Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
I Problemstellung	1
II Grundlagen	3
1 Kieselsäure	3
2 Modifizierung von Kieselsäureoberflächen	6
3 Immobilisierung homogener Katalysatoren	9
4 Analytik	14
III Ergebnisse	19
5 Primäre Modifizierungen	19
5.1 Silanisierung in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Kieselsäure	20
5.1.1 Trocknung der Kieselsäure	20
5.1.2 Anfeuchten der Kieselsäure	21
5.1.3 Abhängigkeit der Silanisierung vom eingestellten Wassergehalt der Kieselsäure	22
5.2 Dehydrogenierende Kopplung	34
5.2.1 Dehydrogenierende Kopplung mit Kieselsäure	34
5.2.2 Dehydrogenierende Kopplung mit Triphenylsilanol	39
5.3 Siloxanumlagerung	40
5.4 Verhalten von geschützten Phosphanen auf Kieselsäureoberflächen	43

5.5	Anbindung von (Diphenylphosphino)methylithium	49
5.6	Acetylenisierung der Kieselsäure	52
6	Aufbau von Verbindungen auf Kieselsäureoberflächen	57
6.1	Chlorierung, Allylierung und Silanisierung	60
6.2	Hydrosilylierung mit 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol	63
6.3	Hydrosilylierungsreaktionen mit Styrolderivaten	74
6.4	Brom-Lithium-Austauschreaktionen	89
6.5	Palladiumkatalysierte P-C-Kupplung	98
IV	Zusammenfassung und Ausblick	101
V	Experimenteller Teil	105
7	Allgemeine Arbeitsweise	105
8	Messgeräte und Aufnahmeparameter	105
8.1	NMR-Spektroskopie	105
8.2	IR-Spektroskopie	106
8.3	Elementaranalyse	106
9	Verwendete Chemikalien	106
9.1	Lösungsmittel und Chemikalien zur Aufarbeitung	106
9.2	Ausgangsverbindungen	108
9.3	Synthese der Ausgangsverbindungen	110
9.3.1	Darstellung von 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol [94]	110
9.3.2	Darstellung von 4-Iodstyrol	111
9.3.3	Darstellung von Trimethylstannan [97]	111
9.3.4	Darstellung von Diphenylphosphan	112
9.3.5	Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) [99]	113
10	Versuchsdurchführungen	113
10.1	Vorbehandlung und Silanisierung der Kieselsäure	113
10.1.1	Trocknung der Kieselsäure	113

10.1.2	Anfeuchten der Kieselsäure	114
10.1.3	Silanisierung	115
10.2	Dehydrogenierende Kopplung	116
10.3	Siloxanumlagerung	119
10.4	Reaktionen mit geschütztem 1-Diphenylphosphino-2-triethoxysilylethan . .	120
10.4.1	Schützen von 1-Diphenylphosphino-2-triethoxysilylethan	120
10.4.2	Silanisierung von Kieselsäure mit geschützten 1-Diphenylphosphino- 2-triethoxysilylethan	120
10.4.3	Entschützen des an die Oberfläche angebundenen, geschützten Phosphans	120
10.4.4	Silanisierung mit 1-Diphenylphosphino-2-triethoxysilylethan	120
10.4.5	Schützen des entschützten, angebundenen Phosphans	120
10.5	Chlorierung von Kieselsäure [100]	121
10.6	Anbindung von (Diphenylphosphino)methylithium an chlorierte Kieselsäure	122
10.7	Acetylenisierung der chlorierten Kieselsäure	123
10.7.1	Acetylenisierung mit Mononatriumacetylid	123
10.7.2	Darstellung von Monolithiumacetylid [101] und Umsetzung mit chlorierter Kieselsäure	123
10.7.3	Darstellung von Mono(magnesiumbromid)acetylid [102] und Umsetzung mit chlorierter Kieselsäure	124
10.7.4	Reaktionen zum chemischen Nachweis der angebundenen Ethinylgruppe	125
10.8	Allylierung der chlorierten Kieselsäure [103]	126
10.9	Silanisierung der allylierten Kieselsäure	127
10.10	Hydrosilylierung mit 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol	128
10.10.1	Modellreaktion: Umsetzung von Dimethylphenylsilan mit 3,3-Dimethyl-1-buten	128
10.10.2	Hydrosilylierungen von allylierter und silanisierter Kieselsäure mit 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol	128
10.10.3	Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Hydrosilylierung auf der Oberfläche	129
10.11	Hydrosilylierungen mit Styrolderivaten	130

10.11.1	Darstellung von Modellverbindungen durch Hydrosilylierungen mit Styrolderivaten	130
10.11.2	Hydrosilylierungen von hydrosilylierter Kieselsäure mit 4-Iod- und 4-Bromstyrol	131
10.11.3	Modellhydrosilylierungen unter Phosphanzugabe	132
10.12	Reaktionen mit Brom-Lithium-Austausch	133
10.12.1	Umsetzung der Modellverbindung mit Chlordiphenylphosphan	133
10.12.2	Lithiierung der mit Bromstyrol hydrosilylierten Kieselsäure und Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan	135
10.12.3	Umsetzung der Modellverbindung mit Iod	135
10.12.4	Lithiierung der mit Bromstyrol hydrosilylierten Kieselsäure und Umsetzung mit Iod	135
10.13	Palladiumkatalysierte P-C-Kupplung [104, 105]	136
10.13.1	Phosphanisierung der Modellverbindungen	136
10.13.2	Phosphanisierung von auf der Oberfläche angebundenen Halogenaromaten	138

VI	Literatur	139
----	-----------	-----