

# **Darstellung und Eigenschaften CF<sub>3</sub>-substituierter SiSi- und SiOSi-Bindungssysteme**

Vom Fachbereich Chemie der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal  
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -  
genehmigte

Dissertation

von

**Achim Roth**  
aus Mainz

Wuppertal 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1995 bis Mai 1999 im Fachbereich Naturwissenschaften II, Anorganische Chemie, der Bergischen Universität –Gesamthochschule Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Eujen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. R. Eujen gilt mein besonderer Dank für seine jederzeit gewährte Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D.J. Brauer danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. M. Binnewies (Universität Hannover) und Herrn Prof. Dr. K. Hassler (TU Graz) danke ich für die Bereitstellung von Chemikalien. Herrn Prof. Dr. K. Hassler danke ich zudem für theoretische Rechnungen und Raman-spektroskopische Untersuchungen an  $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_2$ .

Herrn Prof. Dr. B. Engels (Universität Würzburg) und Herrn Dipl.-Chem. H. Hildebrandt (Universität Bonn) möchte ich für theoretische Rechnungen zu donorstabilisierten Silylenen danken.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich besonders Herrn Prof. Dr. R. Eujen und Frau I. Möller sowie für die Aufnahme von Massenspektren Frau E. Smets.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Anorganische Chemie danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft.

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Eujen

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

Eingereicht am 25.05.1999

Tag der mündlichen Prüfung: 05.08.1999

## Abstract

(Trifluoromethyl)organopolysilanes and -siloxanes were prepared either by coupling of (trifluoromethyl)monosilanes or by trifluoromethylation of SiSi and SiOSi backbones. The monosilanes  $\text{CF}_3\text{R}_2\text{SiX}$ ,  $\text{CF}_3\text{RSiX}_2$  ( $\text{X} = \text{halogen, H, NR}_2, \text{OR}$ ;  $\text{R} = \text{alkyl, aryl}$ ) have been obtained by trifluoromethylation of chlorosilanes with  $\text{P}(\text{NET}_2)_3/\text{CF}_3\text{Br}$  in high yields. A new approach to  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3$  by the reaction of  $\text{HSiCl}_3$  with  $\text{NR}_3$  in presence of  $\text{CF}_3\text{Br}$  was investigated. Reaction in diglyme at  $25^\circ\text{C}$  affords  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3$  in 20 % yield. The base-catalysed disproportionation of  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  with  $\text{P}(\text{NET}_2)_3/\text{CF}_3\text{Br}$  leads to donor-stabilised  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2\leftarrow\text{P}(\text{NET}_2)_3$ , whereas the disproportionation of  $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$  gives  $\text{CF}_3\text{MeSiCl}_2$ . By conversion of the donor-stabilised  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2$  to  $(\text{CF}_3)_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$  bis(trifluoromethyl)silanes are readily accessible in good yields.  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2\leftarrow\text{P}(\text{NET}_2)_3$  has been converted also into the chemically and thermally stable complex  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2\leftarrow\text{Bipy}$ . The NMR parameters and the chemical behaviour of these compounds are compared with the properties of  $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2\leftarrow\text{Bipy}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) and  $\text{CF}_3\text{SiX}_3\leftarrow\text{D}$  ( $\text{X} = \text{Cl, D} = \text{Bipy, Phen, DMSO}$ ), which have been synthesised by the reaction of the free silanes and the donor-ligand.

The first trifluoromethylated oligosilanes ( $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{SiMeCF}_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si})_3\text{SiMe}$ ,  $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_2(\text{SiMe})_2$ ,  $[\text{SiMe}_2\text{CF}_3]_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) and some new  $\text{CF}_3$ -disilanes ( $[\text{CF}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}]_2$ ,  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Me, R}_2 = \text{NR}_2$ ) were prepared by trifluoromethylation of the corresponding chlorosilanes and characterised by NMR and vibrational spectroscopy. The yield of  $\text{CF}_3$  substituted silanes depends on the steric hindrance of the silanes and the number of  $\text{CF}_3$  groups, which have to be transferred. Formation of  $\text{CF}_3\text{SiSi}$  backbones by coupling of (trifluoromethyl)monosilanes has been achieved by reaction of  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiCl}$  with  $\text{Li}/\text{HMPA}$  or in the photo-induced coupling of  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiH}$  with  $\text{HgR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) both leading to  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{CF}_3$ . The lewis-acidic disilanes  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{X})\text{SiSi}(\text{X})\text{MeCF}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) show a dynamic intramolecular halogen exchange in presence of ammonium salts. Heating the mixture to  $100^\circ\text{C}$  leads to a crude product, which contains  $\text{CF}_3\text{SiSi}$  fragments.

Trifluoromethylated disiloxanes were prepared either by trifluoromethylation of the corresponding halo-disiloxanes or by hydrolyses of  $\text{CF}_3\text{R}_2\text{SiCl}$  leading to  $[\text{CF}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}]_2\text{O}$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Me}$ ;  $\text{R}_1 = \text{Me, R}_2 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Ph}$ ). Coupling of  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{H})\text{Br}$  with  $\text{ZnO}$  gives  $[\text{CF}_3\text{Me}(\text{H})\text{Si}]_2\text{O}$  in low yield.  $\text{CF}_3$ -oligosiloxanes have been obtained by hydrolyses of  $\text{CF}_3\text{MeSiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, OMe}$ ) or  $\text{CF}_3\text{PhSiCl}_2$ . Reaction in polar solvents like  $\text{Et}_2\text{O}$  leads to the partial loss of the  $\text{CF}_3$  moiety resulting in silsesquioxane structures. The incompletely condensed silsesquioxane  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_3[\text{MeSiO}_{1.5}]_4$  has been isolated and structurally characterised. The hydrolyses in  $\text{CHCl}_3$  leads to the formation of the first cyclic (trifluoromethyl)siloxane  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_4$  and linear polysiloxanes.  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_4$  has been isolated by sublimation in vacuum and its structure was determined by X-ray analysis. The (trifluoromethyl)siloxanes were characterised by IR and NMR spectroscopy, showing a typical " $\text{CF}_3$ "-shift of the resonances compared to organopolysiloxanes.

The electron withdrawing effect of the trifluoromethylgroup has also been studied by structure analysis of the atranes  $\text{CF}_3\text{E}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ). The atranes were prepared by the reaction of  $\text{CF}_3\text{E}(\text{OMe})_3$  with  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ . They are stable complexes, which are insoluble in non-polar solvents but soluble in solvents like DMF, DMSO or NMP. The transannular E-N contact of both atranes is considerably shorter than in other organylatrane.

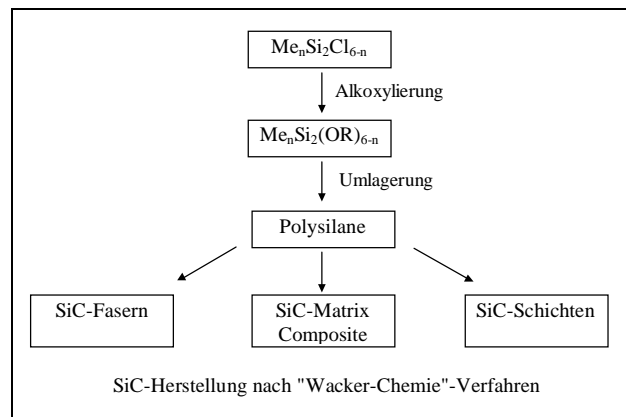
<b>Inhaltsverzeichnis</b>		Seite
<b>Kapitel 1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
	1.1 Allgemeines	3
	1.2 Themenstellung	5
<b>Kapitel 2</b>	<b>CF<sub>3</sub>-Übertragung auf Siliciumverbindungen</b>	<b>8</b>
	2.1 Allgemeine Methoden	8
	2.2 Limitierende Faktoren für die CF <sub>3</sub> -Übertragung, Schutzgruppentechnik	12
	2.3 Die <i>Benkeser</i> -Reaktion von Chlorsilanen mit CF <sub>3</sub> Br	
	2.3.1 HSiCl <sub>3</sub> und MeSi(H) <sub>2</sub> Cl	14
	2.3.2 CF <sub>3</sub> Si(H)Cl <sub>2</sub>	18
<b>Kapitel 3</b>	<b>CF<sub>3</sub>-substituierte Monosilane</b>	<b>19</b>
	3.1 Die Trifluormethylsilane (CF <sub>3</sub> )R <sub>2</sub> SiX	19
	3.2 Die Trifluormethylsilane (CF <sub>3</sub> )RSiX <sub>2</sub> und (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiX <sub>2</sub>	21
	3.3 Eigenschaften CF <sub>3</sub> -substituierter Monosilane	
	3.3.1 NMR-Spektren	23
	3.3.2 Schwingungsspektren	28
<b>Kapitel 4</b>	<b>CF<sub>3</sub>-substituierte SiSi-Bindungssysteme</b>	<b>30</b>
	4.1 Synthesestrategien	30
	4.2 Trifluormethylierung "nicht lewis-acider" Disilane	33
	4.2.1 NMR-Spektren	34
	4.2.2 Schwingungsspektren	38
	4.3 Trifluormethylierung "lewis-acider" Disilane	41
	4.3.1 Das Reaktionssystem Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / Base / CF <sub>3</sub> Br	42
	4.3.2 Das Reaktionssystem Me <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> / Base / CF <sub>3</sub> Br	47
	4.3.3 Diskussion des Reaktionsmechanismus	50
	4.3.4 Die Disilane CF <sub>3</sub> Me(X)SiSi(X)MeCF <sub>3</sub> und CF <sub>3</sub> Me(X)SiSiMeX <sub>2</sub>	54
	4.4 Austauschverhalten "lewis-acider" Disilane	58
	4.5 Trifluormethylierte Oligosilane	61

4.6	SiSi-Aufbau ausgehend von CF <sub>3</sub> -Monosilanen	
4.6.1	Reduktive Enthalogenie	64
4.6.2	Übergangsmetall-katalysierte Dehydrogenierung	65
4.6.3	Silyl-Anionen und -Radikale	66
4.6.4	Photolyse von HgSi-Verbindungen	69
<b>Kapitel 5</b>	<b>CF<sub>3</sub>-substituierte SiOSi-Bindungssysteme</b>	<b>72</b>
5.1	Synthesestrategien	72
5.2	Trifluormethylierung von SiOSi-Gerüsten	74
5.3	SiOSi-Aufbau ausgehend von CF <sub>3</sub> -Monosilanen	75
5.4	Eigenschaften CF <sub>3</sub> -substituierter SiOSi-Systeme	
5.4.1	NMR-Spektren	79
5.4.2	Schwingungsspektren	82
5.4.3	Massenspektren	84
5.4.4	Die Kristallstrukturen von [CF <sub>3</sub> MeSiO] <sub>4</sub> und [CF <sub>3</sub> MeSiO] <sub>3</sub> [MeSiO <sub>1.5</sub> ] <sub>4</sub>	86
<b>Kapitel 6</b>	<b>Komplexverbindungen CF<sub>3</sub>-substituierter Silane</b>	<b>89</b>
6.1	Die Bipyridyl-Komplexe (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiX <sub>2</sub> ←Bipy (X = Cl, Br)	90
6.1.2	Komplexverbindungen des CF <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	97
6.2	[CF <sub>3</sub> MeSi(bipy) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	99
6.3	1-Trifluormethylsilatran, CF <sub>3</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N und -germatran, CF <sub>3</sub> Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	101
<b>Kapitel 7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>107</b>
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	107
7.2	Ausgangsverbindungen	108
7.3	Arbeitsvorschriften	108
<b>Kapitel 8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>126</b>
<b>Anhang</b>		
A	Liste der Abkürzungen	129
B	Liste der Verbindungen	131
C	Literaturverzeichnis	132

# Kapitel 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines

Organopolysilane und -siloxane sind aufgrund ihrer vielfältigen Verwendungszwecke ein fester Bestandteil industrieller Prozesse und Forschungsgebiete. Die Anwendungsgebiete der "anorganisch-organischen" Polymere erstrecken sich dabei über medizinische, keramische bis hin zu überwiegend technischen Produkten. Der Anteil der Siliciumpolymere an der Gesamtkunststoffproduktion ist bislang noch gering, jedoch werden sie zunehmend in solchen Bereichen genutzt, in denen organische Polymere nur unzureichende Eigenschaften aufweisen. Polysilane, die aus linearen Siliciumketten mit organischen Seitengruppen aufgebaut sind, fanden in den letzten Jahren wachsendes Interesse einerseits als Precursor zur SiC-Herstellung [1], andererseits aufgrund besonderer physikalischer Eigenschaften wie Photolumineszenz [2], Photokonduktivität [3] oder nichtlineare Suszeptibilität [4]. Vor allem die Entwicklung großtechnischer Prozesse zur Herstellung von SiC- bzw. SiN- oder Si(C,N)-Fasern, Schichten und Compositen wurde aufgrund der außerordentlichen Stabilität der Materialien gegenüber thermischer und mechanischer Belastung vorangetrieben.

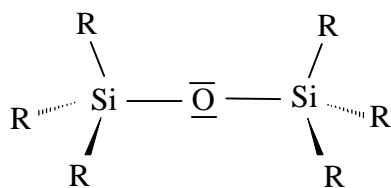


Die thermische Stabilität Alkyl- und Aryl-substituierter Polysilane resultiert aus den starken Silicium-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, wohingegen die Abschirmung des SiSi-Gerüsts durch die Substituenten die chemische Stabilität gewährleistet. Die elektronischen Eigenschaften der Polysilane basieren auf der Delokalisierung der bindenden  $\sigma$ -Elektronen über das SiSi-Gerüst; dies gilt vor allem für cyclische Polysilane, deren Photoelektronenspektren vergleichbar mit denen konjugierter aromatischer Systeme sind [5]. Die stetig anwachsende Zahl neuer Polysilane, meist durch Modifizierung der Seitenkette, beruht auf etablierten Synthesemethoden. Neben der reduktiven Enthaloxygenierung von Chlorsilanen konnten sich im wesentlichen nur die durch Lewis-Säure katalysierte Umlagerung von Polysilanen sowie die Übergangsmetall-katalysierte Dehydrogenierung von SiH-funktionellen Silanen durchsetzen [6].

Organopolysiloxane haben eine weitaus größere Bedeutung im Vergleich zu Polysilanen, was durch die Vielzahl verschiedener Produkte dokumentiert wird. Je nach Polymerisationsgrad und Verzweigung fallen diese als Öle, Harze oder als Gummi-ähnliche Verbindungen an, deren physikalische Eigenschaften durch Zusätze eingestellt werden können. Der bekannteste Vertreter seiner Verbindungsklasse, das Polydimethylsiloxan (PDMS), wurde bereits 1937 ausgehend von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  dargestellt. Durch Variation der Substituenten und der Hydrolyseprozesse wurde die Entwicklung neuer Siloxane kontinuierlich vorangetrieben. Organopolysiloxane sind nicht nur thermisch stabil und wetterbeständig, sondern behalten ihre Flexibilität bei tiefen Temperaturen

und sind physiologisch inert [7, 8, 9]. Insbesondere PDMS zeichnet sich durch eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur von  $T_g = -130^\circ\text{C}$  aus, die auf die niedrige Torsionsbarriere der SiO-Bindungen, die Bereitschaft zur SiOSi-Winkelaufweitung und die geringen intramolekularen Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann [10].

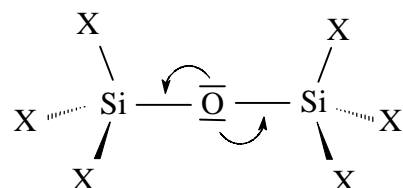
Die hohe Stabilität alkylierter Polysiloxane resultiert aus den sehr starken Si-C- und Si-O-Bindungen, wobei der chemische Abbau des Siloxans durch SiO-Bindungsspaltung eingeleitet wird. Eine Verstärkung der SiOSi-Bindung kann durch Substitution mit elektronenziehenden Gruppen erreicht werden, die eine erhöhte Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den freien Orbitalen des Siliciums bewirken [9]. Im gleichem Maße wie die SiO-Bindung gestärkt wird, wird die SiX-Bindung zu dem Substituenten geschwächt:



$R = \text{Elektronendonator}$

SiOSi-Bindung wird geschwächt

SiR-Bindung wird gefestigt



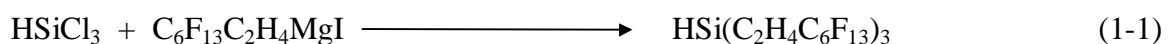
$X = \text{Elektronenacceptor}$

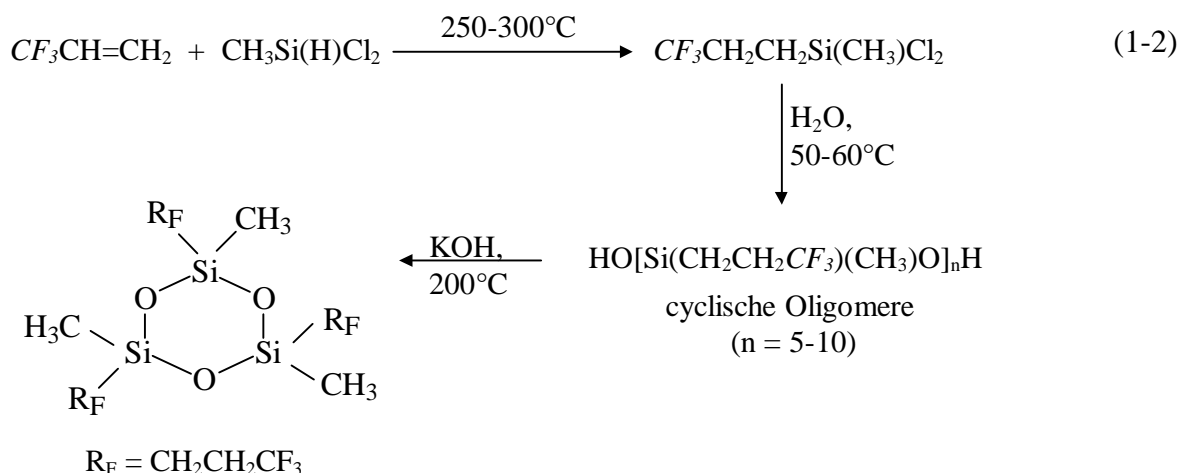
SiOSi-Bindung wird gestärkt

SiX-Bindung wird geschwächt

Durch Einführung fluorierter Seitenketten in die Siloxansysteme werden die Eigenschaften der Polymere bezüglich thermischer Stabilität, chemischer Resistenz und Flexibilität bei tiefen Temperaturen verbessert [11]. Als Beschichtungsmaterial eignen sich fluorierte Silicone aufgrund der sowohl Wasser- als auch Öl-abstoßenden Eigenschaften. Glasflächen, die beispielsweise mit  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$  ( $X = \text{NCO}, \text{OMe}$ ) beschichtet wurden, weisen mit  $113^\circ$  bzw.  $118^\circ$  sehr hohe Kontaktwinkel gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  auf [12, 13].

Das hohe Interesse an den teilfluorierten Siliconen förderte die Suche nach Zugangswegen zu fluoralkylierten Monosilanen. Die Übertragung von Fluoralkylgruppen kann sowohl durch Grignardreaktion [14] wie auch durch Hydrosilylierung fluorierter Alkene [11] erfolgen, z.B.:





Synthese teilfluorierter Siloxane nach Dow Corning

Nach dem "Dow Corning"-Verfahren wurde eine Reihe weiterer fluorierter Siliconen dargestellt, wobei überwiegend der Rest R variiert wurde, z.B.  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  [15],  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  [16]. Der elektronenziehende Einfluß der Perfluoralkylgruppen auf das Siloxan-Gerüst wird durch die Methylenbrücken deutlich abgeschwächt, so daß die Bindungssituation der Si- $\alpha$ -C-Atome mit der Alkyl-substituierter Polysiloxane vergleichbar ist. Die Methylenbrücken verleihen den fluorierten Siliconen eine hohe Stabilität und gewährleisten damit den Einsatz der Polymere unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen (z.B. als Pumpenöl oder als Schmieröl in der Automobil- und Flugzeugindustrie).

## 1.2 Themenstellung

Während die Synthese und Eigenschaften teilfluorierter Siliconen eingehend untersucht wurden, sind SiSi- bzw. SiOSi-Systeme mit *direkt* an Silicium gebundenen Perfluoralkylresten nahezu unbekannt. Die Substitution der Siliciumgerüste mit Perfluoralkylgruppen sollte einerseits ähnliche physikalischen Eigenschaften hervorbringen, wie sie auch für die teilfluorierten Siliconen beobachtet wurden, andererseits sollte der elektronenziehende Charakter der Reste  $\text{R}_F$  zu einem elektronendefizienten Gerüstsystem führen. Vor allem für Polysilane kann neben besonderen elektronischen Eigenschaften eine erhöhte SiSi-Bindungsfestigkeit erwartet werden. Als einfachster möglicher Rest  $\text{R}_F$  zeichnet sich vor allem die Trifluormethylgruppe durch besondere Eigenschaften aus:

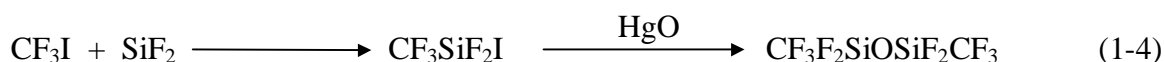
So ist die  $\text{CF}_3$ -Gruppe durch eine für Alkyl-Gruppen extreme Gruppenelektro negativität gekennzeichnet, die sie elektronisch mit dem Chlor-Atom vergleichbar macht, ohne daß sie aber über die Fähigkeit des Chlors zur  $\pi$ -Rückbindung verfügt. Infolgedessen sind mehrfach  $\text{CF}_3$ -



substituierte Verbindungen durch eine sehr hohe Lewis-Acidität des Zentralatoms gekennzeichnet, das ähnlich wie bei entsprechenden Halogeniden zur Erweiterung der Koordinationssphäre befähigt ist. Limitierend wirkt der nicht unerhebliche Raumbedarf der CF<sub>3</sub>-Gruppe, der mit dem eines Brom-Atoms vergleichbar ist. Von den Halogenen unterscheidet sich die CF<sub>3</sub>-Gruppe aber in der hohen Basizität des CF<sub>3</sub>-Anions, die eine gegenüber nucleophilem Angriff wesentlich erhöhte Stabilität bewirkt. So sind CF<sub>3</sub>-Derivate deutlich hydrolysestabiler als die Halogenide.

Auch in ihren Bindungseigenschaften sind CF<sub>3</sub>-Derivate elektropositiver Elemente ungewöhnlich: Als insgesamt stark elektronenziehende Einheit bindet die CF<sub>3</sub>-Gruppe über ein extrem positiviertes Kohlenstoffatom, woraus eine signifikante Coulomb-Abstoßung einhergehend mit schwachen M-C-Bindungen resultiert. Gleichzeitig bieten CF<sub>3</sub>-substituierte SiSi- und SiOSi-Systeme die Möglichkeit des thermischen Abbaus zu reaktiven SiF-Bindungen und damit den Zugang zu bisher schwer darstellbaren fluorierten Polymeren.

Erste einfache CF<sub>3</sub>-substituierte SiSi- bzw. SiOSi-Systeme wurden bereits von *Sharp et al.* dargestellt [17, 18], ohne daß jedoch eine systematische Untersuchung der Aufbaureaktionen oder Eigenschaften dieser Systeme folgte:



Zudem eignen sich diese Verbindungen aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der SiF-Funktionen sowie der zu erwartenden thermischen Labilität nur wenig für weitergehende Untersuchungen.

Eine ausreichende chemische und thermische Stabilität sollte vor allem bei Alkyl- oder Aryl-substituierten Verbindungen [CF<sub>3</sub>RSi]<sub>n</sub> bzw. [CF<sub>3</sub>RSiO]<sub>n</sub> zu finden sein, wohingegen für die perfluoralkylierten Silane [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>n</sub> bzw. Siloxane [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub> instabilere Verhältnisse erwartet werden. Der Aufbau der CF<sub>3</sub>-substituierten Polymere ausgehend von trifluormethylierten Monosilanen soll in erster Linie mittels bekannter Reaktionen, wie z.B. reduktive Enthlogenierung von Halogensilanen oder Hydrolyse von Chlorsilanen, erfolgen. Als alternativer Zugangsweg bietet sich die Trifluormethylierung bestehender SiSi- bzw. SiOSi-Gerüste an.

Für die CF<sub>3</sub>-Übertragung auf Siliciumverbindungen stehen mehrere Methoden zur Auswahl, wobei nur Ergebnisse für die Trifluormethylierung von Monosilanen vorliegen. CF<sub>3</sub>-Übertragungen auf SiSi- bzw. SiOSi-Gerüste sind bisher noch unbekannt.

Im Zusammenhang mit der Darstellung sowie der Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der  $\text{CF}_3$ -substituierten SiSi- und SiOSi-Systeme sollten in der vorliegenden Arbeit folgende Themen im Vordergrund stehen:

- 1) Optimierung der Übertragung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf Monosilane im Hinblick auf die Darstellung präparativ nutzbarer Mengen für Folgereaktionen und systematische Untersuchungen
- 2) Entwicklung neuer Synthesewege für Trifluormethylsilane des Typs  $(\text{CF}_3)\text{R}_2\text{SiX}$ ,  $(\text{CF}_3)\text{RSiX}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2$ , die in den Aufbaureaktionen zu trifluormethylierten Di- und Oligosilanen bzw. -siloxanen eingesetzt werden.
- 3) Darstellung einfacher Systeme, d.h. von Disilanen und Disiloxanen, mit dem Ziel, die Reaktivität der Monosilane in Aufbaureaktionen zu überprüfen sowie Informationen zu spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der trifluormethylierten SiSi- und SiOSi-Bindungssysteme zu gewinnen.
- 4) Übertragung der Synthesemethoden auf oligomere und polymere Systeme sowie Charakterisierung dieser Verbindungen mittels spektroskopischer Methoden und Strukturanalysen.
- 5) Spektroskopische Charakterisierung reaktiver Zwischenstufen zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen.

## Kapitel 2 CF<sub>3</sub>-Übertragung auf Siliciumverbindungen

### 2.1 Allgemeine Methoden

Mit der Zielsetzung, CF<sub>3</sub>-substituierte Monosilane als Ausgangsverbindungen in der Synthese perfluoralkylierter Polymere einzusetzen, wurden eine Reihe von Methoden zur CF<sub>3</sub>-Gruppenübertragung auf Siliciumverbindungen entwickelt.

Eine erfolgreiche Darstellung gelang erstmalig durch Cokondensation von Difluorsilylen mit CF<sub>3</sub>I, wobei CF<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub>I als Ausgangsmaterial für weitere Derivatisierungen (Fluorierung, Hydrierung) erhalten wurde [19]:



Auf diese Weise wurden die ersten Vertreter der Reihe CF<sub>3</sub>SiX<sub>3</sub> (X = H, F) dargestellt und spektroskopisch charakterisiert [20]. Diese Methode beschränkt sich jedoch zum einem auf Mono(trifluormethyl)verbindungen, zum anderen ist sie für die Darstellung großer, präparativ nutzbarer Mengen für Folgereaktionen nicht praktikabel.

Ein wesentlicher Fortschritt konnte durch die Verwendung der von *Ruppert et al.* entwickelten Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br erzielt werden [21], die auch erstmals ermöglichte, mehrere CF<sub>3</sub>-Gruppen auf Si-Cl-funktionelle Silane zu übertragen, z.B.:



Während die Umsetzung von RSiCl<sub>3</sub> (R = Alkyl, Aryl) immer zu Produktgemischen entsprechend nach Gl. (2-2) führt, wird ausgehend von SiCl<sub>4</sub> ausschließlich das einfach trifluormethylierte Silan, CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, erhalten [22, 23]. Diese Beobachtung unterstützt nicht das Modell eines präformierten CF<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nucleophils [21], das gerade mit CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> bevorzugt reagieren sollte. Zudem sollte die Stabilität solch eines CF<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anions in Lösung sehr gering sein und ein Zerfall nach

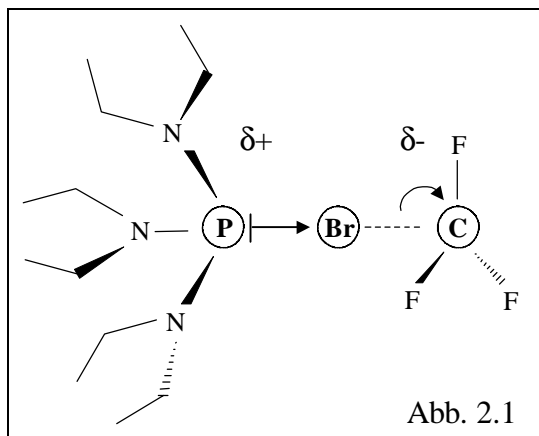


aufgrund der hohen Solvatationsenergie des Fluorid-Anions in polaren Lösungsmitteln sowie der hohen Bildungstendenz des Difluorcarbens (und Folgeprodukten) energetisch begünstigt sein.

Plausibel erscheint dagegen die primäre Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen dem elektronenreichen Phosphan P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und CF<sub>3</sub>Br (Abb. 2.1). Entsprechende Komplexe von CF<sub>3</sub>I und CF<sub>3</sub>Br wurden mit verschiedenen Donormolekülen bereits beschrieben [24, 25]. Einhergehend mit der Komplexbildung findet eine Polarisierung der CBr-Bindung statt, die die elektrophile Substitution des CF<sub>3</sub>-Kohlenstoffs erleichtert. Die hohe Elektronendichte am

Phosphor ist für die Komplexbildung (und damit für die Übertragungsreaktion) essentiell, bei Substitution des Phosphors mit weniger elektronenreichen Gruppen (z.B. PPh<sub>3</sub>) werden keine CF<sub>3</sub>-Übertragungsprodukte beobachtet.

Für die Übertragung der CF<sub>3</sub>-Gruppe auf die Siliciumverbindung liegen bis dato noch keine gesicherten Erkenntnisse vor, die den Mechanismus eindeutig beschreiben und damit auch die Kriterien für die elektronischen Voraussetzungen der E-X-Bindung festlegen. Neben offenkettigen oder cyclischen Übergangszuständen [23] muß auch die Beteiligung von radikalischen oder radikal-



anionischen Intermediaten diskutiert werden, insbesondere da aus Experimenten Hinweise erhalten werden, die auf eine Unterdrückung der Übertragung bei Anwesenheit von Sauerstoff deuten. Einer Reaktion basierend auf freien Radikalen widersprechen jedoch hohe Selektivitäten, beispielsweise bei der Umsetzung mit SiCl<sub>4</sub>, sowie die sterische Hinderung im Fall von sehr sperrigen Substituenten am Silicium. Aus den experimentellen Ergebnissen erscheint daher eine konzertierte Übertragungsreaktion (mit cyclischen Übergangszustand) noch am wahrscheinlichsten, wobei vor allem die Lewis-Acidität des Siliciums eine große Rolle spielt.

Auf der Grundlage dieser Übertragungsreaktion wurden von *H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen et al.* neben einer Vielzahl von Mono- und Bis(trifluormethyl)silanen auch die dreifach trifluormethylierte Verbindung (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(NEt<sub>2</sub>) dargestellt und charakterisiert [22, 23, 43], (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si ist dagegen bis heute noch unbekannt.

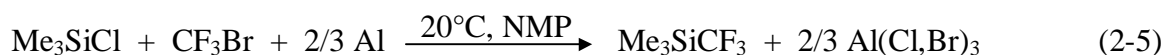
Die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes steht auch bei der von *Pawelke* entwickelten Methode im Vordergrund, die eine Polarisierung der CI-Bindung von CF<sub>3</sub>I durch Komplexbildung mit der elektronenreichen Doppelbindung des Tetrakis(dimethylamino)ethens bewirkt [26]:



Der Vorteil des kommerziell verfügbaren Aminoethens wird durch die aufwendigere und kostenintensivere Darstellung des CF<sub>3</sub>I gemindert; die Verwendung von CF<sub>3</sub>Br führt zu wesentlich geringeren Umsätzen.

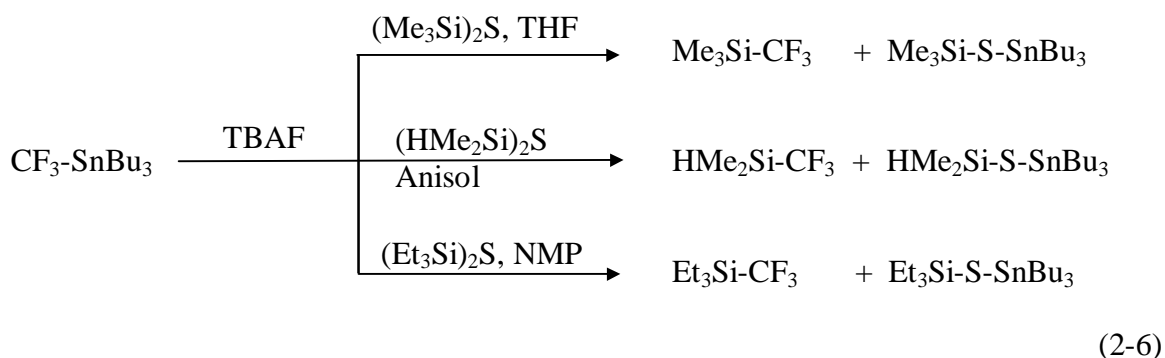
*Prakash et al.* stellten ausgehend von Me<sub>3</sub>SiCl CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> elektrochemisch durch kathodische Reduktion von CF<sub>3</sub>Br dar [27]. In Gegenwart von Al<sup>3+</sup>-Ionen in HMPA wurde das Trifluormethylsilan in 73% iger Ausbeute isoliert.

Eine Weiterentwicklung dieser Reaktion erfolgte durch *Grobe* und *Hegge*, die zur Reduktion des Trifluorbrommethans elementares Aluminium einsetzten [28]:

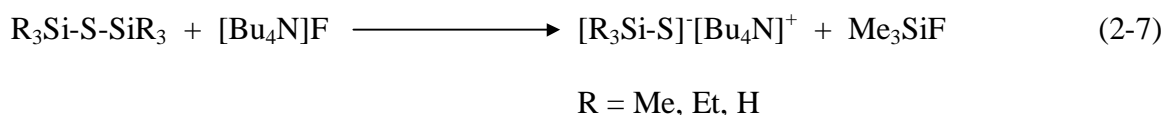


Eigene Versuche, diese Übertragungsreaktion auf die Halogensilane MeSiCl<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und [Cl<sub>2</sub>MeSi]<sub>2</sub> anzuwenden, zeigten jedoch, daß die wesentlichen Probleme, die bei der Verwendung von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> auftreten, auch hier erhalten bleiben bzw. verstärkt werden. Als weiterer negativer Gesichtspunkt erweist sich zudem die in der Induktionsphase der Reaktion notwendige Temperatur von 50°C, die eine Darstellung temperaturempfindlicher Trifluormethylsilane ausschließt, sowie die erschwerte Isolierung der Produkte aus dem teilweise polymeren Reaktionsgemisch.

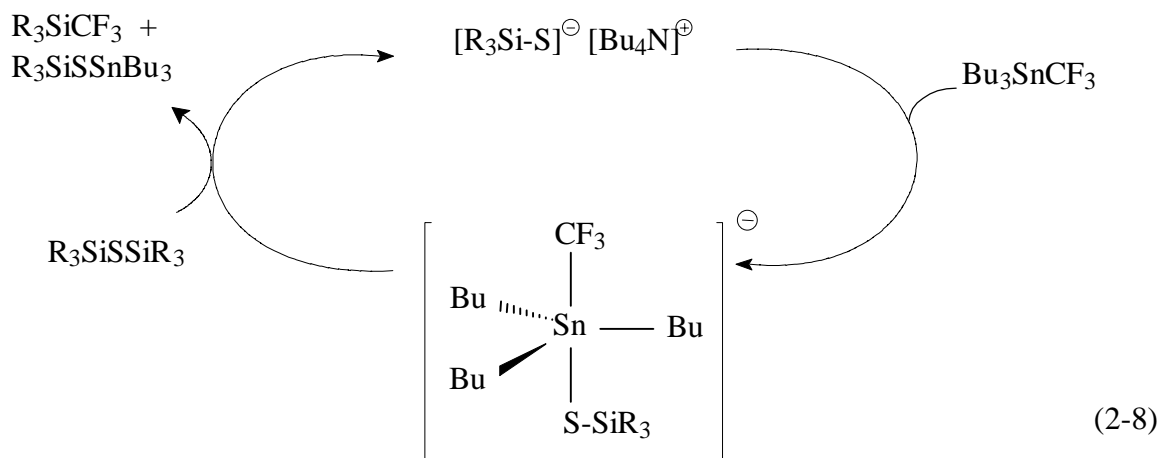
Ein mechanistisch anderer Weg zu CF<sub>3</sub>-Siliciumverbindungen wurde 1996 von *Olah, Prakash et al.* beschrieben. Unter Nutzung der stärkeren Affinität des Zinns zu Schwefel führte die Umsetzung von Bu<sub>3</sub>SnCF<sub>3</sub> mit Disilylsulfiden unter Fluorid-Katalyse zu CF<sub>3</sub>-Siliciumverbindungen [29]:



Im ersten Schritt wird die SiSSi-Einheit durch das Fluoridanion zu Me<sub>3</sub>SiF und einem Silylmercapthio-Anion gespalten:

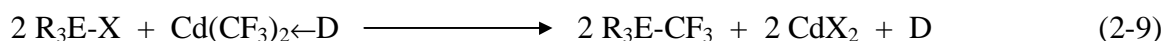


Für den weiteren Ablauf wurde ein Katalysezyklus formuliert, der zur Bildung von Trifluormethylsilan und Silylstannylsulfiden führt:



Direkte Vorteile dieses Verfahrens sind allerdings nicht ersichtlich, da zum einem sowohl CF<sub>3</sub>SnBu<sub>3</sub> als auch die Disilylsulfide aufwendig synthetisiert werden müssen, zum anderen die Silane R<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub> mit der Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br leicht und in höheren Ausbeuten zugänglich sind.

Als metallorganisches CF<sub>3</sub>-Übertragungsreagenz hat sich neben Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [30] vor allem donorstabilisiertes Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bewährt [31]:



E = Ge, Sn, Pb und andere; D = Diglyme, CH<sub>3</sub>CN

In Übereinstimmung mit *Naumann et. al* [33] führten jedoch alle Versuche, CF<sub>3</sub>-Gruppen auf Halogensilane mittels Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (sowohl donorstabilisiert als auch donorfrei [32]) zu übertragen, ausschließlich zur Ausbildung von SiF-Bindungen:

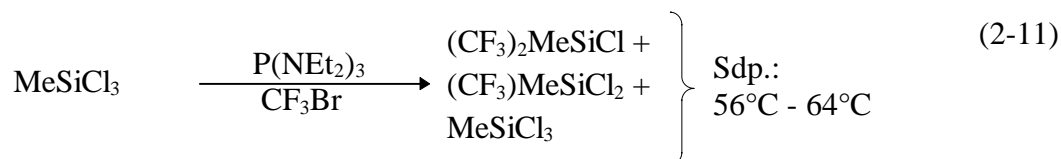


Zusammenfassend zeigt der Vergleich der bekannten CF<sub>3</sub>-Übertragungsmethoden, daß die Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br insbesondere aufgrund der höchsten Variabilität deutliche Vorteile aufweist. Unter Beachtung der elektronischen Besonderheiten der Übertragungsreaktion sowie durch Anwendung von Schutzgruppentechniken (siehe Kap. 2.2) ist eine große Bandbreite funktioneller Trifluormethylsilane zugänglich, die auch in präparativ nutzbaren Mengen dargestellt werden können.

## 2.2 Limitierende Faktoren für die CF<sub>3</sub>-Übertragung, Schutzgruppentechnik

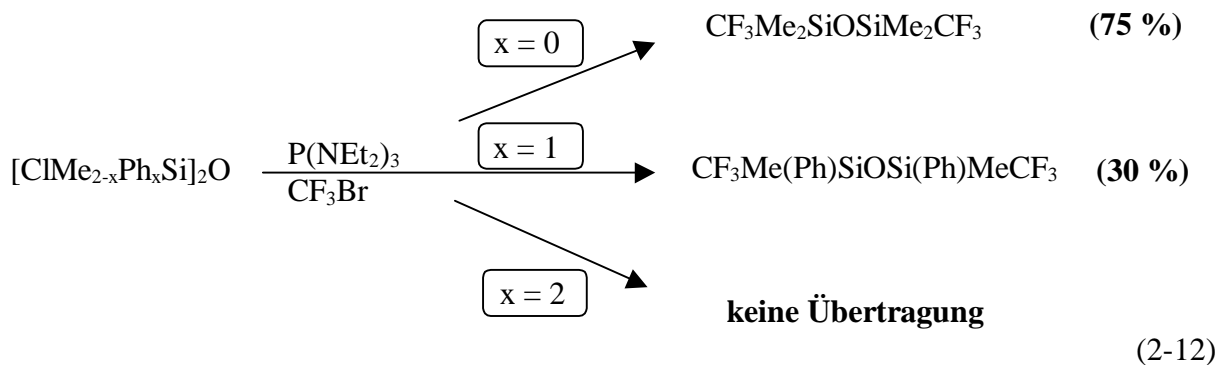
Die Verwendung der Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br bietet im Vergleich zu anderen Übertragungstechniken zwar die meisten Vorteile, unterliegt aber auch gleichzeitig mehreren limitierenden Faktoren:

- 1) Während die Trifluormethylierung von SiCl<sub>4</sub> als einziges Produkt CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> liefert, wird bei der Umsetzung von MeSiCl<sub>3</sub> stets ein Gemisch erhalten, das sich aufgrund der Ähnlichkeit der Siedepunkte destillativ nicht auftrennen läßt [21, 3]:

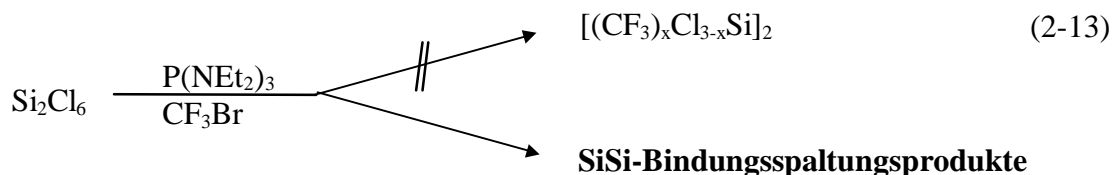


Generell findet man bei allen Silanen R<sub>x</sub>SiCl<sub>4-x</sub> (x = 1, 2; R = Alkyl, Aryl, OR, NR<sub>2</sub>), bei denen die Möglichkeit zur mehrfachen Trifluormethylierung gegeben ist, stets ein Gemisch vor. Der Grad der Trifluormethylierung kann durch die Stöchiometrie nur unwesentlich beeinflußt werden, so daß bestenfalls eine Anreicherung einer Verbindung erreicht wird.

- 2) Der sterische Anspruch der CF<sub>3</sub>-Übertragung zeigt sich in abnehmenden Ausbeuten bei Silanen mit sperrigen Substituenten, der bis zur vollständigen Unterdrückung der CF<sub>3</sub>-Substitution führen kann. So sind beispielsweise CF<sub>3</sub>SiPh<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>Si(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nicht mehr aus den entsprechenden Chlorsilanen durch Trifluormethylierung zugänglich. Wird die Phenylgruppe schrittweise durch die sterisch etwas anspruchslosere Methylgruppe ersetzt, steigt die Ausbeute an CF<sub>3</sub>-substituierten Silanen an. In gleicher Weise erhöhen sich die Ausbeuten, wenn die Diethylaminofunktion durch die etwas kleinere Dimethylaminogruppe ersetzt wird. Das Ausbleiben der CF<sub>3</sub>-Übertragung bei sterischer Belastung hat nicht nur Konsequenzen für die Darstellung von Monosilanen, sondern beeinflußt auch die Synthesemöglichkeiten von CF<sub>3</sub>-substituierten SiSi- bzw. SiOSi-Bindungssystemen. So ist das Bis(trifluormethyl)-tetramethyldisiloxan noch in recht guten Ausbeuten erhältlich, die bei Einführung von Phenylresten drastisch absinken. In gleicher Weise gilt dies auch für die entsprechenden trifluormethylierten SiSi-Systeme:



- 3) Eine Limitierung erfährt die Übertragungsreaktion auch dann, wenn das Siliciumatom aufgrund einer hohen Anzahl elektronegativer Substituenten sehr lewis-aciden Charakter besitzt. Dies gilt vor allem für hochhalogenierte SiSi- bzw. SiOSi-Systeme. So führt beispielsweise die Umsetzung von Hexachlordisilan nicht zu trifluormethylierten Disilanen, sondern es entstehen SiSi-Spaltungsprodukte infolge der Einwirkung des elektronenreichen Phosphans P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>:



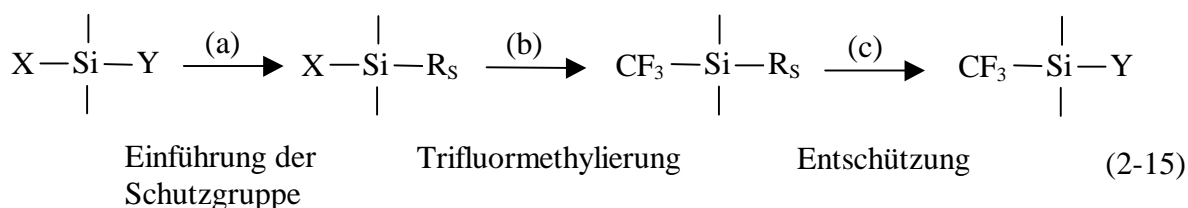
Der Reaktionsverlauf sowie die Spaltungsprodukte werden in Kap. 4.3 näher beschrieben. Bei hoher Lewis-Acidität der Silane werden in vielen Fällen auch Transaminierungsreaktionen beobachtet, die durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen katalysiert werden:



Da Chloraminophosphane im Gegensatz zu P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nicht als Übertragungsreagenzien wirken können, entstehen Gemische von verschiedenen trifluormethylierten Aminosilanen und -phosphanen. Diese können zwar aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte getrennt werden, jedoch werden die Ausbeuten an Trifluormethylsilanen deutlich geringer.

Durch die CF<sub>3</sub>-Substitution wird die Acidität der Silane teilweise so stark angehoben, daß mit überschüssigem P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eintritt, die eine Abtrennung der Produkte aus dem Reaktionsgemisch sehr erschwert. Vor allem hochsiedende Produkte können nur durch aufwendige Extraktionsprozesse gewonnen werden.

Durch Einführung von Schutzgruppen läßt sich prinzipiell sowohl der Grad der Trifluormethylierung steuern als auch die Lewis-Acidität der Silane erniedrigen. Die Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung der Schutzgruppentechnik sind neben hohen Gesamtausbeuten vor allem die Beständigkeit während des Trifluormethylierungsschrittes (b) sowie der Erhalt der CF<sub>3</sub>-Gruppe bei der Abspaltungsreaktion (c). Als Schutzgruppen haben sich neben Arylfunktionen vor allem Amino- und Alkoxyreste bewährt, die ansonsten in der Organosiliciumchemie verwendet werden [34].





Durch Einführung von Aminogruppen kann das Elektronendefizit lewis-acider SiSi-Systeme soweit ausgeglichen werden, daß eine Trifluormethylierung ohne Bindungsspaltung durchgeführt werden kann. Einen Überblick über die verschiedenen Schutzgruppen gibt Tab. 2.1:

Tabelle 2.1: Schutzgruppen für die Darstellung von Trifluormethylsilanen

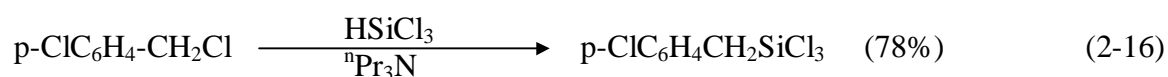
<b>Schutzgruppe</b>	<b>Einführung</b>	<b>Abspaltung</b>
<i>Aryl</i> (Ph, Tol)	PhLi, TolMgBr	HX (X = Cl, Br), Br <sub>2</sub>
<i>Amino</i> (NEt <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> )	HNEt <sub>2</sub> , HNMe <sub>2</sub>	HX (X = Cl, Br <sub>2</sub> , I) RCOCl (R = Me, Ph), BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br)
<i>Alkoxy</i> (OMe)	MeOH (Base)	RCOCl (R = Me, Ph), TiCl <sub>4</sub>

Die Verwendung von Alkoxyresten erweist sich in der Synthese von SiOSi-Systemen als vorteilhaft, da bei der Hydrolyse keine Derivatisierung mehr erforderlich ist und die Trifluormethyl-alkoxysilane direkt eingesetzt werden können. Die Ausbeuten liegen für die geschützten Silane zwischen 70 % und quantitativem Umsatz, wobei ein Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppierung nur selten zu beobachten ist. Die Entschützung kann gleichfalls unter so milden Bedingungen durchgeführt werden, daß eine Reihe funktioneller Silane zugänglich ist, die durch direkte Trifluormethylierung nicht gewonnen werden können.

## 2.3 Die *Benkeser* -Reaktion von Chlorsilanen mit CF<sub>3</sub>Br

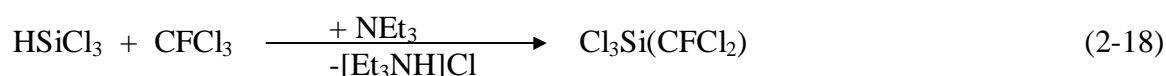
### 2.3.1 HSiCl<sub>3</sub> und MeSiH<sub>2</sub>Cl

Für den Einsatz des Reaktionssystems HSiCl<sub>3</sub>/ Base zur Silylierung sowohl von organischen als auch anorganischen Verbindungen existieren zahlreiche Beispiele in der Literatur [35, 36]. Während Halogenide mit aromatischen Resten wie z.B. p-Chlor-benzylchlorid glatt reagieren [37], lassen sich Alkylhalogenide meist nur in geringem Umfang silylieren [35]:



Als reaktives Teilchen des als *Benkeser*-Reaktion bekannt gewordenen Systems wird von den meisten Autoren das Trichlorsilylanion, SiCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, postuliert, was aber in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus der basenkatalysierten Spaltung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> angezweifelt werden kann (siehe Kap. 4.3). Wahrscheinlicher ist dagegen die HCl-Eliminierung zum Dichlorsilylen, welches durch überschüssiges Amin stabilisiert wird und durch Insertion in Element-Halogenbindungen abreagiert.

Erste Versuche, teilfluorierte Methylgruppen über den Mechanismus der *Benkeser*-Reaktion auf Silicium zu übertragen, wurden von *Ruppert* und *Josten* durchgeführt [38]. Dabei konnte ausgehend von CFCl<sub>3</sub> und HSiCl<sub>3</sub> in Gegenwart einer Base (Dichlorfluormethyl)trichlorsilan in 21% iger Ausbeute isoliert werden:



Die geringe Ausbeute an Silylierungsprodukt wird dabei auf eine nachträgliche SiC-Spaltung durch das Ammoniumchlorid zurückgeführt. Diese Deutung steht jedoch nicht im Einklang mit den chemischen Eigenschaften vergleichbarer Verbindungen (z.B. CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>):



Bei der Umsetzung von HSiCl<sub>3</sub> mit CF<sub>3</sub>Br in Gegenwart von Basen hängt die Produktverteilung von der Reaktionstemperatur sowie dem Lösungsmittel ab. Unter den flüchtigen Produkten kann CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (**1**) in Anteilen bis zu 20% neben SiCl<sub>4</sub> NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden:



R = Et, Pr, Bu; L = ohne Lsgm., Hexan, Heptan, Toluol, Triglyme

Als weitere CF<sub>3</sub>-Siliciumverbindungen wurden in wesentlich geringeren Mengen CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>Br (**2**) sowie CF<sub>3</sub>SiHX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) (**3**) beobachtet (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Trifluormethylsilane aus der Reaktion HSiCl<sub>3</sub>/ Amin/ CF<sub>3</sub>Br

Silan		δ <sup>13</sup> C	δ <sup>19</sup> F	δ <sup>29</sup> Si	<sup>2</sup> J(SiF)	Ausbeute
CF <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	( <b>1</b> )	123.3	-70.3	-16.6	76.1	ca. 20%
CF <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> Br <sup>b</sup>	( <b>2</b> )	122.9	-70.5	-22.8	76.4	ca. 5%
CF <sub>3</sub> SiHX <sub>2</sub> <sup>c</sup>	( <b>3</b> )		-68.6		66.8	Spuren

a) <sup>1</sup>J(CF) 314.3 Hz, b) <sup>1</sup>J(CF) 315.4 Hz, c) δ<sup>1</sup>H 5.68 ppm, <sup>3</sup>J(HF) 4.1 Hz.

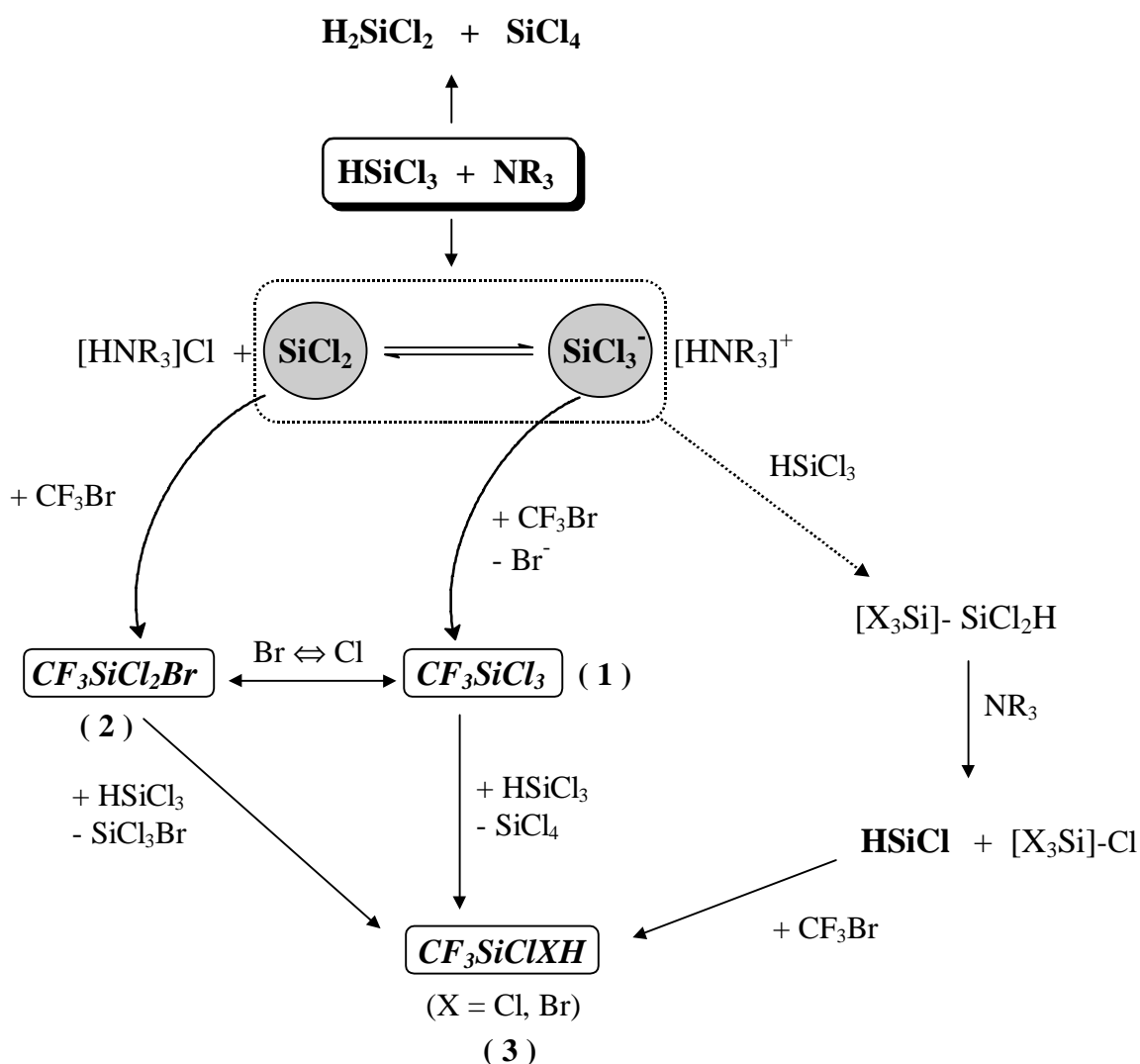
Eingehende Variation der Reaktionsbedingungen zeigte, daß bei der Verwendung eines sehr polaren Lösungsmittels (Diglyme, Triglyme) und bei relativ hohen Reaktionstemperaturen (30°C) der Umsatz zu CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> am höchsten ist. Bei Temperaturen unterhalb von -25°C erfolgt zunächst Adduktbildung des Amins mit HSiCl<sub>3</sub>, wonach es bei weiterem Aufwärmen vermutlich zur raschen Abfolge mehrerer konkurrierender Reaktionen kommt.

Zugleich konnte festgestellt werden, daß die Stöchiometrie der Reaktion nicht einer einfachen 1:1-Umsetzung des Amins mit HSiCl<sub>3</sub> entspricht. Werden equimolare Mengen der beiden Komponenten eingesetzt, wird nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ein Teil des HSiCl<sub>3</sub> zurückgewonnen. Erst bei Verwendung der zweifachen Menge an Amin wird HSiCl<sub>3</sub> vollständig umgesetzt.

Eigene NMR-spektroskopische Untersuchungen an dem System HSiCl<sub>3</sub>/ NR<sub>3</sub> zeigen, daß die Dismutierung von HSiCl<sub>3</sub> ( $\delta^1\text{H}$  6.26 ppm,  $\delta^{29}\text{Si}$  -10.6 ppm,  $^1\text{J}(\text{SiH})$  363.0 Hz) zu SiCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> ( $\delta^1\text{H}$  5.59 ppm,  $\delta^{29}\text{Si}$  -12.0 ppm,  $^1\text{J}(\text{SiH})$  286.3 Hz) nur langsam, d. h. über mehrere Stunden verläuft, während in Gegenwart von CF<sub>3</sub>Br das System sehr schnell abreagiert. Bei NMR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion von HSiCl<sub>3</sub> mit NBU<sub>3</sub> konnten neben den oben erwähnten Produkten noch weitere SiH-funktionelle Chlorsilane beobachtet werden, wobei eine Resonanz die für SiSi-Systeme charakteristische SiH-Fernkopplung aufweist ( $\delta^1\text{H}$  5.71 ppm,  $\delta^{29}\text{Si}$  -10.2 ppm,  $^1\text{J}(\text{SiH})$  285.6 Hz,  $J(\text{SiH})$  6.1 Hz, Vergleich Cl<sub>3</sub>SiSi(H)Cl<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}(\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2)$  -8.2 ppm,  $^1\text{J}(\text{SiH})$  294.0 Hz; [Cl<sub>2</sub>(H)Si]<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}(\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2)$  -5.4 ppm,  $^1\text{J}(\text{SiH})$  285.3 Hz [39]). Der Aufbau des SiSi-Systems kann durch Insertion des Dichlorsilylens in die SiH-Bindung von HSiCl<sub>3</sub> erfolgen, wobei Konkurrenzreaktionen (z.B. Insertion in SiCl-Bindungen [40]) nicht auszuschließen sind. Ein Wachstum der SiSi-Kette wird durch die Anwesenheit der Base verhindert, die in lewis-sauren SiSi-Bindungssystemen zur Kettenspaltung führt (siehe Kap. 4.3: Reaktion von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

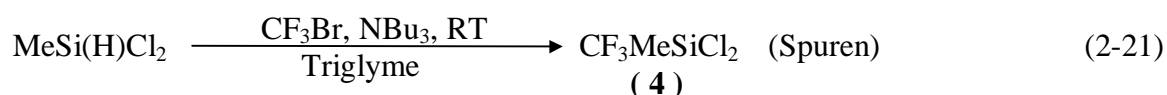
Eine Insertion von SiCl<sub>2</sub> in CF<sub>3</sub>Br führt zunächst zu dem gemischten Trifluormethylsilan ( **2** ), das durch Halogenaustausch in CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> überführt wird. Der Halogenaustausch wird vermutlich durch die Ammoniumsalze [HNR<sub>3</sub>]Cl katalysiert, so wie es auch in dem Reaktionssystem Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>/ Base/ CF<sub>3</sub>Br zu beobachten ist (Kap. 4.3). Die Ammoniumsalze sind auch in der Lage, einen Cl/H-Austausch zu katalysieren [41], der zu der hydrierten Verbindung ( **3** ) führt. Alternativ ist auch eine SiSi-Spaltung des [X<sub>3</sub>Si]-SiCl<sub>2</sub>H-Systems (X = Cl, oligomerer Rest) in X<sub>3</sub>SiCl und ClSiH denkbar, wobei durch Addition des ClSiH an CF<sub>3</sub>Br ein SiH-funktionelles Silan entstehen sollte.

Insgesamt steht dem System HSiCl<sub>3</sub>/ Base/ CF<sub>3</sub>Br eine Reihe vermutlich konkurrierender Reaktionskanäle zur Verfügung, wobei die chemischen Eigenschaften der beteiligten Intermediate die Produktverteilung steuern (Schema 2.1).

Schema 2.1: Reaktionswege im System HSiCl<sub>3</sub>/ NR<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br


Da CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> auf destillativem Wege leicht von SiCl<sub>4</sub> zu trennen ist, steht mit der *Benkeser*-Reaktion von HSiCl<sub>3</sub> mit CF<sub>3</sub>Br eine Darstellungsmethode für ein funktionelles Trifluormethylsilan zur Verfügung, die sich in ihrer Einfachheit deutlich von anderen Methoden abhebt. Die geringen Ausbeuten werden dabei durch die hohe Verfügbarkeit der Edukte kompensiert.

Eine Übertragung des Reaktionsweges auf MeSi(H)Cl<sub>2</sub> scheitert überwiegend an der wesentlich schwächeren Neigung des Silans zur HCl-Eliminierung. So konnte bei der Reaktion des Dichlormethylsilans mit CF<sub>3</sub>Br in Gegenwart von NBU<sub>3</sub> das gewünschte Silan CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> (4) nur in Spuren neben dem Edukt beobachtet werden:

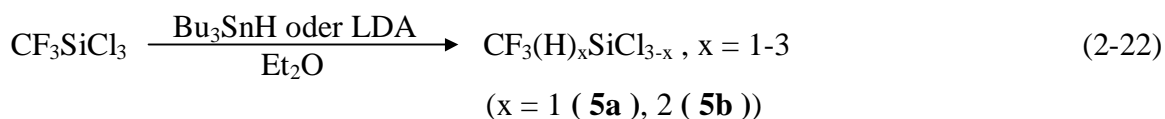


Auch durch Variation der Basen oder der Reaktionsbedingungen wird keine Anreicherung des Trifluormethylsilans (4) erzielt, so daß eine Darstellung über diesen Weg nicht praktikabel erscheint.

### 2.3.2 CF<sub>3</sub>Si(H)Cl<sub>2</sub>

Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften von CF<sub>3</sub>Si(H)Cl<sub>2</sub> und HSiCl<sub>3</sub> kann ebenfalls ein ähnlicher Ablauf für die *Benkeser*-Reaktion erwartet werden. Dies ist von besonderem Interesse, da auf diesem Weg ein Zugang zu Bis(trifluormethyl)silanen eröffnet würde, die bisher nur unter großem präparativen Aufwand dargestellt werden konnten [23].

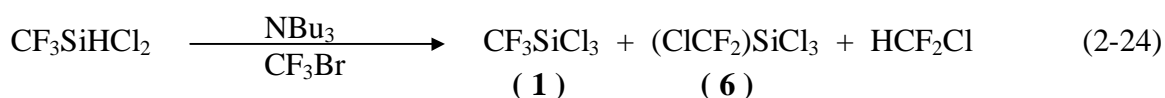
Dichlor(trifluormethyl)silan ist prinzipiell durch direkte Hydrierung von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> mit Bu<sub>3</sub>SnH oder LDA zugänglich, jedoch werden gleichzeitig mehrfach hydrierte Produkte erhalten, deren destillative Auftrennung sehr aufwendig ist:



Einfacher kann das Silan durch Trifluormethylierung von HSi(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl mit nachfolgender Abspaltung der Aminofunktionen durch HCl gewonnen werden [23]:



Bei der Umsetzung von CF<sub>3</sub>Si(H)Cl<sub>2</sub> mit CF<sub>3</sub>Br und NBu<sub>3</sub> konnte innerhalb von 2 Stunden der vollständige Abbau des Trifluormethylsilans festgestellt werden, wobei als flüchtige Produkte CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, Difluorchlormethan, HCF<sub>2</sub>Cl (δ<sup>1</sup>H 7.5 ppm, δ<sup>19</sup>F -69.1 ppm, <sup>2</sup>J(HF) 59.5 Hz), sowie eine weitere Siliciumverbindung erhalten wurde, bei der es sich nach NMR-spektroskopischer Analyse um (ClCF<sub>2</sub>)SiCl<sub>3</sub> ( **6** ) handelt (δ<sup>13</sup>C (CF<sub>2</sub>) 125.5 ppm, <sup>1</sup>J(CF) 319.9 Hz, δ<sup>19</sup>F -67.4 ppm, δ<sup>29</sup>Si -15.3 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) 62.7 Hz).



Die Bildung von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> entspricht der Bildung von SiCl<sub>4</sub> ausgehend von HSiCl<sub>3</sub>, wohingegen HCF<sub>2</sub>Cl und (ClCF<sub>2</sub>)SiCl<sub>3</sub> auf einen Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe unter Difluorcarben-Eliminierung hinweisen. Hinweise auf Bis(trifluormethyl)verbindungen wurden nicht gefunden, so daß von einer zu hohen Labilität der CF<sub>3</sub>-Gruppe unter den Reaktionsbedingungen ausgegangen werden muß.

## Kapitel 3 CF<sub>3</sub>-substituierte Monosilane

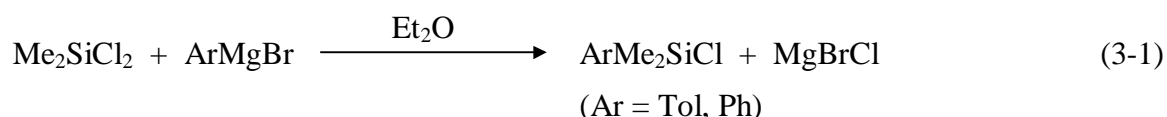
Für den Aufbau zwei- bzw. dreidimensionaler SiSi- und SiOSi-Systeme werden Trifluormethylsilane mit reaktiven Funktionalitäten (X = H, Halogen, OAlkyl) benötigt, wohingegen der organische Rest R (R = Alkyl, Aryl) einen stabilisierenden Einfluß ausüben soll. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit, der günstigen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften wurde besonderes Gewicht auf die methylsubstituierten Vertreter gelegt. Die Darstellung der phenylierten Derivate soll vor allem den sterischen Ansprüchen der Aufbaureaktionen Rechnung tragen, wobei auch gute Löslichkeitseigenschaften der polymeren Systeme erwartet werden können.

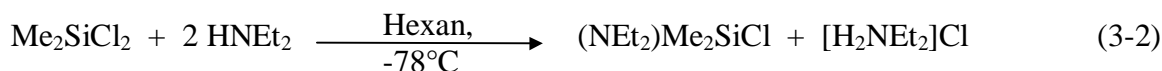
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiX	R = Alkyl, Aryl X = H, Halogen	⇒	<i>Disilane, -siloxane</i>
(CF <sub>3</sub> )RSiX <sub>2</sub> , (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiX <sub>2</sub>	R = Alkyl, Aryl X = H, Halogen, OAlkyl	⇒	<i>Ringe, Ketten</i>
(CF <sub>3</sub> )SiX <sub>3</sub>	X = H, Halogen, OAlkyl	⇒	<i>Silsesquioxane</i>

Die Darstellung der Bis(trifluormethyl)silane (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> ist die Voraussetzung für die Synthese vollständig trifluormethylierter Gerüste, wobei nach bisherigen Erfahrungen die Stabilität der Monosilane stark von der Funktionalität X abhängig ist. Besonders die Silane mit X = Halogen neigen zur Eliminierung von Difluorcarben, die auch unter Anwesenheit nucleophiler Reagenzien ausgelöst werden kann. Für SiSi- und SiOSi-Gerüste wird wiederum eine höhere Stabilität erwartet, die eine Isolierung ermöglichen sollte. Trifunktionelle Silane des Typs CF<sub>3</sub>SiX<sub>3</sub> (X = Cl, OMe, H) für den Aufbau Netzwerk-ähnlicher Strukturen sind schon erfolgreich dargestellt und charakterisiert worden. Ausgehend von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> können durch Hydrierung bzw. Alkoholyse der Chlorfunktionen die entsprechenden CF<sub>3</sub>-Silane gewonnen und isoliert werden [23, 43].

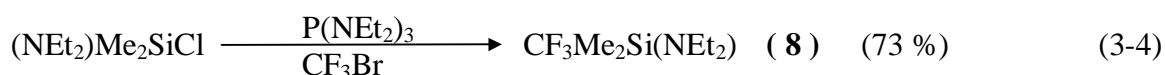
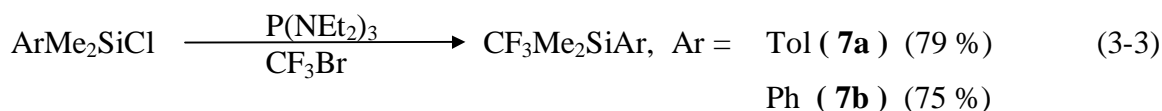
### 3.1 Die Trifluormethylsilane (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX

Ausgangspunkt für die Darstellung der Monosilane CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiX ist Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, das zunächst mit einer Schutzfunktion versehen wird:

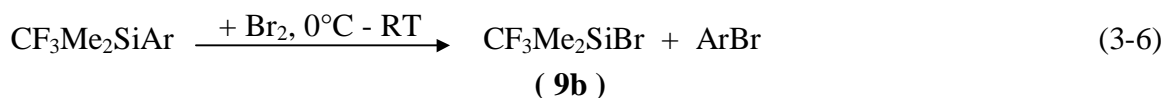




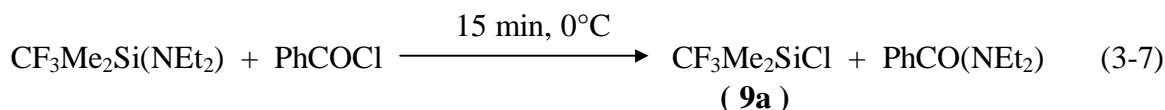
Dimethylphenylchlorsilan ist kommerziell erhältlich oder kann durch Reaktion von Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit PhLi gewonnen werden. Die anschließende Trifluormethylierung der geschützten Silane führt in meist guten Ausbeuten zu den CF<sub>3</sub>-substituierten Derivaten:



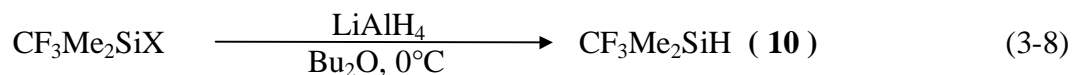
Die Aryl-substituierten Monosilane werden in einer Tieftemperaturreaktion mit HX (X = Cl, Br) in die Halogenide überführt. Alternativ kann CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiBr durch Umsetzung mit elementarem Brom dargestellt werden:



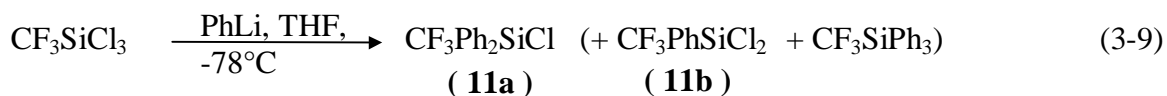
Das Amino-Silan ( **8** ) kann prinzipiell auch mit den Halogenwasserstoffen HX zu den entsprechenden Halogeniden ( **9a-c** ) umgesetzt werden. Präparativ einfacher ist jedoch die Si-N-Spaltung mit Benzoylchlorid, bei der nach kurzer Reaktionszeit (15-30 min) das Chlorsilan quantitativ gebildet wird. Bei der Umsetzung von ( **8** ) mit BI<sub>3</sub> wird neben dem Iodsilan ( **9c** ) auch die Bildung kleiner Mengen von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiF ( **9d** ) beobachtet.



Durch Reduktion der Halogensilane ( **9** ) mit LiAlH<sub>4</sub> ist CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH ( **10** ) zugänglich:



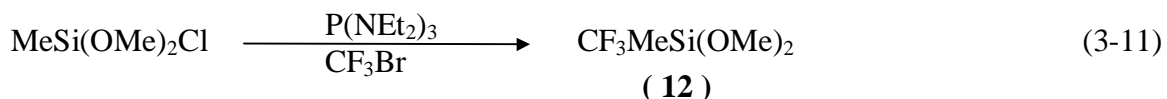
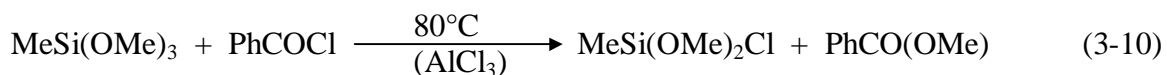
Das phenylierte Monosilan CF<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>SiCl ( **11a** ) wird durch Phenylierung von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> dargestellt, wobei die Trennung des Produktgemisches aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte leicht möglich ist.



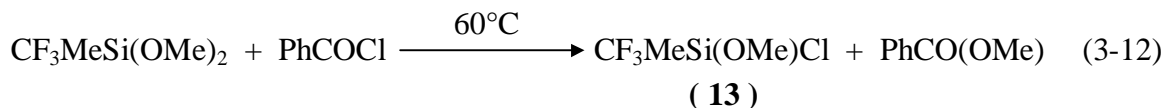
### 3.2 Die Trifluormethylsilane (CF<sub>3</sub>)RSiX<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>

Als Ausgangsstoffe für die Darstellung difunktioneller Trifluormethylsilane eignen sich MeSiCl<sub>3</sub> bzw. für partiell hydrogenierte Silane MeSi(H)Cl<sub>2</sub>; beide Chemikalien sind ebenso wie Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> als Grundchemikalien der Siliciumchemie kommerziell erhältlich.

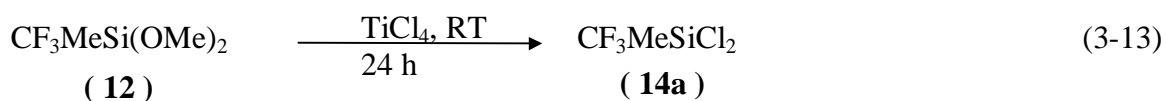
Als Schutzgruppen eignen sich aufgrund ihrer vielfältigen Möglichkeiten zur selektiven Abspaltung neben Arylresten insbesondere Aminofunktionen. Außerdem hat sich als alternative Schutzgruppe die Methoxygruppe bewährt. Durch selektive Chlorierung wird aus MeSi(OMe)<sub>3</sub> das Edukt für die CF<sub>3</sub>-Übertragung gewonnen:



Trifluormethylierung mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br ergibt CF<sub>3</sub>MeSi(OMe)<sub>2</sub> ( **12** ) in Ausbeuten bis zu 70%. Durch Reaktion mit Benzoylchlorid bei 60°C kann nahezu selektiv eine Methoxy-Funktion aus ( **12** ) durch Chlor ersetzt werden:

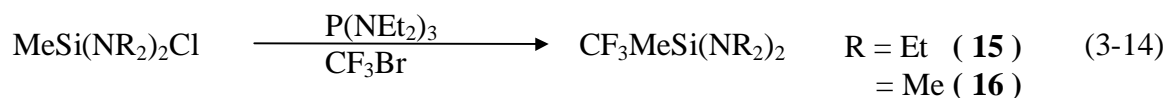


Unter mildereren Bedingungen verläuft die Umsetzung mit TiCl<sub>4</sub> zu CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> ( **14a** ), das in Ausbeuten bis zu 90% erhalten werden kann:

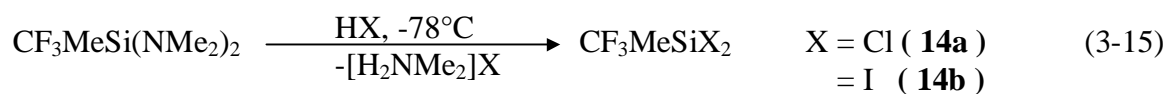




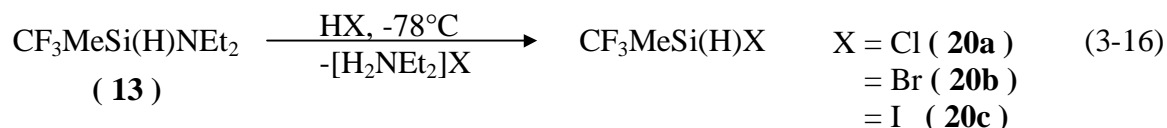
Die Trifluormethylierung des sterisch anspruchsvolleren Diaminosilans MeSi(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl ergibt CF<sub>3</sub>MeSi(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**15**) in mäßigen Ausbeuten (54 %), die durch Verwendung des Dimethylaminoderivats auf 67 % gesteigert werden können:



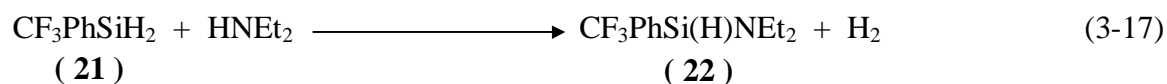
Die Aminosilane (**15**) und (**16**) oder das Diphenylderivat CF<sub>3</sub>MeSiPh<sub>2</sub> (**17**) können mit Halogenwasserstoffen HX leicht in die Dihalogenide CF<sub>3</sub>MeSiX<sub>2</sub> (X = Cl, I) überführt werden:



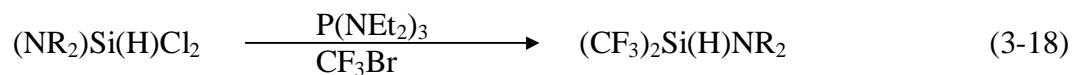
Die nahezu quantitativ verlaufende Hydrierung von (**14a**) mit LiAlH<sub>4</sub> ergibt das Hydrid CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> (**18**), während die partiell hydrierten Silane CF<sub>3</sub>MeSi(H)X über Schutzgruppentechnik zugänglich sind. Ausgehend von MeSi(H)Cl<sub>2</sub> wird durch selektive Aminierung einer Chlorfunktion MeSi(H)NEt<sub>2</sub>Cl erhalten, das nach Trifluormethylierung und Entschützung mit HX in die Halogensilane CF<sub>3</sub>MeSi(H)X, (X = Cl, Br, I) überführt werden kann:



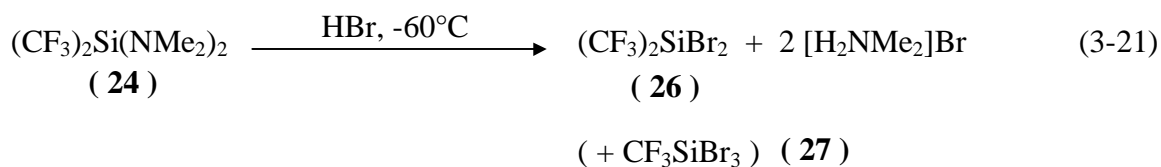
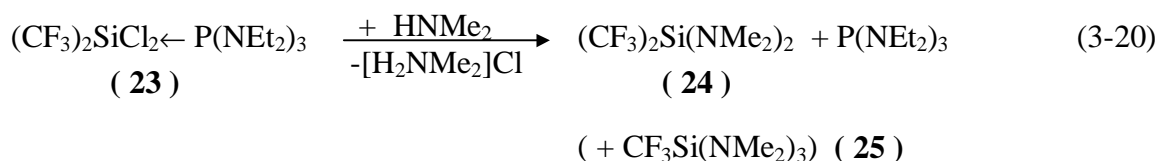
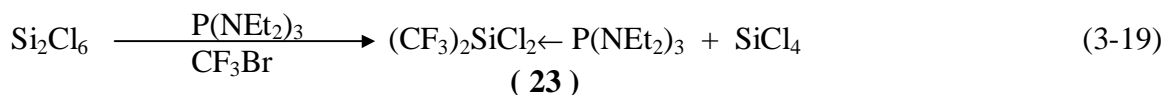
Die Hydrierung von CF<sub>3</sub>PhSiCl<sub>2</sub> (**11b**), das durch Reaktion von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> mit PhLi gewonnen wird (vergl. (3-9)), mit LiAlH<sub>4</sub> ergibt CF<sub>3</sub>PhSiH<sub>2</sub> (**21**). Durch Umsetzung von (**21**) mit equimolaren Mengen HNEt<sub>2</sub> entsteht das Aminosilan (**22**), das wiederum als Edukt für weitere Synthesen genutzt werden kann:



Bis(trifluormethyl)silane waren bisher nur durch Trifluormethylierung der Aminochlorsilane (NR<sub>2</sub>)Si(H)Cl<sub>2</sub>, (R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr) zugänglich [23, 43f]:



Durch Si-N-Spaltung und Halogenierung der SiH-Funktion konnten die difunktionellen Bis(trifluormethyl)silane (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) erhalten werden. Alternativ lassen sich diese Verbindungen in einer einfachen Synthese durch Umsetzung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br darstellen. Das primäre Produkt der Reaktionsfolge, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>← P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**23**), wird in das Aminosilan (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**24**) überführt, welches durch Reaktion mit HX in die freien Halogenide umgewandelt werden kann. Das Aminosilan (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**24**) kann in Ausbeuten bis zu 65% erhalten werden, als Nebenprodukt wird CF<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (ca. 5%) (**25**) beobachtet. (Über den Mechanismus der Reaktion und die Bildungsweise des Monosilans wird in Kapitel 4.3 ausführlicher berichtet).



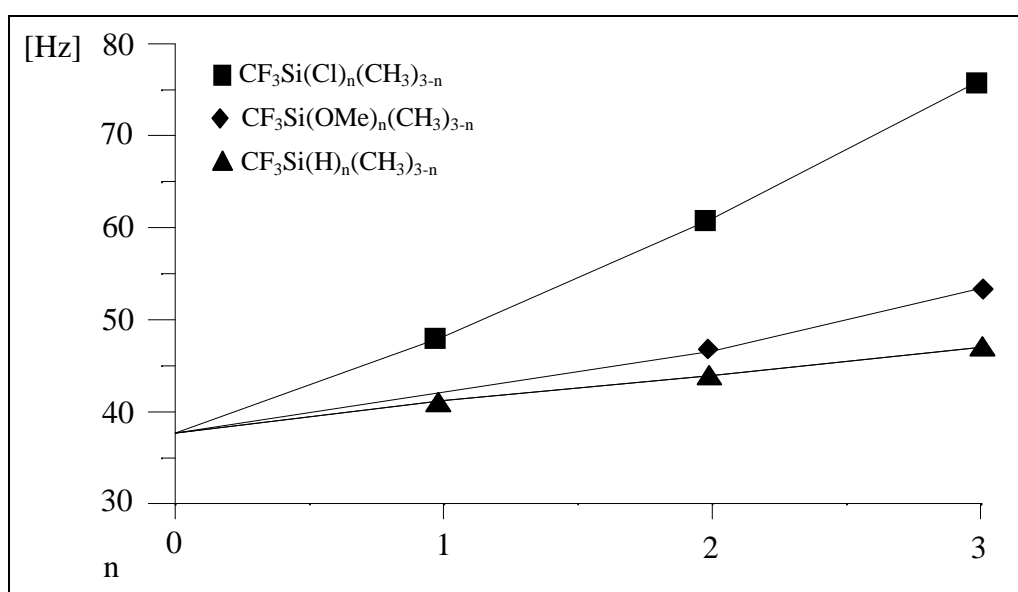
### 3.3 Eigenschaften CF<sub>3</sub>-substituierter Monosilane

#### 3.3.1 NMR-Spektren

Die NMR-Parameter der Trifluormethylsilane CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiX und CF<sub>3</sub>RSiX<sub>2</sub> (Tabellen 3.1-3.3) spiegeln nur bedingt den Einfluß der Substituenten wider. In erster Linie spricht die Größe der <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung auf die elektronische Umgebung des Siliciums an, die außerdem auch die <sup>1</sup>J(CF)-Kopplung dominiert. Ähnliche Abhängigkeiten wurden auch bei den Trifluormethyl-derivaten des Zinns gefunden, wengleich die Absolutbeträge der <sup>1</sup>J(CF)- und <sup>2</sup>J(MF)-Kopplungen bei den schweren Homologen (M = Ge, Sn, Pb) größere Werte aufweisen [30, 31]. Die chemische Verschiebung der CF<sub>3</sub>-Gruppen in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren eignet sich dagegen nur in geringem Maße als Zuordnungskriterium, da die <sup>19</sup>F-Resonanzfrequenz nicht mit der Elektronegativität der Substituenten korreliert. Auch in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren ist eine Abhängigkeit der Resonanzen nur innerhalb bestimmter Substitutionsreihen festzustellen. So wird wie bei den Halogensilanen Y<sub>4-n</sub>SiX<sub>n</sub> (X, Y = F, Cl, Br, I) [42] auch bei den Trifluormethylsilanen CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiX bei Substitution mit schweren Halogenen eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen beobachtet (X = Cl: δ +18.0 ppm, X = Br: δ +12.6 ppm, X = I: δ -1.6 ppm), die bei weiterer Halogenierung an Größe gewinnt (CF<sub>3</sub>MeSiI<sub>2</sub>: δ -57.4 ppm). Die <sup>29</sup>Si-Resonanzen der Trifluormethylsilane (CF<sub>3</sub>)Si(H)<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub> werden bei zunehmender

Methylsubstitution zu tiefem Feld verschoben, wohingegen die <sup>29</sup>Si-Resonanzen der Chlorsilane (CF<sub>3</sub>)Si(Cl)<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub> nur bedingt diesem Trend folgen ( $\delta^{29}\text{Si}$  CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> +4.2 ppm, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiCl +18.0 ppm, CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> +7.3 ppm). Für die phenylsubstituierten Trifluormethylsilane wird grundsätzlich ein Hochfeld-Shift gegenüber den Methylderivaten beobachtet. Deutlicher kommen die elektronischen Eigenschaften der Substituenten in den <sup>2</sup>J(SiF)- und <sup>1</sup>J(CF)-Kopplungskonstanten zum Ausdruck. Trifluormethylsilane, die ausschließlich Alkyl-, Aryl- bzw. Amino-Gruppen enthalten, weisen <sup>2</sup>J(SiF)-Konstanten in der Größenordnung von 36 -38 Hz auf, die bei schrittweiser Einführung von elektronegativen Substituenten in ihrem Betrag größer werden (Abb. 3.1). In gleichem Maße wie die <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung zunimmt, wird die <sup>1</sup>J(CF)-Kopplung kleiner. Die höchsten Werte (324.5 - 326.5 Hz) werden bei den Aminosilanen CF<sub>3</sub>MeSi(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gefunden, deren <sup>2</sup>J(SiF)-Konstanten von 37 - 40 Hz am unteren Ende der Skala zu finden sind.

Abb. 3.1: <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstanten von (CF<sub>3</sub>)Si(X)<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub>, (X = Cl, OMe, H)



Ähnlich wie die <sup>19</sup>F- bzw. <sup>29</sup>Si- Resonanzfrequenzen folgen die <sup>13</sup>C-Resonanzen nur bedingt den elektronischen Eigenschaften der Substituenten, wobei tendenziell ein Hochfeld-Shift bei zunehmender Elektronegativität beobachtet wird. Die <sup>19</sup>F-Verschiebungen der Bis(trifluormethyl)silane unterscheiden sich nur geringfügig von vergleichbaren Mono(trifluormethyl)-verbindungen. Dagegen bewirkt die Einführung der zweiten CF<sub>3</sub>-Gruppe eine Erhöhung der <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung gegenüber der Methylgruppe bzw. eine Absenkung gegenüber der Substitution mit Chlor: CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> 37.7 Hz, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> 44.0 Hz, CF<sub>3</sub>(Cl)SiMe<sub>2</sub> 48.2 Hz. In den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren führt der Austausch von Chlor- oder Methylgruppen gegen eine CF<sub>3</sub>-Gruppe zu einem Hochfeld-Shift der Resonanzen ( $\delta^{29}\text{Si}$  CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> -16.3 ppm, CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> +7.3 ppm, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> -23.5 ppm), während für die Bromderivate aufgrund des ausgeprägten Halogeneffekts die umgekehrte Tendenz zu verzeichnen ist. ( $\delta^{29}\text{Si}$  (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> -27.8 ppm, CF<sub>3</sub>SiBr<sub>3</sub> -42.7 ppm). Unter Berücksichtigung der <sup>29</sup>Si-NMR-Parameter bisher bekannter Trifluormethylsilane lassen sich somit vor allem für halogenierte Vertreter Erwartungswerte errechnen, die als Zuordnungshilfe bei der Identifizierung unbekannter Verbindungen genutzt werden können.

Tabelle 3.1 : NMR-Parameter von CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiX (R = Me, Ph; X = Ar, NEt<sub>2</sub>, H, Halogen)

Chemische Verschiebung in [ppm], Kopplungskonstanten in [Hz]

		$\delta^1\text{H}$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$ (CF <sub>3</sub> )	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{SiF})$
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiTol <sup>a</sup>	( <b>7a</b> )	0.81	131.8	-65.1	-4.5	323.5	38.5
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiPh <sup>b</sup>	( <b>7b</b> )	0.80	131.8	-65.0	-1.2	322.2	38.1
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si(NEt <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>	( <b>8</b> )	0.09	131.3	-67.0	-4.6	326.3	39.7
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiCl <sup>d</sup>	( <b>9a</b> )	0.71	128.1	-69.1	+18.0	321.5	48.2
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiBr <sup>e</sup>	( <b>9b</b> )	0.84	127.3	-68.6	+12.6	319.4	48.2
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiI <sup>f</sup>	( <b>9c</b> )	1.04	125.9	-67.8	-1.6	321.5	45.2
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiF <sup>g</sup>	( <b>9d</b> )	0.53	127.6	-69.6	+16.5	318.9	47.1
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiH <sup>h</sup>	( <b>10</b> )	0.60	131.4	-64.9	-12.9	318.8	41.2
CF <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> SiCl	( <b>11b</b> )		128.2	-63.6	-9.4	319.7	48.8

CDCl<sub>3</sub>, **a**)  $\delta^1\text{H}$  (CH<sub>3</sub>Ph) 2.6 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) - 6.5 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>Ph) 21.6 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  55.9 Hz,  $^2J(\text{SiH})(\text{SiCH}_3)$  6.7 Hz;

**b**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -6.6 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  55.9 Hz; **c**)  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 0.85 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 2.49 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -0.4 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 20.8 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 45.4 ppm,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  1.0 Hz,  $^3J(\text{HH})$  7.1 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  2.1 Hz;

**d**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -1.8 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  62.1 Hz; **e**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -0.9 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  60.0 Hz; **f**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) 0.3 ppm,  $^3J(\text{CF})$  1.0 Hz,

$^2J(\text{SiH})$  7.2 Hz; **g**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -4.6 ppm,  $\delta^{19}\text{F}$  (SiF) -168.3 ppm,  $^1J(\text{SiF})$  292.3 Hz,  $^3J(\text{FF})$  3.4 Hz,  $^3J(\text{HF})$  7.6 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  7.2 Hz,  $^2J(\text{CF})$

(F<sub>3</sub>CSiF) 24.4 Hz,  $^2J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiF})$  12.7 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiF})$  1.2 Hz, **h**) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ext.,  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 4.5 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -8.9 ppm,  $^3J(\text{HF})$  5.5 Hz,

$^3J(\text{HH})$  3.7 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  1.6 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiH})$  5.1 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiCH}_3)$  1.7 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiH})$  6.2 Hz,  $^3J(\text{CH})$

(F<sub>3</sub>CSiCH<sub>3</sub>) 3.0 Hz,  $^1J(\text{SiH})$  206.8 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  7.6 Hz.

Tabelle 3.2: NMR-Parameter der Silane CF<sub>3</sub>RSiX<sub>2</sub> (R = Me, X = Halogen, OMe, NR<sub>2</sub>, H, Ph)

Chemische Verschiebung in [ppm], Kopplungskonstanten in [Hz]

	$\delta^1\text{H}$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$ (CF <sub>3</sub> )	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{SiF})$
CF <sub>3</sub> MeSi(OMe) <sub>2</sub> <sup>a</sup> ( <b>12</b> )	0.80	127.6	-68.1	-29.2	318.3	46.6
CF <sub>3</sub> MeSi(OMe)Cl <sup>b</sup> ( <b>13</b> )	0.71	127.5	-68.3	-29.3	318.7	47.5
CF <sub>3</sub> MeSiCl <sub>2</sub> <sup>c</sup> ( <b>14a</b> )	0.64	124.8	-70.5	7.3	316.5	61.0
CF <sub>3</sub> MeSiI <sub>2</sub> <sup>d</sup> ( <b>14b</b> )	1.76	119.8	-68.9	-57.4	320.1	57.5
CF <sub>3</sub> MeSi(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e</sup> ( <b>15</b> )	0.02	130.8	-67.5	-10.3	324.5	36.7
CF <sub>3</sub> MeSi(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>f</sup> ( <b>16</b> )	0.27	130.1	-64.0	-18.3	326.5	40.1
CF <sub>3</sub> MeSiPh <sub>2</sub> <sup>g</sup> ( <b>17</b> )	1.12	131.2	-61.7	-11.8	322.5	36.6
CF <sub>3</sub> MeSiH <sub>2</sub> <sup>h</sup> ( <b>18</b> )	0.47	131.5	-60.5	-35.7	316.6	43.9
CF <sub>3</sub> MeSi(H)NEt <sub>2</sub> <sup>i</sup> ( <b>19</b> )	0.38	129.8	-66.7	-18.1	324.5	41.8
CF <sub>3</sub> MeSi(H)Cl <sup>j</sup> ( <b>20a</b> )	0.80	127.5	-67.4	-3.4	316.9	52.3
CF <sub>3</sub> MeSi(H)Br <sup>k</sup> ( <b>20b</b> )	0.95	126.2	-66.0	-10.0	318.4	51.9
CF <sub>3</sub> MeSi(H)I <sup>l</sup> ( <b>20c</b> )	1.14	124.2	-64.6	-33.3	318.4	51.0

CDCl<sub>3</sub> int.; **a**)  $\delta^1\text{H}$  (OCH<sub>3</sub>) 4.1 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -9.5 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (OCH<sub>3</sub>) 50.3 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  82.7 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  7.9 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  3.9 Hz; **b**)  $\delta^1\text{H}$  (OCH<sub>3</sub>) 4.0 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -9.6 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (OCH<sub>3</sub>) 50.2 ppm,  $^2J(\text{SiH})$  7.9 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  3.9 Hz; **c**)  $^1J(\text{SiC})$  67.0 Hz; **d**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) 7.1 ppm,  $^2J(\text{SiH})$  7.9 Hz; **e**)  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 2.80,  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 0.95,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) 1.2 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 39.3 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 15.6 ppm,  $^3J(\text{HH})$  7.1 Hz; **f**)  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>3</sub>) 2.56,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -7.0 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>3</sub>) 37.0 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  68.2 Hz; **g**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -7.3 ppm,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  59.5 Hz; **h**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 4.11 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -12.3 ppm,  $^3J(\text{HH})$  4.3 Hz,  $^3J(\text{HF})$  6.5 Hz,  $^3J(\text{CF})$  1.8 Hz,  $^1J(\text{SiH})$  213.9 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  8.1 Hz; **i**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 4.42 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -7.7 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 2.90 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1.04 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 41.0 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 15.0 ppm,  $^3J(\text{HH})(\text{CH}_3\text{SiH})$  3.3 Hz,  $^3J(\text{HH})(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$  7.1 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  1.5 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  62.3 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiH})$  7.6 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiH})$  16.3 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  2.1 Hz,  $^3J(\text{HF})$  5.3 Hz; **j**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 5.01 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -4.1 ppm,  $^3J(\text{HH})$  3.1 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  61.5 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  1.2 Hz,  $^3J(\text{HF})$  4.7 Hz; **k**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 4.95 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -3.6 ppm,  $^3J(\text{HH})$  3.3 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  1.2 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  59.0 Hz,  $^3J(\text{HF})$  4.9 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiH})$  14.2 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  2.6 Hz,  $^1J(\text{SiH})$  253.9 Hz; **l**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 4.80 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) -4.3 ppm,  $^1J(\text{CH})$  126.1 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiH})$  9.2 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  1.2 Hz,  $^1J(\text{SiH})$  249.6 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  8.2 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCF}_3)$  97.2 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiH})$  13.2 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  2.8 Hz,  $^3J(\text{HF})$  5.3 Hz,  $^3J(\text{HH})$  3.1 Hz.

Tabelle 3.3: NMR-Parameter von CF<sub>3</sub>PhSiX<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SiX<sub>3</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>

Chemische Verschiebung in [ppm], Kopplungskonstanten in [Hz]

		$\delta^{13}\text{C}$ (CF <sub>3</sub> )	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{SiF})$
CF <sub>3</sub> PhSiCl <sub>2</sub>	( <b>11a</b> )	125.5	-68.0	-7.6	317.9	60.0
CF <sub>3</sub> PhSiH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	( <b>21</b> )	129.7	-63.3	-38.6	318.5	43.8
CF <sub>3</sub> PhSi(H)NEt <sub>2</sub> <sup>b</sup>	( <b>22</b> )	-	-62.6	-26.5	323.7	41.8
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	( <b>24</b> )	127.0	-62.5	-43.7	319.3	45.8
CF <sub>3</sub> Si(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	( <b>25</b> )	129.8	-60,2	-37.9	325.2	40.7
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> <sup>e</sup>	( <b>26</b> )	121.5	-65.4	-27.8	316.2	67.1
CF <sub>3</sub> SiBr <sub>3</sub>	( <b>27</b> )	121.1	-70.4	-42.7	318.7	74.8

CDCl<sub>3</sub> int.; **a**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 4.60 ppm,  $^3J(\text{HF})$  6.5 Hz,  $^1J(\text{SiH})$  219.9 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  6.4 Hz,  $^{4/6}J(\text{SiH})$  1.1 Hz; **b**)  $\delta^1\text{H}$  (SiH) 5.00 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 3.05 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1.15 ppm,  $^3J(\text{HH})$  7.1 Hz,  $^4J(\text{HH})$  1.6 Hz,  $^3J(\text{HF})$  5.2 Hz; **c**)  $\delta^1\text{H}$  (CH<sub>3</sub>) 2.60 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) 36.4 ppm,  $^3J(\text{CF})$  2.9 Hz,  $^4J(\text{FF})$  4.2 Hz; **d**)  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>) 36.5 ppm; **e**)  $^4J(\text{FF})$  3.7 Hz.

### 3.3.2 Schwingungsspektren

Schwingungsspektroskopische Analysen wurden bereits an mehreren trifluormethylierten Silanen durchgeführt [23, 43], deren Ergebnisse als Zuordnungshilfen für die IR/ Raman-Spektren genutzt werden können. Die CF<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen, insbesondere die Deformationsschwingungen, sind sehr lagekonstant und können anhand ihrer Intensität und ihrem Polarisationsverhalten (Raman) leicht identifiziert werden. So erscheint die asymmetrische Deformationsschwingung ( $\delta_{as}CF_3$ ) in einem charakteristischen Bereich von 520 cm<sup>-1</sup> bis 525 cm<sup>-1</sup> als schwache IR-Bande, die mit einer ebenfalls schwachen bis mittelstarken, meist depolarisierten Ramanlinie koinzidiert. Die symmetrische Komponente ( $\delta_sCF_3$ ), welche auch keine ausgeprägte IR-Intensität besitzt, erscheint dagegen als sehr starke polarisierte Ramanlinie bei ca. 725 cm<sup>-1</sup>. Die Streckschwingungen  $\nu_{as}CF_3$  und  $\nu_sCF_3$  variieren zwischen 1080 cm<sup>-1</sup> - 1100 cm<sup>-1</sup> bzw. 1220 cm<sup>-1</sup> - 1240 cm<sup>-1</sup> und geben sich zumeist als sehr starke IR-Banden zu erkennen (z.B. Abb. 3.3: IR-Spektrum von CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> ( **18** )), während sie in den Raman-spektren nur mit geringer Intensität erscheinen.

Die Schwingungsspektren der Methylderivate werden durch die charakteristischen CH<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen ergänzt, wobei die Rocking-Schwingungen ( $\rho CH_3$ ) zwischen 740 - 890 cm<sup>-1</sup>, die Deformationsschwingungen ( $\delta_s$  und  $\delta_{as}$ ) bei ca. 1260 cm<sup>-1</sup> bzw. 1430 cm<sup>-1</sup>, sowie die Streckschwingungen ( $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ ) oberhalb 2920 cm<sup>-1</sup> lokalisiert sind. In dem Frequenzbereich < 400 cm<sup>-1</sup> sind die Trifluormethylsilane vor allem durch die Raman-intensive  $\nu SiC^F$ -Schwingung charakterisiert. Wie bereits an verschiedenen Aminochlorsilanen und den entsprechenden Trifluormethylderivaten gezeigt werden konnte [23], ändert sich die auf Substituenten empfindlich reagierende SiH-Streckschwingung bei CF<sub>3</sub>/Cl-Austausch nur wenig, während Cl/Me-Austausch zur Abnahme der Schwingungsfrequenz führt. Gleiches findet man auch für Methylchlorsilane (Abb. 3.2 ) [44 - 47].

Abb. 3.2: SiH-Streckschwingungsfrequenzen von Methyl(chlor)- und Methyl(trifluormethyl)silanen

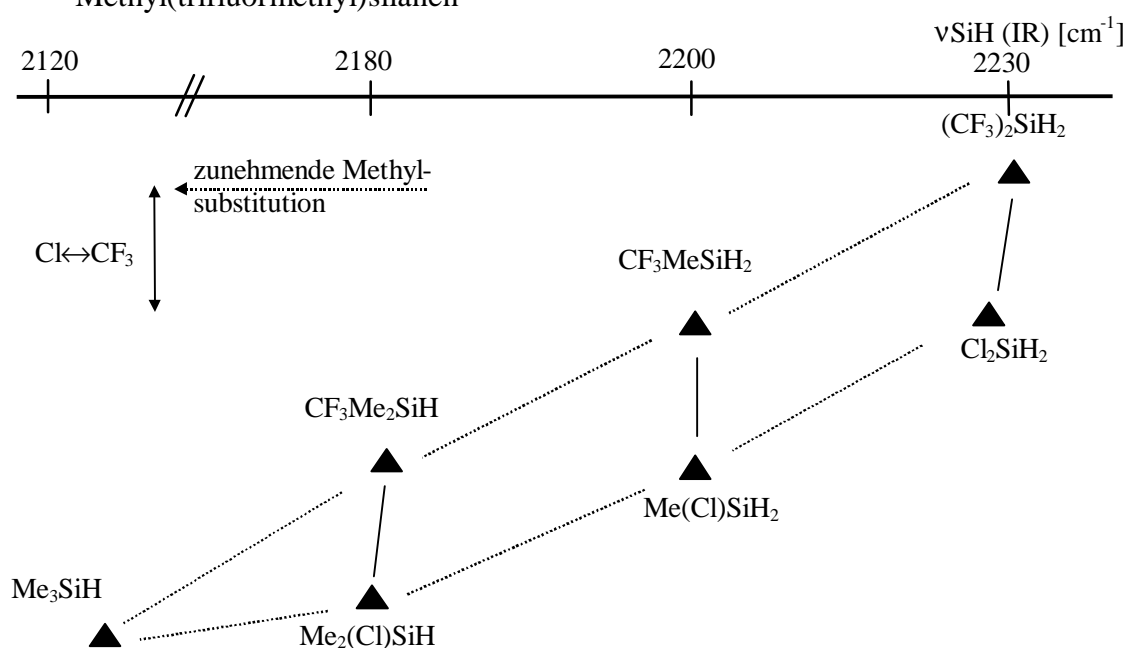
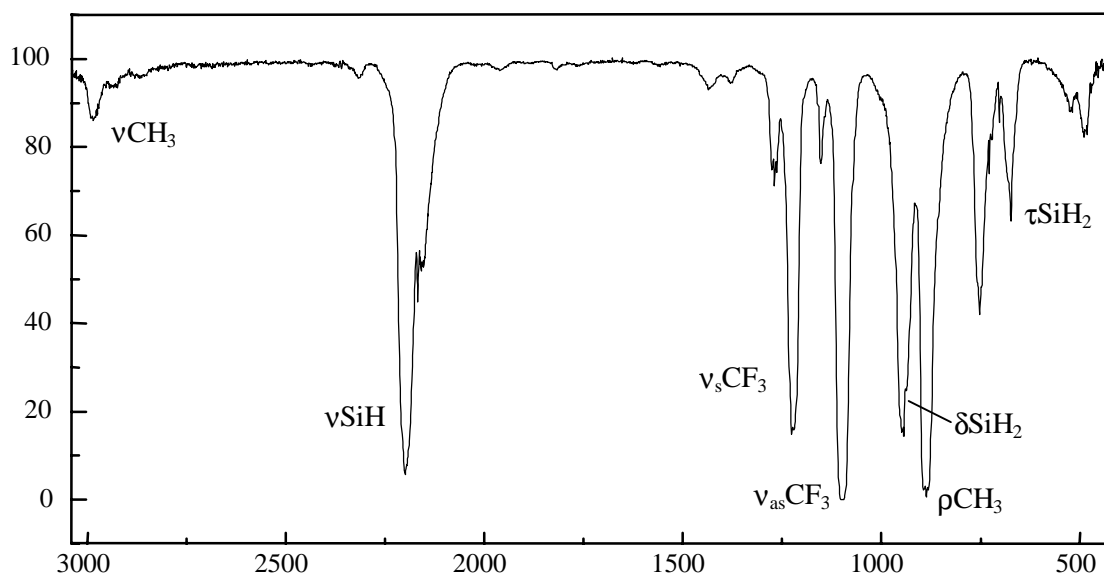


Abbildung 3.3: IR-Spektrum von CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> ( **18** ) von 400 cm<sup>-1</sup> bis 3000 cm<sup>-1</sup>



Auch für das Bromderivat CF<sub>3</sub>MeSi(H)Br ( **20b** ) (νSiH (IR/ Ra) 2216/ 2200 cm<sup>-1</sup>) ist eine Abnahme der SiH-Frequenz gegenüber (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiHBr (νSiH (IR/ Ra) 2247/ 2250 cm<sup>-1</sup> ) zu verzeichnen, während Br/I-Substitution keine wesentliche Änderung mehr verursacht: CF<sub>3</sub>MeSi(H)I ( **20c** ) νSiH (IR/ Ra) 2208/ 2208 cm<sup>-1</sup> (vergl. MeSi(H)<sub>2</sub>Br: νSiH (IR) 2198 cm<sup>-1</sup>, MeSi(H)<sub>2</sub>I νSiH (IR) 2190 cm<sup>-1</sup> [45]).



## Kapitel 4 CF<sub>3</sub>-substituierte SiSi-Bindungssysteme

### 4.1 Synthesestrategien

Die Darstellungsmöglichkeiten für CF<sub>3</sub>-haltige Oligo- bzw. Polysilane orientieren sich primär an den bisher bekannten Verfahren zur Synthese von Organopolysilanen [6].

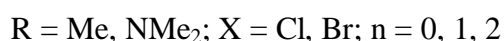
Besonders hohe Bedeutung erlangte die reduktive Enthalo-genierung von Organochlorsilanen mit Alkalimetallen, die in Abhängigkeit von den organischen Substituenten am Silicium eine große Bandbreite an verschiedenen Produkten zulassen. Variationen bezüglich der Lösungsmittel, Temperatur und Stöchiometrie der Reaktion bieten weitere Möglichkeiten zur Produktsteuerung, wobei das Verhältnis von linearen zu cyclischen Silanen durch Wahl unterschiedlicher Reaktionsparameter eingestellt werden kann.

Als Alkalimetall-freie Alternative gewann in den letzten Jahren die Übergangsmetall-katalysierte Kopplung von SiH-funktionellen Monosilanen an Bedeutung [48]. Im Gegensatz zu der reduktiven Enthalo-genierung ist die dehydrogenative Kopplung wesentlich stärker von der Reaktivität der eingesetzten Silane abhängig. Primäre Silane zeigen dabei die höchste Aktivität, während tertiäre Monosilane nicht oder nur in geringem Maße zu Kopplungsreaktionen befähigt sind [48c]. Auch Wasserstoff-substituierte Disilane können in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren und BuLi zu Oligosilanen umgesetzt werden [49]. Der Polymerisationsgrad der Dehydrogenierungsreaktionen ist generell recht gering, so daß hochpolymere Produkte nur durch Alkalimetallsynthesen erzielt werden können.

Weitere Möglichkeiten zur SiSi-Bindungs-knüp-fung, wie die Photolyse von Hydrosilanen [50] oder Silylquecksilberverbindungen [51], Substitutionsreaktionen von Silylanionen [52] oder Insertionsreaktionen von Silylenen [53] spielen zumeist nur eine untergeordnete Rolle und werden präparativ dann genutzt, wenn erste Aufbaureaktionen nicht oder nur in geringen Ausbeuten zum Erfolg führen. Eine interessante Alternative zu den genannten Methoden ist die elektrochemische Polymerisation von Chlorsilanen, die einen SiSi-Bindungs-aufbau frei von Katalysatoren oder Metallen erlaubt [54].

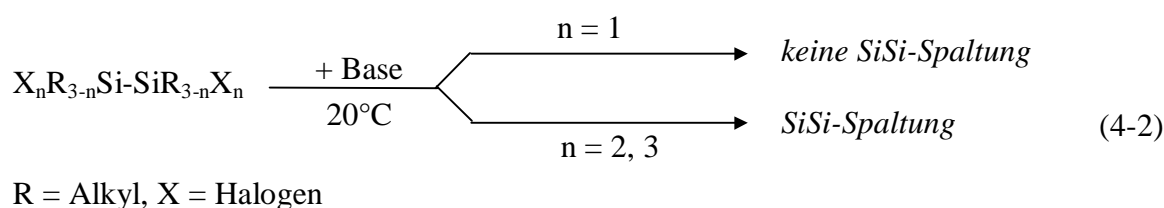
Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Trifluormethylpolysilanen stehen die in Kapitel 3) beschriebenen Monosilane zur Verfügung, wobei in erster Linie Halogensilane und Hydrosilane der Reihen CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiX und CF<sub>3</sub>RSiX<sub>2</sub> (R = Alkyl, Aryl, X = Halogen, H) in Frage kommen.

Ein zweiter Syntheseweg ist die Modifizierung bereits bestehender Siliciumgerüste, wobei ausgehend von chlorfunktionalisierten Di- oder Oligosilanen eine Substitution der Halogenatome durchführbar sein sollte. Diese Methode eignet sich vor allem für Alkyl- bzw. aminsubstituierte Systeme, z.B.:



Eine erfolgreiche Übertragung von CF<sub>3</sub>-Gruppen auf die Ausgangsverbindungen ist jedoch nur dann gewährleistet, wenn die Lewis-Acidität der Siliciumatome gering ist. Wird die Summe der Elektronegativität der Substituenten am Silicium zu hoch, finden Nebenreaktionen wie Transaminierung oder SiSi-Bindungsspaltung statt. Di- und Oligosilane mit sehr elektronenarmen Siliciumatomen (Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>) lassen sich daher durch die Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br nicht mehr zu den gewünschten CF<sub>3</sub>-substituierten Silanen trifluormethylieren.

Eine Unterteilung der Edukte in "lewis-acide" und "nicht lewis-acide" Di- oder Oligosilane kann durch das chemische Verhalten der SiSi-Bindung bei Anwesenheit von (Lewis)Basen erfolgen. Als Basen fungieren beispielsweise tertiäre Amine NR<sub>3</sub> oder Phosphane PR<sub>3</sub>, wobei die SiSi-Bindungsspaltung bei ca. 20°C Reaktionstemperatur auftreten sollte.



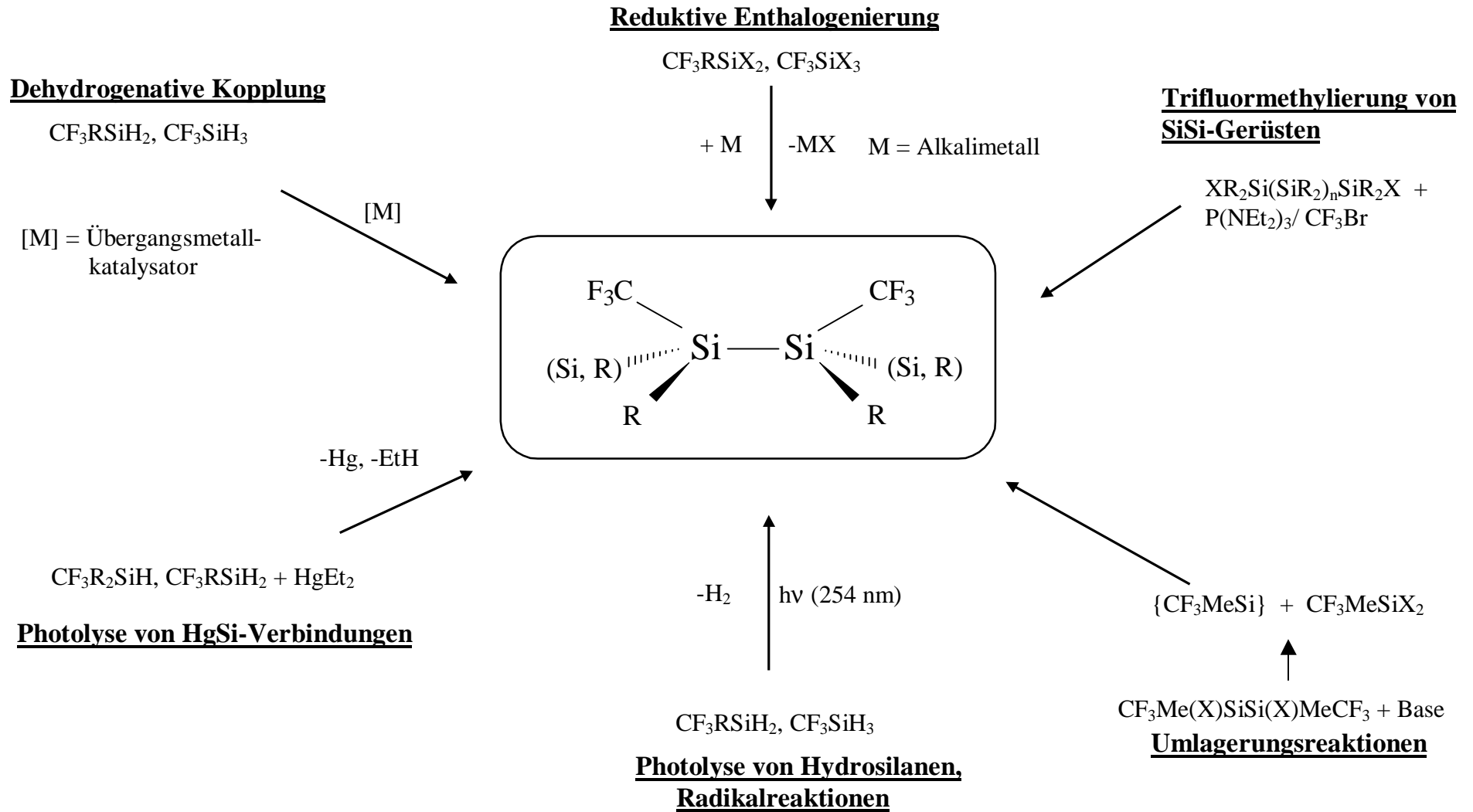
Demnach sind Disilane wie ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Cl oder ClMe(NMe<sub>2</sub>)SiSi(NMe<sub>2</sub>)MeCl der Gruppe der "nicht lewis-aciden" Silane zuzuordnen, wohingegen Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> als "lewis-acide" anzusehen sind.

Eine zusätzliche Einschränkung ergibt sich bei zunehmender sterischer Belastung der Ausgangsverbindungen, wie es schon bei Trifluormethylierungsversuchen an Monosilanen beobachtet wurde. So erschweren sperrige Substituenten am Siliciumgerüst (z.B. Phenyl oder Diethylamino) zunehmend die Übertragung bis hin zur vollständigen Unterdrückung.

Neben der Trifluormethylierung von Siliciumgerüstsystemen bieten Umlagerungsreaktionen an Disilanen eine weitere Möglichkeit, CF<sub>3</sub>-substituierte Oligosilane zu erhalten. Die Umlagerungen werden meist thermisch oder im Falle "lewis-acider" Disilane mit Basen induziert und führen nach Neuordnung der SiSi-Bindungen zum Aufbau neuer Oligosilane.

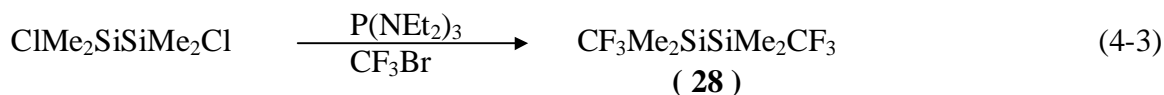
Die Darstellung von Oligo- bzw. Polysilanen sollte wie in Schema 4.1 dargestellt sowohl durch Modifizierung von bestehenden SiSi-Gerüsten wie auch durch Kopplungsreaktionen von CF<sub>3</sub>-substituierten Monosilanen erreicht werden. Für die Ermittlung chemischer und physikalischer Eigenschaften, verbunden mit der spektroskopischen Charakterisierung, eignen sich vor allem Disilane als Modellsubstanzen, da für sie zahlreiche Vergleichsdaten verfügbar sind.

Schema 4.1: Mögliche Reaktionswege zu trifluormethylierten Oligo- und Polysilanen



## 4.2 Trifluormethylierung "nicht lewis-acider" Disilane

Die Umsetzung von 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan, ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Cl, mit dem Übertragungsreagenz liefert in Ausbeuten von 75% das entsprechende Trifluormethyl-substituierte Disilan (**28**):



In gleicher Weise ist auch das asymmetrische Disilan CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> (**29**) rein darstellbar, während die Trifluormethylierung von [ClMe(NMe<sub>2</sub>)Si]<sub>2</sub> nur unvollständig verläuft und neben dem Bis(trifluormethyl)disilan [CF<sub>3</sub>Me(NMe<sub>2</sub>)Si]<sub>2</sub> (**30**) auch Anteile der Mono(trifluormethyl)-verbindung, CF<sub>3</sub>Me(NMe<sub>2</sub>)SiSi(NMe<sub>2</sub>)MeCl (**31**), ergibt.

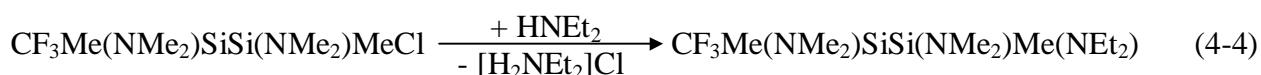
Die höhere sterische Belastung der SiSi-Bindung durch sperrige Liganden führt zu einer deutlichen Verminderung der CF<sub>3</sub>-Gruppenübertragung bis hin zur vollständigen Unterdrückung im Fall des Dichlor-tetraphenyldisilans.

Edukt	CF <sub>3</sub> -Disilan	Ausbeute
ClMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>2</sub> Cl	CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiSiMe <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ( <b>28</b> )	75%
ClMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub> ( <b>29</b> )	75%
[Cl(NMe <sub>2</sub> )MeSi] <sub>2</sub>	[CF <sub>3</sub> (NMe <sub>2</sub> )MeSi] <sub>2</sub> ( <b>30</b> )	ca. 45%
[Cl(NEt <sub>2</sub> )MeSi] <sub>2</sub>	[CF <sub>3</sub> (NEt <sub>2</sub> )MeSi] <sub>2</sub> ( <b>32</b> )	Spuren
ClPh <sub>2</sub> SiSiPh <sub>2</sub> Cl	[CF <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub>	---

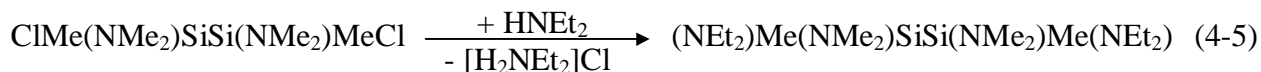
in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C - RT

Die Abtrennung der trifluormethylierten Produkte von den Edukten ist aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften auf destillativem Wege nicht möglich.

Durch Derivatisierung der noch freien SiCl-Funktionen mit Diethylamin können jedoch sehr schwerflüchtige Disilane erhalten werden, welche eine destillative Anreicherung der etwas flüchtigeren Disilane CF<sub>3</sub>Me(NMe<sub>2</sub>)SiSi(NMe<sub>2</sub>)MeCl und [CF<sub>3</sub>Me(NMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> erlauben, z.B.:



bzw.



Die CF<sub>3</sub>-substituierten Disilane sind thermisch stabile Verbindungen, die bis 120°C nicht zur Difluorcarben-Eliminierung neigen und sich im Fall der permethylierten Disilane ( **28** ) und ( **29** ) gegenüber Luftfeuchtigkeit als inert erweisen. Die Disilane ( **30** - **32** ) zeigen die typischen Hydrolyse-Eigenschaften aminierter Silane und müssen daher unter Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden.

Der Siedepunkt des Mono(trifluormethyl)disilans ( **29** ) ist mit 126°C fast ebenso hoch wie der des ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> (125°C [55]) während das zweifach CF<sub>3</sub>-substituierte Disilan ( **28** ) mit 132°C deutlich niedriger siedet als das entsprechende Dichlordisilan (148°C [56]). Bei Raumtemperatur liegt ( **28** ) als Feststoff vor, der bei 42-43°C schmilzt.

#### 4.2.1 NMR-Spektren

Die Identifizierung der Produkte erfolgte hauptsächlich über <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie, wobei neben der charakteristischen <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstante vor allem <sup>3</sup>J(SiF)-Kopplungen einen hohen diagnostischen Wert besitzen. Anhand der charakteristischen Kopplungsmuster ist es möglich, die Substitution mit CF<sub>3</sub>-Gruppen an einem bestehenden SiSi-Gerüst zu verifizieren.

Weitere "long-range"-Kopplungen, wie beispielsweise <sup>4</sup>J(CF)-, <sup>3</sup>J(SiH)- oder aber auch <sup>3</sup>J(CH)-Kopplungen erlauben es in Kombination mit <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie, die Struktur der Disilane zweifelsfrei zu bestimmen.

CF<sub>3</sub>-substituierte Siliciumatome sind gegenüber benachbarten permethylierten Gruppen durch die tieffeldverschobenen <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen gekennzeichnet. Anhand der Größe der <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung kann eindeutig bestimmt werden, welches Siliciumatom über eine <sup>2</sup>J- oder <sup>3</sup>J-Kopplung mit der CF<sub>3</sub>-Gruppe verbunden ist (CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub>, Abb. 4.1). Bei gleichem Substitutionsmuster der Siliciumatome wird nur eine Signalgruppe beobachtet (CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Abb. 4.2).

Die Größe der <sup>2</sup>J(SiF)-Konstante liegt mit ca. 37 Hz im Bereich von bekannten Trifluormethyl-Alkylmonosilanen (CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> 37.7 Hz, [21]), während die <sup>3</sup>J(SiF)-Kopplungskonstante Werte zwischen 2.4 und 3.0 Hz annehmen kann.

Abbildung 4.1: <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-DEPT-Spektrum von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> ( **29** )

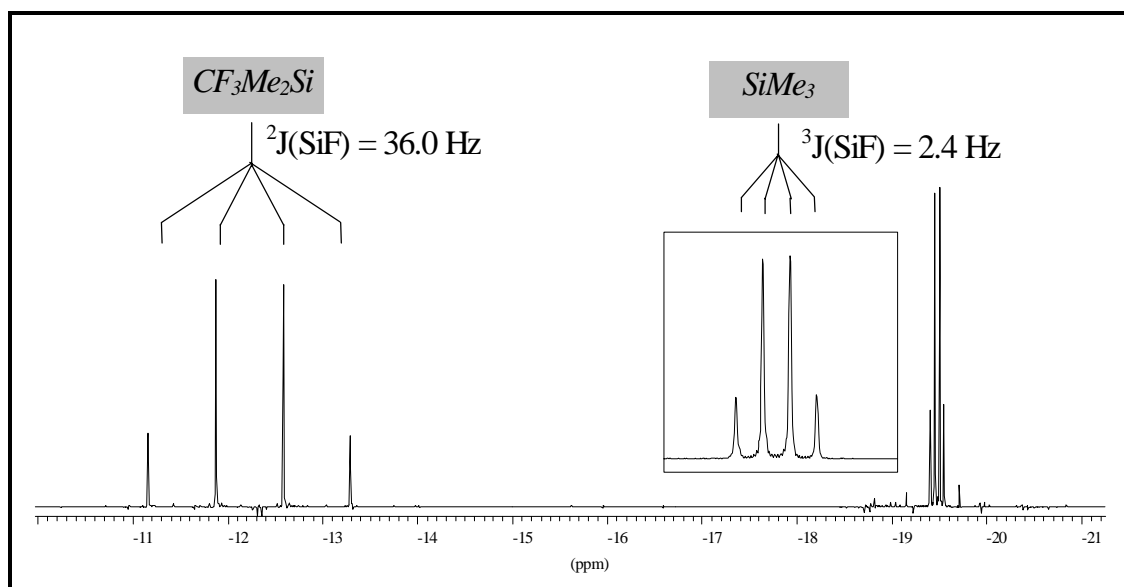
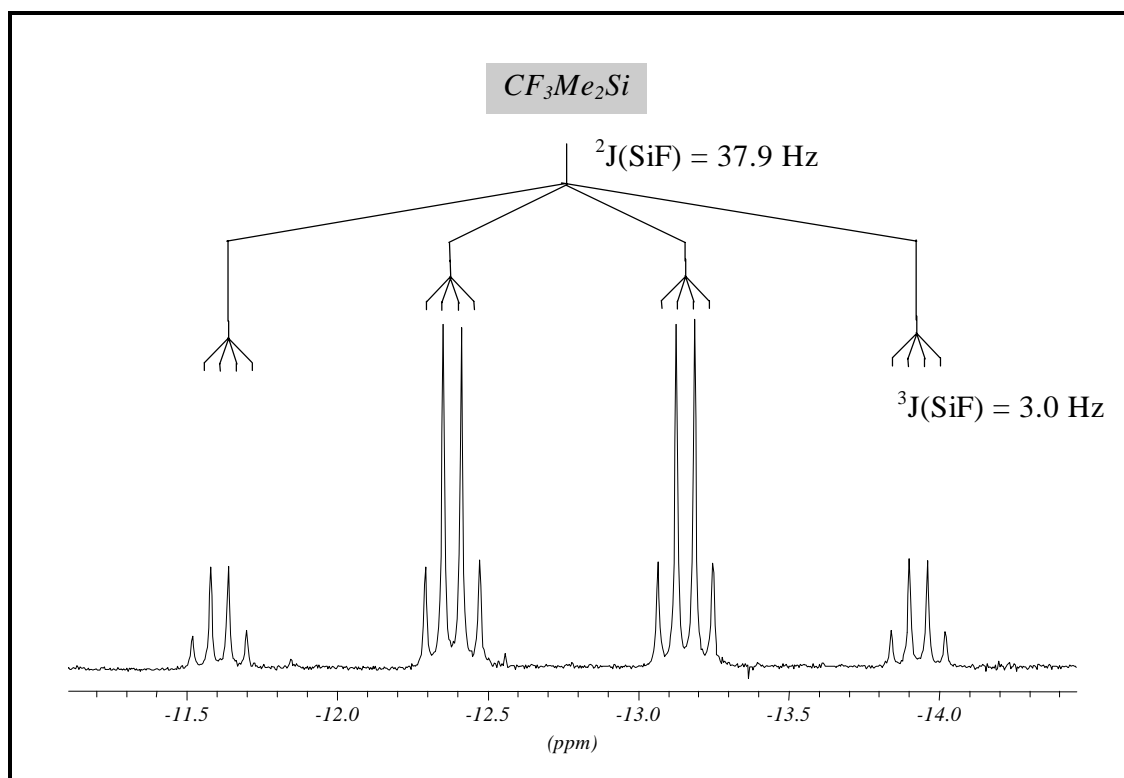


Abbildung 4.2: <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-DEPT-Spektrum von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ( **28** )

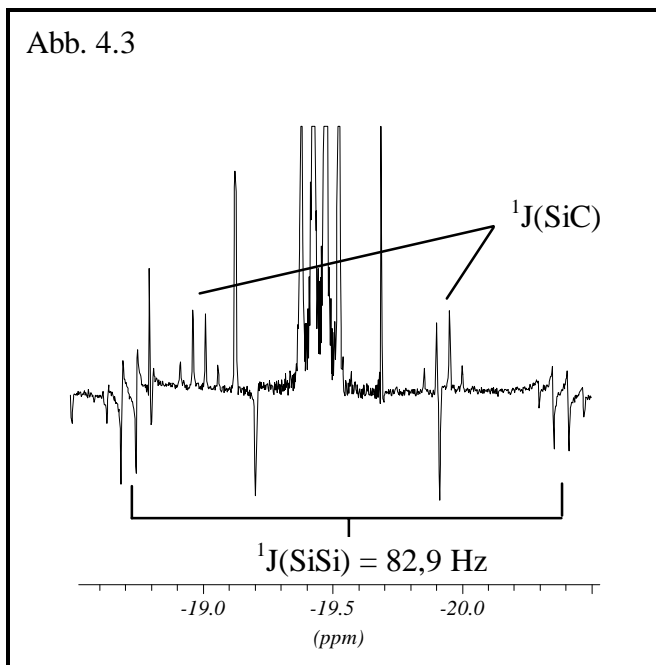


Die CF<sub>3</sub>-Substitution beeinflusst nur die chemische Verschiebung direkt gebundener Siliciumatome. So ist der Shift der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe im Disilan ( **29** ) mit  $\delta^{29}\text{Si}$  -19.5 ppm vergleichbar mit dem der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe in ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> ( $\delta^{29}\text{Si}$  -18.0 ppm), während die CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si- und ClSiMe<sub>2</sub>-Gruppierung erheblich in ihren Werten differieren ( $\delta^{29}\text{Si}(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si})$  -12.2 ppm,  $\delta^{29}\text{Si}(\text{ClSiMe}_2)$  +23.8 ppm).

Ähnliche Verhältnisse finden sich bei den Disilanen CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Cl, bei denen sich die chemische Verschiebung der CF<sub>3</sub>-substituierten und Halogen-substituierten Siliciumresonanzen um 30 ppm unterscheiden.

Zusätzliche Strukturinformationen können aus den <sup>1</sup>J(SiSi)-Satellitenspektren der <sup>29</sup>Si-Resonanzen gewonnen werden, die im Fall benachbarter, unterschiedlich substituierter Siliciumatome zu beobachten sind.

Abbildung 4.3 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt eines <sup>29</sup>Si-INEPT-NMR-Spektrums der SiMe<sub>3</sub>-Gruppierung des CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub>. Neben dem <sup>13</sup>C-Satellitenpaar ist ein weiteres Satelliten-teilspektrum zu erkennen, das durch die <sup>1</sup>J(SiSi)-Kopplung der unterschiedlichen Siliciumatome hervorgerufen wird. Die negative Phase des Teilspektrums, bedingt durch die INEPT-Aufnahmetechnik, erlaubt eine leichtere Zuordnung, da diese Teilspektren bei positiver Phase nur schwer im Gesamtaufspaltungsmuster zu erkennen sind. Mit einer Größe von <sup>1</sup>J(SiSi) = 82.9 Hz ist die Kopplungskonstante um 11 Hz kleiner als im entsprechenden Chlordisilan ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> (94.0 Hz, [57]) und entspricht damit eher den Werten für Alkyl- bzw. Aryl-substituierten Disilanen (Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Ph: 86.1 Hz, [57]; Ph<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Bu<sup>†</sup>: 80.0 Hz [58]).



In Tabelle 4.1 sind die NMR-Parameter der Disilane CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiSiR<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (R = Me, NMe<sub>2</sub>) und CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> zusammengefasst. Zudem konnte die monotrifluormethylierte Verbindung [CF<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)MeSiSiMe(NMe<sub>2</sub>)Cl] spektroskopisch erfaßt werden.

Die Werte für die einzelnen chemischen Verschiebungen und die Größe der Kopplungskonstanten sind sehr ähnlich, was aufgrund der vorliegenden ähnlichen elektronischen Verhältnisse auch zu erwarten ist.

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen für [CF<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)MeSi]<sub>2</sub> sowie [CF<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)MeSiSiMe(NMe<sub>2</sub>)Cl] sind jeweils aufgrund der 4 unterschiedlichen Substituenten am Silicium in Diastereomerenpaare aufgespalten, während in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren diese zu einem Signal zusammenfallen.

Tabelle 4.1: NMR-Parameter der Disilane CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiSiR<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (R = Me, NMe<sub>2</sub>) und CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub>

Chemische Verschiebung in [ppm], Kopplungskonstanten in [Hz]

Disilan	$\delta(^1\text{H}) \text{CH}_3$	$\delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_3$	$\delta(^{13}\text{C}) \text{CF}_3$	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{SiF})$	$^3J(\text{SiF})$	
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiSiMe <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup> ( <b>28</b> )	0.47	-7.3	132.2	-60.8	-12.8	322.4	37.9	3.0	
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si <sup>A</sup> Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub> <sup>(b)</sup> ( <b>29</b> )	A	0.14	-7.8	133.4	-61.5	-12.2	324.2	36.0	2.4
	B	0.05	-3.2			-19.5			
[CF <sub>3</sub> (NMe <sub>2</sub> )MeSi] <sub>2</sub> <sup>(c)</sup> ( <b>30</b> )	0.53/ 0.55	-5.8/ -5.9	130.6/ 130.8	-62.5/ -62.8	-13.5	327.2	39.7	3.4	
[CF <sub>3</sub> (NMe <sub>2</sub> )MeSi <sup>A</sup> - Si <sup>B</sup> Me(NMe <sub>2</sub> )Cl] <sup>(d)</sup> ( <b>31</b> )	A	0.58/ 0.61	-6.0	131.1	-62.0/ -62.1	-13.9	328.1	37.1	4.4
	B	0.65	2.1/ 2.5			-4.6			

CDCl<sub>3</sub>, TMS bzw. CFCI<sub>3</sub> externer Lock, (**a**)  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  47.5 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCF}_3)$  74.4 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  7.0 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  2.7 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  3.3 Hz; (**b**)  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  43.7 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCF}_3)$  44.8 Hz,  $^1J(\text{SiSi})$  82.9 Hz,  $^2J(\text{SiC})(\text{SiSiCH}_3)$  6.3 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  2.0 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  3.3 Hz; (**c**)  $\delta^1\text{H}$  (NMe<sub>2</sub>) 2.62/ 2.63 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (NMe<sub>2</sub>) 38.6 ppm; (**d**)  $\delta^1\text{H}$  (CF<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>) 2.54/ 2.56 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (ClSiNMe<sub>2</sub>) 2.76/ 2.77 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CF<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>) 37.9 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (ClSiNMe<sub>2</sub>) 38.8 ppm.



### 4.2.2 Schwingungsspektren

IR- und Ramanspektroskopische Untersuchungen an CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> zeigen, daß eine Separierung der CH<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen wie bei Trifluormethylmonosilanen gut durchführbar ist.

Die hohen Streckschwingungs- ( $\nu$ CH<sub>3</sub>) bzw. Deformationsschwingungsfrequenzen ( $\delta$ CH<sub>3</sub>) der Methylgruppen ( $> 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) werden durch die CF<sub>3</sub>-Substitution in ihrer Lage kaum beeinflusst. Auch die charakteristischen Deformationsschwingungen der CF<sub>3</sub>-Gruppe,  $\delta_s(\text{CF}_3)$  und  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ , variieren gegenüber den Werten für Monosilane nur geringfügig.

Die SiSi-Streckschwingungen der CF<sub>3</sub>-substituierten Disilane liegen mit  $372 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $363 \text{ cm}^{-1}$  sehr nahe zusammen (Tabelle 4.2). Während die Lage der SiSi-Streckschwingung für das monotrifluormethylierte Disilan ( **29** ) zwischen den Werten des Chlor- und Bromderivates wiederzufinden ist [59, 60], ist die Bande für das Bis(trifluormethyl)disilan ( **28** ) deutlich gegenüber den Dihalogendisilanen abgesenkt [61].

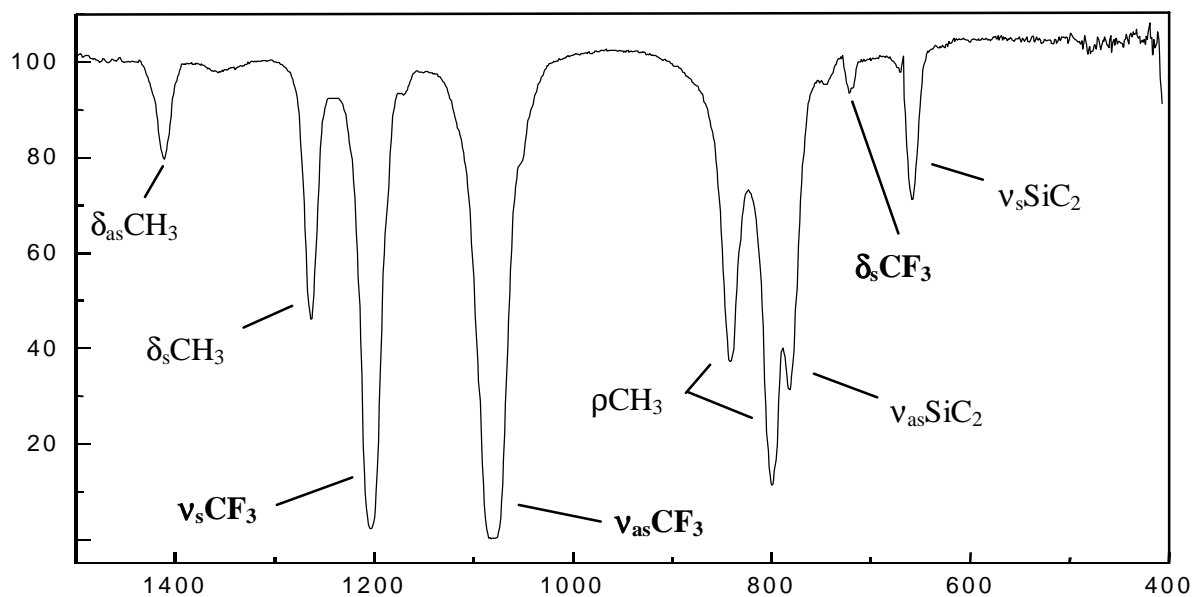
Tabelle 4.2:  $\nu$ SiSi- und  $\nu$ SiX-Frequenzen der Disilane Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>X und XMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>X sowie  $\nu$ SiX-Frequenzen von Me<sub>3</sub>SiX (X = F, Cl, CF<sub>3</sub>, Br)

<i>Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>X</i>		<i>XMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>X</i>		<i>Me<sub>3</sub>SiX</i>			
$\nu(\text{SiSi})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{SiX})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{SiSi})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{SiX})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{SiX})$ [cm <sup>-1</sup> ]			
F	418	-	F	431	856	F	900
Cl	401	486	Cl	398	515	Cl	486
CF <sub>3</sub>	372	450	CF <sub>3</sub>	363	393	CF <sub>3</sub>	390
Br	352	435	Br	465	347	Br	386

Der erhebliche Unterschied in den SiSi-Streckschwingungsfrequenzen für CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und BrMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Br wird durch unterschiedliche Kopplungseffekte der  $\nu$ SiSi mit der Valenzschwingung  $\nu$ SiX hervorgerufen. Während im Bromderivat die Kopplungsabstoßung der Valenzschwingungen zu einer erheblichen Erniedrigung der  $\nu$ SiBr bei gleichzeitiger Erhöhung der  $\nu$ SiSi führt, wird für das Bis(trifluormethyl)disilan eher ein gegenteiliger Effekt erwartet, so wie er auch für ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Cl zu beobachten ist.

Die tiefliegenden Gerüstschwingungen der Trifluormethyldisilane  $\delta\text{SiC}_3$  (Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>X) bzw.  $\delta\text{SiC}_2$  (XMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>X) entsprechen mit  $185 \text{ cm}^{-1}$  und  $228 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $188 \text{ cm}^{-1}$  und  $230 \text{ cm}^{-1}$  den Bromderivaten.

Die charakteristischen CF<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen ( $\delta$ CF<sub>3</sub> und  $\nu$ CF<sub>3</sub>) sind in den für Trifluormethyl-siliciumverbindungen typischen Bereichen lokalisiert, wobei die Deformationsschwingungen als schwache IR-Banden, die Streckschwingungen als sehr intensive Banden zu erkennen sind (Abbildung 4.4, Tabelle 4.3).

Abbildung 4.4: IR-Spektrum von (28) im Bereich 400 - 1500 cm<sup>-1</sup>, 15 mbar, KBr

 Tabelle 4.3: IR/ Ramanbanden von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si

CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiSiMe <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (28)			CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub> (29)		
IR (g) <sup>a</sup>	Raman (s)	Zuordnung	IR (g) <sup>a</sup>	Raman (l)	Zuordnung
	93 (m,dp)	δCSiSi		140 (m, dp)	δC <sup>H</sup> SiC <sup>F</sup>
	136 (m, dp)	δC <sup>H</sup> SiC <sup>F</sup>		185 (vs, dp)	δSiC <sub>3</sub>
	188 (s, dp)	δSiC <sub>2</sub>		212 (m, dp)	δSiC <sub>3</sub>
241 (w)	230 (m, dp)	δSiC <sub>2</sub>		228 (m, dp)	δSiC <sub>3</sub>
293 (s)	295 (w,sh,dp)	ρCF <sub>3</sub>		281 (w)	ρCF <sub>3</sub>
	309 (w, dp)	ρCF <sub>3</sub>		299 (w, dp)	ρCF <sub>3</sub>
	363 (m, dp)	νSiSi (g)		372 (vs, p)	νSiSi
	382 (s, p)	νSiC <sup>F</sup> (g)	450 (w)	450 (s, p)	νSiC <sup>F</sup>
393 (s)		νSiC <sup>F</sup> (u)	521 (vw)	521 (w, dp)	δ <sub>as</sub> CF <sub>3</sub>
	470 (w)		621 (w)	623 (s, p)	νSiC
	524 (w, dp)	δ <sub>as</sub> CF <sub>3</sub>	669 (w)	671 (vs, p)	νSiC
659 (m)		ν <sub>s</sub> SiC <sub>2</sub>	696 (w)	698 (m, dp)	ν <sub>as</sub> SiC <sub>3</sub>
	681 (vs, p)	ν <sub>s</sub> SiC <sub>2</sub>		717 (m, p)	δ <sub>s</sub> CF <sub>3</sub>
	713 (w, dp)	ν <sub>as</sub> SiC <sub>2</sub>	739 (w)	741 (w, dp)	ρCH <sub>3</sub>
721 (w)	721 (w, dp)	δ <sub>s</sub> CF <sub>3</sub>	773 (w)	773 (w, dp)	ρCH <sub>3</sub>
782 (s)	785 (w, dp)	ν <sub>as</sub> SiC <sub>2</sub>	804 (s)		ρCH <sub>3</sub>
800 (s)		ρCH <sub>3</sub>	840 (s)	842 (w, dp)	ρCH <sub>3</sub>
841 (m)	837 (w, dp)	ρCH <sub>3</sub>	875 (m)	880 (w, dp)	ρCH <sub>3</sub>
	874 (w, dp)	ρCH <sub>3</sub>	1077 (s)	1064 (w, dp)	ν <sub>as</sub> CF <sub>3</sub>
1079 (vs)	1070 (w, dp)	ν <sub>as</sub> CF <sub>3</sub>	1206 (s)	1202 (w, dp)	ν <sub>s</sub> CF <sub>3</sub>
1204 (vs)	1211 (m, dp)	ν <sub>s</sub> CF <sub>3</sub>	1258 (m)	1256 (w, dp)	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1263 (s)	1268 (w, dp)	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>		1269 (w, dp)	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
1412 (m)	1412 (w, dp)	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1410 (w)	1414 (w, dp)	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
2911 (w)	2914 (w, p)	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	2905 (w)	2905 (vs, p)	νCH <sub>3</sub>
2975 (m)	2979 (w, dp)	ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	2962 (m)	2965 (m, dp)	νCH <sub>3</sub>

a) 15 mbar, KBr

Theoretische und Ramanspektroskopische Untersuchungen bezüglich der Konformationsgeometrie des Disilans CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> wurden von R. Zink und K. Hassler durchgeführt [62].

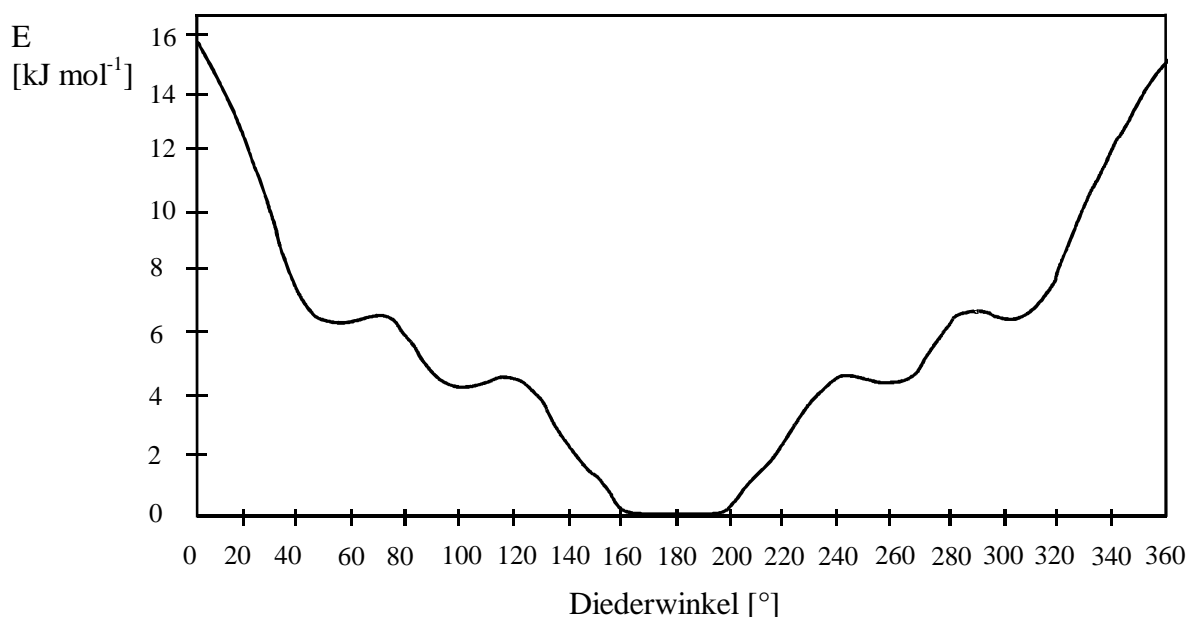
*Ab initio* Rechnungen auf 6-31G\*/MP2-Level bestätigen die Existenz dreier verschiedener stabiler Konformere (gauche, anti und ortho), die durch Tieftemperatur-Ramanspektroskopie nachgewiesen wurden.

Als Indikator für die Konformere wurde die sehr Raman-intensive νSiC<sup>F</sup>-Schwingung gewählt, die nach den Berechnungen Banden bei 354 (gauche), 364 (ortho) und 377 cm<sup>-1</sup> (anti) zeigen sollte. Tatsächlich wurde eine Aufspaltung der νSiC<sup>F</sup> in drei Linien (359, 369, 380 cm<sup>-1</sup>) beobachtet, die temperaturabhängig unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

Die Energieunterschiede zwischen den Konformeren sind erwartungsgemäß sehr gering. So zeichnet sich die Potentialkurve des Gerüstdiederwinkels im Bereich von 60° und 100° durch einen sehr flachen Kurvenverlauf aus (Abbildung 4.5).

Das berechnete Torsions-Energieprofil für das CF<sub>3</sub>SiSiCF<sub>3</sub>-Gerüst gibt die drei verschiedenen Konformere mit Diederwinkeln von ±56° (E<sub>rel.</sub> = 6,3 kJ mol<sup>-1</sup>), ±101° (E<sub>rel.</sub> = 4,3 kJ mol<sup>-1</sup>) und ±171° (E<sub>rel.</sub> = 0 kJ mol<sup>-1</sup>) wieder.

Abbildung 4.5 : Torsions-Energieprofil von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

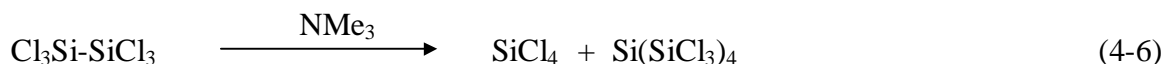


Die experimentell gefundenen Energiedifferenzen (bestimmt aus Van't Hoff-Auftragungen) zwischen den Rotameren betragen: H<sub>gauche</sub> - H<sub>anti</sub> = 2,65 kJ mol<sup>-1</sup>, H<sub>ortho</sub> - H<sub>anti</sub> = 2,64 kJ mol<sup>-1</sup> und H<sub>gauche</sub> - H<sub>ortho</sub> = 0 kJ mol<sup>-1</sup>.

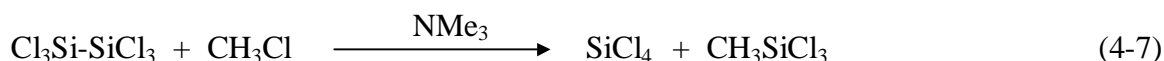
Ein Nachweis der Konformere durch NMR-spektroskopische Methoden war aufgrund der sehr geringen Energiebarrieren nicht möglich. Selbst bei Temperaturen von -70°C (Toluol-d<sup>8</sup>) wurde keine Aufspaltung oder Verbreiterung der Resonanzen gefunden.

### 4.3 Trifluormethylierung "lewis-acider" Disilane

Disilane mit hoher Lewis-Acidität des Siliciums, wie Hexachlordisilan oder 1,2-Dimethyl-tetrachlordisilan, sind durch ihr charakteristisches Reaktionsverhalten gegenüber (Lewis)Basen gekennzeichnet. Je nach Basenstärke findet schon bei milden Temperaturen (ca. 20°C) eine Spaltung der SiSi-Bindung statt. In Anwesenheit geeigneter Reaktionspartner werden durch Folgereaktionen neue Element-Siliciumbindungen aufgebaut. So führt im einfachsten Fall die Reaktion von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit Trimethylamin zu Perchlor-Neopentasilan und SiCl<sub>4</sub> [63]:

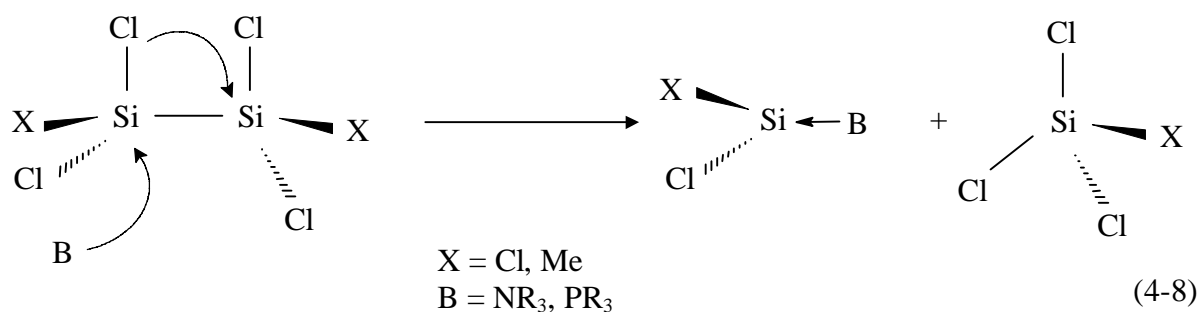


Je nach Reaktionsbedingungen wurden noch weitere perchlorierte Polysilane der Zusammensetzung SiCl<sub>2.05</sub> - SiCl<sub>2.10</sub> im Produktgemisch identifiziert [64]. Bei Anwesenheit des Alkylhalogenids CH<sub>3</sub>Cl wird die Bildung von Methyltrichlorsilan beobachtet [65]:



In ähnlicher Weise neigt Cl<sub>2</sub>MeSiSiMeCl<sub>2</sub> zu Spaltungsreaktionen, wobei die Umsetzung des Disilans mit Basen zu einem Gemisch aus verzweigten Chlor(methyl)oligosilanen führt [66]. Während tertiäre Amine als mittelstarke Basen schon bei Raumtemperatur zur SiSi-Bindungsspaltung ausreichen, ergeben sich bei Verwendung von tertiären Phosphanen Unterschiede in der Reaktivität. Nach eigenen Beobachtungen ist das sehr elektronenreiche P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> schon bei tiefen Temperaturen (ca. -80°C) in der Lage, die SiSi-Bindung zu spalten, während für die elektronenärmeren Phosphane PPh<sub>3</sub> eine Reaktionstemperatur von ca. 100°C bzw. für P(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> keinerlei Reaktion mit der SiSi-Bindung bis 200°C beschrieben wird [67]. Alternativ zu den Stickstoff- und Phosphorbasen können auch quaternäre Phosphoniumhalogenide eingesetzt werden, wobei die Reaktionstemperatur mindestens 100°C betragen muß. So konnten *Baney et al.* ausgehend von der "Disilan-Fraktion" der Rochow-Synthese (ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Cl und Cl<sub>2</sub>MeSiSiMe<sub>2</sub>Cl) durch mehrstündiges Erhitzen mit [Bu<sub>4</sub>P]Cl hochpolymere Silane erhalten [68].

Allen Reaktionen gemeinsam ist, daß die SiSi-Spaltung mit der Bildung eines Monosilans einhergeht, dessen Substituenten sich formal aus der Hälfte des eingesetzten Disilans, sowie des gewanderten Substituenten (im Fall der Chlordisilane ein Chloratom) zusammensetzt. Ausgehend von einem intramolekularem Mechanismus wird das Chloratom durch einen 1,2-Shift auf das Siliciumatom des Monosilans übertragen, wobei gleichzeitig ein basenkoordiniertes Silylen entsteht:

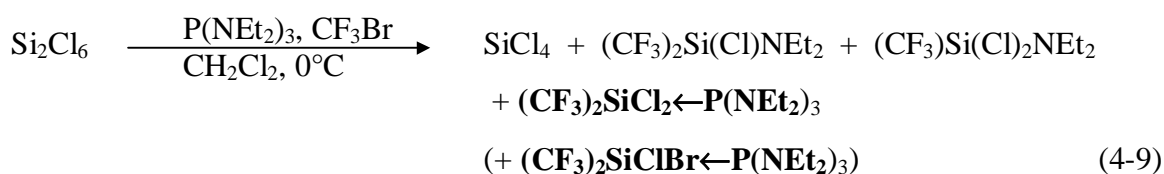


Die Existenz der basenstabilisierten Silylene SiCl<sub>2</sub> bzw. MeSiCl kann nur anhand von Reaktionsmechanismen und Endprodukten postuliert werden. Ein direkter spektroskopischer Nachweis der reaktiven Intermediate ist unter den Bedingungen der kondensierten Phase sehr schwierig.

Die Reaktivität der lewis-aciden Disilane gegenüber starken Basen stellt für die Trifluormethylierung ein erhebliches Problem dar, da beim Einsatz des CF<sub>3</sub>-Übertragungsreagenzes P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> SiSi-Spaltung zu erwarten ist. Selbst bei einer zunächst erfolgreichen Substitution der Cl-Funktionen durch CF<sub>3</sub>-Gruppen sollte die Lewis-Acidität der Siliciumatome so hoch sein, daß eine Spaltungsreaktion durch P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> kaum zu vermeiden ist.

#### 4.3.1 Das Reaktionssystem Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>/ Base/ CF<sub>3</sub>Br

Nach der Umsetzung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C können wie erwartet keine trifluormethylierten SiSi-Systeme NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, sondern es entsteht ein Produktgemisch, welches sowohl flüchtige wie auch nicht flüchtige CF<sub>3</sub>Si-haltige Komponenten enthält:



Als flüchtige Komponenten werden neben SiCl<sub>4</sub> zwei Trifluormethyl-aminosilane der Zusammensetzung (CF<sub>3</sub>)Si(Cl)<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(Cl)NEt<sub>2</sub> identifiziert:

(CF<sub>3</sub>)Si(Cl)<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> (δ<sup>19</sup>F = -69.1 ppm, δ<sup>29</sup>Si = -29.8 ppm, δ<sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>) = 125.1 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) = 63.7 Hz, <sup>1</sup>J(CF) = 317.9 Hz) und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(Cl)NEt<sub>2</sub> (δ<sup>19</sup>F = -64.8 ppm, δ<sup>13</sup>C (CF<sub>3</sub>) = 124.9 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) = 56.5 Hz, <sup>1</sup>J(CF) = 317.0 Hz). Die Zusammensetzung der flüchtigen Produkte variiert mit den Reaktionsbedingungen: Bei einem 5fachen oder höheren Überschuß an P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sowie einer Reaktionstemperatur von 0°C bis RT werden fast ausschließlich die Aminosilane erhalten (im Verhältnis 1:2,5), während bei 2-3 fachen Überschuß P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und einer Temperatur von -70°C überwiegend SiCl<sub>4</sub> als flüchtiges Produkt erhalten wird.

Die nicht flüchtigen Produkte, die aufgrund der spektroskopischen Analyse und chemischen Reaktionen als Addukte des P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> an (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> bzw. (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiClBr (s.u.) identifiziert werden konnten, entstehen stets unter beiden Reaktionsbedingungen, wobei das Dichlorsilan den Hauptanteil (ca. 95 %) ausmacht.

Die NMR-spektroskopische Analyse von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zeigt z.T. starke Abweichungen von den Werten der bekannten Bis(trifluormethyl)silane (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> (Tabelle 4.4). Dies äußert sich beispielsweise in der extremen Hochfeldverschiebung der <sup>29</sup>Si-Resonanz oder der stark vergrößerten <sup>1</sup>J(CF)-Kopplungskonstante.

Tabelle 4.4: NMR-Parameter der Bis(trifluormethyl)silane (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) [23] und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> ←D
δ <sup>19</sup> F	-66.3	-65.9	-73.6
δ <sup>29</sup> Si	-23.5	-27.9	-99.4
δ <sup>13</sup> C	122.2	121.5	129.4
<sup>2</sup> J(SiF)	68.8	67.0	67.7
<sup>1</sup> J(CF)	314.7	317.5	335.2

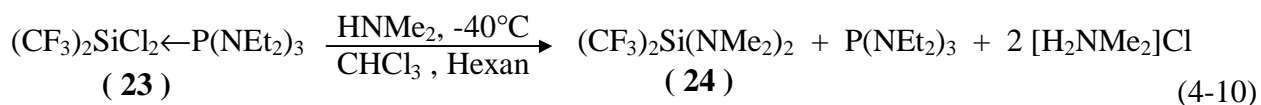
δ in [ppm], J in [Hz], D = P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

Die spektroskopischen Eigenschaften der Addukte deuten auf Koordination des sehr lewis-aciden Siliciums in Form von penta- oder hexakoordinierten Species hin, was im Einklang mit der Schwerflüchtigkeit des Komplexes steht. Für die Koordination kommen als Donormoleküle prinzipiell P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> oder Phosphoniumsalze, die während der CF<sub>3</sub>-Übertragung entstehen, in Betracht, wobei die Koordinationsfähigkeit von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> höher als die quarternärer Phosphoniumsalze einzuschätzen ist. Die Komplexierung des "harten" Siliciumatoms wird mit hoher Wahrscheinlichkeit über die freien Elektronenpaare des relativ zum Phosphor härteren Stickstoffs erfolgen. Hinweise auf die Anzahl der Koordinationspartner oder auf eine statische Koordination, z.B. in Form einer SiP-Kopplung, wurden in den NMR-Spektren nicht gefunden, so daß von einem schnellen dynamischen Austausch der Donormoleküle ausgegangen werden muß.

Das donorkomplexierte Bis(trifluormethyl)dichlorsilan, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ( **23** ), ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich, hingegen in apolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Petrolether vollständig unlöslich. Seine Abtrennung von den restlichen Komponenten ist durch Extraktion somit nicht möglich. Im Gegensatz zu dem freien Silan neigt das donorstabilisierte (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> auch bei Raumtemperatur über mehrere Stunden hinweg nicht zur Zersetzung.

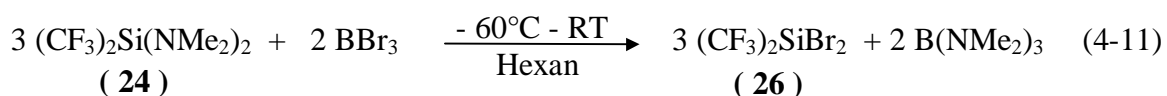
Da die Isolierung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> aus dem Reaktionsgemisch weder durch Destillation noch durch Extraktion zu erreichen ist, muß die Lewis-Acidität des Siliciums gesenkt werden, so daß die Wechselwirkung mit dem Phosphan verringert wird. Versuche, die Chloratome durch Hydrierung oder Alkylierung zu derivatisieren, scheiterten. Mit aciden Reagenzien wie beispielsweise MeOH reagiert (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> unter HCF<sub>3</sub>-Entwicklung zu Zersetzungsprodukten.

Erfolgreich verläuft jedoch die Aminierung mit Dimethylamin, wobei (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als flüchtige Komponente erhalten wird:



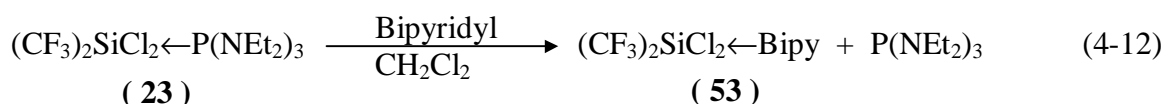
Die Ausbeute, bezogen auf "SiCl<sub>3</sub>", liegt bei ca. 60% neben geringen Mengen (5 %) der Monotrifluormethylverbindung CF<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (25).

Die Aminosilane können wiederum durch Umsetzung mit Bortrihalogeniden in die entsprechenden freien Halogensilane überführt werden, z.B.:

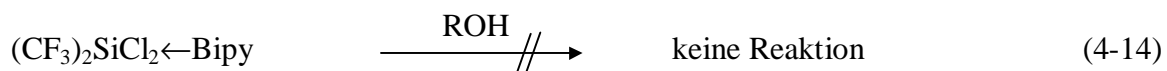


Eine weitere Möglichkeit zur chemischen Derivatisierung bietet der Austausch der Donormoleküle. Dafür sind vor allem harte Stickstoffbasen geeignet, welche in der Lage sind, das etwas weichere Phosphan P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zu verdrängen. Als gute Komplexbildner haben sich bei Trifluormethyl-zinnverbindungen Liganden wie Bipyridyl oder Phenanthrolin bewährt, die mit dem lewissauren Zentrum außerordentlich stabile hexakoordinierte Verbindungen bilden [69].

Im Falle des donorstabilisierten (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> können ebenfalls stabile Komplexe erhalten werden, wenn das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von Bipyridyl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt wird:

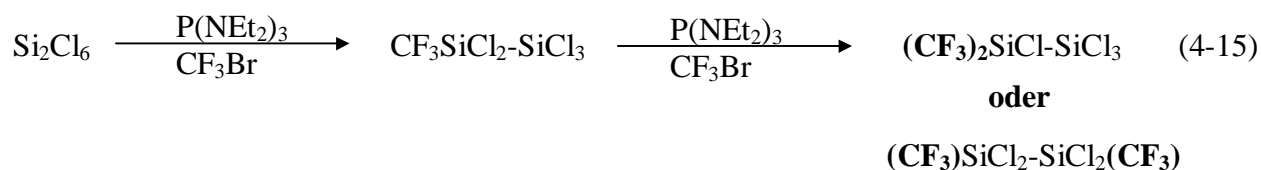


Das Bipyridyladdukt des Silans (53) fällt in Form einer farblosen, pulvrigen Verbindung an, die aufgrund ihrer Unlöslichkeit in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> leicht von den restlichen Komponenten abgetrennt werden kann. Die Koordination des Liganden an das Siliciumatom ist so stark, daß eine chemische Derivatisierung der Halogenfunktionen nicht mehr möglich war. Während CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>←Bipy mit MeOH zu CF<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> reagiert [23], zeigt sich (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←Bipy gegenüber Alkoholen als vollkommen inert:



Auch die Lewis-Säuren HCl und HBr bewirkten keine Freisetzung des Bis(trifluormethyl)silans, ebenso wie Aminierungsversuche mit HNMe<sub>2</sub> und HNet<sub>2</sub> erfolglos blieben. Weitere chemische und spektroskopische Eigenschaften dieser Komplexverbindungen werden in Kapitel 6 ausführlicher diskutiert.

Die hohe Selektivität, mit der (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gebildet wird, ist durch einen einfachen Übertragungsmechanismus, wie er bei den Monosilanen diskutiert wird, nicht zu beschreiben. Eine zweifache Trifluormethylierung auf einer Seite des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> erscheint schon aus statistischen Gründen eher unwahrscheinlich, da nach Übertragung einer CF<sub>3</sub>-Gruppe keine elektronische oder sterische Bevorzugung der CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>-Seite gegenüber der SiCl<sub>3</sub>-Seite zu erkennen ist:



Da CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> bei der SiSi-Spaltung eines hypothetischen (CF<sub>3</sub>)SiCl<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>) entstehen müßte, läßt sich anhand der Produktverteilung der flüchtigen Anteile die intermediäre Bildung des Disilans ausschließen.

Zur Überprüfung der Rolle des P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bei der Bildung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> wurde Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit tertiären Aminen in Gegenwart von CF<sub>3</sub>Br zur Reaktion gebracht. Eine Übertragung von CF<sub>3</sub>-Gruppen mittels Amin/ CF<sub>3</sub>Br kann dabei ausgeschlossen werden.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes konnten neben SiCl<sub>4</sub> zwei flüchtige Trifluormethylsilane, CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (δ<sup>19</sup>F -70.1 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) 75.9 Hz, δ<sup>29</sup>Si -16.4 ppm, <sup>1</sup>J(CF) 314.5 Hz) und CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>Br (δ<sup>19</sup>F -70.2 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) 74.4 Hz, δ<sup>29</sup>Si -23.6 ppm) NMR-spektroskopisch identifiziert werden, wobei die gemischte Halogenverbindung nur in sehr geringen Mengen auftritt.



Bis(trifluormethyl)silane werden bei dieser Amin-katalysierten SiSi-Spaltung nicht gebildet, so daß für die Entstehung von donorstabilisiertem (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> die Anwesenheit von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> essentiell ist.

Als mögliche Mechanismen kommt eine Abfolge von Reaktionssequenzen in Frage, die als entscheidenden Schritt die Insertion eines intermediär gebildeten Silylens in das Trifluorbrommethan enthalten (Schema 4.2).

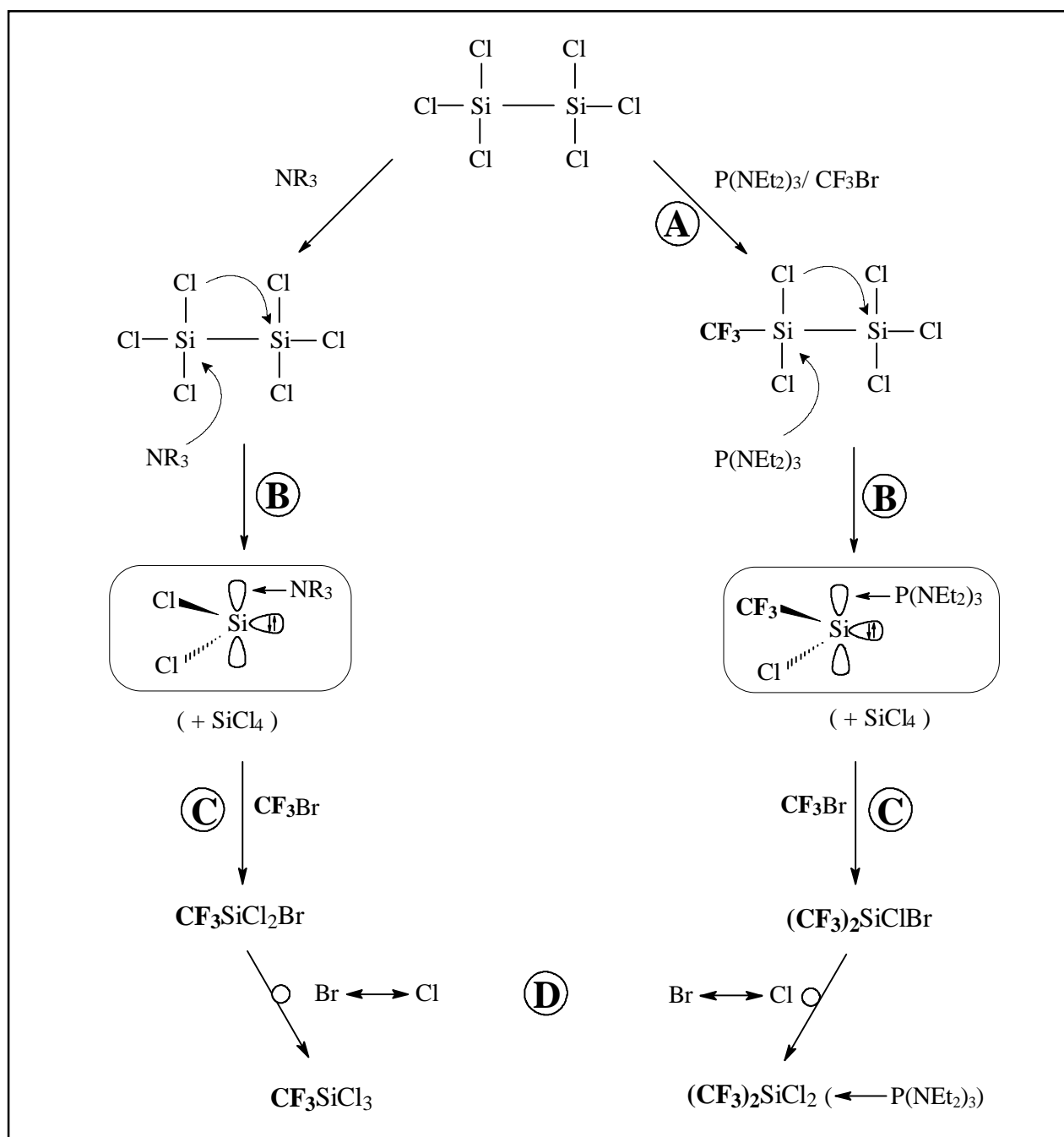
Im primären Schritt wird bei der Reaktion von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br eine CF<sub>3</sub>-Gruppe unter Ausbildung eines asymmetrischen Disilans übertragen ( A ). Generell sind CF<sub>3</sub>-Gruppenübertragung schon bei tiefen Temperaturen möglich, wie bei der Darstellung verschiedener Trifluormethyl-Monosilane gezeigt wurde [23]. Anschließend wird durch das Phosphan P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> die SiSi-Bindung gespalten, wobei unter Chlorwanderung SiCl<sub>4</sub> und das donorstabilisierte



Silylen CF<sub>3</sub>SiCl←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gebildet werden. In ähnlicher Weise reagiert Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit dem Amin NR<sub>3</sub> zu SiCl<sub>4</sub> und SiCl<sub>2</sub>←NR<sub>3</sub> ( **B** ).

Die donorstabilisierten Silylene reagieren mit CF<sub>3</sub>Br, das im großen Überschuß vorliegt, unter Insertion in die C-Br-Bindung ( **C** ), woraus zunächst CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>Br und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiClBr entstehen sollten. Diese reagieren anschließend durch Halogenaustausch zu CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> weiter ( **D** ). Der Austausch von SiBr-Funktionen gegen Chlor-Substituenten wird durch Ammonium- oder Phosphoniumsalze katalysiert, wobei einerseits die Phosphoniumsalze, die während der Trifluormethylierung entstehen, als Chlor-Lieferant dienen können, andererseits eine (Lewis)Basen-katalysierte Austauschreaktion mit SiCl<sub>4</sub> denkbar ist.

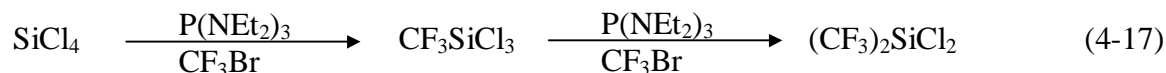
Schema 4.2: Reaktionsweg der Umsetzung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br bzw. NR<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br



Der Nachweis des asymmetrischen Disilans CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>-SiCl<sub>3</sub> durch NMR-spektroskopische Methoden ist selbst bei Temperaturen von -60°C nicht gelungen. Nach einer Reaktionszeit von 60 min bei ca. -65°C konnte nur noch der vollständige Abbau des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> zu den bekannten Produkten festgestellt werden. Die hohe Reaktivität der SiSi-Bindung steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Kummer et al.* [70], die eine Spaltung der SiSi-Bindung mit NMe<sub>3</sub> oberhalb -78°C beobachten.

Unterstützt wird die Spaltungsreaktion durch die zusätzliche Polarisation der SiSi-Bindung nach Einführung der CF<sub>3</sub>-Gruppe und durch das polare Medium, in dem die Reaktion durchgeführt wird. Die flüchtigen Komponenten, die als Trifluormethyl(amino)silane identifiziert wurden, entstehen mittels Transaminierungsreaktionen zwischen den elektronenarmen Halogensilanen und P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; der Anteil dieser Nebenprodukte ist im gleichen Rahmen, wie er auch bei Trifluormethylierungen von Monosilanen beobachtet wurde.

Eine mögliche Alternative zu dem oben genannten Mechanismus ist die stufenweise Trifluormethylierung von SiCl<sub>4</sub>, das zwangsläufig während der basenkatalysierten SiSi-Spaltung gebildet wird:



Da jedoch bei früheren Trifluormethylierungsversuchen von SiCl<sub>4</sub> keine Bis(trifluormethyl)silane festgestellt werden konnten, ist dieser Weg auszuschließen.

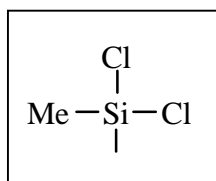
#### 4.3.2 Das Reaktionssystem Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>/ Base/ CF<sub>3</sub>Br

Die Umsetzung von 1,2-Dimethyl-tetrachlordisilan mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br führt wie die Reaktion des Hexachlordisilans ausschließlich zu SiSi-Bindungsspaltungsprodukten, wobei auch hier zwei flüchtige CF<sub>3</sub>-Silane sowie MeSiCl<sub>3</sub> identifiziert werden konnten:

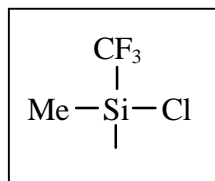


Die infolge der Methyl-Substitution verringerte Lewis-Acidität dieser Monomeren erlaubt ihre Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch im Hochvakuum. Die Substitution der CF<sub>3</sub>-Silane mit Chloratomen ist durch NMR-spektroskopisches Vergleichsmaterial gesichert (CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub>: δ<sup>29</sup>Si +7.4 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) 59.0 Hz; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeSiCl: δ<sup>29</sup>Si -4.0 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) 53.8 Hz). Die entsprechenden Bromsilane, die in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren an ihrer charakteristischen Hochfeld-Verschiebung zu erkennen sind, werden nicht beobachtet.

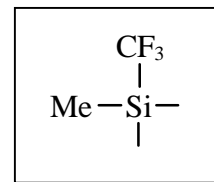
Im Rückstand der Reaktionsmischung befinden sich eine Vielzahl von z.T. CF<sub>3</sub>-haltigen Siliciumverbindungen, deren Strukturelemente anhand der <sup>19</sup>F- und <sup>29</sup>Si-NMR-Parameter bestimmt werden können.



$\delta^{29}\text{Si}$ : +20 bis +12 ppm



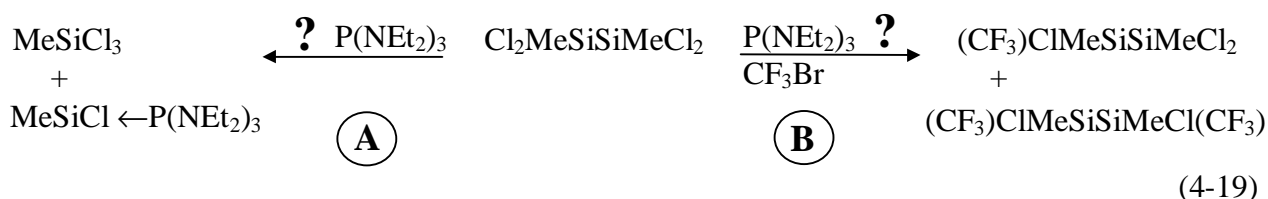
$\delta^{29}\text{Si}$ : +10 bis 0 ppm  
 $\delta^{19}\text{F}$ : -60 bis -63 ppm  
 $^2\text{J}(\text{SiF})$ : ca. 47 - 50 Hz



$\delta^{29}\text{Si}$ : -6 bis -12 ppm  
 $\delta^{19}\text{F}$ : -54 bis -57 ppm  
 $^2\text{J}(\text{SiF})$ : ca. 40 Hz

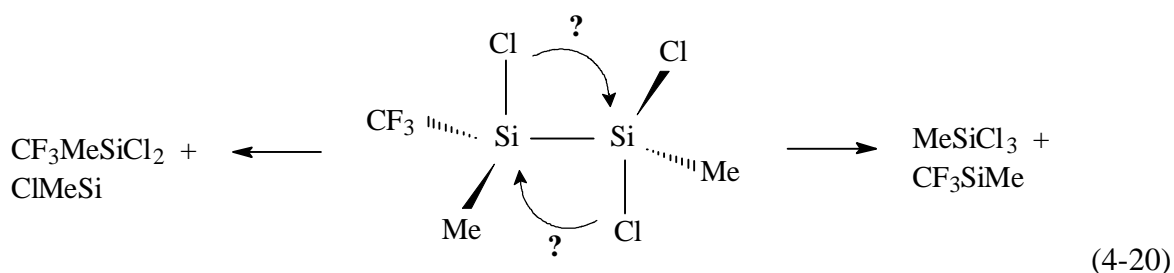
Eine Zuordnung der Resonanzen zu definierten Verbindungen ist nicht möglich, da charakteristische Fernkopplungen nicht beobachtbar waren.

Die Produktverteilung der Reaktion von Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br läßt verschiedene mechanistische Möglichkeiten zu, die zunächst die Frage offen lassen, ob eine Trifluormethylierung des Disilans oder eine SiSi-Bindungsspaltung als primärer Schritt stattfindet:

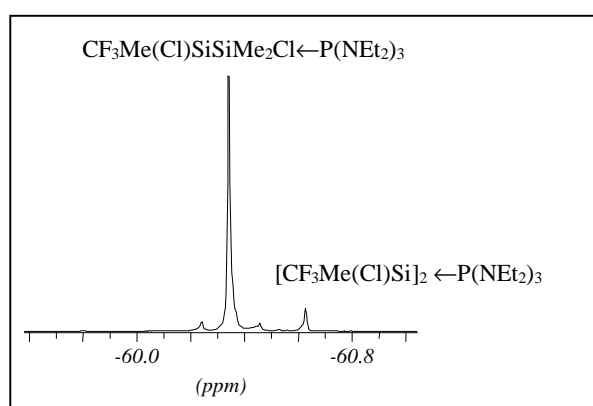
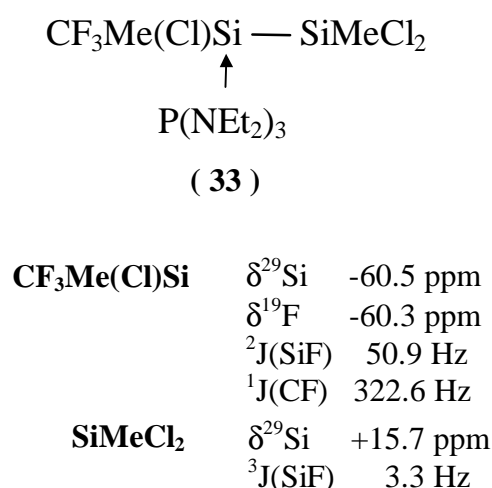


Reagiert das Disilan nach **A** unter Bindungsspaltung, so kann das entstehende MeSiCl<sub>3</sub> durch überschüssiges Übertragungsreagenz trifluormethyliert werden, wobei CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeSiCl gebildet werden (vergl. [21]). Das stabilisierte Silylen könnte unter Insertion in CF<sub>3</sub>Br mit anschließendem Halogenaustausch abreagieren, wobei ebenfalls CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> gebildet würde. Sollte dagegen eine Trifluormethylierung des Disilans nach **B** bevorzugt werden, würde im Fall eines zunächst entstehenden symmetrischen Bis(trifluormethyl)disilans die nachfolgende Spaltung der SiSi-Bindung zu CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> sowie CF<sub>3</sub>SiMe führen, welches dann in vergleichbarer Weise wie CF<sub>3</sub>SiCl letztlich zu (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeSiCl weiterreagieren kann.

Komplexer wird der Mechanismus, wenn nur eine Monotrifluormethylierung stattfindet, da nun 2 Möglichkeiten für den 1,2-Chlor-Shift existieren. Je nach Wanderungstendenz kann einerseits das Silylen ClSiMe, andererseits CF<sub>3</sub>SiMe gebildet werden:



Da die CF<sub>3</sub>-Gruppe und Chlor in ihren elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und auch keine sterischen Bevorzugung zu erkennen ist, ist es nicht möglich, die Richtung des Chlor-Shiftes vorherzusagen. Eine Konkurrenz beider Wege muß ebenso in Betracht gezogen werden. Eindeutige Aussagen zum Mechanismus konnten durch Verfolgung des Reaktionsablaufs mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie (-60°C) gewonnen werden. Danach erfolgt zunächst die Trifluormethylierung des Disilans, wobei das gebildete CF<sub>3</sub>Me(Cl)SiSiMeCl<sub>2</sub> als komplexiertes Molekül vorliegt (Abb. 4.6). Die Komplexierung erfolgt dabei selektiv auf der trifluormethylierten Seite, was sich in einem ausgeprägten Hochfeldshift und der Verbreiterung der <sup>29</sup>Si-Resonanz der CF<sub>3</sub>Si-Einheit äußert. Die Resonanz der SiMeCl<sub>2</sub>-Gruppe ist dagegen mit einem Wert von +15.7 ppm nahezu unbeeinflusst und läßt die Quartett-Feinstruktur infolge der <sup>3</sup>J(SiF)-Kopplung gut erkennen.


 Abb. 4.6: <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bei -40°C


In wesentlich geringeren Anteilen sind in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren 2 weitere Resonanzen zu erkennen, wovon eine dem symmetrischen Disilan [CF<sub>3</sub>Me(Cl)Si]<sub>2</sub> zugeordnet werden kann ( $\delta^{19}\text{F}$  -60.6 ppm,  $^2\text{J}(\text{SiF})$  48.0 Hz). Die <sup>29</sup>Si-NMR-Linien sind stark verbreitert und gleichfalls hochfeldverschoben ( $\delta^{29}\text{Si}$  ca. -43 ppm), was ebenfalls für eine Komplexierung durch das Phosphan spricht. Die Koordination bedingt zudem eine deutliche Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen. Oberhalb ca. -20°C zersetzt sich das asymmetrische Disilan langsam zu dem bekannten Produktspektrum, in dem CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> eindeutig identifiziert werden konnte, während MeSiCl<sub>3</sub> nicht auftrat. Die Richtung des Chlor-Shifts ist somit durch Übertragung des Chlors auf das lewis-acidere Silicium (Ausbildung von MeSiCl und CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub>) gegeben.

Der oligomere Rückstand resultiert vermutlich aus Insertionsreaktionen des MeSiCl in SiCl-Funktionen, wobei die Reaktion mit CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> zu CF<sub>3</sub>-Oligosilanen führt.

Bei der Umsetzung von Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> mit Aminen in Gegenwart von CF<sub>3</sub>Br wurden überraschenderweise keine trifluormethylierten Silane erhalten. Vielmehr scheint die Reaktion in der von *Roewer* und *Herzog* beschriebenen Weise abzulaufen [66], ohne daß eine Reaktion der

Silylene mit CF<sub>3</sub>Br eintritt. Dementsprechend muß sich die Reaktivität des Silylens ClSiMe deutlich von der der Silylene CF<sub>3</sub>SiCl und SiCl<sub>2</sub> unterscheiden. Eine ausführlichere Diskussion der Eigenschaften der Silylene erfolgt im nachfolgenden Kapitel.

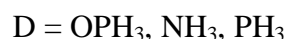
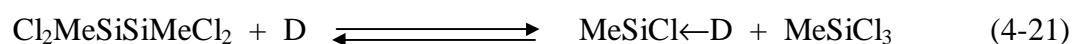
Im Gegensatz zu der basenkatalysierten Umlagerung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, welche in guten Ausbeuten Bis-(trifluormethyl)silane zugänglich macht, ergibt sich aus der Spaltungsreaktion des Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> kein präparativer Vorteil, da die isolierten Produkte durch einfache Trifluormethylierung von MeSiCl<sub>3</sub> zu erhalten sind. Die wesentlich interessanteren oligomeren Einheiten konnten weder durch Destillation noch durch Extraktion aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

### 4.3.3 Diskussion des Reaktionsmechanismus

Von entscheidender Bedeutung für die formulierten Reaktionsmechanismen sind im wesentlichen zwei Punkte,

- a) die Disproportionierung des Disilans unter Basenkatalyse zu einem tetravalenten Monosilan und einem donorstabilisiertem Silylen,
- b) das unterschiedliche chemische Verhalten der Silylene.

Die Spaltung der SiSi-Bindung unter dem Einfluß von Lewis-Basen kann experimentell bisher nur anhand der Spaltungsprodukte nachgewiesen werden. Eine spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufes, insbesondere der Nachweis der Donor-stabilisierten Silylene, ist aufgrund der hohen Reaktivität dieser Intermediate schwierig. Infolgedessen werden theoretische Betrachtungen, wie sie von *Engels* und *Hildebrandt* an dem Modellsystem



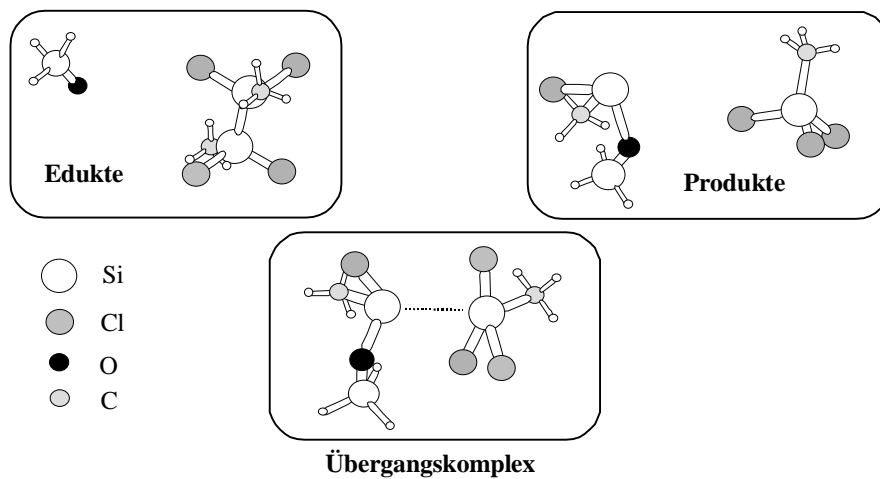
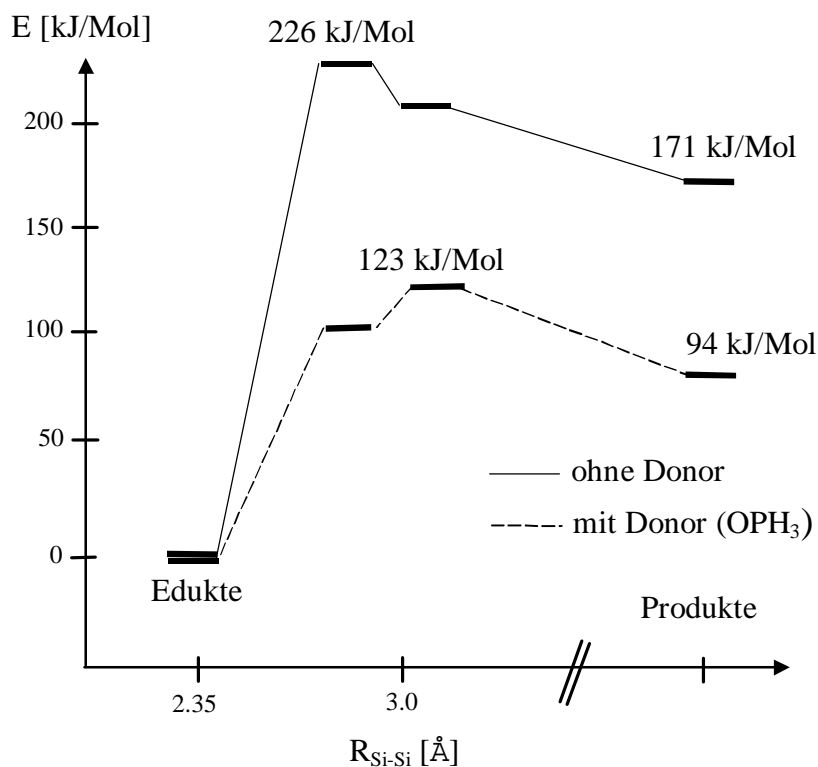
durchgeführt wurden [71], zur Aufklärung des möglichen Reaktionsweges herangezogen. Aus Gründen der praktischen Durchführbarkeit wurden nur einfache Donormoleküle gewählt, die aber die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des experimentellen Systems berücksichtigen.

Aus dem nach DFT-Methoden berechneten Reaktionsprofil der Disproportionierung wird deutlich, daß die Energiebarriere der SiSi-Spaltung *mit* Donor gegenüber der Disproportionierung *ohne* Donor erheblich abgesenkt wird (Tabelle 4.5, Abb. 4.7), also die Bindungsspaltung erleichtert wird. Für das Reaktionssystem Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> bzw. Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>/ P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> kann ebenfalls von einer Wechselwirkung des Phosphans und anschließender Bindungsspaltung ausgegangen werden, wobei die niedrige Barriere der NH<sub>3</sub>-induzierten SiSi-Spaltung auf eine Komplexierung durch die freien Elektronenpaare der Aminofunktionen hinweist.

Tabelle 4.5: Energiewerte [kJ/ Mol] der Disproportionierung von Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>

	ohne Donor	OPH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>
Barriere der Disproportionierung <sup>a</sup>	226	123	109	184
Reaktionsenergie der Dispr. <sup>a</sup>	171	88	71	138
Barriere der Insertion <sup>b</sup>	55	35	38	46

a) bezogen auf die Edukte, b) bezogen auf die Produkte der Disproportionierung

 Abb. 4.7: Reaktionsprofil der Disproportionierung von Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> mit OPH<sub>3</sub> und ohne Donor (B3-LYP/ 6-31G\*\*)


Berechnungen für das Modellsystem Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>/ OPH<sub>3</sub> zeigen, daß die Barriere für die Disproportionierung auf 97 kJ/ Mol absinkt, also um 20 kJ/ Mol gegenüber Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> verringert ist. Gleichzeitig steigt dagegen die Barriere für die Insertion (Rückreaktion) auf 73 kJ/ Mol an und ist damit fast doppelt so hoch wie die vergleichbare Insertionsbarriere beim Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (Tabelle 4.5). Die Insertionsreaktion ist nahezu unabhängig von der Art des Donors, wird jedoch von den Substituenten am Silylen beeinflusst. Anhand der berechneten Stabilisierungsenergien verschiedener Silylen-Donorkomplexe konnte gezeigt werden, daß potentielle CF<sub>3</sub>-substituierte Silylene im Vergleich zu Methyl- und auch Chlor-substituierten Silylenen deutlich stärker stabilisiert werden (Tabelle 4.6).

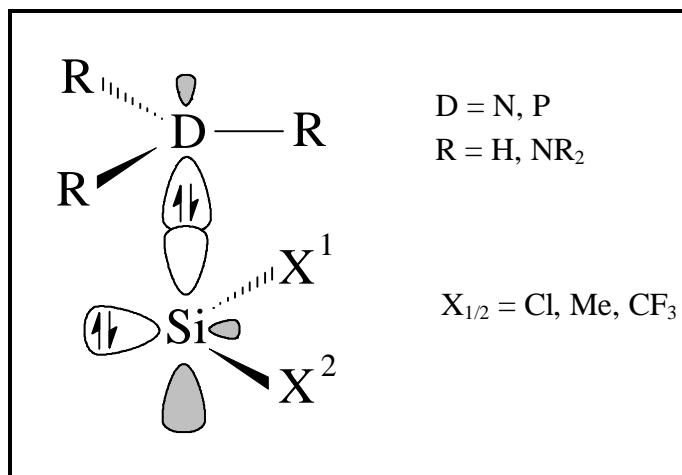


Tabelle 4.6: Stabilisierungsenergien der Silylen-Donorkomplexe von MeSiCl, SiCl<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si

Donor Moleküle	Silylen		
	SiCl <sub>2</sub>	MeSiCl	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si
NH <sub>3</sub>	102	100	177
PH <sub>3</sub>	27	33	104
PH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	53	57	139
NH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	79	78	155
PH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	72	-	156
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PH	87	-	162
P(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	100	-	197
(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P	110	-	192
P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	88	-	120
(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P	71	-	162

Energien in kJ/ Mol, **P**: Koordination über Phosphor, **N**: Koordination über Stickstoff.

Die hohe Stabilisierungsenergie des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si resultiert aus der hohen Lewis-Acidität des Siliciums und damit verbunden einer stärkeren Wechselwirkung des Donors mit dem leeren p-Orbital des Siliciums. Die Energiewerte für die Stabilisierung mit P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> weisen auf eine Koordination des Silylens über den Stickstoff hin. Bei Koordination über den Phosphor verringert sich die Stabilität um 42 kJ/ Mol.

Die berechneten Energiewerte, sowohl für die Disproportionierung der Disilane wie auch für die Stabilisierung der Silylene durch Donormoleküle, zeigen deutlich, daß die Gründe für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Silylene SiCl<sub>2</sub> und MeSiCl in den unterschiedlichen Insertionsbarrieren zu suchen sind. MeSiCl wird nach den Berechnung eher zur Rückreaktion

(Insertion in SiCl-Bindungen) neigen, wohingegen das mehr nucleophile SiCl<sub>2</sub> aufgrund der hohen Barriere der Insertion eher mit dem elektronenarmen CF<sub>3</sub>Br reagiert. Daraus folgt, daß im Reaktionssystem Disilan/ NR<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br ausgehend von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> die Trifluormethylsilane CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>Br bzw. CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> gebildet werden, bei der Umsetzung von Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> jedoch keine Insertionsprodukte von MeSiCl in CF<sub>3</sub>Br gefunden werden. Für das Silylen CF<sub>3</sub>SiCl, das aus der Reaktion des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br resultiert, kann trotz der wohl erhöhten Lewis-Acidität ein ähnliches Reaktionsverhalten erwartet werden, wie es für SiCl<sub>2</sub> gefunden wird.

Disilan	Silylen	Rkt.-Partner	Produkte
Cl <sub>3</sub> SiSiCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> Br	CF <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> Br/ CF <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>
CF <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> SiCl	CF <sub>3</sub> Br	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiClBr/ (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>
MeCl <sub>2</sub> SiSiCl <sub>2</sub> Me	MeSiCl	R <sub>3</sub> SiCl	[MeSiCl]-Oligosilane
CF <sub>3</sub> Me(Cl)SiSiCl <sub>2</sub> Me	MeSiCl	R <sub>3</sub> SiCl/ CF <sub>3</sub> MeSiCl <sub>2</sub>	[SiMe(CF <sub>3</sub> /Cl)]-Oligosilane

Obwohl das chemische Verhalten der donorstabilisierten Silylene nach theoretischer Betrachtung mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, ist eine präzise Voraussage über den Reaktionsablauf in kondensierter Phase nur schwer möglich. Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse können eine zusätzliche Stabilisierung oder Destabilisierung der Komplexe bewirken und damit das Reaktionsverhalten entscheidend beeinflussen. Somit sind auch experimentelle Ergebnisse aus den Reaktionen der freien Silylene SiX<sub>2</sub> (X = F, Cl) [72, 73] und MeSiOMe [74] nicht auf das System übertragbar.

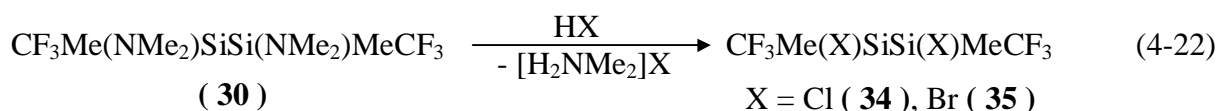
Trotz der scheinbaren Unterschiede in der elektronischen Struktur der Silylene muß davon ausgegangen werden, daß die verschiedenen Reaktionskanäle (Insertion in SiCl vs. Addition von CF<sub>3</sub>Br) stets miteinander konkurrieren werden. So ist es auch zu erklären, daß bei der Spaltung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> nicht die vollständige theoretische Menge an Monosilanen entsteht, sondern auch ein geringer Anteil von perchlorierten Oligosilanen durch Insertion in SiCl-Bindungen gebildet wird.



#### 4.3.4 Die Disilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSi(X)MeCF<sub>3</sub> und CF<sub>3</sub>Me(X)SiSiMeX<sub>2</sub>

Von besonderem Interesse im Hinblick auf die basenkatalysierte Umlagerung von Disilanen sind die Disilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSi(X)MeCF<sub>3</sub> ( X = Cl, Br): Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften der CF<sub>3</sub>-Gruppe und des Halogens können auch ähnliche Eigenschaften der SiSi-Bindung erwartet werden, wobei die Lewis-Acidität des Siliciums im Vergleich zum MeCl<sub>2</sub>SiSiCl<sub>2</sub>Me eher größer ist. In Analogie zur Reaktion des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> bzw. Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> sollte bei Zugabe von Lewis-Basen donorstabilisiertes CF<sub>3</sub>SiMe als Intermediat auftreten, das durch Insertion in SiCl-Bindungen neue SiSi-Bindungen aufbauen kann, wohingegen eine Umsetzung mit CF<sub>3</sub>Br zu Bis(trifluormethyl)silanen nicht oder nur im untergeordneten Maße zu beobachten sein sollte.

Die Darstellung der Disilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSi(X)MeCF<sub>3</sub> ( X = Cl ( **34** ), Br ( **35** )) erfolgte durch Deaminierung von ( **30** ) mit HX:



Bei Anwesenheit der von ( **30** ) nur schwer abtrennbaren Dimethyl-ammoniumchloriden entstehen bei der Umsetzung mit HBr durch Austauschreaktionen zusätzlich die gemischten Halogendisilane CF<sub>3</sub>Me(Cl/Br)SiSi(Cl/Br)MeCF<sub>3</sub> ( **34a** ) (<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum Abb. 4.8).

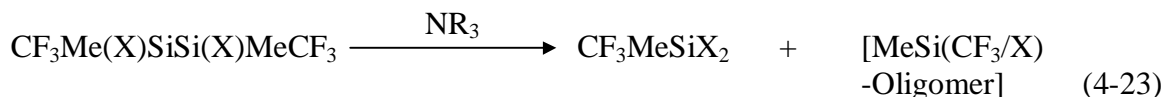
Da bei der Trifluormethylierung von [ClMe(NMe<sub>2</sub>)Si]<sub>2</sub> neben ( **30** ) auch das monotrifluormethylierte Disilan CF<sub>3</sub>Me(NMe<sub>2</sub>)SiSi(NMe<sub>2</sub>)MeCl ( **31** ) entsteht, sind die Mono(trifluormethyl)disilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSiMeX<sub>2</sub> ( **36a-f** ) im Produktgemisch der Disilane ( **34** ) und ( **35** ) vorhanden. Nach Deaminierung mit HBr unter Anwesenheit von Ammoniumchloriden konnten alle gemischten Halogendisilane NMR-spektroskopisch identifiziert werden (Tabelle 4.7).

Infolge der Asymmetrie der Siliciumatome durch die vier unterschiedlichen Substituenten der CF<sub>3</sub>Me(X)Si-Gruppen werden die Diastereomere der Bis(trifluormethyl)disilane (meso/ racem.-Form) als doppelter Satz von Resonanzen in den <sup>19</sup>F- bzw. <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wiedergegeben (Abb. 4.8, Tabelle 4.7, I und II). Die asymmetrisch substituierten Mono(trifluormethyl)disilane ( **36b** ) und ( **36e** ) treten wiederum als Diastereomerenpaare auf.

Neben den Trifluormethylverbindungen konnten auch alle Disilane der Reihe Me<sub>2</sub>X<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> ( X = Cl, Br ) über <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie beobachtet werden (siehe Tabelle 4.8, Kap. 4.4), was auf noch vorhandene Anteile nicht trifluormethylierter Amino-halogendisilane oder aber auf den Abbau von CF<sub>3</sub>-Gruppen schließen läßt.

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches in die einzelnen Komponenten ist destillativ nicht möglich, allenfalls gelingt eine Anreicherung der etwas leichter flüchtigen Chlordisilane gegenüber den Bromderivaten. Für die weiteren Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Trifluormethyl(halogen)disilane wurde jeweils das Gemisch dieser Verbindungen eingesetzt, wobei die Anteile der verschiedenen Disilane variiert wurden.

Die Reaktion von CF<sub>3</sub>Me(X)SiSi(X)MeCF<sub>3</sub> (bzw. CF<sub>3</sub>Me(X)SiSiMeX<sub>2</sub>) mit Aminen führt in erster Linie zu dem erwarteten flüchtigen Produkt CF<sub>3</sub>MeSiX<sub>2</sub> und einem schwer flüchtigen Rückstand, der nach NMR-spektroskopischer Untersuchung CF<sub>3</sub>MeSi- und CF<sub>3</sub>MeSiX- sowie nicht trifluormethylierte MeSiX- bzw. MeSiX<sub>2</sub>-Einheiten enthält.



Die chemischen Verschiebungen sowie die SiF-Kopplungskonstanten des Rückstandes zeigen ähnliche Werte wie die Verbindungen, die bei der Umsetzung von Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br erhalten wurden. Die für CF<sub>3</sub>SiSi-Systeme charakteristischen <sup>3</sup>J(SiF)-Fernkopplungen führen aufgrund ihrer geringen Größe meist nur zu einer Verbreiterung der Signale. Erschwerend macht sich neben der hohen Anzahl der möglichen Produkte die mit zunehmender Kettenlänge steigende Anzahl der Isomere bemerkbar, so daß eine hohe Signaldichte resultiert.

Variation der Basen sowie der Reaktionstemperatur, z.B. N-Methylimidazol bei RT oder PPh<sub>4</sub>X bei 100°C, führten zu keiner wesentlichen Veränderung der Produktzusammensetzung. Die Umsetzung der Disilane mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br ergab nach Aufarbeitung der flüchtigen Produkte neben HCF<sub>2</sub>X und HCF<sub>3</sub> hohe Anteile von monomeren CF<sub>3</sub>SiF-Silanen, die auf Zersetzung von Bis(trifluormethyl)silanen hinweisen; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeSiX oder aber (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiX konnten nicht identifiziert werden.

Abbildung 4.8: <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Halogendisilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSi(X)MeCF<sub>3</sub>, X = Cl, Br

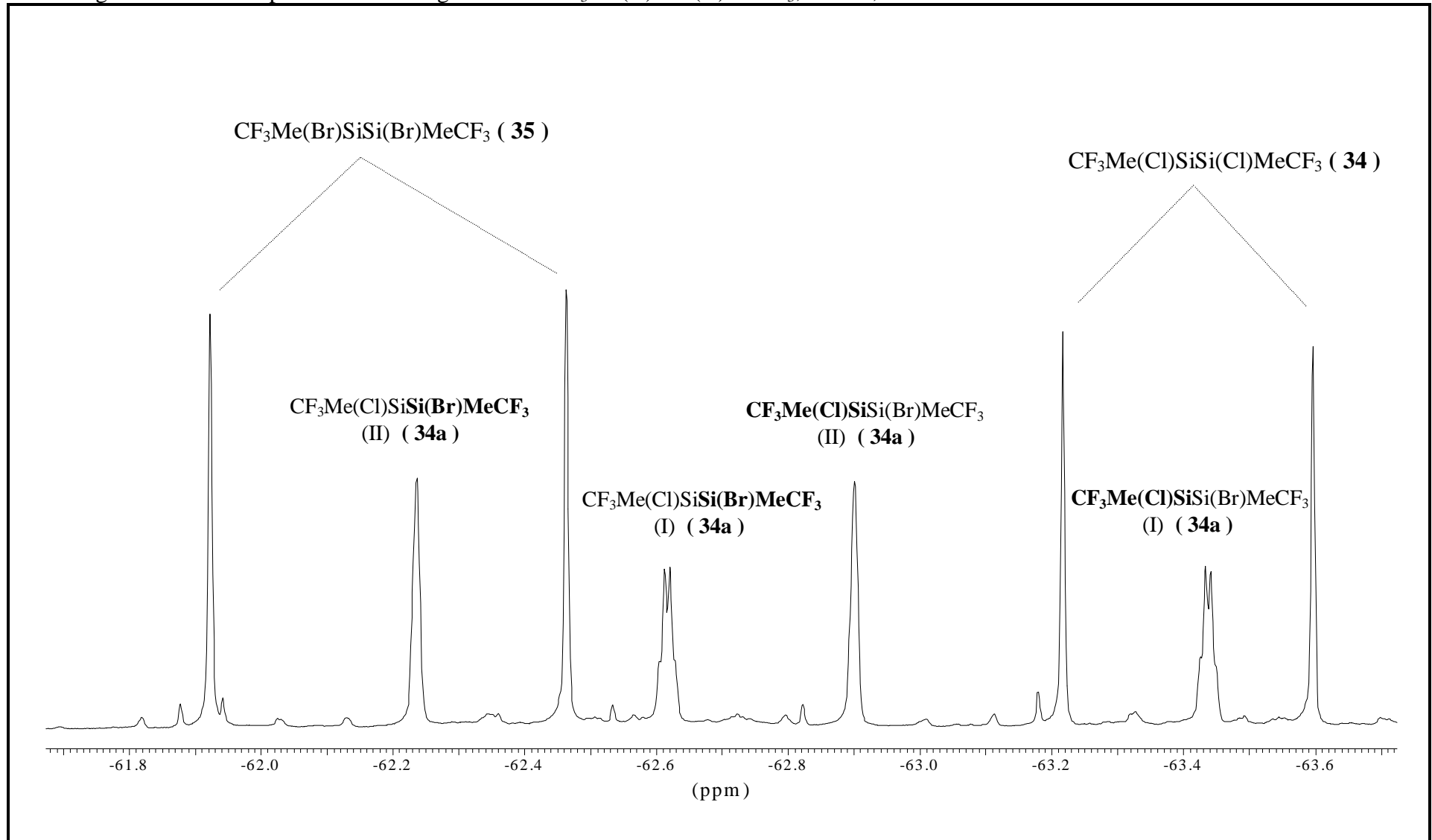


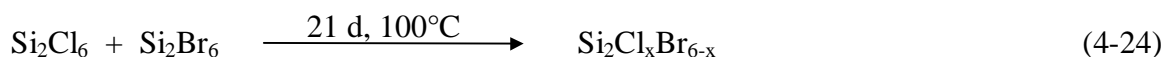
Tabelle 4.7: NMR- Parameter der Disilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSi(X)MeCF<sub>3</sub> und CF<sub>3</sub>Me(X)SiSiMeX<sub>2</sub><sup>a</sup>

Disilan		$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$^2J(\text{SiF})$	$^3J(\text{SiF})$
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiClMeCF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	(I)	-63.2	+1.8	51.6	2.8
	(II)	-63.6	+1.3	51.2	3.0
CF <sub>3</sub> MeCl/BrSi-Br/ClMeCF <sub>3</sub> (34a)					
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiBrMeCF <sub>3</sub>	(I)	-63.4	+1.1	50.9	2.9
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiBrMeCF <sub>3</sub>	(I)	-62.6	-4.8	51.2	3.0
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiBrMeCF <sub>3</sub>	(II)	-62.9	+0.5	50.5	2.9
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiBrMeCF <sub>3</sub>	(II)	-62.2	-5.0	51.2	2.9
CF <sub>3</sub> MeSiBr-SiBrMeCF <sub>3</sub> <sup>c</sup>	(I)	-62.5	-6.3	50.5	2.8
	(II)	-61.9	-7.0	50.2	2.8
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiCl <sub>2</sub> Me <sup>d</sup>	(I)	-63.4	-0.7	48.5	
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiCl <sub>2</sub> Me	(I)		+19.0		3.4
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiClBrMe	(I)	-63.1	-1.1	48.3	
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiClBrMe	(I)		+12.5		3.4
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiClBrMe	(II)	-63.0	-1.2	48.1	
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiClBrMe	(II)		-		
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiBr <sub>2</sub> Me	(I)	-62.7	-1.9	48.1	
CF <sub>3</sub> MeClSi-SiBr <sub>2</sub> Me	(I)		+3.8		3.4
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiCl <sub>2</sub> Me	(I)	-62.5	-6.8	47.5	
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiCl <sub>2</sub> Me	(I)		+18.2		3.4
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiClBrMe	(I)	-62.1	-7.2	48.0	
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiClBrMe	(I)		+10.9		3.4
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiClBrMe	(II)	-62.2	-7.0	48.1	
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiClBrMe	(II)		-		
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiBr <sub>2</sub> Me	(I)	-61.8	-7.7	47.5	
CF <sub>3</sub> MeBrSi-SiBr <sub>2</sub> Me	(I)		+2.9		3.2

a)  $\delta$  in [ppm], J in [Hz], CDCl<sub>3</sub>, b)  $\delta^1\text{H}$  0.93 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (Me) -3.4 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CF<sub>3</sub>) 127.9 ppm,  $^1J(\text{CF})$  319.4 Hz,  $^1J(\text{SiCH}_3)$  54.7 Hz; c)  $\delta^1\text{H}$  1.04 ppm; d)  $\delta^1\text{H}$  (CH<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub>) 1.02 ppm,  $\delta^1\text{H}$  (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>) 1.06 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub>) -4.0 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>) 5.8 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (CF<sub>3</sub>) 128.8 ppm,  $^1J(\text{CF})$  319.8 Hz; keine Aufspaltung bei b) und d) durch Anwesenheit von Halogenidionen (siehe Kapitel 4.4).

#### 4.4 Austauschverhalten "lewis-acider" Disilane

Halogen-Austauschphänomene sind eine charakteristische Eigenschaft lewis-acider Disilane. Relativ zu Organodisilanen wird der Ligandenaustausch der Halogene ohne Katalysator und bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erreicht. So fanden *Schmölzer* und *Hengge* alle gemischten Halogendisilane Si<sub>2</sub>Cl<sub>x</sub>Br<sub>6-x</sub> bei der Umsetzung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit Si<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> [75]:



Die Reaktionszeit von 21 Tagen ist deutlich kürzer als der beobachtete Halogenaustausch zwischen Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und SiBr<sub>4</sub>, der nach 35 Tagen bei 100°C nur geringe Mengen an Si<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> und SiCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> liefert. Der sehr langsame Austausch ermöglicht die Isolierung der Halogendisilane durch rasche Destillation.

Nach eigenen Untersuchungen wird das Equilibrierungsgleichgewicht zwischen Me<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> und BBr<sub>3</sub> nahezu nach 4 Tagen bei 130°C erreicht, eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 7 Tage bei gleichzeitiger Steigerung der Temperatur auf 145°C ändert nur geringfügig die Produktverteilung (<sup>29</sup>Si-NMR siehe Tab. 4.8).

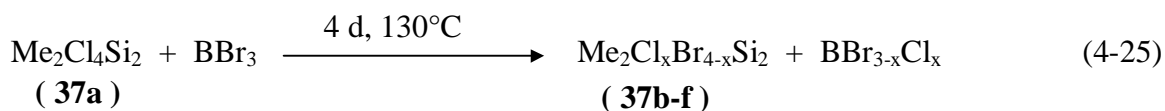


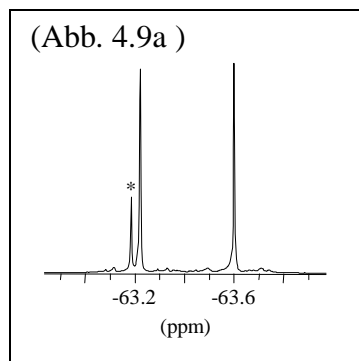
Tabelle 4.8: <sup>29</sup>Si-Resonanzen der Disilane Me<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>x</sub>Br<sub>4-x</sub> ( **37a-f** )

Disilan		δ <sup>29</sup> Si	[76]
MeCl <sub>2</sub> Si-SiCl <sub>2</sub> Me	( <b>37a</b> )	+18.1	+17.7
<b>MeCl<sub>2</sub>Si</b> -SiClBrMe	( <b>37b</b> )	+17.4	+17.5
<b>MeCl<sub>2</sub>Si</b> -SiBr <sub>2</sub> Me	( <b>37c</b> )	+16.3	+16.3
MeCl <sub>2</sub> Si- <b>SiClBrMe</b>	( <b>37b</b> )	+12.3	+12.4
MeClBrSi-SiClBrMe (I)	( <b>37d</b> )	+11.6	+11.4
MeClBrSi-SiClBrMe (II)	( <b>37d</b> )	+11.7	+11.6
MeBr <sub>2</sub> Si- <b>SiClBrMe</b>	( <b>37e</b> )	+10.6	+10.7
MeCl <sub>2</sub> Si- <b>SiBr<sub>2</sub>Me</b>	( <b>37c</b> )	+5.1	+5.2
<b>MeBr<sub>2</sub>Si</b> -SiClBrMe	( <b>37e</b> )	+4.6	+4.6
MeBr <sub>2</sub> Si-SiBr <sub>2</sub> Me	( <b>37f</b> )	+3.6	+3.6

δ in [ppm], CDCl<sub>3</sub>

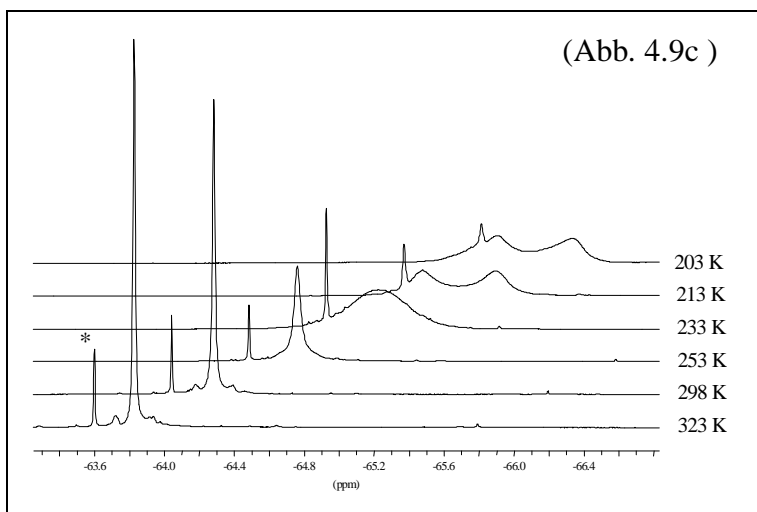
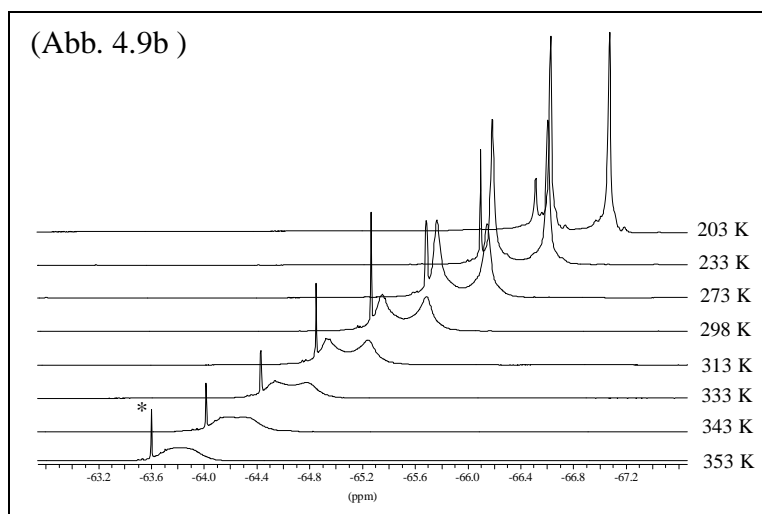
Im Fall des Bis(trifluormethyl)disilans CF<sub>3</sub>Me(Cl)SiSi(Cl)MeCF<sub>3</sub>, das aufgrund der asymmetrischen Substitution in zwei isomeren Formen (meso-, rac.-Form) vorliegt, kann bereits auf der NMR-Zeitskala ein Halogenaustausch beobachtet werden, der durch Halogenidionen katalysiert wird.

In halogenidfreien Lösungen zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum für die beiden Diastereomere des CF<sub>3</sub>Me(Cl)SiSi(Cl)MeCF<sub>3</sub> 2 scharfe Linien von nahezu gleicher Intensität (Abb. 4.9a, T = 298 K).



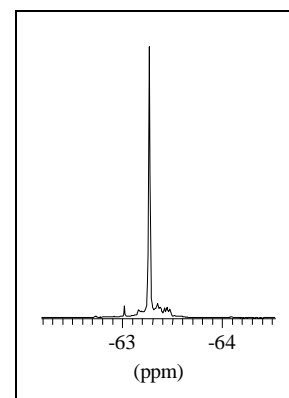
\* = CF<sub>3</sub>Me(Cl)SiSiCl<sub>2</sub>Me

Katalytische Spuren von Chloridionen führen in einem wenig polaren Medium wie Toluol-d<sup>8</sup> (Abb. 4.9b) bei Raumtemperatur zur Verbreiterung der Signale, wobei die Koaleszenztemperatur bei ca. 340 K erreicht wird. Das Signal des weniger lewis-aciden CF<sub>3</sub>MeClSiSiCl<sub>2</sub>Me zeigt unter diesen Bedingungen keine Verbreiterung.



Anders liegen die Verhältnisse bei Einsatz des stärker polaren Lösungsmittels CDCl<sub>3</sub> (Abb. 4.9c): Schon bei 233 K ist Koaleszenz der Resonanzen zu verzeichnen, die selbst bis zur meßtechnisch bedingten tiefsten Temperatur von 203 K für eine Verbreiterung sorgt. Bei Raumtemperatur sind die Signale vollständig zu einer scharfen Linie zusammengefallen.

Der Austauschprozeß kann auch durch [PPh<sub>4</sub>]Br katalysiert werden, wobei selbst bei hohen Bromid-Konzentrationen kein Einbau von Brom zu gemischten Halogendisilanen CF<sub>3</sub>Me(Cl/Br)SiSi(Cl/Br)MeCF<sub>3</sub> beobachtet wird und somit von einem intramolekularen Prozeß ausgegangen werden muß. Die katalytische Wirksamkeit der Halogenidionen wird durch die Zugabe geringer Mengen [PPh<sub>4</sub>]Cl zu der Toluol-Lösung bestätigt, welche einen vollständigen Austausch schon bei 298 K bewirkt (Abb. 4.9d).



Die NMR-Spektren von Mischungen der verschiedenen Trifluormethyl-halogendisilane zeigen deutlich den Einfluß der Substitution auf den Austauschprozeß. Unter ansonsten gleichen Bedingungen sind auch die Mono(trifluormethyl)disilane CF<sub>3</sub>Me(X)SiSiMeX<sub>2</sub> einbezogen, wobei die Koaleszenz der Signale allerdings erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht wird. Ferner tauschen die Bromdisilane schneller als die entsprechenden Chlorsilane aus. Insgesamt läßt sich für die Austauschgeschwindigkeit folgende Abstufung feststellen:



sowie  $\text{X} = \text{Br} > \text{Cl}$

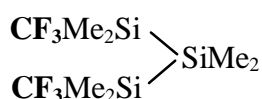
Die den Austausch beschleunigende höhere Acidität bei CF<sub>3</sub>-Substitution ist im Einklang mit theoretischen Rechnungen. Andere Verhältnisse liegen bei den Aminodisilanen XMe(NR<sub>2</sub>)SiSi(NR<sub>2</sub>)MeX (X = Cl, CF<sub>3</sub>; R = Me, Et) vor, bei denen durch die elektronenliefernden Eigenschaften der Aminofunktionen das Elektronendefizit am Silicium weitgehend ausgeglichen wird. Auch unter Halogenidionenkatalyse werden keine Hinweise für Austauschprozeße gefunden. Dagegen sollte auch beim Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ein Austausch erfolgen, der sich NMR-spektroskopisch allerdings nicht bemerkbar macht.

Die Neigung der Disilane zu Halogenaustauschreaktionen läßt sich in Zusammenhang mit der basenkatalysierten SiSi-Spaltung bringen: Durch Koordination mit einem starken Donor ist die Abspaltung des Chlor- bzw. Bromatoms nicht mehr reversibel, sondern erfolgt irreversibel unter SiSi-Bindungsspaltung. Daraus lassen sich auch die Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Oligosilanen verstehen: Während Cl<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> bzw. [CF<sub>3</sub>Me(X)Si]<sub>2</sub> mit [PPh<sub>4</sub>]X erst bei erhöhten Temperaturen reagieren, gelingt die SiSi-Bindungsspaltung der Disilane mit Aminen schon bei Raumtemperatur.

## 4.5 Trifluormethyl-Oligosilane

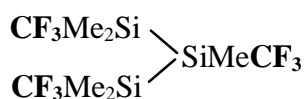
Die Darstellung CF<sub>3</sub>-substituierter Tri-, Tetra- oder Hexasilane kann durch Trifluormethylierung der entsprechenden Chlor-Derivate erfolgen. Unter Berücksichtigung der sterischen und elektronischen Gegebenheiten der Übertragungsreaktion (siehe Kap. 2.2) sind methylierte Oligosilane am ehesten geeignet.

Mit steigender Anzahl der zu übertragenden CF<sub>3</sub>-Gruppen nimmt die Ausbeute an vollständig trifluormethylierten Oligosilanen ab, wobei auch partiell trifluormethylierte Produkte wie z.B. ( **38a** ) beobachtet werden. Die Isolierung der hochsiedenden Silane aus dem Reaktionsgemisch ist schwierig, so daß beispielsweise MeSi(SiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( **40** ), CF<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( **41** ) oder [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(SiMe)<sub>2</sub>[SiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> ( **42** ) nur noch durch Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden konnten.

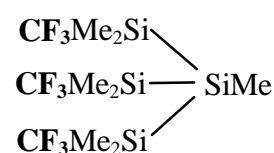


( **38** )

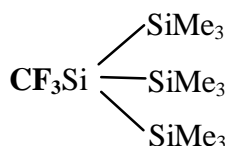
( **38a** ) CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>)SiMe<sub>2</sub>Cl



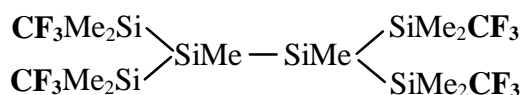
( **39** )



( **40** )



( **41** )



( **42** )

Durch die Synthese von 1,2,3-Tris(trifluormethyl)-pentamethyltrisilan ( **39** ) konnte gezeigt werden, daß eine Trifluormethylierung von zentralen SiMeCl-Einheiten ohne SiSi-Bindungsspaltung durchführbar ist. Dies ist auf die geringe Acidität des zentralen Siliciums zurückzuführen, wobei der Umsatz der Trifluormethylierung mehr durch sterische Einflüsse gesteuert wird. Die Trifluormethylierung endständiger SiMe<sub>2</sub>Cl-Funktionen erfolgt wie bei den Disilanen ohne Schwierigkeiten, so daß partiell trifluormethylierte Oligosilane nur in geringen Mengen auftreten.

Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen ( **38** - **42** ) kann wie bei den Disilanen vollständig über NMR-Spektroskopie abgesichert werden (Tab. 4.9). Vor allem Fernkopplungen über das SiSi-Gerüst hinweg erlauben eine eindeutige Zuordnung der Strukturelemente.

In den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren sind die zentralen Silicium-Einheiten (SiMe und SiMe<sub>2</sub>) gegenüber den endständigen CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si-Gruppen deutlich hochfeldverschoben, wobei Werte bis zu -92 ppm erreicht werden. Demgegenüber variieren die CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si-Gruppen nur geringfügig in einem Bereich von -4.5 bis -9.1 ppm und sind somit leicht tieffeldverschoben im Vergleich zu CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.



Tabelle 4.9: NMR-Parameter CF<sub>3</sub>-substituierter Oligosilane

Chemische Verschiebung in [ppm], Kopplungskonstanten in [Hz]

Oligosilan		$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Me)	$\delta^{13}\text{C}$ (CF <sub>3</sub> )	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{SiF})$	$^3J(\text{SiF})$
(CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si <sup>A</sup> ) <sub>2</sub> Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> <sup>a</sup>	<b>(38)</b>	A	0.35	-6.7	133.0	-60.7	-8.8	324.1	36.7
		B	0.32	-7.5			-49.7		2.3
(CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si <sup>A</sup> )Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> (Si <sup>C</sup> Me <sub>2</sub> Cl) <sup>b</sup>	<b>(38a)</b>	A	0.36	-6.5	133.1	-60.8	-9.1	324.2	36.4
		B	0.29	-7.7			-46.7		2.2
		C	0.54	2.6			25.9		
(CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si <sup>A</sup> ) <sub>2</sub> Si <sup>B</sup> MeCF <sub>3</sub> <sup>c</sup>	<b>(39)</b>	A	0.49	-6.9/ -7.0	131.6	-60.7	-9.3	322.1	40.0
		B	0.54	-11.8	132.8	-51.7	-38.1	323.0	37.1
MeSi <sup>A</sup> (Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	<b>(40)</b>	A	0.38	-13.6			-92.6		2.2
		B	0.44	-5.1	132.7	-60.9	-5.1	323.6	37.1
CF <sub>3</sub> Si <sup>A</sup> (Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>e</sup>	<b>(41)</b>	A			136.7	-41.2	-66.6	327.2	27.5
		B	0.27	0.5			-12.3		4.5
[CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si <sup>A</sup> ] <sub>2</sub> (Si <sup>B</sup> Me) <sub>2</sub> [SiMe <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <sup>f</sup>	<b>(42)</b>	A	0.45	-4.4/ -4.6	132.6	-60.2	-4.6	325.2	36.9
		B	0.10	-9.6			-81.4		g)

CDCl<sub>3</sub>, TMS bzw. CFC<sub>3</sub> ext. Lock; **a)**  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  42.1 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  46.1 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCF}_3)$  69.8 Hz,  $^1J(\text{SiSi})$  73.5 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  2.0 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  3.3 Hz,  $^4J(\text{CF})(\text{F}_3\text{CSiSiCH}_3)$  0.6 Hz,  $^4J(\text{SiF})$  0.7 Hz; **b)**  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3\text{Cl})$  47.1 Hz,  $^3J(\text{CF})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  5.9 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{H}_3\text{CSiCF}_3)$  3.3 Hz,  $^1J(\text{SiSi})(\text{CF}_3\text{SiSiMe}_2)$  72.8 Hz,  $^1J(\text{SiSi})(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl})$  84.0 Hz; **c)**  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  3.8 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  3.3 Hz; **d)**  $^1J(\text{SiSi})$  63.0 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  3.2 Hz; **e)**  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  46.8 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  6.7 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  2.7 Hz; **f)**  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  3.2 Hz; **g)**  $^3J(\text{SiF})$  nicht aufgelöst.

Nahezu konstant ist chemische Verschiebung der CF<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ( $\delta = -60$  ppm), die dazu gehörigen <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstanten sind mit 36 bis 37 Hz charakteristisch für die terminalen CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si-Gruppen, während die zentrale MeSiCF<sub>3</sub>-Einheit des Trisilans ( **39** ) eine um ca. 3 Hz größere Konstante aufweist. Die <sup>1</sup>J(SiSi)-Kopplungskonstante liegt im typischen Bereich methylierter Oligosilane [77] und ist etwas kleiner als bei den Chlor-Derivaten. Der besondere Einfluß von mehrfacher Substitution mit SiMe<sub>3</sub>-Gruppen auf die CF<sub>3</sub>Si-Einheit wird in den NMR-Parametern von CF<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( **41** ) sichtbar. Während sich die chemischen Verschiebungen der Siliciumatome in den typischen Bereichen befinden, zeigen vor allem die NMR-Parameter der CF<sub>3</sub>-Gruppe ungewöhnliche Abweichungen von bisher bekannten Daten. So ist die <sup>19</sup>F-Resonanz um ca. 20 ppm tieffeldverschoben, einhergehend mit einer sehr kleinen <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstante von 27.5 Hz. Auch die Verschiebung in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterscheidet sich deutlich um ca. 4 ppm bei einer gleichzeitig vergrößerten <sup>1</sup>J(CF)-Kopplungskonstante. Da elektronische Gründe für die ungewöhnlichen Abweichungen der NMR-Parameter ausscheiden, ist dies allein auf die hohe sterische Belastung zurückzuführen, welche auf die CF<sub>3</sub>Si-Einheit einwirkt.

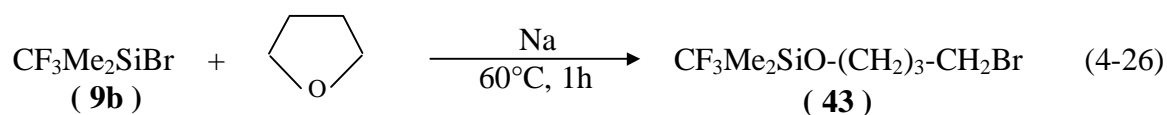
Die dargestellten Oligosilane zeichnen sich sowohl durch chemische als auch durch thermische Beständigkeit aus und sind in ihren Eigenschaften den permethylierten Vertretern ähnlich. Difluorcarben-Eliminierung oder Umlagerungsreaktionen des SiSi-Gerüsts konnten bei Temperaturen bis zu 150°C nicht nachgewiesen werden. Dementsprechend können für hochmolekulare trifluormethylierte Polysilane der Zusammensetzung [CF<sub>3</sub>MeSi]<sub>n</sub> vergleichbare Stabilitäten erwartet werden.

## 4.6 SiSi-Gerüstaufbau ausgehend von CF<sub>3</sub>-Monosilanen

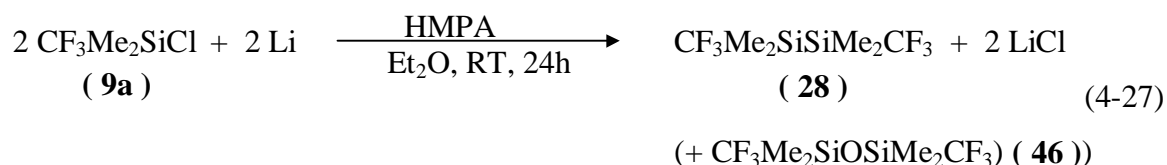
### 4.6.1 Reduktive Enthalogenerung

Als Modellreaktion für die Knüpfung von SiSi-Bindungen ausgehend von CF<sub>3</sub>-substituierten Monosilanen ist die Synthese des Disilans [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> ( **28** ) besonders geeignet, da einerseits das Monosilan CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiX (X = Cl, Br) gut verfügbar, andererseits das Kopplungsprodukt auch auf anderem Wege erhältlich und aufgrund charakteristischer NMR-Daten leicht zu identifizieren ist.

Die Umsetzung von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiCl bzw. CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiBr mit den Alkalimetallen Natrium oder Lithium führt unter üblichen Bedingungen (0°C - RT, Et<sub>2</sub>O oder THF) in keinem Fall zu dem Disilan. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur auf 60°C reagiert CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiBr mit Natrium nicht im Sinne einer Kopplungsreaktion, sondern unter Etherspaltung mit dem Lösungsmittel THF,



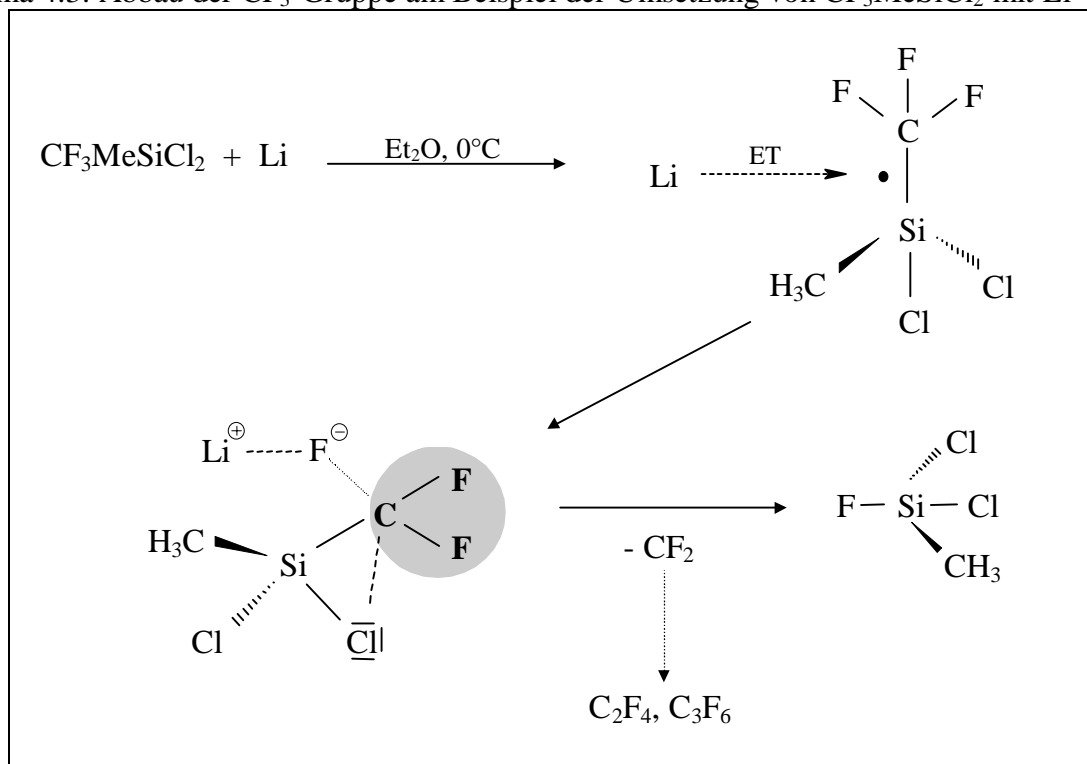
wobei ( **43** ) in einer auf -40°C gekühlten Falle isoliert werden kann. Die Zusammensetzung der Verbindung ist aufgrund NMR-spektroskopischer Daten eindeutig und zudem in Einklang mit der entsprechenden Reaktion von Me<sub>3</sub>SiCl mit THF und MgBr<sub>2</sub> [78]. Erst nach Zugabe stöchiometrischer Mengen HMPA konnte ( **28** ) nach 24stündiger Reaktion bei RT erhalten werden:



Der Einsatz von HMPA bewirkt zwar eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion, führt aber gleichzeitig zur Bildung von Siloxanen [79]. Dabei übersteigt der Produktanteil des Disiloxans CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ( **46** ) die Menge an [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>. Bei der Verwendung equimolarer Mengen von HMPA und Monosilan werden ca. 40% Disilan und 53% Disiloxan neben nicht umgesetztem Monosilan isoliert. Die Herabsetzung der HMPA-Menge führt nur zu geringeren Umsätzen, wobei der Anteil des Disilans nicht erhöht wird.

Versuche zum SiSi-Aufbau durch Umsetzung des Dichlorsilans CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> mit Alkalimetallen waren nicht erfolgreich. Überwiegend wurde ein Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppierung beobachtet, der sich auch durch Variation der Reaktionsbedingungen (apolare Medien, tiefe Temperaturen) nicht unterdrücken ließ. Somit wurden nur verschiedene Fluorsilane sowie die Difluorcarbonfolgeprodukte C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und c-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> registriert.

Der Abbau der Trifluormethylgruppe wird durch mehrere Faktoren begünstigt und durch einen Elektronentransfer vom Alkalimetall in das LUMO (σ\*-Orbital der SiC<sup>F</sup>-Bindung) eingeleitet (Schema 4.3).

Schema 4.3: Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe am Beispiel der Umsetzung von CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> mit Li


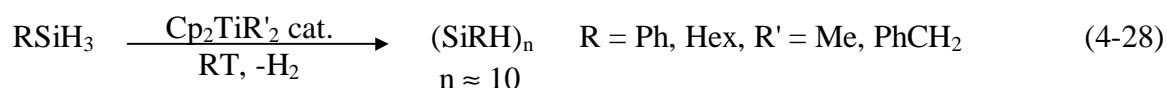
Das zusätzliche Elektron kann leicht von einem Fluor-Atom der CF<sub>3</sub>-Gruppe übernommen werden, wobei die negative Ladung durch das Lithium-Kation stabilisiert wird.

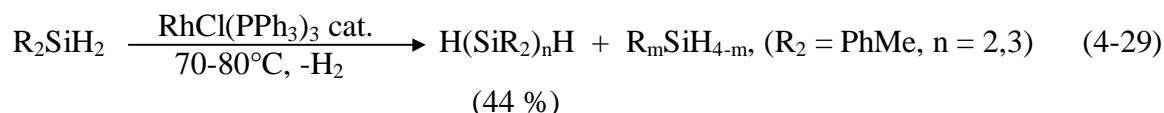
Durch die Polarisierung der CF<sub>3</sub>-Gruppe sowie durch die benachbarten freien Elektronenpaare der Chlor-Atome wird die CF<sub>2</sub>-Eliminierung erleichtert, zumal die Bildungstendenz der Folgeprodukte C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und c-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> sehr hoch ist. Unter den Produkten wurden keinerlei Hinweise auf Moleküle mit SiSi-Bindungen gefunden. Ein präparativer Zugang zu [CF<sub>3</sub>MeSi]-Polysilanen durch reduktive Enthalogenerung kann somit ausgeschlossen werden. Noch weniger Aussichten bestehen bei der Umsetzung von Bis(trifluormethyl)silanen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>, da die Tendenz zur CF<sub>2</sub>-Eliminierung noch wesentlich größer ist, die Reaktivität der SiX-Funktionen jedoch nicht.

Eine ausreichende Stabilität wird somit nur bei den Monohalogen-silanen CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiX gefunden, die aber wesentlich reaktionsträger sind und deren Umsetzung von Nebenprodukten begleitet wird. Damit beschränkt sich der präparative Nutzen der reduktiven Enthalogenerung allenfalls auf die Darstellung von Disilanen.

#### 4.6.2 Übergangsmetall-katalysierte Dehydrogenierung

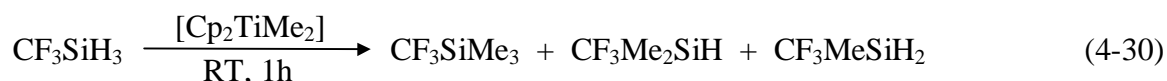
Die Oligomerisierung SiH-funktioneller Silane mittels Übergangsmetall-katalysierter Dehydrogenierung wurde überwiegend mit primären Silanen durchgeführt, die in ihrer Reaktivität die sekundären Silane um ein Vielfaches übertreffen und höhere Polymerisationsgrade zulassen [48a, b], z.B.:





Das Trifluormethyl-Derivat CF<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> kann aufgrund seines niedrigen Siedepunktes nur druckverflüssigt in geschlossenen Systemen eingesetzt werden, wohingegen die sekundären Silane CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>PhSiH<sub>2</sub> auch Reaktionen bei erhöhten Temperaturen (100°C) ermöglichen. Die Auswahl der Übergangsmetallkatalysatoren wurde auf Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>, ClRhPPh<sub>3</sub> und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> beschränkt, die bekannterweise mit primären und sekundären Silanen Kopplungsreaktionen eingehen [48a].

Die Reaktion von CF<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> mit Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub> führt je nach eingesetzter Menge an Katalysator ausschließlich zu Methylierungsprodukten:



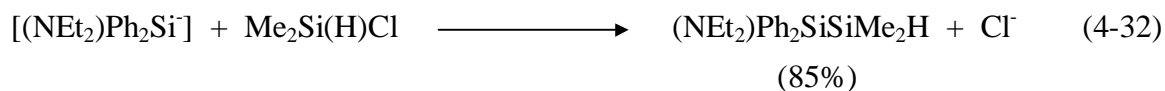
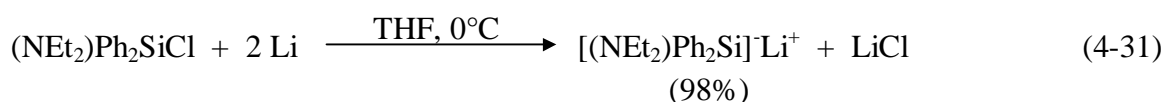
Hinweise auf Kopplungsprodukte konnten weder in den flüchtigen Fraktionen noch im Rückstand gefunden werden. Der Einsatz des Wilkinson-Katalysators ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> führte nach kurzer Reaktionszeit zur heftigen Detonation. Bei alternativer Reaktionsführung mit Et<sub>2</sub>O als Lösungsmittel wurde nach 4h bei RT eine deutliche Veränderung des Katalysators sichtbar, als flüchtige Produkte konnten jedoch nur Fluorsilane mit unbekannter Zusammensetzung erhalten werden. Mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zeigte CF<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> keine Reaktion, in allen Versuchen konnte nur das Edukt in unveränderter Form zurückerhalten werden.

Umsetzungen von CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub>PhSiH<sub>2</sub> mit den verschiedenen Übergangsmetallkatalysatoren verliefen ebenso ohne Erfolg, entweder wurde das Edukt in unveränderter Form zurückgewonnen oder es kam auch hier zur Ausbildung von Fluorsilanen.

Die Gründe für das Scheitern der Dehydrogenierung von CF<sub>3</sub>-Silanen sind einerseits in der Fluorophilie der Metalle (besonders Titan) zu suchen, die eine Difluorcarben-Eliminierung begünstigen, andererseits in der CF<sub>3</sub>-Substitution, die die elektronischen Eigenschaften der SiH-Bindung verändern.

### 4.6.3 Silyl-Anionen und -Radikale

Die Erzeugung von Silylanionen, die nachfolgend über nucleophile Substitutionsreaktionen SiSi-Bindungen aufbauen, wird überwiegend *in situ* durch Umsetzung der Halogensilane mit Alkalimetallen erreicht. Um einen Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe durch die Alkalimetalle zu vermeiden ist die Verwendung "stabiler" Anionen denkbar, die mit Trifluormethylhalogensilanen zu asymmetrischen SiSi-Systemen weiterreagieren. Die Beständigkeit der Anionen in Lösung wird durch geeignete Substituenten wie Aryl- oder Aminoreste gewährleistet [52], beispielsweise



Nach Reaktion von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiCl mit dem Anion [(NEt<sub>2</sub>)Ph<sub>2</sub>Si]<sup>-</sup> kann zwar die Bildung eines neuen Trifluormethylsilans NMR-spektroskopisch verfolgt werden, das jedoch aufgrund der nicht vorhandenen charakteristischen <sup>3</sup>J(SiF)-Kopplung nicht auf ein Kopplungsprodukt hinweist.

Eine alternative Methode zur Gewinnung von Silyl-Anionen ist die SiSi-Spaltung von Disilanen mit Alkylolithium-Reagenzien. So kann beispielsweise aus Hexamethyldisilan durch Spaltung mit MeLi das Trimethylsilyl-Anion in HMPA gewonnen werden [80]:

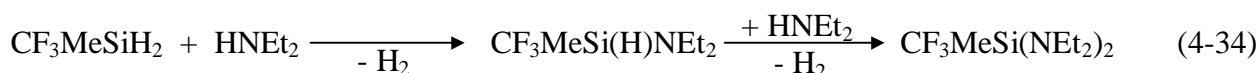


Problematisch ist hierbei die Verwendung von HMPA als stabilisierendes Lösungsmittel, das bekannterweise mit SiCl-Funktionen unter Siloxanbildung reagiert. So konnte nach der Umsetzung von Me<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> mit BuLi in HMPA und anschließender Zugabe von CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> neben dem Edukt im wesentlichen 2 flüchtige Trifluormethylsilane erhalten werden, die ihren spektroskopischen Eigenschaften zufolge SiO-Bindungen enthalten. Anzeichen für mögliche Kopplungsprodukte wurden weder in den flüchtigen noch in den schwerflüchtigen Fraktionen gefunden. Die Anwendung der SiSi-Spaltung auf CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> führt unter gleichen Bedingungen ausschließlich zu Zersetzungsprodukten.

Anstelle der bisher verwendeten Halogenfunktionen kommen auch SiH-Bindungen als Angriffspunkte in Betracht, deren Labilität für Eliminierungsreaktionen genutzt werden kann.

Beispiele für die Eliminierung von Wasserstoff aus elektronenarmen EH-Bindungen finden sich bei den schweren Homologen des Siliciums, z.B. den Synthesen der Anionen (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ge<sup>-</sup> und (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn<sup>-</sup> [69, 81]. Prinzipiell könnte auch die Abstraktion des Wasserstoffs aus einem elektronenarmen Silan möglich sein.

Mit Triethylamin konnte keine Veränderung von CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> erzielt werden, während mit Diethylamin eine Aminierung der SiH-Funktionen unter Wasserstoffentwicklung stattfindet. Je nach Stöchiometrie entstehen Mono- oder Di(amino)silane:



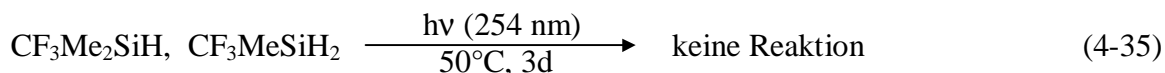
In ähnlicher Weise wird das Silan durch BuLi alkyliert. Selbst die wenig nucleophilen Basen tert.-BuLi und LDA substituieren die SiH-Funktion, wobei die Aminierung mit LDA aus sterischen Gründen nur einfach erfolgt.

Vergleichbare Ergebnisse werden mit den etwas elektronenärmeren Halogensilanen CF<sub>3</sub>MeSi(H)X (X = Cl, Br) erhalten: In erster Stufe wird zunächst die SiH-Bindung nucleophil angegriffen, darauffolgend die Halogenfunktion.

Alle Ausgangsverbindungen verfügen offenbar nicht über eine ausreichende Acidität des Wasserstoffs, die auch durch einen zweiten elektronegativen Substituenten nicht deutlich erhöht wird. Infolgedessen ist der Wasserstoff selbst durch schwache Nucleophile zu verdrängen, wodurch die Bildung anionischer Species ausgeschlossen wird.

Die Silyl-Radikalrekombination ist eine eher selten benutzte Methode für SiSi-Kopplungen und wird meist dann angewendet, wenn klassische Wege nur unzureichende Ergebnisse liefern, wie z.B. im Fall sterisch gehinderter Disilane [82]. Die Radikale werden aus Hydrosilanen durch Photolyse [50, 82] oder durch Einsatz von Radikalstartern wie AIBN oder tert.-Butylperoxid erzeugt [83]. Die thermische Generierung von Radikalen wurde aufgrund der Labilität der CF<sub>3</sub>-Gruppe nicht berücksichtigt.

Die Quecksilber-sensibilisierte Bestrahlung (Hg-Lampe, 254 nm) von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH und CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> führt selbst nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen und einer Erhöhung der Temperatur auf 50°C zu keinem sichtbaren Abbau der SiH-Funktionen; das Edukt konnte in allen Fällen unverändert wiedergewonnen werden.



Dagegen wird bei der Reaktion von CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> mit tert.-Butylperoxid bei einer Starttemperatur von 110°C innerhalb von 20 min der vollständige Umsatz der SiH-Funktionen NMR-spektroskopisch beobachtet. Neben dem zweifachen Rekombinationsprodukt CF<sub>3</sub>MeSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (δ<sup>29</sup>Si -24.2 ppm, <sup>2</sup>J(SiF) 47.1 Hz) sind in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren eine Vielzahl von Resonanzen im Bereich von -45 bis -48 ppm zu erkennen, deren Aufspaltungsmuster auf eine <sup>3</sup>J(SiF)-Kopplung in der Größenordnung von 1 Hz hinweisen. Aufgrund der recht hohen Signaldichte konnten jedoch keine definierten Strukturen bestimmt werden.

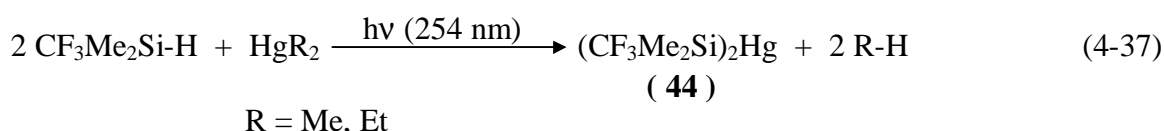
#### 4.6.4 Photolyse von HgSi-Verbindungen

Bis(silyl)quecksilberverbindungen können thermisch oder photochemisch unter Abscheidung von elementarem Quecksilber zu Disilanen umgesetzt werden. Bekanntestes Beispiel hierfür ist die photochemische Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber zu Hexamethyldisilan [84]:



Als vorteilhaft erweisen sich die sehr milden Bedingungen dieser Methode bei recht guten Ausbeuten. Die Synthese der Silylquecksilberverbindungen erfolgt allerdings unter Wurtz-Kopplungsbedingungen aus Me<sub>3</sub>SiCl und elementarem Quecksilber [85], die nicht auf CF<sub>3</sub>-Silane übertragbar sind.

Ein Zugang zu CF<sub>3</sub>-substituierten HgSi-Verbindungen wird durch die photochemische Reaktion von trifluormethylierten Hydrosilanen in Anwesenheit von Quecksilberorganylen (HgEt<sub>2</sub>, HgMe<sub>2</sub>) ermöglicht:



NMR-spektroskopische Detektion während der Photolyse zeigte allerdings, daß neben der gewünschten Verbindung (CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Hg ( **44** ) auch größere Anteile CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiR entstehen. Zeitgleich mit der Bildung des Monosilans wurde eine weitere Quecksilberverbindung beobachtet, die als monosilyliertes Quecksilberorganyl CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiHgR (R = Me ( **45a** ), R = Et ( **45b** )) identifiziert wurde (Tab. 4.10: NMR-Daten, Abb. 4.10: <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nach 45 min Bestrahlung).

Im ersten Reaktionsschritt wird zunächst die asymmetrische Quecksilberverbindung ( **45a, b** ) gebildet, die einerseits unter Hg-Abscheidung zu CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiR zersetzt wird oder mit einem weiteren Molekül CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH zu ( **44** ) weiterreagiert. Die Photolyse von ( **44** ) ergibt schließlich das Bis(trifluormethyl)disilan ( **28** ). Da beide Reaktionswege parallel verlaufen, ist es nicht möglich, (CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Hg selektiv ohne Anteile der Monosilyl-Verbindung darzustellen. Nach mehrstündigem Bestrahlen des Reaktionsgemisches können schließlich nur noch CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiR und [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> detektiert werden.

Photolytische Aktivität wird nur bei den Alkylverbindungen des Quecksilbers verzeichnet, HgPh<sub>2</sub> reagiert selbst nach mehrtägigem Bestrahlen nicht mit CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH. Ebenso wenig konnte eine thermische Initiierung der Silylierung bis 100°C erreicht werden.



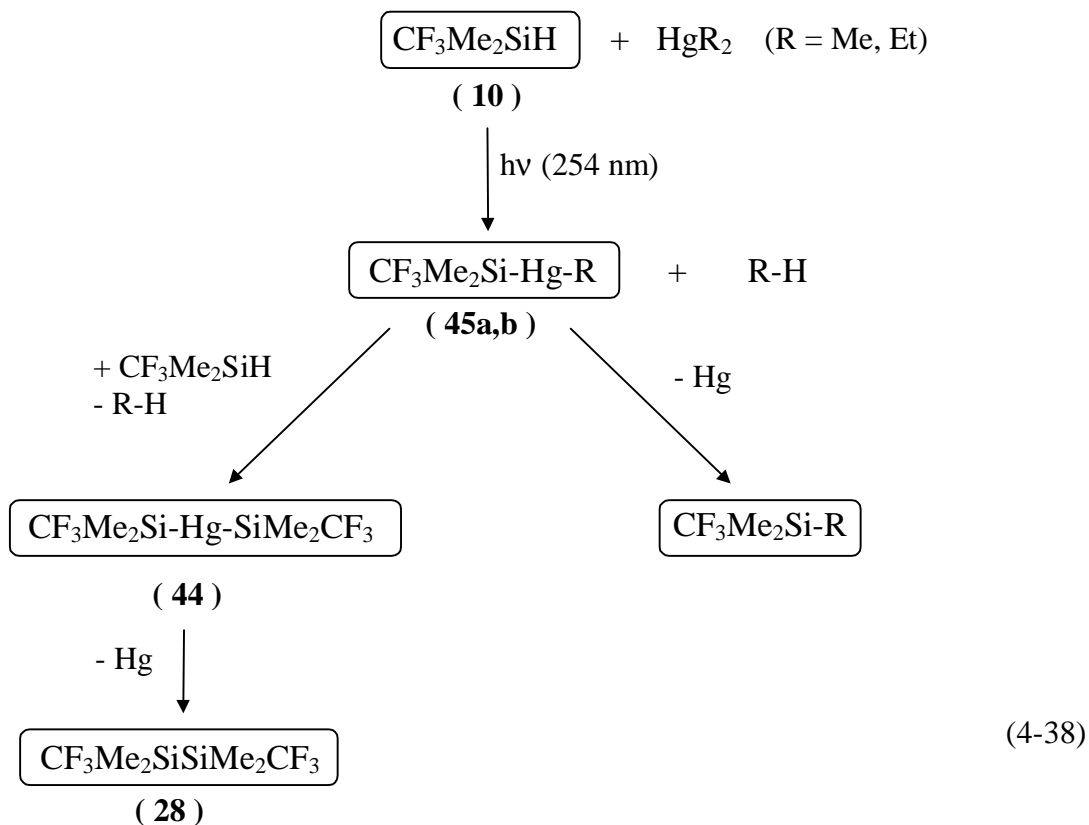


Abb. 4.10:  
<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum  
 der Reaktion von  
 CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH mit  
 HgEt<sub>2</sub> nach 45 min  
 Bestrahlung.

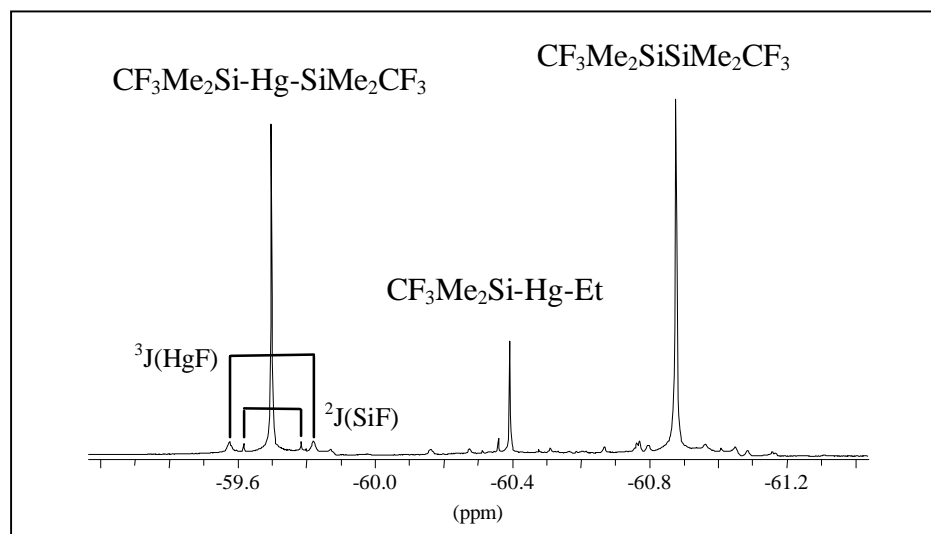


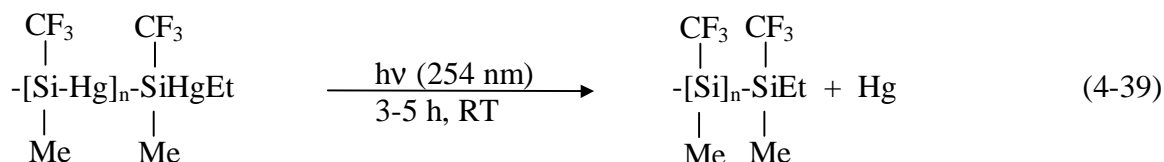
Tabelle 4.10: NMR-Parameter von [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiHgR] und [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>Hg, R = Me, Et

HgSi	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{199}\text{Hg}$	$^2J(\text{SiF})$	$^3J(\text{HgF})$
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiHgMe <sup>a</sup>	-60.4	41.2	17.7	38.7	64.4
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiHgEt	-60.4	42.6	-131.6	39.3	55.8
(CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> Hg <sup>b</sup>	-59.7	61.2	118.2	40.3	57.1

ohne Lock, TMS, CFCl<sub>3</sub> ext., a)  $^1J(\text{HgSi}) = 1438.9$  Hz,  $^2J(\text{SiH}) = 7.0$  Hz,  $^3J(\text{SiH}) = 3.6$  Hz;  
 b)  $^4J(\text{SiF}) = 2.4$  Hz

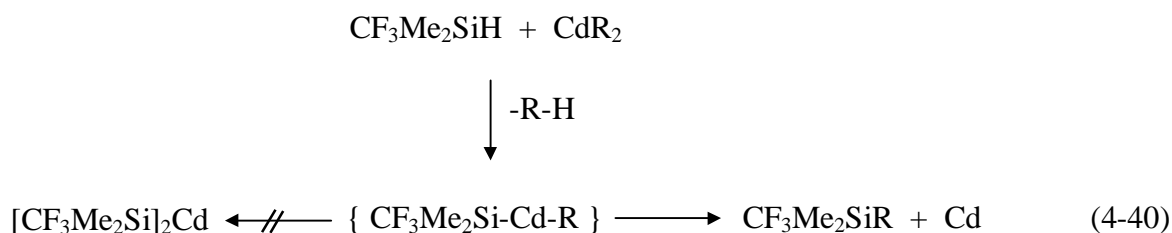
Von besonderem Interesse für den Aufbau von linearen oder cyclischen Silanen ist der Einsatz des sekundären Trifluormethylsilans CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub>. Dabei sollten intermediär mehrere miteinander verknüpfte [Si-Hg-Si]-Einheiten entstehen, welche bei weiterer Photolyse zu CF<sub>3</sub>-substituierten SiSi-Bindungen reagieren.

Nach mehrstündiger Reaktion von CF<sub>3</sub>MeSiH<sub>2</sub> mit HgEt<sub>2</sub> konnte die Bildung mehrerer Verbindungen NMR-spektroskopisch beobachtet werden, die sowohl SiSi- als auch SiHgSi-Bindungen enthalten. Als terminale Gruppen kommen dabei sowohl HgEt- wie auch (CF<sub>3</sub>)MeSiH-Einheiten in Frage.



Auch durch sehr lange Bestrahlung konnte das Quecksilber im Sinne von Gl. (4-39) nicht vollständig entfernt werden, so daß stets mit einem Gemisch aus cyclischen oder linearen Oligosilanen zu rechnen ist, die noch SiHgSi-Einheiten enthalten. Im Vergleich mit den bisher vorgestellten Methoden erscheint die Photolyse der HgSi-Verbindungen durchaus geeignet, da milde Bedingungen die Beständigkeit der CF<sub>3</sub>-Gruppe gewährleisten und die Durchführung präparativ einfach ist. Dagegen sprechen allerdings die hohe Giftigkeit der Quecksilberalkyle und die nicht zu vermeidenden Nebenreaktionen, welche die Ausbeute und Produkteinheitlichkeit limitieren.

Eine Übertragung des Syntheseweges auf Cadmiumalkyle scheitert an der hohen Labilität der intermediär auftretenden CdSi-Verbindungen. So wird in erster Stufe vermutlich CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiCdR (R = Me, Et) gebildet, das aber sofort unter Cadmiumabscheidung zu CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiR weiterreagiert:



Im Gegensatz zu der photolytisch initiierten Quecksilberabscheidung ist die Reaktivität der Cadmiumorganyle so hoch, daß die Reaktion ohne Bestrahlung und bei niedrigen Temperaturen abläuft [86]. Als Endprodukte werden dabei ausschließlich die alkylierten Monosilane erhalten.

## Kapitel 5 CF<sub>3</sub>-substituierte SiOSi-Bindungssysteme

### 5.1 Synthesestrategien

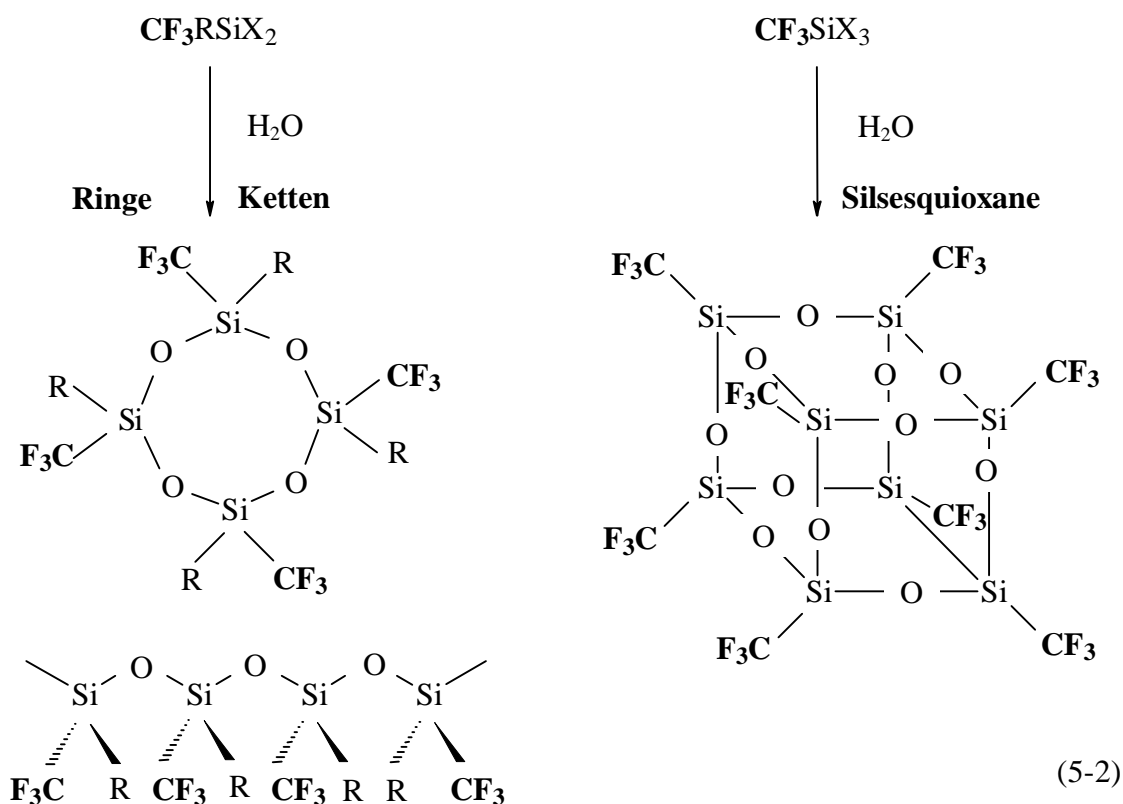
Disiloxane als kleinste SiOSi-Einheiten können sowohl durch Trifluormethylierung Cl-funktionalisierter Edukte wie auch durch Kondensationsreaktion von Monohalogenasilanen dargestellt werden:



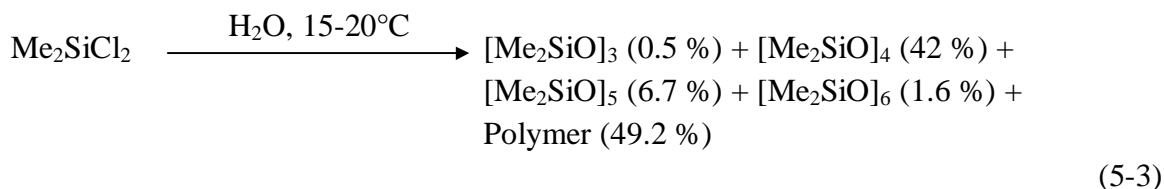
(5-1)

Im Fall sperriger Substituenten (R = Aryl) ist aus sterischen Gründen nur die Kondensationsreaktion durchführbar. Die Synthese von cyclischen oder linearen Oligosiloxanen durch Trifluormethylierung bestehender SiOSi-Gerüste ist wenig aussichtsreich, da einerseits geeignete Ausgangsmaterialien kaum verfügbar sind, andererseits aus statistischen Gründen eine vollständige Trifluormethylierung aller Halogenfunktionen unwahrscheinlich ist.

Bifunktionelle (CF<sub>3</sub>RSiX<sub>2</sub>) oder trifunktionelle Monosilane (CF<sub>3</sub>SiX<sub>3</sub>) sollen bei Hydrolyse zwei- bzw. dreidimensionale Einheiten ausbilden:



Prinzipiell steht als "Sauerstofflieferant" für die SiOSi-Bindung eine Vielzahl von Reagenzien zur Verfügung, wobei die Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O die meist verwendete Reaktion ist. Die Variationsmöglichkeiten hierbei reichen von sauren bzw. basischen Bedingungen über das Konzentrationsverhältnis der Edukte bis hin zu unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Je nach kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle der Reaktion werden Produkte mit unterschiedlich hohem Polymerisationsgrad erhalten [7, 9, 87], z. B.:



Durch Polymerisation von cyclischen Siloxanen (Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-(D<sub>3</sub>) oder Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-(D<sub>4</sub>)Ringsysteme) können ebenfalls Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten werden, wobei die Ringöffnungs- und Kondensationsreaktionen meist anionisch oder kationisch initiiert werden [88].

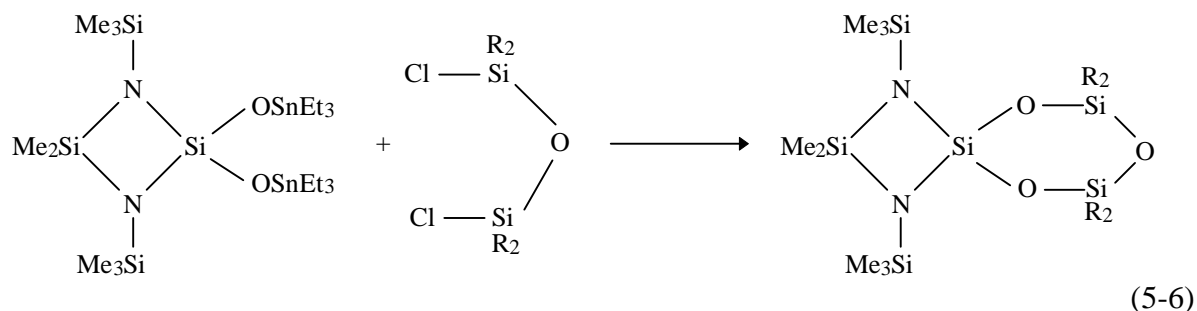
Organohalogensilane, die aus sterischen Gründen nur sehr geringe Hydrolyseneigung besitzen, können in einer heterogenen Reaktion mit Metalloxiden zu Polysiloxanen umgesetzt werden [89]. Je nach Substituent werden dabei erstaunlich hohe Selektivitäten erzielt, so wird beispielsweise aus der Umsetzung von Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit ZnO der Cyclotrisiloxanring in 97%iger Ausbeute erhalten [90]:



Etwas ungewöhnlicher erscheint die "nicht-wäßrige" Hydrolyse von Chlorsilanen mit DMSO, in der in Abhängigkeit von der Stöchiometrie kleine lineare oder cyclische Siloxane dargestellt werden [91]. Diese Methode bietet den Vorteil, daß sie unter sehr milden Bedingungen abläuft und gleichzeitig kinetisch gesteuert werden kann.



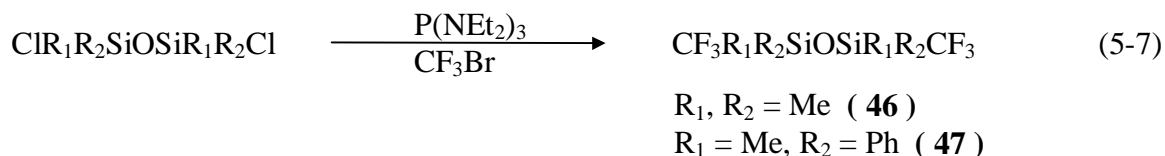
Während die vorangestellten Methoden eine statistische Verteilung der verschiedenen linearen oder cyclischen Siloxane liefern, wird ein gezielter Aufbau von Cyclosiloxanen durch Kondensation eines Dichlordisiloxans mit einem amingeschützten Distannoxan erreicht [92]:



Dieser Weg ist zwar mit erheblichem präparativen Aufwand verbunden, jedoch werden daraus funktionelle Cyclosiloxane erhalten, die eine Derivatisierung am bestehenden SiO-Gerüst ermöglichen. Dreidimensionale SiO-Gerüste (Silsesquioxane) werden überwiegend hydrolytisch dargestellt [87].

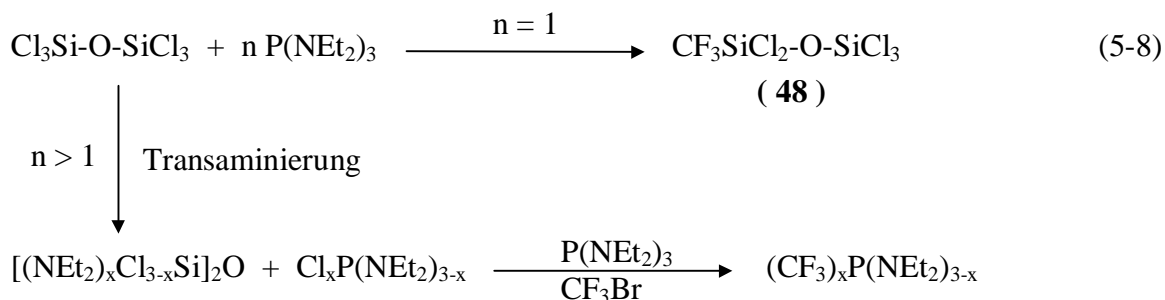
## 5.2 Trifluormethylierung von SiOSi-Gerüsten

Chlorsubstituierte Disiloxane lassen sich mit der Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br zu den entsprechenden CF<sub>3</sub>-Derivaten umsetzen:



Das Disiloxan ( **46** ) wird in Ausbeuten bis zu 75 % erhalten, wohingegen die Trifluormethylierung des sterisch etwas anspruchsvolleren Disiloxans ( **47** ) nur noch mit ca. 30 % verläuft. Für R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Ph unterdrückt der sterische Einfluß der Phenylgruppen eine Trifluormethylierung der Cl-Funktionen vollständig.

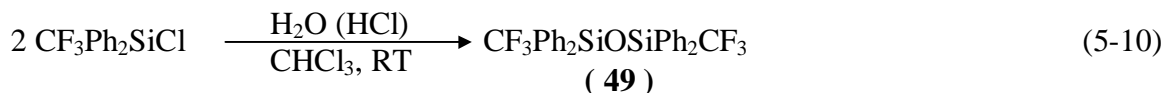
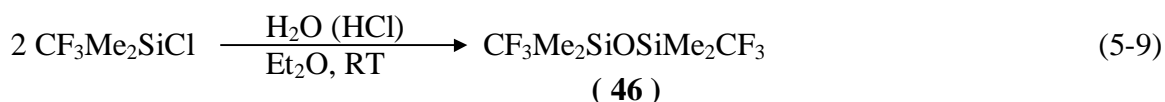
Die Trifluormethylierung sehr lewis-acider Siloxane, wie beispielsweise des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O oder Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, führt primär nicht zu den gewünschten CF<sub>3</sub>SiO-Systemen, sondern zu einem komplexen Gemisch verschiedener Komponenten. Wird das Übertragungsreagenz im Verhältnis 1:1 zu dem Siloxan eingesetzt, kann aus der Reaktion von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br das monotrifluormethylierte Disiloxan CF<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> ( **48** ) als flüchtige Verbindung erhalten werden. Bei Verwendung größerer Mengen des Phosphans wird ( **48** ) nicht mehr beobachtet, vielmehr tritt die Bildung trifluormethylierter Aminophosphane als Folge einer Transaminierung in den Vordergrund:



Die Umsetzung von Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> führt prinzipiell auch zu CF<sub>3</sub>Si-Verbindungen, die anhand der <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen in einem für Siloxane typischen Bereich von δ = -70 ppm erkennbar sind. Eine Identifizierung oder Isolierung ist aus oben genannten Gründen erschwert, sowie aufgrund SiO-Bindungsspaltung und SiF-Bildung kaum realisierbar.

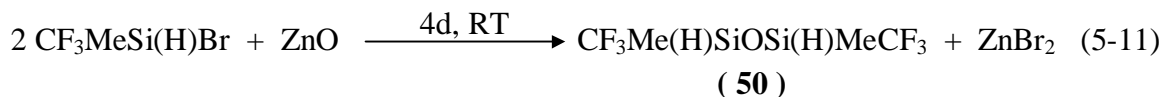
### 5.3 SiOSi-Aufbau ausgehend von CF<sub>3</sub>-Monosilanen

Die Hydrolyse der Monohalogenasilane CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiX führt in Ausbeuten von 40 - 70% zu den entsprechenden Disiloxanen, wobei auch das sterisch anspruchsvollere Disiloxan [CF<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>O ( 49 ) zugänglich wird:



Die Hydrolyse wird unter salzsauren Bedingungen (pH ca. 1-2) durchgeführt, da im basischen Medium ein partieller oder vollständiger Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe erfolgt.

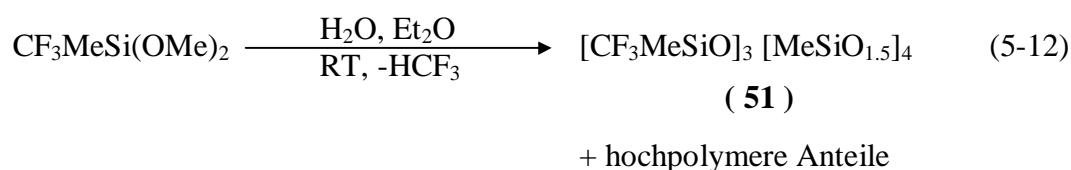
Alternativ lassen sich die Disiloxane ( 46, 49 ) auch durch Umsetzung mit Metalloxiden gewinnen, wobei auch SiH-funktionelle Monosilane eingesetzt werden können, die unter hydrolytischen Bedingungen zu SiH-Bindungsspaltung neigen.



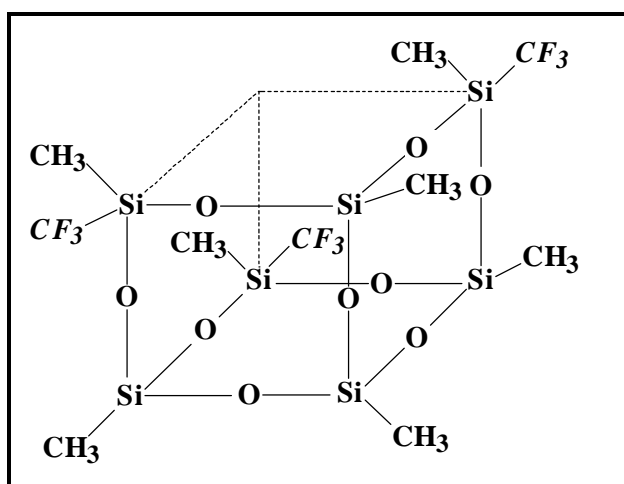
Die heterogene Reaktion mit Metalloxiden erfordert bei geringeren Umsätzen längere Reaktionszeiten als die wässrige Hydrolyse. Höhere Reaktionstemperaturen oder auch sehr lange Reaktionszeiten führen allerdings zum Abbau der SiH-Funktion.

Der Aufbau zweidimensionaler SiOSi-Systeme, d.h. cyclischer oder linearer Verbindungen, erfolgt durch Hydrolyse der difunktionellen CF<sub>3</sub>-Silane CF<sub>3</sub>RSiX<sub>2</sub> (R = Me, Ph, X = Cl, OMe). Für R = Me ist ähnlich wie bei der Hydrolyse von Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> vorwiegend mit der Bildung des tetrameren Cyclosiloxanringes zu rechnen [93], während bei stärkerem sterischen Anspruch größere Anteile des trimeren Cyclosiloxanringes erwartet werden.

Unter neutralen Bedingungen führt die Hydrolyse von CF<sub>3</sub>MeSi(OMe)<sub>2</sub> jedoch nicht zu dem erwartenden Produktspektrum. Stattdessen wird vielmehr ein partieller Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe beobachtet, der sich einerseits in HCF<sub>3</sub>-Entwicklung äußert, andererseits durch die Isolierung von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>3</sub> [MeSiO<sub>1.5</sub>]<sub>4</sub> ( **51** ) belegt wird.


 Abb. 5.1: Schematischer Aufbau von ( **51** )

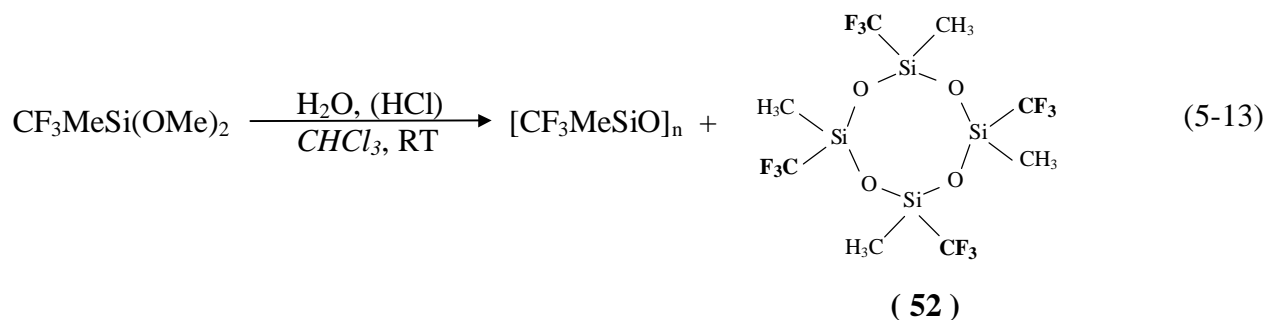
Einkristalle von ( **51** ) konnten in geringen Mengen durch Sublimation bei 80°C im Hochvakuum gewonnen werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß der nichtflüchtige Rückstand aus hochverzweigten Netzwerken von MeSiO<sub>3</sub>- und (CF<sub>3</sub>)MeSiO<sub>2</sub>-Einheiten besteht. In Abbildung 5.1 ist der schematische Aufbau von ( **51** ) wiedergegeben. Die Struktur läßt sich als "unvollständig kondensiertes Silsesquioxan (POSS)" beschreiben, bei der die Strukturelemente [CF<sub>3</sub>SiMe] und [MeSi] über



Sauerstoffatome verbrückt jeweils an den Ecken eines Würfels sitzen. Vergleichbare Strukturen der Zusammensetzung [RXSiO]<sub>3</sub> [RSiO<sub>1.5</sub>]<sub>4</sub> sind vor allem mit sperrigen Liganden R bekannt, wobei eine OH-Gruppe (X) den Platz für die CF<sub>3</sub>-Gruppe einnimmt; als Alkylreste werden häufig R = *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und *c*-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub> eingesetzt [94].

Durch fortwährende Verzweigung nähert sich das System der idealen Silsesquioxanstruktur (T<sub>8</sub>-Struktur) an, die dann erreicht werden würde, wenn alle CF<sub>3</sub>-Gruppen abgebaut werden und die unbesetzte Ecke des Würfels durch Kondensation geschlossen ist.

Um die Eliminierung der CF<sub>3</sub>-Gruppe durch Angriff von Methanolat zu unterdrücken, ist es zweckmäßig, die Hydrolyse in einer Zweiphasenreaktion durchzuführen. Dabei hat sich aufgrund der Löslichkeit der Produkte vor allem CHCl<sub>3</sub> bewährt. Unter diesen Bedingungen wird ein Produktgemisch der Zusammensetzung [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>n</sub> erhalten, wobei je nach Konzentration des Trifluormethylsilans viskose Öle oder farblose Feststoffe anfallen, die selbst in CHCl<sub>3</sub> vollständig löslich sind. Durch Sublimation oder Vakuum-Destillation können flüchtige trifluormethylierte Cyclosiloxane abgetrennt werden, wobei [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub> ( **52** ) anteilmäßig am stärksten vertreten ist.



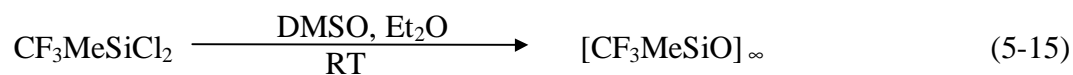
Einkristalle des Tetracyclosiloxans mit all-trans-Konfiguration, das als thermodynamisch günstige Form vor den anderen drei Konfigurationsisomeren bevorzugt sein sollte, konnten durch Sublimation gewonnen werden (Kap. 5.4). Die massenspektroskopische Analyse der flüchtigen Bestandteile belegt die Existenz größerer Ringsysteme, die aber nur in geringen Mengen entstehen; ein Cyclotrisiloxan [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>3</sub> konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Der übrige Bestandteil des Produktgemisches (ca. 70%) enthält polymere nichtflüchtige Öle oder Feststoffe. Die Produktverteilung kann durch die Reaktionszeit gesteuert werden: Nach mehreren Tage überwiegen kleine, meist cyclische Siloxane, wohingegen polymere Produkte nach sehr kurzen Reaktionszeiten entstehen.

Überwiegend polymere Siloxane werden auch aus der Umsetzung von CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> mit Ag<sub>2</sub>O erhalten, die Anteile oligomerer Verbindungen liegen eher im Spurenbereich:



Infolge der Abwesenheit katalytischer Mengen an Säure wird in diesem Reaktionssystem die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen linearen und cyclischen Siloxanen verhindert und somit fast ausschließlich der lineare Kettenaufbau gefördert.

Ein Produktgemisch mit ähnlichen Eigenschaften wird aus der Umsetzung von CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> mit DMSO erhalten. Im Gegensatz zu der wäßrigen Hydrolyse kann die Reaktion in polaren Lösungsmitteln und unter pH-neutralen Bedingungen ohne CF<sub>3</sub>-Gruppenabbau durchgeführt werden:



Der hochpolymere Charakter des Produktes steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus der Umsetzung von Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit DMSO (siehe [91]), in der überwiegend kleine lineare oder cyclische SiO-Systeme NMR-spektroskopisch beobachtet wurden. Auch unter Anwendung des Verdünnungsprinzips gelang es nicht, die Ergebnisse auf Trifluormethylsilane zu übertragen.

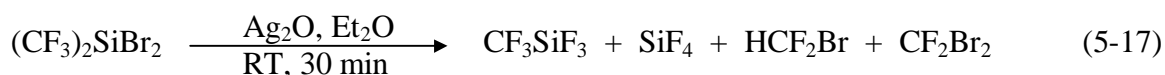


Die Hydrolyse von CF<sub>3</sub>PhSiCl<sub>2</sub> unter salzsauren Bedingungen führt zu einem Gemisch CF<sub>3</sub>-substituierter Siloxane, das sowohl aus farblosen Feststoffen wie auch hochviskosen Ölen besteht:



Dagegen führt die Umsetzung mit ZnO fast ausschließlich zum Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe; nach zweitägiger Reaktion bei 80°C konnten nur noch SiF-Funktionen NMR-spektroskopisch beobachtet werden, der Anteil CF<sub>3</sub>-substituierter Verbindungen lag im Spurenbereich.

In ähnlicher Weise reagiert (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> mit Ag<sub>2</sub>O: Nach einer kurzen Induktionsphase kommt es zu einer heftigen Reaktion, aus der überwiegend die Abbauprodukte des Eduktes erhalten werden:



Auch bei der Hydrolyse von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> kann nur ein CF<sub>3</sub>-Gruppenabbau festgestellt werden, Hinweise auf ein perfluoralkyliertes SiOSi-Bindungssystem werden nicht gefunden. Unter gleichen Bedingungen reagiert (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(H)Br sehr heftig mit Spuren von Wasser, selbst bei Temperaturen von -10°C läßt sich eine Zersetzung der Verbindung nicht aufhalten.

Die Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> mit DMSO ist wenig praktikabel, da in erster Linie Komplexbildung des sehr aciden Silans erfolgt und somit der Aufbau von Siloxanbindungen unterdrückt wird. Insgesamt leidet die Synthese perfluoralkylierter SiOSi-Systeme ausgehend von Bis(trifluormethyl)silanen an der hohen Labilität der Verbindungen, die in Gegenwart von Nucleophilen oder Metalloxiden zu CF<sub>2</sub>-Eliminierung neigen.

Die Hydrolyse von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> bzw. CF<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> unter salzsauren Bedingungen führt überwiegend zu einem schwerlöslichen Rückstand, der nach IR-spektroskopischer Untersuchung keine CF<sub>3</sub>SiO-Systeme enthält. In dem geringen löslichen Anteil des Reaktionsproduktes (ca. 5 %) konnte NMR-spektroskopisch ebenfalls eine CF<sub>3</sub>Si-Gruppierung nicht nachgewiesen werden, so daß von einem vollständigen Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppe ausgegangen werden muß. Limitierend wirkt bei der Hydrolyse von CF<sub>3</sub>SiX<sub>3</sub> zu Netzwerk-ähnlichen Strukturen (z.B. Silsesquioxane) vor allem der Zeitfaktor, da für eine vollständige Kondensation aller Bindungen ein langer Zeitraum benötigt wird. Nach einer Reaktionszeit von 2 Wochen ist jedoch die Wahrscheinlichkeit der SiF-Bildung aus den labilen CF<sub>3</sub>SiO-Systemen sehr hoch.

## 5.4 Eigenschaften CF<sub>3</sub>-substituierter SiOSi-Systeme

### 5.4.1 NMR-Spektren

Die <sup>19</sup>F-Resonanzen der CF<sub>3</sub>-substituierten Siloxane liegen in einem sehr engen und charakteristischen Bereich von -64 ppm bis -71 ppm und sind damit um fast 10 ppm gegenüber den entsprechenden Disilanen hochfeldverschoben (Tabelle 5.1). Der elektronenziehende Einfluß der SiO-Bindung äußert sich in einem Anstieg der <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstante, deren Größenordnung generell durch die Summe der elektronegativen Substituenten am Silicium bestimmt wird. So ist die Kopplung in CF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>SiOSiCl<sub>3</sub> mit 74.2 Hz deutlich größer als in CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (44.3 Hz). Die Lage der <sup>13</sup>C-Resonanzen sowie die Größe der <sup>1</sup>J(CF)-Kopplungskonstante werden gleichfalls durch die SiO-Bindung beeinflusst, wobei die CF<sub>3</sub>-Gruppen des Cyclotetrasiloxans ( **52** ) um fast 3 ppm hochfeldverschoben gegenüber den linearen Verbindungen erscheinen. Kopplungen über den Sauerstoff werden mit Ausnahme der <sup>3</sup>J(SiH)-Kopplung im [CF<sub>3</sub>Me(H)Si]<sub>2</sub>O ( **50** ) nicht aufgelöst. Während die <sup>19</sup>F-NMR-Parameter wenig charakteristisch für die Strukturelemente der Siloxane sind, lassen sich aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren eindeutige Aussagen über die Eigenschaften des SiOSi-Gerüsts treffen. Allgemein sind die <sup>29</sup>Si-Resonanzen der trifluormethylierten Disiloxane um ca. 10 ppm gegenüber den entsprechenden methylierten Verbindungen hochfeldverschoben, das cyclische Tetramer sogar um 21 ppm:

	[CF <sub>3</sub> -SiO]	[CH <sub>3</sub> -SiO]
$\delta^{29}\text{Si}$	[CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O -1.6 ppm	[Me <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> O [95] +6.8 ppm
$\delta^{29}\text{Si}$	[CF <sub>3</sub> MePhSi] <sub>2</sub> O -14.7 ppm	[Me <sub>2</sub> PhSi] <sub>2</sub> O [96] -1.8 ppm
$\delta^{29}\text{Si}$	[CF <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O -24.1 ppm	[MePh <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O [96] -12.5 ppm
$\delta^{29}\text{Si}$	[CF <sub>3</sub> Me(H)Si] <sub>2</sub> O -17.1 pmm	[Me <sub>2</sub> (H)Si] <sub>2</sub> O [97] -7.0 ppm
$\delta^{29}\text{Si}$	[CF <sub>3</sub> MeSiO] <sub>4</sub> -41.2 ppm	[Me <sub>2</sub> SiO] <sub>4</sub> [98] -20.0 ppm

<sup>29</sup>Si-NMR-Untersuchungen an permethylierten Siloxanen zeigen, daß die verschiedenen Baugruppen (M-, D-, T- oder Q-Einheiten) deutlich in ihren Resonanzlagen separiert sind [99, 100]. Mit zunehmenden SiO-Bindungsanteilen wird eine Hochfeldverschiebung beobachtet, wobei SiO<sub>4</sub> (Q)-Einheiten mit ca. -110 ppm den höchsten Wert annehmen. Geringer fallen dagegen die Effekte für unterschiedliche Ringgrößen bei gleichem Substitutionsmuster aus, so ist [Me<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> (D<sub>4</sub>) gegenüber [Me<sub>2</sub>SiO]<sub>5</sub> (D<sub>5</sub>) nur um ca. 2 ppm tieffeldverschoben [98]. In der gleichen Größenordnung befinden sich auch die Unterschiede zwischen cyclischen und linearen (D)-Gruppen, wobei die linearen Einheiten meist bei höherem Feld erscheinen. Diese

Zuordnungsprinzipien lassen sich unter Berücksichtigung des "CF<sub>3</sub>-Shifts" auch auf die Trifluormethyl-Derivate übertragen, was zur Strukturaufklärung oligomerer und polymerer Siloxane genutzt werden kann. So erscheinen die cyclischen CF<sub>3</sub>-Siloxane in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren zwischen -41 ppm und -43 ppm, wobei die Resonanzen der Cyclen >D<sub>4</sub> im Bereich von -43 ppm lokalisiert sind. Aufgrund der starken Überlappung der Liniensysteme ist eine Zuordnung der Resonanzen zu möglichen Ringgrößen und deren Stellungsisomeren nicht möglich. Für die überwiegend linearen Baugruppen, die aus der Umsetzung von CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> mit Ag<sub>2</sub>O erhalten werden, sind die Resonanzen um ca. -4 ppm zu höherem Feld verschoben und werden bei -47 ppm beobachtet.

Die <sup>29</sup>Si-Resonanzen der Trifluormethyl(phenyl)polysiloxane (nach Gl. 5-16) liegen in einem Bereich von -57 bis -60 ppm. Dies entspricht unter Berücksichtigung des "CF<sub>3</sub>-Shifts" den erwarteten Werten, da die perphenylierten Siloxane um ca. 11 bis 14 ppm zu tieferem Feld verschoben sind [96]. Die <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstanten der CF<sub>3</sub>-Phenylsiloxane sind mit 54.5 bis 56 Hz nahezu konstant und um 5-10 Hz größer als die Werte der methylierten Verbindungen.

Tabelle 5.1: NMR-Parameter CF<sub>3</sub>-substituierter Siloxane

Chemische Verschiebung in [ppm], Kopplungskonstanten in [Hz]

Siloxan	$\delta^1\text{H}$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$ (CF <sub>3</sub> )	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{SiF})$
[CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (46)	0.41	128.9	-70.2	-1.6	320.1	44.3
[CF <sub>3</sub> Me(Ph)Si] <sub>2</sub> O <sup>b</sup> (47)	0.86/ 0.89	129.0	-67.54/ -67.56	-14.72/ -14.73	319.9	45.8
CF <sub>3</sub> Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> OSi <sup>B</sup> Cl <sub>3</sub> (48)			-69.7	A: -45.5 B: -43.7	312.4	74.2
[CF <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O (49)		129.2	-64.2	-24.1	320.8	43.5
[CF <sub>3</sub> Me(H)Si] <sub>2</sub> O <sup>c</sup> (50)	0.57	128.0	-68.51/ -68.56	-17.07/ -17.10	317.9	49.3
[CF <sub>3</sub> MeSiO] <sub>4</sub> (52)	0.57	125.5	-71.2	-41.2	314.5	54.9

CDCl<sub>3</sub>, **a**)  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCH}_3)$  65.1 Hz,  $^1J(\text{SiC})(\text{SiCF}_3)$  97.0 Hz,  $^2J(\text{SiH})$  7.3 Hz,  $^1J(\text{CH})$  121.6 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  2.0 Hz;**b**)  $\delta^1\text{H}$  (Ph) 7.5 - 7.9 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  (Ph) 128.73/ 76, 132.12/ 16, 134.1, 135.38/ 39 ppm,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  1.9 Hz;**c**)  $\delta^1\text{H}(\text{SiH})$  4.84 ppm,  $^3J(\text{HH})$  2.8 Hz,  $^3J(\text{HF})$  5.0 Hz,  $^2J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiH})$  16.7 Hz,  $^3J(\text{CH})(\text{F}_3\text{CSiCH}_3)$  2.4 Hz,  $^1J(\text{SiH})$  243.3 Hz,  $^3J(\text{SiH})$  1.5 Hz.

### 5.4.2 Schwingungsspektren

Das Schwingungsspektrum des CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ( **46** ) setzt sich aus den Komponenten der CF<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen sowie des Siloxangerüsts XMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>X zusammen. Während die CF<sub>3</sub>-Schwingungen ( $\delta$ CF<sub>3</sub> und  $\nu$ CF<sub>3</sub>) nahezu lagekonstant sind, zeigt die asymmetrische Schwingung ( $\nu_{as}$ ) des SiOSi-Gerüsts eine starke Abhängigkeit vom Substituent X. So wird bei zunehmend elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten eine Verschiebung der asymmetrischen Schwingung  $\nu_{as}(\text{SiOSi})$  zu höheren Wellenzahlen beobachtet [101]. Diese Abhängigkeit findet sich nicht nur für die Methylenderivate mit X = CH<sub>2</sub>Cl (Br, I) und CHCl<sub>2</sub> sondern ist auch auf weitere Tetramethyldisiloxane übertragbar (Tabelle 5.2). Die asymmetrische SiOSi-Streckschwingung des CF<sub>3</sub>-Derivates liegt im gleichen Bereich wie die ebenfalls sehr intensive Streckschwingung der CF<sub>3</sub>-Gruppe ( $\nu_{as}\text{CF}_3$ ), welche in den Ramanspektren als schwache depolarisierte Bande zu erkennen ist (Tabelle 5.3). Dagegen besitzt die SiOSi-Schwingung keine nennenswerte Ramanaktivität, so daß beide Banden eindeutig zugeordnet werden können. Die Lage der symmetrischen SiOSi-Schwingung  $\nu_s(\text{SiOSi})$  wird überwiegend durch Schwingungskopplung, z.B. mit der  $\nu(\text{SiX})$ , gesteuert.

Tabelle 5.2:  $\nu$ SiOSi-Frequenzen von XMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>X, [cm<sup>-1</sup>]

X =	CF <sub>3</sub>	F	Cl	I	H	CH <sub>3</sub>
		[102]	[103]	[102]	[103]	[104]
$\nu_s(\text{SiOSi})$	551	547	578	551	552	519
$\nu_{as}(\text{SiOSi})$	1118	1100	1070	1068	1058	1055

Die Identifizierung der sehr tiefliegenden Deformationsschwingung des SiOSi-Gerüsts (< 200 cm<sup>-1</sup>) erscheint schwierig, da zum einen nur wenige Informationen von bekannten Systemen vorliegen (Me<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O,  $\delta$ SiOSi = 180 cm<sup>-1</sup> [104]), zum anderen die Deformationsschwingungen der SiC<sub>2</sub>-Einheit in dem gleichen Bereich lokalisiert sind. So finden sich in dem Ramanspektrum von ( **46** ) zwei starke polarisierte Banden bei 190 bzw. 195 cm<sup>-1</sup>, die beiden Schwingungstypen zugeordnet werden können.

Die Lage der SiC<sub>2</sub>-Streckschwingungen (660 cm<sup>-1</sup> bis 810 cm<sup>-1</sup>) stimmen mit den Werten des Fluor- bzw. Chlorderivates überein ebenso wie die höher liegenden Schwingungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen  $\rho$ CH<sub>3</sub>,  $\delta$ CH<sub>3</sub> und  $\nu$ CH<sub>3</sub> (Tabelle 5.3). Die Deformationsschwingungen der CF<sub>3</sub>-Gruppe befinden sich in dem für Trifluormethylsilane charakteristischen Bereich, gleiches gilt für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{as}\text{CF}_3$ , während die symmetrische Komponente  $\nu_s\text{CF}_3$  mit 1237 cm<sup>-1</sup> ebenso wie bei den Methoxysilanen CF<sub>3</sub>MeSi(OMe)<sub>2</sub> (1243 cm<sup>-1</sup>) und CF<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> (1252 cm<sup>-1</sup>, [23]) zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Die Analyse der IR/ Ramanspektren oligomerer und polymerer Substanzen der Zusammensetzung [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>n</sub> ergibt ähnliche Frequenzlagen für die verschiedenen Gruppenschwingungen, besonders die Banden > 1200 cm<sup>-1</sup> stimmen mit denen von ( **46** ) überein. Auch die Deformationsschwingungen der CF<sub>3</sub>-Gruppe werden nicht durch unterschiedliche

Kettenlängen oder Quervernetzungen beeinflusst. Dagegen variiert die Lage der  $\nu_s$ SiOSi deutlich mit der Struktur des Polymers. Bei kettenförmigen CF<sub>3</sub>MeSiO-Einheiten wird eine breite Ramanbande bei 500 cm<sup>-1</sup>, bei cyclischen Derivaten bei ca. 550 cm<sup>-1</sup> beobachtet. In den IR-Spektren bilden die sehr intensiven asymmetrischen Streckschwingungen des SiOSi-Gerüsts zusammen mit der asymmetrischen Streckschwingung der CF<sub>3</sub>-Gruppe ein breites Bandensystem, in dem die  $\nu_{as}$ CF<sub>3</sub> meist nur als Schulter der SiOSi-Schwingungen zu erkennen ist. Gegenüber linearen permethylierten Oligo- und Polysilanen [105] sind die  $\nu_{as}$ SiOSi-Schwingungen der CF<sub>3</sub>-Derivate zu höheren Wellenzahlen verschoben (ca. 1100 cm<sup>-1</sup> - 1145 cm<sup>-1</sup>).

Tabelle 5.3: Frequenzen der Disiloxane XMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>X  
(X = CF<sub>3</sub>, Cl, F) von 400 cm<sup>-1</sup> - 3000 cm<sup>-1</sup>

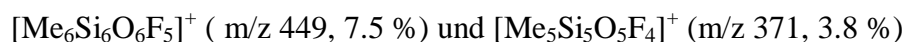
CF <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		ClMe <sub>2</sub> SiOMe <sub>2</sub> Cl / FMe <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>2</sub> F		[102, 103]
IR (g)	Raman (l)	IR	Raman	Zuordnung
	93 (w, dp)			$\delta$ SiC
	136 (m, dp)			$\delta$ C <sup>H</sup> SiC <sup>F</sup>
	190 (s, dp)			} $\delta$ SiOSi, $\delta$ SiC <sub>2</sub>
	195 (s, dp)			
	226 (m, dp)			$\delta$ SiC <sub>2</sub>
	270 (m, dp)			
	308 (w, dp)			$\rho$ CF <sub>3</sub>
	337 (w, dp)			$\delta$ SiC <sub>2</sub>
	395 (vs, p)			$\nu$ SiC <sup>F</sup>
412 (m)				
520 (w)	520 (m, dp)			$\delta_{as}$ CF <sub>3</sub>
551 (w)	552 (s, p)	578 (m)/ 547 (vw)	579/ 548	$\nu_s$ SiOSi
670 (m)	673 (w, dp)	673 (m)/ 658 (s)	675/ 656	$\nu_s$ SiC <sub>2</sub>
708 (w)	709 (vs, p)	705 (w)/	707/ 711	$\nu_s$ SiC <sub>2</sub>
724 (w)				$\delta_s$ CF <sub>3</sub>
		/ 782 (w)	/ 784	$\nu_{as}$ SiC <sub>2</sub>
812 (s)	809 (w, dp)	808 (vvs)/ 813 (vs)	801/ 814	$\nu_{as}$ SiC <sub>2</sub>
839 (m)		830 (vvs)/		$\rho$ CH <sub>3</sub>
	875 (w, dp)	/873 (w)	874/ 879	$\rho$ CH <sub>3</sub>
1090 (vs)	1074 (w, dp)			$\nu_{as}$ CF <sub>3</sub>
1118 (vs)		1070 (vvs)/ 1100 (vs)		$\nu_{as}$ SiOSi
1237 (s)	1233 (w, dp)			$\nu_s$ CF <sub>3</sub>
1270 (s)	1272 (w, dp)	1258 (s)/ 1274 (s)	1264/ 1273	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1410 (w)	1412 (w, dp)	1408 (w)/ 1418 (vw)	1406/ 1412	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
		1458 (vw)/ 1458 (w)		$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
2911 (w)	2917 (vs, p)	2918 (w)/ 2921 (w)	2907/ 2906	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2977 (m)	2983 (m, dp)	2970 (m)/ 2983 (m)	2971/ 2974	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>

### 5.4.3 Massenspektren

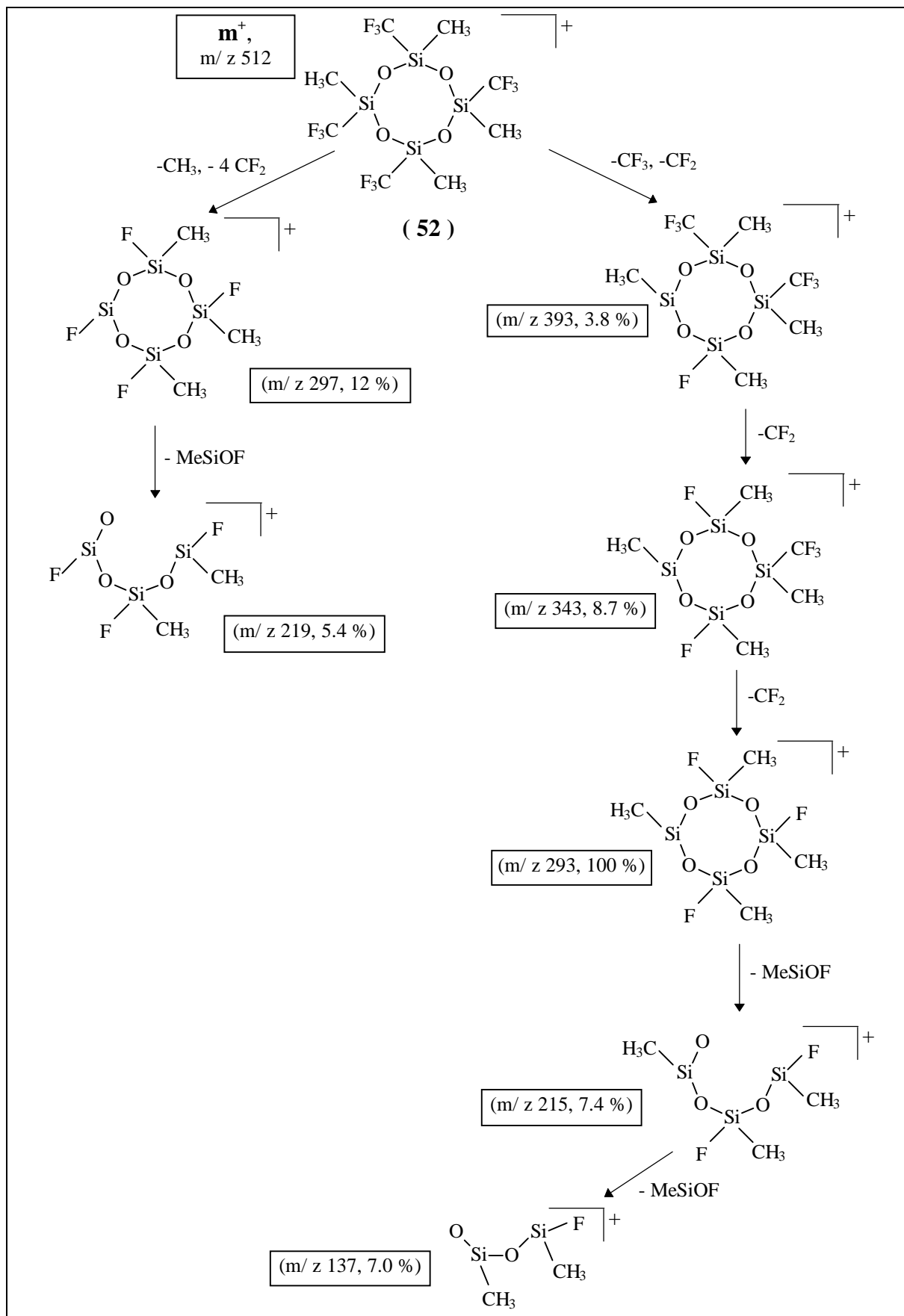
Bei der Fragmentierung von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ( **46** ) dominiert der Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppen deutlich vor der SiOSi-Bindungsspaltung. Ein Molekülpeak konnte unter den verwendeten Bedingungen (Ionisation: EI, 70 eV) nicht beobachtet werden. Als Fragment mit der höchsten Massenzahl wurde [FMeSiOSiMe<sub>2</sub>F]<sup>+</sup> (m/z 155, 41 %), als Basis-Peak [Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>F]<sup>+</sup> (m/z 151, 100 %) beobachtet. Erst in den nachfolgenden Fragmentierungsschritten erfolgt die Gerüstspaltung ([FSiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, m/z 77, 16.5 %).

Wie im Fall von ( **46** ) wird beim Tetracyclosiloxan ( **52** ) kein Molekülpeak beobachtet. Die Fragmentierung von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub> kann erst ab dem Fragment [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>F]<sup>+</sup> (m/z 393) nachvollzogen werden. (Abb. 5.2). Neben dem Hauptfragmentierungsweg ausgehend von [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>F]<sup>+</sup> existiert eine zweite untergeordnete Abbaulinie, deren Ausgangspunkt [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>F<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (m/z 297) ist. Typischerweise werden auch bei ( **52** ) zunächst alle CF<sub>3</sub>-Gruppen abgebaut, bevor die Fragmentierung des Ringsystems beginnt.

Die recht hohe Beständigkeit des Siloxangerüsts erlaubt in den Spektren der Hydrolyseprodukte aus Gl. (5-13) die Identifizierung eines weiteren Siloxans neben [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub> ( **52** ). Das Fragment mit einer Massenzahl von m/z = 527 entspricht einer cyclischen Verbindung der Zusammensetzung Me<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>, deren weiterer Fragmentierungsweg durch Verlust von MeSiOF gekennzeichnet ist. So konnten ausgehend von [Me<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (m/z 527, 4.5 %) noch folgende Abbaufragmente gefunden werden:



Der relative Anteil dieser Verbindung ist aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit deutlich kleiner als für das Cyclotetrasiloxan, die angegebenen Werte beziehen sich auf Messungen bei ca. 60°C Verdampfungstemperatur.

Abb. 5.2: Fragmentierung von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub> (52)




#### 5.4.4 Die Kristallstrukturen von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>3</sub>[MeSiO<sub>1.5</sub>]<sub>4</sub> und [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub>

Strukturanalysen von Silsesquioxanen der Zusammensetzung [XRSiO]<sub>3</sub>[RSiO<sub>1.5</sub>]<sub>4</sub> liegen bisher nur für wenige Verbindungen vor, was hauptsächlich durch die schwierige Synthese und Isolierung der Verbindungen begründet ist. So sind bisher nur die Strukturdaten von Silsesquioxanen mit großen Resten R wie z.B. *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und *c*-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub> [94] oder aber Phenyl-substituierte Vertreter bekannt (X = OH) [106, 107]. Ein Silsesquioxan mit R = Et und X = OBU wurde zwar spektroskopisch charakterisiert, jedoch liegen keine Strukturdaten zu dieser Verbindung vor [108]. Methyl-substituierte Silsesquioxane konnten bisher nicht erfolgreich dargestellt oder isoliert werden.

Die Besetzung der OH-Plätze durch CF<sub>3</sub>-Gruppen (Schema: Abb. 5.1. Struktur: Abb. 5.3), sowie die Substitution mit R = Me führt im Trifluormethylderivat (**51**) zu einer geringen Verkürzung der durchschnittlichen SiO-Bindungen im Vergleich zu dem Cyclohexyl-silsesquioxan [109]. Die Verkürzung ist gleichzeitig mit einer Aufweitung der OSiO-Bindungswinkel der CF<sub>3</sub>MeSi-Einheiten auf 112° verbunden, während die Winkel der MeSi-Gruppen um ca. 4° kleiner sind.

In der Summe aller Strukturparameter wird das Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>-Gerüst der unvollständig kondensierten Silsesquioxane nur geringfügig durch die unterschiedlichen Substituenten beeinflusst, selbst die sterisch und elektronisch sehr unterschiedlichen Substituenten CF<sub>3</sub>, OH bzw. Me und Cyclohexyl führen nur zu sehr kleinen Veränderungen der Strukturparameter.

Abb. 5.3: Kristallstruktur von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>3</sub>[MeSiO<sub>1.5</sub>]<sub>4</sub> (**51**)

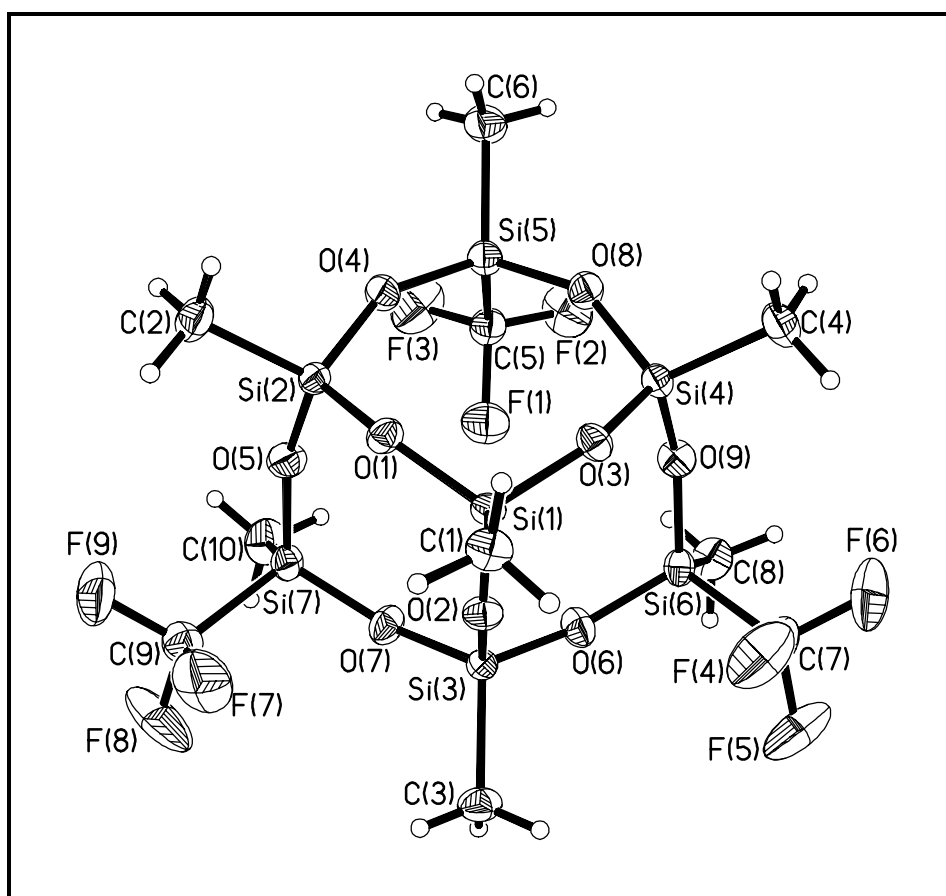


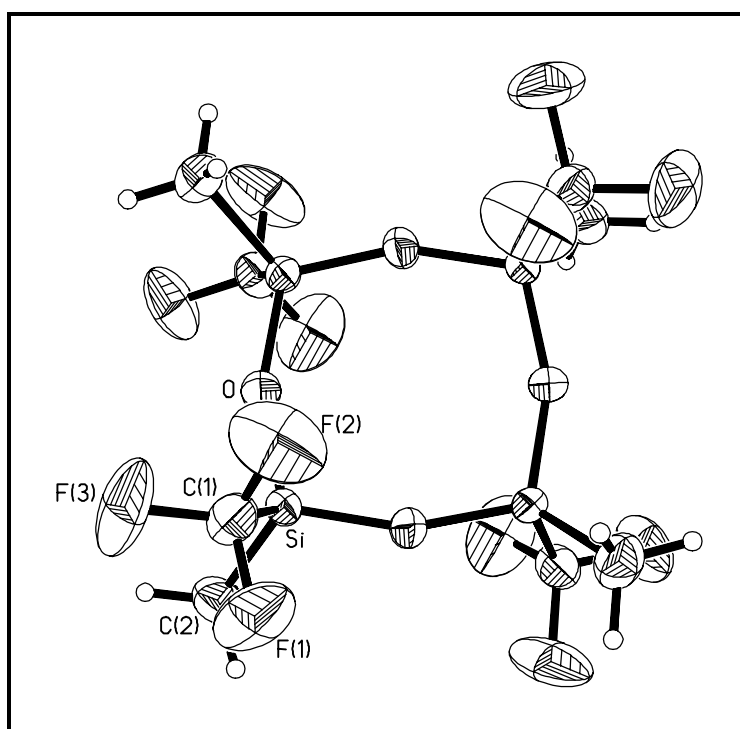
Tabelle 5.4: Ausgewählte Strukturparameter von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>3</sub> [MeSiO<sub>1.5</sub>]<sub>4</sub> ( **51** )

Monocline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 1855.59(2)$ ,  $b = 877.81(10)$ ,  $c = 1720.04(2)$ ,  
 $\beta = 99.097(9)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D = 1.567 \text{ g cm}^{-3}$

Si-CF <sub>3</sub>		Si-Me	
Si(5)-C(5)	187.0(6)	Si(1)-C(1)	182.6(5)
Si(6)-C(7)	189.0(6)	Si(2)-C(2)	181.8(5)
Si(7)-C(9)	188.9(6)	Si(3)-C(3)	183.0(5)
		Si(4)-C(4)	180.8(5)
Si(5)-C(6)	184.0(5)		
Si(6)-C(8)	182.4(5)		
Si(7)-C(10)	182.2(5)		
Si(5)-O(8)	160.5(3)	Si(1)-O(1)	161.2(3)
Si(6)-O(6)	160.4(3)	Si(2)-O(4)	160.8(3)
Si(7)-O(5)	159.7(3)	Si(3)-O(6)	161.0(3)
		Si(4)-O(8)	162.3(3)
O(4)-Si(5)-O(8)	112.1(2)	O(1)-Si(1)-O(2)	108.4(2)
O(6)-Si(6)-O(9)	112.3(2)	O(4)-Si(2)-O(5)	106.7(2)
O(5)-Si(7)-O(7)	112.3(2)	O(2)-Si(3)-O(7)	109.2(2)
		O(9)-Si(4)-O(3)	108.8(2)
Si(7)-O(5)-Si(2)	157.6(2)	Si(1)-O(1)-Si(2)	150.2(2)
Si(6)-O(6)-Si(3)	151.4(2)	Si(3)-O(2)-Si(1)	152.1(2)
Si(5)-O(8)-Si(4)	149.3(2)	Si(1)-O(3)-Si(4)	148.4(2)
		Si(2)-O(4)-Si(5)	150.9(2)

Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°]

Die Strukturanalyse des Cylotetrasiloxans [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub> ( **52** ) (Abb. 5.4) zeigt, daß das Ringsystem in der energetisch günstigen all-trans-Konfiguration vorliegt, in der die etwas größeren CF<sub>3</sub>-Gruppen maximalen Abstand voneinander besitzen. Die gleiche Konfiguration wurde auch für das Fluormethylderivat [(CH<sub>2</sub>F)MeSiO]<sub>4</sub> gefunden [110]. Der SiO-Abstand in ( **52** ) ist mit 159 pm deutlich kürzer als im [Me<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> [111], aber nur geringfügig verkürzt gegenüber [(CH<sub>2</sub>F)MeSiO]<sub>4</sub>. Auch die SiOSi-Winkel der Fluor-substituierten Siloxane sind mit ca. 158° nahezu identisch und um 15° gegenüber [Me<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> aufgeweitet, während die OSiO-Winkel durch die CF<sub>3</sub>- bzw. CH<sub>2</sub>F-Substitution unbeeinflusst bleiben (Tabelle 5.5).

Abbildung 5.4: Kristallstruktur von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub> ( 52 )

 Tabelle 5.5: Strukturparameter der Tetracyclosiloxane [XMeSiO]<sub>4</sub>, (X = Me, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>)

	[Me <sub>2</sub> SiO] <sub>4</sub> [111]	[(CH <sub>2</sub> F)MeSiO] <sub>4</sub> [110]	[(CF <sub>3</sub> )MeSiO] <sub>4</sub>
Si-O	165	159.9(3)	159.1(3)
Si-C(F)	----	185.6(6)	187.5(7)
Si-C(H)	192	182.7(6)	182.0(6)
Si-O-Si	142.5	158.3(2)	158.8(2)
O-Si-O	109.0	110.9(2)	110.8(2)

Bindungslängen in [pm], Winkel in [°]

 Tabelle 5.6: Zusätzliche Strukturparameter von [CF<sub>3</sub>MeSiO]<sub>4</sub>

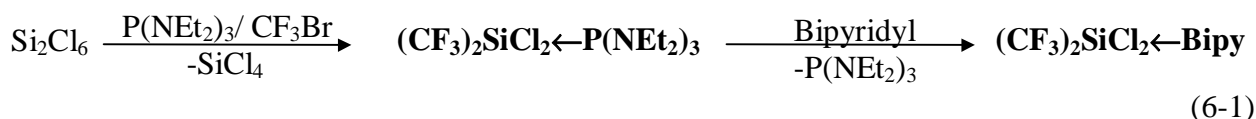
 Tetragonale Raumgruppe I<sub>4</sub>/a,  $a = 1718.63(10)$ ,  $b = 1718.63(10)$ ,  $c = 723.16(19)$ ,  
 $Z = 4$ ,  $D = 1.594 \text{ g cm}^{-3}$ 

F(1)-C(1)	130.2(7)	F(3)-C(1)-F(1)	103.8(6)
F(2)-C(1)	130.7(8)	F(3)-C(1)-F(2)	104.0(6)
F(3)-C(1)	128.5(7)	F(1)-C(1)-F(2)	102.7(6)
O-Si#(1)	160.6(3)	F(3)-C(1)-Si	116.3(5)
Si-O#(2)	160.6(3)	F(1)-C(1)-Si	115.5(5)
		F(2)-C(1)-Si	112.9(5)
		O-Si-C(2)	112.6(3)
		O#(2)-Si-C(2)	113.3(3)
		O-Si-C(1)	105.6(3)
		O#(2)-Si-C(1)	104.4(3)
		C(2)-Si-C(1)	109.5(3)

Bindungslängen in [pm], Winkel in [°].

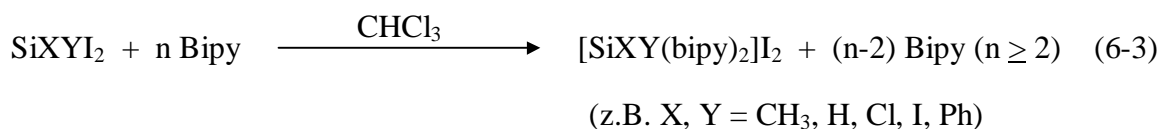
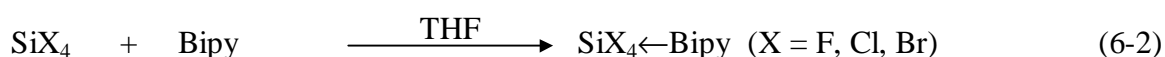
## Kapitel 6 Komplexverbindungen CF<sub>3</sub>-substituierter Silane

Durch die Substitution mit elektronenziehenden CF<sub>3</sub>-Gruppen wird die Komplexbildung von Halogensilanen begünstigt. Dies wird besonders im Fall des CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> und der Bis(trifluormethyl)silane (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) deutlich, die nicht nur mit 2,2-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin stabile Addukte bilden, sondern auch mit Liganden wie P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) oder DMSO (CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>). Die Komplexe (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>←Bipy wurden in erster Linie synthetisiert um die Trifluormethylierung des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> aufzuklären. Aufgrund der chemischen sowie der spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Komplexe kann belegt werden, daß als Endprodukt der basenkatalysierten Spaltung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in Gegenwart von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/ CF<sub>3</sub>Br donorstabilisiertes (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> entsteht, welches als Bipyridyl-Addukt aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann:



Die Komplexe der Bis(trifluormethyl)silane lassen sich wie die entsprechenden Addukte der Halogensilane SiX<sub>4</sub>←D (X = F, Cl, Br) [112] durch Reaktion der freien Silane mit dem Komplexbildner darstellen. Komplexe trifluormethylierter Silane sind bisher nur von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (Pyridin und Bipyridyl-Komplexe) bekannt [23, 113], wobei NMR-spektroskopische Daten nicht vorliegen; Komplexe zweifach trifluormethylierter Silane sind noch unbekannt.

Während aus der Umsetzung von SiX<sub>4</sub> mit dem Komplexbildner neutrale Komplexverbindungen erhältlich sind, können kationische Komplexe ausgehend von Diiodsilanen gewonnen werden [114, 115], z.B. Gl. (6-3):

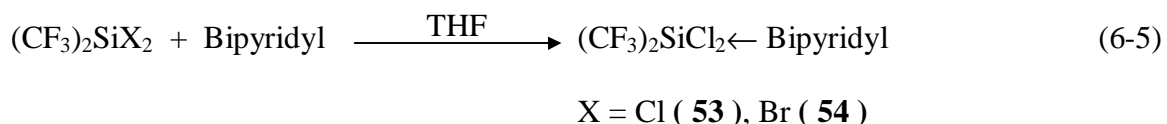
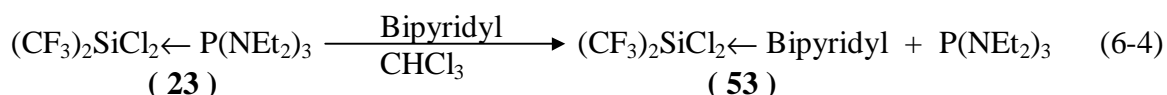


Die Darstellung CF<sub>3</sub>-substituierter Bis(bipyridyl)komplexe nach Gl. (6-3) ist am ehesten erfolgversprechend. Alternative Darstellungsmethoden wie die reduktive Enthalogenerung von Komplexen des SiX<sub>4</sub> [116] oder die SiSi-Spaltung von lewis-aciden Disilanen in Gegenwart des Komplexbildners [117] sind ungeeignet bzw. mit hohem präparativen Aufwand verbunden.

Befindet sich das Silicium in den oben erwähnten Komplexen stets in einer hexakoordinierten Umgebung so ändert sich diese zu Penta-Koordination in der Verbindungsklasse der Silatrane. Silatrane und verwandte Verbindungen sind bis heute Gegenstand ausgiebiger Untersuchungen, die sich neben der biologischen Aktivität hauptsächlich mit dem Einfluß verschiedener Substituenten auf die transannulare Si-N-Bindung beschäftigten [118]. Bei Substitution des Siliciums mit elektronenziehenden Gruppen wird eine Verkürzung des SiN-Abstandes beobachtet, so daß für das CF<sub>3</sub>-Derivat ein ähnlicher Wert wie für Halogensilatrane erwartet werden kann. Frühere Versuche, 1-Trifluormethylsilatran durch Derivatisierung an einem bestehenden Silatrangerüst darzustellen, scheiterten [119], während nun die Synthese ausgehend von Trimethoxy-(trifluormethyl)silan und Triethanolamin problemlos gelang.

### 6.1 Die Bipyridyl-Komplexe (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>←Bipy (X = Cl, Br)

Die Darstellung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>←Bipy (X = Cl ( **53** ), Br ( **54** )) erfolgt im Fall des Chlorsilans ( **53** ) entweder durch Austauschreaktion mit dem in Kap. 4.3.1 beschriebenen Phosphan-Addukt ( **23** ) oder durch einfache Komplexierung des freien Bis(trifluormethyl)silans mit Bipyridyl:



Bei beiden Reaktionen fällt der Komplex aufgrund seiner Schwerlöslichkeit als pulvrige, nahezu farblose Substanz aus. Im Gegensatz zum Addukt ( **23** ), welches in CHCl<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> noch vollständig löslich ist, gelingt es nur in stark polaren Medien wie DMF, DMSO oder NMP, die Komplexe ( **53** ) und ( **54** ) in ausreichender Menge für NMR-spektroskopische Untersuchungen zu lösen.

In den NMR-Spektren des Komplexes ( **53** ) wurden je nach Reaktionsansatz ( aus Gleichung (6-4) oder (6-5)) 4 bzw. 3 verschiedene Komplexe gefunden, die in Lösung zu Umlagerung oder Reaktion neigen (Schema 6.1). Neben dem zu erwartenden symmetrischen trans-Komplex ( **53a** ) und asymmetrischen cis-Komplex ( **53b** ) wurden jeweils noch die asymmetrischen trans-Komplexe von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiClBr ( **53c** ) sowie (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl(NMP) ( **53d** ) beobachtet. Komplex ( **53c** ), welcher nur in der Reaktion nach Gleichung (6-4) auftritt, entsteht nach dem in Kap. 4.3.1 beschriebenen Reaktionsweg mit (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiClBr als Zwischenstufe. Komplex ( **53d** ) bildet sich langsam im Laufe mehrerer Tage bei beiden Umsetzungen. Hinweise auf NMP als Koordinationspartner werden aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erhalten, in denen die Signale des koordinierenden NMP deutlich tieffeldverschoben gegenüber freiem NMP erscheinen (Tabelle 6.1) und im integralen Verhältnis 1:1 zu den Signalen des Bipyridyls stehen.

Schema 6.1: Komplexverbindungen des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> bzw. (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiClBr nach Gl. (6-4) und (6-5)

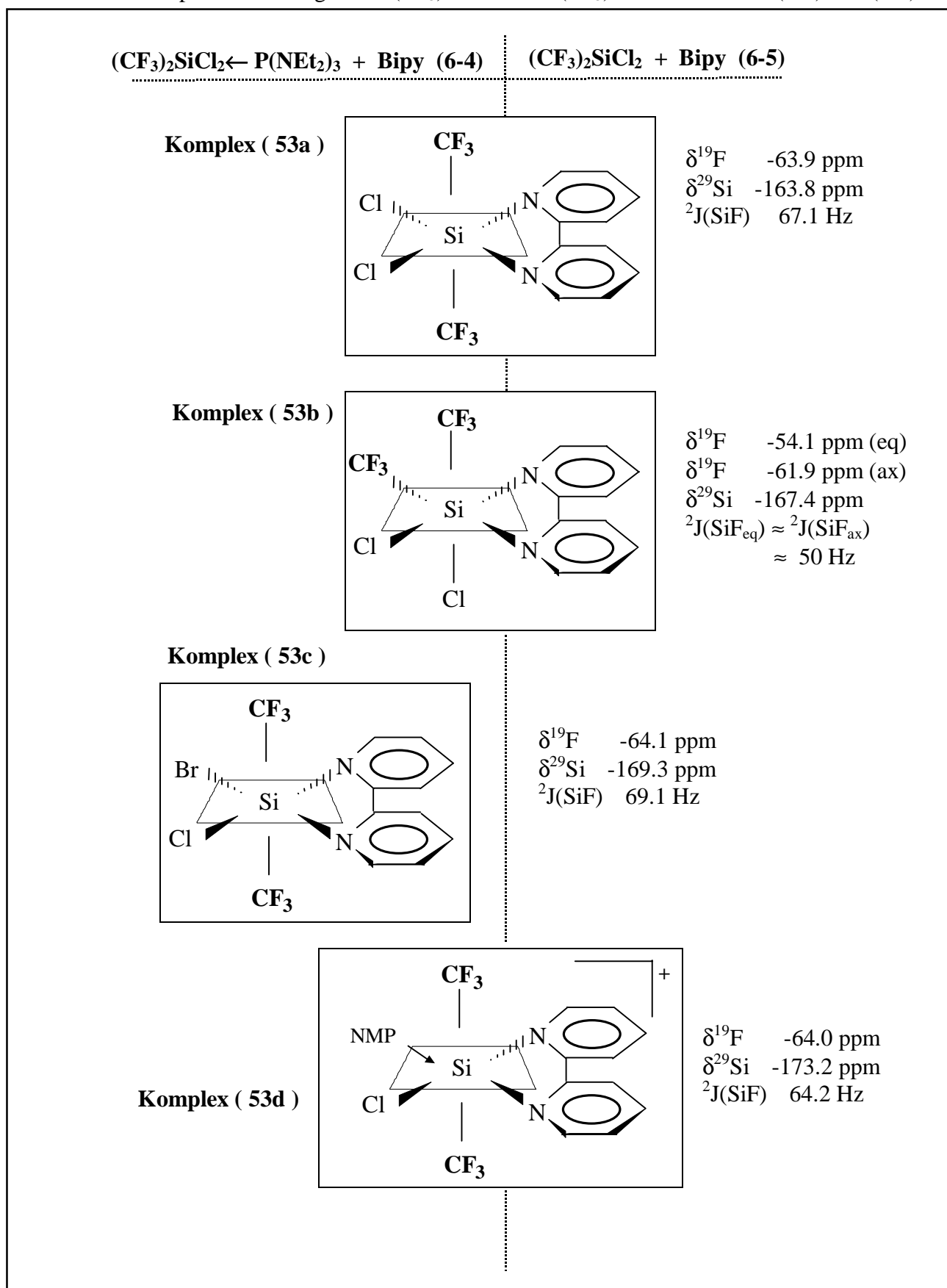
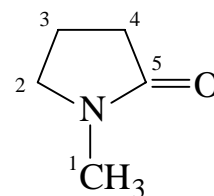


Tabelle 6.1: Chemische Verschiebungen von freiem und koordinierendem NMP

	NMP "frei"	NMP "koordinativ"
	$\delta$ <sup>1</sup> H / <sup>13</sup> C	$\delta$ <sup>1</sup> H / <sup>13</sup> C
1	2.52 / 28.9	3.20 / 33.4
2	3.05 / 48.8	3.80 / 53.4
3	1.65 / 17.8	2.05 / 18.1
4	1.99 / 30.4	3.17 / 32.7
5	- / 173.7	- / 177.3

 $\delta$  in [ppm]

Die Umwandlung des Isomers ( **53c** ) nach ( **53d** ) erfolgt innerhalb weniger Stunden, wobei das Bromid durch koordinatives NMP ersetzt wird. Der vollständige Abbau des cis-Isomers ( **53b** ) benötigt dagegen mehrere Tage, wobei neben der SiCl-Bindungsspaltung auch eine cis-trans-Isomerisierung durchlaufen werden könnte. Die Anteile des cis-Isomers an der Gesamtproduktmenge sind in den beiden Reaktionswegen recht unterschiedlich. Während ( **53b** ) aus der Umsetzung mit dem Phosphan-Addukt ( **23** ) nur in geringen Mengen entsteht (ca. 2%), bildet es bei der Reaktion des freien (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit Bipyridyl den Hauptbestandteil des Produktgemisches. Dies läßt vermuten, daß durch die Koordination des prinzipiell über mehrere Donor-Funktionen verfügenden Phosphans (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> die cis-Geometrie der Bipyridyl-Komplexe vorherbestimmt wird. Die symmetrische Komponente ( **53a** ), die bei beiden Reaktionen in hohen Anteilen erhalten wird, ist über mehrere Tage stabil.

Die Identifizierung der Verbindungen und die Bestimmung der Konfiguration erfolgt über NMR-Spektroskopie, wobei die Unterscheidung zwischen symmetrischen ( **53a** ) und asymmetrischen ( **53b-d** ) Komplexen über die <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-Resonanzen der Bipyridyl-Ringe möglich ist. Bei asymmetrischer Konfiguration wird eine Verdopplung der Linienzahl der Protonen- bzw. Kohlenstoffresonanzen des Bipyridyls beobachtet (Abb. 6.1 und 6.2, Tab. 6.3). Die <sup>19</sup>F-NMR-Signale der cis-ständigen CF<sub>3</sub>-Gruppen von ( **53b** ) sind um ca. 8 ppm voneinander getrennt, wobei die äquatoriale CF<sub>3</sub>-Gruppe tieffeldverschoben ist (Tab. 6.2, Abb. 6.3). Gleiches gilt für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, in denen die CF<sub>3</sub>-Gruppen um ca. 1 ppm separiert sind. Diese Zuordnung kann mit Hilfe von <sup>19</sup>F/<sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-2D -Spektren durch Vergleich mit analogen Zinnkomplexen getroffen werden [69]. Die <sup>3</sup>J(CF)-Kopplung des cis-Komplexes ( **53b** ) ist mit 5 Hz deutlich größer als die entsprechenden Werte der trans-Komplexe, die im Fall von ( **53a** ) und ( **53d** ) nicht mehr aufgelöst werden.

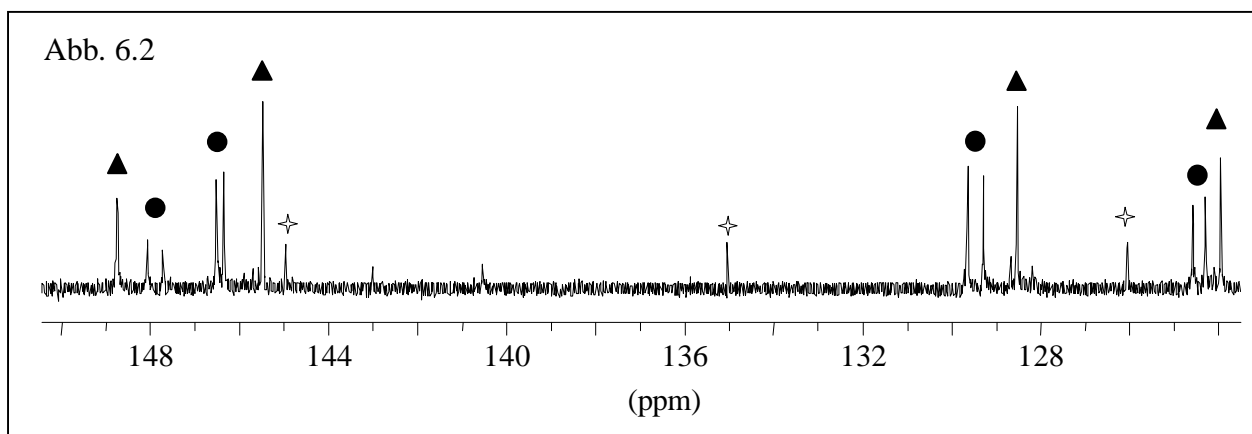
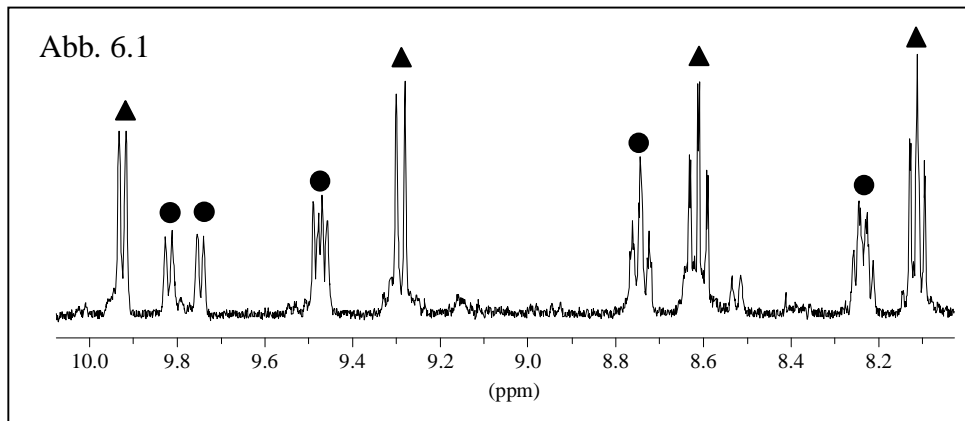
NMR-spektroskopische Strukturaufklärung der Bipyridyl-Komplexe:

Abb. 6.1 und 6.2:

<sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Ausschnitt der Bipyridyl-Resonanzen) der Reaktionslösung (Gl. 6-5) nach 2 Tagen.

symmetrischer  
Komplex ( 53a ) ▲

asymmetrischer  
Komplex ( 53d ) ●



( ✦ nicht identifizierte Bipyridylverbindung )

Abb. 6.3:

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Gl. 6-6) nach 2 Stunden

asymmetrischer  
cis-Komplex  
( 53b ) ◆

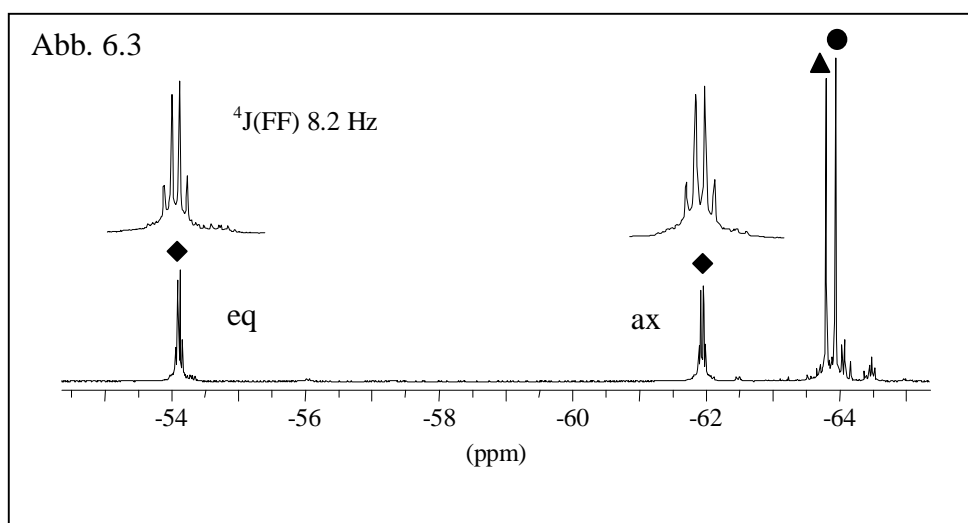




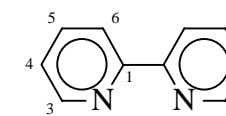
Tabelle 6.2: NMR-Parameter der Komplexverbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>← P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ( **23** ) bzw. Bipyridyl ( **53** )

(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> ← X	δ <sup>13</sup> C (CF <sub>3</sub> )	δ <sup>19</sup> F	δ <sup>29</sup> Si	<sup>1</sup> J(CF)	<sup>2</sup> J(SiF)	<sup>3</sup> J(CF)
<b>P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>a</sup> ( <b>23</b> )</b>	129.4	-73.6	-99.6	335.2	67.7	
<b>Bipyridyl<sup>b</sup></b>						
( <b>53a</b> ) (trans, sym)	131.5	-63.9	-163.8	335.5	67.1	≈0
( <b>53b</b> ) (cis, asym) <sup>c</sup>	131.5 (eq) 132.6 (ax)	-54.1 (eq) -61.9 (ax)	-167.4	337.2	49.9 (eq) 49.9 (ax)	5.0
( <b>53c</b> ) (trans, asym)	130.7	-64.1	-169.3	335.9	69.1	1.3
( <b>53d</b> ) (trans, asym)	131.9	-64.0	-173.2	333.1	64.2	≈0

δ in [ppm], J in [Hz], a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>; b) NMP, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> int.; c) <sup>4</sup>J(FF) 8.2 Hz,

 Tabelle 6.3: <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Resonanzen der Bipyridyl-Ringatome in ( **53** ), δ in [ppm], J in [Hz]

Isomer	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
( <b>53a</b> )					
<sup>13</sup> C	145.6	149.0	128.6	145.5	123.9
<sup>1</sup> H		9.93	8.07	8.55	9.39
( <b>53b</b> )					
<sup>13</sup> C	145.6 145.3	146.7	128.7 128.6	145.0	124.6 124.2
<sup>1</sup> H		10.04/9.95	8.49/8.02	8.69/8.64	9.15/9.11
( <b>53c</b> )					
<sup>13</sup> C	145.2	149.8 149.2	128.8 128.4	145.8 145.8	124.1 124.0
<sup>1</sup> H		10.25/10.02	8.2	8.6	9.2
( <b>53d</b> )					
<sup>13</sup> C	145.0	148.7 148.3	129.7 129.4	146.6 146.5	124.6 124.3
<sup>1</sup> H		9.77/9.72	8.22/8.16	8.70	9.57



2,2'-Bipyridyl

Die NMR-Spektren des in NMP gelösten Bromkomplexes ( **54** ) zeigen ebenfalls die Präsenz von 3 verschiedenen Verbindungen an, wobei eine andere Verteilung als beim Chlorkomplex beobachtet wird. Anzeichen für ein symmetrischen trans-Komplex entsprechend ( **53a** ) konnten nicht gefunden werden. Ein cis-koordinierter Komplex findet sich dagegen in Spuren in der Lösung.

Hauptprodukt ist ein asymmetrischer Komplex ( **54a** ), dessen NMR-Daten (Tabelle 6.4 und 6.5) weitestgehend den Werten für den Chlorkomplex ( **53d** ) entsprechen, wobei die <sup>29</sup>Si-Resonanz den für Brom-substituierte Silane typischen Hochfeld-Shift aufweist und eine <sup>3</sup>J(CF)-Kopplung nicht zu beobachten ist. Bemerkenswert ist auch hier der starke Tieffeld-Shift der H<sub>3</sub>-Resonanzen einhergehend mit einer deutlichen Separierung der beiden Linienpaare.

Im Verlauf weniger Stunden wird ( **54a** ) zugunsten zweier neuer Verbindungen vollständig abgebaut, vorwiegend einem symmetrischen Komplex ( **54b** ) neben geringen Anteilen eines asymmetrischen Komplexes ( **54c** ). Eine deutliche Änderung der koordinativen Umgebung wird aus den Werten für den asymmetrischen Komplex ( **54c** ) ersichtlich, wobei neben einer wesentlich kleineren <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung vor allem der Hochfeld-Shift der <sup>29</sup>Si-Resonanz mit -183.8 ppm hervorsticht. Zudem sind die H<sub>3</sub>-Protonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stark zu tieferem Feld verschoben, gleiches findet man für die dazugehörigen Linien in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

 Tabelle 6.4: NMR-Parameter der Isomere ( **54a-c** )

(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> ←Bipy	δ <sup>13</sup> C (CF <sub>3</sub> )	δ <sup>19</sup> F	δ <sup>29</sup> Si	<sup>1</sup> J(CF)	<sup>2</sup> J(SiF)	<sup>3</sup> J(CF)
( <b>54a</b> )	131.0	-64.4	-176.3	333.6	70.7	
( <b>54b</b> )	129.4	-63.8	-177.6	336.6	66.7	ca. 1
( <b>54c</b> )		-61.8	-183.8		61.8	

δ in [ppm], J in [Hz], NMP, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> int.

 Tabelle 6.5: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanzen der Bipyridyl-Ringatome von ( **54a-c** )

(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> ←Bipy	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
( <b>54a</b> ) <sup>1</sup> H		10.21/9.46	8.19/7.85	8.68/8.35	8.88/8.84
( <b>54b</b> ) <sup>13</sup> C	143.7	146.9	127.4	142.8	124.3
( <b>54b</b> ) <sup>1</sup> H		9.7	7.85	8.37	8.85
( <b>54c</b> ) <sup>13</sup> C	145.5	149.3	129.8	146.7	124.8
( <b>54c</b> ) <sup>13</sup> C	145.5	148.6	129.2	146.7	124.4
( <b>54c</b> ) <sup>1</sup> H		10.04/9.93	8.31/8.21	8.81/8.80	9.62/9.62

δ in [ppm], NMP, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> int.

Die Strukturen der Komplexe ( **54a-c** ) lassen sich nicht so eindeutig beschreiben, wie die der Komplexverbindungen des Chlorsilans ( **53a-d** ). So wurde kein symmetrischer trans-Komplex von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> gefunden, was für eine sofort einsetzende Polarisierung und Abspaltung einer Br-Funktion durch NMP unter Bildung von [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr(NMP)←Bipy]<sup>+</sup> ( **54a** ) spricht. Der weitere Abbau dieser Verbindung zu einem symmetrisch koordinierten Komplex ( **54b** ) ist möglicherweise durch die Substitution des verbleibenden Broms durch NMP zu erklären; dieser Komplex entspräche dann der Zusammensetzung [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMP)<sub>2</sub>←Bipy]<sup>2+</sup>. Die Substitution durch NMP macht sich in einer kleiner werdenden <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstanten sowie einen Tieffeld-Shift der Protonenresonanzen bemerkbar (siehe (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiClBr←Bipy). Eine deutliche Änderung der <sup>29</sup>Si-Resonanz findet man für den asymmetrischen Komplex ( **54c** ), der sich zudem durch eine kleine <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung auszeichnet. Dementsprechend müssen in diesem Komplex gegenüber den anderen beiden Komplexen erheblich veränderte koordinative Verhältnisse vorliegen, was aber nicht durch Substituententausch begründet werden kann. Als mögliche Alternative kommen auch Reaktionen des Koordinationspartners NMP (z.B. Ringöffnung) in Betracht, die dann wieder zu asymmetrischen Komplexen führen würden. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden in der Tat Hinweise für verschiedene NMP-Systeme gefunden, ohne daß eine Zuordnung oder Interpretation der Signale durchgeführt werden kann. Nach der zu Beginn recht schnellen Umlagerung des ersten Komplexes sind die neu entstandenen Verbindungen stabil und können selbst nach mehreren Tagen unverändert beobachtet werden, wobei auch das Mengenverhältnis nahezu konstant bleibt.

Alle Komplexe des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> bzw. der sich daraus ableitenden Verbindungen geben in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren deutlich von den Komplexen des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> separierte Signale, so daß eine Unterscheidung zwischen Chlor- und Bromsubstitution leicht getroffen werden kann.

Im Gegensatz zu dem dynamischen Komplexierungsverhalten von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ist die Koordination zwischen Bipyridyl und Silicium durch eine statische Bindung gekennzeichnet; dies äußert sich sowohl in den chemischen Eigenschaften wie auch in den NMR-Parametern der Komplexe.

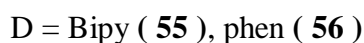
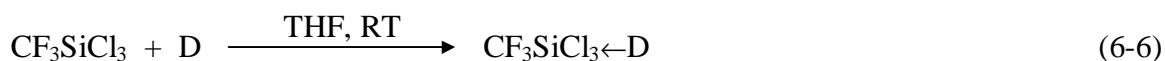
So kann in den <sup>29</sup>Si{<sup>19</sup>F}-DEPT-Spektren des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←Bipy die <sup>3</sup>J(SiH)-Kopplung des Siliciumatoms mit den ortho-Wasserstoffen des Bipyridylringes beobachtet werden, die mit ca. 2 Hz im Bereich der <sup>3</sup>J(SiH)-Kopplungen permethylierter Oligosilane liegt [120]. Auch die um ca. 70 ppm hochfeldverschobene Lage der <sup>29</sup>Si-Resonanzen sowie die tieffeldverschobenen <sup>19</sup>F-Resonanzen der Bipyridyl-Komplexe weisen auf unterschiedliche elektronische und koordinative Verhältnisse hin.

Eine chemische Derivatisierung der Halogen-Funktionen ist aufgrund der sehr starken Koordination kaum möglich, einzig durch protische Reagenzien konnten die Bipyridyl-Komplexe langsam zur Reaktion gebracht werden, wobei jedoch hauptsächlich HCF<sub>3</sub>-Entwicklung zu verzeichnen ist. Gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind die dargestellten Komplexe außerordentlich stabil und können problemlos bei Raumtemperatur gelagert werden.

Die DSC/ TG-Analyse von ( **53** ) ergibt bei einer Aufheizrate von 10 K/ min einen scharfen exothermen Peak bei 173°C, der mit einem Gewichtsverlust von 68% verbunden ist. Dies entspricht ungefähr dem prozentualen Gewichtsanteil von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (Theorie 60 %), so daß von einer raschen Dissoziation in beide Komponenten ausgegangen werden kann. Bei langsamen Erwärmen des Komplexes wird dagegen der schrittweise Abbau der CF<sub>3</sub>-Gruppen beobachtet, wobei die Dissoziationstemperatur des Komplexes auf ca. 225°C steigt.

### 6.1.2 Komplexe des CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>

Die Darstellung der CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Addukte erfolgt durch Zugabe des Komplexbildners zu einer Lösung von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> in THF, wobei die Bipyridyl- und Phenanthrolin-Komplexe quantitativ in Form farbloser Feststoffe ausfallen:



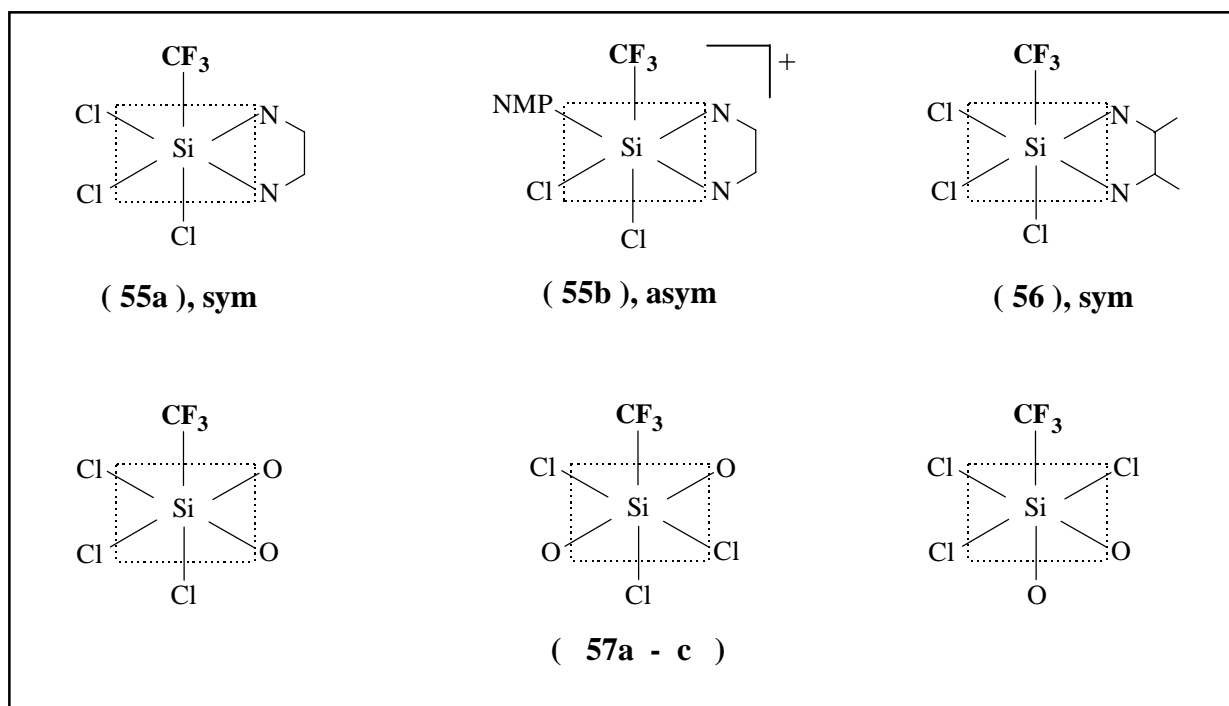
Die Löslichkeitseigenschaften der so erhaltenen Verbindungen gleichen den Addukten der Bis(trifluormethyl)silane, zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Komplexe ebenfalls in NMP gelöst.

Im Fall der Bipyridylkomplexe werden zwei Verbindungen beobachtet, eine mit symmetrischer ( **55a** ) und eine mit asymmetrischer ( **55b** ) Bipyridyl-Einheit, während mit Phenanthrolin lediglich der symmetrische Komplex ( **56** ) gebildet wird (Abb. 6.1, Tabelle 6.6, 6.7). Komplex ( **55b** ) entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit durch Spaltung einer SiCl-Funktion und Koordination durch NMP. Kontrollversuche mit SiCl<sub>4</sub>←Bipy in NMP zeigen, daß auch hier zwei Komplexe, symmetrisch und asymmetrisch, entstehen.

Die statische Koordination der Bipyridyl-Liganden wird aus den <sup>29</sup>Si{<sup>19</sup>F}-DEPT-Spektren ersichtlich, in denen im Falle des symmetrischen Komplexes eine <sup>3</sup>J(SiH)-Kopplung von ca. 2.6 Hz auftritt, die jedoch beim asymmetrischen Komplex nicht mehr aufgelöst werden konnte.

Die NMR-Parameter der Verbindungen ( **55** ) und ( **56** ) entsprechen aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften den Werten der Bis(trifluormethyl)komplexe. Andere Verhältnisse findet man bei der Komplexierung von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> mit DMSO ( **57a - c** ), die sich vor allem durch einen wesentlich kleineren Hochfeldshift von -72 bzw. -82 ppm in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren auszeichnen (Tab. 6.6 und 6.7). Gleichzeitig wird eine kleinere <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplung einhergehend mit einer Hochfeldverschiebung der <sup>19</sup>F-Resonanzen beobachtet. Unter Annahme einer hexakoordinierten Sphäre des Siliciums sind 3 verschiedene Komplexe möglich (Abbildung 6.4), wobei eine Zuordnung der Resonanzen zu bestimmten Isomerformen nicht durchführbar ist.

Ein Vergleich aller NMR-Parameter der Komplexverbindungen von Mono- und Bis(trifluor-methyl)silanen zeigt, daß es vor allem anhand der <sup>29</sup>Si-Resonanzen möglich ist das Komplexierungsverhalten der Koordinationspartner zu beschreiben. Erwartungsgemäß zeichnen sich die über Stickstoff koordinierenden Liganden durch eine feste, statische Bindung zu dem Siliciumatom aus, während die über Phosphor- bzw. Sauerstoff koordinierenden Bindungspartner zu Austauschprozessen neigen.

 Abb. 6.4: Komplexverbindungen des CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>

 Tabelle 6.6: NMR-Parameter der Komplexe CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>←D

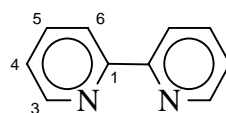
CF <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> ←D	δ <sup>19</sup> F	δ <sup>13</sup> C(CF <sub>3</sub> )	δ <sup>29</sup> Si	<sup>2</sup> J(SiF)	<sup>1</sup> J(CF)
Bipyridyl					
( 55a )	-64.2	132.0	-170.9	61.5	335.7
( 55b )	-64.4	134.2	-176.4	58.7	333.7
Phen					
( 56 )	-64.7		-170.9	62.5	336.4
DMSO					
( 57a - c )	-66.8		-72.0	50.8	
	-67.3		-81.8	54.5	
	-67.4		-82.0	55.1	

δ in [ppm], J in [Hz], NMP, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

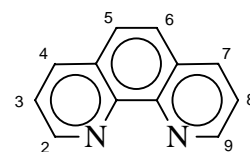
Tabelle 6.7: <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Resonanzen von ( **55a** ), ( **55b** ) und ( **56** )

Isomer	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
( <b>55a</b> )					
<sup>13</sup> C	143.6	146.4	129.0	145.2	124.5
<sup>1</sup> H		10.01	8.21	8.68	9.57
( <b>55b</b> )					
<sup>13</sup> C	143.4	147.5	129.9	146.1	125.0
	142.7	146.3	129.6	145.8	124.7
<sup>1</sup> H		9.92/9.85	8.32/8.18	8.80/8.74	9.70/9.67
( <b>56</b> )	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	
<sup>1</sup> H	10.41	8.78	9.66	8.86	

δ in [ppm], NMP, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>



2,2'-Bipyridyl



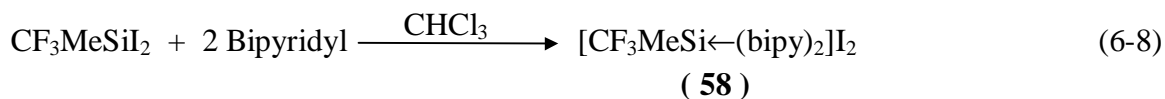
1,10-Phenanthrolin

## 6.2 [CF<sub>3</sub>MeSi←(bipy)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub>

Bis(bipyridyl)-Komplexe der Monosilane sind durch Umsetzung der Diiodsilane mit dem Komplexbildner zugänglich [116], z.B.:



Während die Substituenten X und Y sehr variabel gewählt werden können, muß für die Direkt-synthese der Komplexe das Monosilan mindestens zwei SiI-Bindungen enthalten, die sich durch eine leichte Polarisierbarkeit in Gegenwart der Komplexbildner auszeichnen. Für die hexakoordinierten Komplexe konnte sowohl in Lösung als auch in Substanz eine cis-oktaedrische Struktur nachgewiesen werden, während die trans-Isomere in keinem Fall beobachtet wurden [116]. Durch Anwendung des oben genannten Reaktionsprinzips auf Trifluormethylsilane konnte ausgehend von CF<sub>3</sub>MeSiI<sub>2</sub> ein entsprechend CF<sub>3</sub>-substituierter Komplex dargestellt und untersucht werden:



Verbindung ( **58** ) fällt als rotbrauner Feststoff an, der wie die Monoaddukte nur in stark polaren Medien löslich ist. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte über NMR-Spektroskopie. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Kummer et al.* liegt eine cis-oktaedrische Geometrie vor, die sich in 4 nicht äquivalenten aromatischen Ringssystemen des Bipyridyl-Liganden widerspiegelt (Abb. 6.5). Die Separierung der <sup>1</sup>H-Resonanzen in den NMR-Spektren ist nur schwer möglich; einfacher wird der Sachverhalt durch die Analyse der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, in denen für jedes Ringsystem die einzelnen Kohlenstoffatome beobachtet werden können.

Eine Zuordnung der in Tabelle 6.8 aufgelisteten Resonanzen zu den jeweiligen Ringsystemen ist allerdings nicht möglich.

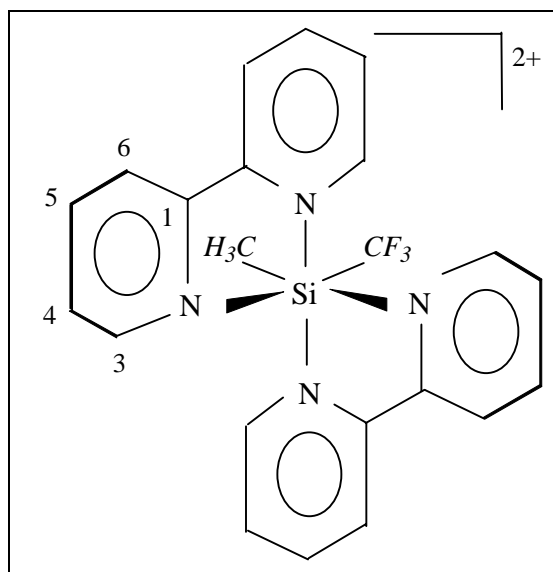


Abb. 6.5: Molekülgeometrie des [CF<sub>3</sub>MeSi(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kations ( **58** )

Die starke Koordination des Siliciums in diesem zweifach positiv geladenen Komplex wird durch die große Hochfeldverschiebung im <sup>29</sup>Si-Spektrum und durch die große <sup>1</sup>J(CF)-Kopplungskonstante zum Ausdruck gebracht ( $\delta^{29}\text{Si}$  -138.4 ppm, <sup>1</sup>J(CF) 337.0 Hz). Auffällig dagegen ist die recht kleine <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstante mit einem Wert von 39.8 Hz und die leicht tieffeldverschobene <sup>19</sup>F-Resonanz ( $\delta^{19}\text{F}$  -57.9 ppm), während die Lage der CF<sub>3</sub>-Gruppe in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren den in Kap. 6.1.1 und 6.1.2 beschriebenen Komplexen gleicht ( $\delta^{13}\text{C}(\text{CF}_3)$  132.4 ppm).

Tabelle 6.8: <sup>13</sup>C-Resonanzen der Ringkohlenstoffatome von ( **58** )

Ring-C				
C <sub>1</sub>	142.4	142.7	143.4	144.7
C <sub>3</sub>	147.6	148.0	148.4	149.0
C <sub>4</sub>	125.4	125.7	126.3	126.8
C <sub>5</sub>	130.7	130.9	131.2	131.4
C <sub>6</sub>	144.0	145.4	145.7	146.3

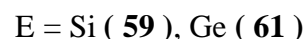
$\delta$  in [ppm], NMP, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ext.

### 6.3 1-Trifluormethyl-silatran CF<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N und -germatran, CF<sub>3</sub>-Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

Besonderes Interesse haben die Verbindungsklassen der Silatrane und Germatrane neben ihrer physiologischen Wirksamkeit vor allem wegen ihren besonderen strukturellen Eigenschaften erlangt. In allen Atran-Gerüsten XE(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (E = Si, Ge) liegt eine pentakoordinierte Umgebung des Zentralatoms E vor, wobei der EN-Abstand sowie die Geometrie des EO<sub>3</sub>-Gerüsts die elektronischen Eigenschaften des Substituenten X widerspiegeln.

In neutralen Verbindungen wurden die kürzesten SiN-Abstände mit ca. 200 ppm in Chlor- [121], Fluor- [122] sowie in Isothiocyanatosilatran [123] gefunden, während Organysilatrane wie 1-Methylsilatran deutliche größere Abstände aufweisen [124]. Der bisher kürzeste SiN-Abstand wurde jedoch in der kationischen Verbindung 1-(Dimethyloxonium)-silatran mit 196.5 ppm gemessen [125]. Die GeN-Abstände der Germatrane variieren zwischen 216 und 224 pm für Alkyl- und Arylgermatrane [126 - 129], während über Sauerstoff substituierte Derivate (210-215 pm [130, 131]), 1-Bromgermatran (209 pm [129]) und 1-Isothiocyanatogermatran (208 pm [132]) kürzere Abstände aufweisen. Über einen überraschend kurzen GeN-Abstand wurde kürzlich für das 1-Fluorgermatran mit 201 pm berichtet [133], der jedoch durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden konnte, sondern vielmehr einen Wert von 209 pm aufweist [134]. 1-Trifluormethyl-Germatran wurde erstmals von *Haas et al.* dargestellt [135], jedoch liegen keine Strukturdaten zu dieser Verbindung vor.

Die Darstellung des CF<sub>3</sub>-Silatrans bzw. -Germatrans erfolgt durch Umsetzung von CF<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> bzw. CF<sub>3</sub>Ge(OMe)<sub>3</sub> (**60**) mit Triethanolamin in THF:



Die Verbindungen fallen als farblose pulvrige Feststoffe an, die zur Reinigung aus Methanol oder Aceton umkristallisiert werden können. Die Atrane sind stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit und nur in stark polaren Medien wie DMF, DMSO oder NMP gut löslich. Einkristalle können durch Umkristallisation mit Alkoholen gewonnen werden.

Die NMR-Daten des 1-Trifluormethyl-silatrans (Tabelle 6.9) entsprechen in der Tendenz den Werten der bisher beobachteten Koordinationsverbindungen trifluormethylierter Silane. Gegenüber den Bipyridyl-Komplexen ist die <sup>1</sup>J(CF)-Kopplung nur geringfügig vergrößert, die <sup>2</sup>J(SiF)-Kopplungskonstante jedoch deutlich verkleinert. Ebenfalls auf eine starke Donorwechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit dem Siliciumatom läßt die Hochfeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-Signals mit δ<sup>29</sup>Si = -95.4 ppm schließen. Die NMR-Daten des Germatrans stehen in Übereinstimmung mit dem bekannten Datenmaterial [135] und weisen ebenfalls auf eine starke Ge-N-Wechselwirkung hin.

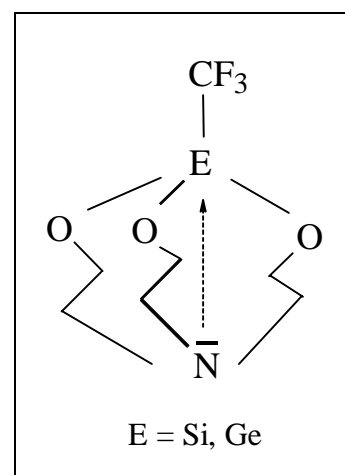




Tabelle 6.9: NMR-Parameter von 1-Trifluormethylsilatran ( **59** ) und -germatran ( **61** )

	Si	Ge	Ge [135] <sup>a</sup>
$\delta^1\text{H}(\text{OCH}_2)$	3.81	3.71	3.79
$\delta^1\text{H}(\text{NCH}_2)$	3.09	2.97	3.08
$^3\text{J}(\text{HH})$	6.0	5.7	5.7
$\delta^{13}\text{C}(\text{OCH}_2)$	56.6	56.1	57.2
$\delta^{13}\text{C}(\text{NCH}_2)$	50.5	50.6	52.1
$\delta^{13}\text{C}(\text{CF}_3)$	131.2	131.2	132.0
$^1\text{J}(\text{CF})$	325.8	341.8	339.5
$\delta^{19}\text{F}$	-65.1	-60.5	-60.6
$\delta^{29}\text{Si}$	-95.4	-	-
$^2\text{J}(\text{SiF})$	40.8	-	-

DMSO-d<sub>6</sub>, a) Aceton, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Die Infrarot- und Ramanspektren des 1-Trifluormethylsilatrans (Tabelle 6.10) zeigen neben den für Silatrane typischen Gerüstschwingungen zusätzlich die CF<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen. Für die 15 Gerüstatome (ohne Wasserstoff) werden 10 a<sub>1</sub>-, 3 a<sub>2</sub>- und 12 e- Schwingungen erwartet, wobei sowohl die a<sub>1</sub>- als auch die e-Schwingungen Infrarot- und Raman-aktiv sind. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt auf der Basis bekannter Daten von Silatran und 1-Methylsilatran [136] (Tabelle 6.10).

Im Vergleich zu tetravalenten CF<sub>3</sub>-Silanen sind sowohl die  $\nu_s(\text{CF}_3)$ - als auch die  $\delta_s(\text{CF}_3)$ -Schwingungen als Folge der starken Wechselwirkung des Siliciums mit dem Stickstoff rotverschoben. Dies äußert sich auch in einer schwachen SiC-Bindung, die mit einer mittelstarken Ramanbande bei 297 cm<sup>-1</sup> verbunden ist und damit deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist als beispielsweise in CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> (386 cm<sup>-1</sup>) [43d] oder CF<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> (402 cm<sup>-1</sup>) [43e]. Dagegen liegen die Gerüstschwingungen des CF<sub>3</sub>-Derivates zwischen 350 und 700 cm<sup>-1</sup> höher als im H- bzw. Methyl-substituierten Derivat.

Die Deformationsschwingungen der CF<sub>3</sub>-Gruppe,  $\delta_s(\text{CF}_3)$  und  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ , sind wie auch bei tetravalenten CF<sub>3</sub>-Silanen sehr lagestabil und werden kaum durch Koordinationszahl des Siliciums beeinflusst. Die CF<sub>3</sub>-Gruppenschwingungen des Germatrans sind gegenüber den Schwingungen des Silatrans nur leicht verschoben ( $\nu_s\text{CF}_3$  1067 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}\text{CF}_3$  1023 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_s\text{CF}_3$  716 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{as}\text{CF}_3$  520 cm<sup>-1</sup>), wohingegen die a<sub>1</sub>-Gerüstschwingungen um ca. 10 - 50 cm<sup>-1</sup> erniedrigt sind.

Tabelle 6.10: Schwingungsspektren von R-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, R = CF<sub>3</sub>, H, Me

Raman	IR	Raman	Zuordnung
R = CF <sub>3</sub> ( <b>59</b> )		R = H / CH <sub>3</sub> [136]	
203 m		184 m / 182 m	
233 m-s		( - / 242 w)	e (ρ CF <sub>3</sub> )
297 m-s		( - / 288 m)	a <sub>1</sub> (ν Si-CF <sub>3</sub> )
362 m		348 w / 354 m, p	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>
	442 s	- / 455 w	e <sup>a</sup>
497 m	492 m	490 w / 471 m, p	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>
526 m			e (δ <sub>as</sub> CF <sub>3</sub> )
596 s	596 s	593 s / 580 vs, p	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>
		- / 619 vs, p	a <sub>1</sub> (ν Si-CH <sub>3</sub> )
625 w	625 w		
648 s	648/652 s	630 m / 696 m	a <sub>1</sub> (ν <sub>s</sub> SiO <sub>3</sub> )
716 m	716 m	- / (718 w)	a <sub>1</sub> (δ <sub>s</sub> CF <sub>3</sub> )
767 w	767 w		ρ CH <sub>2</sub>
813 w	805/811 vs	760 m / 769 m	e (ν <sub>as</sub> SiO <sub>3</sub> )
877 w	871/877 w	864 w / 873 w	e <sup>a</sup>
916 m	913 m	911 s / 908 m, p	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>
944 m	938/946 m	942 s / 944 m, p	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>
1028 m	1029 vs		e (ν <sub>as</sub> CF <sub>3</sub> )
1043 m	1048 m	1043 w / 1050 m	
1079 m	1086 vs		a <sub>1</sub> (ν <sub>s</sub> CF <sub>3</sub> )
1110 m	1115/1118 s	1104 w / 1113 m	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>
1170 m	1167 w	1165 w / 1171 m	e <sup>a</sup>
1228 w	1225 m		
1248 m	1245 w	1240 m / 1237 w	} CH <sub>2</sub> Twist- und wagging-
1274 s	1277 m	1267 m / 1278 s	
1353 w		- / 1350 w	Schwingungen
1390 w		- / 1381 w	
1460 m-s	1455 m	1455 m / 1452 s, p	} a <sub>1</sub> (δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> )
1490 s	1489 m	1486 m / 1487 s, p	
2898 s	2891 s	2876 s / 2875	} ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
2904 s	2897 s		
2963 s	2958 m	2928 s / 2948	ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
3002 s	2998 m	2967 m / 2975	ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Gerüstschwingungen, IR-Spektren von ( **59** ) als KBr-Preßling

In den Kristallstrukturen der Trifluormethyl-Atrane (Abb. 6.6 und 6.7, Tab. 6.11 und 6.12) zeigen die Moleküle zwar keine kristallographische Symmetrie, besitzen aber annähernd eine lokale C<sub>3</sub>-Symmetrie. Die CF<sub>3</sub>-Gruppe weicht mit einer Rotation von 9.4(2)° um die SiC-Bindung bzw. 12.3(6)° um die GeC-Bindung nur geringfügig von einer gestaffelten Konformation zur EO<sub>3</sub>-Einheit ab.

Wie in vielen anderen Atranen nehmen die 3 heterocyclischen Fünf-Ringe "Briefumschlag"-Konformation ein, wobei die Kohlenstoffatome des Silatrans C(2), C(4) und C(6) im Mittel um 51(1) pm von der Ebene abweichen, die durch die anderen 4 Ringatome aufgespannt wird.

Abb. 6.6: Kristallstruktur von CF<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N ( **59** )

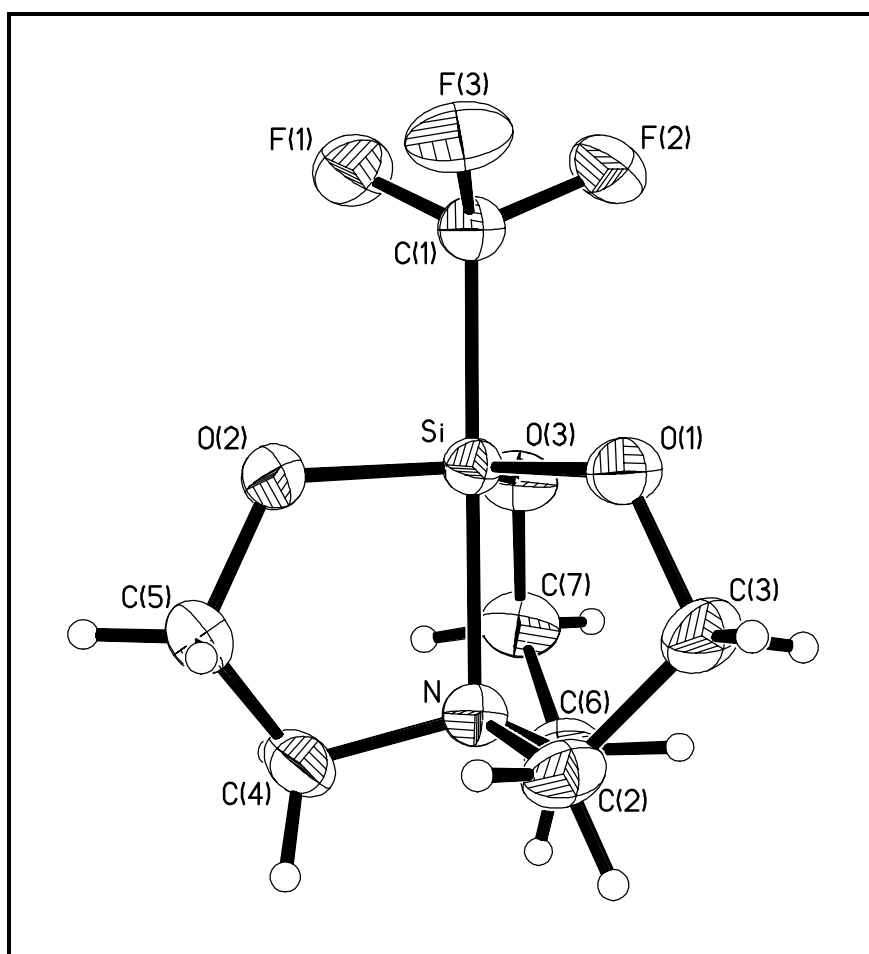


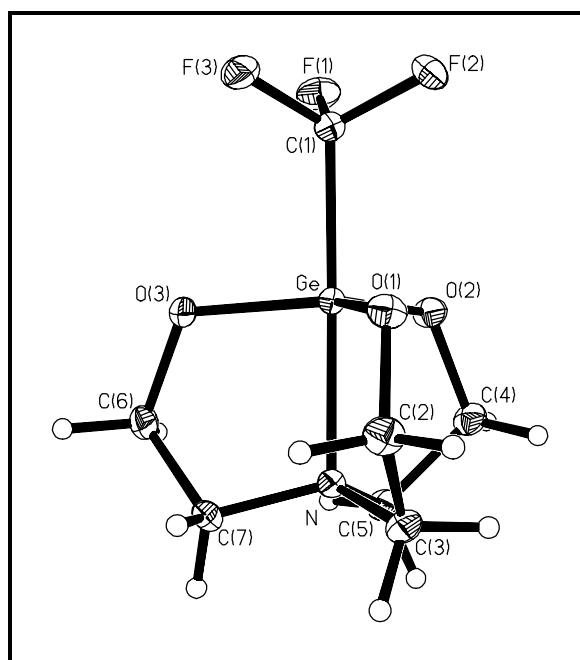
Tabelle 6.11: Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 1-Trifluormethyl-silatran ( **59** )

Monocline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 777.2(1)$ ,  $b = 1236.9(2)$ ,  $c = 1002.8(1)$   
 $\beta = 91.33(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.677 \text{ g cm}^{-3}$

Si-O (1)	165.17(8)	O (1)-C (3)	142.66(14)
Si-O (2)	165.29(8)	O (2)-C (5)	142.65(13)
Si-O (3)	165.42(8)	O (3)-C (7)	142.78(13)
Si-C (1)	194.61(10)	N-C (2)	148.18(13)
Si-N	202.42(9)	N-C (4)	148.27(14)
C (1)-F (1)	135.70(12)	N-C (6)	147.90(14)
C (1)-F (2)	136.48(13)	C (2)-C (3)	151.3(2)
C (1)-F (3)	135.55(12)	C (4)-C (5)	151.2(2)
		C (6)-C (7)	151.6(2)
O (1)-Si-O (2)	119.96(5)	Si-N-C (6)	105.09(6)
O (1)-Si-O (3)	120.44(5)	Si-N-C (2)	105.12(6)
O (2)-Si-O (3)	118.85(5)	Si-N-C (4)	105.04(6)
C (1)-Si-O (1)	92.49(4)	F (1)-C (1)-F (2)	104.30(8)
C (1)-Si-O (2)	93.16(4)	F (1)-C (1)-F (3)	104.35(8)
C (1)-Si-O (3)	92.94(4)	F (2)-C (1)-F (3)	104.06(8)
O (1)-Si-N	87.12(4)	Si-C (1)-F (1)	114.71(7)
O (2)-Si-N	87.25(4)	Si-C (1)-F (2)	113.48(7)
O (3)-Si-N	87.03(4)	Si-C (1)-F (3)	114.70(7)
C (1)-Si-N	179.54(4)	N-C (2)-C (3)	105.91(9)
Si-O (1)-C (3)	119.53(7)	N-C (4)-C (5)	106.07(8)
Si-O (2)-C (5)	119.33(7)	N-C (6)-C (7)	105.77(9)
Si-O (3)-C (7)	119.42(7)	O (1)-C (3)-C (2)	108.27(9)
C (2)-N-C (4)	113.01(9)	O (2)-C (5)-C (4)	108.21(9)
C (2)-N-C (6)	113.80(9)	O (3)-C (7)-C (6)	107.94(8)
C (4)-N-C (6)	113.62(8)		

Der Vergleich mit 1-Methyl-silatran zeigt, daß durch Fluorierung der Methylgruppe die SiC-Bindung um 7.6(6) pm verlängert wird bei gleichzeitiger Verkürzung der SiO-Bindungen um ca. 1.3(3) pm [14]. Eine deutliche Kontraktion erfährt der SiN-Abstand, der um 15.1(4) pm signifikant kürzer ist. Beide Effekte, die Längung der SiC-Bindung und die starke Kürzung des SiN-Abstandes, führen zu einer Abflachung der SiO<sub>3</sub>-Pyramide im Molekül. Dies äußert sich auch in den gemittelten O-Si-O- sowie den O-Si-N-Winkeln, die um 4.4(6)° näher an den idealen Winkel von 90° heranreichen als beim Methylderivat. Mit einem Wert von 194.6(1) pm ist die Si-CF<sub>3</sub>-Bindung nur unwesentlich größer als für CF<sub>3</sub>SiPh<sub>3</sub> im Festkörper (193.3(4) pm) [137] und CF<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> (191.0(2) pm) bzw. CF<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> (190.0(7) pm) in der Gasphase[43c, 43a].

Der sehr kurze transannulare SiN-Abstand von 202.4 pm korrespondiert mit der hohen Lewis-Acidität des Siliciumatoms, hervorgerufen durch die Elektronegativität der CF<sub>3</sub>-Gruppe. Vergleichbare Abstände findet man in dem 1-Chlor- bzw. 1-Fluor-silatran mit 202.3 bzw. 204.2 pm. Der GeN-Abstand des Germatrans ( **61** ) ist mit 210.8(2) pm (Tabelle 6.12) entsprechend länger als der SiN-Abstand, jedoch deutlich kürzer als für Organyl-Germatrane.

Abb. 6.7: Kristallstruktur von CF<sub>3</sub>-Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N ( **61** )

 Tabelle 6.12: Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 1-Trifluormethyl-germatran ( **61** )

 Monocline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 785.7(1)$ ,  $b = 1257.8(1)$ ,  $c = 999.9(1)$ 
 $\beta = 90.87(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.934 \text{ g cm}^{-3}$ 

Ge-O (1)	178.6(1)	O (1)-C (2)	142.2(2)
Ge-O (2)	179.0(1)	O (2)-C (4)	142.8(2)
Ge-O (3)	178.5(1)	O (3)-C (6)	142.6(2)
Ge-C (1)	200.6(2)	N-C (3)	147.7(3)
Ge-N	210.8(2)	N-C (5)	147.9(3)
C (1)-F (1)	135.6(2)	N-C (7)	147.8(3)
C (1)-F (2)	135.5(2)	C (2)-C (3)	152.0(3)
C (1)-F (3)	134.6(2)	C (4)-C (5)	151.6(3)
		C (6)-C (7)	151.2(3)
O (1)-Ge-O (2)	118.16(7)	Ge-N-C (3)	104.55(12)
O (1)-Ge-O (3)	120.24(7)	Ge-N-C (5)	104.21(12)
O (2)-Ge-O (3)	120.02(7)	Ge-N-C (7)	104.40(11)
C (1)-Ge-O (1)	94.63(7)	F (1)-C (1)-F (2)	105.00(16)
C (1)-Ge-O (2)	94.44(7)	F (1)-C (1)-F (3)	105.06(15)
C (1)-Ge-O (3)	93.50(7)	F (2)-C (1)-F (3)	104.93(17)
O (1)-Ge-N	85.84(6)	Ge-C (1)-F (1)	112.92(14)
O (2)-Ge-N	85.93(6)	Ge-C (1)-F (2)	113.92(12)
O (3)-Ge-N	85.68(6)	Ge-C (1)-F (3)	114.09(13)
C (1)-Ge-N	179.18(7)	N-C (3)-C (2)	107.70(16)
Ge-O (1)-C (2)	115.99(13)	N-C (5)-C (4)	107.66(17)
Ge-O (2)-C (4)	115.75(12)	N-C (7)-C (6)	107.81(16)
Ge-O (3)-C (6)	116.26(11)	O (1)-C (2)-C (3)	109.94(17)
C (3)-N-C (5)	113.94(16)	O (2)-C (4)-C (5)	109.89(16)
C (3)-N-C (7)	113.71(16)	O (3)-C (6)-C (7)	109.92(17)
C (5)-N-C (7)	114.47(17)		

## Kapitel 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Charakterisierung

Alle Arbeiten wurden unter einer N<sub>2</sub>- oder Argon-Schutzgasatmosphäre sowie an einer Standardhochvakuumapparatur durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor der Verwendung nach üblichen Standardmethoden getrocknet bzw. frisch destilliert.

Die Substanzen wurden mit folgenden Geräten charakterisiert:

#### 1) NMR-Spektroskopie

<sup>1</sup> H-NMR-Spektren:	Varian EM 390,	Meßfrequenz	90.00	MHz
	Bruker AC 250,	Meßfrequenz	250.13	MHz
	Bruker ARX 400,	Meßfrequenz	400.13	MHz
<sup>13</sup> C-NMR-Spektren	Bruker AC 250,	Meßfrequenz	62.90	MHz
	Bruker ARX 400,	Meßfrequenz	100.63	MHz
<sup>19</sup> F-NMR-Spektren	Varian EM 390,	Meßfrequenz	84.67	MHz
	Bruker AC 250,	Meßfrequenz	235.36	MHz
	Bruker ARX 400,	Meßfrequenz	376.50	MHz
<sup>29</sup> Si-NMR-Spektren	Bruker AC 250,	Meßfrequenz	49.69	MHz
<sup>31</sup> P-NMR-Spektren	Bruker ARX 400,	Meßfrequenz	161.98	MHz
<sup>199</sup> Hg-NMR-Spektren	Bruker AC 250,	Meßfrequenz	44.80	MHz

#### 2) Schwingungs-Spektroskopie

IR-Spektren: Bruker IFS 25 im Bereich von 400 cm<sup>-1</sup> bis 4000 cm<sup>-1</sup>,  
Perkin Elmer 580B im Bereich von 200 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>,  
entweder als KBr-Preßling oder als Film auf KBr-Platten,  
leichtflüchtige Substanzen in 10 cm oder 15 cm KBr (PE)-  
Gasküvetten.

Raman-Spektren: Cary 82 mit Kr<sup>+</sup>-Laseranregung bei 647.1 nm im Bereich von 40  
cm<sup>-1</sup> bis 4000 cm<sup>-1</sup>, als Feststoffe oder Flüssigkeiten in 4mm-  
Glasampullen oder Raman-Kapillaren

3) Massenspektren Varian MAT 311 A, 70 eV Ionisierungsenergie

- 4) DSC/ TGA-Analysen      Netzsch STA 409
- 5) Elementaranalysen      C, H, N      Perkin Elmer 240B  
   C, H, F      Fa. Beller, Theaterstr. 23, 37004 Göttingen

## 7.2 Ausgangsverbindungen

Folgende verwendete Silane sind kommerziell erhältlich:

SiCl<sub>4</sub>,  
MeSiCl<sub>3</sub>,  
MeSi(H)Cl<sub>2</sub>,  
Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>,  
Me<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>  
Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,  
Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O,  
[ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>O,  
[ClMe(Ph)Si]<sub>2</sub>O

CF<sub>3</sub>Br ist ebenfalls kommerziell erhältlich und wird vor Gebrauch durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum von Sauerstoff gereinigt. P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> wird durch Aminierung von PCl<sub>3</sub> mit HNEt<sub>2</sub> dargestellt [138]. [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> und ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> werden aus der Umsetzung von Me<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ NH<sub>4</sub>Cl [56] erhalten, [Cl<sub>2</sub>MeSi]<sub>2</sub>, sowie [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>, [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>SiMeCl, ClSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, MeSi(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>, [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(SiMe)<sub>2</sub>[SiMe<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> können entweder durch Reaktion der permethylierten Oligosilane mit PhCOCl/ AlCl<sub>3</sub> oder durch Umsetzung der Phenylderivate mit HCl erhalten werden [139]. Die Darstellung der Trifluormethylsilane CF<sub>3</sub>SiX<sub>3</sub> (X = Cl, H, OMe<sub>3</sub>) erfolgte nach [23]. Die Einführung und Abspaltung der Schutzgruppenfunktionen wurde, wenn nicht anders erwähnt, nach Standardmethoden durchgeführt.

## 7.3 Darstellung und Reaktionen der Trifluormethylsilane

### 7.3.1 Benkeser-Reaktion von Si-H-funktionellen Silanen

*Reaktion von HSiCl<sub>3</sub> mit Basen in Gegenwart von CF<sub>3</sub>Br:* In einem 250 ml Dreihalskolben mit Trockeneis-Kühler wird 1 Equivalent HSiCl<sub>3</sub> in 50 bis 100 ml Diglyme vorgelegt und die Lösung auf -50°C abgekühlt. Danach wird CF<sub>3</sub>Br bis zur Sättigung der Lösung durchgeleitet und die Temperatur der Reaktionsmischung wieder auf ca. 25°C gebracht. Unter einem starken CF<sub>3</sub>Br-Strom werden 2 Equivalente der Base langsam zugetropft und nach beendeter Zugabe noch 20 min unter der CF<sub>3</sub>Br-Atmosphäre gerührt. Durch fraktionierte Kondensation (-30°C, -100°C, -196°C) werden dann CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> und SiCl<sub>4</sub> von den restlichen Bestandteilen abgetrennt und destillativ über eine Spaltrohrkolonne getrennt.

*Reaktion von MeSi(H)Cl<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)SiH<sub>2</sub>Cl mit Basen in Gegenwart von CF<sub>3</sub>Br:*

8 mmol des Silans werden in einer Glasampulle mit Younghahn in 5 ml Diglyme vorgelegt, mit 2 Äquivalenten der Base und einem Überschuß an CF<sub>3</sub>Br versetzt. Nach Auftauen der Mischung auf RT wird für 30 min gerührt und die Silane durch fraktionierte Kondensation (-30°C, -100°C, -196°C) von den übrigen Bestandteilen abgetrennt.

### 7.3.2 Allgemeine Vorschrift für Trifluormethylierungen

Die Reaktionsbedingungen für die Trifluormethylierung halogenfunktioneller Silane richten sich sowohl nach den Siedepunkten der Produkte wie auch nach der sterischen Belastung der Ausgangsverbindungen.

Allgemeine Vorschriften:

#### A) Silane mit geringer sterischer Belastung

Hochsiedende Silane (Sdp. > 150°C) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, niedriger siedende Silane in PhCN oder Sulfolan umgesetzt. Das Halogensilan wird in dem Lösungsmittel bei 0°C vorgelegt und das Reaktionsgefäß mehrere Minuten mit CF<sub>3</sub>Br gespült. Während der tropfenweise Zugabe von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> wird dabei ein geringer Überdruck an CF<sub>3</sub>Br eingestellt und der Verbrauch kontrolliert. Nach beendeter Zugabe wird noch für ca. 1h bei RT gerührt, anschließend fraktioniert kondensiert. Hochsiedende Produkte werden durch Vakuumdestillation oder durch Extraktion mit Hexan (Pentan) aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

#### B) Silane mit hoher sterischer Belastung

Die Wahl des Lösungsmittels erfolgt entsprechend A). Das Silan wird zusammen mit dem Lösungsmittel in einer Schraubampulle mit Young-Hahn vorgelegt und auf ca. -50°C abgekühlt (Sulfolan, PhCN -10°C - 0°C). Danach wird die Mischung langsam mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> versetzt und anschließend ein 1,5 bis 2,5facher Überschuß an CF<sub>3</sub>Br aufkondensiert. Nach langsamen Auftauen wird für ca. 2 bis 3h bei RT gerührt, anschließend wie unter A) aufgearbeitet.

### 7.3.3 Trifluormethyl-Monosilane

*Dimethyl -tolyl-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiTol (7a)*

45,5 mmol TolMe<sub>2</sub>SiCl werden mit 49 mmol P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C nach A) umgesetzt. Nach 1.5h bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile (Vorlage 60°C) abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält 34 mmol farblose Flüssigkeit (75 %).

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

3074 (m)/ 3062 (m, dp) vCH, 3040 (m)/ 3033 (w, dp) vCH, - / 3031 (w, dp) vCH, 3016 (m)/ - vCH, 2972 (s)/ 2980 (m, dp) v<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 2924 (m)/ 2918 (s, p) v<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>,



2869 (m)/ 2879 (m, dp)  $\nu_{\text{CH}_3}$ , 1605 (s)/ 1608 (s, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , - / 1563 (w, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , 1504 (w)/ 1509 (w, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , 1451/ 1454 (w, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , 1407 (w)/ -  $\delta_{\text{asCH}_3}$ , 1395 (m)/ - , 1379 (w)/ 1382 (m, dp) , 1316 (w)/ 1318 (w, dp) , 1261 (s)/ 1264 (w, dp)  $\delta_{\text{sCH}_3}$ , - /1224 (m, dp) , 1211 (s)/ -  $\nu_{\text{sCF}_3}$ , 1194 (m)/ 1197 (m, dp) , 1114 (s)/ 1116 (vs, p) , 1062 (vs, b)/ 1062 (w, b, dp)  $\nu_{\text{asCF}_3}$ , 843 (s)/ 844 (w, dp) , 821 (s)/ - , 792 (vs)/ 803 (vs, p), 712 (w)/ 720 (w, dp)  $\delta_{\text{sCF}_3}$ , 683 (s)/ 684 (vs, p) , 639 (w)/ 640 (m, dp) , 605 (m)/ 606 (m, p) , 521 (m)/ 523 (w, dp)  $\delta_{\text{asCF}_3}$ , 492 (s)/ 494 (w, dp) , 422 (s)/ 422 (w, dp) , - /370 (s, p) , - / 316 (w, dp) , - / 289 (m, dp) , 237 (s, dp) , 206 (m, dp) , - / 189 (w, sh, dp), - / 133 (m, dp).

**MS:**

m/z = 218 (57.1)  $\text{m}^+$ , 175 (11.2) , 153 (45.0)  $\text{FMeSiTol}^+$ , 150 (96.8)  $\text{HMe}_2\text{SiTol}^+$ , 149 (100)  $\text{Me}_2\text{SiTol}^+$ , 133 (11.9)  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Si}^+$ , 121 (14.4)  $\text{H}_2\text{MeSiC}_6\text{H}_4^+$ , 119 (22.4)  $\text{MeSiC}_6\text{H}_4^+$ , 105 (42.8)  $\text{HSiC}_6\text{H}_4^+$ , 104 (32.0)  $\text{SiC}_6\text{H}_4^+$ , 103 (20.0)  $\text{SiC}_6\text{H}_3^+$ , 91 (47.9)  $\text{Tol}^+$ , 77 (25.3)  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 47 (38.0)  $\text{SiF}^+$ , 43 (22.0)  $\text{SiMe}^+$ .

*Dimethyl-phenyl-(trifluormethyl)silan,  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiPh}$  ( **7b** )*

46 mmol  $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$  werden mit 46,5 mmol  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  nach A) umgesetzt. Nach fraktionierter Kondensation ( $-45^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ , Vorlage  $60^\circ\text{C}$ ) werden 36,7 mmol  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiPh}$  (79,3%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3074 (w)/ -  $\nu_{\text{CH}}$ , 3055 (w)/ -  $\nu_{\text{CH}}$ , 3019 (w)/ 3013 (m, dp)  $\nu_{\text{CH}}$ , 2968 (w)/ 2976 (w, dp)  $\nu_{\text{asCH}_3}$ , 2907 (w)/ 2913 (s, p)  $\nu_{\text{sCH}_3}$ , 1594 (w)/ 1596 (m, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , - / (1575 (w, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , 1430 (m)/ 1422 (w, b, dp)  $\nu_{\text{CC}}$ , 1407 (w)/ 1410 (w, b, dp)  $\delta_{\text{asCH}_3}$ , 1263 (m)/ 1267 (w, dp)  $\delta_{\text{sCH}_3}$ , 1214 (s)/ 1214 (w, dp)  $\nu_{\text{sCF}_3}$ , - / 1198 (w, dp)  $\text{CH}$ , - / 1164 (w, dp)  $\text{CH}$ , 1118 (s)/ 1120 (m, p) , 1062 (vs)/ 1062 (w, dp)  $\nu_{\text{asCF}_3}$ , - / 1034 (s, p) , 999 (w) / 1003 (vs, p)  $\text{CH/ Ring}$ , - / 855 (w, dp)  $\rho_{\text{CH}_3}$ , 843 (s) / -  $\rho_{\text{CH}_3}$ , 819 (s)/ -  $\rho_{\text{CH}_3}$ , 796 (s)/ 796 (w, dp) , 736 (m)/ - , 709 (m)/ 709 (w, dp) , 656 (m)/ 659 (vs, p) , - / 623 (w, dp) , 522 (w)/ 525 (w, dp)  $\delta_{\text{asCF}_3}$ , 468 (m)/ - , 427 (m)/ - , - / 370 (s, p) , - / 325 (w, dp) , - / 251 (s, dp) , - / 211 (m, dp).

**MS:**

m/z = 204 (6.5)  $\text{m}^+$ , 165 (20.7), 135 (100)  $\text{Me}_2\text{SiPh}^+$ , 121 (11.5), 105 (9.2)  $\text{SiPh}^+$ , 91 (20.3)  $\text{SiC}_5\text{H}_3^+$ , 77 (8.6)  $\text{Ph}^+$ , 69 (2.8)  $\text{CF}_3^+$ , 51 (6.6)  $\text{HCF}_2^+$ , 47 (24.9)  $\text{SiF}^+$ , 43 (17.4)  $\text{SiMe}^+$ .

*Dimethyl-diethylamino-(trifluormethyl)silan,  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiNEt}_2$  ( **8** )*

8 mmol  $(\text{NEt}_2)\text{Me}_2\text{SiCl}$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 9 mmol  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  nach A) umgesetzt. Nach 2h Rühren bei RT wird fraktioniert kondensiert und das Produkt in einer auf  $-35^\circ\text{C}$  gehaltenen Kühlfalle aufgefangen. Es werden 5,8 mmol klare Flüssigkeit erhalten (73 %).

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2972 (s)/ 2975 (s, p)  $\nu_{\text{asCH}_3}$ , 2937 (m)/ 2940 (s, sh, p)  $\nu_{\text{asCH}_3(\text{NEt}_2)}$ , - / (2916 (vs, p)  $\nu_{\text{sCH}_3}$ , 2876 (m)/ 2879 (s)  $\nu_{\text{sCH}_3}$ , 2821 (w)/ -  $\nu_{\text{CH}_3}$ , 2232 (w)/ 2236 (s, dp) , - / 1604 (m, dp) , 1493 (w)/ - , 1469 (w)/ - , 1453 (w)/ 1457 (s, dp) , - / 1418 (w, dp)  $\delta_{\text{asCH}_3}$ , 1380 (m)/ 1383 (w, dp) , 1346 (w)/ 1350 (w, dp) , 1295 (w)/ 1298 (w, dp) , 1262 (s)/ 1266 (w, dp)  $\delta_{\text{sCH}_3}$ , 1220 (s)/ 1222 (m, dp)  $\nu_{\text{sCF}_3}$ , 1206 (s)/ 1206 (w, dp) , - / 1197 (m, dp) , - / 1182 (m) , 1171 (s)/ 1165 (w, dp) , 1103 (m)/ - , - / 1079 (s, p) , 1056 (vs)/ -  $\nu_{\text{asCF}_3}$ ,

- / 1034 (m, dp) , - / 1004 (s, p) , 942 (m)/ 938 (m, dp) , 915 (w)/ 917 (m, dp) , 836 (s)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 818 (s)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 799 (s)/ 798 (w, dp) , - / 768 (w) , 760 (w)/ 753 (w) , 716 (w)/ 716 (m, dp) , 700 (w)/ 702 (m, dp) , 619 (w)/ 621 (vs, p)  $\nu\text{SiC}$ , 548 (w)/ 552 (w, dp) , 520 (w)/ 523 (m, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 494 (w)/ - , - / 462 (m, dp) , 417 (w)/ - , - / 377 (s, p)  $\nu\text{SiC}^{\text{F}}$ , - / 340 (w, dp) , - / 272 (m, dp) , - / 238 (m, dp) , - / 214 (m, dp) , - / 170 (w, dp).

Die Trifluormethyl-halogenasilane  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiX}$  (X = Cl, Br, I)

*Dimethyl-(trifluormethyl)-chlorsilan,  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiCl}$  (9a)*

19 mmol  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{NEt}_2$  werden in 12 ml PhCN mit 19.5 mmol  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  bei 0°C nach A) umgesetzt. Die Mischung wird auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt, anschließend wird wieder auf 0°C abgekühlt und 22 mmol PhCOCl tropfenweise hinzugegeben. Nach 15 min bei RT wird fraktioniert kondensiert (-35°C, -110°C, -196°C), woraus 14.6 mmol  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiCl}$  erhalten werden (77.5 %).

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2981 (w)/ 2988 (m, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 2923 (w)/ 2920 (s, p)  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1413 (w)/ 1408 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1268 (m)/ 1272 (w, dp)  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1228 (s)/ 1226 (w, dp)  $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 1111 (s), 1086 (s)/ 1084 (w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 847 (m)/ 850 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , 815 (s)/ 813 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 809 (s)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 729 (w)/ 723 (m, p)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 688 (m)/ 689 (vs, p)  $\nu\text{SiC}$ , 533 (m)/ 530 (s, p)  $\nu\text{SiCl}$ , - / 524 (s, p)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , - / 470 (w), - / 392 (vs, p)  $\nu\text{SiC}^{\text{F}}$ , - / 304 (m, dp), - / 279 (m, dp)  $\rho\text{CF}_3$ , - / 202 (s, dp), - / 136 (m, dp)  $\delta\text{C}^{\text{H}}\text{SiC}^{\text{F}}$ , - / 120 (m, dp).

**MS:**

m/ z = 115 (13.9), 113 (20.2), 99 (9.2)  $\text{MeSiF}^{37}\text{Cl}^+$ , 97 (28.5)  $\text{MeSiF}^{35}\text{Cl}^+$ , 95 (43.4)  $\text{Me}_2\text{Si}^{37}\text{Cl}^+$ , 93 (100)  $\text{Me}_2\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$ , 77 (52.7)  $\text{Me}_2\text{SiF}^+$ , 65 (25.6)  $\text{H}_2\text{SiCl}^+$ , 63 (15.6)  $\text{SiCl}^+$ , 47 (17.9)  $\text{SiF}^+$ , 43 (5.4)  $\text{SiMe}^+$ .

*Dimethyl-(trifluormethyl)-bromsilan,  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiBr}$  (9b)*

In einer Glasampulle mit Younghahn werden 11 mmol  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiTol}$  vorgelegt und auf -20°C abgekühlt, anschließend werden innerhalb von 30 min 11.5 mmol  $\text{Br}_2$  hinzugefügt und die Mischung für 45 min auf 60°C erwärmt. Fraktionierte Kondensation (-40°C, -196°C) liefert 9.5 mmol  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiBr}$  (87.5 %). Überschüssiges  $\text{Br}_2$  wird durch Schütteln mit Hg entfernt.

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2981 (vw)/ 2983 (m, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ , - / 2918 (s, p)  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1409 (vw)/ 1407 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1266 (m)/ 1271 (w, dp)  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1223 (s)/ 1220 (w, dp)  $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 1111 (s), 1087 (s)/ 1080 (w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 845 (m)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 812 (m)/ 809 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 732 (w)/ 735 (m, p)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 682 (w)/ 683 (vs, p)  $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$ , - / 524 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 451 (m)/ 444 (m, p)  $\nu\text{SiBr}$ , - / 372 (vs, p)  $\nu\text{SiC}^{\text{F}}$ , - / 299 (w, dp)  $\rho\text{CF}_3$ , - / 248 (s, p)  $\rho\text{CF}_3$ , - / 202 (m, dp)  $\delta\text{SiC}_2$ , - / 177 (m, dp)  $\delta\text{C}^{\text{H}}\text{SiX}$ , - / 138 (w, dp)  $\delta\text{C}^{\text{H}}\text{SiX}$ , - / 100 (m, dp)  $\delta\text{C}^{\text{F}}\text{SiX}$ .

*Dimethyl-(trifluormethyl)-iodsilan, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiI ( 9c )*

7 mmol CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiNEt<sub>2</sub> werden in 10 ml Dekalin gelöst und auf -20°C abgekühlt. Anschließend werden 7 mmol BI<sub>3</sub> in 15 ml Dekalin langsam zu der Lösung gegeben und die Mischung innerhalb von 1h auf RT erwärmt. Fraktionierte Kondensation (-40°C, -196°C) ergibt CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiI, das mit ca. 15 % CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiF ( 9d ) verunreinigt ist.

*Dimethyl-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH ( 10 )*

3,2 mmol CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiX (X = Cl, Br) werden auf 1.6 mmol LiAlH<sub>4</sub> in 3 ml Di-n-buthylether kondensiert und 15 min bei 0°C gerührt. Anschließende fraktionierte Kondensation (-50°C, -196°C) liefert 2,8 mmol CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH (89%).

67 mmol Me<sub>2</sub>Si(H)Cl werden in 15 ml Sulfolan mit 70 mmol P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach B) umgesetzt, nach 2h bei RT die flüchtigen Bestandteile fraktioniert kondensiert (-65°C, -196°C) und die Silan-Fraktion in einer 30 cm Spaltrohrkolonne destilliert. Sdp.: 31,8 °C, Ausbeute 25,6 mmol (38%).

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

2979 (m)/ 2980 (w, dp) ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 2921 (w)/ 2929 (s, p) ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 2182 (s)/ 2183 (s, p)/ νSiH, 1413 (w)/ 1410 (w, dp) δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 1354 (w)/ - , 1270 (m)/ 1270 (w, dp) δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1222 (m)/ 1222 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1210 (m)/ - , 1093 (vs), 1088 (vs)/ 1080 (w, dp) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 933 (s)/ - , 922 (s)/ - , - / 903 (w) , 878 (s)/ 874 (w, dp) ρCH<sub>3</sub>, 851 (m)/ 850 (w) ρCH<sub>3</sub>, 778 (m)/ 781 (w, dp) ρCH<sub>3</sub>, 727 (m)/ - ν<sub>as</sub>SiC<sub>2</sub>, 720 (m)/ 721 (s, p) δ<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, - / 662 (vs, p) ν<sub>s</sub>SiC<sub>2</sub>, 637 (w)/ - , - / 517 (w, dp) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, - / 395 (s, p) νSiC<sup>F</sup>, - / 293 (w, dp) ρCF<sub>3</sub>, - / 207 (w, dp) δSiC<sub>2</sub>, - / 160 (w, dp) δC<sup>H</sup>SiC<sup>F</sup>, - / 138 (w, dp) δC<sup>H</sup>SiC<sup>F</sup>.

*Diphenyl-(trifluormethyl)-chlorsilan, CF<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>SiCl ( 11a ) und Phenyl-(trifluormethyl)-dichlorsilan, CF<sub>3</sub>PhSiCl<sub>2</sub> ( 11b )*

37 mmol CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> werden in 60 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird die Mischung tropfenweise mit 23 ml einer 1.6 m Lösung von PhLi in Et<sub>2</sub>O/ Cyclohexan (37 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf RT rührt die Mischung noch für 12h weiter, anschließend werden die Salze abgetrennt, überschüssiges CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O und Cyclohexan bei Normaldruck abdestilliert. Vakuumdestillation des Rückstandes liefert 10.0 mmol CF<sub>3</sub>PhSiCl<sub>2</sub> (Sdp 43°C, 10<sup>-3</sup> Torr) (27 %) und 4.6 mmol CF<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>SiCl (Sdp 75°C, 10<sup>-3</sup> Torr) (12.4 %).

*CF<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>SiCl*

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

3077 (m)/ - νCH, 3059 (m)/ 3064 (s, dp) νCH, 3033 (m)/ - νCH, 3020 (m)/ - νCH, 3007 (w)/ - νCH, - / 1612 (s, dp) νCC, 1592 (m)/ 1593 (s, dp) νCC, 1570 (w)/ 1570 (w, dp) νCC, - / 1508 (w, dp) νCC, 1484 (m)/ - νCC, 1431 (s)/ - νCC, 1383 (w)/ - νCC, 1308 (w)/ - , - / 1287 (s, dp) , 1210 (s)/ - ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, - / 1191 (w, dp) CH, - / 1164 (m, dp) CH, 1121 (s)/ - , 1109 (s)/ 1110 (m, p) , 1081 (vs, b)/ - ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>/ CH, - / 1032 (s, p) , 1010 (m)/ - , 998 (m)/ 1001 (vs, p) Ring, 922 (w)/ - , 905 (w)/ - , 782 (m)/ - , 739 (s)/ 742 (m, p) , 722 (s)/ - , 698 (s)/ 698 (m, p) , 621 (m)/ 619 (m, dp) , 610 (m)/ - , 575 (s)/ 576 (m, p) νSiCl, 531 (s)/ - , 521 (s)/ - , 506 (s)/ - , 479 (s)/ - , 432 (m)/ - , - / 409 (w) , - / 313 (m, p) , 245 (m, p) δSiCl, - / 212 (w, dp) , - / 178 (w, dp).

**MS:**

$m/z = 288$  (5.0)  $m^+$  ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ), 286 (14.7)  $m^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 236 (2.8)  $\text{FPh}_2\text{SiCl}^+$ , 219 (74.3)  $\text{Ph}_2\text{Si}^{37}\text{Cl}^+$ , 217 (71.3)  $\text{Ph}_2\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$ , 201 (12.1)  $\text{FPh}_2\text{Si}^+$ , 181 (18.4)  $\text{PhSiC}_6\text{H}_4^+$ , 159 (15.1)  $\text{FPhSiCl}^+$ , 153 (100)  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SiF}^+$ , 139 (13.8)  $\text{ClSiC}_6\text{H}_4^+$ , 128 (26.6), 115 (39.0), 105 (59.4)  $\text{SiPh}^+$ , 77 (78.7)  $\text{Ph}^+$ , 63 (21.4)  $\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$ , 51 (43.6)  $\text{HCF}_2^+$ , 39 (24.1)  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 36 (42.8)  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ .

*CF<sub>3</sub>PhSiCl<sub>2</sub>*

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3081 (w)/ 3074 (m, dp)  $\nu\text{CH}$ , 3062 (w)/ -  $\nu\text{CH}$ , 3036 (w)/ -  $\nu\text{CH}$ , 1594 (m)/ 1600 (m, dp)  $\nu\text{CC}$ , - / 1597 (w, dp)  $\nu\text{CC}$ , 1491 (w)/ -  $\nu\text{CC}$ , 1434 (s)/ -  $\nu\text{CC}$ , 1384 (w)/ -  $\nu\text{CC}$ , 1342 (w)/ - , 1214 (s)/ 1218 (w, dp)  $\nu_s\text{CF}_3$ , - / 1201 (w, dp)  $\text{CH}$ , - / 1170 (w, dp)  $\text{CH}$ , 1120 (s)/ 1123 (m, p) , 1096 (vs, b)/ -  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , - / 1038 (vs, p) , 998 (m)/ 1003 (vvs, p) Ring, 741 (m)/ 740 (w, dp) , 718 (s)/ 721 (m, p) , 694 (s)/ - , 630 (s)/ - , 610 (s)/ 619 (w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_2$ , 560 (s)/ 567 (m, p)  $\nu_s\text{SiCl}_2$ , 521 (m)/ 528 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 488 (s)/ 490 (w) , 442 (m)/ 446 (w) , - / 330 (s, p) , - / 302 (w, dp) , - / 258 (m, p) , - / 217 (m, dp) , - / 173 (m, dp) , - / 142 (m, dp).

**MS:**

$m/z = 246$  (6.3)  $m^+$  ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ), 244 (9.3)  $m^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 194 (4.5)  $\text{FPhSiCl}_2^+$ , 177 (37.8)  $\text{PhSiCl}_2^+$  ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ), 175 (63.6)  $\text{PhSiCl}_2^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 159 (8.6)  $\text{FPhSiCl}^+$ , 105 (6.8)  $\text{SiPh}$ , 91 (4.0)  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Si}^+$ , 77 (32.7)  $\text{Ph}^+$ , 63 (9.8)  $\text{SiCl}^+$ , 51 (31.4)  $\text{HCF}_2^+$ , 38 (100)  $\text{C}_3\text{H}_2^+$ , 37 (14.5)  $^{37}\text{Cl}^+$ , 36 (100)  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  , 35 (66.8)  $^{35}\text{Cl}^+$ .

*Methyl-dimethoxy-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>MeSi(OMe)<sub>2</sub> ( 12 )*

156 mmol  $\text{MeSi(OMe)}_2\text{Cl}$  werden in 60 ml  $\text{PhCN}$  mit 170 mmol  $\text{P(NEt}_2)_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  nach A) umgesetzt, anschließende fraktionierte Kondensation ( $-35^\circ\text{C}$ ,  $-110^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) und Destillation über eine 30 cm Spaltrohrkolonne (Sdp.:  $92,5 - 92,8^\circ\text{C}$ ) liefert 112 mmol  $\text{CF}_3\text{MeSi(OMe)}_2$  (72%).

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2982 (m)/ -  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 2961 (s)/ 2960 (s, p)  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{OMe})$ , - / 2920 (s, p)  $\nu_s\text{CH}_3$ , 2860 (s)/ 2859 (s, p)  $\nu_s\text{CH}_3(\text{OMe})$ , - / 1498 (m, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1472 (w)/ 1467 (m, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1414 (w)/ 1410 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1272 (s)/ -  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1243 (s)/ 1242 (w)  $\nu_s\text{CF}_3$ , 1198 (s)/ 1202 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , 1117 (vs)/ 1104 (m)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 1086 (vs)/ -  $\nu\text{CO}$ , - / 1003 (m) , 862 (s)/ 862 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , 819 (s)/ 821 (w)  $\rho\text{CH}_3/\nu_{\text{as}}\text{SiO}_2$ , 786 (s)/ 786 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , 742 (w)/ - , - / 723 (s, p)  $\delta_s\text{CF}_3$ , 711 (w)/ - , 661 (m)/ 662 (vvs, p)  $\nu_s\text{SiO}_2$ , - / 630 (s, p)  $\nu\text{SiC}$ , 544 (w)/ - , 526 (w)/ 523 (m, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 496 (w)/ 492 (m, p) , 429 (m)/ 430 (s, p)  $\nu\text{SiC}^{\text{F}}$ , - / 266 (s, dp) , - / 245 (s, dp).

**MS:**

$m/z = 123$  (29.5), 105 (100)  $\text{MeSi(OMe)}_2^+$ , 93 (20.8)  $\text{MeSi(OMe)F}^+$  , 91 (43.8)  $\text{HSi(OMe)}_2^+$ , 77 (86.2)  $\text{Me}_2\text{SiF}^+$ , 69 (22.5)  $\text{CF}_3^+$ , 61 (58.7)  $\text{H}_2\text{Si(OMe)}^+$ , 59 (37.0)  $\text{SiOMe}^+$ , 51 (28.2)  $\text{HCF}_2^+$ , 50 (24.7)  $\text{CF}_2^+$ , 43 (46.9)  $\text{SiMe}^+$ .

**EA:**

ber.: H 5.21, C 27.58, F 32.72;  
gef.: H 5.65, C 28.24, F 32.83.

*Methyl-(trifluormethyl)-dichlorsilan, CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> ( 14a )*

45 mmol TiCl<sub>4</sub> werden in einer Schraubampulle mit Young-Hahn vorgelegt und 22 mmol CF<sub>3</sub>MeSi(OMe)<sub>2</sub> aufkondensiert. Die Mischung rührt für 24 h bei RT, anschließend wird mehrfach fraktioniert kondensiert (-50°C, -196°C). Man erhält 20.2 mmol klare Flüssigkeit (91%). Sdp.: 64.5 °C.

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

2990 (vw)/ 2990 (w) ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, - / 2920 (m) ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1419 (w)/ 1415 (w, dp) δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, - / 1387 (w, dp) , 1271 (m)/ - δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1227 (s)/ 1225 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1109 (vs)/ 1105 (w, dp) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 842 (w)/ - ρCH<sub>3</sub>, 802 (s)/ - ρCH<sub>3</sub>, 766 (s)/ 768 (w, dp) νSiC, 731 (w)/ 730 (m, p) δ<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 601 (s)/ 596 (w) ν<sub>as</sub>SiCl<sub>2</sub>, 561 (w)/ - , 528 (s)/ 524 (s, p) ν<sub>s</sub>SiCl<sub>2</sub>, - / 472 (w, dp) , - / 388 (vs, p) νSiC<sup>F</sup>, - / 288 (m, dp) ρCF<sub>3</sub>, - / 277 (w, dp) ρCF<sub>3</sub>, - / 196 (m, dp) δCSiCl, - / 183 (m, sh, dp) δSiCl<sub>2</sub>, - / 118 (m, dp) δC<sup>F</sup>SiX.

*Methyl-(trifluormethyl)-diiodsilan, CF<sub>3</sub>MeSiI<sub>2</sub> ( 14b )*

7.5 mmol CF<sub>3</sub>MeSi(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden in einer Glasampulle mit Young-Hahn in 15 ml Hexan vorgelegt, anschließend werden 30 mmol HI aufkondensiert. Die Mischung wird auf -60°C erwärmt und für ca. 3d bei dieser Temperatur belassen. Danach wird langsam auf RT erwärmt und fraktioniert kondensiert (-40°C, -196°C). Man erhält 4.8 mmol einer schwach rot gefärbten Flüssigkeit (63%). Zur Beseitigung der Iod-Spuren wird das Silan auf Hg kondensiert und 30 min bei RT geschüttelt.

Die Aminosilane *Methyl-diethylamino-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>MeSi(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( 15 )*, und *Methyl-dimethylamino-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>MeSi(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( 16 )*

15 mmol CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> werden in 25 ml Hexan vorgelegt, die Mischung auf -50°C abgekühlt und tropfenweise mit 60 mmol HNMe<sub>2</sub>, bzw. HNEt<sub>2</sub> versetzt. Nach weiterem Rühren für 10h bei RT werden die Salze abfiltriert und die Lösung fraktioniert kondensiert (-45°C, -196°C). Man erhält 8.1 mmol bzw. 10.1 mmol klare Flüssigkeit ( 54 % ( 15 ), 67 % ( 16 )).

*Diphenyl-methyl-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>MeSiPh<sub>2</sub> ( 17 )*

12.3 mmol CF<sub>3</sub>MeSiCl<sub>2</sub> werden in 15 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt, auf -40°C abgekühlt und tropfenweise mit 14 ml einer 1.8m Lösung von PhLi in Et<sub>2</sub>O/ Cyclohexan (25 mmol) versetzt. Nach der Zugabe wird auf RT erwärmt und für weitere 3h gerührt. Überschüssiges PhLi wird mit 1-2 ml MeOH beseitigt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Nach einer Kurzweg-Destillation des Rückstandes erhält man 5 mmol einer klaren Flüssigkeit (41%).

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

3075 (m)/ - νCH, 3054 (m)/ 3058 (m, p) νCH, 3031 (m)/ - νCH, 3004 (w)/ - νCH, 2971 (w)/ 2972 (w, dp) ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, - / 2910 (m, p) ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, - / 1611 (m, dp) νCC, 1592 (m)/ 1592 (m, dp) νCC, 1484 (m)/ - νCC, 1430 (s)/ - νCC, 1408 (w)/ - δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 1385 (w)/ - νCC, 1335 (vw)/ - νCC, - / 1288 (m, p) , 1263 (m)/ - δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1208 (s)/ 1198 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>,

1161 (w)/ 1161 (w, dp) CH, 1119 (s)/ 1113 (w, dp) CH, 1062 (vs)/ -  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 1030 (w)/ 1032 (m, p) , 998 (w)/ 1002 (s, p) Ring, 799 (s)/ - , 754 (m)/ - , 736 (s)/ 741 (w) , - / 720 (w)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 698 (s)/ - , 671 (w)/ 671 (m, p) , 610 (w)/ 621 (w, dp) , 526 (w)/ 522 (vw)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 491 (s)/ - , 470 (m)/ - , 453 (m)/ - , 426 (m)/ - , - / 362 (w) , - / 248 (m, p) , - / 180 (w, dp) , - / 141 (m, dp).

**MS:**

m/ z = 266 (24.6)  $\text{m}^+$ , 216 (4.0)  $\text{FSiMePh}_2^+$ , 201 (15.1)  $\text{FSiPh}_2^+$ , 197 (100)  $\text{MeSiPh}_2^+$ , 181 (20.4)  $\text{PhSiC}_6\text{H}_4^+$ , 165 (23.0), 154 (39.8), 139 (17.8)  $\text{FPhSiMe}^+$ , 119 (9.2)  $\text{SiC}_7\text{H}_7^+$ , 105 (26.6)  $\text{SiPh}^+$ , 91 (19.8)  $\text{SiC}_5\text{H}_3^+$ , 77 (11.7)  $\text{Ph}^+$ , 47 (40.3)  $\text{SiF}^+$ , 43 (13.6)  $\text{SiMe}^+$ .

*Methyl-(trifluormethyl)silan,  $\text{CF}_3\text{MeSiH}_2$  ( 18 )*

In einer Glasampulle mit Young-Hahn werden 7.5 mmol  $\text{CF}_3\text{MeSiCl}_2$  auf 7.5 mmol  $\text{LiAlH}_4$  in 5 ml  $\text{Bu}_2\text{O}$  kondensiert und bei  $-15^\circ\text{C}$  aufgetaut. Innerhalb 1h wird auf RT erwärmt, anschließend fraktioniert kondensiert ( $-65^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). Man erhält 7.2 mmol klare Flüssigkeit (96%).

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2985 (w)/ 2990 (w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 2928 (w)/ 2927 (m, p)  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 2200 (s)/ 2199 (vs, p)  $\nu\text{SiH}$ , 1431 (w)/ 1427 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1276 (m)/ - , 1269 (m)/ 1268 (w)  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1227 (s)/ 1223 (w, dp)  $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 1153 (m)/ - , 1100 (s)/ 1082 (w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 946 (s)/ 945 (m, dp)  $\delta\text{SiH}_2$ , 888 (s)/ 877 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 752 (m)/ 753 (s, dp) , 721 (w)/ 727 (s, p)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , - / 697 (vs, p)  $\nu\text{SiC}$ , 674 (m)/ 680 (m, sh, dp)  $\tau\text{SiH}_2$ , 523 (w)/ 526 (m, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 489 (w)/ - , 408 (m)/ 398 (vs, dp)  $\nu\text{SiC}^{\text{F}}$ , --/ 278 (m, dp)  $\rho\text{CF}_3$ , - / 141 (m, dp)  $\delta\text{C}^{\text{H}}\text{SiC}^{\text{F}}$ .

*Methyl-diethylamino-(trifluormethyl)silan,  $\text{CF}_3\text{MeSi(H)NEt}_2$  ( 19 )*

33 mmol  $\text{MeSi(H)NEt}_2\text{Cl}$  werden in 10 ml Sulfolan mit 34 mmol  $\text{P(NEt}_2)_3$  nach B) umgesetzt, nach 2h bei RT wird fraktioniert kondensiert ( $-60^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). Man erhält 28,5 mmol klare Flüssigkeit (87%).

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2968 (s)/ 2973 (m, dp)  $\nu\text{CH}_3$ , 2938 (s)/ 2938 (s, p)  $\nu\text{CH}_3$ , - / 2924 (s, p)  $\nu\text{CH}_3$ , 2880 (m)/ 2882 (s, p)  $\nu\text{CH}_3$ , 2183 (m)/ 2185 (s, p)  $\nu\text{SiH}$ , 1467 (w)/ 1476 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , - / 1459 (s, dp) , 1378 (m)/ 1380 (w) , 1269 (w)/ 1267 (w)  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1227 (w)/ 1226 (w) , 1210 (m)/ 1211 (w, dp) , 1154 (vs)/ - , 1084 (s)/ 1082 (s, p)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 1040 (w)/ 1040 (m, dp) , 944 (w)/ 945 (w, dp) , - / 923 (w, dp) , 879 (w)/ 878 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 852 (m)/ 854 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 753 (w)/ 757 (m, dp)  $\nu\text{SiC}$ , - / 720 (s, p) , - / 690 (w, dp) , - / 644 (vs, p) , - / 523 (w, dp) , - / 460 (w) , - / 395 (m, p) , - / 338 (m, p) , - / 263 (m, dp) , - / 221 (w, dp).

Die Trifluormethyl-halogenasilane  $\text{CF}_3\text{MeSi(H)X}$  (X = Cl ( 20a ), Br ( 20b ), I ( 20c ))

$\text{CF}_3\text{MeSi(H)NEt}_2$  wird in Triglyme (X = Cl) oder in Dodecan (X = Br, I) vorgelegt, die Mischung auf ca.  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam mit der Lewis-Säure versetzt ( $\text{HCl}$ ,  $\text{BBr}_3$  in Dodecan,  $\text{BI}_3$  in Dodecan). Nach weiterem Rühren für 1h bei RT wird fraktioniert kondensiert (X = Cl ( $-60^\circ\text{C}$ ), Br ( $-45^\circ\text{C}$ ), I ( $-35^\circ\text{C}$ );  $-196^\circ\text{C}$ ). Die Ausbeuten betragen: X = Cl (ca. 80 % (verunreinigt)), Br (89 %), I (86 %).

*Methyl-(trifluormethyl)-bromsilan, CF<sub>3</sub>MeSi(H)Br*

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

2980 (w)/ 2985 (w, dp) νCH<sub>3</sub>, 2966 (w)/ - ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 2944 (w)/ - νCH<sub>3</sub>, - / 2921 (m, p) νCH<sub>3</sub>, 2881 (w)/ - νCH<sub>3</sub>, 2216 (s)/ 2200 (vs, p) νSiH, 1406 (w)/ 1405 (w, dp) δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 1271 (m)/ 1270 (w, dp) δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1222 (s)/ 1221 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1185 (w)/ - , 1116 (vs)/ - , 1098 (vs)/ 1090 (w, dp) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 882 (m)/ 882 (w, dp) ρCH<sub>3</sub>, 829 (s)/ 825 (w, dp) ρCH<sub>3</sub>, 758 (m)/ 758 (m, p) νSiC, 731 (m)/ 727 (s, p) δ<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 673 (w)/ 680 (m, dp) δHSiMe, 549 (w)/ 546 (w) δHSiBr/ CF<sub>3</sub>, 520 (w)/ 524 (w, dp) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 457 (m)/ 450 (s, p) νSiBr, - / 393 (vs, p) νSiC<sup>F</sup>, - / 291 (m, p) , - / 244 (s, p) , - / 181 (m, dp) δC<sup>H</sup>SiBr, - / 155 (w, dp) δC<sup>H</sup>SiC<sup>F</sup>, - / 100 (m, dp) δC<sup>F</sup>SiBr.

*Methyl-(trifluormethyl)-iodsilan, CF<sub>3</sub>MeSi(H)I*

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

- / 2985 (w, dp) νCH<sub>3</sub>, 2964 (m)/ - νCH<sub>3</sub>, 2941 (w)/ - νCH<sub>3</sub>, - / 2917 (m, p) νCH<sub>3</sub>, 2878 (w)/ 2880 (w) νCH<sub>3</sub>, 2215 (m) 2208 (m)/ 2208 (s, p) νSiH, - / 1410 (w, dp) δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 1377 (w)/ - , 1271 (w)/ 1265 (w) δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1220 (m)/ 1213 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1152 (m)/ - , 1114 (s), 1098 (s)/ 1090 (w, dp) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 981 (w)/ - , 932 (m)/ - , 884 (m)/ 878 (w, dp) ρCH<sub>3</sub>, 831 (m)/ 823 (w, dp) ρCH<sub>3</sub>, 758 (m)/ 752 (w, dp) νSiC, 725 (m)/ 725 (s, p) δ<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 679 (w)/ 670 (w, dp) , 550 (w)/ 546 (w) , 523 (w)/ 523 (w, dp) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 456 (m)/ 450 (w) , 420 (m)/ 418 (m, dp) , 407 (m)/ - , - / 368 (vs, p) νSiC<sup>F</sup>, - / 286 (m, dp) ρCF<sub>3</sub>, - / 224 (s, p) νSiI, - / 167 (m, dp) δC<sup>H</sup>SiC<sup>F</sup>, - / 89 (m, dp) δCSiI.

*Phenyl-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>PhSiH<sub>2</sub> ( 21 )*

10.3 mmol CF<sub>3</sub>PhSiCl<sub>2</sub> werden in 15 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt, auf 0°C abgekühlt und mit 5.5 mmol LiBH<sub>4</sub> versetzt. Anschließend wird auf RT erwärmt und für 30 min gerührt. Fraktionierte Kondensation (-55°C, -196 °C) liefert 6.1 mmol CF<sub>3</sub>PhSiH<sub>2</sub> (59 %).

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

3078 (m)/ 3076 (w, sh, dp) νCH, 3059 (m)/ 3065 (m, p) νCH, 3024 (w)/ - νCH, 3008 (w)/ - νCH, 2193 (s)/ 2195 (vs, p) νSiH, 1591 (m)/ 1596 (m, dp) νCC, - / 1575 (m, dp) νCC, 1488 (w)/ 1492 (w) νCC, 1432 (s)/ 1437 (w, dp) νCC, 1385 (w)/ - νCC, 1337 (w)/ 1342 (w, dp) νCC, 1308 (w)/ - νCC, 1213 (s)/ 1215 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1192 (w)/ 1197 (w, dp) , - / 1165 (m, dp) , 1131 (s)/ 1132 (m, p) , 1116 (s)/ 1118 (m, p) , 1078 (vs)/ 1080 (w, dp) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, - / 1033 (s, p) , 998 (vw)/ 1002 (vs, p) Ring, 923 (s)/ 928 (m, dp) δSiH<sub>2</sub>, 827 (vs)/ 831 (m, dp) , 741 (s)/ 745 (w, sh, dp) , 726 (m)/ 726 (s, p) δ<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 698 (s)/ 700 (vs, p) , 621 (w)/ 622 (m, dp) , 597 (s)/ 600 (w, dp) , 544 (w)/ - , 525 (w)/ 525 (w, dp) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 500 (w)/ 507 (w, dp), 459 (m)/ 459 (w, dp) , 427 (s)/ 430 (m, dp) , - / 385 (vs, p) , - / 247 (vs, p) , - / 176 (s, dp).

*Phenyl-diethylamino-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>PhSi(H)NEt<sub>2</sub> ( 22 )*

5 mmol CF<sub>3</sub>PhSiH<sub>2</sub> werden in 7 ml Hexan bei 0°C vorgelegt und tropfenweise mit 5 mmol HNEt<sub>2</sub> in 2 ml Hexan versetzt. Die Mischung wird langsam auf RT gebracht und bis zur Beendigung der Gasentwicklung (H<sub>2</sub>) gerührt. Das Hexan wird dann durch Destillation von dem Aminosilan getrennt.

*Bis(dimethylamino)-bis(trifluormethyl)silan, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( 24 )*

20 mmol Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> werden in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 42 mmol P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach B) umgesetzt und für 2h bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und der Rückstand in je 10 ml CHCl<sub>3</sub> und Hexan gelöst. Die Mischung wird auf -70°C abgekühlt und tropfenweise mit 85 mmol HNMe<sub>2</sub> versetzt. Man läßt langsam auf RT erwärmen und für weitere 10h rühren. Fraktionierte Kondensation (-45°C, -196°C) liefert 11,3 mmol (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (56%), das nach NMR-spektroskopischer Analyse bis zu 3% CF<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> enthalten kann.

**IR** [cm<sup>-1</sup>]:

2972 (s) νCH<sub>3</sub>, 2901 (s) νCH<sub>3</sub>, 2879 (s) νCH<sub>3</sub>, 2853 (s) νCH<sub>3</sub>, 2806 (s) νCH<sub>3</sub>, 1487 (w) δCH<sub>3</sub>, 1466 (m) δCH<sub>3</sub>, 1453 (m) δCH<sub>3</sub>, 1414 (w) δCH<sub>3</sub>, 1297 (s) δCH<sub>3</sub>, 1263 (m) δCH<sub>3</sub>, 1215 (s) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1170 (s) , 1052 (vs) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 994 (s) , 808 (m) , 786 (m) , 758 (m) , 693 (w) , 613 (m) , 521 (w) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 448 (m) , 408 (m).

*Bis(trifluormethyl)-dibromsilan, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> ( 26 )*

20 mmol (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden in 15 ml Dekalin vorgelegt und auf -40°C abgekühlt. Die Lösung wird dann tropfenweise mit 40 mmol BBr<sub>3</sub> in 20 ml Dekalin versetzt und die Temperatur langsam innerhalb 2.5h auf RT gebracht. Fraktionierte Kondensation (-40°C, -196°C) liefert 16.7 mmol (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> (83.5 %).

### 7.3.4 Trifluormethylierte Disilane

Die Disilane CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub>, [CF<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)MeSi]<sub>2</sub> und [CF<sub>3</sub>(NEt<sub>2</sub>)MeSi]<sub>2</sub>

[ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> und ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> werden mit einem 5%-igen Überschuß an P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach A), [Cl(NMe<sub>2</sub>)MeSi]<sub>2</sub> und [Cl(NEt<sub>2</sub>)MeSi]<sub>2</sub> nach Methode B) umgesetzt.

*1,2-Bis(trifluormethyl)-tetramethyldisilan, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ( 28 )*

Ausbeute 75%, Smp.: 42°C - 43°C, Sdp.: 132°C

**IR/ Raman:** siehe Kap. 4.1

**MS:**

m/ z = 127 (1.8) CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>, 108 (4.0) Me<sub>2</sub>SiCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 93 (10.2) MeSiCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 81 (25.1) F<sub>2</sub>SiMe<sup>+</sup>, 77 (100) FSiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 73 (21.6) SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 63 (12.1) FHSiMe<sup>+</sup>, 58 (3.1) SiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 49 (18.2) FSiH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 47 (9.8) SiF<sup>+</sup>, 45 (5.8) MeSiH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 44 (3.3) MeSiH<sup>+</sup>, 43 (10.0) MeSi<sup>+</sup>.



**EA:**

ber.: H 4.76, C 28.34, F 44.82;

gef.: H 4.85, C 28.47, F 44.73.

*1-Trifluormethyl-pentamethylidisilan, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> (29)*

Ausbeute 75%, Sdp.: 126°C

**IR/ Raman:** siehe Kap. 4.1

**MS:**

m/z = 200 (1.0) m<sup>+</sup>, 131 (3.9) Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>, 108 (19.0) Me<sub>2</sub>SiCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 93 (36.1) MeSiCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 81 (52.8) F<sub>2</sub>SiMe<sup>+</sup>, 77 (100) FSiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 73 (100) SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 69 (24.7) CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 67 (11.7) F<sub>2</sub>SiH<sup>+</sup>, 63 (17.4) FSiHMe<sup>+</sup>, 59 (15.9) Me<sub>2</sub>SiH<sup>+</sup>, 55 (4.8), 51 (23.3) HCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 50 (5.1) CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 49 (30.8) FSiH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 47 (15.3) SiF<sup>+</sup>, 45 (41.9) MeSiH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 44 (55.1) MeSiH<sup>+</sup>, 43 (25.8) MeSi<sup>+</sup>.

**EA:**

ber.: H 7.55, C 35.97, F 28.45;

gef.: H 7.71, C 35.75, F 28.57.

Die Halogendisilane [CF<sub>3</sub>(X)MeSi]<sub>2</sub> ( **34**, **35** ) und CF<sub>3</sub>(X)MeSiSiMeX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) ( **36** )

Ca. 5 - 8 mmol [(CF<sub>3</sub>)Me(NMe<sub>2</sub>)Si]<sub>2</sub> werden in 15 ml Pentan vorgelegt und die Mischung auf -50°C abgekühlt. Anschließend wird wasserfreie HCl bzw. HBr für 15 - 20 min durch die Lösung geleitet und dann die Mischung auf RT erwärmt. Nach weiterem Rühren für 30 min wird fraktioniert kondensiert (-50°C, -196°C), wobei die Halogen-Disilane in Ausbeuten zwischen 60 und 70 % anfallen. Je nach Reinheit des eingesetzten Aminodisilans werden auch die Halogendisilane CF<sub>3</sub>(X)MeSiSiMeX<sub>2</sub> in der Fraktion der -50°C-Kühlfalle erhalten.

*Reaktion von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> in Gegenwart von Basen und CF<sub>3</sub>Br*

Ca. 10 mmol des Disilans werden auf zwei Equivalente der Base (in 5 ml Lösungsmittel) kondensiert, anschließend wird CF<sub>3</sub>Br in mindestens 4fachen Überschuß aufkondensiert. Die Mischung wird bei -40°C aufgetaut und langsam auf RT erwärmt. Nach 30 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile fraktioniert kondensiert (-110°C, -196°C) und die Silan-Fraktion NMR-spektroskopisch untersucht.

### 7.3.5 Trifluormethylierte Oligosilane

Die Darstellung der Trifluormethyl-Oligosilane erfolgt aus den entsprechenden Chlor-Silanen durch Trifluormethylierung nach Methode B) unter Verwendung eines 10%-igen Überschuß an P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

*1,3-Bis(trifluormethyl)-hexamethyltrisilan, [(CF<sub>3</sub>)Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> (38)*

Ausbeute 55 %

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

2966 (m)/ 2971 (m, dp) ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 2903 (m)/ 2907 (vs, p) ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1409 (m)/ 1408 (m, dp) δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 1259 (m)/ 1260 (w, dp) δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1199 (s)/ 1197 (w, dp) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1057 (vs)/ 1060

(w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 840 (m)/ 844 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 811 (m)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 790 (s)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 775 (m, sh)/ 776 (w, dp)  $\rho\text{CH}_3$ , 741 (w)/ - , 718 (w)/ 715 (m, dp)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 700 (w)/ 698 (m, dp) , 667 (w)/ 674 (vs, p)  $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$ , 644 (w)/ 644 (w, dp) , - / 621 (w, dp) , - / 520 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 479 (w)/ 475 (w, dp) , 434 (w)/ 430 (m, p)  $\nu\text{SiSi}$ , - / 369 (vs, p)  $\nu\text{SiC}^{\text{F}}$ , - / 297 (m, dp) , - / 260 (m, p) , - / 208 (m, dp) , - / 173 (vs, p) , - / 136 (m, dp) , - / 90 (m, dp).

**MS:**

$m/z = 226$  (1.7), 153 (3.7)  $\text{C}_2\text{H}_7\text{F}_2\text{Si}_3^+$ , 149 (8.5)  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{FSi}_3^+$ , 135 (2.4)  $\text{FMe}_4\text{Si}_2^+$ , 108 (2.3)  $\text{CF}_2\text{MeSi}^+$ , 93 (3.7)  $\text{CF}_2\text{MeSi}^+$ , 81 (8.4)  $\text{F}_2\text{SiMe}^+$ , 77 (100)  $\text{FSiMe}_2^+$ , 73 (19.4)  $\text{SiMe}_3^+$ , 63 (15.7)  $\text{HMeSiF}^+$ , 59 (19.0)  $\text{HSiMe}_2^+$ , 49 (9.7)  $\text{H}_2\text{SiF}^+$ , 47 (3.3)  $\text{SiF}^+$ , 45 (6.2)  $\text{H}_2\text{SiMe}^+$ , 43 (9.1)  $\text{SiMe}^+$ .

**EA:**

ber.: H 5.81, C 30.75, F 36.48;

gef.: H 5.80, C 30.58, F 36.34.

*1,1',1''-Tris(trifluormethyl)-heptamethyltetrasilan, MeSi[SiMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)]<sub>3</sub> ( 40 )*

Ausbeute 35 %.

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2967 (m)/ 2971 (w, dp)  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 2907 (m)/ 2905 (m, p)  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1409 (m)/ -  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1262 (s)/ 1263 (w, dp)  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1196 (s)/ 1198 (w, dp)  $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 1164 (w)/ - , 1057 (s)/ -  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 847 (s)/ -  $\rho\text{CH}_3$ , 821 (s)/ 820 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , 791 (s)/ - , 719 (m)/ 719 (m, dp)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , - / 686 (s, p)  $\nu\text{SiC}$ , 669 (s)/ 667 (m, p)  $\nu\text{SiC}$ , 522 (w)/ 521 (w, dp)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 476 (s)/ - , 431 (w)/ 426 (w, dp) , - / 349 (s, p) , - / 295 (w, dp) , - / 243 (m, p) , - / 208 (m, dp) , - / 169 (s, p) , - / 98 (m, dp).

**MS:**

$m/z = 424$  (3.7)  $\text{m}^+$ , 213 (25.2)  $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{F})_2^+$ , 178 (3.7)  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2)\text{SiMe}_2\text{F}^+$ , 169 (9.1), 153 (11.0), 131 (17.6)  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_3^+$ , 125 (20.5), 108 (9.9)  $\text{CF}_2\text{Me}_2\text{Si}^+$ , 105 (9.3), 101 (21.7)  $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}_2^+$ , 93 (33.0)  $\text{CF}_2\text{MeSi}^+$ , 89 (44.0), 87 (43.0), 85 (57.9), 81 (87.6)  $\text{F}_2\text{SiMe}^+$ , 77 (100)  $\text{FSiMe}_2^+$ , 73 (91.4)  $\text{SiMe}_3^+$ , 69 (31.7)  $\text{CF}_3^+$ , 59 (99.2)  $\text{HSiMe}_2^+$ , 49 (64.8)  $\text{H}_2\text{SiF}^+$ , 47 (65.3)  $\text{SiF}^+$ , 45 (64.3)  $\text{H}_2\text{SiMe}^+$ , 43 (85.3)  $\text{SiMe}^+$ .

**EA:**

ber.: H 4.99, C 28.29, F 40.27;

gef.: H 4.70, C 27.42, F 40.10.

*Tris(trimethylsilyl)-(trifluormethyl)silan, CF<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( 41 )*

Ausbeute 14 %.

**IR/ Raman** [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2956 (m)/ 2956 (w)  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 2898 (m)/ 2898 (m)  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1445 (m)/ 1440 (vw) , 1402 (m)/ 1410 (w)  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ , 1262 (s)/ -  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ , 1249 (s)/ 1246 (w)  $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 1173 (s)/ - , 1157 (s)/ - , 1050 (s)/ 1051 (w)  $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ , 842 (vs)/ 840 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , - / 830 (w)  $\rho\text{CH}_3$ , 749 (m)/ 750 (w)  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ , - / 718 (w)  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ , 694 (s)/ 692 (m)  $\nu\text{SiC}$ , 626 (s)/ 628 (s) , 527 (w)/ 525 (w)  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ , - / 467 (w) , 455 (m)/ 452 (w)  $\nu_{\text{as}}\text{SiSi}_3$ , - / 314 (m) , - / 210 (m) , - / 119 (s) , - / 90 (m) , - / 68 (m).

**MS:**

$m/z = 316$  (9.7)  $\text{m}^+$ , 232 (2.1)  $\text{Si}_4\text{Me}_8^+$ , 209 (70.1)  $\text{Si}_4\text{C}_5\text{H}_{18}\text{F}^+$ , 193 (4.1)  $\text{FSi}(\text{SiMe}_3)_2^+$ , 174 (4.6)  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2^+$ , 147 (10.0), 131 (12.3)  $\text{Si}_2\text{Me}_5^+$ , 117 (15.9)  $\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_{13}^+$ , 103 (6.9)  $\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_{11}^+$ , 85 (30.9), 83 (31.7), 77 (46.0)  $\text{FSiMe}_2^+$ , 73 (94.1)  $\text{SiMe}_3^+$ , 59 (100)  $\text{HSiMe}_2^+$ , 45 (50.1)

*1,1',4,4'-Tetrakis(trifluormethyl)-decamethylhexasilan,*  
 $[(CF_3)Me_2Si]_2(SiMe)_2[SiMe_2(CF_3)]_2$  (**42**)

Ausbeute 18 %.

**IR** [ $cm^{-1}$ ]:

2971 (m)  $\nu_{as}CH_3$ , 2905 (w)  $\nu_sCH_3$ , 1408 (m)  $\delta_{as}CH_3$ , 1386 (w) , 1260 (s)  $\delta_sCH_3$ , 1196 (s)  $\nu_sCF_3$ , 1058 (vs)  $\nu_{as}CF_3$ , 846 (s)  $\rho CH_3$ , 819 (s)  $\rho CH_3$ , 786 (s) , 718 (w)  $\delta_sCF_3$ , 699 (w) , 668 (m) , 521 (w)  $\delta_{as}CF_3$ , 468 (w) , 437 (w).

**MS:**

$m/z = 298$  (1.1)  $HMeSi(SiMe_2CF_3)_2^+$ ,  $284$  (1.2)  $H_2Si(SiMe_2CF_3)_2^+$ ,  $269$  (1.5)  $C_5H_{11}F_6Si_3^+$ ,  $213$  (7.0)  $C_6H_{19}F_2Si_3^+$ ,  $151$  (4.5)  $C_3H_{12}FSi_3^+$ ,  $93$  (6.9)  $CF_2SiMe^+$ ,  $81$  (16.6)  $MeSiF_2^+$ ,  $77$  (100)  $FSiMe_2^+$ ,  $73$  (82.1)  $SiMe_3^+$ ,  $63$  (19.4)  $FSiHMe^+$ ,  $59$  (58.9)  $HSiMe_2^+$ ,  $47$  (9.2)  $SiF^+$ ,  $45$  (9.6)  $H_2SiMe^+$ ,  $43$  (20.2)  $SiMe^+$ .

### 7.3.6 SiSi-Aufbaureaktionen ausgehend von Trifluormethyl-monosilanen

*Reduktive Enthaloxygenierung:* 7 mmol  $CF_3Me_2SiCl$  in 5 ml  $Et_2O$  werden langsam zu einer Suspension von 7.5 mmol Li in 10 ml  $Et_2O$  und 7 mmol HMPA bei  $0^\circ C$  getropft. Anschließend wird die Mischung auf RT erwärmt und für 24h gerührt. NMR-spektroskopische Untersuchung der flüchtigen Bestandteile ergab 40%  $CF_3Me_2SiSiMe_2CF_3$ , 53 %  $CF_3Me_2SiOSiMe_2CF_3$  sowie nicht umgesetztes  $CF_3Me_2SiCl$ .

5.5 mmol  $CF_3Me_2SiBr$  in 3 ml THF werden langsam zu einer Suspension von 5.5 mmol Na in 5 ml THF getropft, anschließend wird die Mischung für 1h auf  $60^\circ C$  erwärmt. Fraktionierte Kondensation der Lösung ( $-40^\circ C$ ,  $-196^\circ C$ ) ergibt 2.3 mmol  $CF_3Me_2SiO(CH_2)_3CH_2Br$  (**43**). NMR:  $\delta^{19}F$  -68.1 ppm,  $^2J(SiF)$  41.4 Hz,  $^{13}C(CF_3)$  129.5 ppm,  $^1J(CF)$  321.8 Hz,  $\delta^{29}Si$  +2.1 ppm.

*Übergangsmetall-katalysierte Dehydrogenierung:* Die Silane  $CF_3RSiH_2$  und  $CF_3R_2SiH$  (R = Me, Ph) werden auf ca. 10 mol% des Katalysators in  $Et_2O$  oder Toluol kondensiert und langsam auf RT erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der Rückstand sowie die flüchtigen Anteile NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionen oberhalb RT oder mit  $CF_3SiH_3$  werden in 4mm Glasampullen durchgeführt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt.

*Photolyse von HgSi-Verbindungen:* In einer 4mm Quarzampulle werden 1 mmol  $CF_3Me_2SiH$  bzw.  $CF_3MeSiH_2$  auf 1.5 (2.2) mmol  $HgR_2$  (R = Me, Et, Ph) kondensiert und die Mischung für mehrere Minuten geschüttelt. Anschließend wird der Inhalt mit einer Hg-Hochdrucklampe (254 nm) bestrahlt, wobei der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch beobachtet wird.

### 7.3.7 Trifluormethylierte Disiloxane

#### *1,2-Bis(trifluormethyl)-tetramethyldisiloxan, CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ( 46 )*

35 mmol [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>O werden in 20 ml Sulfolan mit 75 mmol P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bei 0°C nach A) umgesetzt. Nach 2h bei RT liefert fraktionierte Kondensation (-45°C, -196°C) 26.3 mmol CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (75%).

Sdp.: 124°C

**IR/ Raman:** siehe Kap. 5.4.2

**MS:**

m/ z = 205 (1.0) FMeSiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 201 (1.3) Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 155 (41.0) FMeSiOSiMe<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 151 (100) Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 135 (5.0), 81 (3.8) CF<sub>2</sub>MeSi<sup>+</sup> 77 (16.5) Me<sub>2</sub>SiF<sup>+</sup>, 73 (13.1) SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 69 (8.5) CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 51 (8.8) HCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 49 (3.8) H<sub>2</sub>SiF<sup>+</sup>, 47 (2.4) SiF<sup>+</sup>, 45 (2.7) H<sub>2</sub>SiMe<sup>+</sup>.

**EA:**

ber.: H 4.47, C 26.66, F 42.17;

gef.: H 4.67, C 26.79, F 42.25.

#### *1,2-Diphenyl-1,2-bis(trifluormethyl)-dimethyldisiloxan, CF<sub>3</sub>(Ph)MeSiOSiMe(Ph)CF<sub>3</sub> ( 47 )*

9 mmol [Cl(Ph)MeSi]<sub>2</sub>O werden mit 24 mmol P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach B) umgesetzt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Hexan wird im Vakuum abdestilliert und [CF<sub>3</sub>(Ph)MeSi]<sub>2</sub>O durch Vakuum-Kurzwegdestillation abgezogen. Man erhält 2.7 mmol farblose Flüssigkeit (30%).

**IR/ Raman** [cm<sup>-1</sup>]:

3077 (m)/ - vCH, 3055 (m)/ 3062 (m, dp) vCH, 3031 (m)/ - vCH, 3008 (w)/ - vCH, 2972 (m)/ 2978 (w, dp) v<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 2915 (w)/ 2912 (m, p) v<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1593 (w)/ 1594 (m, dp) vCC, - / 1572 vCC, 1431 (s)/ - vCC, 1410 (m)/ 1408 (w, dp) δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>, 1384 (m)/ - vCC, 1268 (s)/ - δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>, 1226 (s)/ - v<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1196 (m)/ 1193 (w, dp) CH, - / 1161 (w, dp) CH, 1125 (s)/ 1122 (m, p), 1071 (vs, b)/ 1072 (w, dp) v<sub>as</sub>SiOSi, v<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 1031 (m)/ 1029 (s, p) , 998 (m)/ 1001 (vs, p) Ring, 794 (s)/ - , - / 769 (w, dp) , 737 (s)/ - , 720 (m)/ 719 (m, p) , 697 (s)/ 699 (m, p) , - / 618 (m, dp) , 595 (w)/ 598 (m, p) v<sub>s</sub>SiOSi, 524 (m)/ 520 (w, dp) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 482 (s)/ - , 445 (s)/ - , - / 378 (m, p) vSiC<sup>F</sup>, - / 273 (w) , - / 244 (m, p) , - / 211 (m, dp) , - / 142 (m, dp).

**MS:**

m/ z = 394 (2.5) m<sup>+</sup>, 294 (1.2) [FMePhSi]<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 275 (49.5) MePhSiOSiPhMeF<sup>+</sup>, 259 (6.9), 247 (2.5) C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 227 (5.7) C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Si<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 221 (26.5), 205 (4.5) CF<sub>3</sub>MePhSiO<sup>+</sup>, 197 (74.0) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MeSiOSiMeF<sup>+</sup>, 175 (15.9), 165 (89.0) C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 159 (100), 149 (10.9), 139 (9.8) PhMeSiF<sup>+</sup>, 129 (1.4) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sup>+</sup>, 122 (7.6) PhSiOH<sup>+</sup>, 104 (46.4) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si<sup>+</sup>, 91 (15.7), 78 (5.5) MeSiOF<sup>+</sup>, 72 (15.5), 43 (8.6) SiMe<sup>+</sup>.

#### *1-Trifluormethyl-pentachlordisiloxan, CF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>SiOSiCl<sub>3</sub> ( 48 )*

4.5 mmol Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 4.5 mmol P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach B) umgesetzt. Nach fraktionierter Kondensation wird das Produkt in einer auf -35°C gehaltenen Kühlfalle aufgefangen, in der sich (je nach Stöchiometrie der Reaktion) auch unterschiedlich große

Mengen der (Trifluormethyl)aminophosphane befinden ( A]  $(CF_3)PX_2$ :  $\delta^{19}F$  -68.1 ppm,  $\delta^{31}P$  99.7 ppm,  $^2J(PF)$  68.7 Hz; B]  $(CF_3)PX_2$ :  $\delta^{19}F$  -66.2 ppm,  $\delta^{31}P$  98.4 ppm,  $^2J(PF)$  83.2 Hz; C]  $(CF_3)_2PX$ :  $\delta^{19}F$  -60.0 ppm,  $\delta^{31}P$  44.6 ppm,  $^2J(PF)$  86.0 Hz,  $^1J(CF)$  323.9 Hz,  $^4J(FF)$  8.3 Hz; X =  $NEt_2$ , Halogen).

*1,2-Bis(trifluormethyl)-tetraphenyldisiloxan,  $CF_3Ph_2SiOSiPh_2CF_3$  ( 49 )*

3 mmol  $CF_3Ph_2SiCl$  in 2 ml  $CHCl_3$  werden langsam zu einer Mischung von 8 ml  $CHCl_3$  und 2 ml  $H_2O$  (+ 0.1 ml 2m HCl) gegeben und 24h bei RT gerührt. Anschließend wird die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase über  $MgSO_4$  getrocknet.  $CHCl_3$  wird schließlich im Vakuum entfernt, wobei eine ölige Substanz verbleibt, die zu 87 % aus  $[CF_3Ph_2Si]_2O$  neben nicht umgesetzten Edukt besteht.

*1,2-Bis(trifluormethyl)-1,2-dimethyldisiloxan,  $CF_3Me(H)SiOSi(H)MeCF_3$  ( 50 )*

7.5 mmol  $CF_3MeSi(H)Br$  werden auf eine Suspension von 10 mmol  $ZnO$  in 15 ml Dodecan kondensiert und für 5d bei RT gerührt. Anschließend wird fraktioniert kondensiert ( $-10^\circ C$ ,  $-196^\circ C$ ), Der Inhalt der  $-196^\circ C$ -Kühlfalle ergab nach NMR-spektroskopischer Auswertung einen Umsatz von 23 %. Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Temperatur führt zum Abbau der SiH-Funktionen.

### 7.3.8 Trifluormethylierte Oligo-, Polysiloxane

*Hydrolyse von  $CF_3RSiCl_2$  (R = Me, Ph):* Ca. 20 mmol des Silans in 5 ml  $CHCl_3$  ( $Et_2O$ ) werden langsam zu einem 2-Phasengemisch aus 100 ml  $CHCl_3$  ( $Et_2O$ ) und 15 ml  $H_2O$  (+ 4 ml 2m HCl) gegeben. Die Mischung rührt für 24h bis 72h bei RT, danach wird die organische Phase abgetrennt, über  $MgSO_4$  getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen bzw. fraktioniert kondensiert.

$[(CF_3)MeSiO]_3[MeSiO_{1.5}]_4$  ( 51 ) wird aus der Hydrolyse in  $Et_2O$  erhalten. Einkristalle wurden aus der Sublimation des Rückstandes bei  $80^\circ C$  im Hochvakuum gewonnen.

$[(CF_3)MeSiO]_4$  ( 52 ) wird durch Hydrolyse in  $CHCl_3$  dargestellt und kann in einer  $-40^\circ C$ -Kühlfalle aufgefangen werden. In dieser Fraktion befinden sich noch weitere Siloxane, die sowohl Massenspektroskopisch wie auch über NMR-Spektroskopie beobachtet werden können. Einkristalle des all-trans-Isomers werden durch Sublimation bei RT im Hochvakuum gewonnen.

$[(CF_3)RSiO]_\infty$  ( R = Me, Ph) besteht je nach Reaktionsbedingungen aus großen cyclischen oder linearen Verbindungen, die entweder als farblose Feststoffe oder zähe Öle.

*Reaktion von  $CF_3RSiCl_2$  ( $R = Me, Ph$ ) mit Metalloxiden:* 1.2 Äquivalente des Metalloxids ( $ZnO$ ,  $Ag_2O$ ) werden in ca. 10 ml  $Et_2O$  vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung des Silans in  $Et_2O$  versetzt. Die Mischung rührt für 24h bei RT, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und NMR-spektroskopisch untersucht.

*Reaktion von  $CF_3MeSiCl_2$  mit DMSO:* 5 mmol DMSO werden in 3 ml  $Et_2O$  vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 5 mmol  $CF_3MeSiCl_2$  in 3 ml  $Et_2O$  bei RT versetzt. Nach 15 min werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und der Rückstand sowie die flüchtigen Komponenten NMR-spektroskopisch untersucht.

### 7.3.9 Komplexverbindungen

Die Bipyridyl-Komplexe ( $CF_3)_2SiX_2 \leftarrow Bipy$  ( $X = Cl$  ( **53** ),  $Br$  ( **54** ))

*2,2'-Bipyridyl-bis(trifluormethyl)-dichlorsilan,  $(CF_3)_2SiCl_2 \leftarrow Bipy$*

1) *Aus der Reaktion von  $Si_2Cl_6$  mit  $P(NEt_2)_3/CF_3Br$ :* 18 mmol  $Si_2Cl_6$  werden in 6 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit 40 mmol  $P(NEt_2)_3$  nach B) umgesetzt. Nach 2h bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der Rückstand wieder in 10 ml  $CHCl_3$  gelöst. Die Lösung wird auf  $0^\circ C$  abgekühlt und mit 20 mmol 2,2'-Bipyridyl in 15 ml  $CHCl_3$  versetzt. Nach der Zugabe wird noch für ca. 1h bei RT gerührt, danach der Niederschlag abfiltriert, mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 6.5 mmol farbloses Pulver (36%).

2) *Aus  $(CF_3)_2SiCl_2$  und Bipyridyl:* 4.5 mmol  $(CF_3)_2SiCl_2$  werden in 8 ml THF vorgelegt, die Lösung auf  $-30^\circ C$  abgekühlt und langsam mit 4.5 mmol 2,2'-Bipyridyl in 5 ml THF versetzt. Nach Aufwärmen auf RT wird noch für 2h gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit THF gewaschen und im Vakuum von den Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 4.3 mmol (95 %) eines farblosen Feststoffes.

*2,2'-Bipyridyl-bis(trifluormethyl)-dibromsilan,  $(CF_3)_2SiBr_2 \leftarrow Bipy$*

3 mmol  $(CF_3)_2SiBr_2$  werden in 4 ml THF vorgelegt, die Lösung auf  $-30^\circ C$  abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 3 mmol 2,2'-Bipyridyl in 5 ml THF versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf RT wird noch für 2h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit THF gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 2.8 mmol des Komplexes (93 %) als schwach braun gefärbtes Pulver.

Die Komplexe  $CF_3SiCl_3 \leftarrow D$  und  $SiCl_4 \leftarrow D$  ( $D = Bipy$  ( **55** ),  $Phen$  ( **56** ))

Ca. 5 - 10 mmol des Silans werden in 10 ml THF vorgelegt und tropfenweise mit einer equimolaren Lösung des Komplexbildners in THF versetzt. Nach 2h Rühren bei RT werden die Niederschläge abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit.

In allen Fällen wird nahezu quantitativer Umsatz erzielt. Zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden die farblosen Feststoffe mit DMSO oder NMP wieder in Lösung gebracht.

$SiCl_4 \leftarrow Bipy$ , NMR (NMP,  $C_6D_6$ , int.,  $\delta$  in [ppm]):

	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Sym					
$\delta^{13}C$	141.4	147.7	128.9	144.5	124.1
$\delta^1H$		10.05	8.04	8.66	9.17
Asym					
$\delta^{13}C$	140.7	145.3	129.6	143.8	124.5
	141.2	145.5	129.8	145.3	124.8
$\delta^1H$		9.76	7.54	8.57	9.32
		9.86	8.14	8.61	9.34

*Bis(2,2'-bipyridyl)-methyl-(trifluormethyl)silan-diiodid, [CF<sub>3</sub>MeSi(Bipy)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> ( 58 )*

2.8 mmol CF<sub>3</sub>MeSiI<sub>2</sub> werden in 4 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 6 mmol 2,2'-Bipyridyl in 10 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Die Mischung rührt für ca. 1h bei RT, anschließend wird der Niederschlag abgetrennt und mit wenig CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird der Komplex in NMP gelöst.

*1-Trifluormethylsilatran, CF<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N ( 59 )*

10 mmol CF<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> werden in 8 ml THF vorgelegt und tropfenweise mit 10 mmol N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> in 3 ml THF versetzt. Nach weiterem Rühren für 2h wird der Niederschlag abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristallisation aus Methanol liefert 4.4 mmol farblose Kristalle (44%).

**IR/ Raman:** siehe Kap. 6.3

**MS:**

m/z = 243 (9.1) m<sup>+</sup>, 193 (67.5) FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, 174 (100) Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, 150 (85.0) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>FNO<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>.

**DSC/ TGA:**

201°C (-33 %, Zersetzung, exo.), 285°C (-18 %, exo.)

*Trimethoxy-trifluormethylgerman, CF<sub>3</sub>Ge(OMe)<sub>3</sub> ( 60 )*

CF<sub>3</sub>GeCl<sub>3</sub> wird bei -30°C tropfenweise mit drei Äquivalenten Methanol versetzt, anschließend wird die Mischung langsam auf RT erwärmt. Nach dreistündigem Rühren wird CF<sub>3</sub>Ge(OMe)<sub>3</sub> durch fraktionierte Kondensation gereinigt. ( $\delta^1H(OMe)$  4.78 ppm,  $\delta^{13}C(OMe)$  52.5 ppm,  $\delta^{13}C(CF_3)$  125.2 ppm,  $\delta^{19}F$  -61.4 ppm,  $^1J(CF)$  335.7 Hz)

*1-Trifluormethylgermatran, CF<sub>3</sub>-Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N ( 61 )*

5 mmol CF<sub>3</sub>Ge(OMe)<sub>3</sub> werden in 5 ml THF vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 5 mmol N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> in 3 ml THF versetzt. Die Mischung rührt für 2h bei RT, danach wird der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 2.75 mmol (55 %) CF<sub>3</sub>Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N als farblose Kristalle.

**IR/ Raman:**

2993 (m)/ 2996 (m) ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>, 2947 (m)/ 2951 (s) ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>, 2885, 2876 (s)/ 2890 (s) ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>, 1489 (m)/ 1486 (s) δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>, 1451 (s)/ 1456 (m) δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>, 1280, 1270 (m)/ 1277 (s) CH<sub>2</sub>, 1246 (m)/ 1249 (m) CH<sub>2</sub>, 1196 (s)/ 1197 (m), 1163 (w)/ 1167 (w) Gerüst(*e*), 1105 (s)/ 1098 (w) Gerüst(*a*<sub>1</sub>), 1067 (vs)/ 1067 (m) ν<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 1039, 1023 (s)/ 1042 (w) ν<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 933 (m)/ 933 (m) Gerüst(*a*<sub>1</sub>), 905, 896 (m)/ 900 (w) Gerüst(*a*<sub>1</sub>), 871, 864 (w)/ 870 (w) Gerüst(*e*), - / 716 (m) δ<sub>s</sub>CF<sub>3</sub>, 646, 637 (s)/ - , 614 (s)/ 613 (s), 600(s)/ 600 (sh) Gerüst(*a*<sub>1</sub>), 545 (m)/ 546 (s), - / 522 (w) δ<sub>as</sub>CF<sub>3</sub>, 419 (w)/ 421 (w) Gerüst(*e*), - / 327 (m) Gerüst(*a*<sub>1</sub>), - / 270 (s) νGeCF<sub>3</sub>, - / 245 (vw) ρCF<sub>3</sub>, - / 220 (s), - / 178 (s).

**MS:**

m/ z = 289 (50.0) m<sup>+</sup>, 259 (40.0) C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Ge<sup>+</sup>, 220 (100) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>Ge<sup>+</sup>, 190 (94.0) C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Ge<sup>+</sup>, 160 (84.0) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NOGe<sup>+</sup>.

**DSC/ TGA:**

245°C (-19 %, exo.), 335°C (Zersetzung, exo.)



## Kapitel 8 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit, die Darstellung CF<sub>3</sub>-substituierter SiSi- bzw. SiOSi-Bindungssysteme, konnte einerseits durch Bindungsknüpfung ausgehend von trifluormethylierten Monosilanen, andererseits durch Trifluormethylierung bestehender SiSi- und SiOSi-Gerüste erreicht werden.

Bei vergleichenden Untersuchungen zur Synthese trifluormethylierter Monosilane erwies sich die Reagenzkombination P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br als funktionellste Methode. Limitierende Faktoren bei der Übertragung der CF<sub>3</sub>-Gruppe, wie z.B. unerwünschte mehrfache Trifluormethylierung oder hohe Lewis-Acidität der Silane, konnten durch Einführung von Schutzgruppen (-Ar, -NR<sub>2</sub>, -OAlkyl) umgangen werden, so daß letztlich nur die sterische Belastung der Edukte zu einer Verringerung oder gar Unterdrückung der Übertragung führt. Mit der Reaktion von HSiCl<sub>3</sub> mit NR<sub>3</sub> in Gegenwart von CF<sub>3</sub>Br wurde ein neuer Weg zur Darstellung von CF<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> gefunden, der sich vor allem durch einfache Reaktionsführung auszeichnet.

Als Vorstufen für den Aufbau zweidimensionaler oligomerer Systeme wurden Trifluormethylsilane des Typs CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>SiX, CF<sub>3</sub>RSiX<sub>2</sub> (X = Halogen, H, OMe, NR<sub>2</sub>; R = Me, Ph) und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> (X = Br, NMe<sub>2</sub>) dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Mit der Synthese des Disilans CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> durch reduktive Enthalogenerung von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiCl oder durch Trifluormethylierung von [ClMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> konnte gezeigt werden, daß die Darstellung CF<sub>3</sub>-substituierter Disilane zwar prinzipiell auf beiden Wegen möglich ist, jedoch die Trifluormethylierung des bestehenden SiSi-Gerüsts präparative Vorteile besitzt. Auf diese Weise wurden neben [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> auch die Disilane CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> und [CF<sub>3</sub>Me(NR<sub>2</sub>)Si]<sub>2</sub> (R = Me, Et) sowie erste CF<sub>3</sub>-substituierte Oligosilane dargestellt und NMR- sowie z.T. schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Während einfache Systeme wie Trifluormethyldisilane oder [CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> noch in Ausbeuten von 55 - 75 % entstehen, sinkt die Ausbeute bei zunehmender Anzahl der zu übertragenden CF<sub>3</sub>-Gruppen ([CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(SiMe)<sub>2</sub>[SiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) oder bei sterischer Belastung (CF<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) auf 15-30% ab.

Der Aufbau von CF<sub>3</sub>-substituierten SiSi-Systemen ließ sich nur für das Disilan CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> realisieren. Neben der reduktiven Enthalogenerung von CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiCl war die photochemische Reaktion des CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiH mit HgR<sub>2</sub> (R = Me, Et) erfolgreich, bei der Hg(SiMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiHgR als Zwischenstufen NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die dargestellten Trifluormethyl-Oligosilane sind thermisch bis ca. 150°C belastbar. Das SiSi-Gerüst ist gegenüber basischen Reagenzien stabil; Abbaureaktionen werden in erster Linie durch nucleophilen Angriff an der CF<sub>3</sub>-Gruppierung ausgelöst.

Die Umsetzung der lewis-aciden Disilane [MeCl<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> bzw. Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>Br führt unter Halogenübertragung und SiSi-Bindungsspaltung zur intermediären Ausbildung von donorstabilisierten Silylenen, die durch Insertion in SiCl-Bindungen (MeSiCl) zu Oligosilanen mit partieller CF<sub>3</sub>-Substitution bzw. durch Addition von CF<sub>3</sub>Br (CF<sub>3</sub>SiCl) zu komplexiertem Bis(trifluormethyl)silan, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>←P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, abreagieren. Über die Aminierung zu dem noch flüchtigen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit nachfolgender Abspaltung der Aminogruppen durch HBr oder BBr<sub>3</sub> konnte Bis(trifluormethyl)-dibromsilan aus dem Produktgemisch abgetrennt werden, so daß eine einfache Methode zur Darstellung von difunktionellen Bis(trifluormethyl)silanen zur Verfügung steht.

In Tieftemperatur-NMR-Experimenten konnte im Fall der Reaktion des  $[\text{Cl}_2\text{MeSi}]_2$  durch Nachweis des  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me} \leftarrow \text{P}(\text{NEt}_2)_3$  gezeigt werden, daß zunächst die Trifluormethylierung des Disilans vor der SiSi-Bindungsspaltung erfolgt. Trifluormethylierte Disilane des Typs  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{X})\text{SiSi}(\text{X})\text{MeCF}_3$  bzw.  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{X})\text{SiSiX}_2\text{Me}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), die über die entsprechenden Amin-geschützten Halogendisilane dargestellt wurden, zeigen bei Anwesenheit von katalytischen Mengen Halogenidionen den für lewis-acide SiSi-Systeme typischen intramolekularen Halogenaustausch. NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß die Austauschgeschwindigkeit durch  $\text{CF}_3$ -Substitution erhöht wird. Die bei höheren Temperaturen erfolgende Spaltung der SiSi-Bindung konnte zum Aufbau von  $\text{CF}_3$ -substituierten Oligosilanen genutzt werden.

Die Synthese  $\text{CF}_3$ -substituierter Siloxane wurde erfolgreich sowohl ausgehend von Trifluormethyl-Monosilanen wie auch durch Trifluormethylierung von bestehenden SiOSi-Gerüsten durchgeführt. Einfache Disiloxane des Typs  $\text{CF}_3\text{R}_2\text{SiOSiR}_2\text{CF}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) konnten durch Hydrolyse von  $\text{CF}_3\text{R}_2\text{SiX}$  oder durch Umsetzung mit Metalloxiden gewonnen werden. Im Fall der sterisch anspruchslosen Disilane  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CF}_3$  und  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Ph})\text{SiOSi}(\text{Ph})\text{MeCF}_3$  ist auch die  $\text{CF}_3$ -Übertragung auf die Chlor-funktionalisierten Edukte möglich. Für den Aufbau oligomerer Systeme erwies sich vor allem die Hydrolyse als präparativ nützlich. Unter sorgfältiger Kontrolle der Reaktionsbedingungen werden Oligo- bzw. Polysiloxane der Zusammensetzung  $[\text{CF}_3\text{RSiO}]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) erhalten, wobei mit  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_4$  das erste  $\text{CF}_3$ -substituierte Siloxan durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Abbaureaktionen der  $\text{CF}_3$ -Gruppierung treten vor allem bei Anwesenheit von Nucleophilen auf, was durch die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des Silsesquioxans  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_3[\text{MeSiO}_{1.5}]_4$  belegt werden konnte. Unter hydrolytischen Bedingungen wurden neben linearen Polysiloxanen auch cyclische Verbindungen gewonnen, während die Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{MeSiCl}_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  überwiegend zu linearen  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]$ -Einheiten, die Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{PhSiCl}_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  zum Abbau der  $\text{CF}_3$ -Gruppen führte. Ebenso führte die zunehmende Destabilisierung der SiC-Bindung in den lewis-aciden Halogensilanen  $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SiX}_3$  bei der Hydrolyse ausschließlich zum Abbau der  $\text{CF}_3$ -Gruppe.

Der Einfluß der  $\text{CF}_3$ -Substitution auf die Acidität des Siliciums wurde an den Komplexverbindungen  $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2 \leftarrow \text{D}$ ,  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3 \leftarrow \text{D}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}, \text{DMSO}$ ) sowie an  $[\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{bipy})_2]_2$  und 1-Trifluormethylsilatran untersucht. Durch NMR-spektroskopische Analyse der Komplexe des  $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2$  konnten gleichzeitig wertvolle Hinweise auf den Mechanismus der basenkatalysierten SiSi-Spaltung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  erhalten werden. Die Komplexverbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische und chemische Stabilität aus, eine Derivatisierung der SiX-Funktionen des  $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2 \leftarrow \text{D}$  durch Alkohololyse oder Aminierung war unter Erhalt der  $\text{CF}_3$ -Gruppen nicht realisierbar.

Mit der Synthese und Strukturanalyse von 1-Trifluormethylsilatran,  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  bzw. 1-Trifluormethylgermatran,  $\text{CF}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , konnte der elektronenziehende Charakter der  $\text{CF}_3$ -Gruppe über den kurzen transannularen SiN-Abstand belegt werden.

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte überwiegend mittels NMR-spektroskopischer Methoden. Insbesondere die Strukturen  $\text{CF}_3$ -substituierter SiSi-Systeme ließen sich anhand von weitreichenden Kopplungen (z.B.  $^3\text{J}(\text{SiF})$ -,  $^4\text{J}(\text{CF})$ -Kopplungen) identifizieren.

Des Weiteren konnten charakteristische Trends der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erfaßt werden. Aus dem Datenmaterial der CF<sub>3</sub>-substituierten Siloxane lassen sich Erwartungswerte für weitere Trifluormethylsiloxane ableiten, die vor allem bei der Identifizierung polymerer Systeme genutzt werden können. Für CF<sub>3</sub>-substituierte Komplexverbindungen konnten erstmals NMR-spektroskopische Parameter erhalten werden, deren charakteristische Tendenzen in Einklang mit den Ergebnissen für homologe Zinn- bzw. Germaniumkomplexe stehen.

## Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl, aromatischer Rest
Bipy	2,2'-Bipyridyl
Bu	Buthyl
D	Donor
d	Tage
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
exo	Exotherm
ext.	Extern
Gl.	Gleichung
h	Stunden
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
int.	Intern
LDA	Lithium-diisopropylamid
Me	Methyl
min	Minuten
NMP	N-Methylpyrrolidinon
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Pr	Propyl
R	organischer Rest
R <sub>F</sub>	perfluorierter organischer Rest
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
Triglyme	Triethylenglycoldimethylether
X	Halogen
z.B.	zum Beispiel

## Spektroskopie

$\delta$	chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante
ppm	parts per million
b	breit
s	stark
m	mittel
w	schwach
v	sehr
sh	Schulter

$\nu$	Valenzschwingung
$\delta$	Deformationsschwingung
$\rho$	Rockingschwingung
$\omega$	Wagging-Schwingung
as	asymmetrisch
s	symmetrisch
p	polarisiert
dp	depolarisiert
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
m <sup>+</sup>	Molpeak

## Liste der Verbindungen

### Monosilane

- ( 1 )  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3$   
 ( 2 )  $\text{CF}_3\text{SiCl}_2\text{Br}$   
 ( 3 )  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{H})\text{X}_2$  (X = Br, Cl)  
 ( 4 )  $\text{CF}_3\text{MeSiCl}_2$   
 ( 5a/b ) a)  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ , b)  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{H})_2\text{Cl}$   
 ( 6 )  $(\text{ClCF}_2)\text{SiCl}_3$   
 ( 7a/b ) a)  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiTol}$ , b) *Ph*  
 ( 8 )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiNEt}_2$   
 ( 9a-d ) a)  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiCl}$ , b) *Br*, c) *I*, d) *F*  
 ( 10 )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiH}$   
 ( 11a/b ) a)  $\text{CF}_3\text{PhSiCl}_2$ , b)  $\text{CF}_3\text{Ph}_2\text{SiCl}$   
 ( 12 )  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{OMe})_2$   
 ( 13 )  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{OMe})\text{Cl}$   
 ( 14a/b ) a)  $\text{CF}_3\text{MeSiCl}_2$ , b) *I*  
 ( 15 )  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{NEt}_2)_2$   
 ( 16 )  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_2$   
 ( 17 )  $\text{CF}_3\text{MeSiPh}_2$   
 ( 18 )  $\text{CF}_3\text{MeSiH}_2$   
 ( 19 )  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{H})\text{NEt}_2$   
 ( 20a-c ) a)  $\text{CF}_3\text{MeSi}(\text{H})\text{Cl}$ , b) *Br*, c) *I*  
 ( 21 )  $\text{CF}_3\text{PhSiH}_2$   
 ( 22 )  $\text{CF}_3\text{PhSi}(\text{H})\text{NEt}_2$   
 ( 23 )  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2\leftarrow\text{P}(\text{NEt}_2)_3$   
 ( 24 )  $(\text{CF}_3)_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$   
 ( 25 )  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$   
 ( 26 )  $(\text{CF}_3)_2\text{SiBr}_2$   
 ( 27 )  $\text{CF}_3\text{SiBr}_3$

### SiOSi-Systeme

- ( 46 )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CF}_3$   
 ( 47 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Ph})\text{SiOSi}(\text{Ph})\text{MeCF}_3$   
 ( 48 )  $\text{CF}_3\text{Cl}_2\text{SiOSiCl}_3$   
 ( 49 )  $\text{CF}_3\text{Ph}_2\text{SiOSiPh}_2\text{CF}_3$   
 ( 50 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{H})\text{SiOSi}(\text{H})\text{MeCF}_3$   
 ( 51 )  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_3[\text{MeSiO}_{1.5}]_4$   
 ( 52 )  $[\text{CF}_3\text{MeSiO}]_4$

### SiSi-Systeme

- ( 28 )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{CF}_3$   
 ( 29 )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiSiMe}_3$   
 ( 30 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{SiSi}(\text{NMe}_2)\text{MeCF}_3$   
 ( 31 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{SiSi}(\text{NMe}_2)\text{MeCl}$   
 ( 32 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{NEt}_2)\text{SiSi}(\text{NEt}_2)\text{MeCF}_3$   
 ( 33 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Cl})\text{SiSiMeCl}_2\leftarrow\text{P}(\text{NEt}_2)_3$   
 ( 34 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Cl})\text{SiSi}(\text{Cl})\text{MeCF}_3$   
 ( 34a )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Cl}/\text{Br})\text{SiSi}(\text{Cl}/\text{Br})\text{MeCF}_3$   
 ( 35 )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{Br})\text{SiSi}(\text{Br})\text{MeCF}_3$   
 ( 36a-f )  $\text{CF}_3\text{Me}(\text{X})\text{SiSiMeX}_2$ , X = Cl, Br  
 ( 37a-f )  $[\text{MeX}_2\text{Si}]_2$ , X = Cl, Br  
 ( 38 )  $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{SiMe}_2$   
 ( 38a )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2)\text{SiMe}_2\text{Cl}$   
 ( 39 )  $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{SiMeCF}_3$   
 ( 40 )  $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_3\text{SiMe}$   
 ( 41 )  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$   
 ( 42 )  $[\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si}]_2(\text{SiMe})_2[\text{SiMe}_2\text{CF}_3]_2$   
 ( 43 )  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$   
 ( 44 )  $(\text{CF}_3\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Hg}$   
 ( 45a/b ) a)  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{SiHgMe}$ , b) *Et*

### Komplexverbindungen

- ( 53 )  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2\leftarrow\text{Bipy}$   
 ( 54 )  $(\text{CF}_3)_2\text{SiBr}_2\leftarrow\text{Bipy}$   
 ( 55 )  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3\leftarrow\text{Bipy}$   
 ( 56 )  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3\leftarrow\text{phen}$   
 ( 57 )  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3\leftarrow 2 \text{ DMSO}$   
 ( 58 )  $[\text{CF}_3\text{MeSi}\leftarrow 2\text{Bipy}]_2$   
 ( 59 )  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$   
 ( 60 )  $\text{CF}_3\text{Ge}(\text{OMe})_3$   
 ( 61 )  $\text{CF}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

## Literaturverzeichnis

- 1] a) R. A. Sinclair, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, S. 256 (1984)  
b) W. P. Weber, *Trends Polym. Sci.*, 1 (1993) 356  
c) P. Sartori, W. Habel, B. van Aefferden, L. Mayer, *Chem. Ind.*, 113 (1990) 54
- 2] T. Kawaga, M. Fujino, K. Takeda, N. Matsumoto, *Solid State Commun.*, 5 (1986) 635
- 3] M. Fujino, *Chem. Phys. Lett.*, 136 (1987) 451
- 4] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 3040
- 5] a) R. West, E. Carberry, *Science*, Vol. 189 (1975) 179  
b) R. West, *Pure Appl. Chem.*, 5 (1982) 1041
- 6] R. West, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, S. 365 f, Pergamon Press 1982
- 7] F. O. Stark, J. R. Falender, A. P. Wright, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (1982) Pergamon Press, S. 305 f
- 8] S. Pawlenko, *Organosilicon Chem.*, Walter de Gruyter, New York/ Berlin (1986)
- 9] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, VCH Weinheim, (1968)
- 10] H. R. Allcock, *Advanced Materials*, 6 (1994) 106
- 11] R. E. Banks, *Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Chem.*, Ellis Horwood, Chichester (1982) S. 272
- 12] N. Yoshino, Y. Yamamoto, K. Hamano, T. Kawase, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 66 (1993) 742
- 13] N. Yoshino, Y. Kondo, T. Yamauchi, *J. Fluorine Chem.*, 79 (1996) 87
- 14] B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Ratsimihety, G. Caporiccio, *J. Fluorine Chem.*, 75 (1995) 75
- 15] Y. K. Kim, A. G. Smith, O. R. Pierce, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1615
- 16] K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, *Angew. Chem.*, 109 (1997) 1042
- 17] K. G. Sharp, T. D. Doyle, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1259
- 18] K. G. Sharp, *Inorg. Chem.*, 14 (1974) 1241
- 19] K. G. Sharp, T. D. Coyle, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971/72) 249
- 20] H. Beckers, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal GH, (1984)
- 21] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2195
- 22] H. Beckers, H. Bürger, P. Bursch, I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 313
- 23] H. Beckers, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal GH, (1987)
- 24] P. M. Spaziante, V. Gutmann, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 273
- 25] N. F. Cheetham, I. J. McNaught, A. D. E. Pullin, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 973
- 26] G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.*, 42 (1989) 429
- 27] G. K. S. Prakash, D. Deffieux, A. K. Yudin, G. A. Olah, *Synlett*, (1994) 1057
- 28] J. Grobe, J. Hegge, *Synlett*, (1995) 641
- 29] G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, D. Deffieux, G. A. Olah, *Synlett*, (1995) 151

- 30] a) J. A. Morrison, L. L. Gerchmann, R. Eujen, R. J. Lagow, *J. Fluorine Chem.*, 10 (1977) 333  
b) R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchmann, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1722
- 31] a) L. J. Krause, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2995  
b) R. Eujen, U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 63  
c) H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 309  
d) R. Eujen, A. Patorra, *J. Organomet. Chem.*, 438 (1992) 57
- 32] R. Eujen, B. Hoge, *J. Organomet. Chem.*, 503 (1995) C51
- 33] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat, W. Tyrre, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 215
- 34] a) S. Pawlenko, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag Stuttgart (1980), Band VIII/ 5, S.1ff  
b) Z. Rappoport, S. Patai, The chemistry of organosilicon compounds, John Wiley & sons (1989), Part 1/ 2  
c) V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon compounds, Academic Press, New York, London (1965) Vol. 1
- 35] R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 4 (1970) 94
- 36] L. Müller, A. Zanin, W. W. duMont, J. Jeske, R. Martens, P. G. Jones, *Chem. Ber.*, 130 (1997) 377
- 37] R. A. Benkeser, J. M. Gaul, W. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3666
- 38] R. Josten, I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 313
- 39] H. Söllradl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 257
- 40] M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 334 (1964) 50
- 41] D. R. Weyenberg, A. E. Bey, P. J. Ellison, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 489
- 42] R. B. Johannesen, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 955
- 43] a) H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 461  
b) J. R. Durig, G. Attia, P. Groner, H. Beckers, H. Bürger, *J. Chem. Phys.*, 88 (1985) 545  
c) B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, J. E. Boggs, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 551  
d) R. Eujen, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 1165  
e) H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, B. Rempfer, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, 140 (1986) 281  
f) H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 563 (1988) 38
- 44] J. A. Hawkins, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 360
- 45] E. A. V. Ebsworth, M. Onyszchuk, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1453
- 46] G. Kessler, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 342 (1966) 53
- 47] D. F. Ball, P. L. Goggin, D. C. McKean, L.A. Woodward, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 1358



- 48] a) M. Tanaka, H. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 (1995) 409  
b) L. S. Chang, J. Y. Corey, *Organometallics*, 8 (1989) 1885  
c) K. A. Brown-Wensley, *Organometallics*, 6 (1987) 1590  
und Referenzen
- 49] J. Y. Corey, S. M. Rooney, *J. Organomet. Chem.*, 521 (1996) 75  
50] I. N. Jung, W. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 257  
51] M. Lehnig, F. Werner, W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 375  
52] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3989  
53] T. Y. Gu, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 29  
54] a) E. Hengge, H. Firgo, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 155  
b) E. Hengge, S. Graschy, Ch. Jammegg, *Organometallics*, 13 (1994) 2397  
55] G. Fritz, B. Grunert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 59  
56] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J.-I. Nakajima, K. Shiina,  
*J. Org. Chem.*, Vol 21 (1956) 1264  
57] K. G. Sharp, P. A. Sutor, E. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1977  
58] E. A. Williams, J. D. Cargioli, P. E. Donahue, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 19  
59] J. V. Urenovitch, A. G. MacDiarmid, E. R. Nixon, *Appl. Spectry.*, 19 (1965) 80  
60] U. G. Stolberg, H. P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1 (1964) 330  
61] E. Hengge, S. Waldhör, *Monatsh. Chem.*, 105 (1974) 671  
62] R. Zink, K. Hassler, TU Graz, Österreich, private Mitteilung  
63] G. Urry, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 306  
64] C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3409  
65] H. J. Emeléus, M. Tufail, *Inorg. Nucl. Chem.*, Vol 29 (1967) 2081  
66] U. Herzog, R. Richter, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.*, 507 (1996) 221  
67] T. A. Bamford, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, Vol 8 (1972) 733  
68] R. H. Baney, J. H. Gaul, T. K. Hilty, *Organometallics*, 2 (1983) 859  
69] U. Thurmann, Dissertation, Bergische Univers. GHS Wuppertal, 1989  
70] D. Kummer, A. Balkir, H. Köster, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 29  
71] H. Hildebrandt, B. Engels, Universität Bonn, private Mitteilung  
72] C. Liu, T. Hwang, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Vol 29 (1985) 1, Review  
73] E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 129  
74] J. Heinicke, B. Gehrhus, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 13  
75] H. Schmölzer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 171  
76] H. Schmölzer, E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 1125  
77] E. A. Williams, J. D. Cargioli, P. E. Donahue, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 319  
78] U. Krüerke, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 174  
79] H. Sakurai, A. Okada, *J. Organomet. Chem.*, 36 (1972) C13  
80] B. B. Snyder, *J. Org. Chem.*, Vol 41 (1976) 3062  
81] M. Richter, Dissertation, Bergische Univers. GHS Wuppertal, 1986  
82] a) M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) C11  
b) D. Ready, G. Urry, *Inorg. Chem.*, 11 (1967) 2117  
c) M. A. Nay, G. N. C. Wodall, H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 179

- 83] a) M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) C11  
b) H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40 (1967) 1551
- 84] T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 27
- 85] L. Rösch, G. Altenau, E. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1234
- 86] L. Rösch, G. Altenau, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 62
- 87] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.*, 102 (1982) 199
- 88] D. A. Armitage, R. J. P. Corriu, T. C. Kendrick, B. Parbhoo, T. D. Tilley, J. W. White, J. C. Young, *The Silicon-Heteroatom Bond*, Biddles Ltd. (1991) S. 67 f
- 89] a) J. F. Hyde, *C. A.*, 47 (1953) 5720  
b) C. Straw, W. E. Smith, H. G. Emblem, *C. A.*, 46 (1952) 3327
- 90] T. Takiguchi, M. Sakurai, J. Ichimura, Y. Iizuka, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 310
- 91] C. Le Roux, H. Yang, S. Wenzel, S. Grigoras, M. A. Brook, *Organometallics*, 17 (1998) 556
- 92] M. Veith, A. Rammo, M. Gießelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 624 (1998) 419
- 93] W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 68 (1946) 358
- 94] F. Feher, T. Budzichowski, *Polyhedron*, 14 (1995) 3239
- 95] G. C. Levy, J. D. Cargioli, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other than Protons*, Wiley, New York, (1974)
- 96] G. Engelhardt, M. Mägi, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 115
- 97] R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. Macfarlane, *NMR and the periodic table*, Academic Press, London, (1979)
- 98] G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 293
- 99] H. Jancke, G. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 139
- 100] R. K. Harris, B. J. Kimber, M.D. Wood, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 291
- 101] P. Voss, C. Meinecke, E. Popowski, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 439 (1978) 219
- 102] G. Engelhardt, H. Kriegsmann, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 849
- 103] H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 299 (1959) 78
- 104] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 1088
- 105] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 541
- 106] A. J. Barry, W. H. Daut, J. J. Domicone, J. W. Gilkey, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4248
- 107] J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4317
- 108] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'ev, V. M. Kovrigin, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1981) 285
- 109] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1741
- 110] H. Beckers, D. J. Brauer, H. Bürger, R. Gielen, P. Moritz, *J. Organomet. Chem.* 511 (1996) 293
- 111] H. Steinfink, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Cryst.*, 8 (1955) 420
- 112] a) I. R. Beattie, G. J. Leigh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23 (1961) 55  
b) D. Kummer, H. Köster, M. Speck, *Angew. Chem.*, 15 (1969) 574
- 113] P. Bursch, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1985

- 114] D. Kummer, T. Seshadri, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2335
- 115] D. Kummer, K. Gaißer, T. Seshadri, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1950
- 116] S. Herzog, F. Krebs, *Z. Chem.*, 4 (1968) 149
- 117] D. Kummer, H. Köster, *Angew. Chem.*, 22 (1969) 897
- 118] a) M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 35  
b) M. G. Voronkov, *Top. Curr. Chem.*, 84 (1979) 77  
c) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.*, 131 (1986) 99  
d) E. Lukevics, O. Pudova, R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds* (1989), Ellis Horwood, Chichester  
e) C. Chiut, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1371  
f) A. Grennberg, G. Wu, *Struct. Chem.*, 1 (1990) 79  
g) P. Hencsei, *Struct. Chem.*, 2 (1991) 21
- 119] M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, L. P. Petukhov, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 39
- 120] D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 295
- 121] L. Párkány, P. Hencsei, L. Bihátsi, T. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 1
- 122] A. A. Kemme, V. Y. Pestunovich, M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 243 (1978) 688
- 123] S.P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, C. Janaik, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 1268
- 124] L. Párkány, P. Hencsei, L. Bihátsi, *Cryst. Struct. Commun.*, 7 (1978) 435
- 125] E. Lukevics, *Organosilicon Derivates of Aminoalcohols*, Zinate, Riga (1987) 7
- 126] G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, E. S. Alekseyeva, L. A. Aslanov, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *Z. Naturforsch.*, 52B (1997) 30
- 127] G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623 (1997) 1144
- 128] G. S. Zaitseva, L. I. Livantsova, M. Nasim, S. S. Karlov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. V. Avtomonov, J. Loberth, *Chem. Ber.*, 130 (1997) 739
- 129] S.N. Gurkova, T. K. Gar, V. A. Sharapov, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 119
- 130] E. Lukevics, S. Belyakov, L. Ignatovich, N. Shilina, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 132 (1995) 545
- 131] G. S. Zaitseva, M. Nasim, L. I. Livantsova, V. A. Tafeenko, L. A. Aslanov, V. S. Petrosyan, *Heteroatom. Chem.*, 1 (1990) 439
- 132] S. P. Narula, S. Soni, R. Shankar, R. K. Chadha, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 3055
- 133] E. Lukevics, S. Belyakov, P. Arsenyan, J. Popelis, *J. Organomet. Chem.*, 549 (1997) 163
- 134] R. Eujen, in Vorbereitung
- 135] A. Haas, H. J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.*, 122 (1988) 271
- 136] M. Imbenotte, G. Palavit, P. Legrand, *J. Raman Spectrosc.*, 14 (1983) 135
- 137] H. Beckers, D. J. Brauer, H. Bürger, C. J. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 31
- 138] C. Stuebe, H. P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 976
- 139] M. Kumada, K. Tamao, *Adv. Organomet. Chem.*, 6 (1968) 19