# Synthese von Siliciumcarboxylaten als potentielle Precursoren für das Sol-Gel-Verfahren

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Andreas Kühne

aus Solingen

Dezember 2009

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Walter Frank

Koreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 2010

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2005 bis Oktober 2009 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Frank für die interessante Aufgabenstellung und den gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Wer sie nicht kennte
Die Elemente,
Ihre Kraft
Und Eigenschaft,
Wäre kein Meister
Über die Geister.
(...)
Das also war des Pudels Kern!
(...)
Der Kasus macht mich lachen.

**Johann Wolfgang von Goethe**
Faust. Der Tragödie erster Teil.

# 1. Einleitung

**1.1 Das Sol-Gel-Verfahren**

1.1.1 Hydrolytischer Sol-Gel-Prozess

1.1.2 Wasserfreier Sol-Gel-Prozess

**1.2 Bismutsilikate**

1.2.1. Kristalline Bismutsilikate

1.2.2. Amorphe Bismutsilikate

**1.3. Einfluss von Mikrowellenstrahlung**

**1.4 Nomenklatur von Siloxanen**

# 2. Problemstellung

# 3. Eigene Ergebnisse

**3.1 $^{29}$Si-NMR-Spektrenbibliothek der dargestellten Verbindungen**

3.1.1 Siliciumtetraacetat (**1**)

3.1.2 Siliciumtetrakis(trifluoracetat) (**2**)

3.1.3 Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

3.1.4 Siliciumtetrabenzoat (**4**)

3.1.5 Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

3.1.6 Siliciumtetrakis-(2,4,6-trifluorbenzoat) (**6**)

3.1.7 Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat) (**7**)

3.1.8 Siloxane

**3.2 Synthese von Siliciumcarboxylaten als Sol-Gel-Precursoren**

3.2.1 Synthese aliphatischer Siliciumcarboxylate

3.2.1.1 Siliciumtetraacetat (**1**)

3.2.1.2 Siliciumtetrakis(trifluoracetat) (**2**)

3.2.1.3 Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

3.2.1.4 Siliciumtetrakis(pentafluorpropionat)

3.2.2 Synthese aromatischer Siliciumcarboxylate

3.2.2.1 Siliciumtetrabenzoat (**4**)

3.2.2.2 Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

3.2.2.3 Siliciumtetrakis-(2,4,6-trifluorbenzoat) (**6**)

3.2.2.4 Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat) (**7**)

**3.3 Röntgenographische Einkristall-Strukturbestimmung ausgewählter Verbindungen**

3.3.1 Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan

3.3.2 Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

3.3.3 Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

3.3.4 Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)

3.3.5 Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1)

3.3.6 Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1)

# 4. Experimenteller Teil

**4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren**

4.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

4.1.2 Mikrowellensynthese

4.1.3 NMR-Spektroskopie

4.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

4.1.5 Einkristallstrukturanalyse

**4.2 Versuchsbeschreibungen**

4.2.1 Synthese von Siliciumtetraacetat (**1**)

4.2.2 Synthese von Siliciumtetrakis(trifluoracetat) (**2**)

4.2.3 Synthese von Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

4.2.4 Synthese von Siliciumtetrakis(pentafluorpropionat)

4.2.5 Synthese von Siliciumtetrabenzoat (**4**)

4.2.6 Synthese von Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

4.2.7 Synthese von Siliciumtetrakis-(2,4,6-trifluorbenzoat) (**6**)

4.2.8 Synthese von Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat) (**7**)

4.2.9 Synthese von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1)

4.2.10 Synthese von Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1)

# 5. Zusammenfassung und Ausblick

# 6. Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

6.2 Tabellenverzeichnis

# 1. Einleitung

## 1.1 Das Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein nasschemischer Niedertemperaturprozess zur Herstellung anorganischer Verbindungen und anorganisch-organischer Hybridmaterialien.[1] Die wichtigsten hiermit herstellbaren Werkstoffe sind Gläser, Keramiken und Metalle in Form von Pulvern, Beschichtungen, Fasern, Kompositen und dichten oder porösen Volumenkörpern.[2] Gegenüber den herkömmlichen Methoden zur Herstellung dieser Werkstoffe, wie z. B. dem Erschmelzen von Gläsern und Metallen oder dem Hochtemperatur-sintern von Keramiken, hat das Sol-Gel-Verfahren eine Reihe verfahrenstechnischer Vorteile. Diese liegen vor allem in den üblicherweise sehr viel niedrigeren Prozesstemperaturen, der hohen erreichbaren Phasenreinheit der Produkte und der großen, durch das Verfahren zugänglichen Produktpalette. Die niedrigere Prozesstemperatur hat ihre Ursache in der großen Oberflächenenergie der nanoskaligen Zwischenprodukte. So steigt die Temperatur für das vollständige Sintern von 500 °C – 550 °C für Gele mit einer Porengröße von ca. 10 nm auf 1400 °C für Partikel mit einer Größe von 50 nm.[3] In Lösung erfolgt eine Durchmischung der Sol-Gel-Precursoren auf molekularer Ebene, was bei geeigneten Reaktionsparametern durch die homogene Verteilung der Edukte und Zwischenprodukte verfahrensbedingt zu entsprechend homogenen Produkten führt. Die große darstellbare Produktpalette hat ihre Ursache in den möglichen Modifizierungen an den Precursoren und dem Prozess selbst. So lassen sich die anorganischen Precursoren mit organischen Gruppen funktionalisieren,[4] die den Werkstoff z. B. UV-härtbar oder schlagzäh machen. Diese Vorteile ließen folglich dieses Verfahren in den vergangenen 30 Jahren zunehmend an Bedeutung gewinnen. In einigen industriellen Bereichen wie z. B. der Glasindustrie ist es dort etabliert, wo die oben beschriebenen Produkt- und Verfahrensvorteile die z. T. erheblich höheren Kosten für Produktion und Entwicklung kompensieren, die kommerziell bedeutendsten Produkte sind hierbei Dünnfilme, Beschichtungen und Keramikfasern.[5]

Der erste Schritt in diesem Verfahren ist die Herstellung eines Sols, d. h. einer stabilen Suspension feinster Partikel, Cluster oder größerer Moleküle in einer Flüssigkeit. Hierzu werden Precursoren in einem geeigneten Lösemittel solvatisiert und mit Katalysatoren oder auch organischen Stoffen als Reaktionsmoderatoren versetzt. Üblicherweise werden diese Precursoren säure- oder basenkatalysiert hydrolysiert und bilden intermediär Silanole.

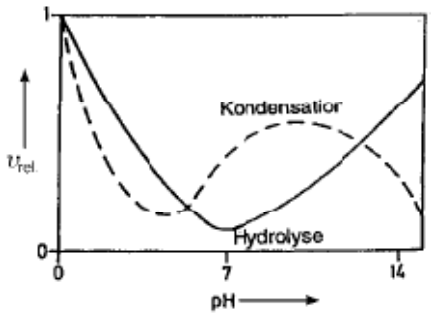
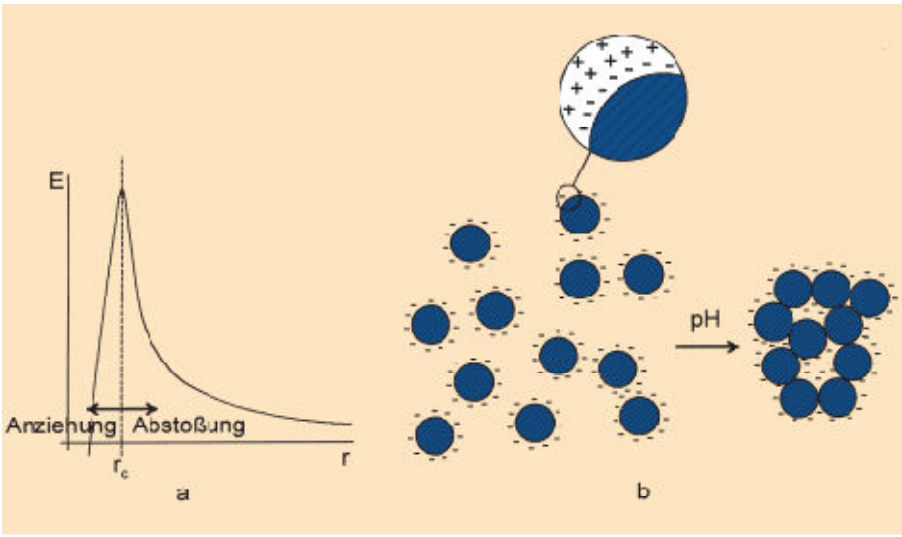



**Abbildung 1: pH-Wert Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von TEOS[6]**

Es sind aber auch zahlreiche wasserfreie Sol-Gel-Routen zur Herstellung siliciumhaltiger Gläser und Keramiken bekannt. Durch Kondensationsreaktionen bilden sich Oligomere, die durch ihre Größe im Nanometerbereich in geeigneten Medien als Sol vorliegen. Diese nanopartikuläre Dispersion wird durch die geringe Wechselwirkung der Partikel untereinander stabilisiert und ist auf Grund der Teilchengröße deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts optisch klar. Die auf diese Teilchen wirkende Schwerkraft ist im Vergleich zu den elektrostatischen Wechselwirkungen zu vernachlässigen. Grund für die Stabilisierung ist nach dem Sternschen Modell die Ausbildung einer Doppelladungswolke an der Oberfläche der Solteilchen, die zur Abstoßung führt.[7] Erreichen die Teilchen aber durch Überschreiten einer maximalen lokalen Konzentration einen kritischen Abstand (z. B. durch Verdampfen des Lösemittels), aggregieren die Nanopartikel zu größeren Teilchen mit einer insgesamt kleineren Oberfläche, was zu Trübung und dann Präzipitation führen kann.




*a: Stern-Potential und elektrostatische Stabilisierung; b: und Destabilisierung mit anschließender Gelbildung; $r_c$ = kritischer Radius; E = freie Enthalpie des Systems.*

**Abbildung 2: Stern-Potential an Solteilchen[7]**

Als zweiter Schritt folgt bei geeigneten Reaktionsparametern der Übergang vom Sol zum Gel. Beim Gelieren lagern sich die Solteilchen durch Entfernen des Lösemittels und/oder weitergehende Kondensationsreaktionen zu einem mit Restflüssigkeit gefüllten Netzwerk mit geringer mechanischer Stabilität zusammen.

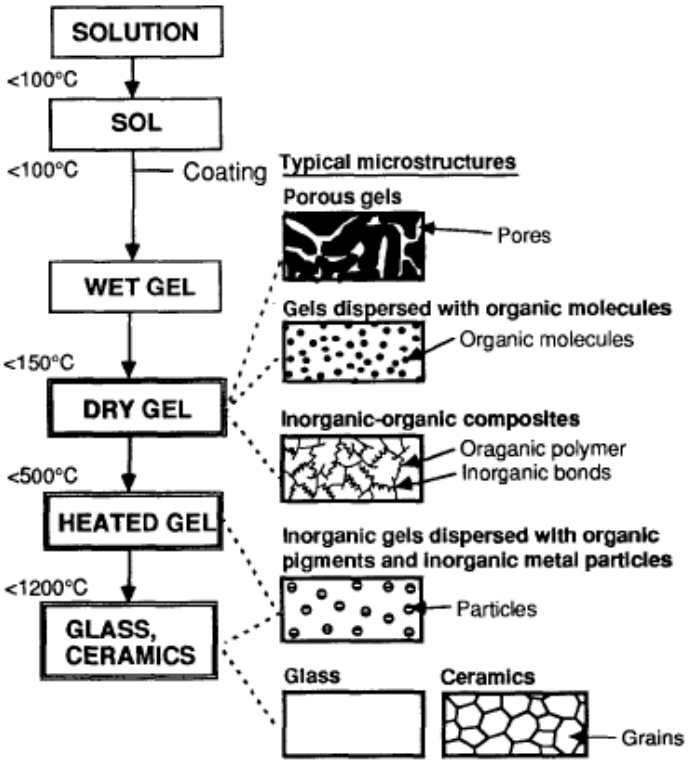



**Abbildung 3: Sol-Gel-Prozesse und die Mikrostruktur der Sol-Gel-Produkte**[2]

Dieses zweiphasige System lässt sich auf verschiedene Arten weiterverarbeiten. Wenn man das Gel stehen lässt, tritt Alterung ein, bei der sich die Phasen separieren und die flüssige Phase in einem offenen System verdunstet oder sich in einem geschlossenen System über der festen Phase absetzt. Durch konventionelle Trocknung über Wärmezufuhr schrumpft der Gelkörper unter erheblicher Verringerung der Porosität, wobei durch die Ausbildung neuer Bindungen zwischen vorher weit auseinander liegenden Reaktionspartnern die thermomechanische Stabilität zunimmt. Auf diese Weise können kompakte Volumenkörper, Schichten oder Fasern mit einstellbarer Restporosität synthetisiert werden. Die dritte Methode der Weiterverarbeitung ist das sog. superkritische Trocknen. Hier wird das vorhandene Lösemittel im Gel gegen flüssiges Kohlenstoffdioxid ausgetauscht, welches dann bei etwa Raumtemperatur unter sehr hohem Druck langsam entfernt wird. Bei diesem Trocknen entstehen keine Kapillarkräfte in den Gelporen, so dass die Struktur des Gels erhalten bleibt und somit sog. Aerogele mit bis zu 99 Volumenprozent Poren entstehen. Dieses Material

findet auf Grund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit als transparente Wärmedämmung in Fenstern oder dank seiner großen Oberfläche als Detektormaterial Verwendung.

### 1.1.1 Hydrolytischer Sol-Gel-Prozess

Die Mehrheit der in der Literatur beschriebenen Sol-Gel-Prozesse gehen von kondensationsträgen Precursoren wie z.B. Tetramethyl- (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) aus. Hauptgründe für den häufigen Einsatz dieser Edukte sind die gute Verfügbarkeit, der geringe Preis und die unkomplizierte Lagerung. Die kondensationsstabilen Siliciumalkoholate werden erst in der Reaktionslösung durch säure- bzw. basenkatalysierte Hydrolyse in kondensierbare Intermediate überführt. Neben der leichteren Handhabung kann diese notwendige Aktivierung zur Herstellung sphärischer Silikathohlkörper durch heterogene Hydrolyse an der Grenzfläche tensidstabilisierter hydrophiler Tröpfchen in einer W/O-Emulsion genutzt werden.[8]

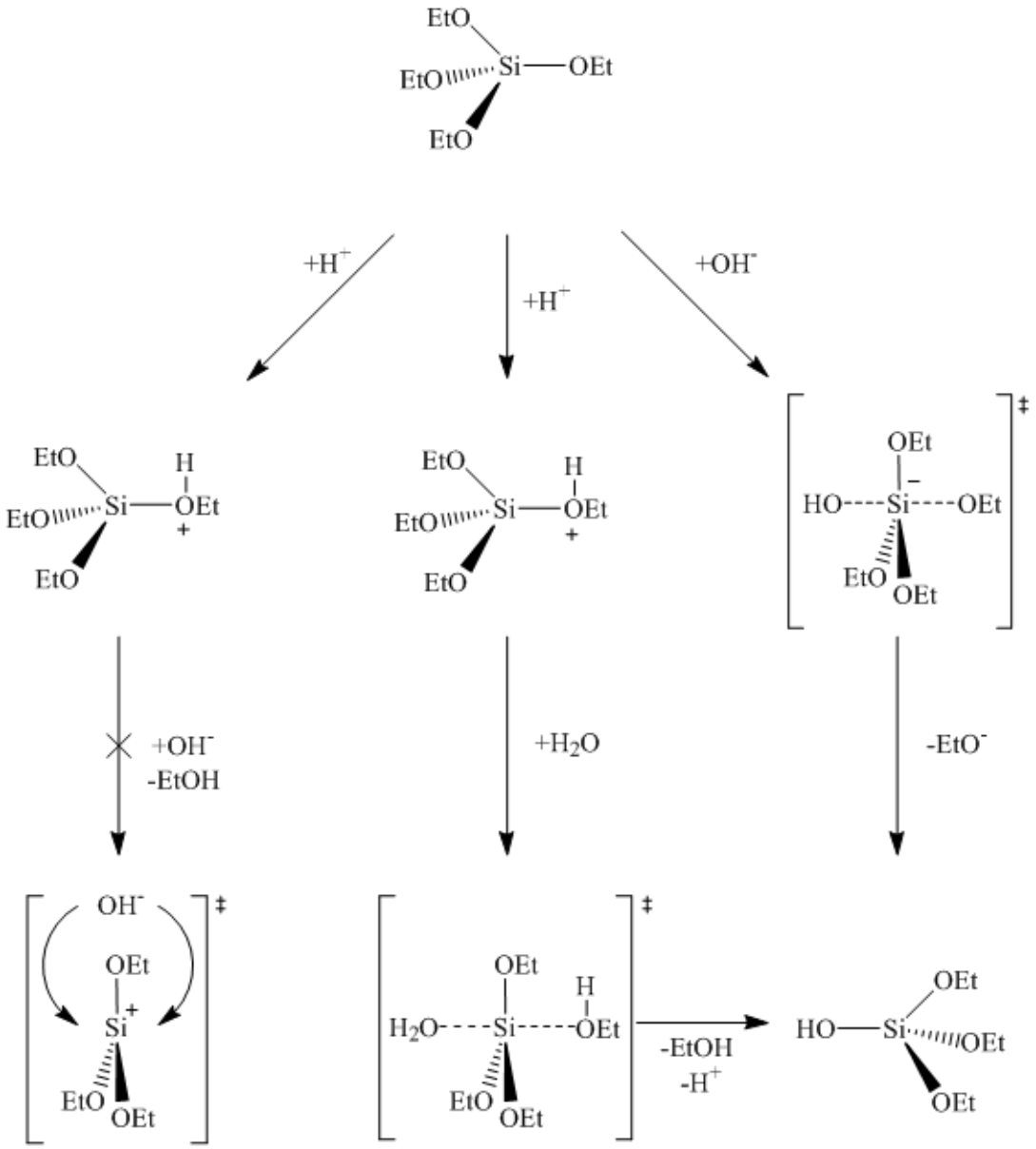



**Abbildung 4: Mechanismus der Hydrolyse von TEOS (sauer und basisch katalysiert)**

In der Literatur wird bei der sauer katalysierten Hydrolyse häufig ein $S_N1$-Mechanismus mit einem dreibindigen Übergangszustand angenommen[9] (s. Abb. 4 links). Dieser Mechanismus ist dann als wahrscheinlich anzunehmen, wenn bei der Verwendung unsymmetrisch substituierter enantiomerenreiner Edukte eine Racemisierung der Produkte zu beobachten ist und die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Siliciumprecursors abhängt. Holmes[10] und Corriu[11] konnten aber zeigen, dass bei Substitutionsreaktionen am Silicium die Konzentration des angreifenden Nukleophils Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat und diese je nach Reaktionsbedingungen nahezu quantitativ unter Retention bzw. Inversion abläuft. Somit ist sowohl für die säure- als auch die basenkatalysierte Hydrolyse von TEOS ein $S_N2$ Mechanismus zu formulieren (s. Abb. 4 mittig und rechts).[12]

### 1.1.2. Wasserfreier Sol-Gel-Prozess

Unter bestimmten Bedingungen ist die Hydrolyse zur Generierung kondensierbarer Zwischenprodukte unvorteilhaft. Sind z. B. bei dem Einsatz von Single-Source-Precursoren große Schichtdicken erwünscht, können Spannungsrisse beim Trocknen des Gels durch den Einsatz unhydrolysiert kondensierbarer Edukte vermieden werden.[13] Werden mehrere Precursoren zur Herstellung von Mehrkomponentensystemen eingesetzt, ist es möglich, dass die jeweiligen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten auch bei einer sorgfältigen Einstellung der Reaktionsbedingungen nicht aufeinander einstellbar sind, so dass Inhomogenitäten im Netzwerk die Folge sind. In diesen Fällen kann durch Kondensation unter Abspaltung von Säurechloriden oder -anhydriden die oxidische Matrix gebildet werden.

## 1.2. Bismutsilikate

Bismutsilikate der allgemeinen Zusammensetzung $R_3Si\text{-}O\text{-}BiR_2$ können auf zahlreichen Synthesewegen in verschiedenen Zusammensetzungen[14] sowohl kristallin als auch amorph dargestellt werden. Diese Verbindungen sind auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften als Werkstoff von besonderem Interesse. Die verschiedenen Synthesewege unterscheiden sich dabei in Hinblick auf Precursoreinsatz sowie erreichbarer Phasenreinheit, Homogenität und Kristallinität der Produkte.

Die Herstellung über das Schmelzen von Oxiden ist grundsätzlich möglich, der Einsatz des Sol-Gel-Verfahrens ermöglicht aber im allgemeinen eine homogenere Metalloxidverteilung im Glas.[15] Das Endprodukt wird hierbei durch Kalzinierung des Xerogels erhalten und kann durch Schmelzen, bei dem die homogene Verteilung erhalten bleibt, weiterverarbeitet werden. Durch Ziehen aus dem Sol bzw. Dip- oder Spincoating können Fasern, Dünnfilme und Beschichtungen gewonnen werden, die auf Grund ihres günstigen Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche ohne Rissbildung getrocknet werden können und somit ohne weitere Verarbeitung als Werkstoff einsetzbar sind.

### 1.2.1. Kristalline Bismutsilikate

**Schmelzflusssynthese**

Das Zusammenschmelzen der entsprechenden Oxide ist seit den 1960er Jahren die gängigste Methode zur Synthese von Bismutsilikaten. Hierzu werden $Bi_2O_3$ und $SiO_2$ durch gemeinsames Nass- und Trockenmahlen homogenisiert und in einem Platintiegel bis zum Schmelzfluss erhitzt. Die bekannten kristallinen Bismutsilikate $Bi_4(SiO_4)_3$ (Eulytin),[16] $Bi_2SiO_5$[17] und $Bi_{12}SiO_{20}$[18] sind auf diesem Weg darstellbar. Eine weitere beschriebene Synthesevorschrift ist wegen der fehlenden Durchmischung der Precursoren auf molekularer Ebene ein Grenzfall zwischen Schmelzfluss- und Sol-Gel-Synthese. Hierbei werden $Bi_2O_3$ und $SiO_2$ in einem geeigneten organischen Lösemittel dispergiert, mittels Spincoating auf ein platinbeschichtetes Siliciumsubstrat aufgetragen und bei 923 K getempert.[19]

**Sol-Gel-Synthese**

Das Sol-Gel-Verfahren wird vor allem zur Darstellung kristalliner Bismutsilikatdünnfilme und -pulver mit der Summenformel $Bi_{12}SiO_{20}$ verwendet. Hierbei unterscheidet sich der Precursoreinsatz je nach Vorschrift erheblich. Die übliche Methode zur Synthese eines homogenen Bismut-Silicium-Sols auf hydrolytischem Weg ist das gemeinsame Auflösen von Bismutnitrat und Tetraethylorthosilikat in angesäuerten Glykolethern $ROC_2H_4OH$ ($R = CH_3$[20], $C_2H_5$[21]). Aus dieser Lösung bildet sich dann nach Hydrolyse und Kondensation ein Sol, das zur Herstellung von Dünnfilmen mittels Spincoating auf ein Silicium- bzw. Platinsubstrat aufgetragen wird und nach Entfernung des Lösemittels und anschließendem Tempern bei 800 K bis 1000 K als kristalline Schicht auf dem Substrat vorliegt.

### 1.2.2. Amorphe Bismutsilikate

Bismut(III)-oxid ist gelbes Pulver, wodurch bei hohen Bismutoxidkonzentrationen im Glas eine Gelbfärbung auftritt. Bismutsilikatgläser weisen einen hohen Brechungsindex und eine hohe Nichtlinearität auf, so dass sie bei der Herstellung von Lichtleiterkabeln Verwendung finden.[22, 23] Das Glas ist wegen seiner oxidischen Matrix dielektrisch. Bei der Reduktion von Bismutsilikatglas mit Wasserstoff wird das Bismutoxid zu metallischem Bismut reduziert, so dass die oberflächennahen Schichten des Glases halbleitend werden und diese Werkstücke einen kondensatorähnlichen Aufbau bekommen. Die reduzierten Schichten haben eine granulare Struktur, in welcher die Ladung durch thermisch aktivierte Sprünge transportiert

wird.[24] Ein möglicher weiterer Verwendungszweck ist der Ersatz von Bleikristall, das wegen seines hohen Brechungsindex zur Herstellung hochwertiger Trinkgläser verwendet wird. Bismutoxid[25] ist im Gegensatz zu Bleiverbindungen nicht toxisch, da es schlechter resorbiert werden kann und es sich somit nicht im Körper anreichert.[26]

**Schmelzflusssynthese**

Die Synthese von Bismutsilikatgläsern ist in jeder Zusammensetzung durch das Zusammenschmelzen von Siliciumoxid und Bismutoxid bzw. -nitrat möglich.[27] Durch schnelles Abkühlen der Schmelze wird eine Kristallisation verhindert, durch 24-stündiges Tempern dieser Gläser können die in Kap. 1.2.1 vorgestellten kristallinen Phasen entstehen.[28]

**Sol-Gel-Synthese**

Im Vergleich zu den zahlreichen Artikeln zur Schmelzflusssynthese von Bismutsilikatgläsern liegen nur wenige Arbeiten über die Synthese von amorphen Bismutsilikaten über das Sol-Gel-Verfahren vor.[29] In Anbetracht der verfahrensbedingten Vorteile des Sol-Gel-Verfahrens wie Homogenität, Phasenreinheit der Produkte und milde Prozessbedingungen stellt sich somit die Frage nach dem Grund für dieses Ungleichgewicht. Unabhängig von der Syntheseroute werden in keinem verfügbaren Artikel produkt- oder verfahrenstechnische Probleme bei der Synthese von kristallinen oder amorphen Bismutsilikaten beschrieben. Somit besitzen Bismutsilikatgläser, welche über das Sol-Gel-Prozesses dargestellt werden, nicht die allgemein beschriebenen produktqualitätsbezogenen Vorteile.[15] Ansatzpunkte für eine Etablierung der Synthese von Bismutsilikatgläser über das Sol-Gel-Verfahren sind somit die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Precursoren und die Ausnutzung der niedrigeren Temperaturen im Syntheseverlauf, welche neue Einsatzbereiche für die zu erzeugenden Bismutsilikatgläser z. B. in anorganisch-organischen Hybridmaterialien eröffnen.

## 1.3. Einfluss von Mikrowellenstrahlung

Die Erhitzung eines Reaktionsgemisches mittels Mikrowellenstrahlung erfolgt durch direkte Anregung polarer Moleküle in einem elektromagnetischen Feld. Anders als bei klassischer Erwärmung wird somit die innere Energie der Moleküle im Reaktionsgefäß durch dielektrische Verluste direkt und nicht durch Konduktion und Konvektion indirekt erhöht.

Das Temperaturprofil ist bei diesen beiden Methoden somit typischerweise invers, so dass sich mikrowellenangeregte Proben von innen nach außen erhitzen. (s. Abb. 5)

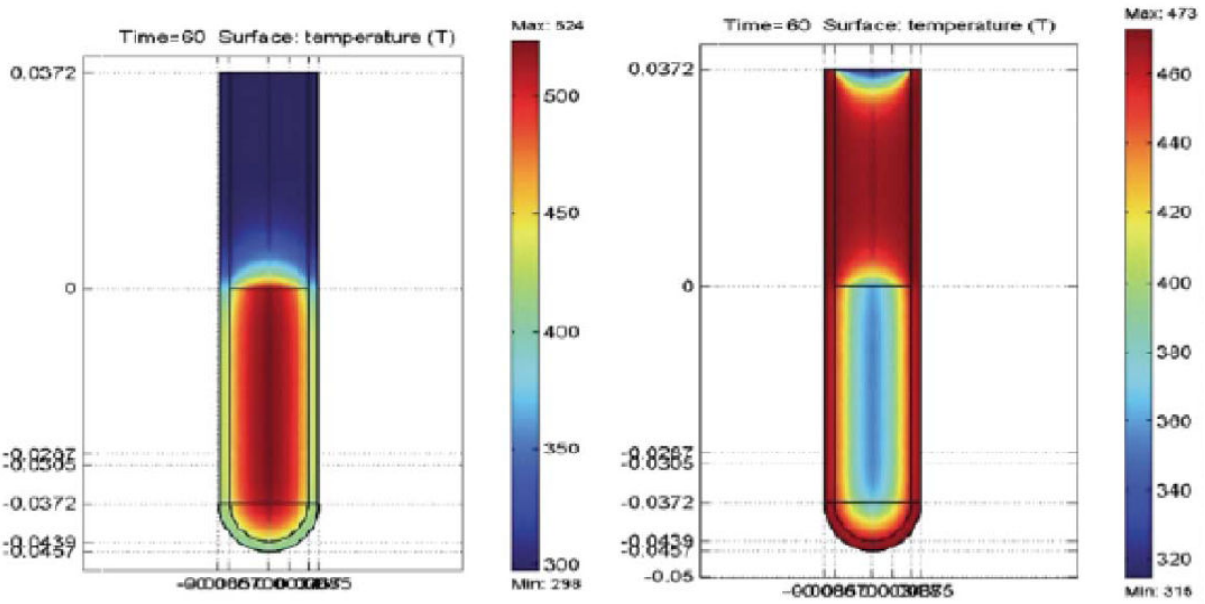



**Abbildung 5: Typisches Temperaturprofil einer polaren Probe bei elektromagnetischer bzw. klassischer Erhitzung[30]**

Diese beschriebenen verfahrensbedingten Eigenschaften stellen besondere Anforderungen an die Reaktionsführung, können aber zahlreiche Vorteile mit sich bringen. Die wichtigsten sind die selektive Erhitzung polarer Moleküle in einer unpolaren Reaktionsumgebung,[31] die Überhitzung eines absorbierenden Lösemittels über seinen Siedepunkt[32] und die Bildung von sog. Hot Spots.[33] Dies sind Bereiche mit einer Größe von ca. 100 µm, in denen vor allem in lösemittelfreien Reaktionen bis zu 200 K höhere Temperaturen als im Rest der Probe entstehen, was auf Unregelmäßigkeiten in den dielektrischen Eigenschaften des Materials oder der Stärke des Mikrowellenfeldes zurück zu führen ist.

In den vergangenen 20 Jahren hat Mikrowellenstrahlung als nicht konventionelle Methode zur Erhitzung von Reaktionsansätzen steigende Bedeutung erlangt. Besonders in der organischen Chemie ermöglichte hierbei die Entwicklung zuverlässiger Mikrowellengeräte eine steigende Anzahl von Veröffentlichungen ab dem Jahr 2001.

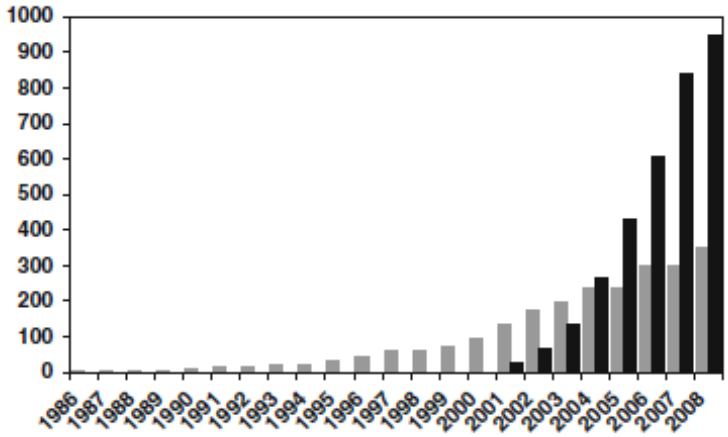



**Abbildung 6: Veröffentlichungen über Mikrowellen unterstützte Synthese[34]**

Die grauen Balken stehen hierbei für die Anzahl der Artikel mit Bezug zu Mikrowellen unterstützter organischer Synthese in ausgewählten Journalen (J. Org. Chem., Org. Lett., Tetrahedron, Tetrahedron Lett., Synth. Commun., Synthesis und Synlett.). Die schwarzen Balken repräsentieren die Anzahl an Publikationen in ca. 50 Journalen, die Experimente in speziellen Mikrowellenreaktoren unter adäquater Prozesskontrolle beschreiben.

In dem breiten Feld der Anwendungsmöglichkeiten für Mikrowellengeräte sind vor allem die in der Literatur beschriebenen lösemittelfreie Reaktionen[35] von Interesse für die Synthese und Thermolyse von Siliciumcarboxylaten. Mikrowellenstrahlung bietet bei der Erhitzung von chemischen Ansätzen Vorteile, welche die Optimierung zahlreicher Prozesse ermöglichen. Als wichtigste Faktoren sind hierbei eine üblicherweise stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und verbesserte Ausbeuten unter milden präparativen Bedingungen zu nennen. Die Effekte, welche diese Vorteile bedingen, lassen sich in thermische und nicht-thermische unterteilen. Die beschriebenen thermischen Effekte sind hierbei die o. a. Überhitzung des Lösemittels bzw. die Bildung von Hot Spots im Reaktionsgefäß. Die Bedeutung nicht-thermischer Effekte wird hingegen in der Literatur kontrovers diskutiert.[30] So wird postuliert, dass der präexponentielle Faktor A der Arrhenius'schen Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
A = präexponentieller Faktor
$E_A$ = Aktivierungsenergie
R = allg. Gaskonstante
T = Temperatur

bei Reaktionen erhöht wird, in denen ein Übergangszustand mit erhöhter Polarität durchlaufen wird,[36] was in der Ausrichtung der Dipole und der damit verbundenen erhöhten Wahrscheinlichkeit reaktiver Stöße im stark polarisierenden Mikrowellenfeld begründet liegt. Ein weiterer Faktor, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit durch nicht thermische Effekte erhöht, ist die Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Reaktion durch die Verringerung der Entropie im Übergangszustand.[37]

## 1.4 Nomenklatur von Siloxanen

Vor allem in der Sol-Gel-Chemie stellen Siloxane bei der Bildung von Silikatgläsern eine wichtige Zwischenstufe dar, sie entstehen durch Kondensation zweier oder mehrerer $Si(OR)_4$-Moleküle. Bei der Aufnahme eines $^{29}$Si-NMR-Spektrums hängt dabei die chemische Verschiebung des in Resonanz tretenden $^{29}$Si-Kerns in erster Linie von der Anzahl der direkt an ihn gebundenen -O-$SiR_3$-Gruppen ab. Die erhaltenen Signalgruppen werden dem Substitutionsgrad entsprechend mit Q0 bis Q4 bezeichnet.

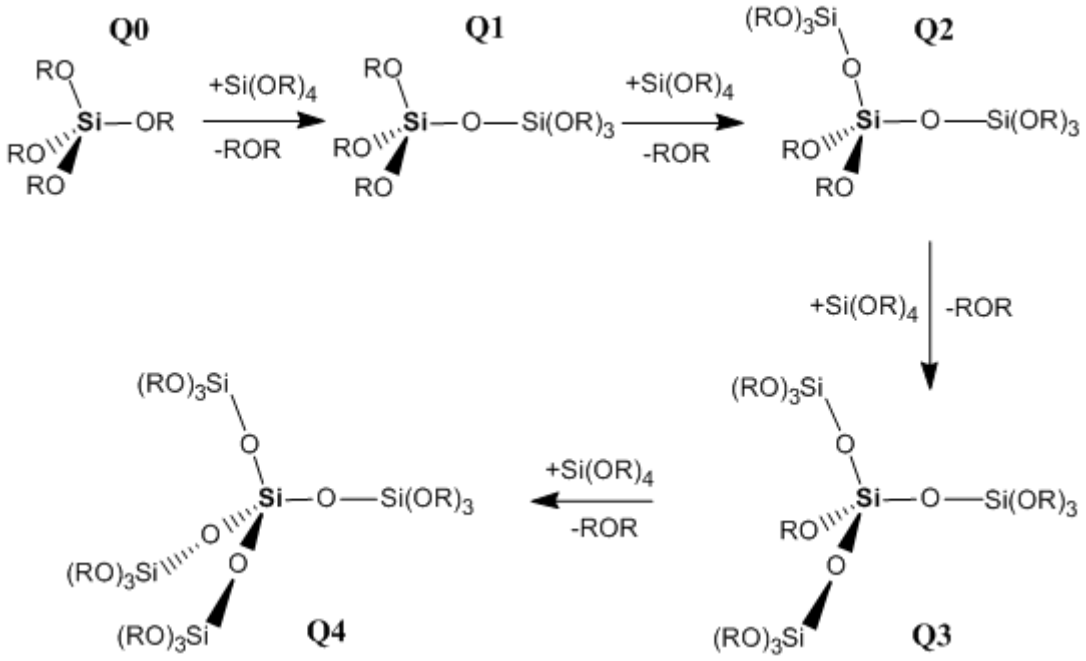



**Abbildung 7: Nomenklatur des zentralen Siliciumatoms in Abhängigkeit seines Substitutionsgrades**

Die Bezeichung bezieht sich dabei immer auf den in Resonanz tretenden $^{29}$Si-Kern. Der Vernetzungsgrad des an ihn gebundenen -O-$SiR_3$-Rests hat nur geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung, bewirkt aber eine Aufspaltung in Signalgruppen. Bei guter Auflösung lassen sich im $^{29}$Si-NMR-Spektrum die verschiedenen -O-$SiR_3$-Reste mit Unterschieden in der chemischen Verschiebung im Bereich um 0,1 ppm erkennen.

# 2. Problemstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuartiger Siliciumprecursoren für die Darstellung von Spezialgläsern über das Sol-Gel-Verfahren. Diese Precursoren müssen dazu in Abhängigkeit von der Methode der Weiterverarbeitung spezifische Eigenschaften in den Bereichen Thermolyse- bzw. Hydrolysegeschwindigkeit und Kondensierbarkeit aufweisen. Die Verbindungsklasse der Siliciumcarboxylate bietet in Abhängigkeit von den Substituenten hierbei ein breites Spektrum.

Ausgehend von literaturbekannten Präparationsvorschriften sollen folglich aliphatische und aromatische Siliciumcarboxylate mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad dargestellt und charakterisiert werden. Die präparativ schlecht zugänglichen hochfluorierten Siliciumcarboxylate werden dabei in Anbetracht der zu erwartenden stark polaren Zwischenstufen im Mikrowellenfeld synthetisiert, um Reaktionszeit, Spezifität und Ausbeute im Vergleich zu den klassisch erhitzten Reaktionsansätzen zu verbessern. Bei der Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte nimmt die $^{29}$Si-NMR-Spektroskopie einen herausragenden Stellenwert ein. In Anbetracht der wenigen literaturbekannten chemischen Verschiebungen soll folglich eine eigene $^{29}$Si-NMR-Spektrenbibliothek angelegt und durch Vergleich mit Daten aus der Einkristallstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie anderer Kerne belegt werden.

Abschließend sollen durch Thermolyse und Hydrolyse der hergestellten Siliciumprecursoren in Anwesenheit geeigneter Bismutsalze Silikatgläser mit unterschiedlichem Bismutoxidgehalt auf verschiedenen Sol-Gel-Routen synthetisiert werden.

# 3. Eigene Ergebnisse

## 3.1 Erstellung einer Bibliothek von $^{29}$Si-NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen

Das wichtigste Werkzeug zur Untersuchung der Reaktionsprodukte ist die NMR-Spektroskopie. Um in der Lage zu sein, verschiedene Zwischenprodukte der Reaktionskaskade

$$SiCl_4 + RCOOH \longrightarrow SiCl_3OOCR + HCl$$
$$SiCl_3OOCR + RCOOH \longrightarrow SiCl_2(OOCR)_2 + HCl$$
$$SiCl_2(OOCR)_2 + RCOOH \longrightarrow SiCl(OOCR)_3 + HCl$$
$$SiCl(OOCR)_3 + RCOOH \longrightarrow Si(OOCR)_4 + HCl$$

durch $^{29}$Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen zu identifizieren, wird eine Bibliothek von NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen erstellt.

Um die Vergleichbarkeit der erhaltenen Spektren verschiedener teilsubstituierter Zwischenstufen einer einzelnen Verbindung bzw. der verschiedener Verbindungen untereinander zu gewährleisten, ist Referenzierung auf einen Standard nötig. Als besonders praktikabel hat sich dabei das Beziehen aller Produktpeaks auf das Signal von $SiCl_4$ bei einer chemischen Verschiebung von δ (TMS) = -18,2 ppm erwiesen. Dieses Signal ist als Referenz geeignet, da die chemische Verschiebung von $SiCl_4$ von der Polarität des Lösemittels unabhängig ist.[38] Zudem ist $SiCl_4$ in allen verwendeten Reaktionsgemischen löslich, bei Abschluss der Reaktion in vielen Ansätzen noch in detektierbarer Menge vorhanden und verhindert das Einschleppen von Wasser, da es selbst ein starkes Trocknungsmittel ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der nukleophilen Substitution des Chlorids gegen die verschiedenen eingesetzten Carbonsäuren am Silicium ist stark temperaturabhängig und ist bei Raumtemperatur nahezu null. Folglich ist es prinzipiell möglich, durch regelmäßige Probenentnahme mit anschließender Kühlung der Probe auf Raumtemperatur das Verhältnis gleichzeitig vorhandener verschiedener Substitutionsstufen zu detektieren. Für **2** werden $^{29}$Si-NMR-Spektren im Abstand von Stunden, bei der Erhitzung durch Mikrowellenstrahlung bzw. im Abstand von Tagen bei der Umsetzung im Ölbad aufgenommen (s. Kap.3.2.1.2). In diesen zeitaufgelösten Spektren sind aber zu keinem Zeitpunkt der Reaktion mehr als drei

Substitutionsstufen in detektierbarer Konzentration vorhanden. Folglich ist diese Methode besser geeignet, bei präparativem Interesse an Zwischenstufen den optimalen Zeitpunkt einer Reaktionsunterbrechung zu finden. Man quantifiziert auf diese Weise zudem den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und -geschwindigkeit.

Will man folglich die gleichzeitige Bildung aller 5 Substitutionsstufen provozieren, um die chemischen Verschiebungen aller Substitutionsstufen in einem einzigen $^{29}$Si-NMR-Spektrum zu erhalten, ist $SiCl_4$ im Überschuss zu der Carbonsäure zuzugeben. Der Verbleib detektierbarer $SiCl_4$-Konzentrationen im Reaktionsgemisch ist für die Referenzierung der gemessenen Proben nötig. Es werden im Laufe der bis zu 24-stündigen Reaktion erhebliche Mengen $SiCl_4$ mit dem entstehenden HCl-Gas im Stickstoffschutzgasstrom mitgerissen. Darüber hinaus ist vor allem bei den reaktiveren Carbonsäuren mit einer erhöhten Konzentration an höhersubstituierten Produkten zu rechnen. Folglich werden alle hergestellten Verbindungen zur Erstellung von Referenzwerten in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 mit $SiCl_4$ umgesetzt.

$SiCl_4$ besitzt den niedrigsten Siedepunkt aller beteiligten Edukte, so dass die Refluxtemperatur aller durchgeführten Reaktionen niedriger als bei einer Einwaage in einem stöchiometrischen Verhältnis ist. Dies führt zu einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit und reduziert bei den perfluorierten Carbonsäuren die Konzentration an vollständig substituiertem Produkt nach Abschluss der Reaktion unter die Nachweisgrenze des verwendeten $^{29}$Si-NMR-Spektrometers (s. Abb. 12 und 20). Allgemein lässt sich aber auf diese Art und Weise für jede verwendete Carbonsäure zeigen, dass die einzelnen Substitutionsstufen eine ähnliche Reaktivität besitzen und somit nach Abschluss der Reaktion die Zwischen- und Endprodukte nebeneinander im Reaktionsgemisch vorliegen. Die Proben, die im Mikrowellengerät synthetisiert werden, weisen hierbei eine andere Produktverteilung als die im Ölbad synthetisierten auf, was einen Hinweis auf einen mikrowellenspezifischen Effekt gibt Dieser liegt zum einen in der selektiven Erhitzung der polaren Zwischenstufen, welche im Gegensatz zu dem tetraedrischen $SiCl_4$ ein äußeres Dipolmoment besitzen und die eingestrahlte Mikrowellenstrahlung absorbieren. Zum anderen führt eine Herabsetzung der Entropie durch die Ausrichtung der Carbonsäuren zu den teilsubstituierten Siliciumcarboxylaten im stark polarisierenden Feld der Mikrowelle zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit reaktiver Stöße dieser Moleküle.

Die Reaktionsmischungen werden nach Abschluss der Reaktion ohne weitere Aufarbeitung in NMR-Tefloninliner abgefüllt und die chemische Verschiebung verschiedener Kerne mit $CD_3CN$ als externem Standard bestimmt, um eine Wechselwirkung zwischen dem deuterierten Lösemittel und der Probe auszuschließen. Im folgenden Abschnitt werden die in den dargestellten Verbindungen detektierbaren Kerne näher betrachtet und auf ihre Eignung zur Detektierung des Reaktionsfortschritts geprüft.

| Kern | $^{1}H$ |
|---|---|
| I | ½ |
| Natürliche Häufigkeit | 99,985 % |
| $\gamma \cdot 10^{-8}$ in $T^{-1}s^{-1}$ | 2,6738 |
| Rel. Empfindlichkeit | 1,00 |

Im $^{1}H$-NMR-Spektrum nimmt mit steigendem Umsatz die Intensität des Signals bei einer chemischen Verschiebung von ca. 13 ppm ab. Die Intensität dieses stark entschirmten Säureprotons ist zur Konzentration der unreagierten Carbonsäure proportional, da bei der Reaktion freiwerdendes HCl aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Es wird bei der praktischen Arbeit aber deutlich, dass unreagiertes $SiCl_4$ im Laufe der Reaktion durch den Schutzgasstrom in erheblichem Maße mitgerissen wird und somit häufig trotz des stöchiometrischen Einsatzes von $SiCl_4$ und Carbonsäure am Ende der Reaktion eine erhebliche Menge freier, unreagierter Säure vorliegt. Folglich ist die Anwesenheit eines auf das Säureproton beziehbaren Signals nur bei Einsatz eines $SiCl_4$-Überschusses ein Hinweis auf eine nicht abgeschlossene Reaktion.

| Kern | $^{13}C$ |
|---|---|
| I | ½ |
| Natürliche Häufigkeit | 1,10 % |
| $\gamma \cdot 10^{-8}$ in $T^{-1}s^{-1}$ | 0,6724 |
| Rel. Empfindlichkeit | $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ |

$^{13}C$-NMR-Spektroskopie ist besser zur Feststellung des Reaktionsfortschritts geeignet, da vor allem das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe bei Austausch des sauren Protons gegen Silicium seine chemische Verschiebung ändert. Eine Quantifizierung der Integrale eines $^{13}C$-Spektrums ist im allgemeinen nicht möglich, weil neben der Anzahl der Kerne auch die Bindungspartner die Intensität des Signals beeinflussen. In diesem Fall aber liefert ein Vergleich der Integrale des selben Kohlenstoffatoms in verschiedenen nebeneinander vorliegenden Verbindungen einen guten Hinweis auf die Konzentrationsverhältnisse der Substitutionsstufen zueinander.

In der $^{13}C$-NMR-Spektroskopie spielt die Probenvorbereitung und die Messzeit eine erhebliche Rolle für die Qualität des Spektrums. Die geringe natürliche Häufigkeit des $^{13}C$-Kerns macht die Herstellung hochkonzentrierter Lösungen oder großer Schichtdicken

erforderlich, um die Anzahl der in Resonanz tretenden $^{13}C$-Kerne zu erhöhen. Die Konzentration ist durch das Abfüllen der unaufbereiteten Reaktionslösung begrenzt, der Durchmesser der NMR-Röhrchen kann durch die Geometrie des Probenkopfes 5mm nicht überschreiten und wird durch den nötigen Einsatz von Tefloninlinern mit deuterierten Lösemitteln als externem Standard noch verringert. Folglich muss zur Qualitätssteigerung des Spektrums die Messzeit erheblich verlängert werden. Grund dafür ist, dass sich die Intensität der Signale im Verhältnis zum Rauschen bei einer Erhöhung der Scananzahl um n nur um den Faktor $\sqrt{n}$ verbessert. Ein weiteres Problem ist die mit den vorhandenen Geräten nicht mögliche Entkopplung von $^{13}C$- und $^{19}F$-Kernen. Durch die damit auftretende Aufteilung in Multipletts sinkt die Signalintensität zusätzlich.

| Kern | $^{19}F$ |
|---|---|
| I | ½ |
| Natürliche Häufigkeit | 100 % |
| $\gamma \cdot 10^{-8}$ in $T^{-1}s^{-1}$ | 2,5161 |
| Rel. Empfindlichkeit | $8{,}33 \cdot 10^{-1}$ |

$^{19}F$-Spektren sind im Hinblick auf Messzeit und Signalschärfe mit $^{1}H$-NMR vergleichbar und werden bei Detektierbarkeit durch den Probenkopf standardmäßig mitgemessen. Je nach Größe des organischen Rests ist der in Resonanz tretende $^{19}F$-Kern bis zu 6 Bindungen vom zentralen Silicium entfernt. Folglich werden die Änderungen der elektronischen Umgebung bei freier bzw. reagierter Säure relativ gering. Da aber die Empfindlichkeit beim $^{19}F$-NMR sehr hoch ist, lassen sich auch hier verschiedene Substitutionsstufen am Silicium unterscheiden.

| Kern | $^{29}Si$ |
|---|---|
| I | ½ |
| Natürliche Häufigkeit | 4,67 % |
| $\gamma \cdot 10^{-8}$ in $T^{-1}s^{-1}$ | -0,5314 |
| Rel. Empfindlichkeit | $3{,}69 \cdot 10^{-3}$ |

Da Silicium im Zentrum aller dargestellten Verbindungen steht und die verschiedenen Substitutionsstufen des Zentralatoms untersucht werden, spielt die $^{29}Si$-NMR-Spektroskopie eine herausragende Rolle in der Analytik dieser Verbindungen. Die aufgenommenen Spektren zeigen die Änderung der elektronischen Umgebung des Zentralatoms mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und ermöglichen zudem eine Identifizierung der für den weiteren Einsatz der hergestellten Precursoren wichtigen Kondensationsprodukte. Eine weitere Information, die sich aus dem Spektrum entnehmen lässt, ist die Abschirmung des zentralen Siliciumatoms durch die gebundenen Substituenten. Der absolute Betrag der chemischen Verschiebung ermöglicht somit ergänzend zu der Kristallstruktur einen Vergleich der Bindungsverhältnisse in Lösung.

Um die Vergleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten, werden die Proben, die entsprechend ihrer jeweiligen Vorschrift (s. Kapitel 3.2) hergestellt werden, nach Beendigung der Reaktion unter Feuchtigkeitsausschluss in einen Tefloninliner gefüllt und die chemische Verschiebung wird mit $CD_3CN$ als externem Standard bestimmt. Der bei der angegebenen Frequenz in Resonanz tretende Siliciumkern wird in den Tabellen fett gedruckt. Die Basislinie der erhaltenen $^{29}$Si-NMR-Spektren wird nach dem Whittaker-Smoother-Verfahren[39] korrigiert, um das starke und verbreiterte Signal der verwendeten Glas-NMR-Röhrchen zu subtrahieren.

3.1.1 Siliciumtetraacetat (**1**)

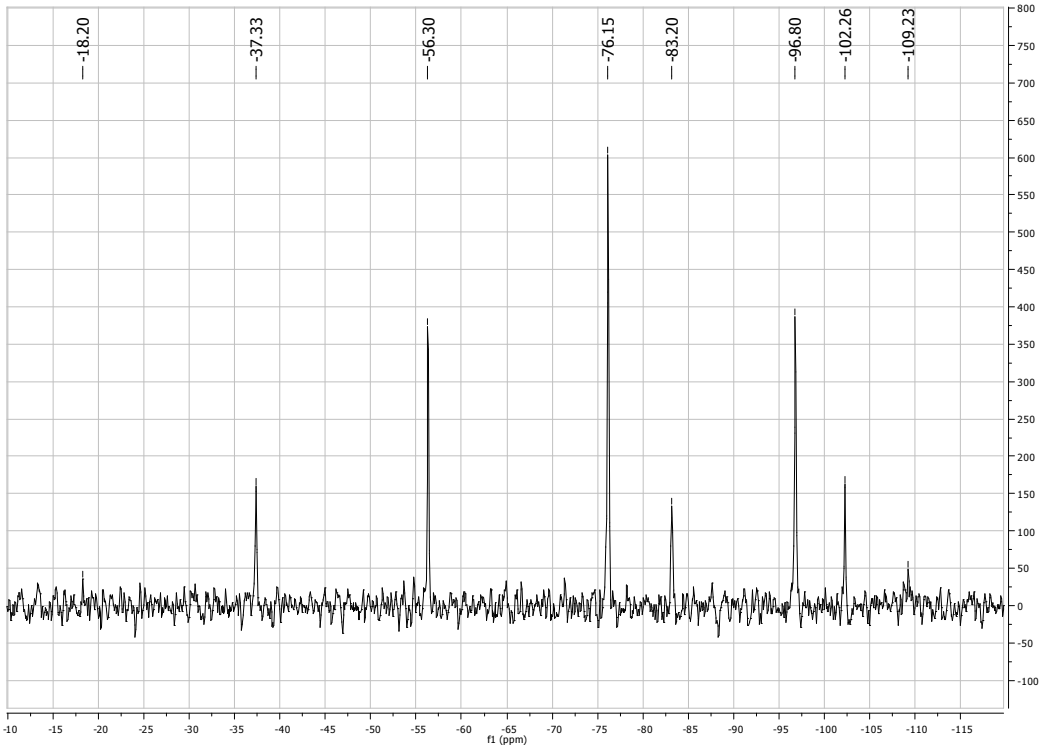
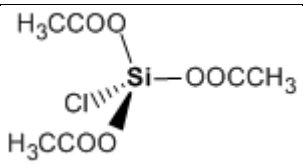
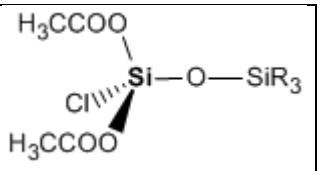



**Abbildung 8: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCCH_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4) und seiner Siloxane**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Q0** | | |
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCCH_3)$ | -37,3 | 19,1 |
| **Si**$Cl_2(OOCCH_3)_2$ | -56,3 | 20,0 |
| **Si**$Cl(OOCCH_3)_3$ | -76,2 | 19,9 |
| **Si**$(OOCCH_3)_4$ | -96,8 | 20,6 |
| **Q1** | | |
| $(CH_3COO)_2Cl$**Si**$OSiR_3$ | -83,2 | 0 |
| $(CH_3COO)_3$**Si**$OSiR_3$ | -102,3 | 19,1 |
| **Q2** | | |
| $(CH_3COO)_2$**Si**$(OSiR_3)_2$ | -109,2 | 0 |

$SiCl_4$ wird in 1,4-Dioxan gelöst und im Verhältnis 1 : 1 : 0,1 mit Essigsäure bzw. -anhydrid umgesetzt. Nach 90 minütiger Erhitzung durch Mikrowellenstrahlung (300 W, Luftkühlung) bis zum Rückfluss bei 450 K wird eine Probe der Reaktionslösung entnommen und unter Feuchtigkeitsausschluss in einen Tefloninliner abgefüllt. Mit $CD_3CN$ als externem Standard wird ein $^{29}$Si-NMR-Spektrum aufgenommen und sowohl mit einem $^{13}C\{^1H\}$- als auch einem $^{13}$C-Spektrum verglichen. Die Spektren belegen die hohe Reaktivität der Essigsäure und die Thermolyseempfindlichkeit des Siliciumtri- und -tetraacetats. Die gebildeten Siloxane sind stärker entschirmt als die entsprechenden Monomere, die Substitution von $-OOCCH_3$ durch $-OSiR_3$ bewirkt eine Änderung der chemischen Verschiebung um 6 - 7 ppm.

| | |
|---|---|
|  |  |
| δ: -76,2 ppm | δ: -83,2 ppm |
| Δδ: 7,0 ppm | |

Die Elektronendichte des angreifenden -$OSiR_3$-Nukleophils ist abhängig vom Rest (R = Cl, $OOCCH_3$). Dies beeinflusst ebenfalls die elektronische Abschirmung des angegriffenen $^{29}$Si-Kerns in geringem Maße, so dass bei unterschiedlichen Resten R entsprechend viele Signale mit einem Abstand von 0,1 - 0,2 ppm (s. Kap. 3.1.3) zu erwarten sind. Bei dem aufgenommenen Kernresonanzspektrum von **1** sind die Signale nicht in Gruppen angeordnet. Somit werden die erhaltenen Signale symmetrischen Siloxanen mit der Formel $(H_3CCOO)_2ClSi\text{-}O\text{-}SiCl(OOCCH_3)_2$ und $(H_3CCOO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OOCCH_3)_3$ zugeordnet.

Die aufgenommenen $^{13}$C{1H}-NMR-Spektren belegen ebenfalls das gleichzeitige Vorhandensein verschieden substituierter Verbindungen. Die in Resonanz tretenden $^{13}$C-Kerne der Carboxyl- und der Methylgruppe werden mit steigendem Substitutionsgrad des zentralen Siliciumatoms stärker entschirmt.

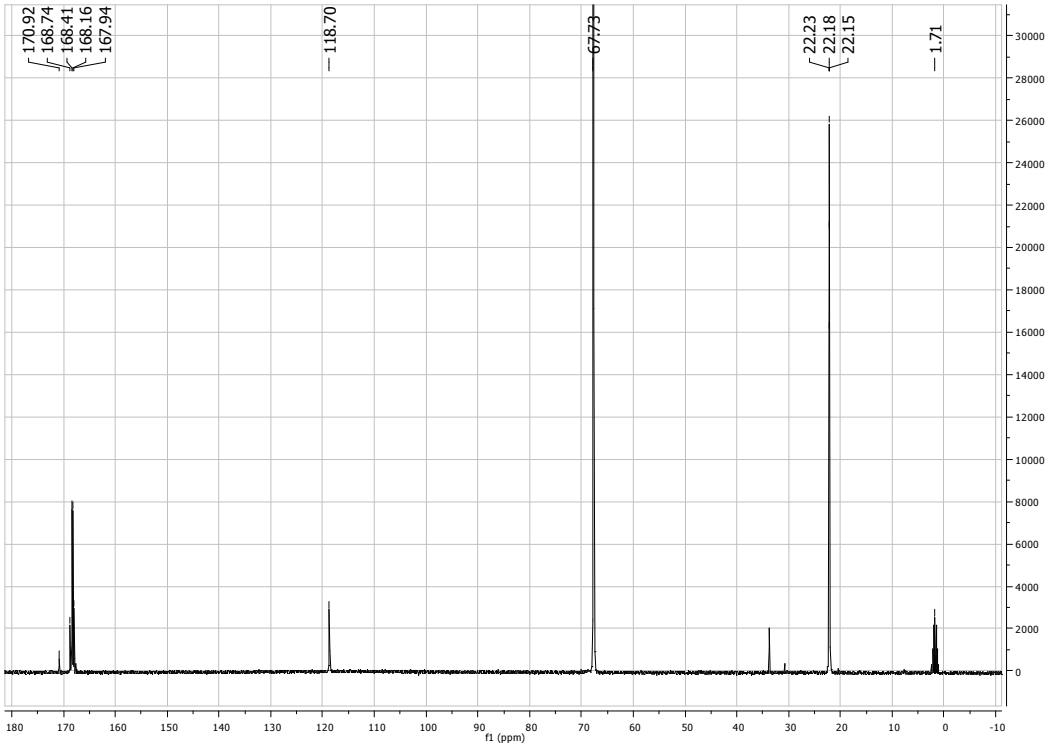



**Abbildung 9: $^{13}$C-NMR-Spektrum von $Si(OOCCH_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4) und seiner Siloxane**

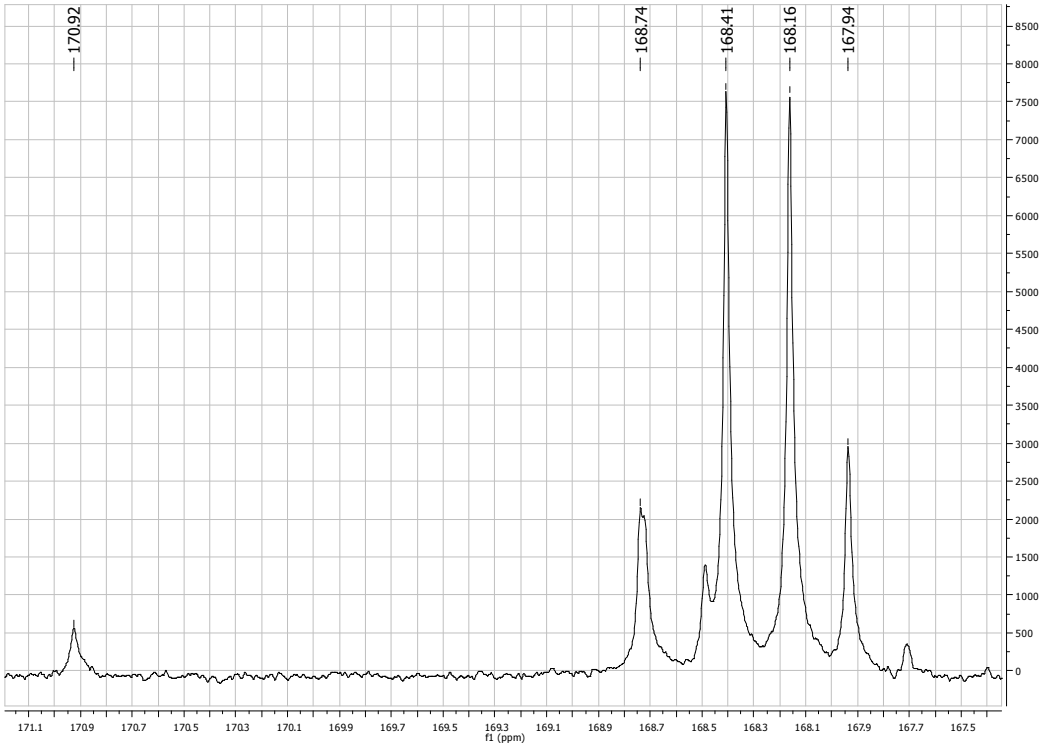



**Abbildung 10: Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum im Bereich der Carboxylgruppe**

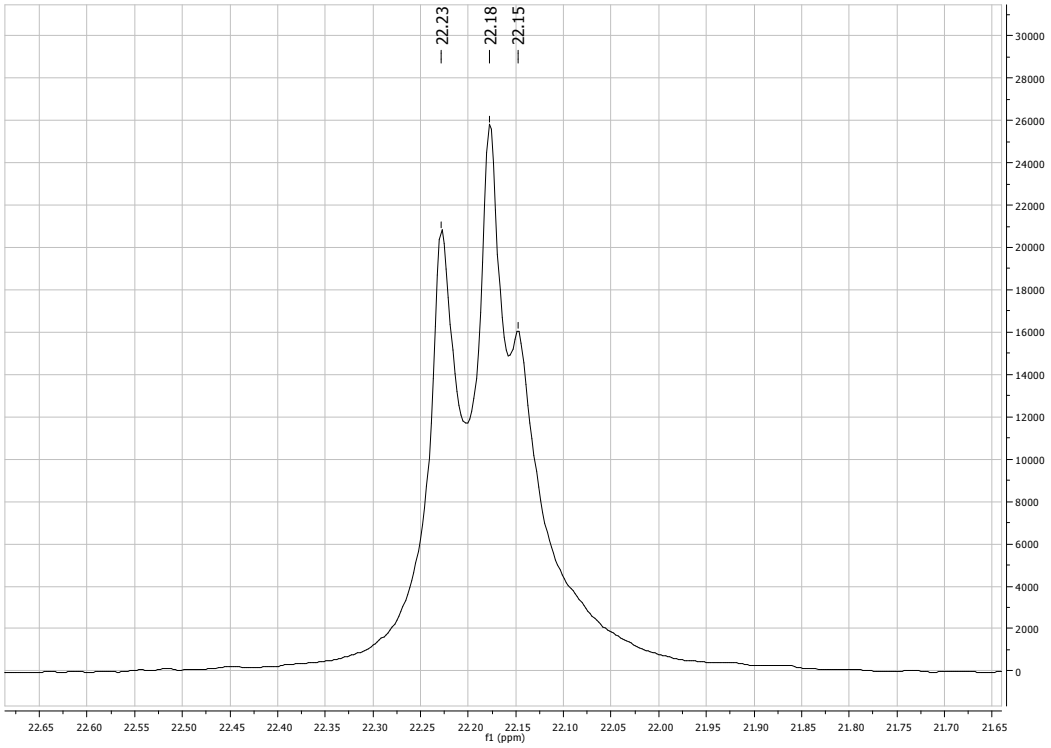



**Abbildung 11: Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum im Bereich der Methylgruppe**

| Verbindung | $\delta^{13}C$ [ppm] | Verbindung | $\delta^{13}C$ [ppm] |
|---|---|---|---|
| $SiCl_3(OO\mathbf{C}CH_3)$ | 167,9 | $SiCl_3(OOC\mathbf{C}H_3)$ | - |
| $SiCl_2(OO\mathbf{C}CH_3)_2$ | 168,2 | $SiCl_2(OOC\mathbf{C}H_3)_2$ | 22,15 |
| $SiCl(OO\mathbf{C}CH_3)_3$ | 168,4 | $SiCl(OOC\mathbf{C}H_3)_3$ | 22,18 |
| $Si(OO\mathbf{C}CH_3)_4$ | 168,7 | $Si(OOC\mathbf{C}H_3)_4$ | 22,23 |
| **Lösemittel und Edukte** | | | |
| $CD_3\mathbf{C}N$ | 118,7 | $\mathbf{C}D_3CN$ | 1,7 |
| $\mathbf{C}_4O_2H_4$ | 67,7 | $(CH_3\mathbf{C}O)_2O$ | 170,9 |

3.1.2 Siliciumtetrakis(trifluoracetat) (**1**)

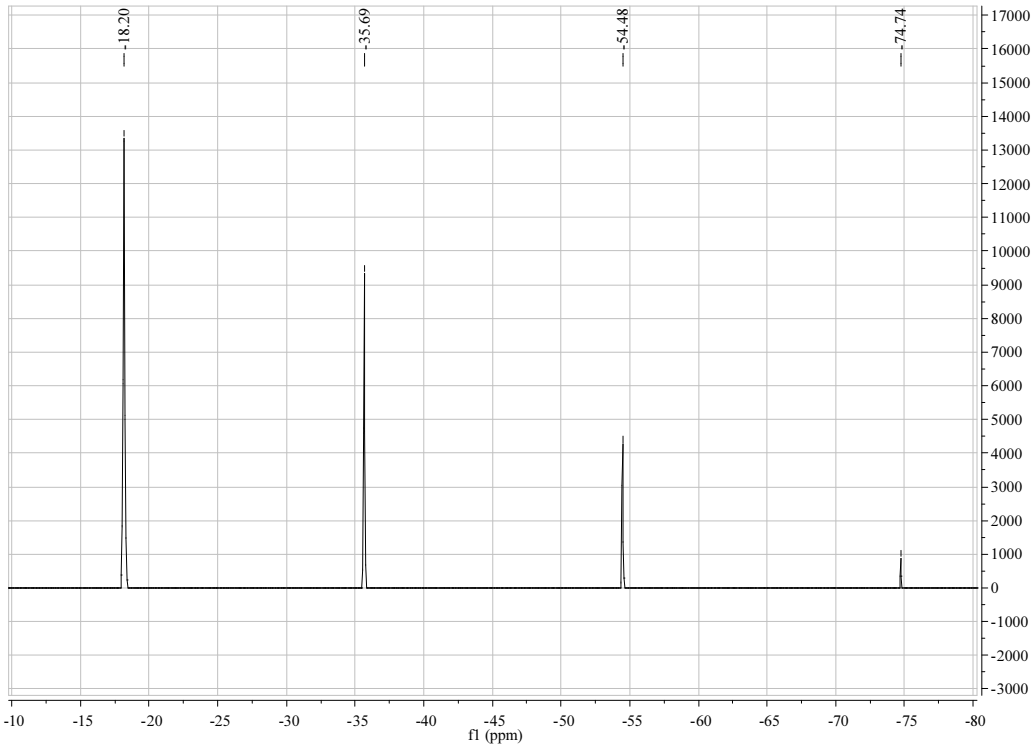



**Abbildung 12: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCCF_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-3)**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCCF_3)$ | -35,7 | 17,5 |
| **Si**$Cl_2(OOCCF_3)_2$ | -54,5 | 18,8 |
| **Si**$Cl(OOCCF_3)_3$ | -74,7 | 20,2 |

$SiCl_4$ wird im Verhältnis 1 : 1 : 0,1 mit Trifluoressigsäure bzw. -anhydrid umgesetzt und 16 h durch Mikrowellenstrahlung (300 W, Luftkühlung) bis zum Rückfluss erhitzt. Durch den Überschuss an $SiCl_4$ ergibt sich über die gesamte Reaktionsdauer eine niedrigere Refluxtemperatur, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt. Die Reaktion wird nach 16 h abgebrochen, die erhaltenen chemischen Verschiebungen der in sinkender Konzentration vorhandenen ein- bis dreifach substituierten Zwischenprodukte zeigen die erwartete zunehmende Entschirmung des zentralen Siliciumkerns an. Die bei stöchiometrischer Umsetzung beobachteten Signale für $Si(OOCCF_3)_4$ und $(CF_3COO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OOCCF_3)_3$ werden aus anderen Messungen (s. Kap. 3.1.8) in die $^{29}$Si-NMR-Bibliothek übertragen.

### 3.1.3 Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

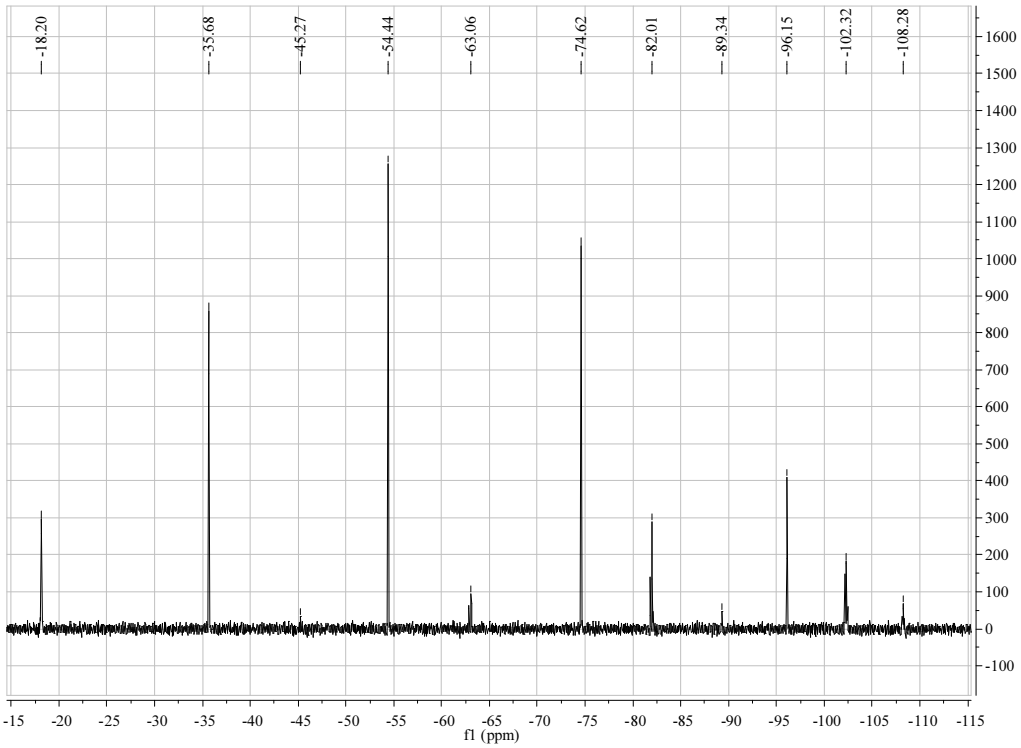



**Abbildung 13: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCCH_2CF_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4) und seiner Siloxane**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Q0** | | |
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCCH_2CF_3)$ | -35,7 | 17,5 |
| **Si**$Cl_2(OOCCH_2CF_3)_2$ | -54,4 | 18,7 |
| **Si**$Cl(OOCCH_2CF_3)_3$ | -74,6 | 20,2 |
| **Si**$(OOCCH_2CF_3)_4$ | -96,2 | 21,6 |
| **Q1** | | |
| $Cl_3$**Si**O**Si**$R_3$ | -45,3 | 0 |
| $(CF_3CH_2COO)Cl_2$**Si**O$SiR_3$ | -63,1 | 17,8 |
| $(CF_3CH_2COO)_2Cl$**Si**O$SiR_3$ | -82,0 | 18,9 |
| $(CF_3CH_2COO)_3$**Si**O$SiR_3$ | -102,3 | 20,3 |
| **Q2** | | |
| $(CF_3CH_2COO)Cl$**Si**$(OSiR_3)_2$ | -89,3 | 0 |
| $(CF_3CH_2COO)_2$**Si**$(OSiR_3)_2$ | -108,3 | 19,0 |

$SiCl_4$ wird im Verhältnis 1 : 1 mit 3,3,3-Trifluorpropionsäure umgesetzt und 16 h im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Durch die klassische Erwärmung und den $SiCl_4$-Überschuss ergibt sich über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg eine niedrigere Reaktionstemperatur, dennoch bilden sich anders als bei der Trifluoressigsäure alle Substitutionsstufen. Grund dafür ist die erhöhte Nukleophilie der Carboxylgruppe, deren Elektronendichte durch den +I-Effekt der $CH_2$-Gruppe zwischen Carboxyl- und Perfluormethylgruppe erhöht ist.

Durch Kondensation ein- bis vierfach substituierter Silicium-3,3,3-trifluorpropionate

bilden sich im Laufe der Reaktion neben den monomeren Substitutionsstufen auch erhebliche Mengen Siloxane. Deren Signalgruppen bestehen aus mehreren überlagerten Einzelsignale und werden der Nomenklatur für Siloxane folgend dem Q1- und Q2-Zweig zugeordnet. Es handelt sich hierbei nicht um Multipletts, dies ist durch die Form und den unregelmäßigen Abstand zwischen den Signalen einer Gruppe auszuschließen.

Horn und Marsmann[40] haben für $Cl_3Si\text{-}O\text{-}SiCl_3$ eine chemische Verschiebung der $^{29}Si$-Kerne gegen TMS von -46,8 ppm bestimmt. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert für $Cl_3Si\text{-}O\text{-}SiR_3$.

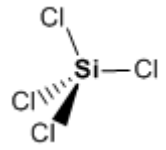
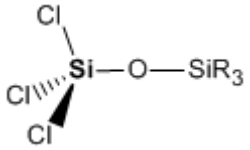
|  |  |
|---|---|
| δ(**Q0**): -18,2 ppm | δ(**Q1**): -45,3 ppm |
| Δδ: 27,1 ppm | |

**Abbildung 14: Chemische Verschiebung von $Cl_3SiOSiR_3$**

Für die höhersubstituierten Produkte $Cl_3SiOOCH_3CF_3$ und $Cl_2Si(OOCCH_2CF_3)_2$ gibt es eine zweite Substitution von $Cl^-$ gegen $O\text{-}Si\text{-}R_3^-$**,** die den in Kernresonanz tretenden $^{29}Si$-Kern ähnlich stark entschirmt.

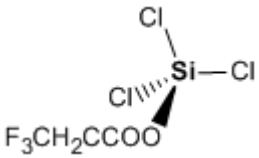
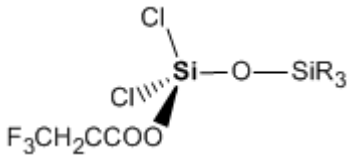
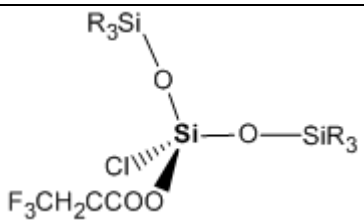
|  |  |  |
|---|---|---|
| δ(**Q0**): -35,7 ppm | δ(**Q1**): -63,1 ppm | δ(**Q2**): -89,3 ppm |
| | Δδ: 26,4 ppm | Δδ: 26,2 ppm |

**Abbildung 15: Chemische Verschiebung von $(OOCCH_2CF_3)Cl_3Si$, $(OOCCH_2CF_3)Cl_2Si\text{-}O\text{-}SiR_3$, $(OOCCH_2CF_3)_3ClSi\text{-}O\text{-}(SiR_3)_2$**

Die Signale des Q1- und Q2-Zweigs treten in Gruppen auf. Eine Änderung des Rests R am Siliciumatom auf der anderen Seite der Oxobrücke im Siloxan nimmt Einfluss auf die Abschirmung des in Resonanz tretenden Kerns.[41] Während die Substitution eines Chlorid- durch ein 3,3,3-Trifluorpropionat-Nukleophil die chemische Verschiebung des angegriffenen Siliciumatoms um 17 ppm bis 22 ppm erhöht, bedingt der Abstand zum entfernten $^{29}Si$-Kern im Siloxan nur eine Verschiebungsänderung um 0,1 ppm bis 0,2 ppm.

### 3.1.4 Siliciumtetrabenzoat (**4**)

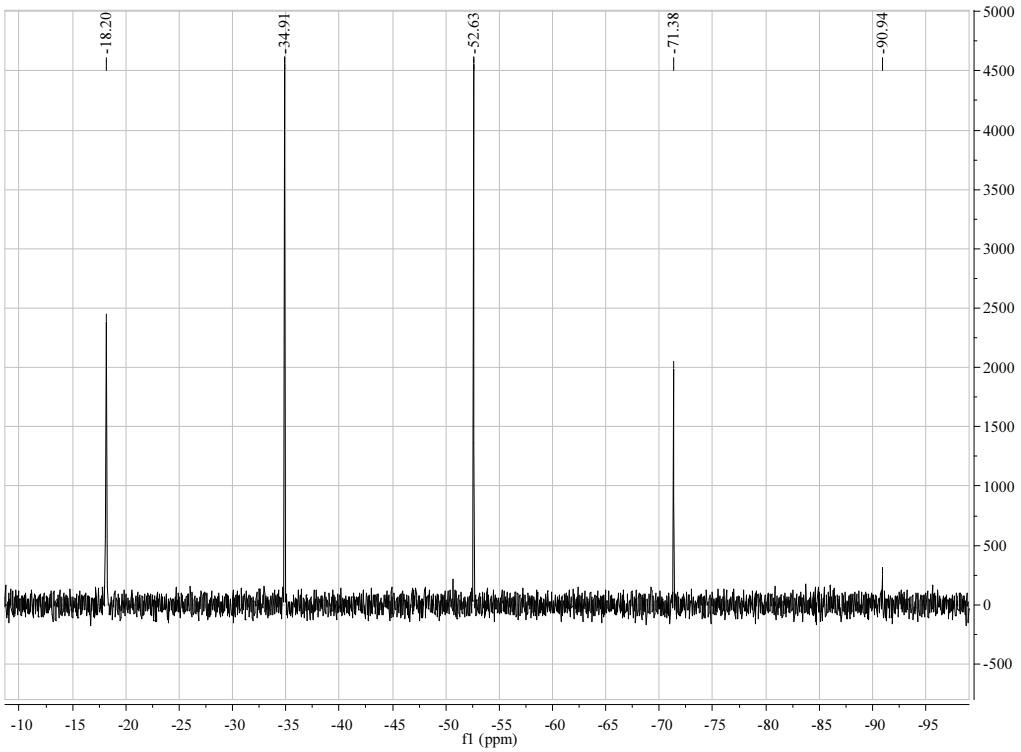



**Abbildung 16: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6H_5)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4)**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCC_6H_5)$ | -34,9 | 16,7 |
| **Si**$Cl_2(OOCC_6H_5)_2$ | -52,6 | 17,7 |
| **Si**$Cl(OOCC_6H_5)_3$ | -71,4 | 18,8 |
| **Si**$(OOCC_6H_5)_4$ | -90,9 | 19,5 |

Benzoësäure wird in 1,4-Dioxan gelöst, mit $SiCl_4$ im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt und 1 h bis zum Rückfluss im Ölbad erhitzt. Die rasche Bildung aller Substitutionsstufen ist auf die hohe Nukleophilie der unfluorierten aromatischen Carbonsäure zurück zu führen, die wiederum in einer Erhöhung der Elektronendichte an der Carboxylgruppe durch den unsubstituierten Phenylring begründet liegt.[42] Die Einbeziehung der Carboxylgruppe in die mesomeren Grenzstrukturen des Aromaten bedingt die planare Anordnung der Benzoësäure,

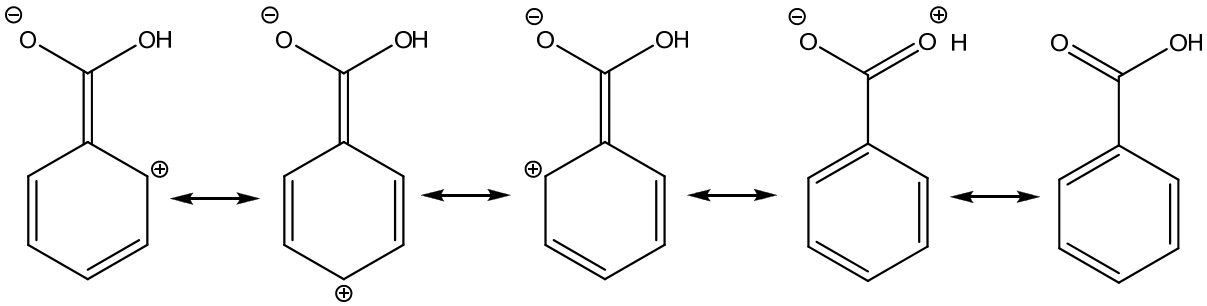


**Abbildung 17: Mesomere Grenzstrukturen der Benzoësäure**

so dass bei der Einkristallstruktur[43] die Länge der C-C-Bindung zwischen Carboxyl- und Phenylgruppe mit 1,48 Å deutlich kürzer als die üblichen 1,54 Å für C-C-Einfachbindungen ist. Die Planarität ermöglicht zudem eine Übertragung von Elektronendichte aus dem π-System der Phenylgruppe in die senkrecht zur Molekülebene stehenden p-Orbitale der Carboxylgruppe. Dies führt zu einer signifikant geringeren Entschirmung des in Resonanz tretenden zentralen $^{29}$Si-Kerns bei Substitution eines Chlorid- durch einen Benzoatliganden. Folglich ist die chemische Verschiebung aller vier Substitutionsstufen geringer als die der aliphatischen Carbonsäureverbindungen.

3.1.5 Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

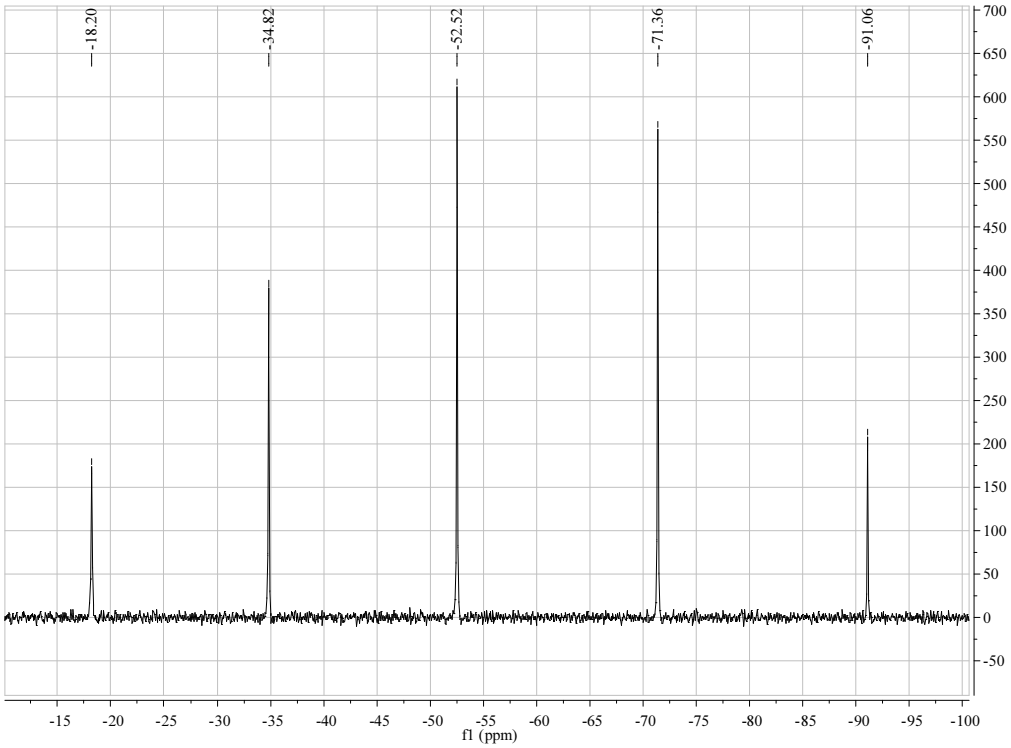



**Abbildung 18: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6H_4F)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4)**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCC_6FH_4)$ | -34,8 | 16,6 |
| **Si**$Cl_2(OOCC_6FH_4)_2$ | -52,5 | 17,7 |
| **Si**$Cl(OOCC_6FH_4)_3$ | -71,3 | 18,8 |
| **Si**$(OOCC_6FH_4)_4$ | -91,0 | 19,7 |

4-Fluorbenzoësäure wird in 1,4-Dioxan gelöst, mit $SiCl_4$ im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt und 16 h bis zum Rückfluss im Ölbad erhitzt. Auch bei dieser Reaktion ist die substituierende 4-Fluorbenzoësäure nukleophil genug, um bei milden Reaktionsbedingungen alle Substitutionsstufen zu bilden. Der starke -I-Effekt des Fluorsubstituenten hat auf die Reaktivität und die chemische Verschiebung im $^{29}$Si-NMR nur einen geringen Einfluss, die chemische Verschiebung des 4-fluorierten und des unfluorierten Siliciumbenzoats ist nahezu identisch. Auch bei der 4-Fluorbenzoësäure stellt die planare Anordnung ein Energieminimum dar, was auf die Beteiligung der Carboxylgruppe an der Mesomerie des Aromaten zurück zu führen ist und die Übertragung von Elektronendichte aus dem π-Elektronensystems des Aromaten über die p-Orbitale der Carboxylgruppe erleichtert.

3.1.6 Siliciumtetrakis-(2,4,6-trifluorbenzoat) (**6**)

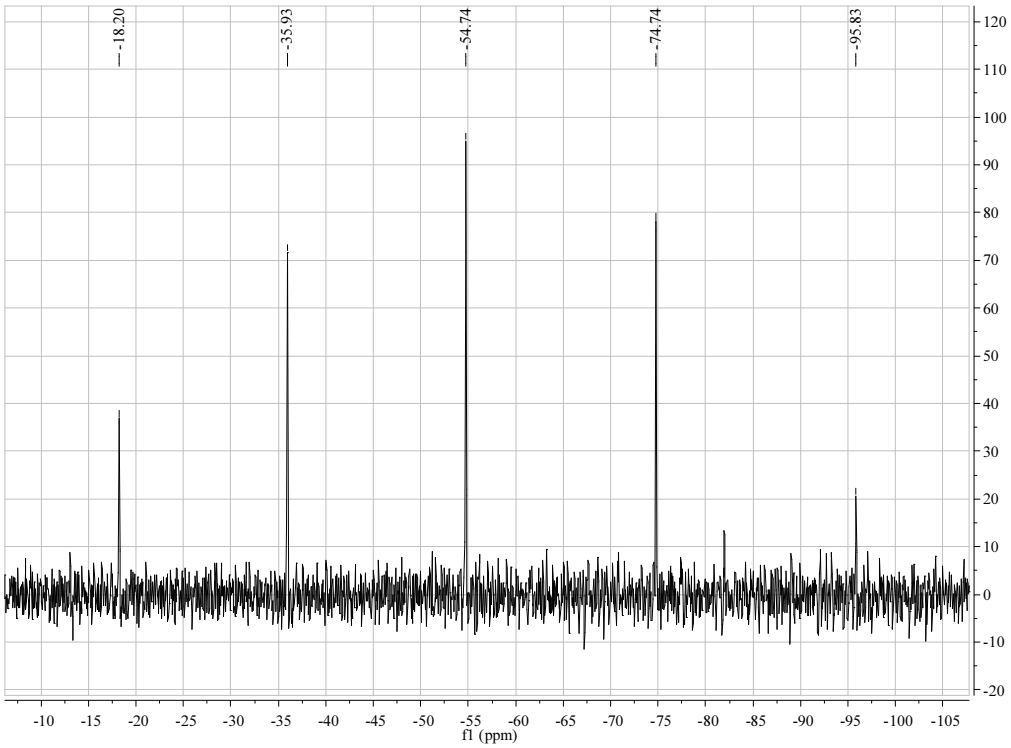



**Abbildung 19: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6H_2F_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4)**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCC_6F_3H_2)$ | -35,9 | 17,7 |
| **Si**$Cl_2(OOCC_6F_3H_2)_2$ | -54,7 | 18,8 |
| **Si**$Cl(OOCC_6F_3H_2)_3$ | -74,7 | 20,0 |
| **Si**$(OOCC_6F_3H_2)_4$ | -95,8 | 21,1 |

2,4,6-Trifluorbenzoësäure wird in 1,4-Dioxan gelöst, mit $SiCl_4$ im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt und 16 h bis zum Rückfluss im Ölbad erhitzt; im $^{29}$Si-NMR-Spektrum sind alle Substitutionsstufen detektierbar. Dies dokumentiert eine unerwartet hohe Nukleophilie, da die drei Fluoratome durch ihren starken -I-Effekt die Elektronendichte im Phenylring verringern und zudem die elektronische Abstoßung der ortho-Fluorsubstituenten mit den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppe eine planare Anordnung der Carbonsäure verhindern (s. Kap. 3.3.4). Die daraus resultierende geringere Elektronendichte wird durch die stärkere Entschirmung des zentralen $^{29}$Si-Kerns dokumentiert und die daraus resultierende Tieffeldverschiebung liegt im Bereich der aliphatischen Carbonsäuren.

3.1.7 Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat) (**7**)

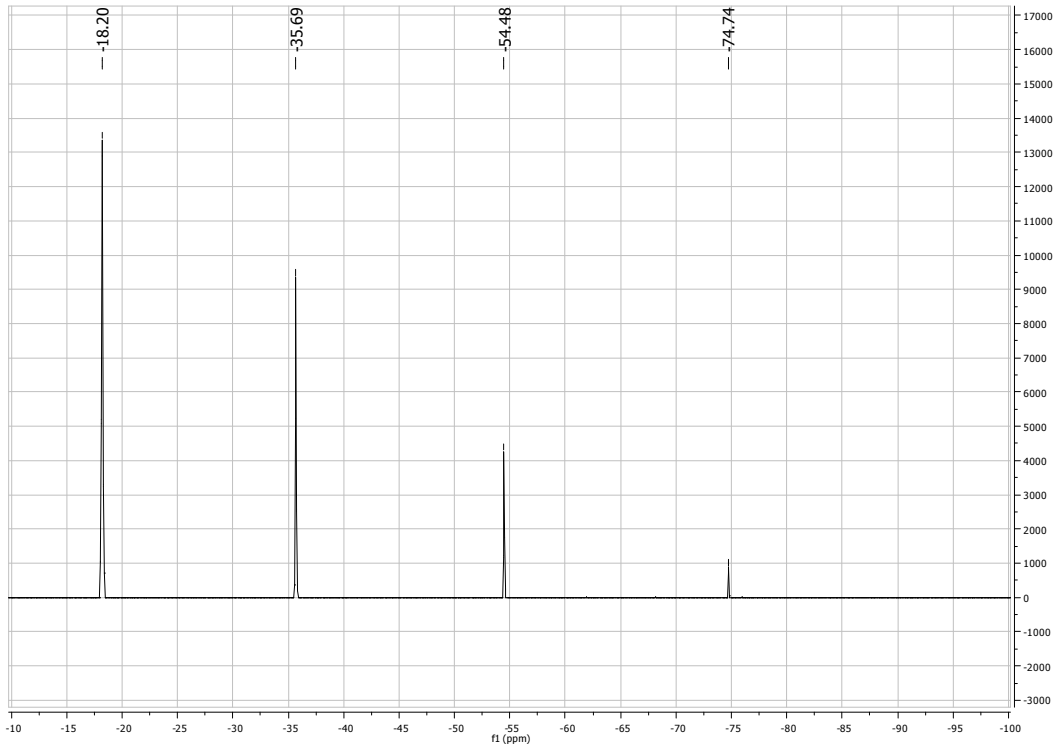



**Abbildung 20: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6F_5)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-3)**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Si**$Cl_4$ | -18,2 | 0 |
| **Si**$Cl_3(OOCC_6F_5)$ | -35,7 | 17,5 |
| **Si**$Cl_2(OOCC_6F_5)_2$ | -54,5 | 18,8 |
| **Si**$Cl(OOCC_6F_5H)_3$ | -74,7 | 20,0 |

Pentafluorbenzoësäure wird in 1,4-Dioxan gelöst und mit $SiCl_4$ im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt. Auf Grund der geringen Reaktivität der Verbindung wird der Ansatz 60 h unter Rückfluss im Mikrowellengerät erhitzt. Im $^{29}$Si-NMR-Spektrum sind, ähnlich wie bei **2** nur die ersten drei Substitutionsstufen mit sinkender Konzentration detektierbar. Die geringe Nukleophilie hat ihre Ursachen in dem starken -I-Effekt der Perfluorphenylgruppe und der durch elektronische Abstoßung bedingten Torsion der beiden Gruppen gegeneinander. Folglich ist die Elektronendichte an der Carboxylgruppe für eine vollständige Substitution am Silicium unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu gering, da der Überschuss an Siliciumtetrachlorid eine deutliche Verringerung der Refluxtemperatur über die gesamte Reaktionsdauer bedingt. Die chemische Verschiebung der Verbindungen $SiCl_{(4-n)}(OOCR)_n$ (n = 1-3) im $^{29}$Si-NMR liegt im Bereich der aliphatischen Carbonsäuren.

3.1.8 Siloxane

Es ist möglich, durch thermische Belastung der aliphatischen Siliciumcarboxylate auch ohne vorherige Hydrolyse Siloxane herzustellen[44] (s. Kap. 3.1.2, 3.2.1, 3.2.2). Hierbei können durch Kondensation zweier oder mehrerer Siliciumcarboxylate Dimere und Oligomere gebildet werden. Hierbei bewirkt eine Erhöhung der Prozesstemperatur und der Konzentration an Siliciumtetracarboxylat eine Steigerung des Umsatzes und des Kondensationsgrades.

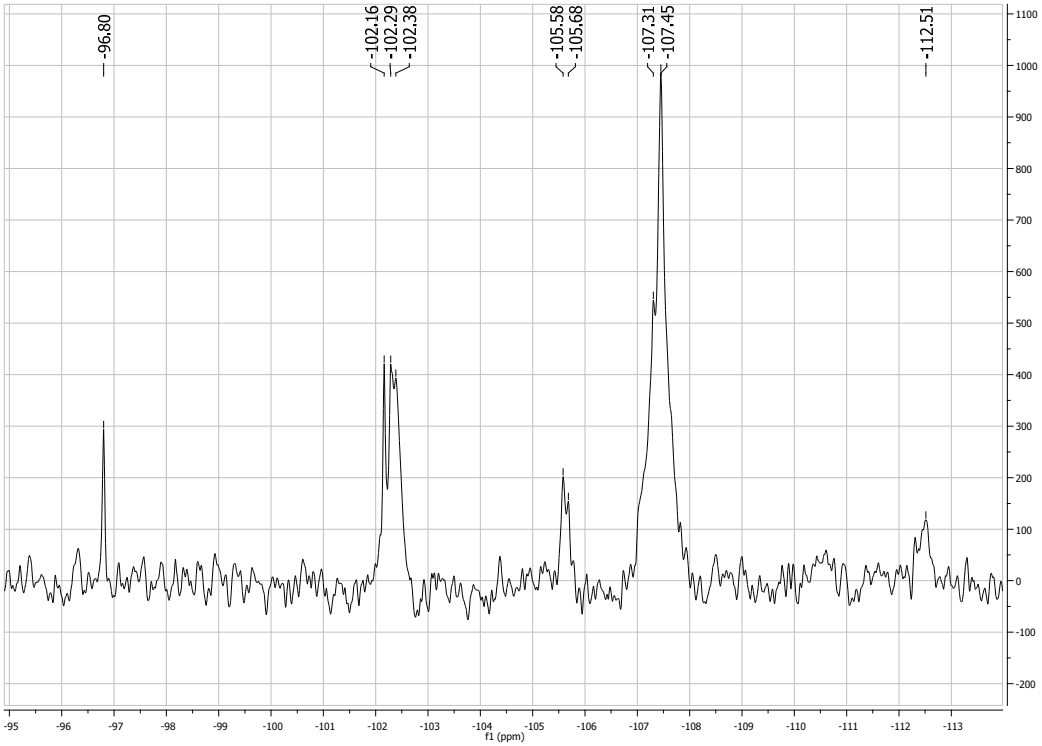



**Abbildung 21: $^{29}$Si-NMR-Spektrum der Thermolyseprodukte von $Si(OOCCH_3)_4$**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Q0: Si**$(OOCCH_3)_4$ | -96,8 | 0 |
| **Q1:** $(CH_3COO)_3$-**Si**-O-Si-$R_3$ | -102,3 | 5,5 |
| **Q2:** $(CH_3COO)_2$-**Si**-$(O\text{-}Si\text{-}R_3)_2$ | -107,4 | 5,1 |
| **Q3:** $(CH_3COO)$-**Si**-$(O\text{-}SiR_3)_3$ | -112,5 | 5,1 |
| **Q2: [Si**-$(CH_3COO)_2$-O-$]_4$ | -105,7 | |

Essigsäure wird in 1,4-Dioxan gelöst und nach Zugabe von Siliciumtetrachlorid im Verhältnis 1 : 4 16 h im Ölbad bis zum Rückfluss erhitzt. Durch die hohe Nukleophilie der Essigsäure bildet sich innerhalb einer Stunde bei diesen Reaktionsbedingungen quantitativ **1**, das durch die weitergehende thermische Belastung unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid kondensiert und Siloxane bildet.

Bis auf das Q0-Signal sind alle anderen chemischen Verschiebungen in Gruppen angeordnet. Dies ist durch das gleichzeitige Vorhandensein gelöster oligomerer Siloxane mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad zu erklären. Allgemein hat die Elektronendichte am Nukleophil Einfluss auf die chemische Verschiebung des Siliciumkerns. Somit hängt die chemische Verschiebung des in Resonanz tretenden Siliciumkerns nicht nur vom seinem eigenen Substitutionsgrad, sondern auch in geringerem Maße vom Substitutionsgrad seiner Nachbaratome ab. Dies führt, wie in Kap. 3.1.2 bei der Kondensation zweier teil- oder vollständig substituierter Siliciumcarboxylate beobachtet, je nach Entschirmung des RCOO-Si-$R_3$-Nukleophils auch zu einer unterschiedlichen Verschiebung im $^{29}$Si-NMR-Spektrum des Siliciumkerns. Bei der vermessenen Probe sind durch den stöchiometrischen Einsatz von $SiCl_4$ und $CH_3COOH$ keine teilsubstituierten Produkte in detektierbarer Konzentration entstanden. Folglich sind die Unterschiede in der chemischen Verschiebung des in Resonanz tretenden $^{29}$Si-Kerns in der Größenordnung von 0,1 ppm auf seine Bindung an Q0- bis Q3-Siliciumatome zu erklären.

Bei einer chemischen Verschiebung von ca. 105,7 ppm befindet sich im $^{29}$Si-NMR-Spektrum eine Signalgruppe. In der Literatur wird eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Bildung linearer, verzweigter oder zyklischer Siloxane beschrieben[41]. Der im Vergleich zu den anderen hergestellten Verbindungen geringe sterische Anspruch der Acetatgruppe begünstigt zusammen mit dem fortgeschrittenen Reaktionsverlauf die Bildung zyklischer Produkte. Der Abstand von 1,8 ppm zum Q2-Signal spricht für die Bildung eines stark gespannten Vierrings, in dem die in Resonanz tretenden $^{29}$Si-Kerne stärker abgeschirmt sind als im linearen Molekül.

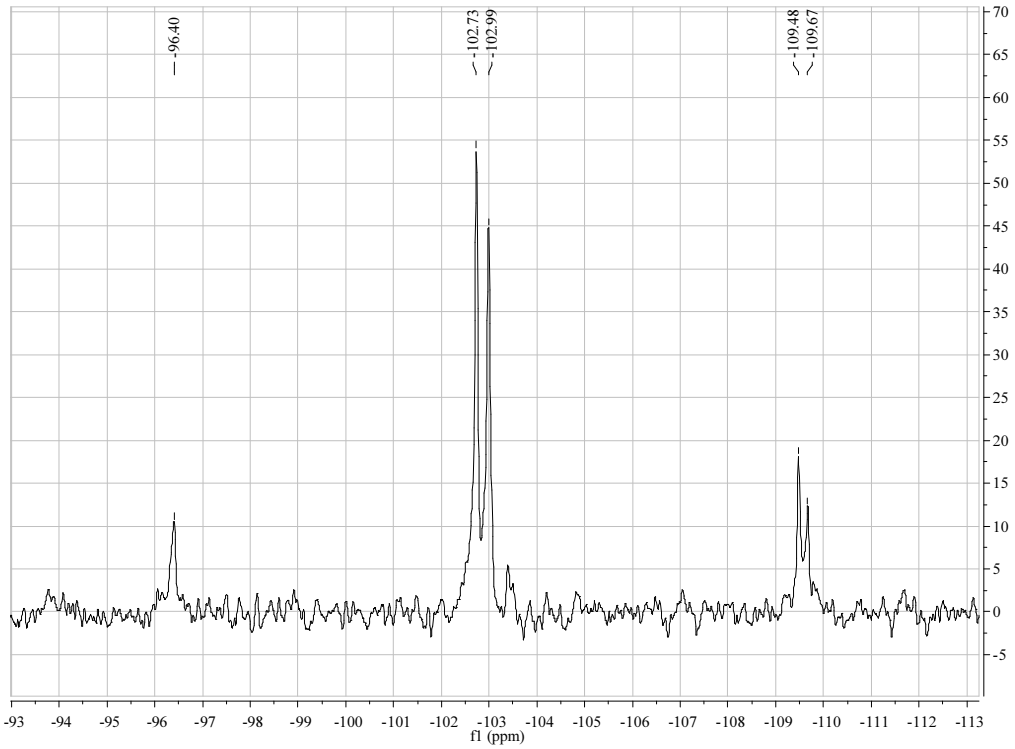



**Abbildung 22: $^{29}$Si-NMR-Spektrum der Thermolyseprodukte von $Si(OOCCF_3)_4$**

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|---|---|---|
| **Q0: Si**$(OOCCF_3)_4$ | -96,4 | 0 |
| **Q1**: $(CF_3COO)_3$-**Si**-O-Si-$R_3$ | -102,7 | 6,3 |
| **Q2**: $(CF_3COO)_2$-**Si**-(O-Si-$R_3)_2$ | -109,5 | 6,8 |

Die Synthese von Hexakis-(trifluoracetato)-disiloxan erfolgt durch die lösemittelfreie Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Trifluoressigsäure und -anhydrid im Verhältnis 1 : 4 : 0,1 im Mikrowellengerät. Um einen möglichst hohen Kondensationsgrad zu erreichen, wird die Probe mit der maximalen Mikrowellenleistung von 300W bei gleichzeitiger Luftkühlung erhitzt. Bei dieser Thermolyse wird **2** zwar zu großen Anteilen verbraucht, es bilden sich aber trotz längerer Reaktionsdauer bei aggressiven Reaktionsbedingungen nur ein- und zweifach kondensierte Siloxane. Dies bedingt, dass die den jeweiligen $^{29}$Si-Kernen zugeordneten Signalgruppen nur aus 2 Signalen bestehen. Der Abstand von 0,2 ppm liegt im erwarteten Bereich, da sich die Abschirmung des jeweils in Resonanz tretenden $^{29}$Si-Kern in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad des Bindungspartners nur leicht ändert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei beiden durchgeführten Thermolysereaktionen erhebliche Mengen Siloxane mit unterschiedlichem Kondensationsgrad gebildet werden, die in der jeweiligen Reaktionslösung löslich sind. Anders als bei der Substitution der Chloratome

gegen die eingesetzten Carbonsäuren wird eine steigende Entschirmung für jede nukleophile Substitution nicht beobachtet, was auf die geringere Fähigkeit der -OOCR-Gruppe zurückzuführen ist, Elektronendichte an das Silicium abzugeben. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen werden ebenfalls in die $^{29}$Si-NMR-Bibliothek integriert, um bei den anderen Reaktionen erwünscht oder unerwünscht gebildete Kondensationsprodukte identifizieren zu können.

Bemerkenswert ist die durch die spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesene thermische Instabilität der Siliciumacetate und -trifluoracetate sowie die gute Löslichkeit der oligomeren Siloxane in ihren Reaktionsgemischen. Somit stellt die wasserfreie Thermolyse eine möglichen Zugang zur Herstellung bismuthaltiger Gläser über das Sol-Gel-Verfahren dar, da die Bismutacetate und -trifluoracetate ebenfalls thermisch instabil sind (s. Kap. 3.2.8).

| R= | $\delta^{29}$Si [ppm] $SiCl_4$ | $\delta^{29}$Si [ppm] $SiCl_3R$ | $\delta^{29}$Si [ppm] $SiCl_2R_2$ | $\delta^{29}$Si [ppm] $SiClR_3$ | $\delta^{29}$Si [ppm] $SiR_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3COO^-$ | -18,2 | -37,3 | -56,3 | -76,3 | -96,8 |
| $CF_3COO^-$ | -18,2 | -35,7 | -54,5 | -74,7 | -96,4 |
| $CF_3CH_2COO^-$ | -18,2 | -35,7 | -54,5 | -74,6 | -96,2 |
| $C_6H_5COO^-$ | -18,2 | -34,9 | -52,6 | -71,4 | -90,9 |
| $C_6H_4$-4-F-$COO^-$ | -18,2 | -34,8 | -52,6 | -71,3 | -91,0 |
| $C_6$-2,4,6-$F_3H_2COO^-$ | -18,2 | -35,9 | -54,8 | -74,8 | -95,8 |
| $C_6F_5COO^-$ | -18,2 | -35,7 | -54,5 | -74,7 | |

## 3.2 Synthese von Siliciumcarboxylaten als Sol-Gel-Precursoren

Die Herstellung von Silikatgläsern über das Sol-Gel-Verfahren erfordert den Einsatz reaktiver Precursoren, welche mit oder ohne vorhergehende Hydrolyse kondensierbar sind. In der Literatur gibt es zahlreiche Synthesevorschriften, in denen stabile Precursoren wie z. B. Tetramethyl- oder Tetraethylorthosilikat nach vorhergehender säure- bzw. basenkatalysierter Hydrolyse[9] zu Silikatnetzwerken kondensieren. Die Haupteinsatzgebiete für das Sol-Gel-Verfahren sind dabei zum einen die Darstellung von Aerogelen[45] mit herausragenden Isolationseigenschaften gegenüber Schall oder Temperatur, zum anderen die Synthese von Mehrkomponentengläsern und -keramiken, für die vor allem Metallsalze[46] der Reaktionslösung zugesetzt werden, welche dann üblicherweise nach vorheriger Hydrolyse an freie Silanolgruppen kondensieren.

Durch diesen Reaktionsverlauf wird im Idealfall eine statische Verteilung von Metall- und Siliciumatomen in einer oxidischen Matrix erreicht. Eine Bedingung für diese ideale Verteilung ist, dass Heterokondensationen durch thermodynamische und kinetische Effekte Homokondensationen gegenüber nicht benachteiligt sind. Sind die Glaskomponenten auf Grund ihrer elektrostatischen und sterischen Eigenschaften in der Lage, eine oxidische Matrix zu bilden, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines homogenen Netzwerks durch die Einstellung einer möglichst stöchiometrischen Konzentration der kondensierbaren Zwischenstufen zu erhöhen. Dies erfolgt über die Einstellung verschiedener Reaktionsparameter wie dem pH-Wert der Lösung, der Konzentration der Edukte, der Art des Lösemittel oder der Reaktions- und Kalzinierungstemperatur.

Bei der Synthese von bismuthaltigen Silikatgläsern hat sich die Kondensation nach vorheriger Hydrolyse als unpraktikabel erwiesen. Die Hydrolyse der Bismutprecursoren ist so stark pH-wertabhängig, dass bei zu niedrigen pH-Werten das eingesetzte Bismutsalz nicht hydrolysiert und sich bei fortschreitender Kondensation der Silanolgruppen untereinander im Lösemittel in den Gelporen anreichert. Beim Trocknen des Gels fällt dann der Bismutprecursor wegen der nicht erfolgten Kondensation an freie $HOSiR_3$-Gruppen aus. Wird der pH-Wert angehoben, um eine Hydrolyse des Bismutsalzes zu bewirken, kondensieren die sich rasch bildenden Bismuthydroxide miteinander und fallen aus, bevor sie in der oxidischen Matrix gebunden werden können. Der Einsatz von Bismutprecursoren wie Bismutnitrat bewirkt eine Autojustierung des pH-Wertes, da durch die Bildung von $Bi(OH)_3$ Salpetersäure entsteht,

welche den pH-Wert wieder senkt. Die Kapazität dieses Puffers ist durch die geringe Konzentration des Bismutsalzes aber nur gering.

Bismutacetat[47] und –trifluoracetat[48] sind thermisch instabil und kondensieren bereits bei niedrigen Temperaturen in Lösung. Diese Reaktion ist im Gegensatz zur Kondensation der Bismuthydroxide langsam, so dass bei der gleichzeitiger Thermolyse geeigneter Siliciumprecursoren eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zur Bildung von $R_2Bi\text{-}O\text{-}SiR_3$ Netzwerken besteht. Der folgende Abschnitt geht auf die Synthese und die Thermolysestabilität der möglicherweise als Precursoren geeigneten Siliciumcarboxylate ein, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Reaktivität der eingesetzten Carbonsäuren in Abhängigkeit von ihrer Säurestärke gelegt wird. Als Maß für die Säurestärke wird $\Delta G_1^0$ für die Deprotonierung der Säure in der Gasphase verwendet. Dieser Wert wird nach der Formel $\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$ aus der massenspektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstante für die Protonenübertragungsreaktion

$$RCOOH + R'COO^{\ominus} \rightleftharpoons RCOO^{\ominus} + R'COOH$$

bei 300K in der Gasphase bestimmt.[49]

| $\Delta G_1^0$ aliphatischer Carbonsäuren [kJ/mol] | | $\Delta G_1^0$ aromatischer Carbonsäuren [kJ/mol] | |
|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | 1428 [49] | $C_6H_5COOH$ | 1394 [49] |
| $CF_3COOH$ | 1328 [49] | $C_6H_4FCOOH$ | 1381 [50] |
| $CF_3CH_2COOH$ | 1368 [49] | $C_6F_5COOH$ | 1325 [51] |
| $CF_3CF_2COOH$ | 1318-1368 | $C_6F_3H_2COOH$ | 1325-1381 |
| $CF_3CF_2CF_2COOH$ | 1318 [49] | | |

### 3.2.1 Synthese aliphatischer Siliciumcarboxylate

Die Synthese von aliphatischen Siliciumcarboxylaten durch die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit unfluorierten bzw. perfluorierten Carbonsäuren wird in der Literatur in älteren Arbeiten bereits beschrieben. Die Synthesen werden zuerst entsprechend der vorhandenen Vorschriften durchgeführt und bezüglich Reproduzierbarkeit der beschriebenen Ergebnisse überprüft. Mit dem Ziel der Vergleichbarkeit der Reaktivitäten und der Optimierung der Vorschriften werden dann gegebenenfalls Edukte und Reaktionsbedingungen verändert und die beobachteten Ergebnisse verglichen.

3.2.1.1 Siliciumtetraacetat (**1**)

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Deprotonierungsreaktion von Essigsäure in der Gasphase ist mit einem $\Delta G_1^0$-Wert von 1428 kJ/mol die höchste aller eingesetzten Carbonsäuren. Dies ist auf die geringe Stabilität des Acetations zurückzuführen, welches wegen des +I-Effekts der Methylgruppe eine hohe Elektronendichte an der Carboxylgruppe aufweist. Diese Elektronendichte bewirkt aber eine hohe Nukleophilie, welche die $S_N2$-Reaktion am $SiCl_4$ begünstigt und bei milden Reaktionsbedingungen in kurzer Zeit eine quantitative Umsetzung zu **1** ermöglicht.

In der Literatur wird die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit R-$OOCCH_3$ (R = $OCCH_3$[52], $^t$Bu[53]) zu **1** beschrieben. Abweichend von diesen Vorschriften wird zur besseren Vergleichbarkeit der Reaktivitäten der eingesetzten Carbonsäuren $SiCl_4$ in 1,4-Dioxan gelöst und mit Essigsäure im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Die Reaktion liefert bereits nach einstündiger Umsetzung im Ölbad unter Rückfluss farblose Kristalle, die Untersuchung der Gitterparameter auf dem IPDS-Röntgendiffraktometer bestätigt den Erfolg der Synthese.

**1** bildet bei thermischer Belastung unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid Siloxane, wodurch es möglich ist, durch Erhitzung hochkonzentrierter Lösungen von **1** in 1,4-Dioxan (c > 5 mol/l) unter Wasserausschluss innerhalb von 8 h ein homogenes Gel zu erzeugen. In Versuchen zur Herstellung bismuthaltiger Silikatgläser auf einem nicht hydrolytischen Syntheseweg wird darauf aufbauend Bismut(III)-acetat in 1,4-Dioxan, das mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid angesäuert ist, gelöst und mit **1** bzw. Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Nach sechzehnstündiger Thermolyse durch Erhitzung der Lösung im Ölbad bis zum Rückfluss bilden sich dunkelgrün gefärbte Gele, welche nach Waschung des Gels mit 1,4-Dioxan durch Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht werden.

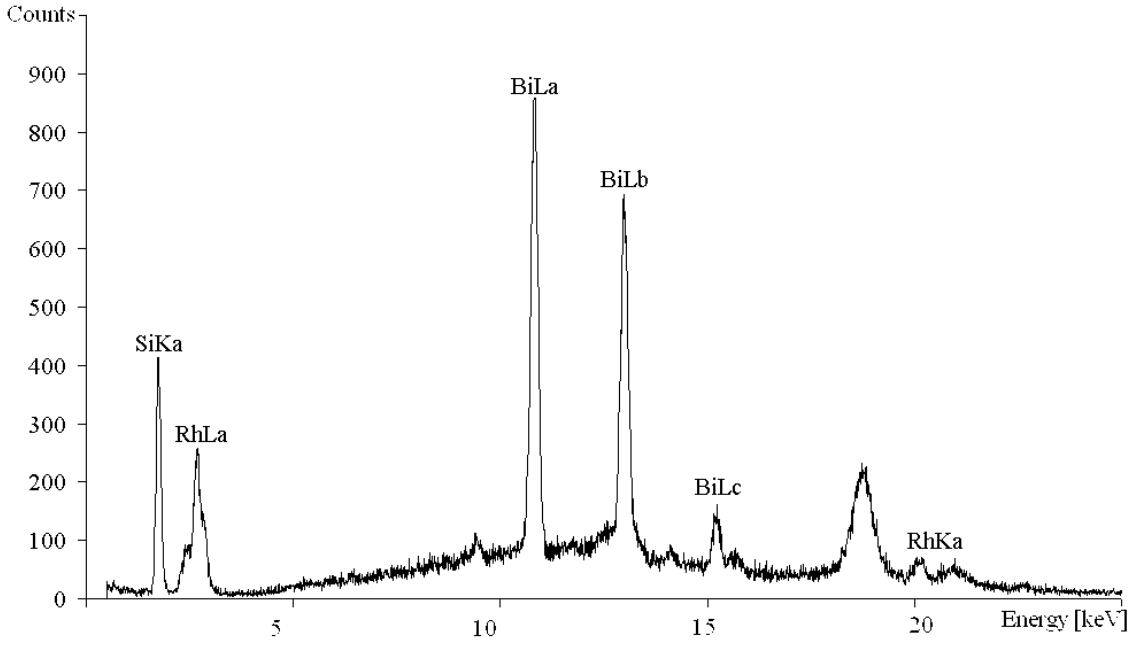



**Abbildung 23: Röntgenfluoreszenzspektrum eines bismuthaltigen Silikatxerogels**

Nach Substraktion der Rhodiumstreustrahlung der Strahlenquelle werden die Signale integriert und den Silicium- und Bismutanteilen in der oxidischen Matrix zugeordnet. Die klaren bis leicht opaken Xerogelpartikel weisen in Abhängigkeit von der Tiefe ihrer Färbung zwischen 3,60 und 42,91 Gewichtsprozent Bismutoxid in einer Siliciumoxid-Matrix auf. Die wasserfreie Sol-Gel-Route ausgehend von Bismutacetat und Siliciumchlorid ist somit, belegt durch den konsistent vorhandenen und nicht auswaschbaren Bismutanteil, in der Lage, Si-O-Bi-Brücken aufzubauen. Die erheblichen Konzentrationunterschiede und die Trübung höherkonzentrierter Bismutsilikatgläser ($\omega > 40$ %) zeigen aber die Homogenitätsprobleme bei der thermolytischen Gelbildung der Bismut- und Siliciumprecursoren auf.

3.2.1.2 Siliciumtetrakis(trifluoracetat) (**2**)

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Deprotonierungsreaktion von Trifluoressigsäure ist mit einem $\Delta G_1^0$-Wert von 1328 kJ/mol deutlich niedriger als die von unfluorierter Essigsäure. Der -I-Effekt der Perfluormethylgruppe verringert die Elektronendichte am Carboxylatrest und stabilisiert somit das bei der Deprotonierung entstehende Anion. Im gleichen Maße wird aber die Nukleophilie herabgesetzt, was zu einer stark verringerten Reaktivität dieser Säure bei der Umsetzung mit $SiCl_4$ führt. Sartori und Weidenbruch[44] beschreiben die Synthese von **2** durch

Umsetzung von $SiCl_4$ mit Trifluoressigsäure in Benzol. Die Punkte, die durch eine Optimierung der Synthesevorschrift verbessert werden sollen, sind zum einen die Reaktionszeit von 250 h und zum anderen die Bildung großer Mengen Nebenprodukte, welche dann eine Trennung der Produkte bei Unterdruck notwendig machen und die Ausbeute von **2** auf 25 % reduzieren.

**Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit**

Bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit von bimolekularen Reaktionen ist die Halbwertszeit definiert als die Zeit bis zum Erreichen eines 50 prozentigen Umsatzes und ist umgekehrt proportional zur Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und der Ausgangskonzentrationen der Edukte.[54] Folglich ist eine Reaktion durch Erhöhung der Eduktkonzentration und der Geschwindigkeitskonstante zu beschleunigen.

Die Erhöhung der Eduktkonzentration ist durch Verzicht auf ein Lösemittel bei dieser Reaktion leicht zu erreichen, da beide Edukte in beliebigem Verhältnis miteinander mischbar sind. Darüber hinaus sind nur die in geringer Konzentration entstehenden hochkondensierten Polysiloxane bei Raumtemperatur fest und in der Reaktionslösung unlöslich, so dass auch bei hohen Umsätzen der Reaktionsansatz rührbar bleibt und keine Zwischenprodukte durch Präzipitation aus der Reaktion entfernt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion wird durch die Arrhenius'sche Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
A = präexponentieller Faktor
$E_A$ = Aktivierungsenergie
R = allg. Gaskonstante
T = Temperatur

beschrieben, in der ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und der Geschwindigkeitskonstante ausgedrückt wird. Folglich ist ein weiterer Weg zur angestrebten Reaktionszeitverkürzung das Erreichen hoher Reaktionstemperaturen. Dies kann zum einen durch Einsatz geeigneter Precursoren und Lösemittel, zum anderen durch Erhöhung des Drucks und das Erzeugen lokaler Temperaturmaxima in der Lösung erfolgen.

Die Verfolgung des Reaktionsfortschritts ist wegen der Farblosigkeit der Edukte und Produkte durch Beobachtung des Reaktionsgemisches nicht möglich. Bei Umsetzung von

Siliciumtetrachlorid mit Säuren ist die entstehende Menge HCl-Gas aber proportional zum Umsatz, so dass bei Verzicht auf eine Schutzgasüberleitung der entstehende Chlorwasserstoff in einem Kolbenprober aufgefangen und der Reaktionsfortschritt volumetrisch bestimmt werden kann. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit und Korrosivität der Edukte und Produkte stellt bei dieser Methode aber schwer zu erfüllende Ansprüche an die Dichtigkeit der Schliffverbindungen während der zum Teil tagelangen Reaktion. Bei der Verwendung von Schutzgas kann die Menge des entstehenden Chlorwasserstoffs durch Einleitung des Abgases in Wasser titrimetrisch bestimmt werden. Im Schutzgasstrom mitgerissenes $SiCl_4$ verfälscht aber das Ergebnis erheblich, darüber hinaus kann aufsteigende Feuchtigkeit im Verlauf der Reaktion die Siliciumverbindungen hydrolysieren und reagiert zusätzlich mit dem HCl im Abgasstrom bereits außerhalb der Titrationsapparatur. Da bei Verzicht auf Lösemittel aber mit steigendem Umsatz die Refluxtemperatur zunimmt, kann sie als Indikator für den Reaktionsfortschritt genutzt werden. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und der einzelnen Destillationsfraktionen ist aber dennoch $^{29}$Si-NMR-Spektroskopie auf Grund ihrer Genauigkeit nicht zu ersetzen. Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit, hoch konzentrierte Proben unter Feuchtigkeitsausschluss abzufüllen, die dann auf Grund der geringen Häufigkeit des $^{29}$Si-Kerns lange vermessen werden müssen.

**Aromatische Lösemittel**

Streng nach der Literaturvorschrift[44] wird $SiCl_4$ in Benzol gelöst, mit Trifluoressigsäure im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt und 250 h bis zum Rückfluss im Ölbad erhitzt. Das entstandene Rohprodukt enthält laut $^{29}$Si-NMR-Spektrum $SiCl(OOCCF_3)_3$, $Si(OOCCF_3)_4$ und $(F_3CCOO)_3SiOSi(OOCCF_3)_3$ und wird anschließend gemäß der Literaturvorschrift bei vermindertem Druck destilliert. Die in der Literatur beschriebene Ausbeute an **2** kann nicht verbessert werden, der Einsatz von $SiCl_4$ im beschriebenen Überschuss erzeugt große Mengen teilsubstituierter Nebenprodukte, bei stöchiometrischem Einsatz von $SiCl_4$ bleibt auch beim Einsatz von Intensivkühlern und cryostatischer Rückflusskühlung bei 263 K durch mitgerissenes $SiCl_4$ im $N_2$/HCl-Strom die Ausbeute bei 25 %.

Benzol ist cancerogen und begrenzt durch seinen niedrigen Siedepunkt die Reaktionstemperatur auf 80 °C. Der Einsatz von Toluol mit einem Siedepunkt von 111 °C ist in Hinblick auf Gesundheits- und Umweltschutz sowie Reaktionsgeschwindigkeit vorzuziehen. Da die Edukte auch in Toluol gut löslich sind und das Lösemittel durch Destillation problemlos von den Produkten getrennt werden kann, ist dieses Lösemittel

folglich Benzol in allen relevanten Eigenschaften überlegen. Die Reaktion verläuft aber in Hinblick auf Reaktionszeit und Ausbeute ähnlich zu der Synthese in Benzol und wird nicht weiter verfolgt.

**Koordinierende Lösemittel**

Nur **2** ist bei Raumtemperatur flüssig. Die ebenfalls hergestellten Siliciumpropionate und -benzoate mit verschiedenen Fluorierungsgraden sind bei Raumtemperatur fest. Um die Struktur dieser Verbindungen zu bestimmen, ist das Wachstum von Einkristallen von ausreichender Qualität für ein Röntgenbeugungsexperiment nötig. Alle hergestellten Verbindungen lösen sich gut in koordinierenden Lösemitteln, hiervon ist 1,4-Dioxan ist wegen des hohen Siedepunktes besonders gut geeignet. Wegen der guten chemischen Stabilität ist 1,4-Dioxan somit das Standardlösemittel für die Synthese und Umkristallisation der bei Raumtemperatur festen Carbonsäuren und Siliciumcarboxylate.

Um zu überprüfen, ob das Lösemittel Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, -ausbeute und -selektivität hat, wird folglich **2** in 1,4-Dioxan synthetisiert. Das Lösemittel dient als Protonenakzeptor, so dass sich die Konzentration der Trifluoracetationen erhöht. Da das Anion nukleophiler ist, läuft die Hinreaktion schneller ab. Im Experiment lässt sich aber keine Beschleunigung der Bruttoreaktion feststellen. Erklären lässt sich dies dadurch, dass sich das bei der Reaktion freiwerdende HCl-Gas im 1,4-Dioxan löst, deprotoniert wird und somit die Rückreaktion durch die erhöhte Chloridionenkonzentration ebenfalls beschleunigt wird.

**Lösemittelfreie Synthese**

$SiCl_4$ und Trifluoressigsäure sind in jedem Verhältnis miteinander mischbar, die Produkte sind bis auf die hochkondensierten Siloxane bei Raumtemperatur flüssig. Durch Verzicht auf Lösemittel lässt sich somit der Aufwand für die Destillation der Produkte verringern und die Aufarbeitung des Lösemittels entfällt. Es ist darüber hinaus zu erwarten, dass sich die Reaktionszeit verringert, da sich die Wahrscheinlichkeit reaktiver Stöße bei einer Steigerung der Eduktkonzentration erhöht und die Rückreaktion durch die schlechtere Löslichkeit des Nebenprodukts HCl im lösemittelfreien Reaktionsgemisch unterdrückt wird. Ein weiterer Vorteil dieser Arbeitsweise ist die Möglichkeit, den Reaktionsfortschritt anhand der Reaktionstemperatur festzustellen. Jede Substitution eines Chlorids durch eine Trifluoracetatgruppe erhöht den Siedepunkt der Verbindung, so dass zum einen die verschiedenen Zwischenstufen prinzipiell destillativ trennbar sind, zum anderen aber auch die

Refluxtemperatur des Reaktionsgemisches proportional zur Produktkonzentration ansteigt. Die Bildung von $(F_3CCOO)_3SiOSi(OOCCF_3)_3$ und höherkondensierter Siloxane ist durch eine genaue Beobachtung der Refluxtemperatur und eine rechtzeitige Beendigung der Reaktion zu vermeiden. Das Disiloxan ist destillativ abtrennbar und wird unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in ein Markröhrchen abgefüllt. In der Kühlanlage des IPDS-Einkristalldiffraktometers bildet sich nach mehreren Abkühl- und Aufheizzyklen in einem kleiner werdenden Temperaturintervall um 278 K ein Einkristall von ausreichender Qualität für ein Röntgenbeugungsexperiment. Details zu dem Wachstum und der Struktur des Einkristalls werden in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

Für den Einsatz von **2** als Precursor zur wasserfreien Sol-Gel-Synthese von Gläsern sind Siloxane aber nicht störend, so dass bei einer Umsetzung des Produktgemisches mit Bismuttrifluoracetat die Vorteile dieser Syntheseroute überwiegen. Da sowohl die aliphatischen Silicium- als auch Bismutcarboxylate bei thermischer Belastung unter Abspaltung der entsprechenden Carbonsäureanhydride Oxobrücken ausbilden, ist es grundsätzlich möglich, Si-O-Bi-Verknüpfungen durch Thermolyse von **2** und Bismuttris(trifluoracetat) herzustellen. Hierzu wird $Bi(OOCCF_3)_3$ in einem geeigneten hochsiedenden Lösemittel wie Diglyme oder Tetrahydrofuran gelöst und äquimolar mit **2** vermischt. Die anschließende Thermolyse durch Erhitzung mittels Ölbad oder Mikrowellenstrahlung bis zum Rückfluss ergibt stets gelartige Produkte, welche aber weder die für Bismut(III)-oxid typische Gelbfärbung noch die zur Glasherstellung nötige optische Klarheit aufweisen. Die stets beobachtete Bildung eines schwarz-braunen Niederschlags lässt auf eine unkontrollierte Zersetzung des Bismutprecursors schließen. Bei Umsetzung des Bismut- und des Siliciumpercursors in Trifluoressigsäure hingegen setzt auch nach langer Thermolyse unter Rückfluss gar keine Gelbildung ein, wodurch auch diese Methode nicht geeignet scheint, Bismutsilikatgläser über eine wasserfreien Sol-Gel-Synthese herzustellen.

**Siliciumprecursoren**

Bei Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Trifluoressigsäure bzw. -anhydrid entsteht gasförmiges HCl bzw. Trifluoracetylchlorid. Diese Gase sind in den meisten Reaktionsgemischen schlecht löslich, wodurch Chlorid als starkes Nukleophil aus dem Gleichgewicht entfernt wird und bei Abschluss der durchgeführten Reaktionen kein Siliciumtetrachlorid detektierbar ist. Die bei vielen Reaktionen schlechte Ausbeute ist somit

nicht auf die Einstellung eines Edukt-Produkt-Gleichgewichtes, sondern ausschließlich auf die Flüchtigkeit des $SiCl_4$ und die Thermolyseinstabilität der Produkte zurückzuführen.

Der Einsatz eines anderen Siliciumprecursors zur Steigerung des Umsatzes zielt somit zum einen darauf ab, keine gasförmigen Nebenprodukte entstehen zu lassen und somit in geschlossenen Apparaturen arbeiten zu können, was höhere Reaktionstemperaturen unter Überdruck ermöglicht und den Verlust von Edukten über den Rückflusskühler verhindert. Zum anderen führt der Einsatz eines höhersiedenden Siliciumprecursors auch in offenen Apparaturen neben geringeren Ausbeuteverlusten durch im Schutzgasstrom mitgerissene Edukte zu einer höheren Refluxtemperatur bei geringem Umsatz. $^{29}$Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Systems $SiCl_4$ / $CF_3COOH$ / $(CF_3CO)_2O$ im Verhältnis 1 : 2 : 2 zeigen, dass sich bei Erhitzung im Ölbad erst nach vier Tagen detektierbare Produktkonzentrationen gebildet haben. Nach dieser Anlaufphase ist ein exponentieller Anstieg der zur Produktkonzentration proportionalen Refluxtemperatur zu beobachten.

**1** wird in 1,4-Dioxan gelöst und mit Trifluoressigsäure durch Mikrowellenbestrahlung bis zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionstemperatur steigt rasch bis auf 140 °C, wobei sich aber innerhalb von zwei Stunden Zersetzungsprodukte bilden und die Reaktionslösung geliert. Die höhere Nukleophilie der unfluorierten Acetationen verhindert eine quantitative Umsetzung zu **2**, da die entstehende Essigsäure nicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. Die sehr rasche Gelbildung dieses Ansatzes liefert aber einen Hinweis auf einen möglichen Einsatz als Precursor für die wasserfreie Sol-Gel-Synthese von Silikatgläsern. Die Verwendung von Tetraethylorthosilikat, das in der wässrigen Sol-Gel-Chemie der üblichste Precursor zur Silikatglasherstellung ist, scheidet für die Herstellung von **2** aus, da die Ethoxygruppe ein starkes Nukleophil ist und nicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann, so dass bei Umsetzung mit Trifluoressigsäure keine quantitative Umsetzung erfolgt.

**Trifluoracetatprecursor**

Bei Reaktionen ohne Lösemittel liegt die Trifluoressigsäure praktisch vollständig protoniert vor, da sowohl die Protolyse von $SiCl_4$ als auch die Autoprotolyse der Trifluoressigsäure vernachlässigbar ist. Die Nukleophilie ist somit deutlich geringer als beim Trifluoracetatanion. Die Umsetzung von Salzen erhöht somit die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich und macht manche Umsetzungen überhaupt erst möglich.[44] Um Umsatz und

Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Reaktion zu erhöhen, muss die Rückreaktion durch das Entfernen des starken Nukleophils $Cl^-$ aus dem Gleichgewicht unterdrückt werden.

Silbertrifluoracetat lässt sich in Trifluoressigsäure lösen und bildet bei tropfenweiser Zugabe zu $SiCl_4$ bei Raumtemperatur rasch einen weißen Niederschlag. Das entstehende Silberchlorid ist allerdings nicht stabil und verfärbt sich innerhalb weniger Sekunden grau-violett. Die mangelnde Stabilität des Niederschlags macht diese Vorschrift auch für Synthesen im Labormaßstab ungeeignet.

Der Einsatz von Trifluoressigsäureanhydrid verringert auf Grund der geringen Reaktivität und des niedrigen Siedepunktes die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution. Somit ist das Anhydrid nur in geringen Mengen der Reaktionsmischung zuzugeben, um die Empfindlichkeit der Reaktion gegen eindringende Feuchtigkeit zu verringern.

**Geschlossene Apparatur**

Bei der Umsetzung von $SiCl_4$ mit Trifluoressigsäure entstehen bei quantitativer Umsetzung vier Äquivalente HCl-Gas. Eine geschlossene Apparatur muss folglich ausreichend groß und stabil gegen den entstehenden Überdruck sein. Die Vorteile dieses Verfahrens sind die erhöhte Prozesstemperatur und das Beheben der Flüchtigkeitsprobleme des Siliciumtetrachlorids. Da aber der entstehende Chlorwasserstoff bei diesem Verfahren nicht aus dem Gleichgewicht entfernt wird, vermindert die Rückreaktion mit der Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes die Ausbeute der Reaktion.

Es ist somit offensichtlich, dass bei geringen Umsätzen der Einsatz einer geschlossenen Apparatur Vorteile bietet, bei fortschreitender Reaktion dann aber das Reaktionsgefäß geöffnet werden sollte, um den Druckaufbau zu beenden und die Rückreaktion durch die im Verlauf der Reaktion steigende Stoffmenge von HCl zu vermeiden. Dies stellt aber hohe Anforderungen an die Dichtigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Druckfestigkeit der Apparatur und ist kein praktikabler Weg, die Reaktionsgeschwindigkeit und -ausbeute zu erhöhen.

**Erhitzen durch Mikrowellenbestrahlung**

Bei der Erhitzung der Reaktionsmischung im Mikrowellengerät ist eine erhebliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. $SiCl_4$ wird im stöchiometrischen Verhältnis mit

Trifluoressigsäure umgesetzt und 12 h mit Luftkühlung bei 300 W Mikrowellenleistung ohne Rühren bis zum Rückfluss erhitzt. Während bei Erhitzung im Ölbad erst nach mehreren Tagen Umsatz detektierbar, kann durch die Erhitzung mit Mikrowellen nach 7 Stunden eine quantitative Umsetzung beobachtet werden.

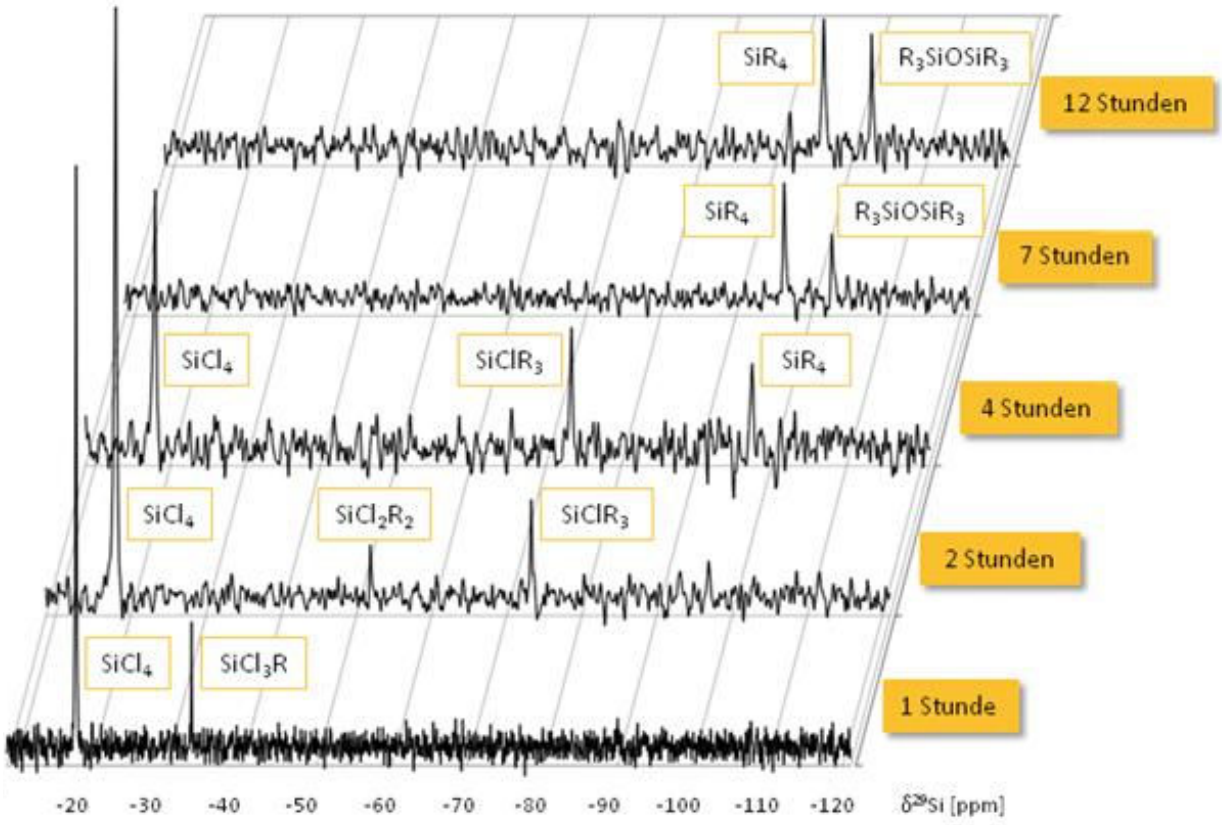



**Abbildung 24: $^{29}$Si-NMR-Spektren der Zwischenprodukte bei der Bildung von 1**

Die Zuordnung der Signale erfolgt auf Basis der erstellten $^{29}$Si-NMR-Spektren Bibliothek (s. Kap. 3.1), die Unterschiede in der chemischen Verschiebung werden auf Konzentrationsunterschiede zurückgeführt.[55]

| Verbindung | $\delta^{29}$Si [ppm] Spektrenbibliothek | $\delta^{29}$Si [ppm] Abb. 24 |
|---|---|---|
| $SiCl_4$ | -18,2 | -18,2 |
| $SiCl_3OOCCF_3$ | -35,7 | -33,6 |
| $SiCl_2(OOCCF_3)_2$ | -54,5 | -52,1 |
| $SiCl(OOCCF_3)_3$ | -74,7 | -73,6 |
| $Si(OOCCF_3)_4$ | -96,4 | -96,6 |
| $(CF_3COO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OOCCF_3)_3$ | -102,7 | -102,8 |

Nach einer Stunde hat sich $SiCl_3OOCCF_3$ gebildet, nach zwei Stunden sind neben dem Eduktsignal auch Signale von $SiCl_2(OOCCF_3)_2$ und $SiCl(OOCCF_3)_3$ vorhanden. Nach vier Stunden Reaktionszeit ist noch $SiCl_4$ detektierbar, neben $SiCl(OOCCF_3)_3$ hat sich auch bereits **2** gebildet. Nach sieben Stunden ist die Reaktion abgeschlossen, neben **2** hat sich aber auch bereits eine erhebliche Menge $(F_3CCOO)_3SiOSi(OOCCF_3)_3$ gebildet, das Verhältnis von **2** zum Siloxan verschiebt sich nach zwölf Stunden Erhitzung bis zum Rückfluss weiter auf die Seite des Kondensationsproduktes.

Die beobachtete Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist sowohl auf thermische als auch nicht-thermische Effekte zurück zu führen. Während $SiCl_4$ unpolar ist und somit keine Mikrowellenstrahlung absorbiert, sind Trifluoressigsäure und alle Substitutionsprodukte $Si(OOCCF_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 1 - 4) polar. Dies bedingt thermische Effekte wie die Überhitzung der Reaktionsmischung und die Bildung von Hot-Spots im Reaktionsgefäß. Die Luftkühlung und der Verzicht auf ein Rühren der Reaktionsmischung verstärkt den Temperaturgradienten noch zusätzlich. Zusätzlich bewirken nicht-thermische Effekte eine Reaktivitätssteigerung der Zwischenstufen im polarisierenden Mikrowellenfeld, was auf eine Verringerung der Entropie durch eine Ausrichtung der Dipole zueinander zurück zu führen ist.[36] Dies deckt sich mit der Verteilung der Substitutionsstufen in den aufgenommenen Spektren der $^{29}$Si-NMR-Bibliothek, wo die im Mikrowellengerät erhitzten Proben eine höhere relative Konzentration an $SiCl_4$ aufweisen als die im Ölbad synthetisierten.

### 3.2.1.3 Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

Die 3,3,3-Trifluorpropionsäure besitzt mit einem $\Delta G_1^0$-Wert von 1368 kJ/mol eine Protonenaffinität, die zwischen der von Essigsäure und der von Trifluoressigsäure liegt. Die Reaktivität dieser Säure ist demzufolge deutlich höher als die von Trifluoressigsäure, somit kann **3** auch bei Erhitzung im Ölbad durch Umsetzung von $SiCl_4$ und 3,3,3-Trifluorpropionsäure in 1,4-Dioxan innerhalb von 16 Stunden synthetisiert werden. Die quantitative Umsetzung wird durch einen Vergleich des erhaltenen $^{29}$Si-NMR-Spektrums mit dem Referenzspektrum aus der selbst erstellten Bibliothek bestätigt. Nach Umkristallisation des erhaltenen Produkts aus Diethylether wird ein farbloser stäbchenförmiger Einkristall in ausreichender Qualität für ein Röntgenbeugungsexperiment erhalten, die Kristallstruktur ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

### 3.2.1.4 Siliciumtetrakis(pentafluorpropionat)

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Deprotonierungsreaktion der Perfluorpropionsäure in der Gasphase ist in der Literatur nicht tabelliert, sie sollte aber einen $\Delta G_1^0$-Wert zwischen 1318 kJ/mol (Perfluorbuttersäure) und 1328 kJ/mol (Trifluoressigsäure) aufweisen. Während die Trifluoressigsäure noch eine geringe Reaktivität besitzt und vor allem bei Erhitzung mittels Mikrowellenstrahlung reagiert, ist die Nukleophilie der Perfluorpropionsäure zu gering für eine Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid.

Nach der wiederholten Durchführung der von Sartori und Weidenbruch[44] beschriebenen Synthese kann auch mit keiner Methode, die in Kapitel 3.2.2 die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Synthese von **2** erhöht hat, ein Substitutionsprodukt in $^{29}$Si-NMR-detektierbarer Konzentration synthetisieren. So wird $SiCl_4$ sowohl in einer offenen als auch einer geschlossenen Apparatur mittels Ölbad und Mikrowellenbestrahlung mit und ohne Lösemittel bis zum Rückfluss erhitzt.

### 3.2.2 Synthese aromatischer Siliciumcarboxylate

Die Synthese von aromatischen Siliciumcarboxylaten durch Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit unfluorierter[56] bzw. perfluorierter[57] Benzoësäure wird in der Literatur in älteren Arbeiten bereits beschrieben. Die Synthesen werden zuerst entsprechend der vorhandenen Vorschriften durchgeführt und bezüglich Reproduzierbarkeit der beschriebenen Ergebnisse überprüft. Mit dem Ziel der Optimierung der Vorschriften werden dann die Reaktionsbedingungen verändert und die beobachteten Ergebnisse mit denen aus den anderen Reaktionen und den Literaturwerten verglichen.

Ganz allgemein weisen aromatische Carbonsäuren eine höhere Nukleophilie als aliphatische auf, was auf eine erhöhte Elektronendichte am angreifenden Sauerstoffatom der Carboxylgruppe zurückzuführen ist. Je nachdem, ob die Kohlenstoffatome in ortho-Position zur Carboxylgruppe fluoriert sind, ergibt sich aus quantenchemischen Berechnungen ein Energieminimum für den Torsionswinkel zwischen dem Aromaten und der Carboxylgruppe von 0° bzw. 41,8°.[58] Je planarer die Anordnung des Säuremoleküls ist, desto mehr Elektronendichte kann vom π-Systems des Aromaten auf die Carboxylgruppe übertragen werden. Folglich lassen sich auch die $^{29}$Si-NMR-Spektren aller hergestellten

Siliciumcarboxylate in zwei Gruppen einteilen. Eine signifikant geringere Entschirmung zeichnet die planaren, nicht ortho-substituierten aromatischen Siliciumcarboxylate aus. Die aliphatischen und ortho-fluorierten Verbindungen können den zentralen $^{29}$Si-Kern weniger gut abschirmen, das Signal ist ins Tieffeld verschoben.

Die dargestellten Siliciumbenzoate sind in Lösung deutlich thermolysestabiler als die aliphatischen Silikate, was auf die bessere räumliche Abschirmung des Siliciumkerns durch die voluminöseren aromatischen Substituenten zurückgeführt wird. Bei der Synthese bedingt dies einen geringeren Anspruch, den optimalen Zeitpunkt zur Beendigung der Reaktion zu finden, um gute Ausbeuten zu erreichen. Dies bedeutet im Umkehrschluss aber unabhängig vom Fluorierungsgrad eine schlechte Eignung der Siliciumbenzoate als Precursor zur Herstellung von Gläsern über eine wasserfreie Sol-Gel-Route. Die vergleichweise hohe Beständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit erleichtert ebenfalls den Umgang mit diesen Verbindungen, macht diese Verbindungen für eine Umsetzung mit den pH-Wert abhängig sehr schnell hydrolysierenden Bismutprecursoren nicht geeignet.

#### 3.2.2.1 Siliciumtetrabenzoat (**4**)

Benzoësäure besitzt in der Gasphase eine Protonenaffinität von 1394 kJ/mol und ist somit saurer als Essigsäure. Dies ist auf die Stabilisierung des Anions durch den +M-Effekt der Phenylgruppe zurückzuführen, welcher das bei der Deprotonierung entstehende Anion stabilisiert. Bei der Umsetzung der Benzoësäure mit $SiCl_4$ ermöglicht die hohe Elektronendichte an der Carboxylgruppe eine schnelle nukleophile Substitution bei milden Reaktionsbedingungen. Die hohe Elektronendichte ist neben dem beschriebenen elektronenschiebenden Effekt des aromatischen π-Systems im Wesentlichen auf den +I-Effekt des Phenylrings zurückzuführen. Somit reagiert die in 1,4-Dioxan gelöste Benzoësäure bei Umsetzung von Siliciumtetrachlorid innerhalb von einer Stunde quantitativ zu **4**. Der nach der Entfernung des 1,4-Dioxans erhaltene weiße, mikrokristalline Feststoff lässt sich in Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) lösen, es bilden sich allerdings selbst nach 24-stündiger Erhitzung der Lösung bis zum Rückfluss bei 180 °C keine $^{29}$Si-NMR-spektroskopisch detektierbaren Mengen an Kondensationsprodukten. Dies widerspricht der in der Literatur beschriebenen Zersetzung des kristallinen Siliciumbenzoats am Schmelzpunkt (92 °C).[56] Dies wird auf den Einfluss des Lösemittels zur Stabilisierung der Moleküle zurückgeführt und

erfordert für den Einsatz von gelöstem Siliciumbenzoat als Precursor zur thermolytischen Sol-Gel-Route eine Modifikation der Reaktionsvorschrift.

### 3.2.2.2 Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Deprotonierungsreaktion von 4-Fluorbenzoësäure beträgt 1381 kJ/mol, die Säure ist somit nur geringfügig saurer als Benzoësäure. Der große Abstand zwischen dem Fluorsubstituenten und der Carboxylgruppe schwächt seinen -I-Effekt ab, so dass die Stabilisierung des 4-Fluorbenzoations durch diesen Effekt nur gering ist. Dies bedingt zusammen mit der allgemein hohen Elektronendichte an der Carboxylgruppe der aromatischen Carbonsäuren eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der nukleophilen Substitution. So bilden sich durch Umsetzung von $SiCl_4$ mit 4-Fluorbenzoësäure in Toluol nach 16-stündiger Erhitzung im Ölbad bis zum Rückfluss farblose Kristalle. Die im Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment bestimmte Festkörperstruktur (s. Kap. 3.3.3) belegt zusammen mit den erhaltenen $^{29}$Si-NMR-Spektren den Erfolg der Synthese.

### 3.2.2.3 Siliciumtetrakis-(2,4,6-trifluorbenzoat) (**6**)

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Deprotonierungsreaktion von 2,4,6-Trifluorbenzoësäure ist nicht tabelliert, sollte aber mit ca. 1345 kJ/mol zwischen der von 4-Fluor- und Pentafluorbenzoësäure liegen. Die steigende Anzahl der Fluorsubstituenten und der geringe Abstand der beiden fluorierten Ringkohlenstoffatome in ortho-Position zur Carboxylgruppe bewirken einen starken -I-Effekt, die Säurestärke steigt proportional zur Verringerung der Ladungsdichte an der Carboxylatgruppe. Die o-Fluorsubstituenten bewirken darüber hinaus durch ihren sterischen Anspruch eine Torsion der O=C-C-C-Bindung zwischen dem Phenylring und der Carboxylgruppe, was eine Übertragung der Ladungsdichte vom π-System des Aromaten über die p-Orbitale der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome behindert. Die beobachtete Reaktivität ist dementsprechend bereits geringer als bei den beiden vorher eingesetzten Precursoren Benzoësäure und 4-Fluorbenzoësäure. Die Umsetzung der Säure mit $SiCl_4$ in 1,4-Dioxan liefert dennoch bereits nach 16-stündiger Erhitzung im Ölbad bis zum Rückfluss quantitativ Silicium-2,4,6-trifluorbenzoat, was durch einen Vergleich des erhaltenen $^{29}$Si-NMR-Spektrums mit der NMR-Bibliothek bestätigt wird.

### 3.2.2.4 Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat) (**7**)

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Deprotonierungsreaktion von Perfluorbenzoësäure beträgt in der Gasphase 1325 kJ/mol, die Säure ist somit in etwa so sauer wie Pentafluorpropionsäure. Die Säurestärke ist im wesentlichen auf die Stabilisierung des Carboxylations durch den elektronenziehenden Effekt der Perfluorphenylgruppe zurück zu führen. Zusammen mit der elektrostatisch bedingten Torsion zwischen Carboxyl- und Pentafluorphenylgruppe bedingt dieser -I-Effekt, dass die Nukleophilie der Säure nur noch schwach ausgeprägt ist und die Reaktion mit Siliciumtetrachlorid in 1,4-Dioxan nach 24-stündiger Erhitzung im Ölbad unter Rückfluss nur geringe Mengen vierfach substituiertes Produkt liefert. Der Erfolg der Synthese kann dennoch durch Vergleich des erhaltenen $^{29}$Si-NMR-Spektrums mit der erstellten Spektrenbibliothek belegt werden. Darüber hinaus wird nach Umkristallisation aus 1,4-Dioxan ein Einkristall in ausreichender Qualität für ein Röntgenbeugungsexperiment erhalten, die Festkörperstruktur ist in Kap. 3.3.4 angegeben.

Die bereits bei der 2,4,6-Trifluorbenzoësäure beobachtete Torsion der Bindung zwischen Carboxyl- und Phenylgruppe ist durch Einkristallstrukturen der Verbindungsklasse $C_6F_5COOR$ (R = H[58], $Si(OOCC_6F_5)_3$) belegt und sollte bei dem Verlust der Packungseffekte sich dem durch quantenchemische Berechnungen erhaltenen Wert von 41,8° für die Minimumstruktur der Pentafluorbenzoësäure nähern.[58] Diese Torsion verringert die über das p-Orbital des Kohlenstoffatoms der Carboxylgruppe auf das nukleophile Sauerstoffatom übertragene Elektronendichte aus dem π-System des Aromaten, proportional dazu sinkt die Nukleophilie. Im Gegensatz zu der aliphatischen Perfluorpropionsäure liefert dieser gegenüber den nicht ortho-fluorsubstituierten Benzoësäurederivaten schwache Effekt aber die entscheidende Ladungsdichte für einen detektierbaren Umsatz. Die geringe Reaktivität der Säure und die für aromatische Siliciumcarboxylate typische schlechte Thermolysierbarkeit und Hydrolysierbarkeit in Lösung verhindern eine Verwendung dieser Verbindung als Precursor für das thermolytische und hydrolytische Sol-Gel-Verfahren.

## 3.3. Röntgenographische Einkristall-Strukturbestimmung ausgewählter Verbindungen

Die Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie liefert Informationen über die Bindungsverhältnisse und die intramolekulare Anordnung der dargestellten Verbindungen in Lösung. Ergänzend dazu ist die röntgenographische Einkristall-Strukturbestimmung geeignet, sowohl intra- als auch intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper zu bestimmen. Von besonderem Interesse für die Reaktivität der dargestellten Verbindungen sind dabei die intramolekularen Parameter wie Bindungslänge und -ordnung sowie die sterische Abschirmung des zentralen Siliciumatoms durch die Carboxylatsubstituenten. Während die aliphatischen Siliciumcarboxylate keine intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen, nehmen bei **5** π-π-Stapelwechselwirkungen Einfluss auf die Einkristallstruktur. Durch einen Vergleich von **6** mit Lösemitteladdukten der Pentafluorbenzoësäure kann ergänzend dazu der Einfluss der intermolekularen π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen auf die Elektronendichte belegt werden. Neben den aromatischen und aliphatischen Siliciumcarboxylaten liefert die Einkristallstruktur des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxans Einblick in die Bindungsverhältnisse der Kondensationsprodukte.

### 3.3.1 Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan

Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan ist das erste Kondensationsprodukt des Siliciumtetrakis-trifluoracetats (**2**) und lässt sich destillativ aus dem Reaktionsgemisch trennen. Bei der $^{29}$Si-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Fraktion sind keine Verunreinigungen detektierbar, so dass die bei Raumtemperatur flüssige Probe unter Feuchtigkeitsausschluss in ein 1 mm-Markröhrchen gefüllt wird, um dann nach dem Abschmelzen der Kapillare auf einem Goniometerkopf montiert zu werden. Nach mehreren Kühl- und Aufwärmzyklen in einem kleiner werdenden Temperaturintervall um 278 K wächst im Kaltgasstrom des Diffraktometers ein nahezu isometrischer Einkristall mit einem Durchmesser von 0,7 mm aus der Schmelze und wird im Röntgenstrahl justiert.



Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a$ = 9,6604(7) Å, $b$ = 9,2171(8) Å, $c$ = 14,3783(12) Å, $\beta$ = 97,70(1)°, $Z$ = 2, $R_1$ = 0,0803, $wR_2$ = 0,1566, 2436 Reflexe, 205 Parameter.

**Abbildung 25: Der in situ gezüchtete Einkristall von Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan**

Die Molekülstruktur sowie die Elementarzelle sind in Abb. 26 bzw. 27 dargestellt, die tetraedrische Umgebung der beiden Siliciumatome mit der anisotropen Auslenkung der Silicium- und Sauerstoffstoffatome folgen in Abb. 28. Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 3.3.1.1 zusammengefasst.

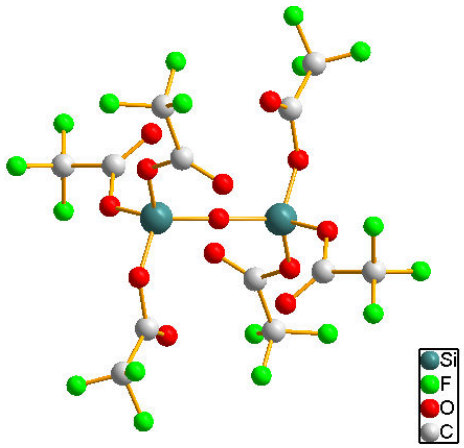



**Abbildung 26: Molekülstruktur des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxans**

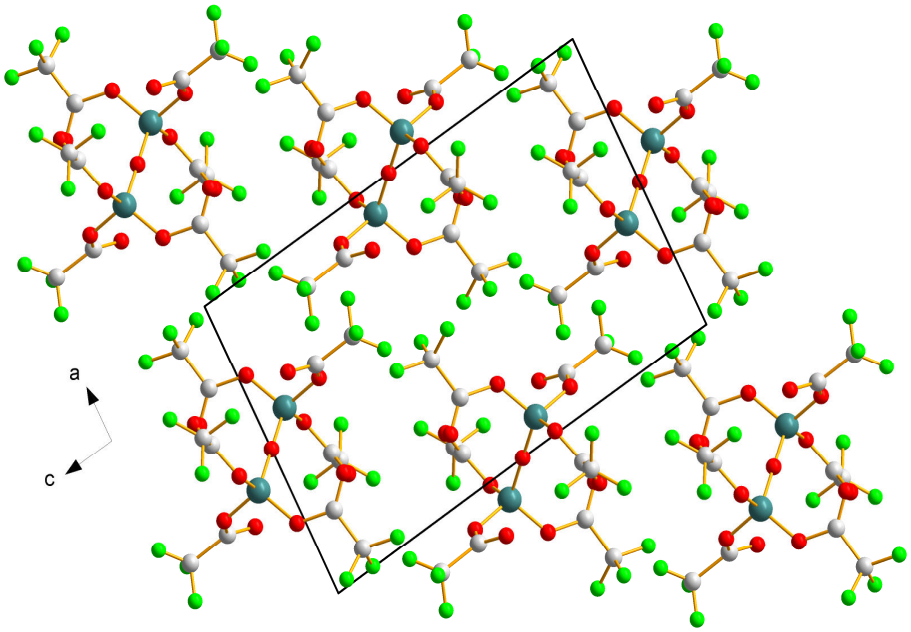



**Abbildung 27: Elementarzelle des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxans**

Der verbrückende Oxoligand liegt auf einer speziellen Lage und ist das kristallographisch bedingte Inversionszentrum des Moleküls. Die Untersuchung der anisotropen Auslenkungsparameter gibt keinen Hinweis auf eine Fehlordnung des Sauerstoffs, so dass die Sauerstoffbrücke zwischen den beiden Siliciumkernen als linear anzusehen ist (s. Abb. 28). Die beiden Siliciumkerne werden von den primär gebundenen Sauerstoffatomen in Form zweier leicht verzerrter, eckenverknüpfter Tetraeder umgeben. Die Winkel zwischen dem verbrückenden Sauerstoffatom und den primär gebundenen Sauerstoffatomen der Trifluoracetatgruppen ist mit 111,83(15)° bis 112,56(14)° etwas größer als ihr Winkel untereinander mit 106,27(19)° bis 107,15(19)°.

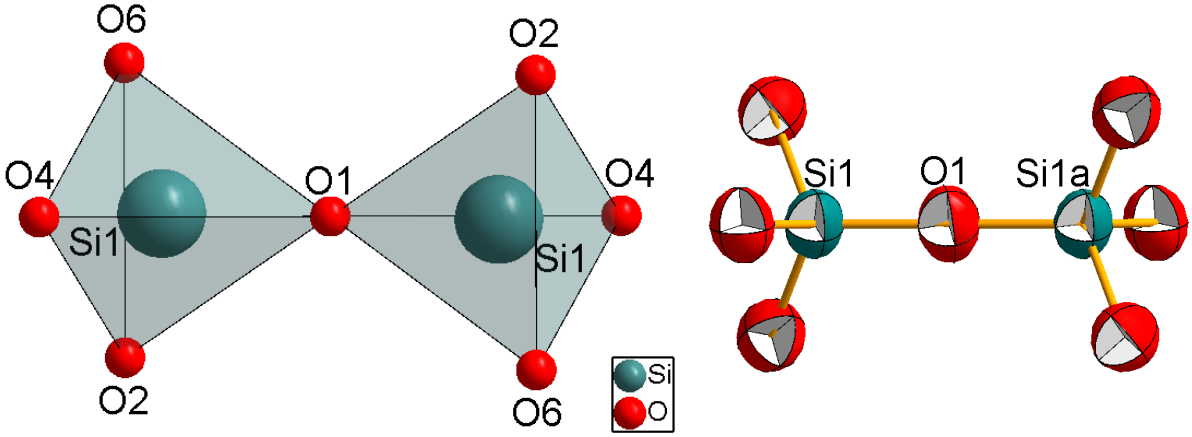



**Abbildung 28: Tetraedrische Umgebung der Siliciumatome und anisotrope Auslenkung der Atome in den $SiO_4$-Tetraedern**

Die Trifluoracetatgruppen sind einzähnig an das jeweilige Siliciumatom gebunden, was durch die Bindungsabstände der Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen zum Kohlenstoff bzw. Silicium deutlich wird. Die C-O-Abstände sind mit 1,166(7) Å bis 1,176(6) Å bzw. 1,325(6) Å bis 1,351(7) Å etwas kürzer als tabellierte Werte für C-O-Doppel- bzw. Einfachbindungen[59]. Dies ist auf den starken -I-Effekt der $CF_3$-Gruppe zurückzuführen, welcher die Elektronendichte am Kohlenstoffatom der Carboxylatgruppe verringert. Die Si-O-Abstände des kovalent gebundenen Sauerstoffs betragen zwischen 1,611(4) Å und 1,616(4) Å, die Sauerstoffatome der Carbonylgruppe sind 2,948(5) Å bis 2,976(5) Å entfernt.

**Tab. 3.3.1.1: Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan**

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $C_{12}F_{18}O_{13}Si_2$ |
| Molekulargewicht | 750,30 g/mol |
| Temperatur | 278(2) K |
| Strahlung und Wellenlänge | $MoK_\alpha$ ($\lambda$ = 0,71073 Å) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| Gitterkonstanten | a = 9,6604(7) Å, $\alpha$ = 90° |
| | b = 9,2171(8) Å, $\beta$ = 97,70(1)° |
| | c = 14,3783(12) Å, $\gamma$ = 90° |
| Volumen der Elementarzelle / Z | 1268,71(18) $Å^3$ / 2 |
| Berechnete Dichte | 1,964 $g/cm^3$ |
| Absorptionskoeffizient | 0,332 $mm^{-1}$ |
| F(000) | 732 |
| Kristallgröße | 0,70 x 0,70 x 0,70 $mm^3$ |
| 2θ-Bereich | 2,72° - 26,07°. |
| Indexgrenzen | -11<=h<=11, -11<=k<=11, -17<=l<=17 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 12434 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 2436 [$R_{int}$ = 0,0860] |
| Vollständigkeit bis Theta = 26,07° | 97,1 % |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on $F^2$ |
| Restraints / Parameter | 0 / 205 |
| GOOF | 1,008 |
| Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)] | $R_1$ = 0,0803, $wR_2$ = 0,1566[1)] |
| R-Werte (sämtlicher Daten) | $R_1$ = 0,1099, $wR_2$ = 0,1644 |
| $\Delta\rho_{max.}$ / $\Delta\rho_{min.}$ | 0,704 / -0,400 $eÅ^{-3}$ |

[1)] $R_1 = \Sigma|| Fo |-| Fc ||/ \Sigma|Fo |$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$

**Tab. 3.3.1.2: Ausgewählte Geometrieparameter des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan**

Bindungslängen [Å]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Si1-O1 | 1,5672(1) | | |
| Si1-O2 | 1,616(4) | Si1-O3 | 2,976(5) |
| Si1-O4 | 1,614(3) | Si1-O5 | 2,948(5) |
| Si1-O6 | 1,611(4) | Si1-O7 | 2,961(4) |
| C1-O2 | 1,3252(1) | C1-O3 | 1,1764(1) |
| C3-O4 | 1,3512(1) | C3-O5 | 1,1660(1) |
| C5-O6 | 1,3379(1) | C5-O7 | 1,1709(1) |

Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---|---|---|---|
| O1-Si1-O2 | 111,83(15) | O2-Si1-O4 | 107,15(19) |
| O1-Si1-O4 | 112,22(14) | O2-Si1-O6 | 106,27(19) |
| O1-Si1-O6 | 112,56(14) | O4-Si1-O6 | 106,40(19) |
| Si1-O1-Si1’ | 180,00(7) | | |

### 3.3.2 Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

Die Verbindung kristallisiert aus Diethylether in Form von farblosen Stäbchen in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit den Gitterparametern a = 12,4050(18) Å und c = 5,9543(12) Å, Z = 2, $R_1$ = 0,0500, $wR_2$ = 0,1071, 905 Reflexe, 75 Parameter. Die Molekülstruktur und die Elementarzelle sind in den Abb. 29 und 30 dargestellt. Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 3.3.2.1 angegeben.

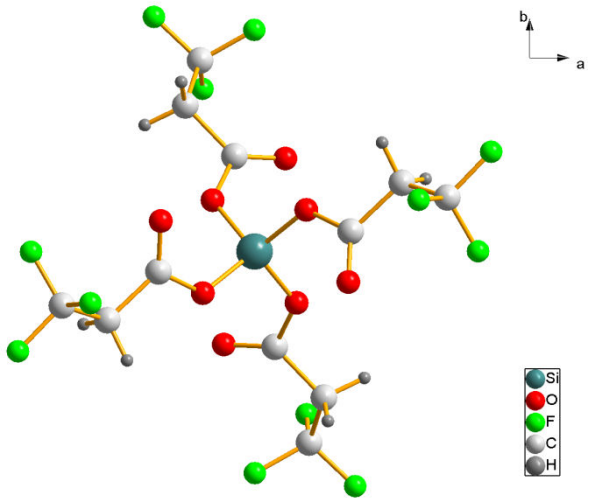



**Abbildung 29: Molekülstruktur von 3**

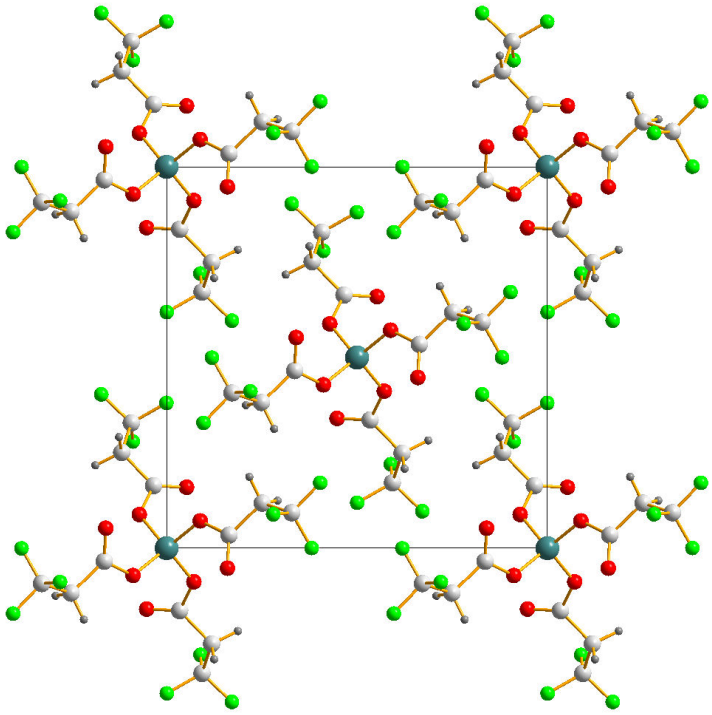


**Abbildung 30: Elementarzelle von 3**

Die 3,3,3-Trifluorpropionatgruppen sind einzähnig an das Zentralatom gebunden, die Länge der Si-O-Bindung beträgt 1,6383(17) Å während der Sauerstoff der Carbonylgruppe 3,0369(19) Å vom zentralen Siliciumkern entfernt ist. Darüber hinaus sind in der Carboxylgruppe die Abstände der beiden Sauerstoffatome zum Kohlenstoff mit 1,358(3) Å und 1,191(3) Å typisch für C-O-Einfach- bzw. -Doppelbindungen.

Obwohl der Einkristall, der für das Röntgenbeugungsexperiment verwendet wurde, in dem koordinierenden Lösemittel Diethylether gewachsen ist, lagern sich keine Lösemittelmoleküle in die Struktur ein, was auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Das Molekül besitzt eine zweizählige Drehachse um c. Die Sauerstoffatome umgeben das zentrale Siliciumatom in Form eines leicht deformierten Tetraeders. Die Winkel der parallel zur a-Achse ausgerichteten Sauerstoffatome sind mit 118,69(12)° etwas größer als die der parallel zur c-Achse ausgerichteten mit 105,07(6)°.

**Tab. 3.3.2.1: Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von 3**

| | | |
|---|---|---|
| Empirische Formel | $C_{12}H_8F_{12}O_8Si$ | |
| Molekulargewicht | 536,27 g/mol | |
| Temperatur | 173(2) K | |
| Strahlung und Wellenlänge | $MoK_\alpha$ ($\lambda$ = 0,71073 Å) | |
| Kristallsystem | tetragonal | |
| Raumgruppe | $I\bar{4}$ | |
| Gitterkonstanten | a = 12,4166(18) Å | $\alpha$ = 90°. |
| | b = 12,4166(18) Å | $\beta$ = 90°. |
| | c = 5,9510(12) Å | $\gamma$ = 90°. |
| Volumen / Z | 917,5(3) $Å^3$ / 2 | |
| Berechnete Dichte | 1,941 g / $cm^3$ | |
| Absorptionskoeffizient | 0,290 $mm^{-1}$ | |
| F(000) | 532 | |
| Kristallhabitus | farblos, stäbchenförmig | |
| 2θ-Bereich | 2,32° - 25,96°. | |
| Indexgrenzen | -15<=h<=15, -15<=k<=15, -7<=l<=7 | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 3215 | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 905 [$R_{int}$ = 0,1255] | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Restraints / Parameter | 0 / 75 | |
| Goof | 1,010 | |
| Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)] | $R_1$ = 0,0500, $wR_2$ = 0,1071 [1)] | |
| R-Werte (sämtlicher Daten) | $R_1$ = 0,0518, $wR_2$ = 0,1084 | |
| Absolute Strukturparameter | 0,3(3) | |
| $\Delta\rho_{max.}$ / $\Delta\rho_{min.}$ | 0,308 / -0,278 $eÅ^{-3}$ | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.96° | 99,2 % | |

[1)] $R_1 = \Sigma|| Fo |-| Fc ||/ \Sigma|Fo|$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$

**Tab. 3.3.2.2: Ausgewählte Geometrieparameter von 3**

**Bindungslängen [Å]**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Si1-O1 | 1,6383(17) | Si1-O2 | 3,0369(4) |
| C1-O1 | 1,358(3) | C1-O2 | 1,191(3) |

**Bindungswinkel / Torsionswinkel [°]**

| | |
|---|---|
| O1-Si1-O1’ | 105,07(6) |
| O1-Si1-O1’’ | 118,69(12) |
| Si1-O1-C1-O2 | 18,1(3) |

3.3.3 Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

Die Verbindung kristallisiert aus Toluol in Form von farblosen Stäbchen in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern a = 11,2502(6) Å, b = 20,5260(12) Å, c = 22,6715(12) Å, β = 95,82(3)°, Z = 8, $R_1$ = 0,0467, $wR_2$ = 0,0646. Die Molekülstruktur und die asymmetrische Einheit sind in den Abb. 31 und 32 dargestellt, die Abbildungen 33 bis 35 zeigen intermolekulare Wechselwirkungen. Abb. 36 stellt abschließend die Elementarzelle von **5** dar. Die 4-Fluorphenylringe werden im Folgenden nach dem Atomsymbol ihres Fluoratoms benannt.

**Tab. 3.3.3.1: Zuordnung der Kohlenstoff- und Fluoratome zu den jeweiligen Ringen**

| F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C2-C7 | C9-C14 | C16-C21 | C23-C28 | C30-C35 | C37-C42 | C44-C49 | C51-C56 |

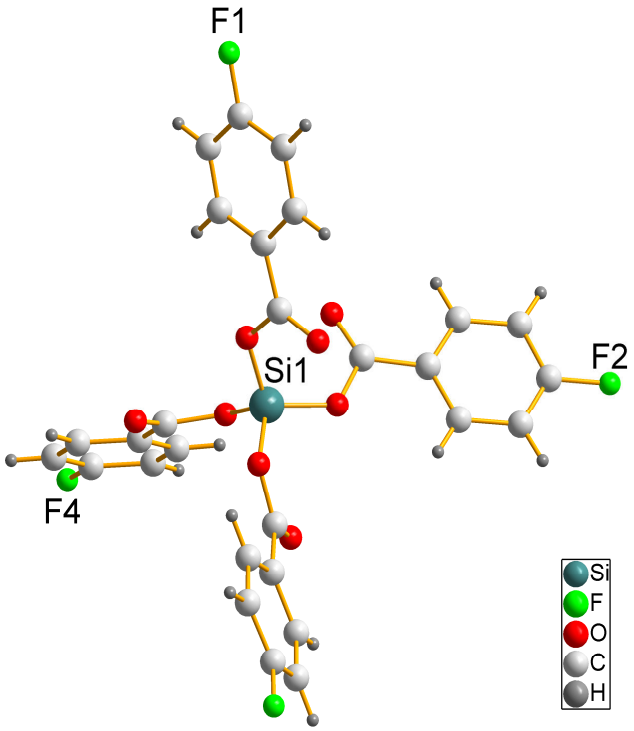



**Abbildung 31: Molekularer Baustein von 5**

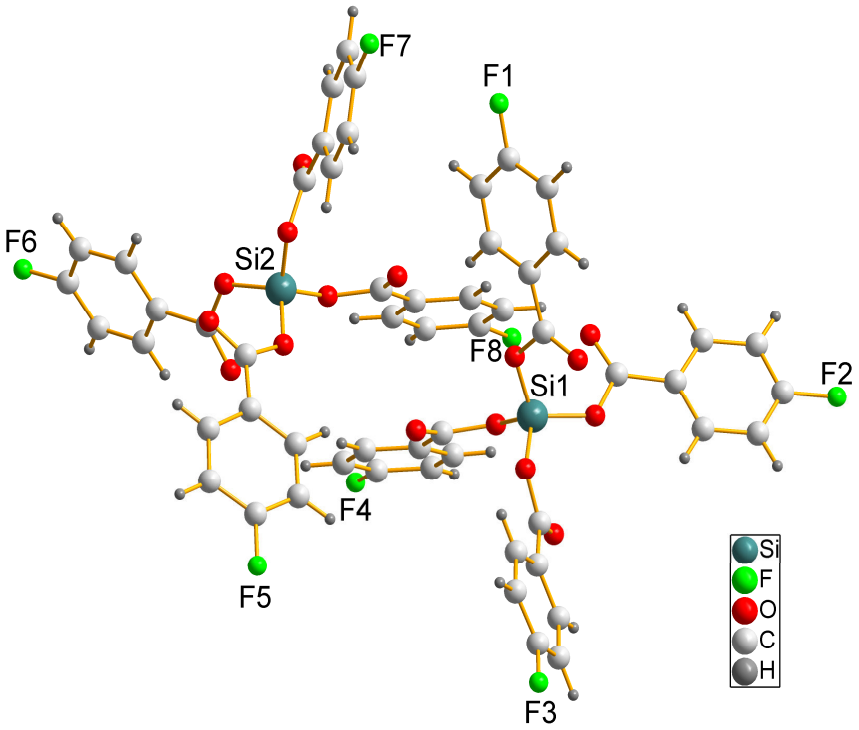



**Abbildung 32: Asymmetrische Einheit von 5**

Die beiden kristallographisch unabhängigen Siliciumatome werden jeweils von einem leicht verzerrten Tetraeder von einzähnig gebundenen Sauerstoffatomen umgeben. Die Abstände des primär bzw. sekundär an das jeweilige Siliciumzentrum gebundenen Sauerstoffatoms der Carboxylgruppe betragen 1,611(3) Å bis 1,633(2) Å bzw. 2,819(3) Å bis 2,991(3) Å. Die Abstände der Sauerstoffatome zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen sind typisch für C-O-Einfach- bzw. -Doppelbindungen (s. Tab. 3.3.3.2).

Bei Annäherung der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit richten sich diese in der Art aus, dass der F4- und der F8-Ring annähernd parallel zu einander liegen. Der Schwerpunktsabstand beträgt 3,616 Å und sind somit etwas länger als der in der Literatur[60] beschriebene Wert für die π-π-Stapelwechselwirkungen zwischen 4-Fluorbenzoësäure-molekülen im Festkörper (3,489 Å). Grund für diesen erhöhten Abstand ist der durch Packungseffekte bedingte Ebenenwinkel in Höhe von 3,956° zwischen den beiden 4-Fluorphenylringen.

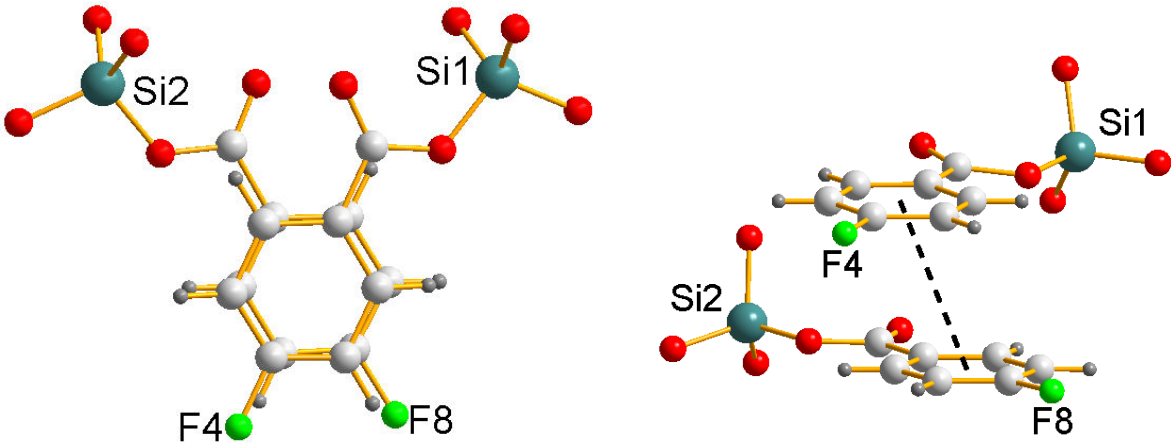



**Abbildung 33: π-π-Stapelwechselwirkung in der asymmetrischen Einheit**

Die beiden anderen jeweils zueinander stehenden Substituenten der asymmetrischen Einheit kommen sich dabei unterschiedlich nahe. Nimmt man die Fluoratome der 4-Fluorphenylliganden als Betrachtungspunkt, so ist der Abstand zwischen F3 und F5 mit über 7,5 Å mehr als doppelt so groß wie der Abstand zwischen F1 und F7 mit ca. 3,6 Å. Der große Abstand der Substituenten mit F3 und F5 ist auf den eingeschobenen F2-Ring der nächsten asymmetrischen Einheit zwischen den F3- und F5-Ring zurückzuführen (s. Abb. 34). Die durch den Einschub erzwungene Annäherung der gegenüberliegenden F1- und F7-Phenylringe bewirkt eine Torsion der C-O- und C-C-Bindung der Carboxylgruppe, die Diederwinkel betragen für Si2-O13-C43-O14 20,7(5)°, für Si1-O1-C1-O2 -14,7(5)° und für O14-C43-C44-C49 10,5(6)° und sind somit signifikant höher als die der anderen Substituenten.

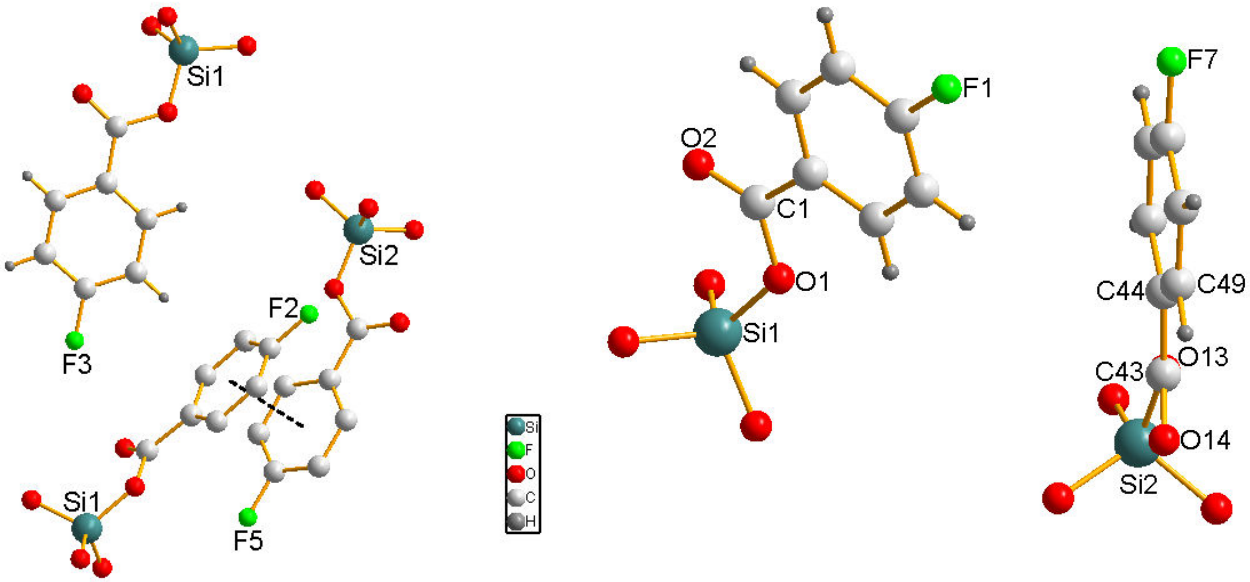



**Abbildung 34: π-π-Wechselwirkung des F2- und des F5-Rings und die Torsion der F1- und F7-Phenylsubstituenten**

Der Energiebetrag, der für die C-C-C=O- und die C-C-O-H-Torsion nötig ist, wurde von Stepanian et. al.[61] für Benzoësäure durch quantenchemische Berechnungen bestimmt. Durch die Substitution des Säureprotons gegen den sterisch anspruchsvollen Siliciumtri-4-fluorbenzoatrest scheidet das beschriebene lokale Minimum bei einem C-C-O-R-Diederwinkel von 180° und einem C-C-C=O-Diederwinkel 33,3° für die hergestellte Verbindung aus. Somit sind alle Abweichungen von der planaren Konformation auf Packungseffekte zurück zu führen.

Bei den folgenden Packungsbildern werden die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

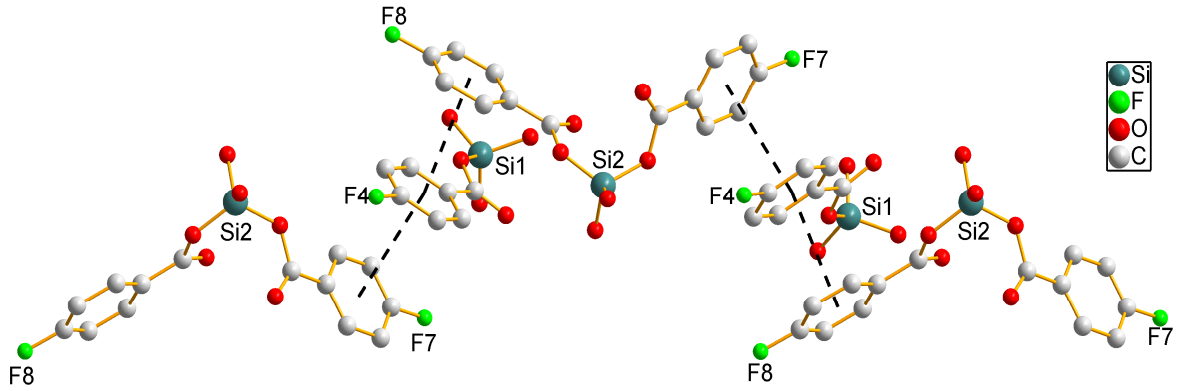



**Abbildung 35: Zickzack-Struktur entlang der c-Achse des Kristalls**

Der F7-Ring richtet sich bei einem Schwerpunktsabstand von 3,908 Å in einem Ebenenwinkel von 25,51° zum F4-Ring aus. Zusammen mit den π-π-Stapelwechselwirkungen zwischen dem F4- und F8-Ring führt dies zur Bildung einer Zickzack-Struktur entlang der c-Achse des Kristalls, in der sich Si1 mit einem und Si2 mit zwei 4-Fluorphenylringen entlang einer Gleitspiegelebene c abwechseln.

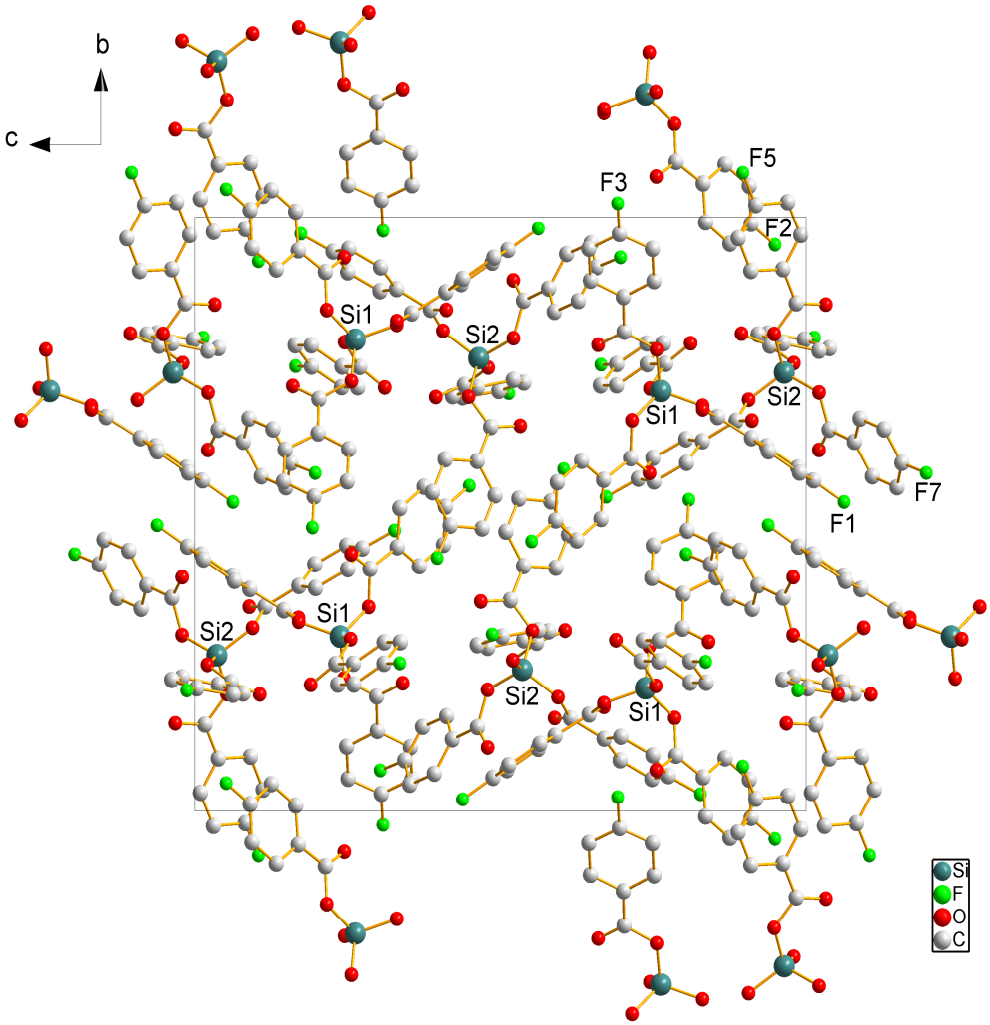



**Abbildung 36: Elementarzelle von 5**

Entlang der c-Achse bilden sich Bereiche von 4-Fluorphenylringen und alternierenden Si1- und Si2-Atomen. Obwohl der Einkristall durch Umkristallisation aus Toluol erhalten wird, lagern sich keine Lösemittelmoleküle in der Kristallstruktur ein. Dies ist durch Packungseffekte und den Elektronenreichtum der nur einfach fluorierten Phenylgruppen zu erklären. Diese hohe Elektronendichte verringert den Energiegewinn aus einer π-π-Stapelwechselwirkung zwischen eben diesen 4-Fluorphenyl- mit den sehr elektronenreichen Toluolgruppen.

**Tab. 3.3.3.1: Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von 5**

| | | |
|---|---|---|
| Empirische Formel | $C_{28}H_{16}F_4O_8Si$ | |
| Molekulargewicht | 584,50 g/mol | |
| Temperatur | 173(2) K | |
| Strahlung und Wellenlänge | $MoK_\alpha$ ($\lambda$ = 0,71073 Å) | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | |
| Gitterkonstanten | a = 11,2502(6) Å | $\alpha$ = 90°. |
| | b = 20,5260(12) Å | $\beta$ = 95,82(3)°. |
| | c = 22,6715(12) Å | $\gamma$ = 90°. |
| Volumen / Z | 5208,3(5) $Å^3$ / 8 | |
| Berechnete Dichte | 1,491 $g/cm^3$ | |
| Absorptionskoeffizient | 0,170 $mm^{-1}$ | |
| F(000) | 2384 | |
| Kristallhabitus | farblos, stäbchenförmig | |
| 2θ-Bereich | 1,98 - 25,00°. | |
| Indexgrenzen | -13<=h<=13, -24<=k<=24, -26<=l<=26 | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 35956 | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 8960 [$R_{int}$ = 0,1007] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.00° | 97,7 % | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Restraints / Parameter | 0 / 739 | |
| Goof | 0,795 | |
| Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)] | $R_1$ = 0,0467, $wR_2$ = 0,0646[1)] | |
| R-Werte (sämtlicher Daten) | $R_1$ = 0,1190, $wR_2$ = 0,0699 | |
| $\Delta\rho_{max.}$ / $\Delta\rho_{min.}$ | 0,286 / -0,179 $Å^{-3}$ | |

[1)] $R_1 = \Sigma|| Fo |-| Fc ||/ \Sigma|Fo|$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$

**Tab. 3.3.3.2: Ausgewählte Geometrieparameter von 5**

| **Bindungslängen [Å]** | |
|---|---|
| Si1-O1 | 1,619(3) |
| Si1-O3 | 1,622(2) |
| Si1-O5 | 1,628(2) |
| Si1-O7 | 1,622(3) |
| Si2-O9 | 1,626(2) |
| Si2-O11 | 1,633(2) |
| Si2-O14 | 1,611(3) |
| Si2-O15 | 1,620(3) |

| **Torsionswinkel [°]** | |
|---|---|
| Si2-O13-C43-O14 | 20,7(5) |
| Si1-O1-C1-O2 | -14,7(5) |
| O14-C43-C44-C49 | 10,5(6) |

3.3.4 Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)

Die Verbindung kristallisiert aus 1,4-Dioxan in Form von farblosen Stäbchen in der Raumgruppe C2/*c* mit den Gitterparametern a = 22,453(3) Å, b = 6,2278(8) Å, c = 24,933(4) Å und β = 107,41(2)°. Die Struktur des molekularen Baustein und seiner unmittelbaren Umgebung ist in Abb. 37, die Elementarzelle in Abb. 38 dargestellt. Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung folgen in Tabelle 3.3.4.1.

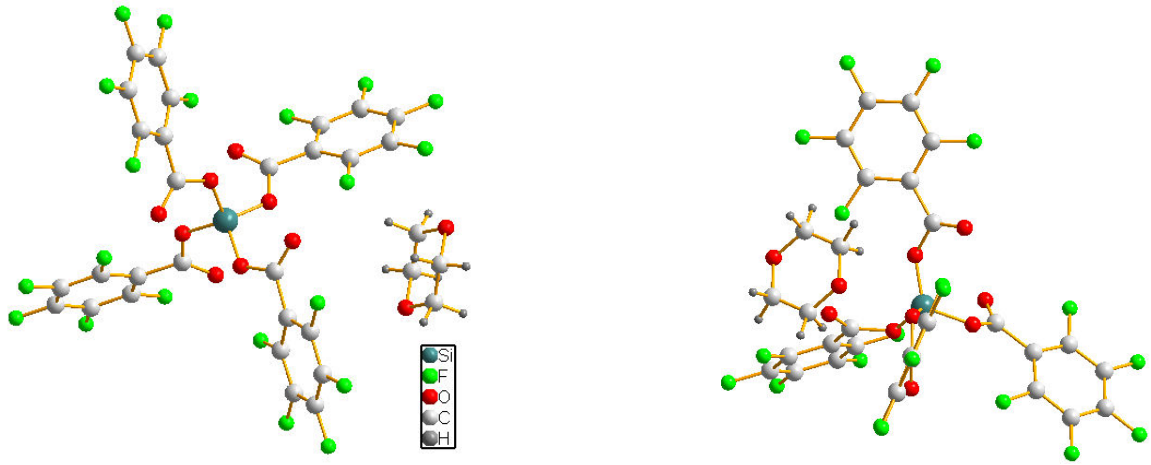



**Abbildung 37: Molekularer Baustein des Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)**

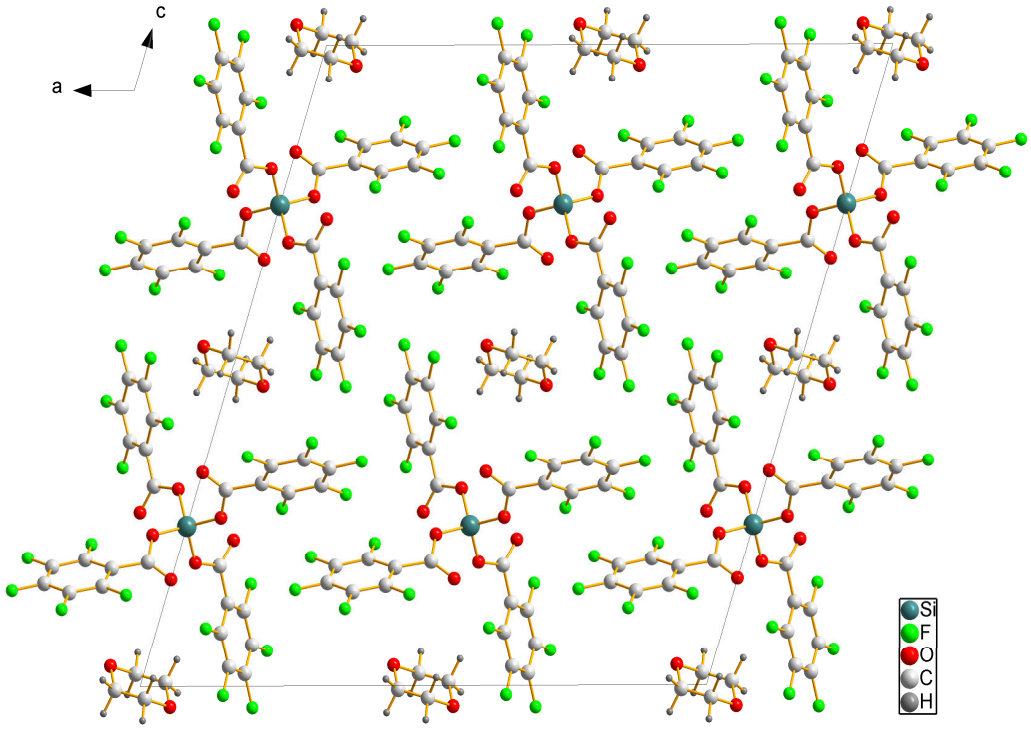



**Abbildung 38: Elementarzelle des Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)**

Die vier Pentafluorbenzoatsubstituenten, von denen jeweils zwei kristallographisch unabhängig sind, binden sich monodentat an das zentrale Siliciumatom. Die kovalent gebundenen Sauerstoffatome bilden einen leicht verzerrten Tetraeder um das Zentralatom mit Si-O-Bindungslängen von 1,6306(2) Å bzw. 1,6406(3) Å, die Sauerstoffatome der Carbonylgruppe sind 2,9369(3) Å bzw. 2,9878(3) Å entfernt. Die entsprechenden Bindungslängen der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen sind ebenfalls typisch für C-O-Einfach- bzw. -Doppelbindungen (s. Tab. 3.3.4.2).

Die Perfluorbenzoësäuresubstituenten weisen eine starke Torsion in der C-C-C=O- und der Si-O-C=O-Achse auf (s. Tab. 3.3.4.2). Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt, stellt bei nicht orthofluorierten Benzoësäurederivaten die planare Konformation ein Energieminimum dar, da ein Energiegewinn durch die Resonanz des aromatischen π-Systems mit den p-Orbitalen der Carboxylgruppe entsteht. Der Abstand des o-Protons zu den Sauerstoffatomen ist dabei länger als ihre van-der-Waals-Radien, so dass keine elektronische Wechselwirkung zwischen ihnen stattfindet. Bei der Perfluorbenzoësäure hingegen wäre bei planarer Anordnung der Kontakt zwischen den o-Fluoratomen und den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe kürzer als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien, die elektronische Abstoßung bewirkt eine Torsion der C-C-Bindung zwischen der Carboxyl- und der Pentafluorphenylgruppe.

Quantenmechanische Berechnungen an isolierten Pentafluorbenzoësäuremolekülen mit der dichtefunktionalen Methode B3LYP und dem Basissatz 6-311++G(3df,3pd) bestimmen für die Minimumstruktur einen C-C-C=O-Torsionswinkel von 41,8°, der in der lösemittelfreien Kristallstruktur gefundene Winkel von 29,8(8)° ist deutlich kleiner.[58] Gründe dafür sind eine Verringerung der Ladungsdichte am Sauerstoff der Carboxylgruppe durch die Wasserstoffbrücken zwischen den Säuredimeren sowie Packungseffekte im Festkörper. Auch bei den strukturchemisch untersuchten Verbindungen lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Elektronendichte der Pentafluorphenyl- bzw. Carboxylgruppe und dem entsprechenden Torsionswinkel erkennen.

Torsionswinkel [°]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Si(1)-O(1)-C(1)-O(2) | 16,1(6) | O(2)-C(1)-C(2)-C(3 | 23,3(6) |
| Si(1)-O(3)-C(8)-O(4) | -13,3(5) | O(4)-C(8)-C(9)-C(10) | -21,9(5) |
| Pentafluorbenzoësäure[58] | | O2-C1-C2-C3 | 29,8(8)° |
| Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1) | | O2-C1-C2-C3 | 31,82(1)° |
| Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1) | | O4-C8-C9-C10 | 35,29(3)° |

Die experimentell gefundenen Torsionswinkel für Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1) sind kleiner als der Referenzwert in der lösemittelfreien Festkörperstruktur.[58] Dies liegt an der Elektrophilie des zentralen Siliciumatoms, welche die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe und somit die elektrostatische Abstoßung der jeweils gegenüberliegenden o-Fluoratome verringert.

Im Gegensatz dazu nimmt der Torsionswinkel bei der Bildung der beiden hergestellten aromatischen Lösemitteladdukte zu (s. Kap. 3.3.5 und 3.3.6). Grund dafür sind die π-π-Stapelwechselwirkungen, welche bei der Bildung der beiden Addukte die Elektronendichte im Pentafluorphenylring erhöhen. Wie zu erwarten führt die Adduktion von Toluol hierbei zu einer stärkeren Erhöhung des Diederwinkels, da das π-Elektronensystem des Toluols durch den +I-Effekt der Methylgruppe elektronenreicher als das von Benzol ist. Dies vergrößert die Ladungswolke um die o-Fluoratome und die Carboxylgruppe weicht durch Torsion der C-C-C=O-Bindung aus.

**Tab. 3.3.4.1: Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)**

| | | |
|---|---|---|
| Empirische Formel | $C_{32}H_8F_{20}O_{10}Si$ | |
| Molekulargewicht | 960,47 g/mol | |
| Temperatur | 173(2) K | |
| Strahlung und Wellenlänge | $MoK_\alpha$ ($\lambda$ = 0,71073 Å) | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | *C*2/*c* | |
| Gitterkonstanten | a = 22,453(3) Å | $\alpha$= 90°. |
| | b = 6,2278(8) Å | $\beta$= 107,409(17)°. |
| | c = 24,933(4) Å | $\gamma$ = 90°. |
| Volumen der Elementarzelle / Z | 3326,7(8) $Å^3$ / 4 | |
| Berechnete Dichte | 1,918 $g/cm^3$ | |
| Absorptionskoeffizient | 0,245 $mm^{-1}$ | |
| F(000) | 1896 | |
| Kristallhabitus | farblos, stäbchenförmig | |
| 2θ-Bereich | 3,41 - 25,00°. | |
| Indexgrenzen | -23<=h<=26, -7<=k<=7, -21<=l<=29 | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 4966 | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 2791 [$R_{int}$ = 0,0413] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.00° | 95,0 % | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Zahl der Reflexe / Restraints / Parameter | 2791 / 0 / 285 | |
| Goof | 1,061 | |
| Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)] | $R_1$ = 0,0489, $wR_2$ = 0,0687 | |
| R indices (all data) | $R_1$ = 0,0931, $wR_2$ = 0,0713 | |
| $\Delta\rho_{max.}$ / $\Delta\rho_{min.}$ | 0,392 and -0,308 $eÅ^{-3}$ | |

[1] $R_1 = \Sigma|| Fo |-| Fc ||/ \Sigma|Fo |$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$

**Tab. 3.3.4.2: Ausgewählte Geometrieparameter von Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)**

| **Bindungslängen [Å]** | |
|---|---|
| Si(1)-O(1) | 1,631(2) |
| Si(1)-O(3) | 1,641(3) |
| O(1)-C(1) | 1,340(5) |
| O(2)-C(1) | 1,204(5) |
| O(3)-C(8) | 1,339(4) |
| O(4)-C(8) | 1,205(4) |

| **Torsionswinkel [°]** | |
|---|---|
| O(2)-C(1)-C(2)-C(3) | 23,3(6) |
| O(4)-C(8)-C(9)-C(10) | -21,9(5) |

### 3.3.5 Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1)

Pentafluorbenzoësäure bildet beim Umkristallisieren aus Benzol ein Lösemitteladdukt in Form farbloser Nadeln. Ein Einkristall von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1) wird auf einem Glasfaden befestigt und bei 173 K einem Röntgenbeugungsexperiment unterworfen. Die Elementarzelle ist in Abb. 39 dargestellt.

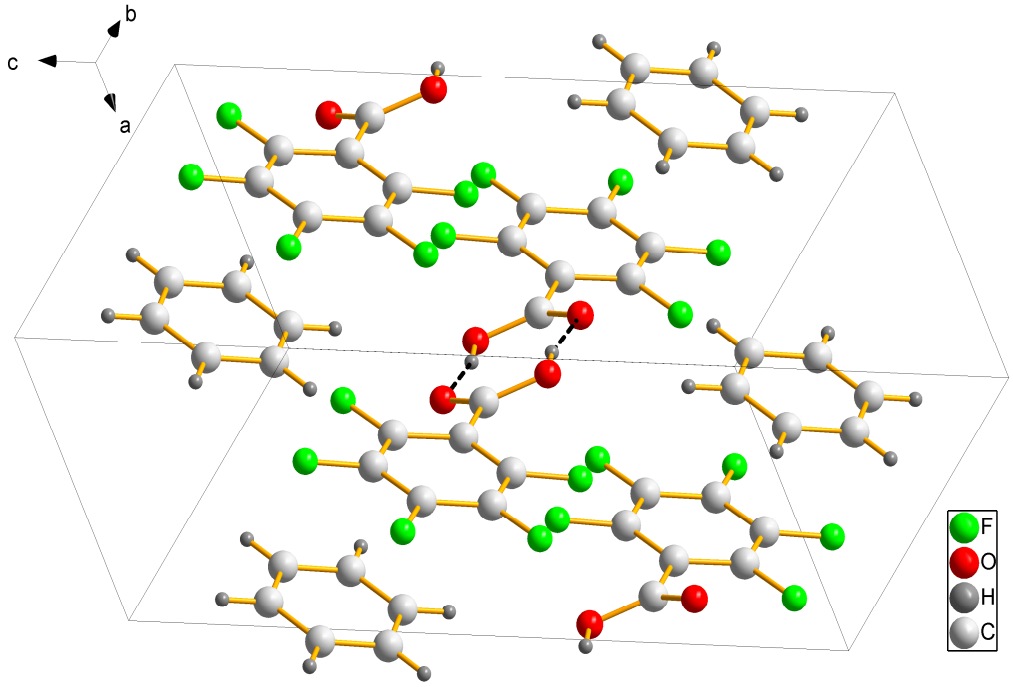



**Abbildung 39: Elementarzelle von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1)**

Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1) bildet einen Schichtkristall mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und den Gitterparametern a = 6,3710(5) Å, b = 7,2316(5) Å, c = 14,1019(11) Å, α = 102,80(1)°, β = 102,98(1)° und γ = 94,10(1)°. Das Benzoladdukt der Pentafluorbenzoësäure kristallisiert in Schichten, in denen sich elektronenreiche Benzol- und elektronenarme Pentafluorphenylringe mit einem Winkel von 4,993° und einem Abstand von 3,6493(3) Å bis 3,8431(3) Å abwechseln. Es bilden sich inversionssymmetrische Säuredimere, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen verbunden sind. Bei einem O-H···O-Bindungswinkel von 167,385(7)° betragen die Bindungslängen 0,8518(1) Å für die OH- und 1,8032(2) Å für die Wasserstoffbrückenbindung. Der C-C-C=O-Torsionswinkel beträgt auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe und der o-ständigen Fluorsubstituenten am Aromaten 31,82(1)°.

### 3.3.6 Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1)

Auch aus Toluol bildet Pentafluorbenzoësäure beim Umkristallisieren ein Lösemitteladdukt in Form farbloser Nadeln. Ein Einkristall von Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1) wird auf einem Glasfaden befestigt und bei 123 K einem Röntgenbeugungsexperiment unterworfen. Die Elementarzelle ist neben dem durch Wasserstoffbrücken verbundenen Säuredimer in Abb. 40 dargestellt.

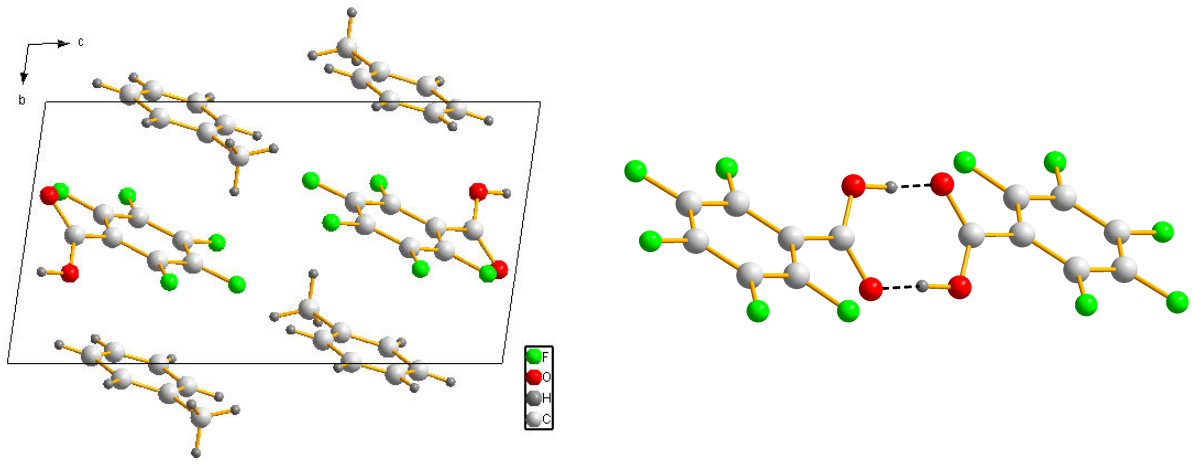



**Abbildung 40: Elementarzelle von Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1) und das Säuredimer**

Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1) bildet einen Schichtkristall mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und den Gitterparametern a = 7,0408(11) Å, b = 7,1404(10) Å, c = 13,469(2) Å, α = 97,32(2)°, β = 97,89(2)° und γ = 96,82(2)°. Auch das Toluoladdukt der Pentafluorbenzoësäure kristallisiert in Schichten, in denen sich die elektronenreichen Phenylringe des Toluol und elektronenarme Pentafluorphenylringe mit einem Winkel von 5,781° und einem Abstand von 3,4867(5) Å bis 3,8356(6) Å abwechseln. Es bilden sich inversionssymmetrische Säuredimere, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen verbunden sind. Bei einem O-H···O-Bindungswinkel von 159,685(11)° betragen die Bindungslängen 0,9282(2) Å für die OH- und 1,7442(3) Å für die Wasserstoffbrückenbindung. Der C-C-C=O-Torsionswinkel beträgt auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe und der o-ständigen Fluorsubstituenten am Aromaten 35,29(3)°.

# 4. Experimenteller Teil

## 4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

### 4.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Hydrolyseempfindlichkeit aller Edukte und Produkte macht die Arbeit mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Feuchtigkeitsausschluss in einer modifizierten Stockschen Apparatur[62] nötig. Hierzu werden alle verwendeten Glasgeräte vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet, aus dem zuvor mittels BTS-Katalysator, Molekularsieb und Phosphorpentoxid Sauerstoff- und Feuchtigkeitsreste entfernt werden. Die Korrosivität der fluorierten Carbonsäuren, des Siliciumtetrachlorids und entstehender gasförmiger Nebenprodukte wie Chlorwasserstoff oder Trifluoressigsäureanhydrid greifen selbst PTFE-gefettete Schliffverbindungen an, so dass der Einsatz von fettfreien Teflonhähnen und -flanschen vorteilhaft ist. Weiterhin wird auf den Einsatz von Quecksilberventilen zum Auslass entstehender gasförmiger Nebenprodukte verzichtet, da das in ihnen enthaltene Quecksilber angegriffen werden kann und der Auslass durch hydrolysierte Siliciumverbindungen blockiert werden kann. Das Mitreißen von nicht umgesetztem Siliciumtetrachlorid im HCl-/Schutzgasstrom ist vor allem bei längeren Reaktionsdauern nicht zu verhindern. Da der in der Literatur beschriebene Einsatz von $SiCl_4$ im Überschuss[44] zur Bildung teilsubstituierter Nebenprodukte führen kann, ist somit eine Intensivkühlung der Reaktionsansätze vorzuziehen. Alle eingesetzten Lösemittel werden nach den gängigen Methoden getrocknet[63] und entweder im Stickstoffgegenstrom aus den Vorratsgefäßen in die Reaktionsapparatur überführt oder unter vermindertem Druck dort hinein destilliert.

### 4.1.2 Mikrowellensynthese

Die Synthesen und Thermolysen einiger Siliciumverbindungen wurden in einem Discover Mikrowellengerät der Firma CEM durchgeführt. Das Gerät wird über den COM-Port an eine externe PC-Steuerung angeschlossen, so dass mit Hilfe der mitgelieferten Synergy-Software Temperaturprogramme voreingestellt und Temperaturprofile ausgezeichnet werden können. Das Gerät bietet die Möglichkeit, durch einstellbare Luftkühlung den Temperaturgradienten im Reaktionsgefäß zu vergrößern, wobei Rühren des Reaktionsansatzes die Häufigkeit und Intensität von Siedeverzügen bei maximaler Mikrowellenleistung verringert.

### 4.1.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Proben wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in FEP-Inliner mit einem inneren Durchmesser von 3,5 mm abgefüllt und mit $CD_3CN$ als externem Standard in Wilmad 537 PPT dünnwandigen Präzisionsglas-NMR-Röhrchen vermessen. Durch diese Vorgehensweise findet zum einen keine Wechselwirkung der Proben mit dem Lösemittel statt, zum anderen kann der Inhalt nach der Messung weiterverwendet werden.

Alle NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur im Deuterium gelockten Modus auf einem Bruker Avance II 400 Spektrometer aufgenommen, das mit einem 9,39798 T Cryomagneten ausgestattet ist. Das verwendete Gerät verfügt über einen 5 mm Breitbandprobenkopf, die Messfrequenzen und die internen Standards sind mit ihren chemischen Verschiebungen gegen die Referenzverbindungen in Tab. 4.1.3.1 zusammengefasst.

**Tab. 4.1.3.1: Messparameter für die durchgeführten NMR-Messungen**

| Kern | Messfrequenz | Referenz | Interner Standard | Chem. Verschiebung |
|---|---|---|---|---|
| $^{1}H$ | 400,170 MHz | $Si(C\mathbf{H}_3)_4$ | $C\mathbf{H}_3CN$ | 1,95 ppm |
| $^{13}C$ | 100,613 MHz | $Si(\mathbf{C}H_3)_4$ | $CH_3\mathbf{C}N$ | 118,7 ppm |
| $^{19}F$ | 376,498 MHz | $C\mathbf{F}Cl_3$ | $C_6\mathbf{F}_6$ | -162,9 ppm |
| $^{29}Si$ | 79,495 MHz | $\mathbf{Si}(CH_3)_4$ | **Si**Cl4 | -18,2 ppm |

### 4.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzspektren wurden mit dem Gerät Eagle II der Firma EDAX aufgenommen. Dazu werden die zu untersuchenden Xerogele und Mehrkompontengläser im Vakuum mit Röntgenstrahlung bestrahlt, wobei die Proben eine für die jeweils enthaltenen detektierbaren Elemente charakteristische Fluoreszenzstrahlung abgeben. So ist die Detektierung jedes Elements ab der dritten Periode des Periodensystems quantitativ möglich. Da der fokussierte Röntgenstrahl in einem 300 µm-Spot auf die Probe trifft, liefert die Integration der Signale dabei die lokale Konzentration und kann somit auch in gewissen Grenzen zur Überprüfung der Homogenität genutzt werden. Auf Grund der geringen Eindringtiefe der Strahlung wird allerdings nur die oberflächennahe Zusammensetzung bestimmt[64].

### 4.1.5 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristalle aller dargestellten Verbindungen sind äußerst hydrolyseempfindlich. Einkristalle der bei Raumtemperatur festen Verbindungen werden folglich mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Schutzgas durch Abkühlung gesättigter Lösungen erhalten. Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan ist bei Raumtemperatur flüssig und wird inert ohne Lösemittel in ein 1 mm Markröhrchen abgefüllt, um darin in mehreren Kühl- und Aufwärmzyklen einen Einkristall im Kaltgasstrom des Diffraktometers aus der Schmelze wachsen zu lassen.

Alle Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurden mit Mo-Kα-Strahlung auf dem einkreisigen Röntgendiffraktometer IPDS 1 der Firma Stoe durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Kühlanlage der Firma Oxford Cryostream, in der ein Stickstoff-Kaltgasstrom mit einer Temperaturgenauigkeit von 0,1 K über die Probe geleitet wird und laminar von warmem Stickstoff umströmt wird, um Vereisung des Probenkopfes zu verhindern.

## 4.2 Versuchsbeschreibungen

### 4.2.1 Synthese von Siliciumtetraacetat (**1**)

Man erhitzt in einem 50 ml Zweihalskolben 24,0 g (0,40 mol) $CH_3COOH$ mit 5 g (0,04 mol) $(CH_3CO)_2O$ mit Hilfe eines Ölbades 5 min bis zum Rückfluss und gibt nach dem Abkühlen 17,0 g (0,10 mol) $SiCl_4$ in 10 ml 1,4-Dioxan hinzu. Nach einstündiger Erhitzung bis zum Rückfluss hat sich quantitativ **1** gebildet, das bei Abkühlung der Reaktionslösung in Form von farblosen Stäbchen kristallisiert.

**Einkristallstrukturanalyse:**

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$. Die Elementarzelle der dargestellten Verbindung stimmt mit den Literaturwerten[65] überein. a = 7,3086 (6) Å, c = 11,2295 (12) Å, $V$ = 599,83 (9) Å$^3$, Z = 2

**NMR-Spektroskopie:**

Das Rohprodukt wird unter Schutzgas in einen Teflonliner abgefüllt und mit $CD_3CN$ als externen Standard NMR-spektroskopisch untersucht. Das einzige Signal im $^{29}$Si-NMR-

Spektrum hat eine chemische Verschiebung von -96,9 ppm (Lit.[65]: -96,4 ppm in $CDCl_3$, mit TMS als externem Standard), die Umsetzung ist folglich quantitativ abgelaufen.

| | | |
|---|---|---|
| **$^{13}$C-NMR:** | $Si(OOC\mathbf{C}H_3)_4$ | 22,2 ppm (Quartett, $^1J$ ($^{13}C$, $^1H$) = 130,7 Hz) |
| | $Si(OO\mathbf{C}CH_3)_4$ | 152,92 ppm (Quartett, $^2J$ ($^{13}C$, $^1H$) = 7,0 Hz) |
| **$^{29}$Si-NMR:** | $\mathbf{Si}(OOCCH_3)_4$ | -96,9 ppm (Singulett) |

**Raman-Spektroskopie**

Für die Aufnahme eines Raman-Spektrums wird $SiCl_4$ mit einem dreifachen Überschuss Essigsäure als Reaktand und Lösemittel unter Feuchtigkeitsausschluss umgesetzt. Nach einer Stunde Erhitzen bis zum Rückfluss wird die Reaktionslösung im Schlenkrohr vermessen. Neben den Signalen, die der Essigsäure (1423 $cm^{-1}$ w, 2840 $cm^{-1}$ sh, 2940 $cm^{-1}$ vs, 2990 $cm^{-1}$ w, 3033 $cm^{-1}$ w) zugeordnet werden, ist die Carbonylbande von **1** (1750 $cm^{-1}$ s) detektierbar.

**Kondensation von 1:**

Durch weiteres Erhitzen der Reaktionsmischung im Ölbad bilden sich in einer Kaskade von Kondensationsreaktionen Siloxane mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad. Nach 24 stündiger Erhitzung im Ölbad bis zum Rückfluss entsteht ein leicht trübes, hellgelbes Gel.

**$^{29}$Si-NMR:**

Das thixotrope Gel wird durch starkes Rühren flüssig und kann durch eine 15 cm lange Edelstahlkanüle in einer 1 ml Einwegspritze aufgezogen und so unter Feuchtigkeitsausschluss in einen Tefloninliner gefüllt werden. Die abgefüllte Probe weist nach der Messung eine hohe Viskosität auf. Der Vernetzungsgrad der in Resonanz tretenden $^{29}$Si-Kerne hat dabei Einfluss auf ihre chemische Verschiebung.

| Verzweigungsgrad | Q0 | Q1 | Q2 | Q3 |
|---|---|---|---|---|
| Chem. Verschiebung | -96,9 ppm | -102,4 ppm | -107,5 ppm | -112,6 ppm |

4.2.2 Synthese von Siliciumtetrakis(trifluoracetat) (**2**)

Man erhitzt 11,4 g (100 mmol) $CF_3COOH$ mit 2,1 g (10 mmol) $(CF_3CO)_2O$ im Mikrowellengerät 5 min bis zum Rückfluss. Nach dem Abkühlen gibt man 4,3 g (25 mmol) $SiCl_4$ hinzu und erhitzt mit einer Leistung von 300 W und Luftkühlung 7 Stunden unter Rückfluss ohne Rühren. Dabei ist die Luftkühlung so einzustellen, dass Siedeverzüge bei maximaler Oberflächentemperatur des Reaktionsgefäßes minimiert werden. Die Verringerung des $N_2$-Schutzgasstroms und der Einsatz eines Intensivkühlers reduziert den Verlust an nicht umgesetztem $SiCl_4$. Dennoch muss nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch über eine 10 cm Vigreuxkolonne durch Erhitzung im Ölbad destilliert werden. Nach der Entfernung von nicht umgesetzter Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid bei 1000 mbar wird mit Hilfe einer Membranpumpe ein Druck von 200 mbar eingestellt, die Produktfraktion siedet bei 53 °C. Die Ausbeute beträgt ca. 25 % (M = 480,2 g/mol, m = 3 g), bezogen auf $SiCl_4$.

**NMR-Spektroskopie:**

| | | |
|---|---|---|
| **$^{13}$C-NMR:** | $R_3SiOOC\mathbf{C}F_3$ | 113,77 ppm (Quartett, $^1J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 280,4 Hz) |
| | $R_3SiOO\mathbf{C}CF_3$ | 152,92 ppm (Quartett, $^2J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 48,0 Hz) |
| **$^{29}$Si-NMR:** | $\mathbf{Si}(OOCCF_3)_4$ | -96,6 ppm (Singulett) |

**Raman-Spektroskopie:**

Im Reaktionsverlauf der stöchiometrischen Umsetzung von $SiCl_4$ mit Trifluoressigsäure bei Erhitzung im Ölbad werden Raman-Spektren aufgenommen. Die Lage der Carbonylbande der Trifluoracetatgruppe ändert sich bei Substitution des Säureprotons gegen $SiR_3$ von 1750 $cm^{-1}$ auf 1820 $cm^{-1}$ (vs). Auch nach zehntägiger Erhitzung im Ölbad ist im Reaktionsgemisch $CF_3COOH$ (812 $cm^{-1}$, vs) und $SiCl_4$ (422 $cm^{-1}$, vs) detektierbar.

**IR-Spektroskopie:**

Die Hydrolyseempfindlichkeit und Korrosivität verhindert eine IR-spektroskopische Untersuchung des bei Raumtemperatur flüssigen **2** zwischen KBr-Fenstern. Möglich ist hingegen die Injektion von 0,1 ml des Produkts in eine 10 cm Gasküvette mit KBr-Fenstern im Stickstoffgegenstrom. Im Anschluss wird die Probe bei Raumtemperatur durch Verminderung des Drucks verdampft und ein Infrarotspektrum aufgenommen. Die im Raman-

Spektrum detektierten Carbonylbanden sind auch IR-aktiv, so dass bei 1822 $cm^{-1}$ ein Absorptionsmaximum auftritt.

**Kondensation von 2:**

**2** ist thermolyseempfindlich, so dass durch längeres Erhitzen Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid stattfinden. Nach 24-stündiger Erhitzung im Mikrowellengerät ist die Konzentrationen von Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan als erstes Produkt einer Kaskade von Kondensationsreaktionen am größten. Es kann bei einem Druck von 20 mbar bei einer Temperatur von 48 °C destilliert werden. Die Ausbeute beträgt ca. 30 %.

**NMR-Spektroskopie:**

| | | |
|---|---|---|
| **$^{13}$C-NMR:** | $R_3SiOSiOOC\mathbf{C}F_3$ | 113,77 ppm (Quartett, $^1J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 280,4 Hz) |
| | $R_3SiOSiOO\mathbf{C}CF_3$ | 152,66 ppm (Quartett, $^2J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 48,2 Hz) |
| **$^{29}$Si-NMR:** | $(CF_3COO)_3$-**Si**-O-Si-$R_3$ | -102,7 ppm (Singulett) |
| | $(CF_3COO)_2$-**Si**-$(O\text{-}Si\text{-}R_3)_2$ | -109,5 ppm (Singulett) |

**Einkristallstrukturbestimmung:**

Gitterparameter von Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan:

$P2_1/n$, $a$ = 9,6604(7) Å, $b$ = 9,2171(8) Å, $c$ = 14,3783(12) Å, $\beta$ = 97,70(1)°, Z = 2, $R_1$ = 0,0803, $wR_2$ = 0,1566, 2436 Reflexe, 205 Parameter.

4.2.3 Synthese von Siliciumtetrakis-(3,3,3-trifluorpropionat) (**3**)

Mal legt in einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler 5,12 g (40 mmol) $CF_3CH_2COOH$ in 10 ml 1,4-Dioxan vor und gibt unter Rühren 1,7 g (10 mmol) $SiCl_4$ hinzu. Nach 16-stündiger Erhitzung im Ölbad ist die Reaktion abgeschlossen und nach Abkühlung des Reaktionsgemisches bilden sich erste Kristalle des Produkts in Form farbloser Stäbchen. Im $^{29}$Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ist nur $Si(OOCCH_2CF_3)_4$ detektierbar. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur wird das Rohprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten und aus Diethylether umkristallisiert. Geeignet erscheinende Kristalle werden mit Hilfe eines Löffelspatels im Stickstoffgegenstrom aus der Lösung in perfluorierten Ether transferiert. Diese Probe wird in einer mit Argon gefluteten Kristallisierschale unter dem Polarisationsmikroskop untersucht und ein Einkristall

auf die Spitze eines Glasfadens geklebt. Dieser Kristall wird rasch in dem 173(2) K kalten Stickstoffstrom des IPDS-Diffraktometers montiert und einem Röntgenbeugungsexperiment unterworfen.

**NMR-Spektroskopie:**

**$^{29}$Si-NMR:** **Si**$(OOCCH_2CF_3)_4$ -96,2 ppm (Singulett)

**Einkristallstrukturbestimmung:**

Gitterparameter von **3**: $I\bar{4}$, a = 12,4050(18) Å, c = 5,9543(12) Å, Z = 2, $R_1$ = 0,0500, $wR_2$ = 0,1071, 905 Reflexe, 75 Parameter.

4.2.4 Synthese von Siliciumtetrakis(pentafluorpropionat)

Entgegen der in der Literatur[44] beschriebenen Reaktionsvorschrift kann Siliciumtetrakis(pentafluorpropionat) nicht durch Umsetzung von $SiCl_4$ mit Pentafluorpropionsäure erhalten werden. Die bei anderen Reaktionen beobachtete Reaktivitätssteigerung durch Erhitzung im Mikrowellengerät führt bei Umsetzung im offenen und im geschlossenen System unter Überdruck zu keinem $^{29}$Si-NMR-spektroskopisch detektierbaren Umsatz.

4.2.5 Synthese von Siliciumtetrabenzoat (**4**)

In einem 100 ml Schlenkrohr werden 11,7 g (100 mmol) Benzoësäure in 25 ml 1,4-Dioxan gelöst und mit 4,3 g (25 mmol) $SiCl_4$ eine Stunde bis zum Rückfluss im Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung bilden sich erste farblose Kristalle, die $^{29}$Si-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt quantitativen Umsatz. Durch das Entfernen des Lösemittels bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck bildet sich ein farbloses mikrokristallines Pulver, welches in etherischen Lösemitteln wie 1,4-Dioxan oder 2-Methoxy-ethylether (Diglyme) sehr gut löslich ist. Die Verbindung ist sehr thermolysestabil, in den o.a. Lösemitteln bilden sich bei 16-stündiger Erhitzung im Ölbad bis zum Rückfluss Siloxane nicht in $^{29}$Si-NMR-detektierbaren Konzentrationen und eine Steigerung der Viskosität bis zur Gelbildung ist nicht festzustellen.

**NMR-Spektroskopie:**

**$^{29}$Si-NMR:** **Si**($OOCC_6H_5$)$_4$ -90,7 ppm (Singulett)

4.2.6 Synthese von Siliciumtetra-4-fluorbenzoat (**5**)

In einem 50 ml Schlenkrohr werden 2,8 g (20 mmol) 4-Fluorbenzoësäure in 10 ml 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wird mit 0,9 g (5 mmol) $SiCl_4$ versetzt und 20 Stunden im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion ist nur $Si(OOCC_6FH_4)_4$ im Reaktionsgemisch $^{29}$Si-NMR-spektroskopisch detektierbar, nach Entfernen des Lösemittels liegt das Produkt in Form eines mikrokristallinen farblosen Pulvers vor. Nach Umkristallisieren aus Toluol entstehen Kristalle in ausreichender Qualität für ein Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment. Ein Teil der Kristalle wird im Stickstoffgegenstrom mit einem Löffelspatel aus dem Schlenkrohr geholt und in trockenen perfluorierten Ether eingetragen. In einer mit Argon geflutete Kristallisierschale wird ein Einkristall geeigneter Größe unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und auf einem Glasfaden befestigt. Dieser Kristall wird dann rasch im 173(2) K kalten Stickstoffstrom des IPDS-Einkristalldiffraktometer montiert und einem Röntgenbeugungsexperiment unterworfen.

**NMR-Spektroskopie:**

**$^{29}$Si-NMR:** **Si**($OOCC_6FH_4$)$_4$ -91,0 ppm (Singulett)

**Einkristallstrukturbestimmung:**

Gitterparameter von **5**: $P2_1/c$, a = 11,2502(6) Å, b = 20,5260(12) Å, c = 22,6715(12) Å, β = 95,82(3)°, Z = 8, $R_1$ = 0,0467, $wR_2$ = 0,0646.

4.2.7 Synthese von Siliciumtetrakis-(2,4,6-trifluorbenzoat) (**6**)

In einem 50 ml Schlenkrohr werden 1,8 g (10 mmol) 2,4,6-Trifluorbenzoësäure in 10 ml 1,4-Dioxan gelöst, mit 0,43 g (2,5 mmol) $SiCl_4$ versetzt und 16 Stunden im Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches bildet sich bereits erster kristalliner Niederschlag, im $^{29}$Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist nur ein Signal zu erkennen, das nach einem Vergleich der chemischen Verschiebung mit der selbst erstellten $^{29}$Si-NMR-Spektrenbibliothek **6** zugeordnet wird. Nach der Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur wird das in nahezu quantitativer Ausbeute

erhaltene Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle haben einen unterschiedlichen Habitus, was auf das Vorhandensein von nicht reagierter 2,4,6-Trifluorbenzoësäure zurück zu führen ist, und werden nicht röntgenographisch untersucht.

**NMR-Spektroskopie**

**$^{29}$Si-NMR:** **Si**$(OOCC_6F_3H_2)_4$ -95,8 ppm

4.2.8 Synthese von Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat) (**7**)

6,5 g (40 mmol) Pentafluorbenzoësäure werden in einem 50 ml Schlenkrohr in 20 ml 1,4-Dioxan gelöst. 1,7 g (10 mmol) Siliciumtetrachlorid werden zugegeben und 16 h im Mikrowellengerät bei 300 W unter Luftkühlung bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung bilden sich erste farblose Kristalle in Form von Stäbchen und Plättchen. Die Reaktionslösung wird $^{13}$C-NMR-spektroskopisch untersucht, die durch Integration der Signale der Carboxylgruppe von Edukt und Produkt bestimmte Ausbeute beträgt ca. 20 % (bezogen auf Pentafluorbenzoësäure).

Ein Teil der erhaltenen Kristalle wird im Stickstoffgegenstrom mit einem Löffelspatel in trockenen perfluorierten Ether eingetragen und in einer mit Argon gefluteten Kristallisierschale unter dem Polarisationsmikroskop aussortiert. Ein stäbchenförmiger Einkristall geeigneter Größe wird auf einem Glasfaden befestigt und rasch im 173(2) K kalten Stickstoffstrom des IPDS-Röntgendiffraktometers montiert. Das Röntgenbeugungsexperiment liefert die Einkristallstruktur des 1,4-Dioxan Lösemitteladdukts von **7**.

**NMR-Spektroskopie**

**$^{13}$C-NMR:** $C_6F_5$**C**$OOSiR_3$ 153,9 ppm

$C_6F_5$**C**OOH 159,4 ppm

**Einkristallstrukturanalyse**

Gitterparameter von Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1):

*C*2/*c*, a = 22,453(3) Å, b = 6,2278(8) Å, c = 24,933(4) Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 107{,}409(17)°$, $\gamma = 90°$.

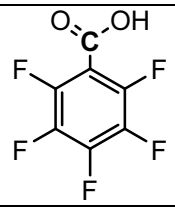
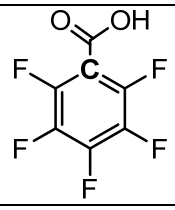
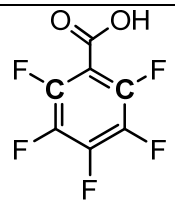
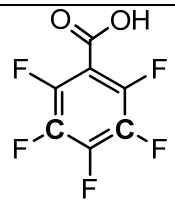
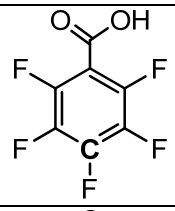
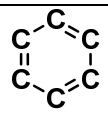
4.2.9 Synthese von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1)

1,6 g (10 mmol) Pentafluorbenzoësäure werden in einem 50 ml Schlenkrohr in 5 ml Benzol gelöst und im Mikrowellengerät 1 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen entstehen farblose nadelförmige Kristalle, die im Stickstoffgegenstrom mit einem Löffelspatel in perfluorierten trockenen Ether eingebracht werden. In einer mit Argon gefluteten Kristallisierschale wird unter dem Polarisationsmikroskop ein 0,5 mm langer Teil einer einkristallinen Nadel mit entsprechendem Durchmesser abgeschnitten und auf einem Glasfaden befestigt. Der Kristall wird rasch im 173(2) K kalten Stickstoffstrom des IPDS-Röntgendiffraktometers montiert und einem Röntgenbeugungsexperiment unterworfen, die erhaltene Kristallstruktur zeigt ein in Schichten aufgebautes Benzoladdukt der Pentafluorbenzoësäure. Da sich diese Verbindung an der Luft auf Grund der Flüchtigkeit des Benzols rasch zersetzt, wird für die Elementaranalyse unmittelbar vor der Messung ein Einkristall auf Filterpapier getrocknet und nach dem Zerreiben in einen Zinntiegel abgefüllt, der rasch verschlossen wird, um die Verdunstung des Benzols zu minimieren.

**Elementaranalyse**

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| berechnet | 53,79% | 2,41% |
| gefunden | 50,21% | 1,96% |

**$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR**

| | $\delta^{13}C$ [ppm] | Multiplizität, Kopplungskonstanten |
|---|---|---|
|  | 160,4 | Singulett |
|  | 110,0 | Singulett |
|  | 145,0 | Dublett $^{1}J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 257,9 Hz |
|  | 137,8 | Dublett $^{1}J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 252,7 Hz |
|  | 142,6 | Dublett $^{1}J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 254,6 Hz |
|  | 128,7 | Singulett |

**Einkristallstrukturanalyse**

Gitterparameter von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1): $P\bar{1}$, a = 6,3710(5) Å, b = 7,2316(5) Å, c = 14,1019(11) Å, α = 102,80(1)°, β = 102,98(1)° und γ = 94,10(1)°.

4.2.10 Synthese von Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1)

1,6 g (10 mmol) Pentafluorbenzoësäure werden in einem 50 ml Schlenkrohr in 5 ml Toluol gelöst und im Mikrowellengerät 1 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen entstehen farblose nadelförmige Kristalle, die im Stickstoffgegenstrom mit einem Löffelspatel in perfluorierten trockenen Ether eingebracht werden. In einer mit Argon gefluteten Kristallisierschale wird unter dem Polarisationsmikroskop ein 0,5 mm langer Teil einer einkristallinen Nadel mit entsprechendem Durchmesser abgeschnitten und auf einem Glasfaden befestigt. Der Kristall wird rasch im 173(2) K kalten Stickstoffstrom des IPDS-Röntgendiffraktometers montiert und einem Röntgenbeugungsexperiment unterworfen, die erhaltene Kristallstruktur zeigt ein in Schichten aufgebautes Toluoladdukt der Pentafluorbenzoësäure. Diese Verbindung ist auf Grund des geringeren Dampfdrucks von Toluol an der Luft deutlich stabiler als das Benzoladdukt. Unmittelbar vor der Elementaranalyse wird ein Einkristall auf Filterpapier getrocknet und nach dem Zerreiben in einen Zinntiegel abgefüllt, der rasch verschlossen wird, um die Verdunstung des Toluols zu minimieren.

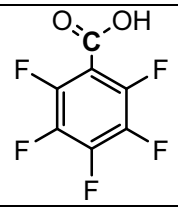
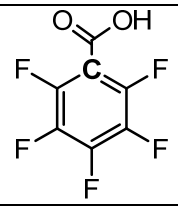
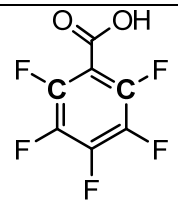
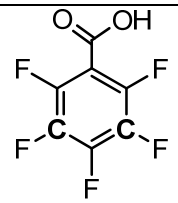
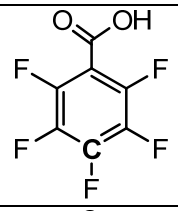
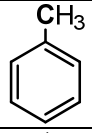
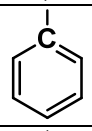
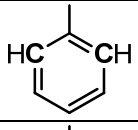
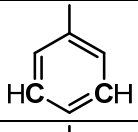
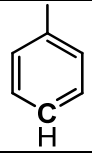
**Elementaranalyse**

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| berechnet | 55,26% | 2,96% |
| gefunden | 54,53% | 2,85% |

**Einkristallstrukturanalyse**

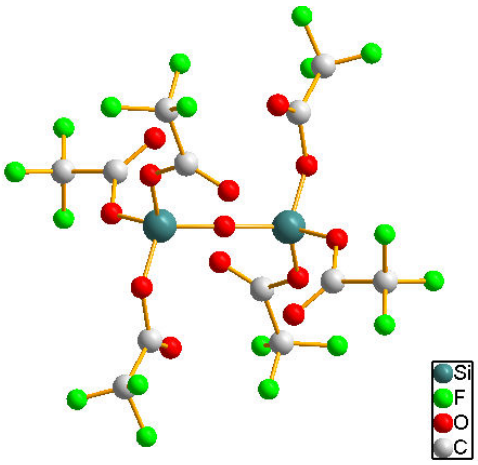
Gitterparameter von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1): $P\bar{1}$, a = 7,0408(11) Å, b = 7,1404(10) Å, c = 13,469(2) Å, α = 97,32(2)°, β = 97,89(2)° und γ = 96,82(2)°.

**$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR**

| | $\delta^{13}C$ [ppm] | Multiplizität, Kopplungskonstanten |
|---|---|---|
|  | 160,3 | Singulett |
|  | 109,9 | Singulett |
|  | 145,0 | Dublett $^{1}J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 248,0 Hz |
|  | 137,7 | Dublett $^{1}J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 252,0 Hz |
|  | 142,6 | Dublett $^{1}J$ ($^{13}C$, $^{19}F$) = 252,0 Hz |
|  | 21,3 | Singulett |
|  | 125,7 | Singulett |
|  | 129,2 | Singulett |
|  | 128,6 | Singulett |
|  | 137,9 | Singulett |

# 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit werden sieben aromatische und aliphatische Siliciumcarboxylate als potentielle Siliciumprecursoren für das Sol-Gel-Verfahren synthetisiert und charakterisiert. Ausgewählte Verbindungen werden im Anschluss über die hydrolytische bzw. thermolytische Sol-Gel-Route ohne und mit Zugabe von Bismutprecursoren zu Ein- bzw. Zweikomponentengläsern umgesetzt. Ausgehend von literaturbekannten Synthesevorschriften werden nach Optimierung und Adaption $Si(OOCCH_3)_4$, $Si(OOCCF_3)_4$, $Si(OOCCH_2CF_3)_4$, $Si(OOCC_6H_5)_4$, $Si(OOCC_6FH_4)_4$, $Si(OOCC_6F_3H_2)_4$ und $Si(OOCC_6F_5)_4$ dargestellt. Neben der hydrolytischen Sol-Gel-Route können die aliphatischen Precursoren auch auf thermolytischem Weg unter Wasserausschluss zu Siloxanen kondensiert werden. Die durch thermische Belastung der Precursorlösungen erhaltenen löslichen Siloxane mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad werden $^{29}$Si-NMR-spektroskopisch und im Fall des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan strukturchemisch charakterisiert.

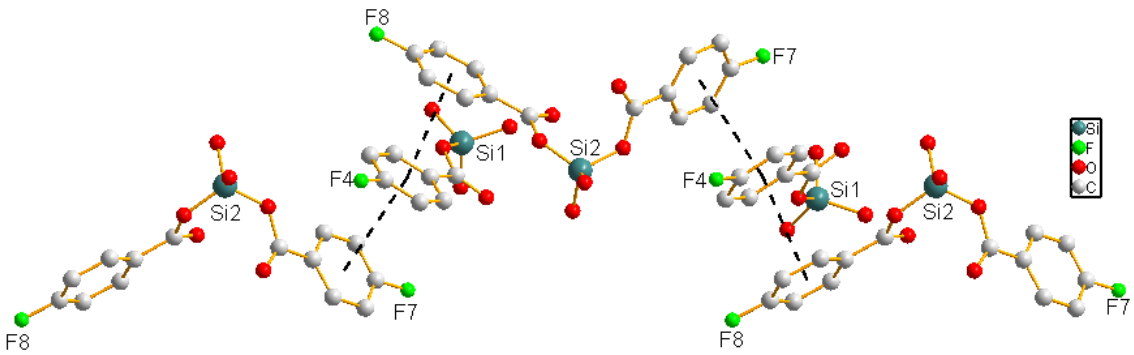



Die Reaktivität der eingesetzten Carbonsäuren hängt im wesentlichen von ihrer Nukleophilie ab, welche umgekehrt proportional zu ihrer Säurestärke ist. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit mit den $\Delta G_1^0$-Werten für die Deprotonierungsreaktion in der Gasphase zeigt einen Grenzwert im Bereich von 1320 kJ / mol für die erfolgreiche Umsetzung der jeweiligen Carbonsäure mit Siliciumtetrachlorid. Während die Synthese von **2** bei sorgfältiger Einstellung der Reaktionsparameter erfolgreich ist, liefert die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Pentafluorpropionsäure, welche eine ca. 5 kJ / mol niedrigere Protonenaffinität besitzt, keinen Umsatz an Siliciumtetrakis(pentafluorpropionat). Bei den Benzoësäurederivaten sinkt die Reaktivität ebenfalls mit steigendem Fluorierungsgrad. Die Darstellung von Siliciumpentafluorbenzoat ist aber möglich, da die Protonenaffinität der Pentafluorbenzoësäure auf Grund des elektronenschiebenden Effekts des Aromaten über dem Grenzwert liegt. Bei der Synthese der hochfluorierten Siliciumcarboxylate bewirkt die Erhitzung im Mikrowellengerät eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Reaktivitätssteigerung ist im wesentlichen auf thermische Effekte wie die Bildung von Hot-Spots und die Überhitzung der polaren Lösemittel, Edukte und Zwischenprodukte zurück

zu führen. Zusätzlich nimmt eine Verringerung der Entropie durch eine Ausrichtung der polaren Zwischenstufen im stark polarisierenden Mikrowellenfeld als nicht-thermischer Effekt Einfluss auf die Reaktivität.

Die von den dargestellten Siliciumcarboxylaten erhaltenen $^{29}$Si-NMR-Spektren aller Substitutionsstufen ermöglichen neben qualitativen Aussagen zur Elektronendichte am zentralen Siliciumatom eine Identifizierung von Zwischen- und Nebenprodukten im Reaktionsgemisch. Die chemischen Verschiebungen lassen sich dabei in 2 Gruppen einteilen. Bei der Benzoësäure und der 4-Fluorbenzoësäure kann das π-System des Aromaten Elektronendichte an die Carboxylgruppe übertragen, der zentrale $^{29}$Si-Kern wird dadurch stärker abgeschirmt. Die aliphatischen und ortho-fluorierten aromatischen Carbonsäuren hingegen entschirmen das Zentralatom stärker, so dass die Kernresonanzfrequenz tieffeldverschoben ist. Die erhaltenen Spektren belegen bei Einsatz von $SiCl_4$ im Überschuss das gleichzeitige Vorhandensein aller Substitutionsstufen nebeneinander, so dass die Reaktivität dieser polaren Zwischenprodukte auch im stark polarisierenden Mikrowellenfeld als ähnlich anzusehen ist. Unterschiede im Verhältnis zwischen dem unpolaren Siliciumtetrachlorid und den polaren Zwischenprodukten der Substitutionskaskade deuten auf nicht-thermische Effekte bei Erhitzung der Reaktionslösung im Mikrowellengerät hin. Die Ausrichtung der polaren Zwischenstufen und der Carbonsäuren zueinander bewirken eine Abnahme der Entropie, so dass sich die Wahrscheinlichkeit reaktiver Stöße erhöht.

Es ist gelungen, von vier Siliciumcarboxylaten und zwei Lösemitteladdukten der Pentafluorbenzoësäure Einkristallstrukturen röntgenographisch zu bestimmen. Im Silicium-4-Fluorbenzoat sind intermolekulare Wechselwirkungen in Form von π-π-Stapelwechselwirkungen zu beobachten, die anderen Verbindungen bilden Molekülkristalle ohne strukturbestimmende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen.



In den röntgenographisch bestimmten Einkristallstrukturen von $Si(OOCC_6F_5)_4$, $C_6F_5COOH$, $C_6F_5COOH \cdot C_6H_6$ und $C_6F_5COOH \cdot C_7H_8$ ist ein Einfluss der Elektronendichte auf den Torsionswinkel zwischen Carboxylgruppe und Phenylring zu beobachten. Die intramolekulare elektrostatische Abstoßung in ortho-fluorierten Verbindungen wird durch quantenchemische Berechnungen des Pentafluorbenzoesäuredimers bestätigt und durch die aufgenommenen $^{29}$Si-NMR-Spektren von $Si(OOCC_6F_3H_2)_4$ und $Si(OOCC_6F_5)_4$ auf Lösungen übertragen.

Die Herstellung von homogenen Bismutsilikatgläsern mit hohem Bismutoxidanteil über das Sol-Gel-Verfahren ist auf hydrolytischem Weg prinzipiell möglich, wobei die Hydrolysegeschwindigkeit der Bismutsalze stark vom pH-Wert abhängt. Eine Vorhydrolyse des Siliciumprecursors oder der Einsatz der sehr schnell hydrolysierenden fluorierten aliphatischen Siliciumcarboxylate ist somit für die Bildung homogener Bismutsilikatgläser notwendig. Eine Alternative ist die thermolytische Umsetzung von aliphatischen Silicium- und Bismutcarboxylaten in Lösung. Beide Verbindungen bilden unter thermischer Belastung Oxobrücken, Si-O-Bi-Brücken werden durch Röntgenfluoreszenzanalyse des gewaschenen Gels nachgewiesen.

Die Bildung von Bismutsilikaten ist somit prinzipiell durch Umsetzung von Silicium- mit entsprechenden Bismutcarboxylaten möglich, die beobachteten Homogenitätsprobleme im Xerogel müssen allerdings für die Darstellung eines optischen Werkstoffs durch weiterführende Versuche minimiert werden. Die Synthese und Thermolyse der Siliciumcarboxylate wird durch den Einsatz von Mikrowellengeräten entscheidend verbessert, die $^{29}$Si-NMR-Spektroskopie ermöglicht eine präzise Analyse der Reaktionsgemische. Die dargestellten aliphatischen und aromatischen Siliciumcarboxylate weisen ein breites Spektrum in den Bereichen Hydrolyse- und Thermolysestabilität auf und sind somit wertvolle Precursoren für die Sol-Gel-Synthese von Siloxanen.

# Summary

The siliconcarboxylates $Si(OOCCH_3)_4$, $Si(OOCCF_3)_4$, $Si(OOCCH_2CF_3)_4$, $Si(OOCC_6H_5)_4$, $Si(OOCC_6FH_4)_4$, $Si(OOCC_6F_3H_2)_4$ and $Si(OOCC_6F_5)_4$ are synthesized as potential precursors for the sol-gel-route. The reactivity of the carbonic acids is depending on their nucleophilicity, which is reciprocally proportional to their acidity. The comparison of the reaction rate with the $\Delta G_1^0$-values of the deprotonation in the gas phase shows a threshold of 1320 kJ / mol for the successful reaction of the corresponding carbonic acid with silicontetrachloride. The synthesis of silicontetrakis(trifluoroacetate) is accordingly successful under well-defined conditions, while the proton affinity of pentafluoropropionic acid, with a $\Delta G_1^0$-value that is 5 kJ / mol lower, does not lead to the formation of silicontetrakis(pentafluoropropionate) or partially substituted intermediates. The heating via microwave irradiation significantly increases the reaction rate of the synthesis of highly fluorinated siliconcarboxylates. This enhancement in reactivity is mainly attributed to thermic effects such as the formation of hot-spots and the overheating of the polar solvents, educts und intermediates. A decrease of the entropy, which results from the orientation of the polar intermediates in the highly polarizing microwave field, has some non-thermic influence on the reactivity.

The recorded $^{29}$Si-NMR-spectra of all siliconcarboxylates and their intermediates visualize the differences in the electronic shielding of the central silicon atom and allow an assignment of all chemical shifts to the respective intermediates and by-products in the reaction mixture. The chemical shifts can be sorted into two groups. The electron density of the carboxylic group of the benzoic and the 4-fluorobenzoic acid is high, which leads to an increased shielding of the central $^{29}$Si-atom. This is assigned to the ability of the planarly aligned phenyl group to transfer electron density from the aromatic π-System via the p-orbitals of the carboxylic group. Thus the aliphatic and distorted ortho-fluorinated aromatic carbonic acids show a downfield shift due to the lower electron density of the carboxylic group. The reaction of all carbonic acids with an excess of silicontetrachloride leads to the coexistence of all intermediates in the reaction mixture in a $^{29}$Si-NMR-detectable concentration.

The crystal structures of 4 silicon carboxylates and 2 solvent adducts of pentafluorobenzoic acid are determined via x-ray single crystal diffractometry. Aside from silicon-4-fluorobenzoate with π-π-stacking effects, there are no intramolecular interactions observable in the obtained crystal structures. The influence of the electron density of the carboxylic and

the aromatic group on the torsion angle of the perfluorobenzoic acid can be demonstrated by the comparison of $Si(OOCC_6F_5)_4$, $C_6F_5COOH$, $C_6F_5COOH{\cdot}C_6H_6$ and $C_6F_5COOH{\cdot}C_7H_8$ with the calculated minimal structure of the isolated pentafluorobenzoic acid. The results correspond with the recorded $^{29}$Si-NMR-spectra.

Homogeneous bismuth silicate glasses with a high amount of bismuth oxide can in principle be prepared via an hydrolytic sol-gel-route, whereas the hydrolysis rate of the bismuth precursor is highly depending on the pH-value of the solution. Thus it is necessary to prehydrolyse the silicion precursor or use the very fast hydrolyzing fluorinated aliphatic siliconcarboxylates to obtain homogeneous glasses. Alternatively leads the concerted thermolysis of aliphatic silicon and bismuth carboxylates in solution to the formation of an Si-O-Bi-network, which is proven by X-ray fluorescence analysis of the washed-out xerogel.

# 6. Anhang

## 6.1 Literatur


[1] H. Bergna, *Colloids and surfaces* **1992**, *63*, R7.

[2] S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *3*, 69.

[3] N. N. Khimich, *Glass Phys. Chem* **2004**, *30*, 430.

[4] H. Schmidt, H. Scholze, Deutsches Patent DE 27 58 415 C2, **1977**.

[5] D. Uhlmann, G. Teowee, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 153.

[6] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22.

[7] H. Schmidt, *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 176.

[8] J. Hong, C. Park, D. Park, S. Shim, H. Yoon, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 2047.

[9] S. J. Sivananda, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, C.

[10] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17.

[11] R. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 231.

[12] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420.

[13] S. Jana, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 1008.

[14] Y. T. Fei, S. J. Fan, R. Y. Sun, J. Y. Xu, M. Ishii, *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 893.

[15] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, *52*, 344.

[16] H. Liu, C. Kuo, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 48.

[17] J. Ketterer, V. Krämer, *Neues Jb. Miner. Monat.* **1986**, 13.

[18] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, C. Svensson, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 788.

[19] S. N. Plyaka, G. C. Sokolyanskii, E. O. Klebanskii, L. J. Sadovskaya, *Condens. Matter Phys.* **1999**, *2*, 625.

[20] A. Tripathi, T. Goel, P. Pillai, M. Jain, *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 479.

[21] E. Klebanskii, *Phys. Solid State* **1999**, *41*, 913.

[22] H. Ebendorff-Heidepriem, *Opt. Express* **2004** *12*.

[23] N. Sugimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2008**, *116*, 1028.

[24] K. Trzebiatowski, *Opt. Appl.* **2005**, *35*, 869.

[25] B. Bradley, M. Singleton, A. L. W. Po, *J. Clin. Pharm. Ther.* **1989**, *14*, 423.

[26] C. Voica, *J. Optoelectron. Adv. M.* **2008**, *10*, 2355.

[27] S. Simon, M. Todea, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 2947.

[28] V. Simon, M. Todea, A. F. Takács, M. Neumann, S. Simon, *Solid State Commun.* **2007**, *141*, 42.

[29] M. Laczka, *Ceramika* **1993**, *43*, 57.

[30] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.

[31] A. Steinreiber, A. Stadler, S. F. Mayer, K. Faber, C. O. Kappe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6283.

[32] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 674.

[33] X. L. Zhang, D. O. Hayward, D. M. P. Mingos, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 33.

[34] C. Kappe, D. Dallinger, *Mol. Divers.* **2009**, *13*, 71.

[35] R. S. Varma, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1235.

[36] L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199.

[37] D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1647.

[38] T. Takayama, I. Ando, T. Asakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1233.

[39] P. H. C. Eilers, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3631.

[40] H.-G. Horn, H. C. Marsmann, *Makromol. Chem.* **1972**, *162*, 255.

[41] R. A. Assink, B. D. Kay, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1991**, *21*, 491.

[42] J. C. Baum, D. S. McClure, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2340.

[43] G. A. Sim, J. M. Robertson, T. H. Goodwin, *Acta Crystallographica* **1955**, *8*, 157.

[44] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2049.

[45] R. Kalesh, A. Rao, D. Nadargi, *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 689.

[46] C. Radtke, J. D. Santos, M. Miranda, R. Brambilla, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *51*, 70.

[47] S. Habouti, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *42*, 257.

[48] B. Kugel, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2004**.

[49] G. Caldwell, R. Renneboog, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **1989**, 611.

[50] T. B. McMahon, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *99*, 2222.

[51] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *116*, 3047.

[52] L. Wicke, E. Alig, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2002**, *58*, o927.

[53] R. C. Mehrotra, B. C. Pant, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 321.

[54] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, **2007**.

[55] A. Kretschmer, M. Backer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 233.

[56] F. C. Lanning, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1171.

[57] P. Sartori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 1072.

[58] A. Bach, D. Lentz, P. Luger, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7405.

[59] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics, Vol. 55*, CRC Press, **1974**.

[60] M. Colapietro, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1979**, *35*, 890.

[61] S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, G. G. Sheina, *Vib. Spectrosc* **1996**, *11*, 123.

[62] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154.

[63] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. ed., Butterworth-Heinemann (Elsevier), **2003**.

[64] B. Boukamp, J. Vrielink, M. Bos, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459*, 305.

[65] E. Alig, H. Lerner, M. Bolte, L. Wicke, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2002**, *58*, o927.

## 6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: pH-Wert Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von TEOS[6]

Abbildung 2: Stern-Potential an Solteilchen[7]

Abbildung 3: Sol-Gel-Prozesse und die Mikrostruktur der Sol-Gel-Produkte[2]

Abbildung 4: Mechanismus der Hydrolyse von TEOS (sauer und basisch katalysiert)

Abbildung 5: Typisches Temperaturprofil einer polaren Probe bei elektromagnetischer bzw. klassischer Erhitzung[30]

Abbildung 6: Veröffentlichungen über Mikrowellen unterstützte Synthese[34]

Abbildung 7: Nomenklatur des zentralen Siliciumatoms in Abhängigkeit seines Substitutionsgrades

Abbildung 8: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCCH_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4) und seiner Siloxane

Abbildung 9: $^{13}$C-NMR-Spektrum von $Si(OOCCH_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4) und seiner Siloxane

Abbildung 10: Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum im Bereich der Carboxylgruppe

Abbildung 11: Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum im Bereich der Methylgruppe

Abbildung 12: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCCF_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-3)

Abbildung 13: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCCH_2CF_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4) und seiner Siloxane

Abbildung 14: Chemische Verschiebung von $Cl_3SiOSiR_3$

Abbildung 15: Chemische Verschiebung von $(OOCCH_2CF_3)Cl_3Si$, $(OOCCH_2CF_3)Cl_2Si\text{-}O\text{-}SiR_3$, $(OOCCH_2CF_3)_3ClSi\text{-}O\text{-}(SiR_3)_2$

Abbildung 16: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6H_5)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4)

Abbildung 17: Mesomere Grenzstrukturen der Benzoësäure

Abbildung 18: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6H_4F)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4)

Abbildung 19: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6H_2F_3)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-4)

Abbildung 20: $^{29}$Si-NMR-Spektrum von $Si(OOCC_6F_5)_nCl_{(4-n)}$ (n = 0-3)

Abbildung 21: $^{29}$Si-NMR-Spektrum der Thermolyseprodukte von $Si(OOCCH_3)_4$

Abbildung 22: $^{29}$Si-NMR-Spektrum der Thermolyseprodukte von $Si(OOCCF_3)_4$

Abbildung 23: Röntgenfluoreszenzspektrum eines bismuthaltigen Silikatxerogels

Abbildung 24: $^{29}$Si-NMR-Spektren der Zwischenprodukte bei der Bildung von 1 ($t_1$ = 1 h, $t_2$ = 2 h, $t_3$ = 4 h, $t_4$ = 7 h, $t_5$ = 12 h)

Abbildung 25: Der in situ gezüchtete Einkristall von Hexakis(trifluoracetato)-disiloxan

Abbildung 26: Molekülstruktur des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxans

Abbildung 27: Elementarzelle des Hexakis(trifluoracetato)-disiloxans
Abbildung 28: Tetraedrische Umgebung der Siliciumatome und anisotrope Auslenkung der Atome in den $SiO_4$-Tetraedern
Abbildung 29: Molekülstruktur von 3
Abbildung 30: Elementarzelle von 3
Abbildung 31: Molekularer Baustein von 5
Abbildung 32: Asymmetrische Einheit von 5
Abbildung 33: π-π-Stapelwechselwirkung in der asymmetrischen Einheit
Abbildung 34: π-π-Wechselwirkung des F2- und des F5-Rings und die Torsion der F1- und F7-Phenylsubstituenten
Abbildung 35: Zickzack-Struktur entlang der c-Achse des Kristalls
Abbildung 36: Elementarzelle von 5
Abbildung 37: Molekularer Baustein des Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)
Abbildung 38: Elementarzelle des Siliciumtetrakis(pentafluorbenzoat)−1,4-Dioxan (1/1)
Abbildung 39: Elementarzelle von Pentafluorbenzoësäure−Benzol (1/1)
Abbildung 40: Elementarzelle von Pentafluorbenzoësäure−Toluol (1/1) und das Säuredimer

# Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. W. Frank danken, dass er mir bei der Arbeit großen inhaltlichen und zeitlichen Freiraum eingeräumt hat. Die gewährte Unterstützung, von der ich die Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen der dargestellten Einkristalle besonders hervorheben möchte, gab immer wieder neue Erkenntnisse und Anstöße.

Prof. Dr. Ganter danke ich für die Bereitschaft, sich als Zweitgutachter zur Verfügung zu stellen.

Dr. Maik Finze, Dr. Karsten Koppe und Dr. Peter Barthen danke ich für die Aufnahme der für das Gelingen der Arbeit elementaren NMR-Spektren und die zahllosen Fachgespräche auf dem kleinen Dienstweg. Dr. Wolfgang Poll möchte ich vor allem für die Hilfe bei der Einrichtung und dem Umgang mit der Hard- und Software danken, die Betreuung der Praktika unter der Leitung Dr. Guido Reiß war stets angenehm und produktiv.

Meinem gesamten Arbeitskreis gilt last but definitely not least besonderer Dank für eine tolle Zeit. Sara, Lasse, Thomas, Andre, der Kontakt zu euch ist auch nach eurem Abschied aus der Universität erhalten geblieben und das ist auch gut so! Aber auch meine aktuellen Kollegen, von denen ich mein Büro und das Mädelszimmer besonders hervorheben möchte, haben die Arbeit angenehm gemacht.

Für die Unterstützung bei der Erstellung, Korrektur und Fertigstellung dieses Konstrukts gilt mein Dank vor allem Vivian, Christos und Christian.

Ich danke meiner Familie für die Unterstützung und die aufgebrachte Geduld. Aber vor allem danke ich dir Nicole, dass ich von Beginn der Studiums an jeden Abend auch gerne wieder zu dir nach Hause gekommen bin.