
Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt Reaktionen auf Kieselsäureoberflächen. Zur Charakterisierung der Produkte wird ein- und zweidimensionale HR-MAS-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Synthese und NMR-spektroskopische Analyse geeigneter Modellverbindungen in Lösung liefern wichtige Informationen bei der Identifizierung angebundener Moleküle. Diese analytischen Hilfsmittel vereinfachen die kontrollierte Synthese auf Kieselsäureoberflächen.

Zuerst werden Reaktionen zur Umwandlung auf der Oberfläche vorhandener Silanolgruppen untersucht. Zu diesem Zweck wird der Einfluss adsorbierten Wassers auf die Silanisierung mit Chlorsilanen studiert. Mit der platinkatalysierten dehydrogenierenden Kopplung und der Siloxanumlagerung werden neue Möglichkeiten zur Modifizierung von Kieselsäureoberflächen vorgestellt. Für weitere Anbindungsreaktionen können durch Chlorierung Si-Cl-Funktionen erzeugt werden. Es gibt überzeugende Hinweise, dass Ethinylmagnesiumbromid erfolgreich mit Si-Cl-Funktionen auf der Oberfläche umgesetzt werden kann, obwohl ein eindeutiger Nachweis noch aussteht.

Durch Umsetzung der chlorierten Kieselsäure mit Allylmagnesiumbromid können Allylfunktionen mit guten Belegungsgraden angebunden werden. Folgereaktionen mit dem Olefin ermöglichen die Synthese von Molekülen auf der Oberfläche, die über eine Si-C-Bindung hydrolysestabil angebunden sind. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden werden nicht umgesetzte Silanolgruppen mit Chlortrimethylsilan geschützt. Anschließend werden Si-H-Funktionen durch Hydrosilylierung der Doppelbindung mit 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol eingeführt. Um die als Nebenreaktion auftretende dehydrogenierende Kopplung zurückzudrängen, sind die Reaktionsbedingungen dieser Umsetzung optimiert worden. In der darauf folgenden Hydrosilylierung wird erfolgreich 4-Bromstyrol an die Si-H-Funktion angebunden. Im Gegensatz dazu werden bei der Anbindung von 4-Iodstyrol nur sehr geringe Belegungsgrade erreicht.

Obwohl die Modellreaktionen in Lösung erfolgreich sind, gelingt weder über Lithiierung, noch durch palladiumkatalysierte P-C-Kopplung die Substitution des auf der Oberfläche angebondenen aromatischen Bromatoms durch eine Diphenylphosphangruppe, um einen potentiellen Komplexliganden herzustellen. In Zukunft können ausgehend von der Allylfunktion oder der Si-H-Funktion andere Wege zur Anbindung eines Phosphans entwickelt werden.