB_{IV}$  bei  $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ ,  $d = 5\ \mu\text{m}$ ,  $f = 100\ \text{Hz}$  und  $U = 210\ \text{Vpp}$  **I** bzw.  $0\ \text{V}$  **II**.

Nach dem Abschalten der Wechselspannung relaxiert das System jedoch in eine Textur mit optisch gleichartigen Domänen (siehe **Abb. 4.5-13 II**). In **Tab. 4.5-4** sind die wichtigsten Daten der auf verzweigten Carbosilanen basierenden Mesogene zusammengestellt.

**Tab. 4.5-4:** Zusammenfassung der Daten der einfach verzweigten und dendritischen Mesogene  $7cB_{IV}$ ,  $8cB_{IV}$ ,  $10dB_{IV}$ ,  $11dB_{IV}$  und  $11hB_{IV}$  mit Summenformel und den Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien beim Übergang vom kristallinen Festkörper (**KR**) in den flüssigkristallinen Zustand mit Angabe der Phasenbezeichnung und von diesem in die isotrope Flüssigkeit (**ISO**).

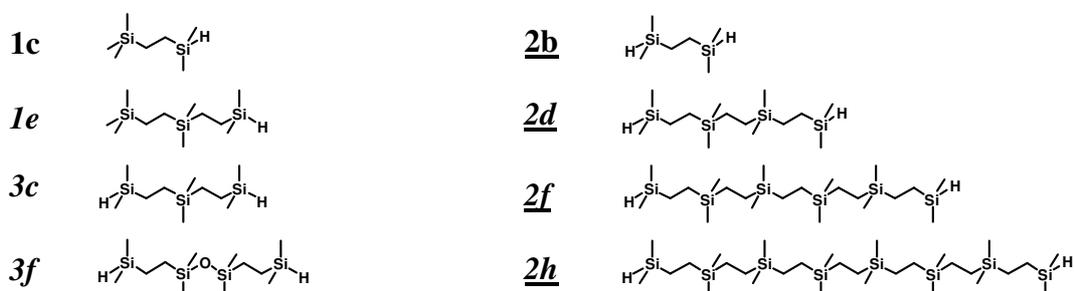
Mesogen	Summenformel	Phasenübergänge: mit Phasenumwandlungstemperatur [ $^\circ\text{C}$ ] und Phasenumwandlungsenthalpie in Klammer [kJ/mol]	
<b>7cB<sub>IV</sub></b>	$\text{C}_{178}\text{H}_{228}\text{O}_{27}\text{Si}_4$	<b>KR</b> 66(14.0) <b>SmCP<sub>A</sub></b> 106(16.5) <b>ISO</b>	<b>KR</b> <b>SmCP<sub>A</sub></b> <b>ISO</b>
<b>8cB<sub>IV</sub></b>	$\text{C}_{236}\text{H}_{300}\text{O}_{36}\text{Si}_5$	<b>KR</b> 68(4.5) <b>SmCP<sub>A</sub></b> 113(18.7) <b>ISO</b>	<b>KR</b> <b>SmCP<sub>A</sub></b> <b>ISO</b>
<b>10dB<sub>IV</sub></b>	$\text{C}_{367}\text{H}_{480}\text{O}_{54}\text{Si}_{10}$	<b>KR</b> 65(2.8) <b>SmCP<sub>A</sub></b> 115(14.5) <b>ISO</b>	<b>KR</b> <b>SmCP<sub>A</sub></b> <b>ISO</b>
<b>11dB<sub>IV</sub></b>	$\text{C}_{488}\text{H}_{636}\text{O}_{72}\text{Si}_{13}$	<b>KR</b> 69(2.6) <b>SmCP<sub>A</sub></b> 114(20.2) <b>ISO</b>	<b>KR</b> <b>SmCP<sub>A</sub></b> <b>ISO</b>
<b>11hB<sub>IV</sub></b>	$\text{C}_{992}\text{H}_{1308}\text{O}_{144}\text{Si}_{29}$	<b>KR</b> 73(9.2) <b>SmCP<sub>A</sub></b> 111(13.6) <b>ISO</b>	<b>KR</b> <b>SmCP<sub>A</sub></b> <b>ISO</b>

50 60 70 80 90 100 110  $\vartheta$  [ $^\circ\text{C}$ ]

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von SiH-funktionalisierten Carbosilanen, die als Bausteine in neuartigen gebogenen Mesogenen Einsatz fanden. Um die spätere Anbindung der Mesogene über eine Hydrosilylierungsreaktion zu gewährleisten, wurden ausschließlich Carbosilane mit terminalen  $C_2H_4SiMe_2H$ - oder  $C_3H_6SiMe_2H$ -Funktionen dargestellt, da die Umsetzung von  $SiMe_2H$ - oder räumlich ungünstigen Funktionen wie  $(C_3H_6)_2SiMeH$  meist nur unvollständig abläuft. Die dargestellten Carbosilane können in vier Gruppen (**I** - **IV**) mit unterschiedlichem Bau eingeteilt werden. Verbindungen die bisher im Arbeitskreis von Prof. Tschierske an Mesogene angebunden wurden sind unterstrichen und nicht literaturbeschriebene Silane sind kursiv markiert.

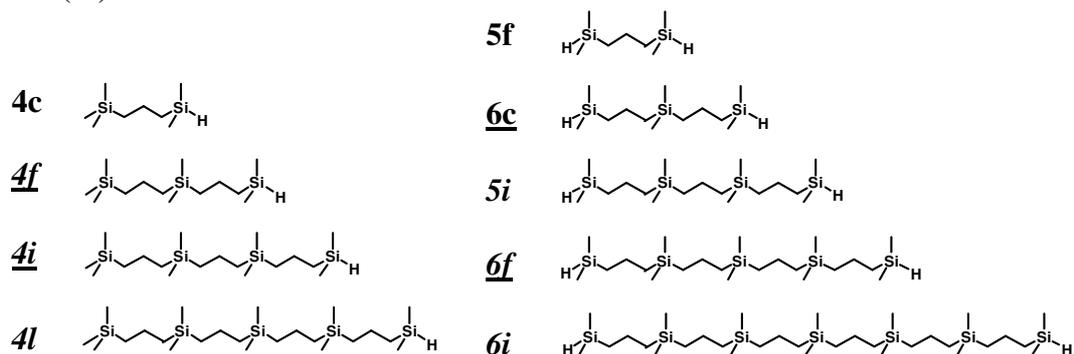
**I** Durch alternierende Hydrosilylierung von SiH-funktionalisierten Vorläufern mit Chlordimethylvinylsilan und anschließende Umsetzung der eingeführten SiCl- zu SiH-Funktionen konnten die in **Schema 5-1** gezeigten mono- und difunktionalen Carbosilane mit Ethylengruppen dargestellt werden (siehe Abschnitt 4.1). Beim Aufbau von **3c** wurde das Silan **3f** mit einer Silyletherfunktion erhalten, das ebenfalls einen potentiellen Baustein für neuartige Dimesogene darstellt.



**Schema 5-1:** Kettenförmige SiH-funktionalisierte Carbosilane mit Ethylenbausteinen.

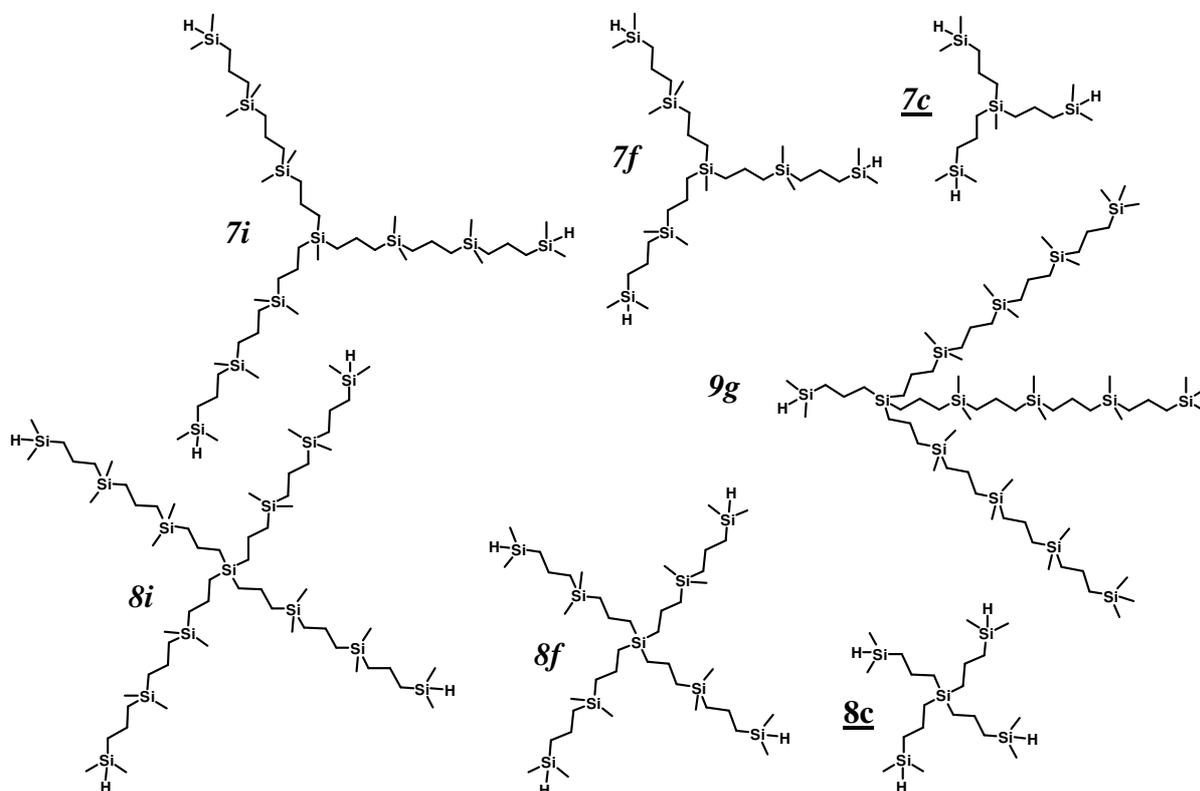
**II** Durch Alkylierung von Chlorsilanen mit Allylmagnesiumchlorid und Hydrosilylierung der Allyleinheiten mit Chlordimethylsilan konnten mono- und difunktionale Carbosilane mit Propylengruppen dargestellt werden (siehe Abschnitt 4.2). Durch Überführung der SiCl-Einheiten in SiH-Funktionen wurden die in **Schema 5-2** gezeigten Verbindungen erhalten. Um zu den Silanen **5f** und **5i** mit gerader Anzahl an Siliziumatomen zu gelangen, wurde Allylethoxydimethylsilan mit Chlordimethylsilan umgesetzt. So konnte gezielt nur eine weitere  $SiMe_2$ -Gruppe eingeführt werden. Anschließend wurde die Ethoxyfunktion mittels Thio-

nylchlorid entfernt und die beiden resultierenden SiCl-Gruppen in SiH-Funktionen (**5f**) überführt.



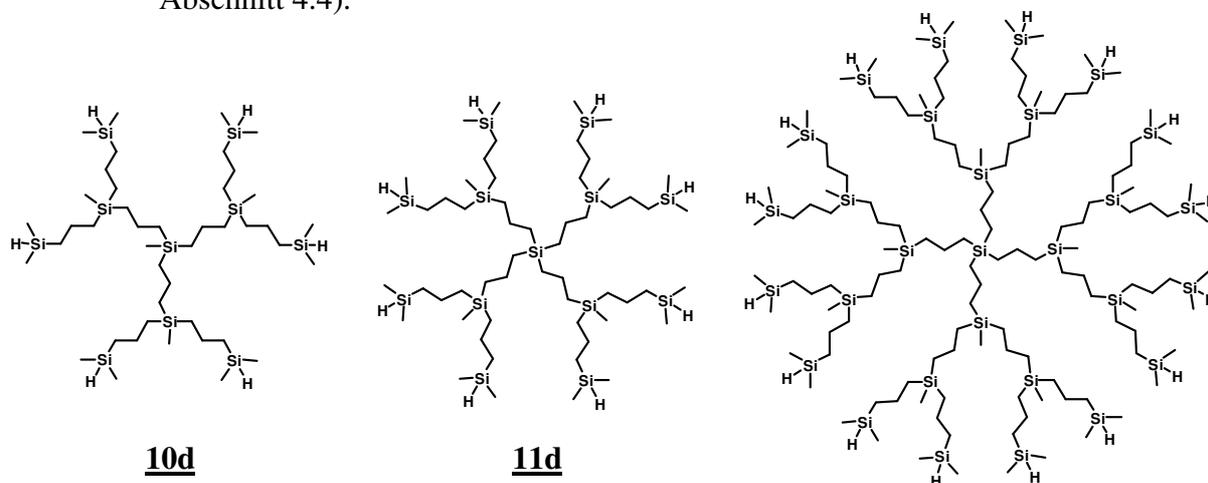
**Schema 5-2:** Kettenförmige SiH-funktionalisierte Carbosilane mit Propylenbausteinen.

**III** Durch analoge Reaktionssequenzen wie sie unter **II** geschildert sind, wurden die in **Schema 5-3** gezeigten tri- und tetrafunktionalen verzweigten Carbosilane mit Propylengruppen von tri- und tetrafunktionalen Vorläuferverbindungen ausgehend dargestellt (siehe **Schema 5-3**). Um das verzweigte Carbosilan **9g** mit nur einer SiH-Funktion zu erhalten, wurde die konvergente Synthesemethode angewandt (siehe Abschnitt 3.2.1 und 4.3). Nach dem Entschützen des Verzweigungspunktes wurde ein  $C_3H_6SiMe_2H$ -Baustein angebunden, um die spätere Verknüpfung mit einem Mesogen sicherzustellen.



**Schema 5-3:** Verzweigte SiH-funktionalisierte Carbosilane mit Propylenbausteinen.

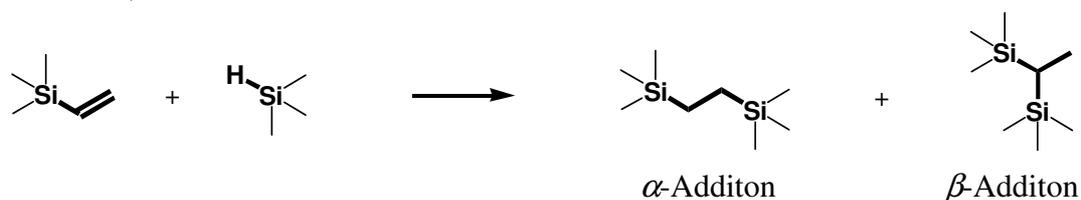
IV Das Dendrimer **10d** mit 6 SiH-Funktionen und einem trifunktionalen Kern und die Dendrimere **11d** und **11h** mit tetrafunktionalem Kern und 8 bzw. 16 SiH-Gruppen (siehe **Schema 5-4**) wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt (siehe Abschnitt 4.4).



**Schema 5-4:** Dendritische SiH-funktionalisierte Carbosilane mit Propylenbausteinen. **11h**

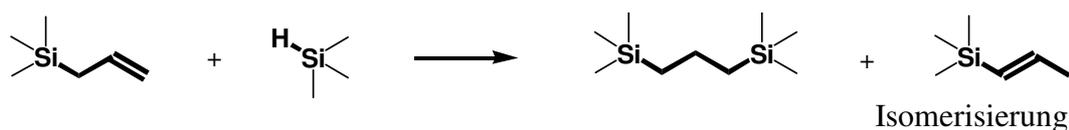
Um die unter I - IV geschilderten Carbosilane aufzubauen, sind Reaktionen mit praktisch vollständigem Umsatz und möglichst geringem Anteil an Nebenprodukten nötig, da sich Moleküle mit Strukturdefekten häufig nicht von den gewünschten Produkten abtrennen lassen. Aus diesem Grund ist eine sehr sorgfältige Charakterisierung der erhaltenen SiH-funktionalisierten Carbosilane, aber auch aller Zwischenstufen nötig. Als besonders wichtig hat sich die Kontrolle der Hydrosilylierungsreaktionen erwiesen, da diese Reaktion zu zwei bedeutsamen Nebenreaktionen neigt.

I Um die  **$\beta$ -Addition** der SiH-Bindung an die C=C-Bindung (siehe **Schema 5-5**) zu vermeiden, wurde von wasserfreier Hexachloroplatinsäure als Hydrosilylierungskatalysator zu Speier's Katalysator übergegangen. So konnte diese Nebenreaktion bei der Hydrosilylierung von Allylsilanen verhindert werden, allerdings nicht bei der Umsetzung von Vinylsilanen. Hier war jedoch eine Reinigung durch Destillation oder mehrfache fraktionierende Kristallisation möglich (siehe Abschnitt 4.1.3 und 4.4.3).



**Schema 5-5:**  $\alpha$ - und  $\beta$ -Addition bei der Hydrosilylierung von Vinylsilanen.

**II** Während der Hydrosilylierung von Allylsilanen sowohl mit Hexachloroplatin-säure, 10% Platin auf Aktivkohle, Karstedt- als auch dem später ausschließlich verwendeten Speier's-Katalysator wurde für die  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Funktionen eine **Isomerisierung** zu  $\text{SiCH}=\text{CHCH}_3$ -Einheiten beobachtet (siehe **Schema 5-6**). Diese Gruppen werden nur noch sehr langsam, jedoch zum gewünschten *a*-Produkt hydrosilyliert (siehe Abschnitt 4.2.3, 4.3.3 und 4.4.3).



**Schema 5-6:** Isomerisierung von Allylgruppen bei der Hydrosilylierung von Allylsilanen.

Zur Charakterisierung der Verbindungen und zur Identifikation von Nebenprodukten wurden die Elementaranalyse, die FT-IR- und die NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die **FT-IR-Spektroskopie** diente als schnelle und empfindliche Methode zur Kontrolle der Vollständigkeit der Umsetzung während einer Hydrosilylierungsreaktion (siehe Abschnitt 4.1.2.2 und 4.2.2.2). Die **NMR-Spektroskopie** stellt die beweiskräftigste analytische Methode zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Carbosilane aber auch zur Identifikation gebildeter Nebenprodukte dar.

So konnte die **Protonen-NMR-Spektroskopie** aufgrund ihrer Empfindlichkeit zum Nachweis von Strukturdefekten eingesetzt werden. So zeigen die Signale der  $\beta$ -Additionsprodukte an Vinylsilane (siehe **Schema 5-5**) aber auch isomerisierte Doppelbindungen (siehe **Schema 5-6**) sehr charakteristische Signale. Die durch die Überlagerung vieler Signale ähnlicher Baueinheiten bedingte Komplexität der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erschwerte häufig deren Auswertung. So konnten nur die Signale von Protonen in der Nachbarschaft funktionaler Gruppen wie  $\text{SiMe}_2\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  eindeutig zugeordnet werden. Als besonders wertvoll zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Silane erwiesen sich die  $\text{SiMe}$ -Einheiten, da sie meist Singulets bilden und somit wenige Signalüberlagerungen auftreten. Die  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ - und  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ -Einheiten zeigen durch die Diederwinkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten komplizierte Multipletts vom  $(\text{AB})_2$ -Typ die häufig von den Multipletts benachbarter Einheiten überlagert werden. Durch die temperaturabhängige Ermittlung der vicinalen Kopplungskonstanten in diesen Einheiten, mittels Spektrensimulation, konnte die Besetzung von *gauche*- zu *anti*-Konformation bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Ethyleneinheiten in den entsprechenden Silanen (siehe Abschnitt 4.1.2.3.2) zu einem großen Teil in der *anti*-Konformation vorliegen und sich somit im

Gegensatz zu den Carbosilanen mit Propyleneinheiten relativ starr verhalten. Aus diesem Grund bilden viele Carbosilane mit Ethylen-Gruppen Feststoffe und die mit ihnen funktionalisierten Mesogene zeigen etwas höhere Übergangstemperaturen im Vergleich zu den Mesogenen, die mit Carbosilanen mit Propylen-Bausteinen funktionalisiert wurden.

Die Charakterisierung der Carbosilane mittels  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie war wiederum nur für Kerne in der unmittelbaren Nachbarschaft von Funktionalitäten wie SiCl, SiH oder  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  möglich. Für die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Methyleneinheiten in  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ - (siehe Abschnitt 4.1.2.4.2) und  $\text{X}-\overset{\text{A}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{B}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}$ -Einheiten (siehe **Tab. 5-1**), konnte der Einfluss des Substituenten X vom Einfluss des Carbosilangerüsts getrennt und in Form von Inkrementen zusammengefasst werden. Mit deren Hilfe war eine Abschätzung von chemischen Verschiebungen und die Absicherung von getroffenen Zuordnungen möglich (siehe Abschnitt 4.2.2.4.2, 4.3.2.2.2, 4.4.2.1.2). Die gefundenen Werte sind in **Tab. 5-1** zusammengestellt.

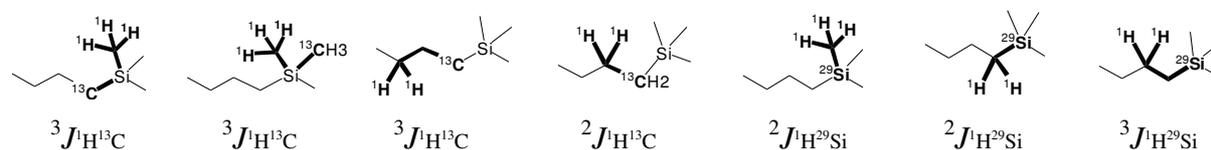
**Tab. 5-1:** Darstellung des Einflusses des Substituenten X auf die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den Methyleneinheiten in  $\text{XSiMe}_2-\overset{\text{A}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{B}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}$  in Form von Inkrementen.

X	$\Delta\delta_{\text{A}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{B}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{C}}$ [ppm]
$\text{SiMeCl}_2$	+ 5.52	- 0.93	- 1.49
$\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	- 2.37	- 0.27	- 0.10
$\text{SiMe}_2\text{Cl}$	+ 3.33	- 0.76	- 0.63
$\text{SiMe}_2\text{H}$	- 1.38	+ 0.51	- 0.55
$\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	- 0.55	- 0.12	- 0.07
$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6^-)_3$	- 2.55	+ 0.16	+ 0.29
$\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6^-)_2$	- 1.29	+ 0.05	+ 0.12
$\text{SiMe}_3$	+ 1.27	-	-

Da alle wesentlichen Einheiten wie Endgruppen, Punkte der Kettenfortpflanzung und -verzweigung durch Siliziumatome repräsentiert sind, ist die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von zentraler Bedeutung. Als ein empfindliches und wenig störanfälliges Verfahren der  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -Doppelresonanz wurde das in Abschnitt 3.3.1.7 und 6.1.7 ausführlich geschilderte, auf einem heteronuklearen Spinlockexperiment basierende HEHAHA-Experiment ausgewählt und für die untersuchten Systeme optimiert. Durch die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens können die in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nur schwer zu beobachtenden  $\beta$ -Additionsprodukte sicher

gefunden werden. Aber auch der Nachweis von isomerisierten Doppelbindungen und SiO-Einheiten, die aus der Hydrolyse von SiCl- und SiH-Gruppen resultieren, ist in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sehr einfach möglich.

Zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Signale fanden häufig **2D-Korrelationsexperimente** mit den Protonen Anwendung. Bewährt hat sich insbesondere die Korrelation über mehrere Bindungen hinweg (siehe Abschnitt 4.1.2.6, 4.2.2.6, 4.3.2.4 und 4.4.2.4). Hier bieten sich hauptsächlich Kopplungen von den im Protonenspektrum leicht zu identifizierenden, intensitätsstarken Singulets der SiMe-Gruppen zu  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -Kernen an. In **Schema 5-7** sind die wichtigsten zur Korrelation benutzten Kopplungswege im Bindungsgrüst der Carbosilane gegenübergestellt.

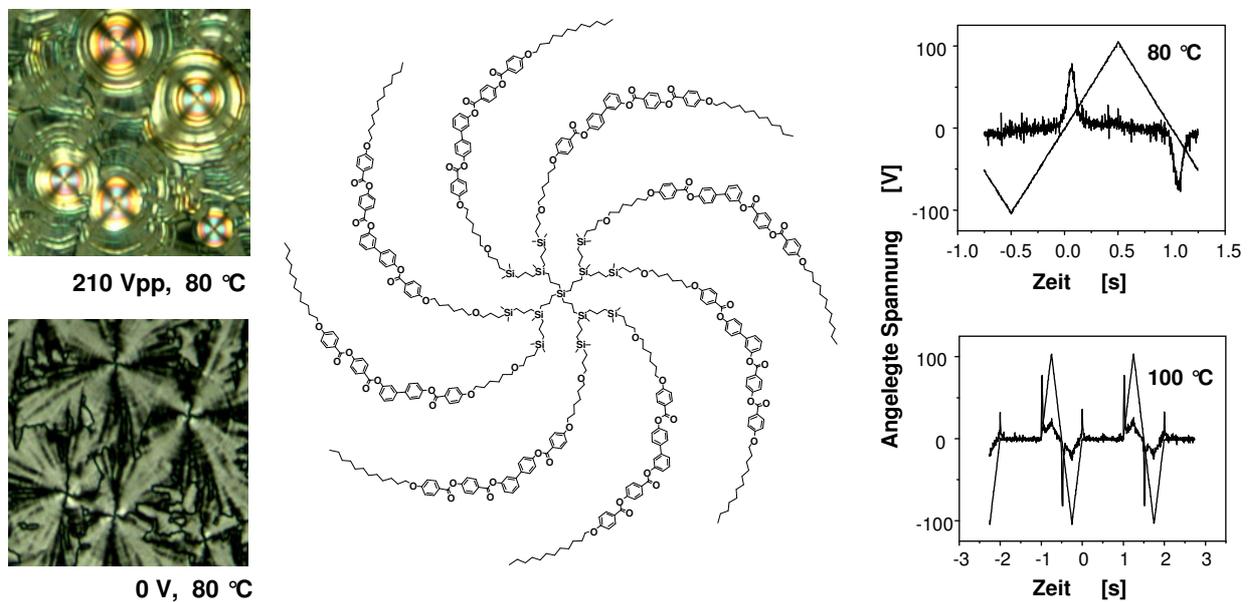


**Schema 5-7:** Für 2D-HC- und -HSi-Korrelationsspektren genutzte Kopplungswege über mehrere Bindungen.

Um die im Arbeitskreis von Prof. Tschierske von C. Keith dargestellten multifunktionalen carbosilanhaltigen Mesogene im Hinblick auf vollständigen Umsatz aller SiH-Gruppen zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die **Gelpermeationschromatographie** angewandt (siehe Abschnitt 4.5.2). Es zeigte sich, dass bei der Anbindung der Mesogene an die Carbosilane neben der Hydrosilylierung der C=C-Bindungen auch ein geringfügiger Angriff der SiH-Funktion auf C=O-Einheiten der Mesogene stattfindet. Möglicherweise könnte dieser Prozess durch die Wahl eines anderen Hydrosilylierungskatalysators unterdrückt werden.

Der Vergleich von carbosilan- und siloxanfunktionalisierten bent-core Mesogenen zeigt, dass keine wesentlichen Unterschiede, weder in den Texturen der flüssigkristallinen Phasen, dem Schaltverhalten noch in den Mesophasenbreiten existieren (siehe Abschnitt 4.5.3). Die Carbosilanbausteine zeigen wie auch die Siloxaneinheiten eine starke Tendenz zur Mikrophasenseparation, die ein wesentliches strukturbestimmendes Element in den Mesophasen dieser gewinkelten Mesogene darstellt. Für alle bisher mit einer Carbosilaneinheit monofunktionalisierten Mesogene wurde ferroelektrisches Schaltverhalten gefunden. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich eine Textur mit chiralen Domänen entgegengesetzter Händigkeit (siehe Abschnitt 4.5.3.1). Anscheinend wird das ferroelektrische Schaltverhalten jedoch erst

ab einer bestimmten Größe der Carbosilanfunktion stabilisiert, denn ein zu Vergleichszwecken mit Ethyldimethylsilan funktionalisiertes Mesogen zeigt antiferroelektrisches Schalten. So ist bisher die Frage offen geblieben, ob die monofunktionalen Carbosilane **1c** und **4c** mit zwei Si-Atomen den ferroelektrischen Zustand zu stabilisieren vermögen. Da mit zunehmender Kettenlänge des Silans die Mesophasenbreite abnimmt, wäre weiterhin zu klären, ab welcher Größe des Carbosilans keine Mesophase mehr gebildet wird. Für die mit den bifunktionalen Silanen dargestellten Dimesogene, aber auch die mit einfach verzweigten sowie dendritischen Carbosilanen synthetisierten Mesogene, wurde immer antiferroelektrisches Schalten beobachtet. Typische Schaltkurven nach der Dreieckspannungsmethode und der modifizierten Dreieckspannungsmethode sind in **Abb. 5-1** für das Mesogen **11dB<sub>IV</sub>** gezeigt.



**Abb. 5-1:** Texturen von **11dB<sub>IV</sub>** unter gekreuzten Polarisatoren unter 210 Vpp Wechselspannung und im feldfreien Zustand sowie Schaltkurven von **11dB<sub>IV</sub>** nach der Dreieckspannungsmethode sowie der modifizierten Dreieckspannungsmethode.

Für die mit Silaneinheiten auf Ethylen-Basis substituierten Dimesogene (siehe Abschnitt 4.5.3.2) findet man geringfügig erhöhte Übergangstemperaturen im Vergleich zu den Dimesogenen mit propylenverbrückten Silaneinheiten. Wobei mit gleicher Anzahl an SiMe<sub>2</sub>-Gruppen die Mesophasenbreiten nahezu identisch sind. Die dendritischen Mesogene zeigen jedoch eine deutliche Abnahme der Mesophasenbreite mit zunehmender molarer Masse. In einem elektrischen Feld bilden die antiferroelektrisch schaltenden Mesogene zirkuläre Domänen aus, die unter gekreuzten Polarisatoren typische Auslöschungskreuze zeigen (siehe **Abb. 5-1**) und beim Abschalten der Spannung in eine schwächer doppelbrechende Textur relaxieren. Dieser

Prozess ist mit einer Drehung der Auslöschungskreuze um  $45^\circ$  verbunden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die mesogenen Einheiten durch eine Drehung um ihre Längsachse geschaltet werden<sup>[112]</sup>. Beim Umpolen des Feldes drehen sich die Auslöschungskreuze um weitere  $45^\circ$  und aus ehemals linkshändigen Domänen werden durch den Schaltvorgang rechtshändige Domänen und umgekehrt.

In zukünftigen Arbeiten sollen die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit mesogenen Einheiten umgesetzten Carbosilane an gewinkelte Mesogene angebunden und deren Eigenschaften untersucht werden. Weiterhin wäre die Synthese von Carbosilanen mit Bausteinen wie  $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}$  mit  $n = 4, 5, 6, \dots$  aber auch  $n = 1$  interessant. Auf diese Weise können bei  $n \geq 4$  schneller größere Strukturen, mit veränderten Eigenschaften aufgebaut werden. Der Einbau von Spacern unterschiedlicher Länge in ein kettenförmiges Carbosilan wäre eine weitere Möglichkeit die Strukturen der Carbosilane zu modifizieren, um möglicherweise die Anordnung der Carbosilaneinheiten in den Mesophasen zu verändern und so das Phasenverhalten zu beeinflussen. Die Herstellung von Mischungen carbosilanfunktionalisierter Mesogene mit monomeren inerten Carbosilanen wie  $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_3$  (**4m**) oder  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_3)_2$  (**6j**) erscheint ebenfalls interessant, um abhängig vom Mischungsverhältnis kontinuierlich Einfluss auf die Übergangstemperaturen und das Phasenverhalten zu nehmen. So könnte die Tendenz der Carbosilanbausteine zur Mikrophasenseparation auch in weiteren Arbeiten zu den in Abschnitt 1 erwähnten Bolaamphiphilen genutzt werden.

## **6 Experimenteller Teil**

### **6.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte**

#### **6.1.1 Arbeitstechnik**

Alle Arbeiten wurden in mit PTFE-Paste gedichteten Schlenkgefäßen unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre (Stickstoff 4.6) durchgeführt. Alle Apparaturen wurden vor ihrer Verwendung im Ölpumpenvakuum (0.5 mbar) ausgeheizt und mit Stickstoffgas kompensiert. NMR-Proben hydrolyseempfindlicher Silane wurden im Stickstoffgegenstrom unter Verwendung ausgeheizter und mit Stickstoff gespülter Probenröhrchen abgefüllt.

#### **6.1.2 Reinigung der Lösungsmittel und Ausgangsstoffe**

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in einer Stickstoffschutzgasatmosphäre getrocknet und vor ihrem Einsatz frisch destilliert. Diethylether, Hexan (Isomergemisch) und Tetrahydrofuran wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet. Die Chlorsilane (Chlordimethylsilan, Dichlormethylsilan, Trichlorsilan, Chlordimethylvinylsilan, Chlortrimethylsilan, Dichlordimethylsilan, Trichlormethylsilan und Siliziumtetrachlorid wurden unter Stickstoffschutzgasatmosphäre über Magnesiumspänen destilliert und anschließend über Magnesiumspänen gelagert.

#### **6.1.3 Destillation**

Zur Reinigung geringer Substanzmengen kam eine Kugelrohrdestillation der Fa. Büchi zum Einsatz. Zur Durchführung von Vakuumdestillationen bei geregelterem Druck ein System der Fa. Ilmvac.

#### **6.1.4 Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Fa. Gallenkamp bestimmt.

### 6.1.5 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden an der Professur für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz mit einem Vario EL CHN-Analysator der Fa. Heraeus, an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit einem CHNS 932 Analysenautomat der Fa. Leco und im Mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit einem CHN-Analysator der Fa. Heraeus bestimmt.

### 6.1.6 FT-IR-Spektren

FT-IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer (Typ Spectrum 1000) aufgenommen. Zur Vermessung von Feststoffen wurden KBr-Preßlinge angefertigt, Flüssigkeiten wurden zwischen NaCl-Platten aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei 25 °C.

### 6.1.7 NMR-Spektren

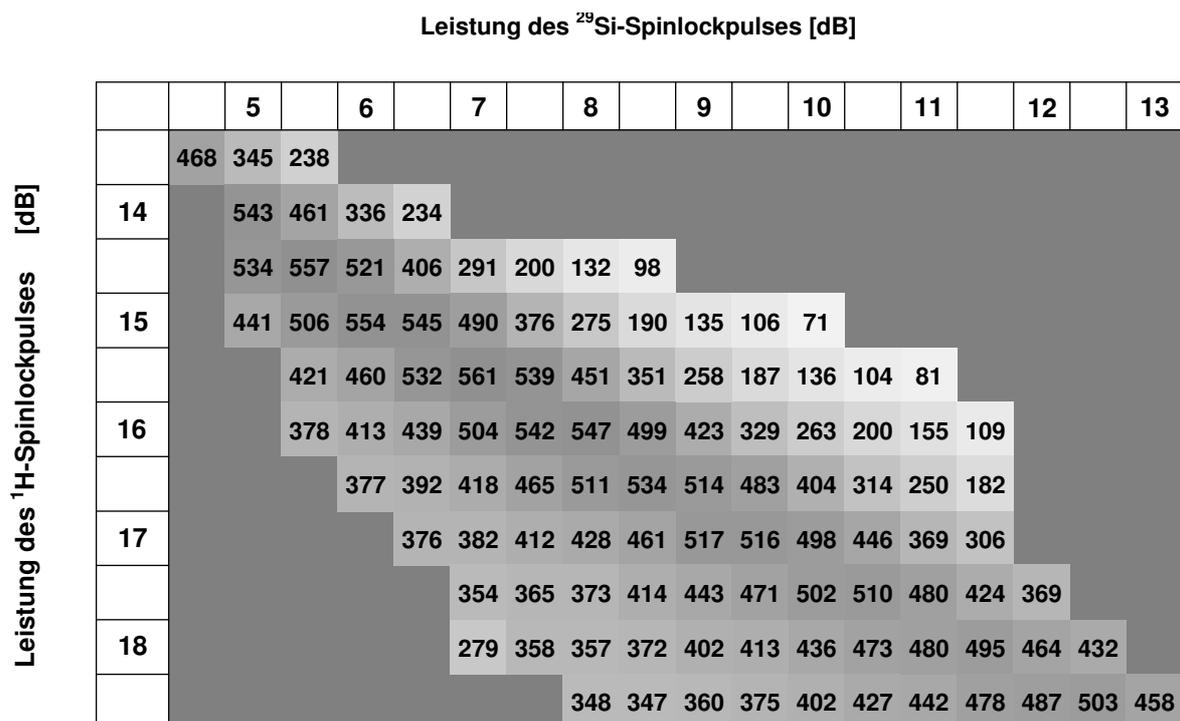
Alle NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben. Als relativer Standard diente  $\text{SiMe}_4$  mit  $\delta = 0$ . Verwendet wurde ein Gerät der Fa. Bruker (Typ Avance 250), Probenkopf: 5 mm Multinuclear inverse Z-grad.

**$^1\text{H}$ -NMR:** (250.130 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.26$ , rel.  $\text{SiMe}_4$  [388].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:** (62.902 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.16$ , rel.  $\text{SiMe}_4$  [388].

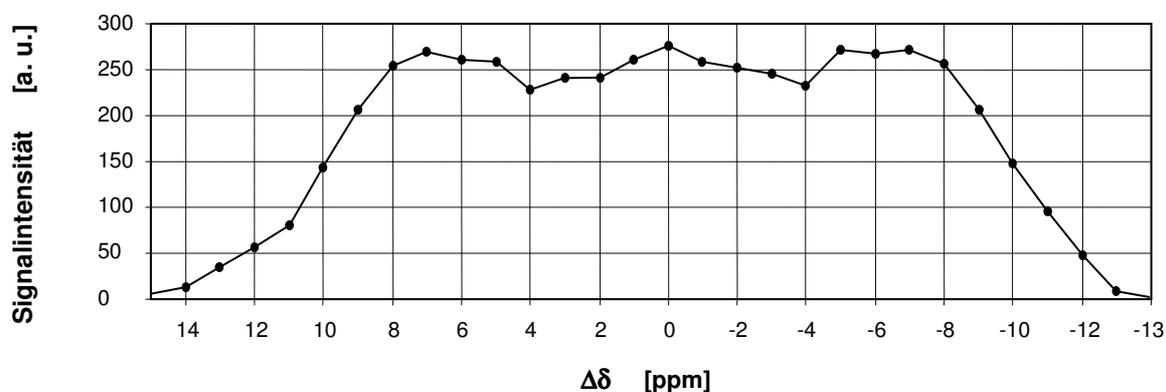
**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR:** (49.662 MHz): Standard extern, rel.  $\text{SiMe}_4$ . Die Messung aller  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte über eine heteronukleare Waltz-16-Spinlock-Sequenz (siehe Abschnitt 3.2.1.7) [321]. Verwendete Parameter: 50  $\mu\text{s}$  90° Pulse im  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Kanal, Pulsleistung im  $^1\text{H}$ -Kanal: 16.0 dB, Pulsleistung im  $^{29}\text{Si}$ -Kanal: 8.0 dB, loop-Parameter der Spinlocksequenz: 32 (entsprechend  $1/J_{\text{HSi}} = 7$  Hz), d1: 6 s.

Für die Kalibration der Pulsleistungen im  $^1\text{H}$ - und im  $^{29}\text{Si}$ -Kanal wurden die relativen Signalintensitäten der  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz für eine Hexamethyldisiloxanprobe in  $\text{CDCl}_3$  für eine Reihe von Wertepaaren der beiden Pulsleistungen bestimmt. Die für diese Wertepaare gefundenen Signalintensitäten sind in **Abb. 6.1-1** in einer willkürlichen Einheit angegeben und durch Grautöne codiert.



**Abb. 6.1-1:** Darstellung der Signalintensität der  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz einer Hexamethyldisiloxanprobe in  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit von den Leistungen der beiden Spinlockpulse eines HEHAHA-Experiments.

Wie man in **Abb. 6.1-1** erkennt, liegen die Maximalwerte der Signalintensität entlang einer Gerade, deren Anstieg der Hartmann Hahn Bedingung entspricht (siehe Abschnitt 3.2.1.7). Für Standardexperimente wurde das Wertepaar 16 dB im Protonen- und 8 dB im  $^{29}\text{Si}$ -Kanal benutzt. Aufgrund der Abhängigkeit der Pulsleistung vom Frequenzoffset ist auch eine Abhängigkeit der Signalintensität in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -HEHAHA-Spektren zu erwarten. **Abb. 6.1-2** zeigt die Signalintensität einer Hexamethyldisiloxanprobe in  $\text{CDCl}_3$  als Funktion der Differenz aus Resonanzfrequenz zur Trägerfrequenz  $\Delta\delta$  im Protonenkanal.



**Abb. 6.1-2:** Abhängigkeit der Intensität des  $^{29}\text{Si}$ -HEHAHA-Signals einer Hexamethyldisiloxanprobe in  $\text{CDCl}_3$  von der Differenz der Transmitterfrequenz zur Resonanzfrequenz im Protonenkanal.

Man erkennt eine rasche Abnahme der Signalintensität ab ca.  $\pm 9$  ppm. Das heißt, es steht im Protonenkanal ein spektrales Fenster von ca. 18 ppm Breite zur Verfügung, in dem die Protonensignale liegen müssen von denen der Magnetisierungstransfer ausgeht. Der spektrale Bereich der im  $^{29}\text{Si}$ -Kanal abgedeckt wird umfasst ca. 150 ppm. Beide spektralen Fenster sind ausreichend groß, um den Bereich in dem die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Signale der synthetisierten Carbosilane liegen, vollständig zu erfassen.

#### Verwendete Parameter für 2D-Korrelationsverfahren:

HC-HETCOR	d2: 4.17 ms, d3: 2.78 ms (entsprechend $^1J_{\text{HC}} = 120$ Hz) <sup>[321]</sup> .
HC-gs-HMQC	d2: 4.17 ms, (entsprechend $^1J_{\text{HC}} = 120$ Hz), ring down delay: 0.5 ms. Gradienten: 1.5 ms, g1 : g2 : g3 = 50 : 30 : 40 (siehe Abschnitt 3.3.1.2)
HC-gs-HMBC	d2: 4.17 ms, (entsprechend $^1J_{\text{HC}} = 120$ Hz), d3: 100 ms, (entsprechend $^nJ_{\text{HC}} = 5$ Hz), ring down delay: 0.5 ms, Gradienten: 1.5 ms, g1 : g2 : g3 = 50 : 30 : 40 <sup>[321]</sup> (siehe Abschnitt 3.3.1.3)
HSi-gs-HMQC	d2: 71 ms, (entsprechend $^nJ_{\text{HSi}} = 7.0$ Hz), ring down delay: 0.5 ms, Gradienten: 1.5 ms, g1 : g2 : g3 = 40 : 30 : 23.9 (siehe Abschnitt 3.3.1.8)

#### 6.1.8 Spektrensimulation und Iteration

Die Simulation der Protonenspektren wurde mit der Software mestrec 2.3 sowie Win-DAISY 4.0 (Simulation und Iteration) durchgeführt.

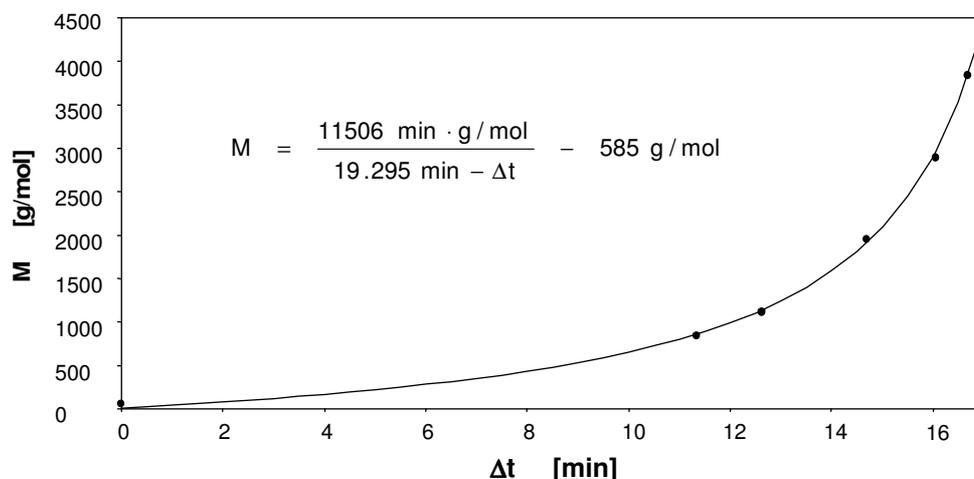
#### 6.1.9 Molekülmechanikrechnungen

Die Molekülmechanikrechnungen wurden mit dem Kraftfeld MM+ und der Software HyperChem 7.1 durchgeführt.

#### 6.1.10 GPC (Gelpermeationschromatographie)

Zur Ausführung der analytischen GPC-Untersuchungen diente das System Smartline der Fa. Knauer mit der HPLC-Pumpe 1000, dem RI Detektor 2400, einer 20  $\mu\text{L}$  Probenschleife sowie folgenden analytischen Säulen: PSS SDV 100 Å, 5  $\mu\text{m}$ , 8 · 300 mm und MZ-Gel SDplus 1000 Å, 5  $\mu\text{m}$ , 8 · 300 mm. Als Lösungsmittel diente THF bei einem Fluß von 0.5 mL · min<sup>-1</sup>. Als interner Standard wurde Benzol verwendet. Zur Kalibration der molaren Massen wurden die von C. Keith in der Arbeitsgruppe von C. Tschierske in Halle synthetisierten Mesogene

selbst eingesetzt. **Abb. 6.1-3** zeigt die Auftragung der Molmassen der Mesogene **B<sub>IV</sub>**, **4fB<sub>IV</sub>**, **6cB<sub>IV</sub>**, **7cB<sub>IV</sub>** und **8cB<sub>IV</sub>** über der Retentionszeitdifferenz  $\Delta t$  zum Standard (Benzol).



**Abb. 6.1-3:** Auftragung der molaren Massen von Benzol und der Mesogene **B<sub>IV</sub>**, **4fB<sub>IV</sub>**, **6cB<sub>IV</sub>**, **7cB<sub>IV</sub>** und **8cB<sub>IV</sub>** über der Retentionszeitdifferenz  $\Delta t$  zum Standard (Benzol).

Den experimentellen Daten wurde die in **Abb. 6.1-3** angegebene Funktion mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Der Datenpunkt des Standards (Benzol) bei  $\Delta t = 0$  wurde nicht mit in die Regression einbezogen. Um die Streuung der einzelnen Datenpunkte zu eliminieren wurde die Funktion zusätzlich stückweise, für jeweils drei aufeinander folgende Datenpunkte angepasst. Die gefundenen Parameter sind in **Tab. 6.1-1** zusammengestellt.

**Tab. 6.1-1:** Parameter für die stückweise an die Datenpunkte angepasste Funktion  $M = A/(B - \Delta t) + C$  zur Beschreibung der Abhängigkeit der molaren Masse  $M$  von der Retentionszeitdifferenz  $\Delta t$ .

Verbdg.	A [min g/mol]	B [min]	C [g/mol]
<b>B<sub>IV</sub>, 4fB<sub>IV</sub>, 6cB<sub>IV</sub></b>	8667	18.407	- 371
<b>4fB<sub>IV</sub>, 6cB<sub>IV</sub>, 7cB<sub>IV</sub></b>	19979	20.764	-1327
<b>6cB<sub>IV</sub>, 7cB<sub>IV</sub>, 8cB<sub>IV</sub></b>	6161	18.420	312

Bei Molekülen mit Molmassen über ca. 5000 g/mol ist die Ausschlussgrenze der Säule mit dem 100 Å Gel erreicht. Größere Moleküle werden nun über die Säule mit dem 1000 Å Gel getrennt, was zu einem veränderten Verlauf der Kalibrationsfunktion mit geringerem Anstieg führt. Aufgrund zu geringen Datenmaterials konnte für diesen Bereich keine Kalibrationsfunktion bestimmt werden. Hier diente die Methode lediglich der Kontrolle der Reinheit der Mesogene.

## 6.2 Verwendete Ausgangsverbindungen

Die für die Synthesen notwendigen Edukte sind entweder im Handel erhältlich oder wurden nach den folgenden Literaturzitate dargestellt. Die  $(\text{CH}_2)_2$ - und  $(\text{CH}_2)_3$ -Einheiten werden mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$  abgekürzt.

<b>1a</b>	$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	[340]
<b>1b</b>	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$	[341]
<b>2a</b>	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	[343]
<b>2b</b>	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{H})_2$	[345]
<b>4a</b>	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	[354, 355]
<b>4b</b>	$\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$	[349]
<b>4m</b>	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$	[349]
<b>5a</b>	$\text{Me}_2\text{SiClOEt}$	[361]
<b>5f</b>	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{H})_2$	[345]
<b>5g</b>	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	[364]
<b>6a</b>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	[366]
<b>6b</b>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	[365]
<b>6c</b>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2$	[365]
<b>6d</b>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	[365]
<b>6e</b>	$\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_2$	[365]
<b>6g</b>	$\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$	[365]
<b>7a</b>	$\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	[366]
<b>8a</b>	$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$	[370]
<b>8b</b>	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$	[371-375]
<b>8c</b>	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_4$	[373, 374]
<b>8d</b>	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$	[375]
<b>9a</b>	$\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	[366]
<b>10a</b>	$\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_3$	[381]
<b>10b</b>	$\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_3$	[381]
<b>10c</b>	$\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_3$	[381]
<b>10d</b>	$\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_3$	[381]
<b>11a</b>	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_4$	[384]
<b>11b</b>	$\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_4$	[384]
<b>11c</b>	$\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_4$	[384]

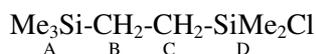
<b>11d</b>	$\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_4$	[373, 374, 383]
<b>11e</b>	$\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_2]_4$	[373, 374, 383]
<b>11f</b>	$\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_2\}_4$	[373, 374, 383]
<b>11g</b>	$\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_2\}_4$	[373, 374, 383]
<b>11h</b>	$\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_2\}_4$	[373, 374, 383]

### 6.3 Spektroskopische Daten literaturbekannter Verbindungen

Häufig sind ältere literaturbekannte Verbindungen gar nicht oder nur unzureichend spektroskopisch charakterisiert. Um besser vergleichbare Werte zu erhalten werden im Folgenden zu allen wichtig erscheinenden Verbindungen selbst ermittelte spektroskopische Daten angegeben. Zur Zuordnung der NMR-Signale sind die vereinfachten Strukturformeln durch Trennstriche in Fragmente zerlegt. Jedem Fragment ist ein Großbuchstabe zugeordnet, der sowohl die chemischen Verschiebungen der Protonen der  $^{13}\text{C}$ - als auch der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne dieser Einheit bezeichnet. Innerhalb der  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Einheiten sind die beiden terminalen Protonen mit *cis*- und *trans*-ständig in bezug auf das benachbarte  $=\text{CH}$ -Proton bezeichnet. Die chemischen Verschiebungen sind für Protonen mit zwei Nachkommastellen und für  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Kerne mit einer Nachkommastelle Genauigkeit angegeben. Nur wenn die chemischen Verschiebungen von Signalen zu nah beieinander liegen wird eine weitere Nachkommastelle angegeben.

#### 6.3.1 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (1b) <sup>[341, 343]</sup>

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{ClSi}_2$  (194.85 g/mol) **Sdp.:** 63 - 65 °C (15 mbar) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 1251 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.01 (s, 9H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.5$ ); 0.40 (s, 6H,  $\text{H}_D$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.8$ ); 0.48 (m, 2H,  $\text{H}_B$ ,  $^2J_{\text{H}_B\text{Si}_A} = 6.4$ ,  $^3J_{\text{H}_B\text{Si}_D} = 4.2$ ); 0.71 (m, 2H,  $\text{H}_C$ ,  $^2J_{\text{H}_C\text{Si}_D} = 6.7$ ,  $^3J_{\text{H}_C\text{Si}_A} = 3.6$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** ( $\delta$  [ppm]): -2.1 ( $\text{C}_A$ ); 1.1 ( $\text{C}_D$ ); 8.1 ( $\text{C}_B$ ); 11.6 ( $\text{C}_C$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** ( $\delta$  [ppm]): 3.4 ( $\text{Si}_A$ ); 32.9 ( $\text{Si}_D$ )



### 6.3.2 Spektroskopische Daten von $(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (2a) <sup>[343]</sup>

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  (215.27 g/mol) IR (KBr  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1251 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.42 (s, 12H,  $\text{H}_B$ ,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 121.0$ ,  $^2J_{\text{H}_B\text{Si}_B} = 6.8$ ); 0.82 (s, 6H,  $\text{H}_A$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 1.1 ( $\text{C}_B$ ); 10.8 ( $\text{C}_A$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 32.9 ( $\text{Si}_B$ )



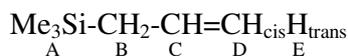
### 6.3.3 Spektroskopische Daten von $(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (2b) <sup>[345]</sup>

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$  (146.38 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1250 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2112 ( $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.07 (d, 12H,  $\text{H}_B$ ,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_B\text{Si}_B} = 6.8$ ,  $^3J_{\text{H}_B\text{H}_C} = 3.6$ ); 0.54 (d, 4H,  $\text{H}_A$ ); 3.84 (m, 2H,  $\text{H}_C$ ,  $^1J_{\text{H}_C\text{Si}_B} = 179.8$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.7 ( $\text{C}_B$ ); 7.2 ( $\text{C}_A$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -10.2 ( $\text{Si}_B$ )



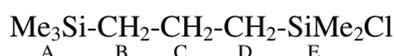
### 6.3.4 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (4a) <sup>[354, 355]</sup>

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}$  (114.26 g/mol) Sdp. ( $\vartheta$  [ $^\circ\text{C}$ ]): 86 - 87 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1631 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1251 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.02 (s, 9H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.8$ ); 1.51 (s, 2H,  $\text{H}_B$ ,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 119.7$ ,  $^4J_{\text{H}_B\text{H}_D} = 1.0$ ,  $^4J_{\text{H}_B\text{H}_E} = 1.4$ ); 4.82 (m, 1H,  $\text{H}_D$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{H}_E} = 2.3$ ); 4.83 (m, 1H,  $\text{H}_E$ ); 5.78 (m, 1H,  $\text{H}_C$ ,  $^3J_{\text{H}_C\text{H}_B} = 8.2$ ,  $^3J_{\text{H}_C\text{H}_D} = 10.1$ ,  $^3J_{\text{H}_C\text{H}_E} = 16.9$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -2.0 ( $\text{C}_A$ ); 24.8 ( $\text{C}_B$ ); 112.6 ( $\text{C}_D$ ); 135.3 ( $\text{C}_C$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.6 ( $\text{Si}_A$ )



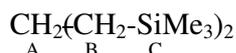
### 6.3.5 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (4b) <sup>[349]</sup>

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{ClSi}_2$  (208.88 g/mol) Sdp. ( $\vartheta$  [ $^\circ\text{C}$ ]): 192 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1250 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.01 (s, 9H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.04 (s, 6H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 121.0$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.8$ ); 0.60 (m, 2H,  $\text{H}_B$ ); 0.89 (m, 2H,  $\text{H}_D$ ); 1.46 (m, 2H,  $\text{H}_C$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -1.4 ( $\text{C}_A$ ); 2.0 ( $\text{C}_E$ ); 17.8 ( $\text{C}_C$ ); 20.9 ( $\text{C}_B$ ); 23.5 ( $\text{C}_D$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.9 ( $\text{Si}_A$ ,  $^1J_{\text{Si}_A\text{C}_A} = 50.4$ ); 31.3 ( $\text{Si}_E$ ,  $^1J_{\text{Si}_E\text{C}_E} = 56.4$ )



### 6.3.6 Spektroskopische Daten von $C_3H_6(SiMe_3)_2$ (4m) <sup>[349]</sup>

$C_9H_{24}Si_2$  (188.46 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{SiCH_3}$ )  $^1H$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.03 (s, 18H,  $H_C$ ,  $^1J_{H_C C_C} = 118.3$ ,  $^2J_{H_C Si_C} = 6.5$ ,  $^3J_{H_C C_C} = 2.4$ ,  $^3J_{H_C C_B} = 1.7$ ); 0.56 (m, 4H,  $H_B$ ,  $^1J_{H_B C_B} = 116.5$ ,  $^2J_{H_B Si_C} = 7.0$ ,  $^2J_{H_B C_A} = 5.1$ ,  $^3J_{H_B C_B} = 3.9$ ,  $^3J_{H_B C_C} = 1.4$ ); 1.35 (m, 2H,  $H_A$ ,  $^1J_{H_A C_A} = 124.7$ ,  $^2J_{H_A C_B} = 2.9$ ,  $^3J_{H_A Si_C} = 4.1$ )  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -1.4 ( $C_C$ ,  $^1J_{C_C Si_C} = 50.4$ ); 18.6 ( $C_A$ ); 21.4 ( $C_B$ ,  $^1J_{C_B Si_C} = 51.8$ ,  $^3J_{C_B Si_C} = 5.8$ )  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.6 ( $Si_C$ ,  $^1J_{C_C Si_C} = 50.1$ ,  $^1J_{C_B Si_C} = 51.8$ )



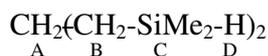
### 6.3.7 Spektroskopische Daten von $ClMe_2SiOCH_2CH_3$ (5a) <sup>[361]</sup>

$C_4H_{11}ClOSi$  (138.67 g/mol) Sdp. ( $\vartheta$  [ $^{\circ}C$ ]): 97 - 99  $^1H$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.38 (s, 6H,  $H_A$ ,  $^1J_{H_A C_A} = 120.8$ ,  $^2J_{H_A Si_A} = 7.8$ ); 1.16 (t, 6H,  $H_C$ ,  $^1J_{H_C C_C} = 126.1$ ,  $^3J_{H_C H_B} = 7.0$ ); 3.75 (q, 4H,  $H_B$ ,  $^1J_{H_B C_B} = 142.7$ )  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 2.0 ( $C_A$ ,  $^1J_{C_A Si_A} = 72.0$ ); 17.9 ( $C_C$ ); 59.0 ( $C_B$ )  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 12.9 ( $Si_A$ )



### 6.3.8 Spektroskopische Daten von $C_3H_6(SiMe_2H)_2$ (5f) <sup>[345]</sup>

$C_7H_{20}Si_2$  (160.41 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 1250 (s,  $\delta_{SiCH_3}$ ); 2112 (s,  $\nu_{SiH}$ )  $^1H$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.06 (d, 12H,  $H_C$ ,  $^1J_{H_C C_C} = 119.6$ ,  $^2J_{H_C Si_C} = 7.0$ ,  $^3J_{H_C H_D} = 3.6$ ); 0.67 (m, 4H,  $H_B$ ); 1.45 (m, 2H,  $H_A$ ); 3.85 (pn, 2H,  $H_D$ ,  $^1J_{H_D Si_C} = 179.9$ )  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.3 ( $C_C$ ); 18.4 ( $C_B$ ); 19.6 ( $C_A$ )  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -13.9 ( $Si_C$ )

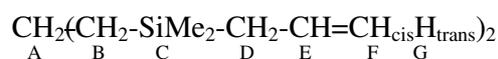


### 6.3.9 Spektroskopische Daten von $C_3H_6(SiMe_2CH_2CH=CH_2)_2$ (5g) <sup>[364]</sup>

$C_{13}H_{28}Si_2$  (240.53 g/mol) EA [%] ber.: C, 64.91; H, 11.73 gef.: C, 64.70; H, 11.87 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 1251 (s,  $\delta_{SiCH_3}$ ); 1631 (s,  $\nu_{C=C}$ )  $^1H$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.02 (s, 12H,  $H_C$ ,  $^1J_{H_C C_C} = 118.9$ ,  $^2J_{H_C Si_C} = 6.5$ ); 0.59 (m, 4H,  $H_B$ ,  $^1J_{H_B C_B} = 118.8$ ); 1.36 (m, 2H,  $H_A$ ); 1.51 (m, 4H,  $H_D$ ,  $^1J_{H_D C_D} = 119.0$ ); 4.82 (m, 2H,  $H_F$ ); 4.84 (m, 2H,  $H_G$ ); 5.78 (m, 2H,  $H_E$ )  $^{13}C\{^1H\}$ -

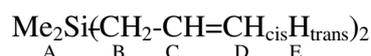
**NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.5 ( $C_C$ ); 18.3 ( $C_A$ ); 19.6 ( $C_B$ ); 23.5 ( $C_D$ ); 112.7 ( $C_F$ ); 135.4 ( $C_E$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -

**NMR ( $\delta$  [ppm]):** 0.8 ( $\text{Si}_C$ )



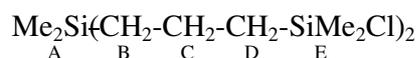
### 6.3.10 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (6a) <sup>[366]</sup>

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$  (140.30 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 1631 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1254 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  **$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.03 (s, 6H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 119.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.7$ ); 1.56 (dpt, 4H,  $\text{H}_B$ ,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 120.4$ ,  $^2J_{\text{H}_B\text{Si}_A} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{H}_B\text{H}_C} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{H}_B\text{C}_D} = ^4J_{\text{H}_B\text{C}_E} = 1.2$ ); 4.86 (m, 2H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 157.2$ ); 4.87 (m, 2H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 153.1$ ); 5.79 (m, 2H,  $\text{H}_C$ ,  $^1J_{\text{H}_C\text{C}_C} = 150.7$ )  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.1 ( $C_A$ ); 22.9 ( $C_B$ ); 113.2 ( $C_D$ ); 134.8 ( $C_C$ )  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.5 ( $\text{Si}_A$ ,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 52.0$ ,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_A} = 47.3$ )



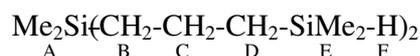
### 6.3.11 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (6b) <sup>[365]</sup>

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Si}_3$  (329.52 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 1254 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  **$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.03 (s, 6H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.5$ ); 0.40 (s, 12H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 120.8$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.8$ ); 0.59 (m, 4H,  $\text{H}_B$ ); 0.89 (m, 4H,  $\text{H}_D$ ); 1.45 (m, 4H,  $\text{H}_C$ )  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -3.1 ( $C_A$ ,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 49.9$ ); 2.0 ( $C_E$ ,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 56.6$ ); 17.8 ( $C_C$ ); 19.5 ( $C_B$ ,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_A} = 50.9$ ); 23.6 ( $C_D$ ,  $^1J_{\text{C}_D\text{Si}_E} = 58.1$ )  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 1.5 ( $\text{Si}_A$ ,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 50.1$ ); 31.1 ( $\text{Si}_E$ )



### 6.3.12 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (6c) <sup>[365]</sup>

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Si}_3$  (260.63 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 1248 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2110 ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )  **$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.04 (s, 6H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.07 (d, 12H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_E\text{H}_F} = 3.6$ ); 0.58 (m, 4H,  $\text{H}_B$ ); 0.66 (m, 4H,  $\text{H}_D$ ); 1.40 (m, 4H,  $\text{H}_C$ ); 3.86 (pn, 2H,  $\text{H}_F$ ,  $^1J_{\text{H}_F\text{Si}_E} = 179.9$ )  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.2 ( $C_E$ ); -3.1 ( $C_A$ ); 18.9 ( $C_D$ ); 19.1 ( $C_C$ ); 19.7 ( $C_B$ )  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]):** -13.8 ( $\text{Si}_E$ ); 1.4 ( $\text{Si}_A$ )



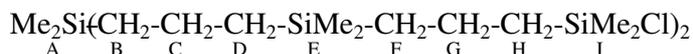
### 6.3.13 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (6d) <sup>[365]</sup>

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Si}_3$  (340.76 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1631 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1249 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.00 (s, 6H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.02 (s, 12H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.5$ ); 0.61 (m, 4H,  $\text{H}_B$ ); 0.64 (m, 4H,  $\text{H}_D$ ); 1.40 (m, 4H,  $\text{H}_C$ ); 1.55 (dpt, 4H,  $\text{H}_F$ ); 4.84 (m, 2H,  $\text{H}_H$ ); 4.86 (m, 2H,  $\text{H}_I$ ); 5.80 (m, 2H,  $\text{H}_G$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -3.4 ( $\text{C}_E$ ); -3.0 ( $\text{C}_A$ ); 18.5 ( $\text{C}_C$ ); 19.8 ( $\text{C}_D$ ); 20.3 ( $\text{C}_B$ ); 23.6 ( $\text{C}_F$ ); 112.8 ( $\text{C}_H$ ); 135.2 ( $\text{C}_G$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.9 ( $\text{Si}_E$ ); 1.2 ( $\text{Si}_A$ )



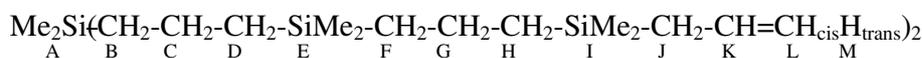
### 6.3.14 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_2$ (6e) <sup>[365]</sup>

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Si}_5$  (529.98 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1253 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.04 (s, 6H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 119.1$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); -0.03 (s, 12H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 119.7$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.2$ ); 0.40 (s, 12H,  $\text{H}_I$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 120.7$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.8$ ); 0.56 (m, 4H,  $\text{H}_B$ ); 0.57 (m, 4H,  $\text{H}_D$ ); 0.60 (m, 4H,  $\text{H}_F$ ); 0.89 (m, 4H,  $\text{H}_H$ ); 1.34 (m, 4H,  $\text{H}_C$ ); 1.45 (m, 4H,  $\text{H}_G$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -3.04 ( $\text{C}_E$ ); -2.99 ( $\text{C}_A$ ); 2.0 ( $\text{C}_I$ ); 17.9 ( $\text{C}_G$ ); 18.6 ( $\text{C}_C$ ); 19.7 ( $\text{C}_F$ ); 20.2 ( $\text{C}_D$ ); 20.3 ( $\text{C}_B$ ); 23.6 ( $\text{C}_H$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 1.2 ( $\text{Si}_A$ ); 1.3 ( $\text{Si}_E$ ); 31.3 ( $\text{Si}_I$ )



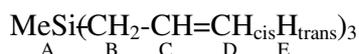
### 6.3.15 Spektroskopische Daten von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ (6g) <sup>[365]</sup>

$\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Si}_5$  (541.23 g/mol) EA [%] ber.: C, 62.14; H, 11.92 gef.: C, 62.29; H, 11.77 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1630 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.04 (s, 18H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.5$ ); -0.01 (s, 12H,  $\text{H}_I$ ,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.5$ ); 0.56 (m, 12H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_D$ ,  $\text{H}_F$ ); 0.60 (m, 4H,  $\text{H}_H$ ); 1.34 (m, 4H,  $\text{H}_C$ ); 1.36 (m, 4H,  $\text{H}_G$ ); 1.52 (dpt, 4H,  $\text{H}_J$ ,  $^3J_{\text{H}_J\text{H}_K} = 8.2$ ); 4.82 (m, 2H,  $\text{H}_L$ ); 4.84 (m, 2H,  $\text{H}_M$ ); 5.79 (m, 3H,  $\text{H}_K$ ,  $^1J_{\text{H}_K\text{C}_K} = 150.9$ ,  $^3J_{\text{H}_K\text{Si}_I} = 5.0$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -3.4 ( $\text{C}_I$ ); -3.0 ( $\text{C}_A$ ,  $\text{C}_E$ ); 18.5 ( $\text{C}_G$ ); 18.6 ( $\text{C}_C$ ); 19.7 ( $\text{C}_H$ ); 20.25 ( $\text{C}_F$ ); 20.30 ( $\text{C}_D$ ); 20.32 ( $\text{C}_B$ ); 23.6 ( $\text{C}_J$ ); 112.7 ( $\text{C}_L$ ); 135.4 ( $\text{C}_K$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.73 ( $\text{Si}_I$ ); 0.96 ( $\text{Si}_A$ ); 0.97 ( $\text{Si}_E$ )

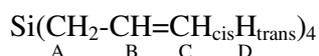


**6.3.16 Spektroskopische Daten von MeSi(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (7a) [366]**

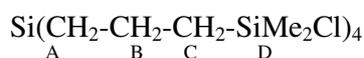
**C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Si** (166.33 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1631 (s,  $\nu_{C=C}$ ); 1254 (s,  $\delta_{SiCH_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.02 (s, 3H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{H_A C_A} = 119.9$ ,  $^2J_{H_A Si_A} = 6.6$ ); 1.59 (dpt, 6H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{H_B C_B} = 120.7$ ,  $^2J_{H_B Si_A} = 8.5$ ,  $^3J_{H_B H_C} = 8.3$ ,  $^4J_{H_B H_D} = ^4J_{H_B H_E} = 1.2$ ); 4.87 (m, 3H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{H_D C_D} = 157.5$ ); 4.89 (m, 3H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{H_E C_E} = 153.4$ ); 5.79 (m, 3H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{H_C C_C} = 151.1$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -6.1 (C<sub>A</sub>); 21.0 (C<sub>B</sub>,  $^1J_{C_B Si_B} = 48.0$ ); 113.6 (C<sub>D</sub>); 134.5 (C<sub>C</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -0.3 (Si<sub>A</sub>)

**6.3.17 Spektroskopische Daten von Si(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (8a) [370]**

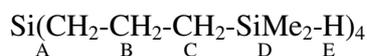
**C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Si** (192.37 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1631 ( $\nu_{C=C}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 1.62 (dpt, 8H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{H_A C_A} = 121.0$ ,  $^3J_{H_A H_B} = 8.1$ ,  $^4J_{H_A H_C} = ^4J_{H_A H_D} = 1.2$ ); 4.89 (m, 4H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{H_C C_C} = 157.6$ ); 4.91 (m, 4H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{H_D C_D} = 153.4$ ); 5.80 (m, 4H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{H_B C_B} = 151.3$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 19.3 (C<sub>A</sub>); 114.1 (C<sub>B</sub>); 134.2 (C<sub>C</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 1.6 (Si<sub>A</sub>)

**6.3.18 Spektroskopische Daten von Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>4</sub> (8b) [371-375]**

**C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>** (570.83 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1253 ( $\delta_{SiCH_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.39 (s, 24H, H<sub>D</sub>,  $^2J_{H_D Si_D} = 6.9$ ); 0.62 (m, 8H, H<sub>A</sub>); 0.89 (m, 3H, H<sub>C</sub>); 1.45 (m, 8H, H<sub>B</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 2.0 (C<sub>D</sub>,  $^1J_{C_D Si_D} = 56.3$ ); 16.70 (C<sub>A</sub>); 17.86 (C<sub>B</sub>); 23.7 (C<sub>C</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 1.4 (Si<sub>A</sub>); 31.2 (Si<sub>D</sub>,  $^1J_{C_D Si_D} = 56.4$ )

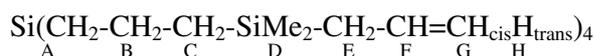
**6.3.19 Spektroskopische Daten von Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>H)<sub>4</sub> (8c) [373, 374]**

**C<sub>20</sub>H<sub>52</sub>Si<sub>5</sub>** (433.05 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 2111 ( $\nu_{SiH}$ ); 1249 ( $\delta_{SiCH_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.07 (d, 24H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{H_D C_D} = 119.6$ ,  $^2J_{H_D Si_D} = 7.0$ ,  $^3J_{H_D H_E} = 3.6$ ); 0.58 (m, 8H, H<sub>A</sub>); 0.66 (m, 8H, H<sub>C</sub>); 1.39 (m, 8H, H<sub>B</sub>); 3.86 (pn, 4H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{H_E Si_D} = 179.8$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.2 (C<sub>D</sub>); 17.0 (C<sub>A</sub>); 19.17 (C<sub>C</sub>); 19.22 (C<sub>B</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -13.9 (Si<sub>D</sub>); 1.3 (Si<sub>A</sub>)



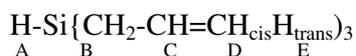
### 6.3.20 Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (8d) <sup>[375]</sup>

$\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Si}_5$  (593.31 g/mol) EA [%] ber.: C, 64.78; H, 11.55 gef.: C, 64.31; H, 11.88 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1630 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1250 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.01 (s, 24H,  $\text{H}_\text{D}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{D}} = 118.8$ ); 0.58 (m, 8H,  $\text{H}_\text{A}$ ); 0.61 (m, 8H,  $\text{H}_\text{C}$ ); 1.35 (m, 8H,  $\text{H}_\text{B}$ ); 1.52 (dpt, 8H,  $\text{H}_\text{E}$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{E}\text{H}_\text{F}} = 8.1$ ); 4.82 (m, 4H,  $\text{H}_\text{G}$ ); 4.84 (m, 4H,  $\text{H}_\text{H}$ ); 5.78 (m, 4H,  $\text{H}_\text{F}$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -3.5 ( $\text{C}_\text{D}$ ); 17.6 ( $\text{C}_\text{A}$ ); 18.6 ( $\text{C}_\text{B}$ ); 20.0 ( $\text{C}_\text{C}$ ); 23.6 ( $\text{C}_\text{E}$ ); 112.7 ( $\text{C}_\text{G}$ ); 135.3 ( $\text{C}_\text{F}$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): 0.7 ( $\text{Si}_\text{A}$ ,  $\text{Si}_\text{E}$ )



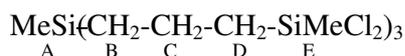
### 6.3.21 Spektroskopische Daten von $\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (9a) <sup>[366]</sup>

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Si}$  (152.31 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1631 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 2124 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ ); 3079 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 1.67 (ddpt, 6H,  $\text{H}_\text{B}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 121.79$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}} = 8.0$ ); 3.75 (sp, 1H,  $\text{H}_\text{A}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{Si}_\text{B}} = 192.6$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} = 3.1$ ); 4.90 (m, 3H,  $\text{H}_\text{D}$ ); 4.93 (m, 3H,  $\text{H}_\text{E}$ ); 5.81 (m, 3H,  $\text{H}_\text{C}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{C}\text{C}_\text{C}} = 152.1$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): 18.1 ( $\text{C}_\text{B}$ ) 114.2 ( $\text{C}_\text{D}$ ); 134.3 ( $\text{C}_\text{C}$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -10.8 ( $\text{Si}_\text{B}$ )



### 6.3.22 Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_3$ (10a) <sup>[381]</sup>

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{Si}_4$  (511.44 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1261 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.01 (s, 3H,  $\text{H}_\text{A}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = 118.9$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{Si}_\text{A}} = 6.2$ ); 0.67(m, 6H,  $\text{H}_\text{B}$ ); 0.77 (s, 9H,  $\text{H}_\text{E}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 123.2$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 7.4$ ); 1.19 (m, 6H,  $\text{H}_\text{D}$ ); 1.55 (m, 6H,  $\text{H}_\text{C}$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -5.1 ( $\text{C}_\text{A}$ ); 5.6 ( $\text{C}_\text{E}$ ,  $^1J_{\text{C}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 66.2$ ); 17.4 ( $\text{C}_\text{B}$ ,  $\text{C}_\text{C}$ ,  $^1J_{\text{C}_\text{B}\text{Si}_\text{A}} = 49.9$ ); 26.0 ( $\text{C}_\text{D}$ ,  $^1J_{\text{C}_\text{D}\text{Si}_\text{E}} = 67.7$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 2.0 ( $\text{Si}_\text{A}$ ,  $^1J_{\text{C}_\text{B}\text{Si}_\text{A}} = 50.1$  Hz); 32.4 ( $\text{Si}_\text{E}$ ,  $^1J_{\text{C}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 66.5$  Hz)



### 6.3.23 Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_3$ (10b) <sup>[381]</sup>

$\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{Si}_4$  (545.15 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1630 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1252 (m,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.07 (s, 3H,  $\text{H}_\text{A}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = 118.9$ ); -0.01 (s, 9H,  $\text{H}_\text{E}$ ,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 119.3$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}}$

= 6.3); 0.56 (m, 6H, H<sub>B</sub>); 0.63 (m, 6H, H<sub>D</sub>); 1.34 (m, 6H, H<sub>C</sub>); 1.55 (dpt, 6H, H<sub>F</sub>,  $^3J_{\text{H}_F\text{H}_G} = 8.1$ ,  $^4J_{\text{H}_F\text{H}_H} = ^4J_{\text{H}_F\text{H}_I} = 1.1$ ); 4.85 (m, 3H, H<sub>H</sub>); 4.86 (m, 3H, H<sub>I</sub>); 5.78 (m, 3H, H<sub>G</sub>,  $^1J_{\text{H}_G\text{C}_G} = 150.5$ )  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -5.6 (C<sub>E</sub>); -4.9 (C<sub>A</sub>); 18.1 (C<sub>D</sub>); 18.4 (C<sub>C</sub>); 18.9 (C<sub>B</sub>); 21.6 (C<sub>F</sub>); 113.2 (C<sub>H</sub>); 134.9 (C<sub>G</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.5 (Si<sub>E</sub>); 1.3 (Si<sub>A</sub>)



### 6.3.24 Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_3$ (10c) <sup>[381]</sup>

$\text{C}_{43}\text{H}_{102}\text{Cl}_6\text{Si}_{10}$  (1112.84 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.07 (s, 3H, H<sub>A</sub>); -0.05 (s, 9H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 119.4$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_I} = 6.2$ ); 0.40 (s, 36H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 121.0$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.8$ ); 0.56 (m, 6H, H<sub>B</sub>); 0.57 (m, 6H, H<sub>D</sub>); 0.60 (m, 12H, H<sub>F</sub>); 1.31 (m, 6H, H<sub>C</sub>); 1.45 (m, 12H, H<sub>G</sub>)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.87 (C<sub>E</sub>); -4.85 (C<sub>A</sub>); 2.0 (C<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{C}_I\text{Si}_I} = 56.1$ ); 17.9 (C<sub>G</sub>); 18.2 (C<sub>F</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>); 18.9 (C<sub>D</sub>); 19.0 (C<sub>B</sub>); 23.7 (C<sub>H</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 1.2 (Si<sub>A</sub>); 1.5 (Si<sub>E</sub>); 31.3 (Si<sub>I</sub>)



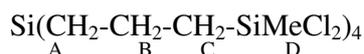
### 6.3.25 Spektroskopische Daten von $\text{MeSi}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_3$ (10d) <sup>[381]</sup>

$\text{C}_{43}\text{H}_{108}\text{Si}_{10}$  (906.17 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.077 (s, 3H, H<sub>A</sub>); -0.070 (s, 9H, H<sub>E</sub>); 0.06 (d, 36H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 119.7$ ,  $^3J_{\text{H}_I\text{H}_J} = 3.6$ ); 0.55 (m, 12H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>); 0.57 (m, 12H, H<sub>F</sub>); 0.65 (m, 12H, H<sub>H</sub>); 1.31 (m, 6H, H<sub>C</sub>); 1.38 (m, 12H, H<sub>G</sub>); 3.85 (pn, 6H, H<sub>J</sub>,  $^1J_{\text{H}_J\text{Si}_I} = 179.8$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.83 (C<sub>E</sub>); -4.80 (C<sub>A</sub>); -4.2 (C<sub>I</sub>); 18.4 (C<sub>F</sub>); 18.7 (C<sub>C</sub>); 19.0 (C<sub>H</sub>, C<sub>D</sub>); 19.2 (C<sub>G</sub>, C<sub>B</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -14.1 (Si<sub>I</sub>); 1.0 (Si<sub>A</sub>); 1.2 (Si<sub>E</sub>)



### 6.3.26 Spektroskopische Daten von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_4$ (11a) <sup>[384]</sup>

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_8\text{Si}_5$  (652.48 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1261 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.68 (m, 8H, H<sub>A</sub>); 0.78 (s, 12H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 123.2$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 7.4$ ); 1.20 (m, 8H, H<sub>C</sub>); 1.53 (m, 8H, H<sub>B</sub>)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 5.6 (C<sub>D</sub>); 16.0 (C<sub>A</sub>); 17.5 (C<sub>B</sub>); 26.0 (C<sub>C</sub>,  $^1J_{\text{C}_C\text{Si}_D} = 68.1$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 1.7 (Si<sub>A</sub>); 32.3 (Si<sub>D</sub>)



### 6.3.27 Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_4$ (11b) <sup>[384]</sup>

$\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{Si}_5$  (687.44 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1253 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 1630 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.02 (s, 12H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 119.3$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.3$ ); 0.59 (m, 8H,  $\text{H}_A$ ); 0.66 (m, 8H,  $\text{H}_C$ ); 1.37 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.57 (dpt, 16H,  $\text{H}_E$ ,  $^3J_{\text{H}_E\text{H}_F} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{H}_E\text{H}_G} = ^4J_{\text{H}_E\text{H}_H} = 1.1$ ); 4.86 (m, 8H,  $\text{H}_G$ ); 4.88 (m, 8H,  $\text{H}_H$ ); 5.80 (m, 8H,  $\text{H}_F$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -5.6 ( $\text{C}_D$ ); 17.6 ( $\text{C}_A$ ); 18.3 ( $\text{C}_C$ ); 18.5 ( $\text{C}_B$ ); 21.6 ( $\text{C}_E$ ); 113.2 ( $\text{C}_G$ ) 134.9 ( $\text{C}_G$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): 0.4 ( $\text{Si}_D$ ); 0.8 ( $\text{Si}_A$ )



### 6.3.28 Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_4$ (11c) <sup>[384]</sup>

$\text{C}_{56}\text{H}_{132}\text{Cl}_8\text{Si}_{13}$  (1454.33 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1253 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 12H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.6$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.0$ ); 0.4 (s, 48H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 121.6$ ,  $^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 6.8$ ); 0.56 (m, 16H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ); 0.60 (m, 16H,  $\text{H}_E$ ); 0.88 (m, 16H,  $\text{H}_G$ ); 1.30 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.45 (m, 16H,  $\text{H}_G$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.9 ( $\text{C}_D$ ); 2.0 ( $\text{C}_H$ ,  $^1J_{\text{C}_H\text{Si}_H} = 56.6$ ); 17.8 ( $\text{C}_A$ ); 17.9 ( $\text{C}_F$ ); 18.3 ( $\text{C}_E$ ); 18.7 ( $\text{C}_B$ ) 19.1 ( $\text{C}_C$ ); 23.7 ( $\text{C}_G$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -0.8 ( $\text{Si}_A$ ); 1.5 ( $\text{Si}_D$ ); 31.4 ( $\text{Si}_H$ )



### 6.3.29 Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_4$ (11d) <sup>[373, 374, 383]</sup>

$\text{C}_{56}\text{H}_{140}\text{Si}_{13}$  (1178.80 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2110 (m,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 12H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 119.1$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.0$ ); 0.07 (d, 48H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_H\text{H}_I} = 3.6$ ); 0.57 (m, 32H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ); 0.67 (m, 16H,  $\text{H}_G$ ); 1.33 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.40 (m, 16H,  $\text{H}_F$ ); 3.88 (pn, 8H,  $\text{H}_I$ ,  $^1J_{\text{H}_I\text{Si}_H} = 179.9$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.8 ( $\text{C}_D$ ); -4.1 ( $\text{C}_H$ ,  $^1J_{\text{C}_H\text{Si}_H} = 50.4$ ); 17.9 ( $\text{C}_A$ ); 18.4 ( $\text{C}_E$ ); 18.8 ( $\text{C}_B$ ); 19.1 ( $\text{C}_G$ ) 19.2 ( $\text{C}_F$ ); 19.3 ( $\text{C}_C$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -14.1 ( $\text{Si}_H$ ); 0.6 ( $\text{Si}_A$ ); 1.2 ( $\text{Si}_D$ )



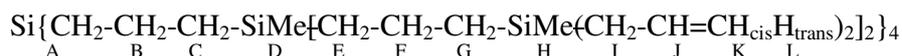
### 6.3.30 Spektroskopische Daten von $\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeCl}_2)_2]_4$ (11e) <sup>[373, 374, 383]</sup>

$\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Cl}_{16}\text{Si}_{13}$  (1617.73 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1260 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm], J [Hz]): -0.02 (s, 12H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.5$ ); 0.56 (m, 16H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ); 0.64 (m, 16H,  $\text{H}_E$ ); 0.77 (s, 24H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 123.2$ ,  $^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 7.3$ ); 1.18 (m, 16H,  $\text{H}_G$ ); 1.31 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.54 (m, 16H,  $\text{H}_F$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -5.0 ( $\text{C}_D$ ); 5.7 ( $\text{C}_H$ ); 17.5 ( $\text{C}_E$ ); 17.68 ( $\text{C}_F$ ); 17.73 ( $\text{C}_A$ ); 18.7 ( $\text{C}_B$ ) 19.0 ( $\text{C}_C$ ); 26.1 ( $\text{C}_G$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.5 ( $\text{Si}_A$ ); 1.5 ( $\text{Si}_D$ ); 32.2 ( $\text{Si}_H$ )



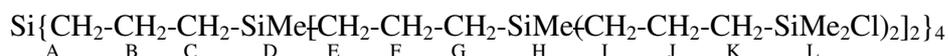
### 6.3.31 Spektroskopische Daten von $\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_2\}_4$ (11f) <sup>[373, 374, 383]</sup>

$\text{C}_{96}\text{H}_{188}\text{Si}_{13}$  (1707.62 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1252 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 1630 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm], J [Hz]): -0.04 (s, 12H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 119.4$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.2$ ); 0.01 (s, 24H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 119.3$ ,  $^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 6.4$ ); 0.58 (m, 32H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ); 0.65 (m, 16H,  $\text{H}_G$ ); 1.34 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.37 (m, 16H,  $\text{H}_F$ ); 1.57 (dpt, 32H,  $\text{H}_I$ ,  $^3J_{\text{H}_I\text{H}_J} = 8.2$ ); 4.86 (m, 16H,  $\text{H}_K$ ); 4.88 (m, 16H,  $\text{H}_L$ ); 5.79 (m, 16H,  $\text{H}_J$ ,  $^1J_{\text{H}_J\text{C}_J} = 151.2$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -5.6 ( $\text{C}_H$ ); -4.8 ( $\text{C}_D$ ); 17.9 ( $\text{C}_A$ ); 18.1 ( $\text{C}_G$ ); 18.4 ( $\text{C}_F$ ); 18.8 ( $\text{C}_B$ ); 19.0 ( $\text{C}_E$ ); 19.3 ( $\text{C}_C$ ); 21.6 ( $\text{C}_I$ ); 113.2 ( $\text{C}_K$ ); 134.9 ( $\text{C}_J$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.2 ( $\text{Si}_H$ ); 0.5 ( $\text{Si}_A$ ); 1.0 ( $\text{Si}_D$ )



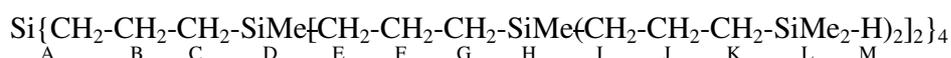
### 6.3.32 Spektroskopische Daten von $\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]_2\}_4$ (11g) <sup>[373, 374, 383]</sup>

$\text{C}_{128}\text{H}_{300}\text{Cl}_{16}\text{Si}_{29}$  (3221.47 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm], J [Hz]): -0.07 (s, 12H,  $\text{H}_D$ ); -0.05 (s, 24H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 118.6$ ,  $^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 6.2$ ); 0.40 (s, 96H,  $\text{H}_L$ ,  $^2J_{\text{H}_L\text{Si}_L} = 6.8$ ); 0.56 (m, 32H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ); 0.57 (m, 16H,  $\text{H}_G$ ); 0.60 (m, 32H,  $\text{H}_I$ ); 0.89 (m, 32H,  $\text{H}_K$ ); 1.32 (m, 24H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_F$ ); 1.45 (m, 32H,  $\text{H}_J$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm], J [Hz]): -4.8 ( $\text{C}_D$ ,  $\text{C}_H$ ); 2.0 ( $\text{C}_L$ ,  $^1J_{\text{C}_L\text{Si}_L} = 56.1$ ); 17.9 ( $\text{C}_A$ ,  $\text{C}_J$ ); 18.2 ( $\text{C}_I$ ); 18.67 ( $\text{C}_F$ ); 18.74 ( $\text{C}_B$ ) 19.0 ( $\text{C}_G$ ); 19.1 ( $\text{C}_E$ ); 19.4 ( $\text{C}_C$ ); 23.7 ( $\text{C}_K$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.5 ( $\text{Si}_A$ ); 1.0 ( $\text{Si}_D$ ); 1.3 ( $\text{Si}_H$ ); 31.1 ( $\text{Si}_L$ )



### 6.3.33 Spektroskopische Daten von $\text{Si}\{\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2]_2\}_4$ (**11h**) [373, 374, 383]

$\text{C}_{128}\text{H}_{316}\text{Si}_{29}$  (2670.30 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2111 ( $\nu_{\text{SiH}}$ ); 1250 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.06 (s, 36H,  $\text{H}_D$ ,  $\text{H}_H$   $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 118.6$ ); 0.07 (d, 96H,  $\text{H}_L$ ,  $^1J_{\text{H}_L\text{C}_L} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_L\text{Si}_L} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_L\text{H}_M} = 3.6$ ); 0.57 (m, 80H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ,  $\text{H}_G$ ,  $\text{H}_I$ ); 0.66 (m, 32H,  $\text{H}_K$ ); 1.33 (m, 32H,  $\text{H}_J$ ); 1.39 (m, 24H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_F$ ); 3.87 (pn, 16H,  $\text{H}_M$ ,  $^1J_{\text{H}_M\text{Si}_L} = 179.9$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.8 ( $\text{C}_D$ ,  $\text{C}_H$ ); -4.1 ( $\text{C}_L$ ,  $^1J_{\text{C}_L\text{Si}_L} = 49.9$ ); 18.0 ( $\text{C}_A$ ); 18.4 ( $\text{C}_I$ ); 18.7 ( $\text{C}_F$ ); 18.8 ( $\text{C}_B$ ); 19.06 ( $\text{C}_K$ ); 19.11 ( $\text{C}_G$ ); 19.16 ( $\text{C}_E$ ); 19.19 ( $\text{C}_J$ ); 19.5 ( $\text{C}_C$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -14.1 ( $\text{Si}_L$ ); 1.0 ( $\text{Si}_H$ ); 1.2 ( $\text{Si}_D$ ); ( $\text{Si}_A$  n.g.)



## 6.4 Synthesevorschriften

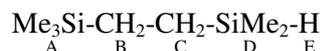
### 6.4.1 Monofunktionale kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten

#### 6.4.1.1 Synthese von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$ (**1c**)

2.25 g (11.55 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (**1b**) werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in 50 mL Diethylether gelöst und mit 0.80 g (21.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid im Stickstoffgegenstrom versetzt. Anschließend wird das Gefäß mit einer Schliffkappe verschlossen, die Schutzgaszuleitung gegen einen Blasenähler ersetzt und über Nacht gerührt. Zur Prüfung der Vollständigkeit der Reaktion wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen. Ist die Reaktion unvollständig werden erneut ca. 0.2 g Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und einen Tag gerührt. Die Reinigung erfolgt durch Filtration durch eine G4-Schutzgasfritte. Anschließend wird die etherische Phase mit 1 M HCl gewaschen und abgetrennt. Nach 2-stündiger Trocknung über Natriumsulfat wird der Ether abrotiert und bei 142 °C und Normaldruck destilliert. Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 0.98 g (6.11 mmol, 52.9 % bezogen auf **1b**).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{Si}_2$  (160.40 g/mol) EA [%] ber.: C, 52.41; H, 12.57 gef.: 52.63; H, 12.85 Sdp. ( $\vartheta$  [°C]): 142 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.02 (s, 9H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.5$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 1.6$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{C}_B} = 1.4$ ); 0.06 (d,

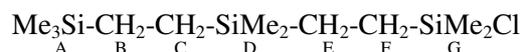
6H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{D}} = 119.4$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{D}\text{H}_\text{E}} = 3.6$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{D}} = 1.9$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{C}} = 1.6$ ); 0.43 (m, 2H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 122.5$ ); 0.48 (m, 2H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{C}\text{C}_\text{C}} = 120.4$ ); 3.83 (pn, 1H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 179.4$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.7 (C<sub>D</sub>); -2.0 (C<sub>A</sub>); 6.6 (C<sub>C</sub>); 9.6 (C<sub>B</sub>);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -10.0 (Si<sub>D</sub>); 3.0 (Si<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_\text{A}\text{Si}_\text{A}} = 50.4$ )



#### 6.4.1.2 Synthese von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$ (**1d**)

0.98 g (6.11 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$  (**1c**) werden mit 10 mL (73.3 mmol) Chlordimethylvinylsilan in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch und aufgesetztem Rückflusskühler mit Blasenähler unter Stickstoffschutzgasatmosphäre mit einem Tropfen Speier's Katalysator (2 % Pt) versetzt. Der Reaktionsbeginn zeigt sich durch beginnendes Sieden des Gemisches. Sollte die Reaktion nicht einsetzen wird kurzzeitig zum beginnenden Sieden erhitzt und über Nacht gerührt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird durch das Fehlen der Bande der SiH-Valenzschwingung im FT-IR-Spektrum angezeigt. Ist die Umsetzung nicht vollständig, werden weitere 5 mL Chlordimethylvinylsilan und ein Tropfen Speier's Katalysator zugegeben und so lange gerührt bis die Umsetzung vollständig ist. Anschließend wird überschüssiges Chlordimethylvinylsilan im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 150 °C und 4 mbar. Man erhält das Produkt als farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit einem geringen Vorlauf über. Die Ausbeute beträgt 1.62 g (5.76 mmol, 94% bezogen auf **1c**).

$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{ClSi}_3$  (281.06 g/mol) EA [%] ber.: C, 47.01; H, 10.40 gef.: 48.00; 10.86 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.03 (m, 6H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{D}} = 118.5$ ); -0.02 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = 118.5$ ); 0.38 (m, 4H, H<sub>B</sub>, H<sub>C</sub>); 0.40 (s, 6H, H<sub>G</sub>); 0.50 (m, 2H, H<sub>E</sub>); 0.69 (m, 2H, H<sub>F</sub>)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.3 (C<sub>D</sub>); -2.1 (C<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_\text{A}\text{Si}_\text{A}} = 49.9$ ); 1.1 (C<sub>G</sub>); 6.1 (C<sub>E</sub>); 6.7 (C<sub>C</sub>); 8.8 (C<sub>B</sub>); 11.6 (C<sub>F</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 3.0 (Si<sub>A</sub>); 6.0 (Si<sub>D</sub>); 32.8 (Si<sub>G</sub>)

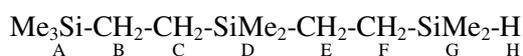


Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der Neigung zur Siliziumcarbidbildung konnte von dieser Verbindung keine aussagekräftige Elementaranalyse erhalten werden.

### 6.4.1.3 Synthese von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{H}$ (**1e**)

1.62 g (5.76 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$  (**1d**) werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in 50 mL Diethylether gelöst und mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid im Stickstoffgegenstrom versetzt. Anschließend wird das Gefäß mit einer Schliffkappe verschlossen und die Schutzgaszuleitung gegen einen Blasenähler ersetzt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Zur Prüfung der Vollständigkeit der Reaktion wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches aufgenommen. Ist die Reaktion unvollständig werden erneut ca. 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und einen Tag gerührt. Anschließend wird der Diethylether im Ölpumpenvakuum entfernt und die Substanz in Hexan (Isomerengemisch) aufgenommen und durch eine G4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wird nun erneut in einer Schutzgasfritte durch eine ca. 3 cm hohe Schicht neutrales Kieselgel in Hexan filtriert und mit ca. 50 mL Hexan gewaschen. Der Petrolether wird am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält das Produkt als farbloses in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 0.83 g (3.37 mmol, 59 % bezogen auf **1d**).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Si}_3$  (246.61 g/mol) EA [%] ber.: C, 53.57; H, 12.26 gef.: 53.45; 11.78 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2110 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):  $-0.04$  (s, 6H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.2$ ,  $^3J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 2.0$ ,  $^3J_{\text{H}_D\text{C}_C} = 2.0$ ,  $^3J_{\text{H}_D\text{C}_E} = 2.0$ );  $-0.02$  (s, 9H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.5$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 2.3$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{C}_B} = 2.0$ );  $0.07$  (d, 6H,  $\text{H}_G$ ,  $^1J_{\text{H}_G\text{C}_G} = 119.4$ ,  $^3J_{\text{H}_G\text{C}_G} = 2.3$ );  $0.39$  (m, 4H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_C$ );  $0.46$  (m, 4H,  $\text{H}_E$ ,  $\text{H}_F$ );  $3.85$  (m, 1H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{Si}_G} = 180.1$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):  $-4.6$  ( $\text{C}_G$ );  $-4.2$  ( $\text{C}_D$ );  $-2.0$  ( $\text{C}_A$ ,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 49.9$ );  $6.6$  ( $\text{C}_F$ );  $6.9$  ( $\text{C}_C$ );  $7.5$  ( $\text{C}_E$ );  $8.9$  ( $\text{C}_B$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]):  $-10.0$  ( $\text{Si}_G$ );  $2.9$  ( $\text{Si}_A$ )  $5.6$  ( $\text{Si}_D$ )

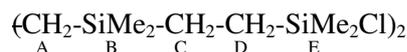


## 6.4.2 Bifunktionale geradzahlige kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten

### 6.4.2.1 Synthese von $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (**2c**)

5.68 g (38.8 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{H})_2$  (**2b**) werden mit 20 mL (146.5 mmol) Chlordimethylvinylsilan nach Vorschrift 6.4.1.2 umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Kristallisieren des Produkts aus jeweils ca. 50 mL trockenem Hexan (Isomerengemisch) bei  $-30$  °C. Man erhält das Produkt als farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 4.66 g (12.0 mmol, 30.9 % bezogen auf **2b**).

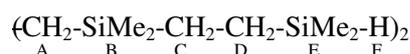
**C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>** (387.68 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 43.37; H, 9.36 **gef.:** C, 43.91; H, 9.56 **Smp.** ( $\vartheta$  [°C]): 71.0 - 71.2 **IR (KBr  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 1252 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -0.04 (s, 12H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{B}\text{Si}_\text{B}} = 6.3$ ); 0.38 (s, 4H, H<sub>A</sub>); 0.40 (s, 12H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 120.8$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 6.8$  Hz) 0.50 (m, 4H, H<sub>C</sub>), 0.69 (m, 4H, H<sub>D</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.3 (C<sub>B</sub>); 1.1 (C<sub>E</sub>); 6.1 (C<sub>C</sub>); 6.7 (C<sub>A</sub>); 11.6 (C<sub>D</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 6.1 (Si<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 50.4$ ); 32.9 (Si<sub>E</sub>)



#### 6.4.2.2 Synthese von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (2d)

2.07 g (5.34 mmol) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (**2c**) werden mit 0.5 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 100 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 1.07 g (3.36 mmol, 62.9 % bezogen auf **2c**).

**C<sub>14</sub>H<sub>38</sub>Si<sub>4</sub>** (318.79 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 52.75; H, 12.01 **gef.:** 52.86; H, 12.14 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 2109 ( $\nu_{\text{SiH}}$ ); 1248 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.05 (s, 12H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{Si}_\text{A}} = 6.3$ ); 0.06 (d, 12H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{E}\text{H}_\text{F}} = 3.6$ ); 0.37 (s, 4H, H<sub>A</sub>); 0.45 (m, 8H, H<sub>C</sub>, H<sub>D</sub>); 3.83 (m, 2H, H<sub>F</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{F}\text{Si}_\text{E}} = 179.8$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.7 (C<sub>E</sub>); -4.2 (C<sub>B</sub>); 6.5 (C<sub>D</sub>); 6.8 (C<sub>A</sub>); 7.5 (C<sub>C</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -10.0 (Si<sub>E</sub>); 5.7 (Si<sub>B</sub>)



#### 6.4.2.3 Synthese von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[SiMe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (2e)

3.99 g (12.5 mmol) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (**2d**) werden mit 10 mL (73.3 mmol) Chlordimethylvinylsilan nach Vorschrift 6.4.1.2 umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisieren des Produkts aus 80 mL trockenem Hexan (Isomerengemisch) bei -30 °C. Man erhält das Produkt als farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 6.27 g (11.2 mmol, 89.6 % bezogen auf **2d**).

**C<sub>22</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>** (560.10 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 47.18; H, 10.08 **gef.:** C, 46.39; H, 9.99 **Smp.** ( $\vartheta$  [°C]): 81.5 - 82.0 **IR (KBr  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 1249 ( $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.06 (s, 12H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{B}\text{Si}_\text{B}} = 6.3$ ); -0.04 (s, 12H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 6.3$ );

0.36 (s, 4H, H<sub>A</sub>); 0.37 (ps, 8H, H<sub>C</sub>, H<sub>D</sub>); 0.4 (s, 12H, H<sub>H</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{H}\text{C}_\text{H}} = 120.8$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{H}\text{Si}_\text{H}} = 6.8$ ); 0.49 (m, 4H, H<sub>F</sub>); 0.69 (m, 4H, H<sub>G</sub>)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.30 (C<sub>E</sub>); -4.27 (C<sub>B</sub>); 1.1 (C<sub>H</sub>); 6.1 (C<sub>F</sub>); 6.67, 6.69 (C<sub>A</sub>, C<sub>C</sub> n.z.); 6.73 (C<sub>D</sub>); 11.6 (C<sub>G</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 5.7 (Si<sub>B</sub>); 6.0 (Si<sub>E</sub>) 32.9 (Si<sub>H</sub>)



#### 6.4.2.4 Synthese von $\text{C}_2\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{H}]_2$ (2f)

6.27 g (11.2 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_2$  (2e) werden mit 0.5 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 100 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 4.36 g (8.88 mmol, 79.3 % bezogen auf 2e).

$\text{C}_{22}\text{H}_{58}\text{Si}_6$  (491.21 g/mol) EA [%] ber.: C, 53.79; H, 11.90 gef.: 54.06; H, 12.25 Smp. ( $\vartheta$  [°C]): 43.4 - 44.8 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2109 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 12H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = 118.5$ ); -0.04 (s, 12H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 118.5$ ); 0.07 (d, 12H, H<sub>H</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{H}\text{C}_\text{H}} = 119.7$ ,  $^3J_{\text{H}_\text{H}\text{H}_\text{I}} = 3.6$ ); 0.377 (s, 4H, H<sub>A</sub>); 0.382 (ps, 8H, H<sub>C</sub>, H<sub>D</sub>); 0.47 (m, 8H, H<sub>F</sub>, H<sub>G</sub>); 3.85 (m, 2H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{I}\text{Si}_\text{I}} = 180.4$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.6 (C<sub>H</sub>); -4.18, -4.23 (C<sub>B</sub>, C<sub>E</sub>, n.z.); 6.6 (C<sub>G</sub>); 6.75, 6.77 (C<sub>A</sub>, C<sub>C</sub>, n.z.); 6.9 (C<sub>D</sub>); 7.5 (C<sub>F</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -10.1 (Si<sub>H</sub>); 5.6 (Si<sub>B</sub>, Si<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = ^1J_{\text{Si}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 49.9$ )

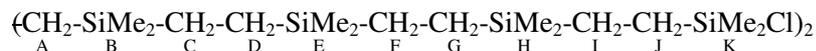


#### 6.4.2.5 Synthese von $\text{C}_2\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_2$ (2g)

2.36 g (4.80 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{H}]_2$  (2f) werden mit 10 mL (73.3 mmol) Chlor-dimethylvinylsilan nach Vorschrift 6.4.1.2 umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch zweifaches Kristallisieren aus jeweils ca. 60 mL trockenem Hexan (Isomerengemisch) bei -30 °C. Die Ausbeute beträgt 1.31 g eines farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoffes (1.79 mmol, 37.3 % bezogen auf 2f).

$\text{C}_{30}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{Si}_8$  (732.51 g/mol) EA [%] ber.: C, 49.19; H, 10.46 gef.: 50.43; H, 11.22 Smp. ( $\vartheta$  [°C]): 79.1 - 79.9 IR (KBr  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.06 (s, 24H, H<sub>B</sub>, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{B}\text{C}_\text{B}} = ^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{B}\text{Si}_\text{B}} = ^2J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 6.2$ ); -0.04 (s, 12H, H<sub>H</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{H}\text{C}_\text{H}} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{H}\text{Si}_\text{H}} = 6.5$ ); 0.40 (s, 12H, H<sub>K</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{K}\text{C}_\text{K}} = 120.7$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{K}\text{Si}_\text{K}} = 6.6$ ); 0.36 (ps, 20H, H<sub>A</sub>, H<sub>C</sub>,

H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>G</sub>); 0.37 (ps, 8H, H<sub>I</sub>, H<sub>J</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -4.31 (C<sub>H</sub>); -4.26, -4.27 (C<sub>B</sub>, C<sub>E</sub>, n.z.); 1.1 (C<sub>K</sub>); 6.1 (C<sub>I</sub>); 6.7, 6.8 (C<sub>A</sub>, C<sub>C</sub>, C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>G</sub>, n.z.); 11.6 (C<sub>J</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): 5.6, 5.7 (Si<sub>B</sub>, Si<sub>E</sub>, n.z.); 6.0 (Si<sub>H</sub>); 32.9 (Si<sub>K</sub>)

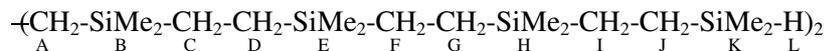


Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der Neigung zur Siliziumcarbidbildung konnte von dieser Verbindung keine aussagekräftige Elementaranalyse erhalten werden.

#### 6.4.2.6 Synthese von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[SiMe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H]<sub>2</sub> (2h)

1.31 g (1.79 mmol) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[SiMe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub> (2g) werden mit 0.3 g (7.91 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 50 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farblosen, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindlichen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 0.88 g (1.33 mmol, 74.3 % bezogen auf 2g).

C<sub>30</sub>H<sub>78</sub>Si<sub>8</sub> (663.62 g/mol) EA [%] ber.: C, 54.30; H, 11.85 gef.: C, 54.94; H, 12.79 Smp. (ϑ [°C]): 44.9 - 45.5 IR (KBr  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 1248 (s, δ<sub>SiCH<sub>3</sub></sub>); 2105 (s, ν<sub>SiH</sub>) <sup>1</sup>H-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -0.06 (s, 24H, H<sub>B</sub>, H<sub>E</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>B</sub>C<sub>B</sub></sub> = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>E</sub>C<sub>E</sub></sub> = 118.3, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>B</sub>Si<sub>B</sub></sub> = <sup>2</sup>J<sub>H<sub>E</sub>Si<sub>E</sub></sub> = 6.3); -0.05 (s, 12H, H<sub>H</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>H</sub>C<sub>H</sub></sub> = 118.3, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>H</sub>Si<sub>H</sub></sub> = 6.3); 0.06 (d, 12H, H<sub>K</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>K</sub>C<sub>K</sub></sub> = 119.4, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>K</sub>Si<sub>K</sub></sub> = 6.8, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>K</sub>H<sub>L</sub></sub> = 3.6); 0.37 (m, 20H, H<sub>A</sub>, H<sub>C</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>G</sub>); 0.45 (m, 8H, H<sub>I</sub>, H<sub>J</sub>); 3.83 (m, 2H, H<sub>J</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>J</sub>Si<sub>K</sub></sub> = 179.8) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -4.7 (C<sub>K</sub>); -4.3 (C<sub>B</sub>, C<sub>E</sub>); -4.2 (C<sub>H</sub>); 6.6 (C<sub>J</sub>); 6.73, 6.76, 6.84 (C<sub>A</sub>, C<sub>C</sub>, C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>G</sub>, n.z.); 7.5 (C<sub>I</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -10.0 (Si<sub>K</sub>); 5.6 (Si<sub>B</sub>, Si<sub>E</sub>, Si<sub>H</sub>)

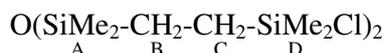


### 6.4.3 Bifunktionale ungeradzahlige kettenförmige Carbosilane mit Ethyleneinheiten

#### 6.4.3.1 Synthese von O(SiMe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (3b)

8.55 g (45.9 mmol) O(SiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3a) werden mit 20 mL (183.9 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.1.2 umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 210 °C und 25 mbar. Man erhält das Produkt als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 11.88 g (31.6 mmol, 69 % bezogen auf 3a).

$C_{12}H_{32}Cl_2OSi_4$  (375.63 g/mol) EA [%] ber.: C, 38.37; H, 8.59 gef.: C, 38.23; H, 8.46  
 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 1253 (s,  $\delta_{SiCH_3}$ ), 1050 (s,  $\nu_{SiO}$ )  $^1H$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.07 (s, 12H,  $H_A$ ,  $^1J_{H_A C_A} = 118.1$ ,  $^2J_{H_A Si_A} = 6.3$ ); 0.40 (s, 12H,  $H_D$ ,  $^1J_{H_D C_D} = 120.8$ ,  $^2J_{H_D Si_D} = 6.7$ ); 0.51 (m, 4H,  $H_B$ ); 0.71 (m, 4H,  $H_C$ )  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -0.2 ( $C_A$ ); 1.1 ( $C_D$ ); 9.7 ( $C_C$ ); 11.0 ( $C_B$ )  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 8.1 ( $Si_A$ ,  $^1J_{C_A Si_A} = 59.7$ ); 32.8 ( $Si_D$ )

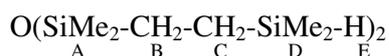


V. M. Vdovin et al. geben eine Synthesevorschrift für **3b** durch Hydrosilylierung von Tetramethyldiwasserstoffdisiloxan mit Chlordimethylvinylsilan jedoch mit unzureichenden spektroskopischen Daten an<sup>[346]</sup>.

#### 6.4.3.2 Synthese von $O(SiMe_2C_2H_4SiMe_2H)_2$ (**3c**)

8.92 g (23.8 mmol)  $O(SiMe_2C_2H_4SiMe_2Cl)_2$  (**3b**) werden in 100 mL Diethylether portionsweise (je 15 mL) mit einer Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in THF (0.29 M) umgesetzt. Der Reaktionsfortschritt wird  $^1H$ -NMR-spektroskopisch ermittelt. Nach Zugabe von insgesamt 45 mL (12.9 mmol) Lithiumaluminiumhydridlösung ist der Umsatz aller SiCl-Gruppen erreicht und es wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und die Substanz in Hexan aufgenommen, durch Kieselgel filtriert und das Hexan im Ölpumpenvakuum entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 11 mbar und 180 °C. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 3.17 g (10,3 mmol, 43 % bezogen auf **3b**).

$C_{12}H_{34}OSi_4$  (306.75 g/mol) EA [%] ber.: C, 46.99; H, 11.17 gef.: C, 46.24; H, 11.15 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 1054 (s,  $\nu_{SiO}$ ); 1251 (s,  $\delta_{SiCH_3}$ ); 2110 (s,  $\nu_{SiH}$ )  $^1H$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.04 (s, 12H,  $H_A$ ,  $^1J_{H_A C_A} = 117.8$ ,  $^2J_{H_A Si_A} = 6.3$ ); 0.06 (d, 12H,  $H_D$ ,  $^1J_{H_D C_D} = 119.6$ ,  $^3J_{H_D H_E} = 3.6$ ); 0.47 (m, 8H,  $H_B$ ,  $H_C$ ); 3.84 (m, 2H,  $H_E$ ,  $^1J_{H_E Si_D} = 180.2$ )  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.7 ( $C_D$ ); -0.1 ( $C_A$ ); 5.9 ( $C_C$ ); 11.1 ( $C_B$ )  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -9.9 ( $Si_D$ ); 7.9 ( $Si_A$ )



#### 6.4.3.3 Synthese von $O[SiMe_2(C_2H_4SiMe_2)_2Cl]_2$ (**3d**)

3.17 g (10.3 mmol)  $O(SiMe_2C_2H_4SiMe_2H)_2$  (**3c**) werden mit 5 mL (36.7 mmol) Chlordimethylvinylsilan nach Vorschrift 6.4.1.2 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als

hydrolyseempfindlichen farblosen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 5.65 g (10.3 mmol 100 % bezogen auf **3c**).

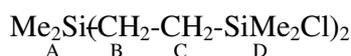
**C<sub>20</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>OSi<sub>6</sub>** (548.05 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 43.83; H, 9.56 **gef.:** C, 43.82; H, 9.41 **Smp.** ( $\vartheta$  [°C]): 37 - 38 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 1055 (s,  $\nu_{\text{SiO}}$ ); 1253 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.03 (s, 12H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{D}} = 118.6$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{D}\text{Si}_\text{D}} = 6.3$ ); 0.04 (s, 12H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = 118.0$ ); 0.40 (s, 12H, H<sub>G</sub>); 0.40 (m, 8H, H<sub>B</sub>, H<sub>C</sub>); 0.50 (m, 4H, H<sub>E</sub>); 0.68 (m, 4H, H<sub>F</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.3 (C<sub>D</sub>); -0.2 (C<sub>A</sub>); 1.1 (C<sub>G</sub>); 6.1 (C<sub>E</sub>); 6.2 (C<sub>C</sub>); 10.4 (C<sub>B</sub>); 11.6 (C<sub>F</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 6.2 (Si<sub>D</sub>); 8.0 (Si<sub>A</sub>); 32.8 (Si<sub>G</sub>)



#### 6.4.3.4 Synthese von **SiMe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>** (**3e**)

5.65 g (10.3 mmol) O[SiMe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (**3d**) werden mit 5.0 mL (68.9 mmol) Thionylchlorid und 20 mg Tetra-*n*-butylammoniumchlorid in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch und aufgesetztem Rückflusskühler mit Blasenähler unter Stickstoffschutzgasatmosphäre 3 h lang im Rückfluss erhitzt. Es wird noch über Nacht gerührt und am nächsten Tag überschüssiges Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 110 - 125 °C und 2 mbar. Die leichter flüchtige Fraktion sammelt sich im kälteren Kolben und wird verworfen. Man erhält das Produkt als schwach gelben, hydrolyseempfindlichen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 4,47 g (14.8 mmol, 72 % bezogen auf **3d**).

**C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>** (301.47 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 39.84; H, 8.69 **gef.:** C, 39.69; H, 8.72 **Smp.** ( $\vartheta$  [°C]): 28 - 29 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 1252 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.01 (s, 6H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = 118.6$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{Si}_\text{A}} = 6.5$ ); 0.41 (s, 12H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{D}\text{C}_\text{D}} = 120.8$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{D}\text{Si}_\text{D}} = 6.8$ ); 0.52 (m, 4H, H<sub>B</sub>); 0.68 (m, 4H, H<sub>C</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.3 (C<sub>A</sub>); 1.1 (C<sub>D</sub>); 6.1 (C<sub>B</sub>); 11.5 (C<sub>C</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 6.4 (Si<sub>A</sub>); 32.9 (Si<sub>D</sub>)

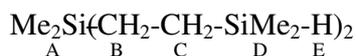


Die Verbindung ist von Sheludyakov et al. als Nebenprodukt einer Hydrosilylierungsreaktion beschrieben worden, jedoch nicht gezielt synthetisiert und unvollständig charakterisiert worden <sup>[347]</sup>.

### 6.4.3.5 Synthese von $\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (3f)

6.40 g (21.2 mmol)  $\text{SiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  (**3e**) werden mit ca. 0.5 g (13.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 80 °C und 2 mbar. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 2.89 g (12.4 mmol, 59 % bezogen auf **3e**).

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Si}_3$  (232.59 g/mol) EA [%] ber.: C, 51.64; H, 12.13 gef.: C, 51.47; H, 12.18 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2110 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 6H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.06 (d, 12H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 119.5$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_D\text{H}_E} = 3.6$ ); 0.46 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_C$ ); 3.83 (m, 2H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{Si}_D} = 179.9$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.7 ( $\text{C}_D$ ); -4.2 ( $\text{C}_A$ ); 6.5 ( $\text{C}_C$ ); 7.6 ( $\text{C}_B$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -10.0 ( $\text{Si}_D$ ); 5.6 ( $\text{Si}_A$ )

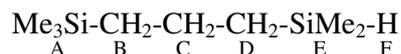


## 6.4.4 Monofunktionale kettenförmige Carbosilane mit Propyleneinheiten

### 6.4.4.1 Synthese von $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}$ (4c)

1.80 g (8.6 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  in 50 mL (**4b**) werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in 50 mL Diethylether gelöst und mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid im Stickstoffgegenstrom versetzt. Anschließend wird das Gefäß mit einer Schliffkappe verschlossen und die Schutzgaszuleitung gegen einen Blasenähler ersetzt und über Nacht gerührt. Zur Prüfung der Vollständigkeit der Reaktion wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches aufgenommen. Ist die Reaktion unvollständig werden erneut ca. 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und einen Tag gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abfiltrieren des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids durch eine Schutzgasfritte G4. Der Rückstand wird nochmals mit 50 mL Diethylether gewaschen, das Filtrat mit 50 mL 0.1 M HCl versetzt und ca. 10 min lang gerührt. Nach dem Abtrennen der etherischen Phase wird diese mit Natriumsulfat ca. 2 h lang gerührt, dann abfiltriert und der Diethylether bei Normaldruck abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 85 °C (25 mbar). Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 0.79 g (4.6 mmol, 53.5 % bezogen auf **4b**).

**C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>Si<sub>2</sub>** (174.43 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 55.09; H, 12.71 **gef.:** C, 55.08; H, 13.13 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2112 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.02 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.6$ ); 0.07 (d, 6H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_E\text{H}_F} = 3.6$ ); 0.58 (m, 2H, H<sub>B</sub>); 0.66 (m, 2H, H<sub>D</sub>); 1.40 (m, 2H, H<sub>C</sub>); 3.86 (pn, 1H, H<sub>F</sub>,  $^1J_{\text{H}_F\text{Si}_E} = 179.3$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.2 (C<sub>E</sub>); -1.4 (C<sub>A</sub>); 18.8 (C<sub>D</sub>); 19.1 (C<sub>C</sub>); 21.0 (C<sub>B</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -13.8 (Si<sub>E</sub>); 0.9 (Si<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 50.1$ )



Die Verbindung ist mehrfach literaturbeschrieben, jedoch nicht gezielt synthetisiert und nur unvollständig charakterisiert worden <sup>[342, 344]</sup>.

#### 6.4.4.2 Synthese von **Me<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>** (**4d**)

In einem 1 L Zweihalskolben mit Seitenhahn, aufgesetztem Rückflusskühler mit Blasen-zähler, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rührfisch werden 8.00 g (329.2 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Anschließend werden im Stickstoffgegenstrom 600 mL Diethylether und 35.52 g (170.0 mmol) **Me<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl** (**4b**) vorgelegt. Über den Tropftrichter werden innerhalb von ca. 30 min 16 mL (196.5 mmol) Allylchlorid in 100 mL Diethylether zugegeben. Die beginnende Reaktion ist an einer Trübung der Reaktionsmischung zu erkennen. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht gerührt. Der Reaktionsmischung wird anschließend eine kleine Probe entnommen und hydrolysiert, zeigt diese einen pH-Wert unter 7 ist noch unumgesetztes Chlorsilan (**4b**) vorhanden und es wird dem Ansatz gegebenenfalls nochmals Allylchlorid zugegeben und weitere 2 Stunden im Rückfluss erhitzt. Liegt der pH-Wert einer hydrolysierten Probe deutlich über 7, liegt ein Überschuss Allylmagnesiumchlorid im Reaktionsgemisch vor und alle SiCl-Gruppen wurden substituiert. Die Aufarbeitung erfolgt durch vorsichtige Zugabe von Wasser über den Tropftrichter bis sich zwei Phasen bilden. Überschüssiges Magnesium wird durch Filtration durch eine G1-Fritte entfernt. Die wässrige Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt und zweimal mit ca. 100 mL Diethylether extrahiert. Zum Trocknen werden die etherischen Phasen vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat ca. 2 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumsulfats wird der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine 30 cm Vigreuxkolonne bei 3 mbar gereinigt. Das Produkt geht nach einem geringen Vorlauf als farblose Flüssigkeit bei 65 °C konstant über. Die Ausbeute beträgt 29.20 g (136.1 mmol, 80% bezogen auf **4b**).

**C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>** (214.49 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 61.60; H, 12.22 **gef.:** C, 60.77; H, 12.35 **Sdp.** (**ϑ** [°C]): 65 °C (3 mbar) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 3079 (w,  $\nu_{\text{=CH}}$ ); 1631 (m,  $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 3079 (w,  $\nu_{\text{=CH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.003 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.2$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.4$ ); 0.004 (s, 6H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.6$ ); 0.58 (m, 2H, H<sub>B</sub>); 0.62 (m, 2H, H<sub>D</sub>); 1.38 (m, 2H, H<sub>C</sub>); 1.53 (m, 2H, H<sub>F</sub>,  $^1J_{\text{H}_F\text{C}_F} = 118.9$ ); 4.83 (m, 1H, H<sub>H</sub>); 4.85 (m, 1H, H<sub>I</sub>); 5.79 (m, 1H, H<sub>G</sub>,  $^1J_{\text{H}_G\text{C}_G} = 150.5$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.5 (C<sub>E</sub>); -1.4 (C<sub>A</sub>); 18.5 (C<sub>C</sub>); 19.7 (C<sub>D</sub>); 21.5 (C<sub>B</sub>); 23.6 (C<sub>F</sub>); 112.8 (C<sub>H</sub>); 135.4 (C<sub>G</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.8 (Si<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 50.2$ ); 1.0 (Si<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 50.9$ )



#### 6.4.4.3 Synthese von *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl* (**4e**)

19 g (88.6 mmol) *Me<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>* (**4d**) und 20 mL (183.9 mmol) Chlordimethylsilan werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch und Rückflusskühler mit Blasenzähler vorgelegt. Anschließend werden 2 Tropfen Speier's Katalysator (2 % Pt) unter Schutzgas zugegeben. Falls nach ca. 10 min noch keine erkennbare Reaktion eingesetzt hat, kann kurzzeitig erwärmt werden. Die beginnende Reaktion zeigt sich durch heftiges Sieden und Gelbfärbung der Reaktionsmischung. Es wird über Nacht gerührt. Sind in einer entnommenen Probe IR-spektroskopisch noch Doppelbindungen (1618, 1630 cm<sup>-1</sup>) nachweisbar, werden weitere 2 Tropfen Speier's Katalysator zugegeben und so lange gerührt bis diese nicht mehr nachweisbar sind. Überschüssiges Chlordimethylsilan wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation bei 2 mbar. Es wird ein Vorlauf bis 103 °C abgenommen. Die Hauptfraktion geht zwischen 103 und 105 °C über. Man erhält das Produkt als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 23.8 g (77.0 mmol, 87% bezogen auf **4d**).

**C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>ClSi<sub>3</sub>** (309.11 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 50.51; H, 10.76 **gef.:** C, 50.32; H, 11.04 **Sdp.** (**ϑ** [°C]): 103 - 105 °C (2 mbar) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.04 (s, 6H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.6$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.3$ ); -0.02 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.6$ ); 0.40 (s, 6H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.2$  Hz,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.8$ ); 0.56 (m, 2H, H<sub>B</sub>); 0.57 (m, 2H, H<sub>D</sub>); 0.60 (m, 2H, H<sub>F</sub>); 0.89 (m, 2H, H<sub>H</sub>); 1.34 (m, 2H, H<sub>C</sub>); 1.45 (m, 2H, H<sub>G</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.1 (C<sub>E</sub>); -1.4 (C<sub>A</sub>); 2.0 (C<sub>I</sub>); 17.9 (C<sub>G</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>); 19.7 (C<sub>F</sub>); 20.1 (C<sub>D</sub>); 21.5 (C<sub>B</sub>); 23.6 (C<sub>H</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.8 (Si<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 50.1$ ); 1.4 (Si<sub>E</sub>) 31.3 (Si<sub>I</sub>)



#### 6.4.4.4 Synthese von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{H}$ (4f)

6.65 g (21.50 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$  (**4e**) in 50 mL Diethylether werden mit 0.56 g (14.76 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem modrigen Geruch. Die Ausbeute beträgt 5.16 g (18.79 mmol, 87.4 % bezogen auf **4e**).

$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{Si}_3$  (274.66 g/mol) EA [%] ber.: C, 56.85; H, 12.48 gef.: C, 56.70; H, 12.83 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2112 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 6H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.3$ ); -0.03 (s, 9H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.5$ ); 0.06 (d, 6H,  $\text{H}_I$ ,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 119.6$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_I\text{H}_I} = 3.6$ ); 0.56 (m, 4H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_D$ ); 0.57 (m, 2H,  $\text{H}_F$ ); 0.65 (m, 2H,  $\text{H}_H$ ); 1.35 (m, 2H,  $\text{H}_C$ ); 1.39 (m, 2H,  $\text{H}_G$ ); 3.85 (pn, 1H,  $\text{H}_J$ ,  $^1J_{\text{H}_J\text{Si}_I} = 179.6$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.2 ( $\text{C}_I$ ); -3.0 ( $\text{C}_E$ ); -1.3 ( $\text{C}_A$ ,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 49.9$ ); 18.6 ( $\text{C}_C$ ); 19.0 ( $\text{C}_H$ ); 19.2 ( $\text{C}_G$ ); 19.8 ( $\text{C}_F$ ); 20.2 ( $\text{C}_D$ ); 21.6 ( $\text{C}_B$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -13.9 ( $\text{Si}_I$ ); 0.8 ( $\text{Si}_A$ ); 1.3 ( $\text{Si}_E$ )

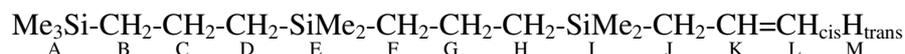


#### 6.4.4.5 Synthese von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (4g)

In einem 500 mL Zweihalskolben mit Seitenhahn, Rückflusskühler mit Blasenähler, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rührfisch werden 2.20g (90,5 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Anschließend werden im Stickstoffgegenstrom 300 mL Diethylether und 16.11 g (52.1 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$  (**4e**) zugegeben. Über den Tropftrichter werden innerhalb von ca. 30 min 6.0 mL (73.69 mmol) Allylchlorid in 50 mL Diethylether zugegeben. Die beginnende Reaktion ist an einer Trübung der Reaktionsmischung zu erkennen. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht gerührt. Der Reaktionsmischung wird anschließend eine kleine Probe entnommen und hydrolysiert, zeigt diese einen pH-Wert unter 7 ist noch unumgesetztes Chlorsilan (**4e**) vorhanden und es wird dem Ansatz gegebenenfalls nochmals Allylchlorid zugegeben und weitere 2 Stunden im Rückfluss erhitzt. Liegt der pH-Wert einer hydrolysierten Probe deutlich über 7, liegt ein Überschuss Allylmagnesiumchlorid im Reaktionsgemisch vor und alle  $\text{SiCl}$ -Gruppen wurden substituiert. Die Auf-

arbeitung erfolgt durch vorsichtige Zugabe von Wasser über den Tropftrichter bis sich zwei Phasen bilden. Überschüssiges Magnesium wird durch Filtration durch eine G1-Fritte entfernt. Die wässrige Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt und zweimal mit ca. 50 mL Diethylether extrahiert. Zum Trocknen werden die etherischen Phasen vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat ca. 2 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumsulfats wird der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in ca. 50 mL Hexan aufgenommen und in einer Schutzgasfritte durch eine ca. 3 cm hohe Schicht neutrales Kieselgel in Hexan filtriert und mit ca. 50 mL Hexan gewaschen. Anschließend wird das Hexan am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält das Produkt als farbloses Öl. Die Ausbeute beträgt 15.57 g (49.5 mmol, 95 % bezogen auf **4e**).

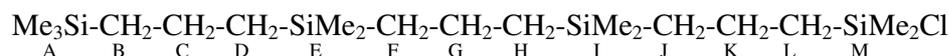
**C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>Si<sub>3</sub>** (314.73 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 61.06; H, 12.17 **gef.:** C, 60.56; H, 12.28 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1248 (s,  $\delta_{\text{Si-CH}_3}$ ); 1631 (m,  $\nu_{\text{C=C}}$ ); 3078 (w,  $\nu_{\text{=CH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.02 (s, 6H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.3$ ); 0.00 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.6$ ); 0.01 (s, 6H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.5$ ); 0.59 (m, 6H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>); 0.62 (m, 2H, H<sub>H</sub>); 1.37 (m, 2H, H<sub>C</sub>); 1.38 (m, 2H, H<sub>G</sub>); 1.54 (dpt, 2H, H<sub>J</sub>,  $^3J_{\text{H}_J\text{H}_K} = 8.2$ ); 4.83 (m, 1H, H<sub>L</sub>); 4.85 (m, 1H, H<sub>M</sub>); 5.79 (m, 1H, H<sub>K</sub>); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -3.4 (C<sub>I</sub>); -3.0 (C<sub>E</sub>); -1.3 (C<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 50.4$ ); 18.5 (C<sub>G</sub>); 18.7 (C<sub>C</sub>); 19.8 (C<sub>H</sub>); 20.2, 20.3 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, n.z.); 21.6 (C<sub>B</sub>); 23.6 (C<sub>J</sub>); 112.8 (C<sub>L</sub>); 135.4 (C<sub>K</sub>); **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 0.8 (Si<sub>A</sub>); 0.9 (Si<sub>I</sub>); 1.3 (Si<sub>E</sub>)



#### 6.4.4.6 Synthese von **Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl** (**4h**)

5.23 g (16.6 mmol) Me<sub>3</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**4g**) werden mit 10 mL (91.9 mmol) Chlordimethylsilan in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Rührfisch und Rückflusskühler mit Blasenähler vorgelegt. Anschließend werden 2 Tropfen Speier's Katalysator (2 % Pt) unter Schutzgas zugegeben. Falls nach ca. 10 min noch keine erkennbare Reaktion eingesetzt hat, kann kurzzeitig erwärmt werden. Die beginnende Reaktion zeigt sich durch heftiges Sieden und Gelbfärbung der Reaktionsmischung. Es wird über Nacht gerührt. Sind in einer entnommenen Probe IR-spektroskopisch noch Doppelbindungen (1618, 1630 cm<sup>-1</sup>) nachweisbar, werden weitere 2 Tropfen Speier's Katalysator zugegeben und so lange gerührt bis diese nicht mehr nachweisbar sind. Überschüssiges Chlordimethylsilan wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält das Produkt als hellgelbes, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 6.80 g (16.6 mmol, 100 % bezogen auf **4g**).

**C<sub>18</sub>H<sub>45</sub>ClSi<sub>4</sub>** (409.35 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 52.81; H, 11.08 **gef.:** C, 52.09; H, 11.16  
**IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.03 (s, 6H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.3$ ); -0.02 (s, 6H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.5$ ); 0.00 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.2$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.6$ ); 0.41 (s, 6H, H<sub>M</sub>,  $^2J_{\text{H}_M\text{Si}_M} = 6.9$ ); 0.58 (m, 6H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>); 0.59 (m, 2H, H<sub>H</sub>); 0.60 (m, 2H, H<sub>J</sub>); 0.90 (m, 2H, H<sub>L</sub>); 1.37 (m, 4H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>); 1.48 (m, 2H, H<sub>K</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.0 (C<sub>I</sub>); -2.9 (C<sub>E</sub>); -1.3 (C<sub>A</sub>); 2.0 (C<sub>M</sub>); 17.9 (C<sub>K</sub>); 18.7 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>); 19.7 (C<sub>J</sub>); 20.2, 20.3 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>H</sub>, n.z.); 21.6 (C<sub>B</sub>); 23.7 (C<sub>L</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 0.8 (Si<sub>A</sub>); 1.2 (Si<sub>E</sub>); 1.3 (Si<sub>I</sub>); 31.0 (Si<sub>M</sub>)



#### 6.4.4.7 Synthese von *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H* (4i)

6.38 g (15.6 mmol) **Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl** (**4h**) werden mit 0.53 g (14.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in ca. 100 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 5.59g (14.9 mmol, 95.5 % bezogen auf **4h**).

**C<sub>18</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>4</sub>** (374.90 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 57.67; H, 12.37 **gef.:** C, 57,35; H, 12,68 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2112 (m,  $\nu_{\text{SiH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.04 (s, 12H, H<sub>E</sub>, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_E} = 118.6$ ); -0.01 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.6$ ); 0.07 (d, 6H, H<sub>M</sub>,  $^1J_{\text{H}_M\text{C}_M} = 119.4$ ,  $^2J_{\text{H}_M\text{Si}_M} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_M\text{H}_N} = 3.6$ ); 0.57 (m, 8H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>H</sub>); 0.58 (m, 2H, H<sub>J</sub>); 0.66 (m, 2H, H<sub>L</sub>); 1.34, 1.35 (m, 4H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>, n.z.); 1.40 (m, 2H, H<sub>K</sub>); 3.87 (pn, 1H, H<sub>N</sub>,  $^1J_{\text{H}_N\text{Si}_M} = 179.8$  Hz) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -4.2 (C<sub>M</sub>); -3.01, -2.97 (C<sub>E</sub>, C<sub>I</sub>); -1.3 (C<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 50.4$ ); 18.6 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>); 19.0 (C<sub>L</sub>); 19.2 (C<sub>K</sub>); 19.8 (C<sub>J</sub>); 20.23, 20.28, 20.33 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>H</sub>, n.z.); 21.6 (C<sub>B</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -13.8 (Si<sub>M</sub>); 0.8 (Si<sub>A</sub>); 1.2 (Si<sub>E</sub>); 1.3 (Si<sub>I</sub>)



#### 6.4.4.8 Synthese von *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>* (4j)

4.80 g (11.73 mmol) **Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl** (**4h**) werden mit 0.50g (20.57 mmol) Magnesium und 4 mL (49.13 mmol) Allylchlorid nach Vorschrift 6.4.4.5 in 200 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als ein farbloses Öl. Die Ausbeute beträgt 4.64 g (11.18 mmol, 95.3 % bezogen auf **4h**).

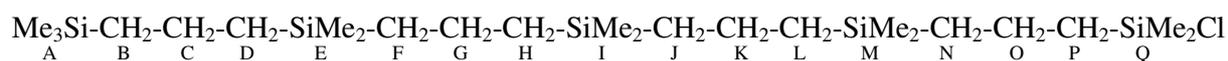
**C<sub>21</sub>H<sub>50</sub>Si<sub>4</sub>** (414.96 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 60.78; H, 12.14 **gef.:** C, 60.65; H, 12.18 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 1631 (m,  $\nu_{\text{C=C}}$ ); 3078 (w,  $\nu_{\text{=CH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.03 (s, 12H, H<sub>E</sub>, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = ^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = ^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.3$ ); -0.01 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.6$ ); 0.00 (s, 6H, H<sub>M</sub>,  $^1J_{\text{H}_M\text{C}_M} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_M\text{Si}_M} = 6.3$ ); 0.57 (m, 10H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>H</sub>, H<sub>J</sub>); 0.60 (m, 2H, H<sub>L</sub>); 1.36 (m, 6H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>, H<sub>K</sub>); 1.53 (dpt, 2H, H<sub>N</sub>,  $^3J_{\text{H}_N\text{H}_O} = 8.2$ ); 4.83 (m, 1H, H<sub>O</sub>); 4.85 (m, 1H, H<sub>P</sub>); 5.79 (m, 1H, H<sub>Q</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.4 (C<sub>M</sub>); -3.0 (C<sub>E</sub>, C<sub>I</sub>); -1.3 (C<sub>A</sub>); 18.5 (C<sub>K</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>); 19.8 (C<sub>L</sub>); 20.2, 20.3 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>J</sub> n.z.); 21.6 (C<sub>B</sub>); 23.6 (C<sub>N</sub>); 112.7 (C<sub>P</sub>); 135.4 (C<sub>O</sub>); **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 0.8 (Si<sub>A</sub>); 0.7 (Si<sub>M</sub>); 1.0 (Si<sub>E</sub>, Si<sub>I</sub>)



#### 6.4.4.9 Synthese von *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl* (**4k**)

4.43 g (10.7 mmol) *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>* (**4j**) werden mit 10 mL (91.9 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hellgelbes, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 5.44 g (10.7 mmol, 100 % bezogen auf **4j**).

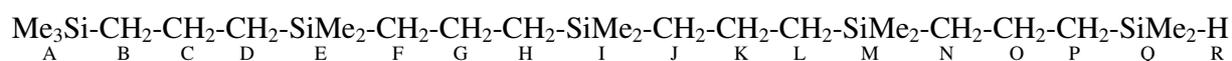
**C<sub>23</sub>H<sub>57</sub>ClSi<sub>5</sub>** (509.58 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 54.21; H, 11.28 **gef.:** C, 53.84; H, 11.15 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1247 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.04 (s, 12H, H<sub>E</sub>, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = ^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = ^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.3$ ); -0.03 (s, 6H, H<sub>M</sub>,  $^1J_{\text{H}_M\text{C}_M} = 118.5$ ); -0.02 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.41 (s, 6H, H<sub>Q</sub>,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.8$ ); 0.56 (m, 12H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>H</sub>, H<sub>J</sub>, H<sub>L</sub>); 0.60 (m, 2H, H<sub>N</sub>); 0.89 (m, 2H, H<sub>P</sub>); 1.34 (m, 6H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>, H<sub>K</sub>); 1.46 (m, 2H, H<sub>O</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.04 (C<sub>M</sub>); -2.97 (C<sub>E</sub>, C<sub>I</sub>); -1.3 (C<sub>A</sub>); 2.0 (C<sub>Q</sub>); 17.9 (C<sub>O</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>, C<sub>K</sub>); 19.7 (C<sub>N</sub>); 20.2, 20.3 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>J</sub>, C<sub>L</sub>, n.z.); 21.6 (C<sub>B</sub>); 23.7 (C<sub>P</sub>); **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 0.6 (Si<sub>A</sub>); 1.0 (Si<sub>E</sub>, Si<sub>I</sub>); 1.1 (Si<sub>M</sub>); 31.1 (Si<sub>Q</sub>)



#### 6.4.4.10 Synthese von *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H* (**4l**)

5.37 g (10.5 mmol) *Me<sub>3</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl* (**4k**) werden mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 35 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 4.38 g (9.2 mmol, 87.6 % bezogen auf **4k**).

**C<sub>23</sub>H<sub>58</sub>Si<sub>5</sub>** (475.13 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 58.14; H, 12.30 **gef.:** C, 57.99; H, 12.65 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1247 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2110 (m,  $\nu_{\text{SiH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.042, -0.044 (s, 18H, H<sub>E</sub>, H<sub>I</sub>, H<sub>M</sub>, n.z.,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = ^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = ^1J_{\text{H}_M\text{C}_M} = 118.5$ ); -0.02 (s, 9H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.5$ ); 0.07 (d, 6H, H<sub>Q</sub>,  $^1J_{\text{H}_Q\text{C}_Q} = 119.4$  Hz,  $^2J_{\text{H}_Q\text{Si}_Q} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H}_Q\text{H}_R} = 3.6$ ); 0.56 (m, 12H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>H</sub>, H<sub>J</sub>, H<sub>L</sub>); 0.58 (m, 2H, H<sub>N</sub>); 0.61 (m, 2H, H<sub>P</sub>); 1.34 (m, 6H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>, H<sub>K</sub>); 1.39 (m, 2H, H<sub>O</sub>); 3.86 (pn, 1H, H<sub>R</sub>,  $^1J_{\text{H}_R\text{Si}_Q} = 179.3$  Hz) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.2 (C<sub>Q</sub>); -3.0 (C<sub>E</sub>, C<sub>I</sub>, C<sub>M</sub>); -1.3 (C<sub>A</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>, C<sub>K</sub>); 18.9 (C<sub>P</sub>); 19.1 (C<sub>O</sub>); 19.8 (C<sub>N</sub>); 20.21, 20.25, 20.32 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>J</sub>, C<sub>L</sub>, n.z.); 21.6 (C<sub>B</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -14.0 (Si<sub>Q</sub>); 0.6 (Si<sub>A</sub>); 1.1 (Si<sub>E</sub>, Si<sub>I</sub>); 1.2 (Si<sub>M</sub>)



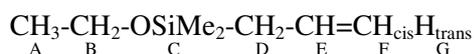
## 6.4.5 Bifunktionale kettenförmige geradzahlige Carbosilane mit Propyleneinheiten

### 6.4.5.1 Synthese von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (5b)

21.49 g (155 mmol) Chlorethoxydimethylsilan (**5a**) werden in einem 1 L Zweihalskolben mit Seitenhahn, Rührfisch, Rückflusskühler mit Blasenähler und Tropftrichter mit 400 mL Diethylether und 4 g (165 mmol) Magnesiumspänen versetzt. Anschließend werden 12.6 mL (155 mmol) Allylchlorid in 50 mL Diethylether innerhalb 1 h zugegeben und über Nacht gerührt. Der Reaktionsmischung wird anschließend eine kleine Probe entnommen und hydrolysiert, zeigt diese einen pH-Wert unter 7 ist noch unumgesetztes Chlorsilan (**5a**) vorhanden und es wird dem Ansatz gegebenenfalls nochmals Allylchlorid zugegeben und weitere 2 Stunden im Rückfluss erhitzt. Liegt der pH-Wert einer hydrolysierten Probe deutlich über 7, liegt ein Überschuss Allylmagnesiumchlorid im Reaktionsgemisch vor und alle SiCl-Gruppen wurden substituiert. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abfiltrieren des Magnesiumchlorids und Entfernen des Diethylethers am Rotationsverdampfer bei 100 mbar und Raumtemperatur. Die weitere Reinigung erfolgt durch Destillation bei Normaldruck. Nach einem geringen Vorlauf nimmt man das Produkt ab einer Temperatur von 124 °C als farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch ab. Die Ausbeute beträgt 18.8g (130 mmol, 84 % bezogen auf **5a**).

**C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>OSi** (144.28 g/mol) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 3079 (w,  $\nu_{\text{=CH}}$ ); 1631 (s,  $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1252 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.04 (s, 6H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{\text{H}_C\text{C}_C} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_C\text{Si}_C} = 6.3$ ); 1.11 (t, 3H, H<sub>A</sub>,  $^3J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 7.1$ ); 1.55 (dpt, 2H, H<sub>D</sub>); 3.61 (q, 2H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 140.7$ ); 4.78 (m, 1H, H<sub>F</sub>); 4.80 (m,

1H, H<sub>G</sub>); 5.72 (m, 1H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{H_E C_E} = 151.5$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -2.6 (C<sub>C</sub>); 18.5 (C<sub>A</sub>); 24.5 (C<sub>D</sub>); 58.4 (C<sub>B</sub>); 113.6 (C<sub>F</sub>); 134.0 (C<sub>E</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 13.6 (Si<sub>C</sub>)

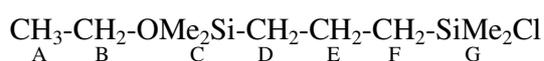


Die Synthese der Verbindung ist auf einem anderem Weg und mit unzureichenden spektroskopischen Daten beschrieben <sup>[362, 363]</sup>.

#### 6.4.5.2 Synthese von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (5c)

14.82 g (102.7 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**5b**) werden mit 15 mL (137.9 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation bei 120 °C und 17 mbar. Der abgenommene Vorlauf wird verworfen. Man erhält das Produkt im Gemisch mit  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  (18 %) und  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{OEt})_2$  (11 %) als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 13.33 g (55.8 mmol, 54.4 % bezogen auf **5b**).

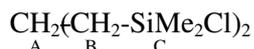
$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{ClOSi}_2$  (238.90 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3079 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ); 1631 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1252 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.08 (s, 6H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{H_C C_C} = 118.3$ ); 0.38 (s, 6H, H<sub>G</sub>); 0.68 (m, 2H, H<sub>D</sub>); 0.88 (m, 2H, H<sub>F</sub>); 1.17 (t, 3H, H<sub>A</sub>); 1.49 (m, 2H, H<sub>E</sub>); 3.64 (q, 2H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{H_B C_B} = 140.8$ ,  $^3J_{H_B H_A} = 7.0$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -2,4 (C<sub>C</sub>); 1.9 (C<sub>G</sub>); 17.1 (C<sub>E</sub>); 18.7 (C<sub>A</sub>); 20.5 (C<sub>D</sub>); 23.3 (C<sub>F</sub>); 58.3 (C<sub>B</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 16.4 (Si<sub>C</sub>); 31.1 (Si<sub>G</sub>)



#### 6.4.5.3 Synthese von $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (5e)

13.33 g (55.8 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (**5c**) werden mit 10 mL (137.8 mmol) Thionylchlorid nach Vorschrift 6.4.3.4 umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation bei 20 mbar und 98 - 104 °C. Man erhält das Produkt als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 11.17 g (48.7 mmol, 87.3 % bezogen auf **5c**).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  (229.29 g/mol) IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1255 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 0.41 (s, 6H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{H_C C_C} = 120.8$ ,  $^2J_{H_C Si_C} = 6.8$ ); 0.92 (m, 4H, H<sub>B</sub>); 1.57 (m, 2H, H<sub>A</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 1.9 (C<sub>C</sub>,  $^1J_{C_C Si_C} = 56.6$ ); 17.0 (C<sub>B</sub>,  $^1J_{C_B Si_C} = 58.1$ ); 22.9 (C<sub>A</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 31.1 (Si<sub>C</sub>,  $^1J_{C_C Si_C} = 57.0$ )

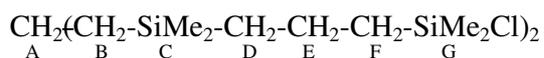


Eine Synthesevorschrift für **5d** durch Hydrosilylierung von Allylchlordimethylsilan mit Chlordimethylsilan ist von T. Ganicz et al. beschrieben, jedoch sind hier keine spektroskopischen Daten angegeben<sup>[345]</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Daten geben z. B. H. Jancke et al.<sup>[349]</sup> und<sup>[360]</sup> die sich in Übereinstimmung mit den gefundenen Werten befinden.

#### 6.4.5.4 Synthese von $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (**5h**)

3.9 g (16.2 mmol)  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  (**5g**) werden mit 10 mL Chlordimethylsilan (91.9 mmol) nach Vorschrift 6.4.4.6 umgesetzt und aufgearbeitet. Die Abtrennung flüchtiger Bestandteile erfolgt durch Kugelrohrdestillation innerhalb von 3 h bei 2 mbar 150 °C. Das Produkt bleibt zurück und wird durch erneute Kugelrohrdestillation bei 2 mbar und 180 °C gereinigt. Man erhält das Produkt als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 3.86 g (8.98 mmol, 55.4 % bezogen auf **5g**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Si}_4$  (429.77 g/mol) EA [%] ber.: C, 47.51; H, 9.85 gef.: C, 47.47; H, 9.97 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm], J [Hz]): –0.04 (s, 12H, H<sub>C</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>C</sub>C<sub>C</sub>} = 118.5, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>C</sub>Si<sub>C</sub>} = 6.3); 0.40 (s, 12H, H<sub>G</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>G</sub>C<sub>G</sub>} = 120.7, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>G</sub>Si<sub>G</sub>} = 6.8); 0.56 (m, 4H, H<sub>B</sub>); 0.59 (m, 4H, H<sub>D</sub>); 0.89 (m, 4H, H<sub>F</sub>); 1.33 (m, 2H, H<sub>A</sub>); 1.45 (m, 4H, H<sub>E</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]): –3.1 (C<sub>C</sub>); 2.0 (C<sub>G</sub>); 17.8 (C<sub>E</sub>); 18.6 (C<sub>A</sub>); 19.7 (C<sub>D</sub>); 20.2 (C<sub>B</sub>); 23.6 (C<sub>F</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$ [ppm]): 1.1 (Si<sub>C</sub>); 31.2 (Si<sub>G</sub>)</sub></sub></sub></sub>

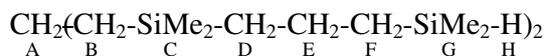


#### 6.4.5.5 Synthese von $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (**5i**)

2.63 g (6.12 mmol)  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  (**5h**) werden in 50 mL Diethylether mit ca. 0.25 g (6.59 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 2.58 g (7.15 mmol, 98.1 % bezogen auf **5h**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{44}\text{Si}_4$  (360.88 g/mol) EA [%] ber.: C, 56.58; H, 12.29 gef.: C, 56.66; H, 12.76 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ ) <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm], J [Hz]): –0.05 (s, 12H, H<sub>C</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>C</sub>C<sub>C</sub>} = 118.5, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>C</sub>Si<sub>C</sub>} = 6.3); 0.06 (d, 12H, H<sub>G</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>G</sub>C<sub>G</sub>} = 119.6, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>G</sub>Si<sub>G</sub>} = 7.0, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>G</sub>H<sub>H</sub>} = 3.6); 0.55 (m, 4H, H<sub>B</sub>); 0.57 (m, 4H, H<sub>D</sub>); 0.65 (m, 4H, H<sub>F</sub>); 1.33 (m, 2H, H<sub>A</sub>); 1.38 (m, 4H, H<sub>E</sub>);</sub></sub></sub></sub></sub>

3.84 (pn, 2H, H<sub>H</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{H}\text{Si}_\text{G}} = 179.8$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.2 (C<sub>G</sub>); -3.1 (C<sub>C</sub>); 18.6 (C<sub>A</sub>); 18.9 (C<sub>F</sub>); 19.1 (C<sub>E</sub>); 19.7 (C<sub>D</sub>); 20.2 (C<sub>B</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -14.0 (Si<sub>G</sub>); 1.1 (Si<sub>C</sub>)



## 6.4.6 Bifunktionale kettenförmige ungeradzahlige Carbosilane mit Propyleneinheiten

### 6.4.6.1 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{H}]_2$ (6f)

7.42 g (14.4 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_2$  (**6e**) werden mit 1.20 g (31.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 30 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 214 °C und 0.7 mbar. Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 5.48 g (11.9 mmol, 82.6 % bezogen auf **6e**).

$\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{Si}_5$  (461.11 g/mol) EA [%] ber.: C, 57.30; H, 12.24 gef.: C, 57.18; H, 12.44 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2110 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 6H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{Si}_\text{A}} = 6.3$ ); -0.04 (s, 12H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{E}\text{Si}_\text{E}} = 6.3$ ); 0.07 (d, 12H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{I}\text{C}_\text{I}} = 119.4$ ,  $^2J_{\text{H}_\text{I}\text{Si}_\text{I}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H}_\text{I}\text{H}_\text{J}} = 3.6$ ); 0.56 (m, 4H, H<sub>B</sub>); 0.57 (m, 4H, H<sub>D</sub>); 0.58 (m, 4H, H<sub>F</sub>); 0.66 (m, 4H, H<sub>H</sub>); 1.33 (m, 4H, H<sub>C</sub>); 1.39 (m, 4H, H<sub>G</sub>); 3.86 (pn, 2H, H<sub>J</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{J}\text{Si}_\text{I}} = 179.8$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.2 (C<sub>I</sub>); -3.02 (C<sub>E</sub>); -2.99 (C<sub>A</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>); 18.9 (C<sub>H</sub>); 19.1 (C<sub>G</sub>); 19.8 (C<sub>F</sub>); 20.26 (C<sub>D</sub>); 20.32 (C<sub>B</sub>)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -14.0 (Si<sub>I</sub>); 1.0 (Si<sub>A</sub>); 1.1 (Si<sub>E</sub>)

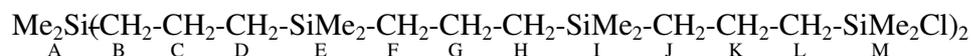


### 6.4.6.2 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_2$ (6h)

3.09 g (5.71 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$  (**6g**) werden mit 10 mL (90.0 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 mit Speier's Katalysator (2 % Pt) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hellgelbes, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 4.17 g (5.71 mmol, 100% bezogen auf **6g**).

$\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{Si}_7$  (730.46 g/mol) EA [%] ber.: C, 52.62; H, 10.76 gef.: C, 52.36; H, 10.53 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1253 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 18H, H<sub>A</sub>, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{A}\text{C}_\text{A}} = ^1J_{\text{H}_\text{E}\text{C}_\text{E}} = 118.3$ ); -0.03 (s, 12H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_\text{I}\text{C}_\text{I}} = 118.5$ ); 0.40 (s, 12H, H<sub>M</sub>,  $^2J_{\text{H}_\text{M}\text{Si}_\text{M}} = 6.8$ );

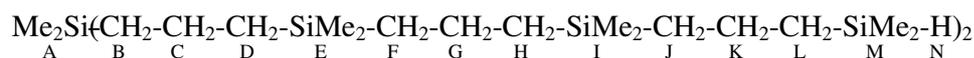
0.55 (m, 12H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>); 0.56 (m, 4H, H<sub>H</sub>); 0.59 (m, 4H, H<sub>J</sub>); 0.89 (m, 4H, H<sub>L</sub>); 1.33 (m, 8H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>); 1.46 (m, 4H, H<sub>K</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -3.1 (C<sub>I</sub>); -3.0 (C<sub>A</sub>, C<sub>E</sub>); 2.0 (C<sub>M</sub>); 17.9 (C<sub>K</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>); 19.7 (C<sub>J</sub>); 20.2 (C<sub>H</sub>); 20.3 (C<sub>B</sub>, C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>); 23.6 (C<sub>L</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): 0.96 (Si<sub>A</sub>, Si<sub>E</sub>); 1.1 (Si<sub>I</sub>); 31.2 (Si<sub>M</sub>)



#### 6.4.6.3 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{H}]_2$ (6i)

4.10 g (5.61 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_2$  (6h) werden mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 50 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 3.12 g (4.72 mmol, 84.1 % bezogen auf 6h).

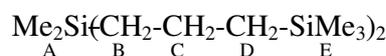
$\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{Si}_7$  (661.57 g/mol) EA [%] ber.: C, 58.10; H, 12.19 gef.: C, 58.58; H, 12.10 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ ) <sup>1</sup>H-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -0.042 (s, 18H, H<sub>A</sub>, H<sub>E</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>A</sub>C<sub>A</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>E</sub>C<sub>E</sub>} = 118.3); -0.038 (s, 12H, H<sub>I</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>I</sub>C<sub>I</sub>} = 118.3); 0.07 (d, 12H, H<sub>M</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>M</sub>C<sub>M</sub>} = 119.6, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>M</sub>H<sub>N</sub>} = 3.6); 0.561 (m, 12H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>); 0.565 (m, 4H, H<sub>H</sub>); 0.58 (m, 4H, H<sub>J</sub>); 0.66 (m, 4H, H<sub>L</sub>); 1.34 (m, 8H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>); 1.40 (m, 4H, H<sub>K</sub>); 3.87 (pn, 2H, H<sub>N</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>N</sub>Si<sub>M</sub>} = 179.9) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -4.2 (C<sub>M</sub>); -3.01 (C<sub>I</sub>); -2.97 (C<sub>E</sub>); 18.6 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>); 19.0 (C<sub>L</sub>); 19.1 (C<sub>K</sub>); 19.8 (C<sub>J</sub>); 20.27 (C<sub>H</sub>); 20.34 (C<sub>B</sub>, C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -14.1 (Si<sub>M</sub>); 0.97 (Si<sub>A</sub>, Si<sub>E</sub>); 1.1 (Si<sub>I</sub>)</sub></sub></sub></sub></sub></sub>



#### 6.4.6.4 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2$ (6j)

8.30 g (25.2 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  (6b) werden mit einer Spritze innerhalb von 30 min bei 0 °C zu 35.0 mL 1.6 M (64.0 mmol) MeLi in 200 mL Diethylether in einem Schlenkrohr mit Septum und Blasenzähler getropft. Es wird über Nacht gerührt und anschließend mit 100 mL Wasser hydrolysiert. Die etherische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Natriumsulfats wird der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt fraktioniert bei 5 mbar destilliert. Die erste Fraktion die zwischen 60 und 105 °C übergeht wird verworfen. 6j wird zwischen 106 und 111 °C abgenommen. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 5.85 g (20.3 mmol, 81 % bezogen auf 6b).

**C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>3</sub>** (288.69 g/mol) **Sdp.** ( $\varnothing$  [°C]): 106 - 111 °C (5 mbar) **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.04 (s, 6H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 2.2$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{C}_B} = 1.6$ ); -0.02 (s, 18H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.5$ ,  $^3J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 2.1$ ,  $^3J_{\text{H}_E\text{C}_D} = 1.7$ ); 0,561 (m, 4H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 116.7$ ,  $^2J_{\text{H}_B\text{C}_C} = 5.1$ ,  $^2J_{\text{H}_B\text{Si}_A} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{H}_B\text{C}_D} = 3.9$ ,  $^3J_{\text{H}_B\text{C}_A} = 1.6$ ) 0,564 (m, 4H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 116.7$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{C}_C} = 5.2$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_E} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_D\text{C}_B} = 3.7$ ,  $^3J_{\text{H}_D\text{C}_E} = 1.3$ ), 1.35 (m, 4H, H<sub>C</sub>,  $^1J_{\text{H}_C\text{C}_C} = 125.1$ ,  $^2J_{\text{H}_C\text{C}_B} = 2.9$ ,  $^2J_{\text{H}_C\text{C}_D} = 2.8$ ,  $^3J_{\text{H}_C\text{Si}_E} = 4.0$ ,  $^3J_{\text{H}_C\text{Si}_A} = 3.8$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -3.0 (C<sub>A</sub>); -1.3 (C<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 49.9$ ); 18.6 (C<sub>C</sub>); 20.2 (C<sub>B</sub>); 21.6 (C<sub>D</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 0.6 (Si<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 49.9$ ,  $^1J_{\text{C}_D\text{Si}_E} = 51.8$ ); 1.0 (Si<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_A\text{Si}_A} = 49.3$ ,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_A} = 51.0$ )



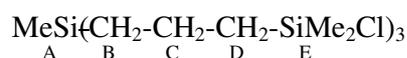
S. G. Durgaryan et al. beschreiben die Synthese von **6j** aus dem Bistrichlorsilylderivat. Es sind lediglich IR-Daten angegeben [367,368].

## 6.4.7 Trifunktionale verzweigte Carbosilane

### 6.4.7.1 Synthese von **MeSi(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>** (**7b**)

5.14 g (30.9 mmol) Triallylmethylsilan (**7a**) werden mit 20 mL (180.0 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 mit Speier's Katalysator (2 % Pt) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hellgelbe, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 13.91 g (30.9 mmol, 100 % bezogen auf **7a**).

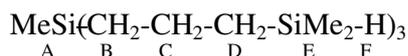
**C<sub>16</sub>H<sub>39</sub>Cl<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>** (450.18 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 42.69; H, 8.73 **gef.:** C, 42.37; H, 8.87 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.04 (s, 3H, H<sub>A</sub>,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.40 (s, 18H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 120.0$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.8$ ); 0.61 (s, 6H, H<sub>B</sub>); 0.89 (m, 6H, H<sub>D</sub>); 1.45 (m, 6H, H<sub>C</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -5.0 (C<sub>A</sub>); 2.0 (C<sub>E</sub>); 2.0 (C<sub>D</sub>); 17.8 (C<sub>C</sub>); 18.1 (C<sub>B</sub>); 23.6 (C<sub>D</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** 1.7 (Si<sub>A</sub>,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_A} = 50.1$ ); 31.4 (Si<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 56.4$ )



#### 6.4.7.2 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H})_3$ (7c)

8.12 g (18.0 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  (**7b**) werden mit 1.00 g (26.35 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 100 mL Diethylether umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 175 °C (1 mbar). Man erhält das Produkt als farblose, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 5.37 g (15.5 mmol, 86.1 % bezogen auf **7b**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{Si}_4$  (346.85 g/mol) EA [%] ber.: C, 55.41; H, 12.20 gef.: C, 55.46; H, 12.32 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.07 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.06 (d, 18H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 120.0$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_E\text{H}_F} = 3.6$ ); 0.57 (m, 6H,  $\text{H}_B$ ); 0.65 (m, 6H,  $\text{H}_D$ ); 1.38 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 3.85 (pn, 3H,  $\text{H}_F$ ,  $^1J_{\text{H}_F\text{Si}_E} = 179.8$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.9 ( $\text{C}_A$ ); -4.2 ( $\text{C}_E$ ,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 49.9$ ); 18.3 ( $\text{C}_B$ ); 19.0 ( $\text{C}_D$ ); 19.1 ( $\text{C}_C$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -13.8 ( $\text{Si}_E$ ); 1.6 ( $\text{Si}_A$ ,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_A} = 50.4$ )



#### 6.4.7.3 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (7d)

11.17 g (24.8 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  (**7b**) werden mit 3.25 g (133.7 mmol) Magnesium und 10 mL (122.7 mmol) Allylchlorid nach Vorschrift 6.4.4.5 in einem 1 L Zeihalskolben mit Seitenhahn in 800 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses Öl. Die Ausbeute beträgt 10.70 g (22.9 mmol, 92.3 % bezogen auf **7b**).

$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{Si}_4$  (467.04 g/mol) EA [%] ber.: C, 64.29; H, 11.65 gef.: C, 64.29; H, 11.39 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3078 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ); 1631 (s,  $\nu_{=\text{C}}$ ); 1251 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.05 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.3$ ); 0.01 (s, 18H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.8$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.5$ ); 0.59 (m, 6H,  $\text{H}_B$ ); 0.61 (m, 6H,  $\text{H}_D$ ); 1.37 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 1.53 (dpt, 6H,  $\text{H}_F$ ); 4.84 (m, 3H,  $\text{H}_H$ ); 4.85 (m, 3H,  $\text{H}_I$ ); 5.79 (m, 3H,  $\text{H}_G$ ,  $^1J_{\text{H}_G\text{C}_G} = 151.4$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.8 ( $\text{C}_A$ ); -3.5 ( $\text{C}_E$ ,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 50.4$ ); 18.6 ( $\text{C}_C$ ); 18.9 ( $\text{C}_B$ ); 19.9 ( $\text{C}_D$ ); 23.6 ( $\text{C}_F$ ); 112.8 ( $\text{C}_H$ ); 135.3 ( $\text{C}_G$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.7 ( $\text{Si}_E$ ); 1.1 ( $\text{Si}_A$ )



#### 6.4.7.4 Synthese von $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_3$ (7e)

3.00 g (6.4 mmol)  $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_3$  (**7d**) werden mit 10 mL (90.0 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 mit Speier's-Katalysator (2 % Pt) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hellgelbes, niedrigviskoses, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 4.81 g (6.4 mmol, 100 % bezogen auf **7d**).

$\text{C}_{31}\text{H}_{75}\text{Cl}_3\text{Si}_7$  (750.88 g/mol) EA [%] ber.: C, 49.59; H, 10.07 gef.: C, 49.86; H, 10.06  
 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.07 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ); -0.03 (s, 18H,  $\text{H}_E$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.2$ ); 0.40 (s, 18H,  $\text{H}_I$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 6.8$ ); 0.56 (m, 6H,  $\text{H}_B$ ); 0.57 (m, 6H,  $\text{H}_D$ ); 0.59 (m, 6H,  $\text{H}_F$ ); 0.89 (m, 6H,  $\text{H}_H$ ); 1.33 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 1.45 (m, 6H,  $\text{H}_G$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -4.8 ( $\text{C}_A$ ); -3.0 ( $\text{C}_E$ ); 2.0 ( $\text{C}_I$ ); 17.8 ( $\text{C}_G$ ); 18.6 ( $\text{C}_C$ ); 19.0 ( $\text{C}_B$ ); 19.7 ( $\text{C}_F$ ); 20.3 ( $\text{C}_D$ ); 23.6 ( $\text{C}_H$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): 1.0 ( $\text{Si}_A$ ); 1.1 ( $\text{Si}_E$ ) 31.1 ( $\text{Si}_I$ )



#### 6.4.7.5 Synthese von $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{H}]_3$ (7f)

6.63 g (8.83 mmol)  $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_3$  (**7e**) werden mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 50 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 4.87 g (7.52 mmol, 85.2 % bezogen auf **7e**).

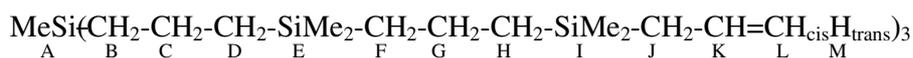
$\text{C}_{31}\text{H}_{78}\text{Si}_7$  (647.55 g/mol) EA [%] ber.: C, 57.50; H, 12.14 gef.: C, 57.73; H, 12.14 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.07 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_A\text{Si}_A} = 6.0$ ); -0.04 (s, 18H,  $\text{H}_E$ ,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.3$ ,  $^2J_{\text{H}_E\text{Si}_E} = 6.3$ ); 0.07 (d, 18H,  $\text{H}_I$ ,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 119.4$ ,  $^2J_{\text{H}_I\text{Si}_I} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}_I\text{H}_I} = 3.6$ ); 0.56 (m, 6H,  $\text{H}_B$ ); 0.57 (m, 6H,  $\text{H}_D$ ); 0.58 (m, 6H,  $\text{H}_F$ ); 0.66 (m, 6H,  $\text{H}_H$ ); 1.33 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 1.40 (m, 6H,  $\text{H}_G$ ); 3.87 (pn, 3H,  $\text{H}_J$ ,  $^1J_{\text{H}_J\text{Si}_I} = 179.6$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -4.8 ( $\text{C}_A$ ); -4.2 ( $\text{C}_I$ ); -3.0 ( $\text{C}_E$ ,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 50.1$ ); 18.7 ( $\text{C}_C$ ); 18.9 ( $\text{C}_H$ ); 19.0 ( $\text{C}_B$ ); 19.1 ( $\text{C}_G$ ); 19.8 ( $\text{C}_F$ ); 20.4 ( $\text{C}_D$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -14.0 ( $\text{Si}_I$ ); 1.0 ( $\text{Si}_A$ ,  $\text{Si}_E$ )



#### 6.4.7.6 Synthese von $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_3$ (7g)

4.83 g (6.43 mmol)  $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_3$  (7e) werden mit 1.0 g (41.1 mmol) Magnesium und 3 mL (36.8 mmol) Allylchlorid nach Vorschrift 6.4.4.5 in einem 250 mL Zeihalskolben mit Seitenhahn in 150 mL umgesetzt. Man erhält das Produkt als farbloses Öl. Die Ausbeute beträgt 4.14 g (5.39 mmol, 83.8% bezogen auf 7e).

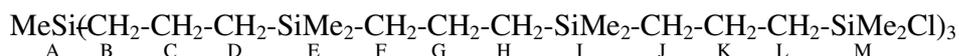
$\text{C}_{40}\text{H}_{90}\text{Si}_7$  (767.74 g/mol) EA [%] ber.: C, 62.58; H, 11.82 gef.: C, 62.90; H, 12.00 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1631 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -0.06 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ); -0.04 (s, 18H,  $\text{H}_E$ ); -0.01 (s, 18H,  $\text{H}_I$ ); 0.57 (m, 18H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_D$ ,  $\text{H}_F$ ); 0.60 (m, 6H,  $\text{H}_H$ ); 1.34 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 1.36 (m, 6H,  $\text{H}_G$ ); 1.52 (dpt, 6H,  $\text{H}_J$ ); 4.83 (m, 3H,  $\text{H}_L$ ); 4.84 (m, 3H,  $\text{H}_M$ ); 5.79 (m, 3H,  $\text{H}_K$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.8 ( $\text{C}_A$ ); -3.4 ( $\text{C}_I$ ); -3.0 ( $\text{C}_E$ ); 18.5 ( $\text{C}_G$ ); 18.7 ( $\text{C}_C$ ); 19.0 ( $\text{C}_B$ ); 19.7 ( $\text{C}_H$ ); 21.3, 20.4 ( $\text{C}_D$ ,  $\text{C}_F$  n.z.); 23.6 ( $\text{C}_J$ ); 112.7 ( $\text{C}_L$ ); 135.4 ( $\text{C}_K$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.72 ( $\text{Si}_I$ ); 0.96 ( $\text{Si}_E$ ) 1.03 ( $\text{Si}_A$ )



#### 6.4.7.7 Synthese von $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_3$ (7h)

4.00 g (5.2 mmol)  $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_3$  (7g) werden mit 10 mL (90.0 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 mit Speier's Katalysator (2 % Pt) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hellgelbes, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 5.47 g (5.2 mmol, 100% bezogen auf 7g).

$\text{C}_{46}\text{H}_{111}\text{Cl}_3\text{Si}_{10}$  (1051.58 g/mol) EA [%] ber.: C, 52.54; H, 10.64 gef.: C, 52.23; H, 10.93 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm]): -0.07 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ); -0.04 (s, 18H,  $\text{H}_E$ ); -0.03 (s, 18H,  $\text{H}_I$ ); 0.41 (s, 18H,  $\text{H}_M$ ); 0.56 (m, 18H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_D$ ,  $\text{H}_F$ ); 0.57 (m, 6H,  $\text{H}_H$ ); 0.60 (m, 6H,  $\text{H}_J$ ); 0.89 (m, 6H,  $\text{H}_L$ ); 1.33 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 1.34 (m, 6H,  $\text{H}_G$ ); 1.46 (m, 6H,  $\text{H}_K$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.7 ( $\text{C}_A$ ); -3.03 ( $\text{C}_I$ ); -2.97 ( $\text{C}_E$ ); 2.0 ( $\text{C}_M$ ); 17.9 ( $\text{C}_K$ ); 18.6 ( $\text{C}_G$ ); 18.7 ( $\text{C}_C$ ); 19.0 ( $\text{C}_B$ ); 19.7 ( $\text{C}_J$ ); 20.2 ( $\text{C}_H$ ); 20.3, 20.4 ( $\text{C}_D$ ,  $\text{C}_F$ , n.z.) 23.6 ( $\text{C}_L$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.95 ( $\text{Si}_E$ ); 1.0 ( $\text{Si}_A$ ); 1.1 ( $\text{Si}_I$ ); 31.1 ( $\text{Si}_M$ )

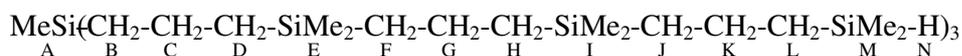


#### 6.4.7.8 Synthese von $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{H}]_3$ (7i)

5.48 g (5.21 mmol)  $\text{MeSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_3$  (7h) werden mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 50 mL Diethylether umgesetzt. Man erhält das

Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 3.84 g (4.05 mmol, 74 % bezogen auf **7h**).

**C<sub>46</sub>H<sub>114</sub>Si<sub>10</sub>** (948.25 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 58.26; H, 12.12 **gef.:** C, 58.42; H, 12.76 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.06 (s, 3H, H<sub>A</sub>); -0.035 (s, 18H, H<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{H}_E\text{C}_E} = 118.5$ ); -0.031 (s, 18H, H<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{H}_I\text{C}_I} = 118.5$ ); 0.08 (d, 18H, H<sub>M</sub>,  $^1J_{\text{H}_M\text{C}_M} = 119.6$ ,  $^3J_{\text{H}_M\text{H}_N} = 3.6$ ); 0.57 (m, 24H, H<sub>B</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>H</sub>); 0.58 (m, 6H, H<sub>J</sub>); 0.67 (m, 6H, H<sub>L</sub>); 1.35 (m, 12H, H<sub>C</sub>, H<sub>G</sub>); 1.41 (m, 6H, H<sub>K</sub>); 3.88 (pn, 3H, H<sub>N</sub>,  $^1J_{\text{H}_N\text{Si}_M} = 179.8$ ) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -4.8 (C<sub>A</sub>); -4.2 (C<sub>M</sub>); -3.02 (C<sub>I</sub>); -2.99 (C<sub>E</sub>); 18.6, 18.7 (C<sub>C</sub>, C<sub>G</sub>, n.z.); 18.9 (C<sub>L</sub>); 19.0 (C<sub>B</sub>); 19.1 (C<sub>K</sub>); 19.8 (C<sub>J</sub>); 20.25 (C<sub>H</sub>); 20.33, 20.5 (C<sub>D</sub>, C<sub>F</sub>, n.z.) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -14.1 (Si<sub>M</sub>); 0,95 (Si<sub>E</sub>,  $^1J_{\text{C}_E\text{Si}_E} = 50.1$ ); 1.03 (Si<sub>A</sub>); 1.06 (Si<sub>I</sub>,  $^1J_{\text{C}_I\text{Si}_I} = 50.1$ )



## 6.4.8 Tetrafunktionale verzweigte Carbosilane

### 6.4.8.1 Synthese von *Si*[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>4</sub> (**8e**)

9.53 g (16.1 mmol) Si(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**8d**) werden mit 12 mL (108.1 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 mit Speier's Katalysator (2 % Pt) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hellgelbes, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 15.65 g (16.1 mmol, 100 % bezogen auf **8d**).

**C<sub>40</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>9</sub>** (971.77 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 49.44; H, 9.96 **gef.:** C, 49.26; H, 10.11 **IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 1253 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ) **<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -0.03 (s, 24H, H<sub>D</sub>,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.5$ ); 0.40 (s, 24H, H<sub>H</sub>,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 121.6$ ,  $^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 6.5$ ); 0.56 (m, 8H, H<sub>A</sub>); 0.57 (m, 8H, H<sub>C</sub>); 0.59 (m, 8H, H<sub>E</sub>); 0.89 (m, 8H, H<sub>G</sub>); 1.33 (m, 8H, H<sub>B</sub>); 1.45 (m, 8H, H<sub>F</sub>) **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** -3.0 (C<sub>D</sub>); 2.0 (C<sub>H</sub>); 17.7 (C<sub>A</sub>); 17.8 (C<sub>F</sub>); 18.7 (C<sub>B</sub>); 19.7 (C<sub>E</sub>); 20.5 (C<sub>C</sub>); 23.6 (C<sub>G</sub>) **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\delta$  [ppm]):** 0.6 (Si<sub>A</sub>); 1.1 (Si<sub>D</sub>) 31.1 (Si<sub>H</sub>)



Eine andere Syntheseroute beschreibt R. Buschbeck<sup>[376]</sup>. Die gefundenen Daten sind in guter Übereinstimmung zu den angegebenen, jedoch ist die Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale dort unvollständig.

### 6.4.8.2 Synthese von $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{H}]_4$ (8f)

7.52 g (7.74 mmol)  $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_4$  (**8e**) werden mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 50 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 3.67 g (4.40 mmol, 56.9 % bezogen auf **8e**).

$\text{C}_{40}\text{H}_{100}\text{Si}_9$  (833.99 g/mol) EA [%] ber.: C, 57.61; H, 12.09 gef.: C, 58.95; H, 12.74  
 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.04 (s, 24H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = 6.3$ ); 0.07 (d, 24H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 119.6$ ,  $^3J_{\text{H}_H\text{H}_I} = 3.6$ ); 0.57 (m, 16H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ); 0.58 (m, 8H,  $\text{H}_E$ ); 0.66 (m, 8H,  $\text{H}_G$ ); 1.33 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.40 (m, 8H,  $\text{H}_F$ ); 3.87 (pn, 4H,  $\text{H}_I$ ,  $^1J_{\text{H}_I\text{Si}_H} = 179.9$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.2 ( $\text{C}_H$ ); -3.0 ( $\text{C}_D$ ); 17.8 ( $\text{C}_A$ ); 18.8 ( $\text{C}_B$ ); 18.9 ( $\text{C}_G$ ); 19.1 ( $\text{C}_F$ ); 19.8 ( $\text{C}_E$ ); 20.6 ( $\text{C}_C$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -14.0 ( $\text{Si}_H$ ); 0.6( $\text{Si}_A$ ); 1.0 ( $\text{Si}_D$ )

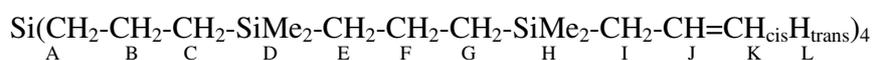


Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der Neigung zur Siliziumcarbidbildung konnte von dieser Verbindung keine aussagekräftige Elementaranalyse erhalten werden.

### 6.4.8.3 Synthese von $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_4$ (8g)

5.75 g (5.92 mmol)  $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}]_4$  (**8e**) werden mit 1.0 g (41.1 mmol) Magnesium und 4.0 mL (49.1 mmol) Allylchlorid nach Vorschrift 6.4.4.5 in einem 250 mL Zweihalskolben mit Seitenhahn in 200 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses Öl. Die Ausbeute beträgt 5.31 g (5.34 mmol, 90.2 % bezogen auf **8e**).

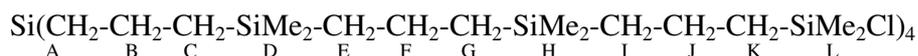
$\text{C}_{52}\text{H}_{116}\text{Si}_9$  (994.24 g/mol) EA [%] ber.: C, 62.82; H, 11.76 gef.: C, 62.89; H, 11.74  
 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3077 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ); 1631 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1249 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.03 (s, 24H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.6$ ); 0.00 (s, 24H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 118.9$ ); 0.57 (m, 24H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ); 0.60 (m, 8H,  $\text{H}_G$ ); 1.34 (m, 8H,  $\text{H}_B$ ); 1.36 (m, 8H,  $\text{H}_F$ ); 1.53 (dpt, 8H,  $\text{H}_I$ ); 4.83 (m, 4H,  $\text{H}_K$ ); 4.85 (m, 4H,  $\text{H}_L$ ); 5.79 (m, 4H,  $\text{H}_J$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -3.4 ( $\text{C}_H$ ); -3.0 ( $\text{C}_D$ ); 17.8 ( $\text{C}_A$ ); 18.5 ( $\text{C}_F$ ); 18.8 ( $\text{C}_B$ ); 19.7 ( $\text{C}_G$ ); 20.3 ( $\text{C}_E$ ), 20.6 ( $\text{C}_C$ ); 23.6 ( $\text{C}_I$ ); 112.7 ( $\text{C}_K$ ); 135.4 ( $\text{C}_J$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.6 ( $\text{Si}_A$ ); 0.7 ( $\text{Si}_H$ ) 0.9 ( $\text{Si}_D$ )



#### 6.4.8.4 Synthese von $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_4$ (**8h**)

4.06 g (4.08 mmol)  $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_4$  (**8g**) werden mit 10 mL (90.0 mmol) Chlordimethylsilan nach Vorschrift 6.4.4.6 mit Speier's Katalysator (2 % Pt) umgesetzt. Man erhält das Produkt als hellgelbes, hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 5.61 g (4.08 mmol, 100 % bezogen auf **8g**).

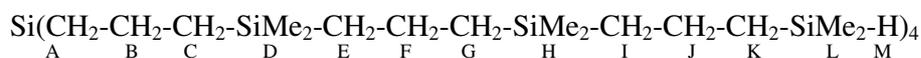
$\text{C}_{60}\text{H}_{144}\text{Cl}_4\text{Si}_{13}$  (1372.70 g/mol) EA [%] ber.: C, 52.50; H, 10.57 gef.: C, 52.53; H, 10.55  
 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1254 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.04 (s, 24H,  $\text{H}_D$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = 118.3$ ); -0.03 (s, 24H,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 118.8$ ); 0.40 (s, 24H,  $\text{H}_L$ ,  $^1J_{\text{H}_L\text{C}_L} = 121.9$ ,  $^2J_{\text{H}_L\text{Si}_L} = 6.8$ ); 0.56 (m, 24H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ); 0.57 (m, 8H,  $\text{H}_G$ ); 0.60 (m, 8H,  $\text{H}_I$ ); 0.89 (m, 8H,  $\text{H}_K$ ); 1.34 (m, 16H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_F$ ); 1.46 (m, 8H,  $\text{H}_J$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -3.01 ( $\text{C}_H$ ); -2.96 ( $\text{C}_D$ ); 2.0 ( $\text{C}_L$ ); 17.8 ( $\text{C}_A$ ); 17.9 ( $\text{C}_J$ ); 18.6, 18.8 ( $\text{C}_B$ ,  $\text{C}_F$ , n.z.); 19.7 ( $\text{C}_I$ ); 20.2 ( $\text{C}_G$ ); 20.3, 20.6 ( $\text{C}_C$ ,  $\text{C}_E$ , n.z.) 23.6 ( $\text{C}_K$ )  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): 0.6 ( $\text{Si}_A$ ); 0.9 ( $\text{Si}_D$ ); 1.1 ( $\text{Si}_H$ ); 31.0 ( $\text{Si}_L$ )



#### 6.4.8.5 Synthese von $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{H}]_4$ (**8i**)

5.30 g (3.86 mmol)  $\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}]_4$  (**8h**) werden mit 0.50 g (13.18 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in 50 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 3.88 g (3.14 mmol, 81.3 % bezogen auf **8h**).

$\text{C}_{60}\text{H}_{148}\text{Si}_{13}$  (1234.92 g/mol) EA [%] ber.: C, 58.36; H, 12.08 gef.: C, 58.46; H, 11.80  
 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 2111 (s,  $\nu_{\text{SiH}}$ )  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): -0.03 (s, 48H,  $\text{H}_D$ ,  $\text{H}_H$ ,  $^1J_{\text{H}_D\text{C}_D} = ^1J_{\text{H}_H\text{C}_H} = 118.5$ ,  $^2J_{\text{H}_D\text{Si}_D} = ^2J_{\text{H}_H\text{Si}_H} = 6.2$ ); 0.08 (d, 24H,  $\text{H}_L$ ,  $^1J_{\text{H}_L\text{C}_L} = 119.4$ ,  $^3J_{\text{H}_L\text{H}_M} = 3.8$ ); 0.57 (m, 32H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_C$ ,  $\text{H}_E$ ,  $\text{H}_G$ ); 0.59 (m, 8H,  $\text{H}_I$ ); 0.67 (m, 8H,  $\text{H}_K$ ); 1.35 (m, 16H,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_F$ ); 1.41 (m, 8H,  $\text{H}_J$ ); 3.88 (pn, 4H,  $\text{H}_M$ ,  $^1J_{\text{H}_M\text{Si}_L} = 179.9$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -4.2 ( $\text{C}_L$ ); -2.98, -2.95 ( $\text{C}_D$ ,  $\text{C}_H$ , n.z.); 17.8 ( $\text{C}_A$ ); 18.6, 18.8 ( $\text{C}_B$ ,  $\text{C}_F$ , n.z.); 19.0 ( $\text{C}_K$ ); 19.2 ( $\text{C}_J$ ); 19.8 ( $\text{C}_I$ ); 20.3, 20.4, 20.7 ( $\text{C}_C$ ,  $\text{C}_E$ ,  $\text{C}_G$ , n.z.)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]): -14.1 ( $\text{Si}_L$ ); 0.6 ( $\text{Si}_A$ ); 0.9 ( $\text{Si}_D$ ); 1.1 ( $\text{Si}_H$ )



## 6.4.9 Monofunktionale verzweigte Carbosilane

### 6.4.9.1 Synthese von $\text{MeOSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (**9b**)

In einem 100 mL Kolben mit Seitenhahn, Rührfisch und Blasenähler werden unter Schutzgas in 50 mL (1.23 mol) trockenem Methanol 50 mg (2.17 mmol) Natrium gelöst. Anschließend werden 4.12 g (27.05 mmol)  $\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  (**9a**) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Reinigung des Produkts geschieht durch Abdestillieren des Methanols und anschließende Vakuumdestillation bei 66 °C und 10 mbar. Es werden nur wenige Tropfen Vorlauf abgenommen. Man erhält das Produkt als hydrolyseempfindliche, farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Die Ausbeute beträgt 4.27 g (23.40 mmol, 86.5 % bezogen auf **9a**).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OSi}$  (182.33 g/mol) **Sdp.** ( $\vartheta$  [°C]): 66 (10 mbar) **IR** ( $\text{NaCl } \tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3079 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ); 1631 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ); 1093 (s,  $\nu_{\text{SiO}}$ )  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 1.70 (dpt, 6H,  $\text{H}_B$ ,  $^1J_{\text{H}_B\text{C}_B} = 120.1$ ,  $^3J_{\text{H}_B\text{H}_C} = 8.1$ ); 3.50 (s, 3H,  $\text{H}_A$ ,  $^1J_{\text{H}_A\text{C}_A} = 142.3$ ,  $^3J_{\text{H}_A\text{Si}_B} = 3.8$ ); 4.92 (m, 3H,  $\text{H}_D$ ); 4.95 (m, 3H,  $\text{H}_E$ ); 5.81 (m, 3H,  $\text{H}_C$ ,  $^1J_{\text{H}_C\text{C}_C} = 152.0$ )  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 20.6 ( $\text{C}_B$ ,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_B} = 55.7$ ); 51.4 ( $\text{C}_A$ ); 114.6 ( $\text{C}_D$ ); 133.2 ( $\text{C}_C$ )  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]): 7.9 ( $\text{Si}_B$ ,  $^1J_{\text{C}_B\text{Si}_B} = 55.9$ )



Eine Synthesevorschrift mit unzureichenden spektroskopischen Daten in der Tetramethoxysilan alkyliert wird, ist von M. G. Voronkov et al. angegeben <sup>[379]</sup>.

### 6.4.9.2 Synthese von $\text{MeOSi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_4\text{Me}]_3$ (**9c**)

0.123 g (0.675 mmol)  $\text{MeOSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  (**9b**) werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schliffkappe mit 0.775 g (2.067 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_3\text{H}$  (**4i**) und einem Tropfen Speier's Katalysator (2 % Pt) versetzt und über Nacht gerührt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird IR-spektroskopisch über das Verschwinden der Banden der C=C- und der SiH-Valenzschwingung überprüft. Anschließend wird 2 h im Ölpumpenvakuum gerührt. Man erhält das Produkt als gelbes, viskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 0.898 g (0.675 mmol, 100 % bezogen auf **9b**).

$\text{C}_{64}\text{H}_{156}\text{OSi}_3$  (1307.03 g/mol) **EA [%] ber.:** C, 58.81; H, 12.03 **gef.:** C, 59.21; H, 12.39 **IR** ( $\text{NaCl } \tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1248 (s,  $\delta_{\text{SiCH}_3}$ ); 1091 (m,  $\nu_{\text{SiO}}$ )  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\delta$  [ppm]): -0.05, -0.04 (s, 54H,  $\text{H}_E$ ,  $\text{H}_I$ ,  $\text{H}_M$  n.z.); -0.02 (s, 27H,  $\text{H}_Q$ ); 0.55 (m, 30H,  $\text{H}_F$ ,  $\text{H}_H$ ,  $\text{H}_J$ ,  $\text{H}_L$ ,  $\text{H}_N$ ); 0.56 (m, 6H,  $\text{H}_P$ ); 0.58 (m, 6H,  $\text{H}_D$ ); 0.67 (m, 6H,  $\text{H}_B$ ); 1.34 (m, 18H,  $\text{H}_G$ ,  $\text{H}_K$ ,  $\text{H}_O$ ); 1.39 (m, 6H,  $\text{H}_C$ ); 3.44

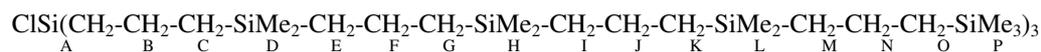
(s, 3H, H<sub>A</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -3.01, -2.98 (C<sub>E</sub>, C<sub>I</sub>, C<sub>M</sub> n.z., <sup>1</sup>J<sub>C<sub>E</sub>Si<sub>E</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>C<sub>I</sub>Si<sub>I</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>C<sub>M</sub>Si<sub>M</sub>} = 49.4); -1.3 (C<sub>Q</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>Q</sub>Si<sub>Q</sub>} = 50.4); 18.0 (C<sub>C</sub>); 18.4 (C<sub>B</sub>); 18.6 (C<sub>G</sub>, C<sub>K</sub>, C<sub>O</sub>); 20.2 (C<sub>N</sub>); 20.3 (C<sub>F</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>J</sub>, C<sub>L</sub>); 20.4 (C<sub>D</sub>); 21.5 (C<sub>P</sub>); 50.8 (C<sub>A</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): 0.6 (Si<sub>Q</sub>); 0.93, 0.94, 0.96 (Si<sub>E</sub>, Si<sub>I</sub>, Si<sub>M</sub> n.z.); 1.3 (Si<sub>H</sub>); 16.8 (Si<sub>A</sub>)</sub></sub></sub></sub>



#### 6.4.9.3 Synthese von ClSi[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9d)

0.80 g (0.612 mmol) MeOSi[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9c) werden nach Vorschrift 6.4.3.4 mit 20 mL (275.7 mmol) Thionylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als hydrolyseempfindliches, schwach gelbes Öl. Die Ausbeute beträgt 0.80 g (0.612 mmol, 100 % bezogen auf 9c).

C<sub>63</sub>H<sub>153</sub>ClSi<sub>13</sub> (1311.45 g/mol) EA [%] ber.: C, 57.70; H, 11.76 gef.: C, 61.78; H, 12.59 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 1247 (s, δ<sub>SiCH<sub>3</sub></sub>) <sup>1</sup>H-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -0.05 (s, 36H, H<sub>H</sub>, H<sub>L</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>H</sub>C<sub>H</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>L</sub>C<sub>L</sub>} = 118.3, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>H</sub>Si<sub>H</sub>} = <sup>2</sup>J<sub>H<sub>L</sub>Si<sub>L</sub>} = 6.3); -0.04 (s, 18H, H<sub>D</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>D</sub>C<sub>D</sub>} = 118.3); -0.02 (s, 27H, H<sub>P</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>P</sub>C<sub>P</sub>} = 118.3, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>P</sub>Si<sub>P</sub>} = 6.3); 0.55 (m, 36H, H<sub>E</sub>, H<sub>G</sub>, H<sub>I</sub>, H<sub>K</sub>, H<sub>M</sub>, H<sub>O</sub>); 0.58 (m, 6H, H<sub>C</sub>); 0.86 (m, 6H, H<sub>A</sub>); 1.33 (m, 18H, H<sub>F</sub>, H<sub>J</sub>, H<sub>N</sub>); 1.43 (m, 6H, H<sub>B</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): -3.01, -3.0 (C<sub>D</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>L</sub>, n.z.); -1.3 (C<sub>P</sub>); 17.9 (C<sub>B</sub>); 18.6 (C<sub>F</sub>, C<sub>J</sub>, C<sub>N</sub>); 20.0 (C<sub>C</sub>); 20.19 (C<sub>M</sub>); 20.22, 20.3 (C<sub>E</sub>, C<sub>G</sub>, C<sub>I</sub>, C<sub>K</sub>, C<sub>M</sub>, n.z.); 21.2 (C<sub>A</sub>); 21.6 (C<sub>O</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): 0.6 (Si<sub>P</sub>); 0.96, 0.98, 1.1 (Si<sub>D</sub>, Si<sub>H</sub>, Si<sub>L</sub>, n.z.); 30.6 (Si<sub>A</sub>)</sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub>



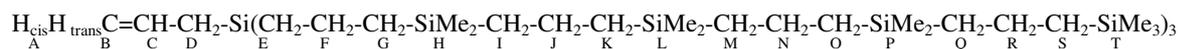
Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der Neigung zur Siliziumcarbidbildung konnte von dieser Verbindung keine aussagekräftige Elementaranalyse erhalten werden.

#### 6.4.9.4 Synthese von H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>Si[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9e)

0.74 g (0.564 mmol) ClSi[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9d) werden mit 0.33 g (13.58 mmol) Magnesium und 0.5 mL (6.14 mmol) Allylchlorid nach Vorschrift 6.4.4.5 in 150 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als ein farbloses Öl. Die Ausbeute beträgt 0.62 g (0.471 mmol, 83.5 % bezogen auf 9d).

C<sub>66</sub>H<sub>158</sub>Si<sub>13</sub> (1317.07 g/mol) EA [%] ber.: C, 60.19; H, 12.09 gef.: C, 60.10; H, 12.54 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 1248 (s, δ<sub>SiCH<sub>3</sub></sub>); 1630 (w, ν<sub>C=C</sub>); 3077 (w, ν<sub>CH</sub>) <sup>1</sup>H-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -0.04 (s, 54H, H<sub>H</sub>, H<sub>L</sub>, H<sub>P</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>H</sub>C<sub>H</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>L</sub>C<sub>L</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>P</sub>C<sub>P</sub>} = 118.5); -0.02 (s, 27H, H<sub>T</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>T</sub>C<sub>T</sub>}</sub></sub></sub></sub>

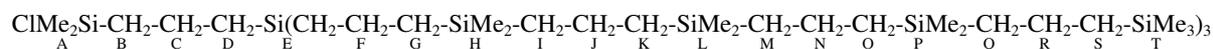
= 118.5); 0.56 (m, 42H, H<sub>G</sub>, H<sub>I</sub>, H<sub>K</sub>, H<sub>M</sub>, H<sub>O</sub>, H<sub>Q</sub>, H<sub>S</sub>); 0.60 (m, 6H, H<sub>E</sub>); 1.34 (m, 24H, H<sub>F</sub>, H<sub>J</sub>, H<sub>N</sub>, H<sub>R</sub>); 1.54 (d, 2H, H<sub>D</sub>); 4.83 (m, 1H, H<sub>A</sub>); 4.84 (m, 1H, H<sub>B</sub>); 5.79 (m, 1H, H<sub>C</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -2.99, -2.98 (C<sub>H</sub>, C<sub>L</sub>, C<sub>P</sub>, n.z., <sup>1</sup>J<sub>H<sub>C</sub>Si<sub>H</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>C<sub>L</sub>Si<sub>L</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>C<sub>P</sub>Si<sub>P</sub>} = 49.5); -1.3 (C<sub>T</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>T</sub>Si<sub>T</sub>} = 50.3); 17.4 (C<sub>E</sub>); 18.6 (C<sub>F</sub>, C<sub>J</sub>, C<sub>N</sub>, C<sub>R</sub>); 20.2 (C<sub>Q</sub>); 20.3 (C<sub>I</sub>, C<sub>K</sub>, C<sub>M</sub>, C<sub>O</sub>); 20.6 (C<sub>G</sub>); 20.9 (C<sub>D</sub>); 21.6 (C<sub>S</sub>); 112.7 (C<sub>B</sub>); 135.7 (C<sub>C</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): 0.3 (Si<sub>E</sub>); 0.6 (Si<sub>T</sub>) 0.93, 0.96, 0.98 (Si<sub>H</sub>, Si<sub>L</sub>, Si<sub>P</sub>, n.z.); 30.6 (Si<sub>A</sub>)</sub></sub></sub></sub>



#### 6.4.9.5 Synthese von ClMe<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9f)

0.57 g (0.433 mmol) H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>Si[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9e) werden mit 5 mL Chlordimethylsilan (45.02 mmol) und einem Tropfen Speier's Katalysator (2 % Pt) nach Vorschrift 6.4.4.6 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als gelbes, viskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 0.61 g (0.433 mmol, 100 % bezogen auf 9e).

C<sub>68</sub>H<sub>165</sub>Si<sub>14</sub>Cl (1411.68 g/mol) EA [%] ber.: C, 57.85; H, 11.78 gef.: C, 57.83; H, 11.82 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 1248 (s, δ<sub>SiCH<sub>3</sub></sub>) <sup>1</sup>H-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -0.04 (s, 54H, H<sub>H</sub>, H<sub>L</sub>, H<sub>P</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>H</sub>C<sub>H</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>L</sub>C<sub>L</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>H<sub>P</sub>C<sub>P</sub>} = 118.3, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>S</sub>i} = 6.3); -0.01 (s, 27H, H<sub>T</sub>, <sup>1</sup>J<sub>H<sub>T</sub>C<sub>T</sub>} = 118.3, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>T</sub>Si<sub>T</sub>} = 6.4); 0.41 (s, 6H, H<sub>A</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>A</sub>Si<sub>A</sub>} = 6.8); 0.56 (m, 48H, H<sub>E</sub>, H<sub>G</sub>, H<sub>I</sub>, H<sub>K</sub>, H<sub>M</sub>, H<sub>O</sub>, H<sub>Q</sub>, H<sub>S</sub>); 0.61 (m, 2H, H<sub>D</sub>); 0.90 (m, 2H, H<sub>B</sub>); 1.34 (m, 24H, H<sub>F</sub>, H<sub>J</sub>, H<sub>N</sub>); 1.46 (m, 2H, H<sub>C</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm] J [Hz]): -3.0 (C<sub>H</sub>, C<sub>L</sub>, C<sub>P</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>H</sub>Si<sub>H</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>C<sub>L</sub>Si<sub>L</sub>} = <sup>1</sup>J<sub>C<sub>P</sub>Si<sub>P</sub>} = 49.4); -1.3 (C<sub>T</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>T</sub>Si<sub>T</sub>} = 49.9); 2.1 (C<sub>A</sub>); 17.2 (C<sub>D</sub>); 17.7 (C<sub>E</sub>); 18.1 (C<sub>C</sub>); 18.6 (C<sub>J</sub>, C<sub>N</sub>, C<sub>R</sub>); 18.7 (C<sub>F</sub>); 20.2 (C<sub>Q</sub>); 20.3 (C<sub>I</sub>, C<sub>K</sub>, C<sub>M</sub>, C<sub>O</sub>); 20.6 (C<sub>G</sub>); 21.6 (C<sub>S</sub>); 23.9 (C<sub>B</sub>) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (δ [ppm]): 0.6 (Si<sub>T</sub>); 0.7 (Si<sub>E</sub>); 0.93, 0.96, 0.97 (Si<sub>H</sub>, Si<sub>L</sub>, Si<sub>P</sub>, n.z.); 30.9 (Si<sub>A</sub>)</sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub>



#### 6.4.9.6 Synthese von HMe<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9g)

0.57 g (0.404 mmol) ClMe<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me]<sub>3</sub> (9f) werden mit 0.20 g (5.27 mmol) Lithiumaluminiumhydrid nach Vorschrift 6.4.1.3 in ca. 50 mL Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das Produkt als farbloses, in Gegenwart von Basen hydrolyseempfindliches Öl. Die Ausbeute beträgt 0.44 g (0.320 mmol, 79.2 % bezogen auf 9f).

C<sub>68</sub>H<sub>166</sub>Si<sub>14</sub> (1377.24 g/mol) EA [%] ber.: C, 59.30; H, 12.15 gef.: C, 58.75; H, 12.00 IR (NaCl  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 1247 (s, δ<sub>SiCH<sub>3</sub></sub>); 2110 (m, ν<sub>SiH</sub>) <sup>1</sup>H-NMR (δ [ppm], J [Hz]): -0.04

(s, 54H, H<sub>I</sub>, H<sub>M</sub>, H<sub>Q</sub>,  $^1J_{H_I C_I} = ^1J_{H_M C_M} = 118.3$ ,  $^2J_{H_I Si_I} = ^2J_{H_M Si_M} = 6.4$ ); -0.02 (s, 27H, H<sub>U</sub>,  $^1J_{H_U C_U} = 118.3$ ,  $^2J_{H_U Si_U} = 6.4$ ); 0.07 (d, 6H, H<sub>B</sub>,  $^1J_{H_B C_B} = 119.6$ ,  $^2J_{H_B Si_B} = 7.0$ ,  $^3J_{H_B H_A} = 3.6$ ); 0.56 (m, 50H, H<sub>E</sub>, H<sub>F</sub>, H<sub>H</sub>, H<sub>J</sub>, H<sub>L</sub>, H<sub>N</sub>, H<sub>P</sub>, H<sub>R</sub>, H<sub>T</sub>); 0.66 (m, 2H, H<sub>C</sub>); 1.34 (m, 26H, H<sub>D</sub>, H<sub>G</sub>, H<sub>K</sub>, H<sub>O</sub>, H<sub>S</sub>); 3.87 (pn, 1H, H<sub>A</sub>,  $^1J_{H_A Si_A} = 179.8$ )  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm],  $J$  [Hz]):** -4.1 (C<sub>B</sub>); -3.0 (C<sub>I</sub>, C<sub>M</sub>, C<sub>Q</sub>,  $^1J_{C_I Si_I} = ^1J_{C_M Si_M} = ^1J_{C_Q Si_Q} = 49.4$ ); -1.3 (C<sub>U</sub>,  $^1J_{C_U Si_U} = 49.9$ ); 17.1 (C<sub>E</sub>); 17.7 (C<sub>F</sub>); 18.6 (C<sub>K</sub>, C<sub>O</sub>, C<sub>S</sub>); 18.8 (C<sub>G</sub>); 19.2, 19.3 (C<sub>C</sub>, C<sub>D</sub>, n.z.); 20.2 (C<sub>R</sub>); 20.3 (C<sub>J</sub>, C<sub>L</sub>, C<sub>N</sub>, C<sub>P</sub>); 20.6 (C<sub>H</sub>); 21.6 (C<sub>T</sub>)  **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$  [ppm]):** -14.2 (Si<sub>M</sub>); 0.6 (Si<sub>U</sub>); 0.7 (Si<sub>F</sub>); 0.93, 0.96, 0.98 (Si<sub>I</sub>, Si<sub>M</sub>, Si<sub>Q</sub>, n.z.)



**Literaturverzeichnis**

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [2] A. Mannschreck, *Chem-Ztg.* **1968**, 92, 69.
- [3] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [4] O. Lehmann, *Ann. Phys.* **1900**, 2, 649.
- [5] O. Lehmann, *Ann. Phys.* **1920**, 61, 501.
- [6] O. Lehmann, *Z. Phys.* **1920**, 2, 127.
- [7] H.-D. Dörfler, "Grenzflächen und Kolloidchemie" *VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo* **1994**, 239.
- [8] W. Helfrich, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 1518.
- [9] W. Helfrich, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 24, 201.
- [10] G. H. Heilmeyer, *Sci. Am.* **1970**, 222, 100.
- [11] R. Williams, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 384.
- [12] G. Elliot, *Chem. Ber.* **1973**, 9, 213.
- [13] D. Vorländer, *Z. Physik. Chem.* **1908**, 61, 166.
- [14] D. Vorländer, *Chem. Ber.* **1929**, 62, 2831.
- [15] D. Vorländer, A. Apel, W. Galka, *Chem. Ber.* **1932**, 65B, 1101.
- [16] J. Malthete, A. Collet, *Nouv. J. Chim.* **1985**, 9, 151.
- [17] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, 419, 702.
- [18] H. Hose, H. Ringsdorf, P. Tschimer, R. Wuestefeld, M. Ebert, H. J. Wendorff, *Polym. Prepr.* **1989**, 30, 478.
- [19] M. Ebert, O. Herrmann-Schoenherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Liq. Cryst.* **1990**, 7, 63.
- [20] T. Hegmann, F. Peidis, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1261.
- [21] C. V. Yelamaggad, U. S. Hiremath, D. S. S. Rao, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 351.
- [22] K. Binnemans, R. Van Deun, B. Thijs, I. Vanwelkenhuysen, I. Geuens, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2021.
- [23] M. Marcos, A. Omenat, J. Barbera, F. Duran, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3321.
- [24] N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, N. Wakabayashi, S.-I. Nishimura, A. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2005**, 18, 2375.
- [24] A. Mori, R. Mori, M. Takemoto, S.-I. Yamamoto, D. Kuribayashi, K. Uno, K. Kubo, S. Ujiie, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3005.

- [25] M. J. Brienne, J. Gabard, J. M. Lehn, I. Stibor, *Chem. Commun.* **1989**, 24, 1868.
- [26] H.-C. Lin, J.-M. Shiaw, C.-Y. Wu, C. Tsai, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1103.
- [27] V. A. Mallia, P. K. S. Antharjanam, S. Das, *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 135.
- [28] A. Takahashi, V. A. Mallia, N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1582.
- [29] K. Praefcke, A. Eckert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 396, 265.
- [30] X. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12930.
- [31] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 125, 10977.
- [32] K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Chem. Commun.* **1984**, 16, 1099.
- [33] A. N. Cammidge, M. J. Cook, K. J. Harrison, N. B. McKeown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 12, 3053.
- [34] S. Kumar, S. K. Varshney, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 161.
- [35] U. Pietrasik, J. Szydłowska, A. Krowczyński, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1485.
- [36] N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, N. Wakabayashi, S.-I. Nishimura, A. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2005**, 18, 2375.
- [37] A. Y. Malkin, N. V. Vasil'eva, T. A. Belousova, V. G. Kulichikhin, *Kolloidn. Zh.* **1979**, 41, 200.
- [38] R. B. Meyer, F. Lonberg, V. Taratuta, S. Fraden, S. D. Lee, A. J. Hurd, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1985**, 79, 125.
- [39] R. A. Chivers, D. R. Moore, *Polymer* **1991**, 32, 2190.
- [40] J. Wang, M. M. Labes, *Macromolecules* **1992**, 25, 5790.
- [41] C. Sekine, N. Konya, M. Minai, K. Fujisawa, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 1361.
- [42] M. E. Moseley, A. Loewenstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 90, 117.
- [43] G. R. Luckhurst, *Quart. Rev.* **1968**, 22, 179.
- [44] S. Raghothama, *J. Magn. Reson.* **1984**, 57, 294.
- [45] B. R. Ratna, R. Shashidhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1978**, 45, 103.
- [46] H. Schad, G. Baur, G. Meier, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3174.
- [47] M. E. Helene, R. Marcondes, W. Leonard, C. Robinson, *Liquid Crystals and Ordered Fluids* **1984**, 4, 451.
- [48] M. Suarez, J.-M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9526.
- [49] P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4216.
- [50] D. Pauluth, K. Tarumi, Kazuaki. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1219.

- [51] H. Liebig, K. Wagner, *Chem-Ztg.* **1971**, 95, 733.
- [52] G. M. Janini, G. M. Muschik, J. A. Schroer, W. L. Zielinsk, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1879.
- [53] J. Shah, J. W. Brown, E. M. Buckley-Dhoot, A. J. Bandara, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2627.
- [54] K. Kimura, Y. Kawai, S. Oosaki, S. Yajima, Y. Yoshioka, Y. Sakurai, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5544.
- [55] O. S. Selawry, H. S. Selawry, J. F. Holland, *Molecular Crystals* **1966**, 1, 495.
- [56] G. Bothmann, U. V. D. Bussche, F. Kubli, G. Seybold, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **1974**, 99, 730.
- [57] A. Iles, R. Fortt, A. J. de Mello, *Lab on a Chip* **2005**, 5, 540.
- [58] D. A. Winterbottom, R. Narayanaswamy, I. M. Raimundo, *Sens. Actuators, B* **2003**, B90, 52.
- [59] F. L. Dickert, A. Haunschild, P. Hofmann, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 577.
- [60] H.-J. Eberle, A. Miller, F.-H. Kreuzer, *Liq. Crystals* **1989**, 5, 907.
- [61] T. J. Bunning, F.-H. Kreuzer, *Trends Polym. Sci.* **1995**, 3, 318.
- [62] J.-C. Dubois, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, 6, 10.
- [63] W. J. Leigh, M. S. Workentin, *Handbook of Liq. Cryst.* **1998**, 1, 839.
- [64] R. A. Bernheim, B. J. Lavery, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 291.
- [65] A. J. Montana, B. P. Dailey, *Mol. Phys.* **1975**, 30, 1521.
- [66] W. E. Bacon, G. H. Brown, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, 12, 229.
- [67] W. J. Leigh, D. S. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1311.
- [68] Y.-D. Zhang, K. G. Jespersen, M. Kempe, J. A. Kornfield, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *Langmuir* **2003**, 19, 6534.
- [69] V. Lemaire, F. D. A. da Silva, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J.-L. Bredas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3271.
- [70] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119
- [71] A. Bacher, I. Bleyl, C. H. Erdelen, D. Haarer, W. Paulus, H. W. Schmidt, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1031.
- [72] A. Bacher, C. H. Erdelen, W. Paulus, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Schumacher, *Macromolecules* **1999**, 32, 4551.
- [73] A. Blumstein, *Macromolecules* **1977**, 10, 872.
- [74] D. J. Broer, G. N. Mol, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1986**, 55, 540.

- [75] B. Hueser, T. Pakula, H. W. Spiess, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1960.
- [76] S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3539.
- [77] G. H. Fredrickson, L. Leibler, *Macromolecules* **1990**, *23*, 531.
- [78] D. L. Gin, W. Gu, B. A. Pindzola, W. J. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 973.
- [79] S. Washizu, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1983**, *6*, 838.
- [80] S. Hoffmann, *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, *166-167*, 81.
- [81] L. Mathelitsch, R. Repnik, Z. Bradac, M. Vilfan, S. Kralj, *Phys. Unserer Zeit* **2003**, *34*, 134.
- [82] J. Watanabe, *Nippon Butsuri Gakkaishi* **2005**, *60*, 447.
- [83] G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lühmann, H. Lang, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14852.
- [84] G. Dantlgraber, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2002**, *23*, 2768.
- [85] S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K.-T. Kang, K. Kumazawa, K. Nishida, Y. Shimbo, Y. Takanishi, J. Watanabe, T. Doi, T. Takahashi, H. Takezoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11085.
- [86] S. E. Gibson, nee Thomas, Übers. von K.-M. Roy, "*Bor und Siliciumverbindungen in der organischen Synthese*", Weinheim, NewYork, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH **1995**, 45.
- [87] D. Vorländer, A. Apel, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 1101.
- [88] G. Pelzl, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2001**, *28*, 969.
- [89] R. B Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, *36*, L69.
- [90] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231.
- [91] A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, *7*, 59.
- [92] J. Prost, P. Barois, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1983**, *80*, 65.
- [93] R. G. Petschek, K. M. Wiefling, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 343.
- [94] R. H. Tredgold, *J. Phys. D* **1990**, *23*, 119.
- [95] L. M. Blinov, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 143.
- [96] Y. Matsunaga, S. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, *237*, 311.
- [97] C. V. Yelamaggad, I. Shashikala, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1027.
- [98] V. Prasad, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 145.
- [99] T. J. Dingemans, N. S. Murthy, E. T. Samulski, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8845.
- [100] X. F. Han, S. T. Wang, A. Cady, Z. Q. Liu, S. Findeisen, W. Weissflog, C. C. Huang, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, *68*, 060701.

- [101] R. Stannarius, J. Li, W. Weissflog, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 025502.
- [102] N. V. S. Rao, M. K. Paul, I. Miyake, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2880.
- [103] P. A. Kumar, M. L. N. M. Mohan, V. G. K. M. Pisipati, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1533.
- [104] K. Osada, M. Koike, H. Tagawa, M. Tokita, J. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1051.
- [105] J. Barberá, N. Gimeno, L. Monreal, R. Pinol, M. Blanca Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7190.
- [106] A. C. Sentman, D. L. Gin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1859.
- [107] C. Keith, R. A. Reddy, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2005**, *7*, 871.
- [108] S. Demel, C. Slugovc, F. Stelzer, K. Fodor-Csorba, G. Galli, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 636.
- [109] C. Tschierske, G. Dantlgraber, *Pramana - J. Phys.* **2003**, *61*, 455.
- [110] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707.
- [111] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **1997**, *278*, 1924.
- [112] D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2000**, *288*, 2181.
- [113] Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi, A. Iida, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, *68*, 011706.
- [114] M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *ChemPhysChem.* **2004**, *5*, 99.
- [115] J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Szydłowska, E. Górecka *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 429
- [116] A. Eremin, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, H. Kresse, H. Nadasi, K. Fodorcsorba, E. Gacsbaitz, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 775.
- [117] H. N. S. Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 1051.
- [118] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1069.
- [119] G. Pelzl, S. Diele, A. Jákli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 135.
- [120] A. Jákli, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, A. Saupe, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1405.
- [121] E. Mátyus, K. Keserü, *J. Mol. Struct-Theochem* **2001**, *543*, 89.
- [122] H. N. S. Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1337.
- [123] G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jakli, C. Lischka, H. Kresse, H. Schmalfluss, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 401.
- [124] H. Kresse, J. Salfetnikova, C. Tschierske, G. Dantlgraber, T. Zhuchkova, *Liq. Cryst.*, **2001**, *28*, 1575.

- [125] J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7441.
- [126] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1936.
- [127] J. Svoboda, V. Novotná, V. Kozmík, M. Glogarová, W. Weissflog, S. Diele, G. Pelzl, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2104.
- [128] J. Mieczkowski, K. Gomola, J. Koseska, D. Pocięcha, J. Szydłowska, E. Gorecka *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2132.
- [129] D. M. Huck, H. L. Nguyen, B. Donnio, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 503.
- [130] H. Nozary, C. Piguet, J.-P. Rivera, P. Tissot, P.-Y. Morgantini, J. Weber, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bunzli, R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1075.
- [131] M. Belloni, M. Manickam, J. A. Preece, *Ferroelectrics* **2002**, *276*, 103.
- [132] H. T. Nguyen, J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. F. Achard, *Pramana - J. Phys.* **2003**, *61(2)*, 395.
- [133] M. R. Friedman, K. J. Toyne, J. W. Goodby, M. Hird, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2759.
- [134] K. Kishikawa, M. C. Harris, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 867.
- [135] J. A. Olivares, S. Stojadinovic, T. Dingemans, S. Sprunt, A. Jákli, *Physical Review E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, *68*, 041704.
- [136] K. J. K. Semmler, T. J. Dingemans, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 799.
- [137] S. I. Torgova, T. A. Geivandova, O. Francescangeli, A. Strigazzi, *Pramana - J. Phys.* **2003**, *61*, 1.
- [138] T. J. Dingemans, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 131.
- [139] R. Lunkwitz, C. Tschierske, A. Langhoff, F. Gießelmann, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 131.
- [140] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1285.
- [141] H. Dehne, M. Potter, S. Sokolowski, W. Weissflog, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, H. Kresse, H. Schmalfluss, S. Grande, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1269.
- [142] N. V. S. Rao, M. K. Paul, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *393*, 57.
- [143] C. V. Yelamaggad, S. A. Nagamani, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, A. Jakli, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1181.
- [144] M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, U. Dunemann, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1877.
- [145] B.-K. So, Y.-S. Kim, M.-M. Choi, S.-M. Lee, J.-E. Kim, H. H. Song, J.-H. Park, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 169.

- [146] J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno, M. B. Ros, *Physical Review E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, *68*, 011707.
- [147] K. Pelzl, W. Weissflog, U. Baumeister, S. Diele, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 1151.
- [148] R. Mahajan, H. Nandedkar, A. Vora, K. K. Raina, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 161.
- [149] J. Thisayukta, Y. Nakayama, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1129.
- [150] W. Weissflog, C. Lischka, S. Diele, I. Wirth, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 43.
- [151] R. Achten, A. Koudijs, Z. Karczmarzyk, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 215.
- [152] J. Watanabe, H. Komura, T. Niori, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 455.
- [153] T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **1995**, *19*, 139.
- [154] C.-K. Lee, S.-S. Kwon, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 415.
- [155] W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1603.
- [156] M. Zennoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2000**, *39*, 3536.
- [157] E. Mátyus, K. Fodorcsorba, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 445.
- [158] J. Mieczkowski, J. Szydłowska, J. Matraszek, D. Pocięcha, E. Gorecka, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3392.
- [159] H. N. S. Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1223.
- [160] J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyena, M. F. Achard, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2946.
- [161] V. Prasad, S.-W. Kang, S. Kumar, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1259.
- [162] V. Prasad, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 643.
- [163] K. Wang, A. Jákli, H. Li, Y. Yang, J. Wen, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1705.
- [164] G. Heppke, D. D. Parghi, H. Sawade, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 313.
- [165] M. Hird, J. W. Goodby, N. Gough, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2732.
- [166] D. R. Link, G. Natale, N. A. Clark, J. E. MacLennan, M. Walsh, S. S. Keast, M. E. Neubert, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2508.
- [167] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2408.
- [168] G. Dantlgraber, *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, **2003**.
- [169] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145505.
- [170] B. R. Acharya, A. Primak, S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145506.
- [171] B. R. Acharya, A. Primak, S. Kumar, *Liq. Cryst. Tod.* **2004**, *13*, 1.

- [172] G. Pelzl, A Eremin, S. Diele, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2591.
- [173] S. Stojadinovic, A. Adorjan, S. Sprunt, *Physical Review E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2002**, 060701.
- [174] H. N. S. Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **2004**, *31*, 567.
- [175] L. Kovalenko, W. Weissflog, S. Grande, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 683.
- [176] W. Weissflog, L. Kovalenko, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, H. Kresse, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 677.
- [177] B. K. Sadashiva, R. A. Reddy, R. Pratibha, N. V. Madhusudana, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 943.
- [178] D. R. Link, N. A. Clark, B. I. Ostrovskii, E. A. S. Bustamante, *Physical Review E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2000**, *61*, R37.
- [179] E. Gorecka, D. Pocięcha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Physical Review E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2000**, *62*, R4524.
- [180] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2627.
- [181] J. Etxebarria, C. L. Folcia, *Physical Review E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, *67*, 042702.
- [182] H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, B. Das, S. Grande, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1316.
- [183] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2214.
- [184] S. Rauch, P. Bault, H. Sawade, G. Heppke, G. G. Nair, A. Jakli, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2002**, *66*, 021706.
- [185] A. Jakli, W. Cao, Y. Huang, C. K. Lee, L.-C. Chien, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1279.
- [186] A. Jakli, *Liq. Cryst. Tod.* **2002**, *11*, 1.
- [187] A. Jakli, L.-C. Chien, D. Kruerke, H. Sawade, G. Heppke, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 377.
- [188] M. F. Achard, J. P. Bedel, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, *Eur. Phys. J. E* **2003**, *10*, 129.
- [189] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2514.
- [190] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- [191] D. M. Walba, Eva Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 830.

- [192] R. Macdonald, F. Kentischer, P. Warnick, G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4408.
- [193] C.-K. Lee, J.-H. Kim, E.-J. Choi, W.-C. Zin, L.-C. Chien, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1749.
- [194] D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1593.
- [195] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choib, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1307.
- [196] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1365.
- [197] J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2001**, *40*, 3277.
- [198] V. Prasad, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *397*, 79/[379].
- [199] J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pocięcha, D. Guillon, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, *67*, 031702.
- [200] D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblová, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark, *Science* **2003**, *301*, 1204.
- [201] K. Kumazawa, M. Nakata, F. Araoka, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 157.
- [202] L.-M. Liu, B.-Y. Zhang, X.-Z. He, C.-S. Cheng, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 781.
- [203] B. Schiewe, H. Kresse, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 659.
- [204] M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H. J. Coles, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 373.
- [205] L. V. Natarajan, T. J. Bunning, H. E. Klei, R. L. Crane, W. W. Adams, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6554.
- [206] D. Lacey, T. E. Mann, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 1159.
- [207] T. E. Mann, D. Lacey, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 299.
- [208] N. N. Makarova, Y. K. Godovsky, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1001.
- [209] C. Zhang, T. J. Bunning, R. M. Laine, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3653.
- [210] A. P. Somlai, S. Iyer, D. A. Schiraldi, *Polym. Prepr.* **2004**, *45(1)*, 650.
- [211] A. Sellinger, R. M. Laine, *Polym. Prepr.* **1994**, *35*, 665.
- [212] R. Elsasser, G. H. Mehl, J. W. Goodby, D. J. Photinos, *Chem. Commun.* **2000**, *10*, 851.
- [213] J.-D. Marty, M. Mauzac, C. Fournier, I. Rico-Lattes, A. Lattes, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 529.
- [214] S. Boileau, D. Teyssie, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 247.
- [215] I. A. Rousseau, H. Qin, P. T. Mather, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4103.
- [216] C. Racles, V. Cozan, *High Perform. Polym.* **2002**, *14*, 169.

- [217] H. Frey, K. Lorenz, D. Hoelter, R. Muelhaupt, *Polym. Prepr.* **1996**, 37, 758.
- [218] S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 1.
- [219] K. Lorenz, D. Hoelter, B. Stuehn, R. Muelhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 414.
- [220] K. Lorenz, D. Hoelter, H. Frey, B. Stuhn, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 168.
- [221] K. Lorenz, H. Frey, B. Stuehn, R. Muelhaupt, *Macromolecules* **1997**, 30, 6860.
- [222] S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B* **1998**, 40, 1253.
- [223] D. Terunuma, T. Kato, R. Nishio, K. Matsuoka, H. Kuzuhara, Y. Aoki, H. Nohira, *Chem. Lett.* **1998**, 1, 59.
- [224] D. Terunuma, T. Kato, R. Nishio, Y. Aoki, H. Nohira, K. Matsuoka, H. Kuzuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2129.
- [225] R. M. Richardson, S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 101.
- [226] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **2000**, 33, 5549.
- [227] M. R. Wilson, J. M. Ilnytskyi, L. M. Stimson, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 3509.
- [228] A. Yu. Bobrovsky, A. A. Pakhomov, X.-M. Zhu, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, J. Stumpe, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 540.
- [229] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polymer Science Series C* **2001**, 43(1), 1 (Übersetzung aus *Vysokomol. Soedin., Ser. C* **2001**, 43, 1601).
- [230] I. M. Saez, J. W. Goodby, R. M. Richardson, *Chem. –Eur. J.* **2001**, 7, 2758.
- [231] N. Boiko, X. Zhu, R. Vinokur, E. Rebrov, A. Muzafarov, V. Shibaev, *Ferroelectrics* **2000**, 243, 59.
- [232] X. M. Zhu, R. A. Vinokur, S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B* **2000**, 42, 2055.
- [233] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **1960**, 15a, 287.
- [234] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, 842.
- [235] C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1696.
- [236] C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 775.
- [237] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
- [238] W. Chen, B. Wunderlich, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 283.
- [239] C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 355.
- [240] H. J. Deutscher, H. M. Verbrodt, H. Zschke, *Z. Chem.* **1981**, 21, 9.

- [241] M. Sorai, K. Saito, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 29.
- [242] D. Vorländer, *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 1970.
- [243] D. Vorländer, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1931**, *79*, 61.
- [244] D. Vorländer, *Chem. Ber.* **1937**, *70B*, 1202.
- [245] G. Friedel, *Ann. Physique* **1922**, *18*, 273.
- [246] P. Keller, L. Liebert, P. Strzelecki, *Journal de Physique* **1976**, *3*, 27.
- [247] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana - J. Phys.* **1977**, *9*, 471.
- [248] Z. Witkiewicz, B. Goca, *J. Chromatogr.* **1987**, *402*, 73.
- [249] G. Sui, J. Orbulescu, M. Mabrouki, R. M. Leblanc, S. Liu, B. A. Gregg, *ChemPhysChem.* **2002**, *3*, 1041.
- [250] S. Kumar, E. J. Wachtel, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3821.
- [251] U. Rohr, P. Schiliching, A. Bohm, M. Gross, K. Meerholz, C. Brauchle, K. Mullen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434.
- [252] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 200.
- [253] G. Scherowsky, X. H. Chen, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 417.
- [254] N. Usol'tseva, K. Praefcke, A. Smirnova, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1723.
- [255] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, *2*, 155.
- [256] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Physique-Lettres* **1983**, *44*, 351.
- [257] D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [258] G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- [259] D. A. Tomalia, V. Berry, M. Hall, D. M. Hedstrand, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1164.
- [260] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119.
- [261] D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 529.
- [262] J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507.
- [263] B. I. Voit, *Acta Polym.* **1995**, *46*, 87.
- [264] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. unserer Zeit* **1996**, *30*, 75.
- [265] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, 1. Auflage, Weinheim **1996**.
- [266] F. Zeng, S. C. Zimmermann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
- [267] D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1951.
- [268] H.-F. Chow, T. K.-K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543.
- [269] C. Gorman, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 295.

- [270] A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. -Eur. J.* **1998**, *4*, 699.
- [271] A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. Cola, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12187.
- [272] H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Mater. Sci. Technol.* **1999**, *20*, 403.
- [273] A. W. Bosmann, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [274] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [275] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 885.
- [276] A. M. Muzafarov, E. A. Rebrov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B* **2000**, *42*, 2015.
- [277] D. A. Tomalia, *High Perform. Polym.* **2001**, *13*, 1.
- [278] H. Lang, B. Lühmann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1523.
- [279] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [280] D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2001**, *14*, 1229.
- [281] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- [282] D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991.
- [283] D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719.
- [284] J. P. Majoral, A.-M. Caminade, V. Maraval, *Chem. Commun.* **2002**, *24*, 2929.
- [285] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *223*, 111.
- [286] V. Maraval, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, J.-C. Blais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1822.
- [287] A. M. Caminade, V. Maraval, R. Laurent, C.-O. Turrin, P. Sutra, J. Leclaire, L. Griffe, P. Marchand, C. Baudoin-Dehoux, C. Rebout, J.-P. Majoral, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 791.
- [288] U. Boas, P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43.
- [289] W. Ong, M. Gomez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2004**, *15*, 1677.
- [290] D. Astruc, M.-C. Daniel, S. Nlate, J. Ruiz, *Trends in Molecular Electrochemistry* **2004**, 283.
- [291] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Laurent, *Polym. Prepr.* **2004**, *45*, 364.
- [292] P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4016.
- [293] W.-D. Jang, K. Kataoka, *J. Drug Del. Sci Tech.* **2005**, *15*, 19.
- [294] C. Liang, J. M. J. Fréchet, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 385.
- [295] V. Maraval, R. Laurent, P. Marchand, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2458.

- [296] A. V. Ambade, E. N. Savariar, S. Thayumanavan, *Mol. Pharm.* **2005**, *2*, 264.
- [297] C. N. Likos, M. Ballauff, *Top. Cur. Chem.* **2005**, *245*, 239.
- [298] L. Crespo, G. Sanclimens, M. Pons, E. Giralt, M. Royo, F. Albericio, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1663.
- [299] Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537.
- [300] N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 875.
- [301] G. Chessa, A. Scrivanti, *J. Het. Chem.* **1997**, *34*, 1851.
- [302] M.-A. Kakimoto, Y. Imai, *Plastics Engineering* **1999**, *53*, 267.
- [303] C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1990**, *15*, 1010.
- [304] C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [305] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1627.
- [306] J.-L. Six, Y. Gnanou, *Plastics Engineering* **1999**, *53*, 239.
- [307] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- [308] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252.
- [309] D. A. Tomalia, D. R. Swanson, J. W. Klimash, H. M. Brothers, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 52.
- [310] H. Ihre, A. Hult, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4061.
- [311] S. Rosenfeldt N. Dingenouts D. Potschke M. Ballauff A. J. Berresheim K. Mullen P. Lindner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 109.
- [312] M. Ballauff, C. N. Likos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2998.
- [313] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8098.
- [314] J. Jeener, *International Ampere Summer School, Basko Polje, Yugoslavia*, **1971**.
- [315] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1975**, *64*, 2229.
- [316] R. E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **1990**, *87*, 422.
- [317] M. von Kienlin, C. T. W. Moonen, A. van der Toorn, P. C. M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **1991**, *93*, 423.
- [318] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 521.
- [319] R. Freeman, G. A. Morris, *Chem. Commun.* **1978**, 684.
- [320] A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **1981**, *42*, 501.

- [321] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger "150 and More Basic NMR Experiments" 2. Erweiterte Aufl. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, Wiley-VCH, **1998**.
- [322] J. Mason, Multinuclear NMR, *Plenum Press New York and London*, **1989**, 305.
- [323] G. C. Levy, U. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4482.
- [324] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760.
- [325] T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 193.
- [326] P. D. Murphy, T. Taki, T. Sogabe, R. Metzler, T. G. Squires, B. C. Gerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4055.
- [327] G. C. Chingas, R. D. Bertrand, A. N. Garroway, W. B. Moniz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4058.
- [328] M. Ernst, C. Griesinger, R. R. Ernst, W. Bermel, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 219.
- [329] H. Jahncke, A. Porzel, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 251.
- [330] G. Aagaard, N. R. Andersen, K. Schaumburg, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 945.
- [331] S. Provera, S. Davalli, G. H. Raza, S. Contini, C. Marchioro, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 38.
- [332] M. Karplus *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11.
- [333] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870.
- [334] H. Günther, NMR-Spektroskopie : Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie 3. Neubearb. und erw. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, **1992**.
- [335] P. B. Woller, E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5310.
- [336] N. J. Heaton, P. Bello, B. Herradon, A. del Campo, J. Jimenez-Barbero, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9632.
- [337] J.-S. Chen, R. B. Shirts, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4970.
- [338] Y. Sasanuma, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13486.
- [339] T. Moritani, Y. Fujiwara, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1175.
- [340] R. Nagel, H. W. Post, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1379.
- [341] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun, S. D. Vlasenko, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, A. V. Kisin, V. M. Nosova, G. N. Turkel'taub, E. A. Chernyshev, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, *51*, 2022.
- [342] L. E. Gusel'nikov, Y. P. Polyakov, E. A. Volnina, N. S. Nametkin, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 189.
- [343] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun, S. D. Vlasenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1795.

- [344] N. Haeberle, F. H. Kreuzer, B. Krueger, I. Zahn, *Eur. Pat.* **1993**, 17 pp.
- [345] T. Ganicz, W. A. Stanczyk, E. Bialecka-Florjanczyk, I. Sledzinska, *Polymer* **1999**, *40*, 4733.
- [346] V. M. Vdovin, K. S. Pushchevaya, A. D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 281.
- [347] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun, S. D. Vlasenko, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, G. N. Turkel'taub, A. V. Kisin, V. M. Nosova, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1544.
- [348] A. L. Smith, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 87.
- [349] H. Jancke, G. Engelhardt, H. Kriegsmann, L. M. Volkova, N. V. Delazari, K. A. Andrianov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 97.
- [350] H. Günther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 861.
- [351] R. R. Fraser, R. U. Lemieux, J. D. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3901.
- [352] M. A. Mazo, M. Yu. Shamaev, N. K. Balabaev, A. A. Darinskiic, I. M. Neelov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1285.
- [353] C. J. Herzig, N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chem. VCH, Weinheim, Germany* **1994**, 253.
- [354] Y. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Saito, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 1096.
- [355] J. Slutsky and H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8678.
- [356] H. Jahncke, G. Engelhardt, H. Kriegsmann, H. M. Volkova, N. W. Delazari, K. A. Andrianov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 97.
- [357] H. Franz, B. Krueger, I. Zahn, *Eur. Pat. Appl.* **1993**, 17 pp.
- [358] E. E. Nifant'ev, V. I. Maslennikova, R. I. Khamidullin, A. R. Bekker, L. K. Vasyanina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, *315*, 623.
- [359] L. C. Costa, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2390.
- [360] M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 63.
- [361] E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, A. A. Tagachenkov, V. G. Bykovchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1995**, *65*, 281.
- [362] L. D. Nasiak, H. W. Post, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 489.
- [363] V. J. Tortorelli, M. Jones Jr., *Chem. Commun.* **1980**, *16*, 785.
- [364] N. Asao, A. Shibato, Y. Itagaki, F. Jourdan, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3177.
- [365] R. Corriu, J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *12*, Pt. 2, 3045.
- [366] V. I. Zhun, A. L. Tsvetkov, V. D. Sheludyakov, I. A. Lavygin, O. V. Leitan, N. V. Chalbysheva, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 1599.

- [367] S. G. Durgar'yan, Y. P. Egorov, N. S. Nametkin, A. V. Topchiev, *Zh. Obshch. Khim.* **1960**, *30*, 2600.
- [368] N. S. Nametkin, A. V. Topchiev, S. G. Durgar'yan, N. A. Kuz'mina, *Zh. Obshch. Khim.* **1960**, *30*, 2594.
- [369] A. Onopchenko, E. T. Sabourin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4118.
- [370] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun, A. L. Tsvetkov, N. M. Sokolov, O. N. Fursa, N. M. Zharkova, V. V. Strukova, *Khim. Prom-st (Moscow)* **1987**, *7*, 401.
- [371] I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Moran, J. Losada, V. Belsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7613.
- [372] S. Arevalo, E. de Jesus, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gomez, *Organometallics* **2001**, *20*, 2583.
- [373] A. W. van der Made, P. W. M. N. van Leeuwen, J. C. De Wilde, R. A. C. Brandes, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 466.
- [374] A. W. van der Made, P. W. M. N. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1992**, *19*, 1400.
- [375] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- [376] R. Buschbeck, *Dissertation, Technische Universität Chemnitz*, **2004**, 110.
- [377] R. E. Scott, K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2599.
- [378] C. Henry, M. A. Brook, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11379.
- [379] M. G. Voronkov, A. Y. Yakubovskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **1955**, *25*, 1124.
- [380] J. W. Jenkins, N. L. Lavery, P. R. Guenther, H. W. Post, *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 862.
- [381] C. Kim, E. Park, E. Kang, *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 799.
- [382] V. I. Zhun, A. L. Tsvetkov, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, G. N. Turkel'taub, V. D. Sheludyakov, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59*, 390.
- [383] A. M. Muzafarov, O. B. Gorbatshevich, E. A. Rebrov, G. M. Ignat'eva, T. B. Chenskaya, V. D. Myakushev, A. F. Bulkin, V. S. Papkov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B* **1993**, *35*, 1867.
- [384] B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *Chem. Commun.* **1994**, *22*, 2575.
- [385] A. Revis, T. K. Hilty, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2972.
- [386] M. Igarashi, R. Mizuno, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *2*, 2149.
- [387] C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2004**, 1898
- [388] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.

## Danksagung

Da eine solche Arbeit nicht ohne die Mithilfe zahlreicher Personen zustande kommen kann, möchte ich an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, um ihnen meinen Dank auszusprechen.

So danke ich Prof. Heinrich Lang für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können, für die stets gewährte Unterstützung und zahlreiche anregende Diskussionen sowie für die Bereitstellung des Laborplatzes und der analytischen Geräte des Lehrstuhls.

Herrn Prof. Carsten Tschierske danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die ausführlichen Gespräche das Gebiet der bent-core Mesogene betreffend, sowie für die Überlassung umfangreicher Literatur zu diesem Gebiet. Weiterhin möchte ich mich für die Bereitstellung der experimentellen Daten sowie der HPLC-Lösungsmittel und die Ermöglichung der Durchführung von Elementaranalysen bedanken.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Spange für Erlaubnis danken, die analytischen GPC-Säulen des Lehrstuhls für Polymerchemie zu benutzen.

Ganz besonders dankbar bin ich Christina Keith, nicht nur für die Synthese der Mesogene, die elektrooptischen und DSC Untersuchungen sondern vor allem für das freundschaftliche Verhältnis während unserer Zusammenarbeit.

Dr. Roy Buschbeck, Anja Nicolai, Susanne Mecklenburg, Zakariyya Ishtaiwi und ganz besonders Helga Sachse, danke ich für das gute Arbeitsklima in unserem Labor und ebenso der gesamten Arbeitsgruppe.

Für die Einführung in die Molekülmechanikrechnungen danke ich Prof. Matthias Tacke und Dr. Reinhard Scholz.

Bei Dr. Amaranatha Reddy möchte ich mich für die elektrooptischen Messungen an verschiedenen Mesogenen bedanken.

Bei Dr. Roy Buschbeck, Katja Schreiter, Alexander Oehlke, Patrick Schumann, Janett Kühnert, Claus Schreiner, Robert Kieffer, Marko Prehm und besonders Christina Keith möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden für die stets gewährte Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

Chemnitz, den 07.11.2005

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Geburtsdatum: 20.10.1976

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

### Ausbildung

09/1983 – 06/1991 Besuch der Polytechnischen Oberschule Bad Brambach.

09/1991 – 06/1995 Besuch der Erweiterten Oberschule in Oelsnitz (Vogtl.) ab. 1992 Gymnasium Oelsnitz mit den Leistungskursen Physik und Mathematik.  
Abschluss: Abitur

10/1995 – 10/1999 Chemiestudium an der Technischen Universität Chemnitz

11.1999 – 11/2000 Abschluss des Studiums mit der Diplomarbeit zum Thema: „NMR-spektroskopische Untersuchungen am Beispiel von Carbosiloxandendrimeren“ an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. H. Lang)

01/2001 – 10/2005 Promotion an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. H. Lang) zum Thema: „Synthese und Charakterisierung SiH-funktionalisierter Carbosilane als Bausteine in Bent-Core Mesogenen“

09/2002 – 10.2002 und

08/2003 – 09/2003 Auslandsaufenthalte am IIT Roorkee, Indien (Prof. V. K. Gupta) im Rahmen eines DST-DAAD Projektes

## Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen

### Publikationen:

C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, **The carbosilane unit as a stable building block for liquid crystal design: a new class of ferroelectric switching banana-shaped mesogens.** *Chem. Commun.* **2004**, 17, 1898-1899.

### Vorträge:

- Working Group Seminar, 25.08.2000, Department of Chemistry, Academy of Science, Prague, Czech Republic, Title: „**<sup>29</sup>Si-NMR-Spectroscopy on Carbosiloxane-Dendrimers**“
- Doktorandenseminar der TU Chemnitz, 26.08.2003, Titel: „**Carbosilandendrimere - Vom Modell zur Wirklichkeit**“
- Arbeitsgruppenseminar der TU Chemnitz / Universität Düsseldorf, 11.09.2004, Düsseldorf, Titel: „**Carbosilandendrimere - Vom Modell zur Wirklichkeit**“
- Vortrag im Rahmen des Graduiertenkollegs Nr. 894/1 (Self-Organisation by Coordinative and Non-Covalent Interactions), Kohren-Sahlis, 16.02.2005, Title: **“Synthesis and Dynamic Behaviour of *p*-Phenylene-based Carbosilane Dendrimers”**

### Poster:

Leopoldina Meeting, 18./19.03.2005, Heidelberg, Title: “*p*-Phenylene Carbosilane-dendrimers and Porphyrin Based *p*-Phenylene Carbosilanedendrimers: Synthesis, Reaction Chemistry, Application”