

Synthese und Charakterisierung neuer funktionalisierter BN-Heterozyklen und Borazin-abgeleiteter Si/B/N/C-Keramiken

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Fanny Schurz

aus Sebnitz

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen

Mitberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der Einreichung der Arbeit: 28.06.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2012

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Teil	4
2.1	Präparative Arbeitsmethoden	4
2.1.1	Allgemeines	4
2.1.2	Pyrolyse	6
2.2	Analysemethoden	6
2.2.1	Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)	6
2.2.2	Infrarotspektroskopie (IR)	7
2.2.3	Ramanspektroskopie (Raman)	7
2.2.4	Massenspektrometrie (MS)	8
2.2.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	8
	Einkristallstrukturanalyse	8
	Pulverdiffraktometrie	9
2.2.6	Quantitative Analyse	9
	Heißgasextraktion	9
	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	10
2.2.7	Thermische Analyse (TG)	10
	Simultane Thermoanalyse TG/MS-DTA	10
	Hochtemperatur-Thermoanalyse (HT-TGA)	10
2.2.8	Dichtebestimmung	11
2.2.9	Elektronenmikroskopie	11
	Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX)	11
	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	11
2.3	Weitere Programme	12
3	Literaturübersicht	13
3.1	Allgemeine Betrachtung keramischer Systeme	13
3.2	Precursor-Systeme	14
3.2.1	Azyklische Vorläuferverbindungen	14
3.2.2	Precursoren mit Heterozyklen als Strukturelement	17
	Darstellungswege von Borazin-Derivaten	18

	Polymer- und Precursor-abgeleitete, borazinhaltige Si/B/N/C-Systeme	19
3.3	Einbindung von Kohlenstoff	23
3.4	Polymerisation	24
3.5	Pyrolyse	25
3.6	Zielstellung	27
4	Borazin-Derivate mit Chlor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen	28
4.1	Darstellung der Disilazane $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ($m = 1-3$)	31
4.2	Darstellung der Disilylaminodichlorborane $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ ($m = 0-3$)	31
4.3	Thermische Behandlung von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$)	41
4.4	Charakterisierung der Chlor-funktionalisierten Borazin-Derivate $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3, n = 0-1$)	45
4.5	Umsetzung der Chlor-funktionalisierten Borazin-Derivate $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3, n = 0-1$) zu Keramiken	62
	4.5.1 Polymerisation von $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3, n = 0-1$)	62
	4.5.2 Pyrolyse und Charakterisierung der Keramiken	67
4.6	Schlussfolgerung	79
5	Chlor-funktionalisierte Diazadiboretidin-Pyridin-Addukte	81
5.1	Pyridin-Addukte $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2 \cdot \text{Py})]$ ($m = 1-3$) und $[(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{Py})]$	81
5.2	Charakterisierung der Diazadiboretidin-Pyridin-Addukte $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl} \cdot \text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$)	90
5.3	Schlussfolgerung	101
6	Chlor-funktionalisierter Tetrizatetrazaborazocin-Derivate	103
6.1	Darstellung und Charakterisierung von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$)	104
6.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$)	105
6.3	Schlussfolgerung	113
7	Borazin-Derivate mit Fluor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen	114
7.1	Darstellung und Charakterisierung der Borazin-Derivate $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1-3$)	114
7.2	Überführung von $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ zu keramischen Materialien	131

7.2.1	Polymerisation	131
7.2.2	Pyrolyse und Charakterisierung der erhaltenen Keramiken.	134
7.3	Schlussfolgerung.	140
8	Borazin-Derivat [(SiH₂(HC=CH₂))NBH₃] zur salzfreien Polymerisation	141
8.1	Darstellung und Charakterisierung von (SiCl ₂ (HC=CH ₂))N(Sn(CH ₃) ₃) ₂	142
8.2	Darstellung und Charakterisierung von [(SiF ₂ (HC=CH ₂))NBF ₃]	143
8.3	Hydrierung von [(SiF ₂ (HC=CH ₂))NBF ₃] mit LiAlH ₄ zu [(SiH ₂ (HC=CH ₂))NBH ₃]	147
8.3.1	Polymerisation von [(SiH ₂ (HC=CH ₂))NBH ₃]	150
8.3.2	Pyrolyse und Charakterisierung der Keramik	152
8.4	Schlussfolgerung.	159
9	Zusammenfassung.	161
10	Abstract	167
11	Literaturverzeichnis	172
12	Anhang	184
12.1	Übersicht ergänzender kristallographischer Daten	184
12.1.1	Kristallographische Daten von (SiCl ₃)(Si(CH ₃) ₃)N(BCl ₂) (IIa)	184
12.1.2	Kristallographische Daten von [(SiCl _m (CH ₃) _{3-m})NB(Cl _n (CH ₃) _{1-n})] ₃ (IVa-c, m = 1-3, n = 0-1)	187
12.1.3	Kristallographische Daten von [(SiCl ₂ (CH ₃)(SiCH ₃) ₃)N(BCl ₂ ·Py)] (Vb) und [(SiCl(CH ₃) ₂) ₂ N(BCl ₂ ·Py)] (Vd).	194
12.1.4	Kristallographische Daten von [(SiCl ₃)NBCl·Py] ₂ (VIa) und [(SiCl ₂ (CH ₃))NBCl·Py] ₂ (VIb)	199
12.1.5	Kristallographische Daten von [(SiF ₂ (CH ₃))NBF ₃] (XIb) und [(SiF(CH ₃) ₂)NBF ₃] (XIc).	203
12.2	Ergänzende IR- und Raman-spektroskopische Daten	207
12.3	Ergänzende massenspektrometrische Daten	210
12.4	Übersicht behandelter molekularer Verbindungen (Ia-XIV)	213
	Danksagung	216
	Lebenslauf	217
	Publikationen	218
	Eidesstattliche Erklärung	219

Abkürzungen

ATR	Attenuated Total Reflexion
DTA	Differenzthermoanalyse
EI	Elektronenstoßionisation
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HMDS	Hexamethyldisilazan
HT	Hochtemperatur
ICP	Inductive Coupled Plasma
NMR	Kernresonanz
MS	Massenspektrometrie
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PSD	Position Sensitive Detector
Py	Pyridin
REM	Röntgenemissionsspektroskopie
sof	site occupation factor
TADB	Trichlorsilylaminodichlorboran
TEM	Transmissionsemissionsspektroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Trimethylsilyl
TTDS	1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyldisilazan

1 Einleitung

Die Verbesserung laufender Prozesse zieht die stetige Optimierung von Prozessparametern unter Einbeziehung neu entwickelter, funktional zugeschnittener Materialien mit sich. Generell werden dabei die Erhöhung des Wirkungsgrads und die Verringerung von Material- und Energiekosten angestrebt. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Prozessbedingungen werden an die verwendeten Materialien stetig neue Anforderungen gestellt. Hinsichtlich ihrer Hochtemperaturstabilität und ihrer Verschleißfestigkeit weisen Keramiken dahingehend klare Vorteile gegenüber Metallen und Polymeren auf. Die dazugehörigen so genannten Hochleistungskeramiken zeichnen sich hierbei durch ihren nichtmetallischen, anorganischen Charakter und ein auf die jeweilige Anwendung angepasstes Eigenschaftsprofil aus. In Abhängigkeit von der elementaren Zusammensetzung können diese Materialien elektrisch leitfähig (BaTiO_3 [1]) sein beziehungsweise, Supraleitung ($\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ [2]), große Härte (B_4C [1], kubisches Bornitrid [3]), hohe Wärmeleitfähigkeit (BeO [2]) oder Sauerstoff-Ionen-Leitfähigkeit (ZrO_2) aufweisen. Dadurch ergeben sich verschiedene Einsatzmöglichkeiten wie zum Beispiel als Magnete (Ferrite, z.B. $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [1]), Schneidplatten (TiC [1]), im Ofenbau (SiC [3, 4]) oder als Zahn- und Knochenersatz (Al_2O_3 , ZrO_2 [1]). Weiterhin können sie auch als Moderatorstäbe im Kernreaktor (Borcarbid) oder Sensoren in der Automobilindustrie ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ als Bestandteil der Lambda-Sonde [2]) verwendet werden.

In den im Bereich der Hochleistungskeramiken angesiedelten nicht-oxidischen Materialien, wie den Carbiden und Nitriden von Bor und Silicium, liegen gegenüber den oxidischen Verbindungen stärkere kovalente Bindungen vor. Dies führt zu einer höheren Festigkeit bei hohen Temperaturen, hoher Härte sowie zu einer besseren Temperaturwechselbeständigkeit [5] und ermöglicht Anwendungen im Hochtemperaturbereich. So sind die binären Carbide und Nitride von Bor bzw. Silicium bis zu 1900 °C (Si_3N_4) und darüber hinaus stabil (SiC bis 2700 °C [2, 3], hexagonales Bornitrid h-BN bis 2000 °C unter Sauerstoffausschluss). Weiterhin zeichnet sich Si_3N_4 durch eine hohe Verschleiß- und Bruchfestigkeit sowie durch eine geringe thermische Ausdehnung aus, während es jedoch nur unzureichend thermoschockbeständig ist. Demgegenüber weist hexagonales Bornitrid nur eine geringe Festigkeit auf, wird aber durch eine hohe Thermoschockbeständigkeit charakterisiert [5]. Die thermische Oxidations- und Feuchtigkeitsstabilität der jeweiligen binären Verbindungen hängt vorwiegend von der Flüchtigkeit der gebildeten Oxide ab. So erleiden BN- und BC-haltige Materialien eine tiefer gehende Schädigung infolge der Abdampfung von gebildetem B_2O_3 bei Temperaturen über 700 °C , während im Fall von Si_3N_4 and SiC eine passivierende, bis 1400 °C amorphe SiO_2 -Schicht gebildet wird [6].

Das Eigenschaftsprofil der jeweiligen Verbindungen kann sowohl durch die während des Herstellungs- oder Bearbeitungsprozesses gewählten Bedingungen aber auch durch die

Kombination mit anderen Substanzen verändert werden. So wird die Bruchfestigkeit von Werkstücken aus Siliciumnitrid erhöht, indem aus α - Si_3N_4 bei Temperaturen über 1500 °C nadelförmige β - Si_3N_4 -Kristallite gebildet werden und diese als Whiskerverstärkung agieren [7]. Weiterhin sind Hartstoffe, zu denen Carbide und Nitride der 4. bis 6. Nebengruppe zählen und sich durch hohe Schmelzpunkte sowie einer hohen Verschleißfestigkeit auszeichnen, sehr spröde. In Form von Sinterlegierungen mit niedrig schmelzenden Metallen, wie Cobalt, weisen die erhaltenen Werkstoffe eine gewisse Zähigkeit und Biegefestigkeit auf [2].

Auf der Suche nach neuen beziehungsweise leistungsfähigeren Materialien wurde ausgehend von der Überlegung, vorteilhafte Eigenschaften verschiedener Verbindungen in einem Material zu vereinen, die Darstellung multinärer amorpher Keramiken im Si/B/N/C-System angestrebt [8].

Die meisten großtechnischen Verfahren zur Darstellung der binären Verbindungen Siliciumcarbid [9], Siliciumnitrid [7], Bornitrid [10] und Borcarbid [2] sind durch die jeweiligen Prozessbedingungen auf die Bildung von kristallinen Pulvern ausgelegt. Eine Ausnahme bildet dabei das Diimidverfahren zur Synthese von α - Si_3N_4 aus der Umsetzung von SiCl_4 und Ammoniak, bei dem als Zwischenprodukt amorphe Siliciumnitrid-Pulver anfallen. Diese Methode bot bisher den Zugang zu binären und ternären, teilkristallinen und amorphen Pulvern bei entsprechender Reaktionsführung in der Gasphase unter Verwendung diverser Chloride (z.B. von Silicium, Bor, Titan, Molybdän und Wolfram) [11]. Die unterschiedliche Reaktivität der eingesetzten Chloride führte jedoch teilweise zu inhomogenen ternären Materialien [12].

Die Darstellung multinärer homogener Keramiken aus der Schmelze ist aufgrund der hohen Schmelzpunkte beziehungsweise der Zersetzung der binären Komponenten vor dem Schmelzen nicht möglich. Weiterhin wird ein entsprechender Zugang über die Sinterung von Pulvergemischen durch das geringe Diffusionsvermögen der Nitride und Carbide erschwert. Eine Alternative dazu bietet entsprechend der *Polymerroute* der Einsatz präkeramischer Polymere aus molekularen und polymeren Vorläuferverbindungen [5, 8]. Diese ermöglichen die Verknüpfung enthaltener Elemente ausschließlich über kovalente Bindungen als auch die Formgebung vor dem Pyrolyseschritt. Der Einsatz von molekularen Einkomponentenvorläufern bietet weiterhin den Vorteil, verschiedene Elemente in bestimmten molaren Verhältnissen homogen in das resultierende keramische Netzwerk zu integrieren, so dass spezielle Eigenschaften kombiniert und optimiert werden können. Auf diese Weise wurden amorphe Si/B/N- und Si/B/N/C-Keramiken zugänglich, deren Eigenschaften diejenigen der binären Verbindungen übertreffen [8, 13].

Entsprechende Kennzahlen, wie Hochtemperaturbeständigkeit, Kristallisationsstabilität und Oxidationsresistenz, hängen jedoch stark vom eingesetzten Vorläufer sowie von den Polymerisations- und Pyrolyseparametern ab. So beeinflussen die Verknüpfung zwischen Bor und Silicium als auch die jeweiligen, für die Vernetzung notwendigen funktionellen

Gruppen den Aufbau und die Zusammensetzung der polymeren und keramischen Netzwerke. Zudem ist die Stabilität der Verknüpfungen zwischen den Elementen ebenso maßgebend und trägt sowohl zur keramischen Ausbeute als auch zur Beständigkeit des keramischen Netzwerks bei. Thermisch stabile und strukturell rigide Einheiten, wie der Borazin-Ring, wurden bereits über Einkomponentenvorläufer in keramische Matrizen integriert und die Eigenschaften der Keramik untersucht [14-18]. Dabei zeigte sich überwiegend eine Verbesserung der thermischen Stabilität des amorphen keramischen Si/B/N/C-Netzwerks. Darauf aufbauend wurden weitere heterozyklische Systeme dargestellt, welche eine noch intensivere Verknüpfung der jeweiligen Elemente in der Vorläuferverbindung zuließen und dadurch deren verlustfreie Integration in die Keramiken förderten [15, 19].

In dieser Arbeit werden ausgehend von einem neuen Borazin-basierenden Vorläufer-System verschiedene Polymere und Keramiken im Si/B/N/C-System hergestellt. Im Fokus stehen dabei Untersuchungen zum Einfluss der Vorläuferkonstitution auf die Eigenschaften der jeweils abgeleiteten polymeren und keramischen Netzwerke. Weiterhin soll der durch Deaminierungsreaktionen hervorgerufene Masseverlust während der Pyrolyse durch alternative Vernetzungsmöglichkeiten minimiert werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Präparative Arbeitsmethoden

2.1.1 Allgemeines

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten molekularen Verbindungen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich, so dass deren Synthese und Handhabung stets unter Inertbedingungen erfolgten. Durch Nutzung einer entsprechenden Schutzgasapparatur, welche Anschlüsse zu einer Hochvakuumanlage (Drehschieberölpumpe Trivac D8B, Fa. Leybold Vakuum, Köln, Enddruck $<10^{-2}$ mbar) und einer Argonleitung hatte, konnten die verwendeten Syntheseapparaturen von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter eine trockene Argon-Atmosphäre gesetzt werden. Zur Entfernung von Verunreinigungen und Feuchtigkeit im Argongas wurde dieses über nacheinander geschaltete Säulen mit Blaugel, Kaliumhydroxid-Plätzchen, Molekularsieb und Phosphorpentoxid mit Feuchtigkeitsindikator (Sicapent, Fa. Merck, Darmstadt) geleitet, um anschließend durch Kontakt mit Titanschwamm bei 750 °C noch enthaltene Sauerstoff- und Stickstoffspuren abreagieren zu lassen.

Die Abmessung und Abfüllung flüssiger Verbindungen erfolgte direkt an der Inertgasanlage über Einwegspritzen aus Polypropylen im Argon-Gegenstrom. Feste, hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden im Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre eingewogen.

Zur Gewährleistung reiner Produkte und hoher Ausbeuten mussten teilweise käuflich erworbene Lösungsmittel und Edukte vor Gebrauch aufgereinigt werden (Tab. 2.1). Chlorfreie Lösungsmittel wurden über Natriumdraht unter Rückfluss gekocht, bis der beigegebene Indikator Benzophenon von gelb auf blau oder violett umschlug. Die Lagerung dieser Verbindungen erfolgte über frisch gepresstem Natriumdraht. Dichlormethan, Pyridin, Diethylamin und Hexamethyldisilazan (HMDS) wurden jeweils über Molsieb (Porengröße 0.4 nm) über Nacht gerührt und anschließend darüber destilliert. Verwendete Chlorsilane enthalten durch Hydrolysereaktionen zum Teil noch gelöstes HCl als Verunreinigung und mussten über Magnesiumspänen mindestens 4 h unter Rückfluss gekocht und darüber destilliert werden.

Tab. 2.1: Verwendete Chemikalien und individuelle Aufreinigung.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinigung
Benzol-D6	VWR, Deuterierungsgrad 99.6 %	-
Diethylether	Roth	Natrium/Benzophenon
Pentan	Roth	Natrium/Benzophenon
Hexan	Roth	Natrium/Benzophenon
Nonan	VWR	Natrium/Benzophenon
<i>n</i> -Decan	VWR	Natrium/Benzophenon
Undecan	VWR, Fisher Scientific	Natrium/Benzophenon
Toluol	Roth	Natrium/Benzophenon
<i>m</i> -Xylen	Acros Organics	Natrium/Benzophenon
Mesitylen	Sigma-Aldrich	Natrium/Benzophenon
Dichlormethan	Roth	Molsieb
Dichlormethan-D2	Sigma-Aldrich, Deuterierungsgrad 99.96 %	-
Pyridin	Roth	Molsieb
Diethylamin	Sigma-Aldrich	Molsieb
Hexamethyldisilazan	Fluka	Molsieb
Dichlordimethylsilan	Sigma Aldrich	Magnesiumspäne
Trichlormethylsilan	VWR, Sigma-Aldrich	Magnesiumspäne
Tetrachlorsilan	VWR, Sigma-Aldrich	Magnesiumspäne
Trichlorvinylsilan	Sigma Aldrich	Magnesiumspäne
Trimethylzinnchlorid	Fisher Schientific	Sublimation
Kaliumbromid für Spektroskopie	Fisher Scientific	getrocknet bei 350 °C im Vakuum
Kaliumfluorid	Roth, > 99 % p.a.	-
Lithiumaluminiumhydrid	Alfa Aeser, 97 %	-
2.4 M <i>n</i> -Butyllithium-Hexan-Lösung	Sigma Aldrich	-
Trifluorboran-Etherat, gereinigt	Sigma-Aldrich	-
Ammoniak	WESTFALEN AG, Reinheit 5.0	-
Methylamin	Gerling Holz und Co, Reinheit 2.5	-

2.1.2 Pyrolyse

Die Überführung der erhaltenen Polymere in die jeweiligen Keramiken erfolgte bis 900 °C im Argon-Strom in Quarzglasrohren, welche mit Röhrenöfen (LOBA 40/600, Fa. HTM Reetz, Berlin) beheizt wurden. Daran schloss sich eine thermische Behandlung bis 1400 °C im Rohrofen (HTRH, Fa. Gero, Neuhausen) an. Wahlweise standen für die Pyrolyse Korundschiffchen (Fa. FRIATEC, Mannheim) und Bornitridschiffchen (Fa. Henze, Kempten) zu Verfügung, welche vor ihrer Verwendung bei 600 °C (5 h) im Vakuum von Feuchtigkeitsspuren befreit wurden. Zur Befüllung dieser Schiffchen mit den Polymeren im Handschuhkasten und zum Transport zwischen den Öfen diente eine vakuum- und gasdichte Glasschleuse.

2.2 Analysemethoden

2.2.1 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme von NMR-Spektren löslicher Verbindungen erfolgte mittels eines Puls-Fourier-Transform-NMR-Spektrometers AVANCE DPX-300 SB (Fa. Bruker Analytik, Karlsruhe), welches mit einem 300 MHz Magnet ($B_0 = 7.05$ T) ausgestattet war. Entsprechende Larmor-Frequenzen zur Vermessung der ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren sowie die Referenzverbindungen sind in Tab. 2.2 zusammengefasst. Als deuterierte Lösungsmittel standen Benzol (Merck, 99.5 atom % D (= Deuterierungsgrad)), Methylenchlorid (Aldrich, 99.9 atom % D), Toluol (Aldrich, 99.6 atom % D) und Tetrahydrofuran (Aldrich, 99.5 atom % D) zur Verfügung. Zur Vermessung wurden in verschließbaren Borosilicatglasröhrchen feste Proben in etwa 5 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst oder 0.2 mL von flüssigen Proben mit 0.3 mL deuteriertem Lösungsmittel gemischt.

Tab. 2.2: Ausgewählte Isotope, deren Larmor-Frequenz bei verschiedenen Feldstärken und jeweils verwendete Standards zur Aufnahme von ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektren.

Isotop	Larmor-Frequenz [MHz] bei einem Feld B_0 [T]		Externer Standard	Sekundär- standard
	7.05	9.40		
^1H	300.13	400.17	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	-
^{11}B	96.92	128.38	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-
^{13}C	75.48	100.61	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	-
^{29}Si	59.63	79.49	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	DSS ^{a)}

^{a)} DSS: Natrium-2,2-dimethyl-2silapentan-5-sulfonat ($(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$).

Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Avance DSX 400 WB (Fa. Bruker Analytik, Karlsruhe, 400 MHz Magnet, $B_0 = 9.4$ T) aufgenommen. Die Vermessung der pulverförmigen Proben erfolgte in MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (4 mm), wobei zur Vermessung der ^{11}B -NMR-MAS-Spektren und der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren die in Tab. 2.1 ersichtlichen Lamor-Frequenzen eingestellt wurden. Die Rotationsfrequenz betrug jeweils 12 kHz. Diese Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren wurden von Herrn Dr. T. Bräuniger und Herrn Dr. C. V. Chandran durchgeführt.

Die Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgte mit den Programmen *XWIN-NMR* [20] und *TopSpin* [21].

2.2.2 Infrarotspektroskopie

IR-Spektroskopische Messungen zwischen 400 und 4000 cm^{-1} im Transmissionsmodus erfolgten mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs IFS 113v (Fa. Bruker Optik, Karlsruhe) mit evakuierbarer Probenkammer. Dazu wurden unter Luft- und Sauerstoffausschluss wasserfreies Kaliumbromid (etwa 300 mg, 99+% f. d. IR Spektroskopie, Aldrich, getrocknet bei 350 °C im Hochvakuum über 24 h) und etwa 1 mg Probensubstanz miteinander verrieben und bei einem Druck von 0.8 GPa (10 t Last) zu einer transparenten Tablette verpresst. Der Transport der Presslinge von der Handschuhbox zum Spektrometer erfolgte mittels eines mit Argon gefluteten Exsikkators. Die Aufnahme und Auswertung der Daten wurde mit dem Programm OPUS-NT [22] durchgeführt. Probenpräparation erfolgte teilweise durch Frau M.-L. Schreiber. Die Probenvermessung wurde von Frau M.-L. Schreiber und von Herrn W. König übernommen.

Vorwiegend für transparente Proben stand zusätzlich das FT-IR-Spektrometer Spectrum Two (Fa. PerkinElmer, Inc.) zur Verfügung, welches in einer Handschuhbox untergebracht war und so eine direkte Vermessung von luftempfindlichen Verbindungen und Polymeren im abgeschwächten Totalreflexions-Modus (ATR) zuließ. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Spectrum* [23].

2.2.3 Ramanspektroskopie

Raman-spektroskopische Vermessungen im Bereich von 50 bis 4000 cm^{-1} erfolgten mit einem konfokalem Mikroskop-Raman-Spektrometer vom Typ LabRam (Fa. Horiba Jobin Yvon), wobei die erhaltenen Spektren mit der geräteeigenen Software *LabRam*, Version 010 ausgewertet wurden. Die Proben waren hierzu in Markröhrchen einzuschmelzen. Mit einem Laser mit ausgewählter Wellenlänge (He-Ne-Laser: $\lambda = 632.8$ nm oder Diodenlaser: $\lambda =$

532.0 nm) wurden mikrometergroße Bereiche (20 μm) der Probe angeregt und das Streulicht mit einem gekühlten CCD-Detektor aufgefangen. Die Vermessung wurde durch Herrn A. Schulz vorgenommen.

2.2.4 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden mit einem GCMS-QP2010 Plus (Fa. Shimadzu) durchgeführt. Die Einführung der Probe in das Gerät erfolgte über einen Direkteinlass in die Ionisationskammer. Durch Wahl eines geeigneten Temperaturprogramms wurde die Probe verdampft und in der Ionisierungskammer durch Elektronenstoßionisation in Ionen überführt. Diese konnten durch vier Linsen fokussiert und in den Quadrupol geleitet werden, welcher als Massenfilter wirkte. Ein Hochvakuumssystem mit einem Druck von $1.2 \cdot 10^{-4}$ Pa umgibt dabei die Ionenquelle, das Linsensystem, den Quadrupol und den Detektor (Elektronenvervielfacher). Während der Messung wurde die Ionenquelle auf 200 °C beheizt. Die Probenvermessung erfolgte mit dem Messprogramm *GCMS Real Time Analysis* [24], während für die Auswertung und den Datentransport das Auswerteprogramm *GCMS Postrun Analysis* [25] zur Verfügung stand.

2.2.5 Röntgendiffraktometrie

Einkristallstrukturanalyse

Alle Einkristallmessungen erfolgten unter Einsatz von Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71973 \text{ \AA}$) und unter Durchführung von ω -Scans. Es standen dazu zwei Dreikreisdiffraktometer jeweils mit Graphitmonochromator zur Verfügung:

- 1) Bruker AXS Smart APEX I mit einer Molybdän-Röhre und einer Tiefkühlvorrichtung (Cryostream Plus, Oxford Cryosystems, 80 - 500 K).
- 2) Bruker AXS Smart APEX II mit einer Molybdän-Röntgenröhre und einem *Incoatec* Source μS (für Kupfer-Strahlung) zum wechselseitigen Einsatz sowie einer Tiefkühlvorrichtung (N-Helix, Oxford Cryosystems, 28-300 K).

Die Datenreduktion wurde mittels des *Bruker Suite Programmpakets* [26] durchgeführt, wobei für die Datenintegration das Programm *SADABS* [27] verwendet wurde. Die Strukturlösung erfolgte nach Direkten Methoden, wobei dafür und zur Verfeinerung das Programmpaket *SHELXTL* [28] verwendet wurde. Zudem erfolgte die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [29].

Einkristalle, welche entweder durch Sublimation oder durch Auskristallisation aus übersättigten Lösungen erhalten wurden, wurden bei Raumtemperatur in perfluoriertem Öl

selektiert, auf einer Nylonschleufe positioniert und teilweise unter Stickstoffkühlung zum Diffraktometer transportiert. Proben, deren Schmelzpunkt unter Raumtemperatur lag, wurden entsprechend [30-32] mittels eines speziellen Probenträgers unter permanenter Stickstoffkühlung aus entgastem Polyfluorpolyetheröl (Fa. Ausimont) selektiert und auf einer Nylonschleufe unter ständiger Kühlung in flüssigem Stickstoff zum Diffraktometer transportiert. Die Auswahl und Vermessung der Kristalle wurden von Herrn Dr. J. Nuss, Frau Dr. H. Nuss und von Frau Dr. F. Gruber vorgenommen.

Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung von kristallinen Phasen in den Keramiken nach deren thermischer Behandlung wurden Pulverdiffraktogramme unter Nutzung eines Röntgendiffraktometers vom Typ STADI-P (Fa. Stoe) mit linearen PSD (Position Sensitive Detector) und Kupfer-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Anfertigung von Flachbettpräparaten sah dabei den Einsatz von zwei röntgenamorphen Polyethylenfolien vor, zwischen denen die pulverförmige Probe mit etwas Silikonfett fixiert wurde. Die Messung wurde im Transmissionsmodus durchgeführt. Die Datenaufnahme und Bearbeitung erfolgte mit dem Programm *WinX^{POW}* [33].

2.2.6 Quantitative Analyse

Heißgasextraktion

Die simultane Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts erfolgte mittels des Heißgasextraktionsanalysators TC-436 (Fa. Leco, St. Joseph, USA). Dazu wurden 5-7 mg der fein zermörserten Probe in einen Zinntiegel eingewogen und in dem Gerät zusammen mit 0.3 g Zinn und 0.9 g Nickel im Heliumstrom in einen auf 2500 K beheizten Graphittiegel fallen gelassen. Enthaltener Sauerstoff bildet unter diesen Bedingungen CO, welches nach anschließender Oxidation zu CO₂ mittels IR-Absorptionen quantifiziert wurde. Nachfolgend wurden CO₂ und H₂O aus dem Gasstrom entfernt und die Menge des aus der Probe freigesetzten Stickstoffs über eine Wärmeleitfähigkeitszelle bestimmt.

Die quantitative Analyse des Kohlenstoffgehalts erfolgte mit dem Heißgasextraktionsanalysator C-200 (Fa. Leco, St. Joseph, USA). 10-12 mg der fein gemörserten Probe wurden in einen Zinntiegel eingewogen und zusammen mit 0.8 g Eisen und 1.0 g Kupfergranulat in einem Korundtiegel im Sauerstoffstrom induktiv aufgeschmolzen. Die Menge des dabei entweichenden Kohlendioxids wird über IR-Absorption bestimmt und daraus der Kohlenstoffgehalt berechnet.

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Zur Bestimmung des Gehalts enthaltener Metalle (Silicium, Bor, Litium, Aluminium) wurden 7-8 g fein gemörserte Probe in einen Nickeltiegel eingewogen und im Druckaufschlusssystem DAB-1 (Fa. Berghof, Emingen) mit 48 %-iger Flusssäure aufgeschlossen. Bei entsprechend kleinen Mengen erfolgte der Einsatz eines modifizierten Tefloneinsatzes in den Edelstahlautoklaven [34]. Die erhaltenen Lösungen wurden in das Plasma des Vista Prosimultaneous ICP-OES Spektrometer (Fa. Varian, Darmstadt) eingetragen und die Intensität entsprechend ausgewählter Emissionslinien mittels eines CCD-Detektors vermessen.

Die Durchführung der quantitativen Analysen übernahm Frau M.-L. Schreiber.

2.2.7 Thermische Analyse

Simultane Thermoanalyse TG/MS-DTA

Der thermische Abbau der erhaltenen Polymere wurde mittels des thermischen Analysators STA409 (Fa. Netzsch, Selb) unter Argonatmosphäre (Flussrate: $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) untersucht. Neben der parallelen Aufzeichnung des Signals der Differenzthermoanalyse (DTA) ermöglichte weiterhin eine Skimmerkopplung mit einem Massenspektrometer (QMG 422, Fa. Balzers, Hudson, USA) die Analyse flüchtiger Zersetzungsprodukte. Für die Messung werden etwa 20 mg Probe in einen Korundtiegel ($a = 8 \text{ mm}$, $l = 14 \text{ mm}$) eingewogen und mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Oxidationsstabilität der keramischen Materialien (Einwaage 20-30 mg) wurde im Sauerstoffstrom (Reinheit 5.0, Fa. Westfalen, Münster) bis zu einer Temperatur von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) untersucht. Die Datenaufnahme und Auswertung erfolgte mit dem Programm *Proteus* der Firma Netzsch [35]. Die Probenvermessungen wurden von Herrn Dr. J. Wilfert und von Herrn T. Pilz durchgeführt.

Hochtemperatur-Thermoanalyse (HT-TGA)

Die Untersuchung der Hochtemperaturstabilität der Keramiken unter inerten Bedingungen erfolgte in einem thermischen Analysator STA409 (Fa. Netzsch, Selb) mit einem Hochtemperaturofen. Dazu wurden 10-20 mg Probe in einen Graphittiegel eingewogen und im Heliumstrom (Reinheit 4.6, Fa. Westfalen, Münster) bei Temperaturen zwischen 1400 und $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ und jeweils ausgewählten Haltezeiten thermisch behandelt. Die Datenaufnahme und Auswertung erfolgte mit dem Programm *Proteus* [36].

2.2.8 Dichtebestimmung

Die Dichte der erhaltenen Keramiken wurde mittels eines vollautomatischem Gasverdrängungs-pyknometers AccuPyc II 1340 (Fa. Micromeritics) unter Verwendung von Helium (Reinheit 4.6, Westfalen, Münster) als Messgas bestimmt. Vor jeder Messung erfolgte die Kalibrierung des Standardvolumens. Die Datenaufnahme bei jeder Probe beinhaltete 10 Wiederholungsmessungen, aus denen ein Mittelwert erhalten wurde. Die Durchführung der Dichtebestimmung übernahm Frau C. Eberl.

2.2.9 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX)

Zur Visualisierung der Probenoberfläche ausgewählter Keramiken wurde ein Rasterelektronenmikroskop XL30 ESEM (Fa. Philips, Eindhoven) mit Wolframfilamenten als Kathodenmaterial (Beschleunigungsspannung: 25 kV) verwendet. Das Gerät war zusätzlich mit einem EDX-System (Fa. EDAX, Traunstein-Neuhof) inklusive S-UTW-Si(Li)-Detektor ausgestattet, wobei die Datenauswertung über das Programmsystem *Phoenix* (Fa. EDAX, Traunstein-Neudorf) erfolgte. Dies ermöglichte die Bestimmung enthaltener Elemente sowohl in molekularen Verbindungen als auch in keramischen Materialien. Als Probenträger dienten leitfähige Kohlenstoffhaftaufkleber, welche selbst auf Aluminiumträger aufgeklebt wurden. Die Präparation luftempfindlicher Substanzen erfolgte in der Glovebox, wobei zu deren Überführung in das Rasterelektronenmikroskop eine Transferschleuse diente. Die Vermessung der Proben wurde von Herrn Dr. J. Wilfert durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Untersuchung des Aufbaus von keramischen Netzwerken im Nanometerbereich sowie deren ortsaufgelöste Elementzusammensetzung mittels EF-TEM (energy filtered transmission electron microscopy) erfolgte am TEM-Gerät 912 Omega (Fa. Zeiss, Oberkochen) mit integriertem Energiefilter am Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie (StEM). Ausreichend dünne Proben, welche von dem Elektronenstrahl durchdringbar sein müssen, wurden über die Tripod Technik (MultiPrep., Fa. Allied, Rancho Dominguez, USA) zugänglich. Kompakte Proben werden dazu erst mit diamantbeschichteten Folien and dann mit kolloidalem Silica poliert. Abschließend erfolgt die Reinigung der Oberfläche im Ionenstrahl mittels PIPS (Precision Ion Polishing System, Fa Gatan, Pleasanton, USA). Die Probenpräparation übernahm Frau U. Salzberger und die Vermessung der Proben wurde von Herrn K. Hahn durchgeführt.

2.3 Weitere Programme

Tab. 2.3: Weitere Programme, die bei Erstellung der vorliegenden Arbeit genutzt wurden.

Programm	Funktion	Literatur
<i>MS-Word</i>	Textverarbeitung	[37]
<i>EndNote</i>	Literaturverwaltung	[38]
<i>Origin</i>	Datenverwaltung und Erstellung von Graphen	[39]
<i>ChemDraw</i>	Darstellung von chemischen Gleichungen und Formeln	[40]
<i>DIAMOND</i>	Darstellung von Kristallstrukturen	[41]
<i>Adobe Photoshop</i>	Erstellung von Vektorgraphen	[42]

3 Literaturübersicht

3.1 Allgemeine Betrachtung keramischer Systeme

Der Darstellung multinärer keramischer Systeme, vor allem im Si/B/N/C-Bereich, ging die Idee voraus, Eigenschaften bereits genutzter nicht-oxidischer Keramiken in einem Material zu vereinen sowie diese durch geeignete Kombination zusätzlich zu verbessern. Ein weiterer Ansatzpunkt sah den Aufbau amorpher, ausschließlich über kovalente Element-Element-Bindungen aufgebaute Netzwerke vor. Diese weisen durch ihren ungeordneten Zustand des Elementverbundes gegenüber den kristallinen binären Verbindungen keine Korngrenzen auf, an denen sonst sich nachteilig auf die Materialstabilität auswirkende Effekte wie Rissausweitung und Oxidationsprozesse stattfinden [5].

Bestehende großtechnische Verfahren zur Gewinnung der binären Materialien SiC, Si₃N₄, BN und B₄C sind zur Darstellung amorpher Keramiken jedoch weniger geeignet, da einerseits die jeweiligen Parameter zu individuell und andererseits auf die Bildung pulverförmiger kristalliner Produkte zugeschnitten sind. Diese Pulver können nur bedingt unter großem Druck und Beigabe von Bindemitteln oder Sinterzusätzen zu homogen aufgebauten Materialien zusammengefügt werden. Entsprechende Festkörperreaktionen werden generell durch eine geringe Interdiffusion dieser binären Nitride und Carbide gehemmt. Zudem zersetzen sich SiC und Si₃N₄ unterhalb des Schmelzpunktes, so dass die Gewinnung entsprechender multinärer keramischer Systeme aus der Schmelze ebenso ausscheidet. Die Einsatzfähigkeit keramischer Materialien ist jedoch eng mit der Möglichkeit einer variablen Formgebung verknüpft, welche aus oben genannten Gründen aus keramischen Pulvern nicht ohne weiteres realisierbar ist. Dahingehend wurden bereits im Fall der binären Verbindungen Verfahren entwickelt, welche auf präkeramischen Polymeren basieren und abweichend von den Pulversynthesen bereits vor der Umwandlung in die jeweilige Keramik die Darstellung von Grünkörpern und vor allem von Grünfasern zulassen [10, 43-45]. Darunter sei insbesondere die auf die Kumada-Umlagerung von Polysilanen zurückgehende Darstellung von SiC-Fasern, welche unter dem kommerziellen Namen Nicalon bekannt sind, genannt [46-48]. Über derartige Polymere, welche aus der geeigneten Vernetzung molekularer und polymerer Vorläuferverbindungen hervorgehen, ist es möglich die gewünschten Elemente über kovalente Bindungen miteinander zu verknüpfen und zudem eine möglichst hohe Elementverteilung im Netzwerk bereits vor der Umwandlung zur Keramik zu erreichen. Diese Methode wurde von den binären Keramiken auf die ternären Si/B/N- [8], Si/N/C- [49] und B/N/C-Systeme [50-52] sowie auf das quaternäre Si/B/N/C-System [5, 53] übertragen. Dahingehend zeigt die um 150 °C höhere Zersetzungstemperatur einer amorphen Si₃B₃N₇-Keramik deren Überlegenheit gegenüber einem Si₃N₄/BN-Komposit [8].

Der Einfluss der einzelnen Elemente auf die Eigenschaften des amorphen keramischen Netzwerks, wie die thermische Stabilität und die Kristallisationsbeständigkeit, wurde durch Modifizierung von amorphen Siliciumnitrid-haltigen Materialien mit Bor und Kohlenstoff untersucht [5, 8, 13, 54-56]. Dabei zeigte sich, dass der Einbau von Kohlenstoff in amorphe Si-N-haltige Bereiche deren Ordnung zu kristallinen Phasen verhindert [57] und die thermische Beständigkeit durch Ausbildung von Si-N-C-Phasen erhöht [43, 54]. Die Modifizierung mit Bor [8, 58, 59] bewirkte einen hemmenden Effekt auf das Wachstum von Si/N-reichen Domänen [60-62]. Ferner wurde festgestellt, dass eingelagerter graphitischer Kohlenstoff zur carbothermischen Zersetzung von Siliciumnitrid bei etwa 1500 °C führt [63]. B/N-reiche Phasen unterdrücken diesen Prozess zwar durch die Bindung des Kohlenstoffs als BN(C)-Domänen [61, 64-67], fördern aber ihrerseits die Bildung von nano-kristallinem Siliciumcarbid [62, 68].

Generell können Kristallisations- und Zersetzungsprozesse von signifikanten, thermolabilen Domänen durch eine ausreichend hohe Elementverteilung im amorphen Netzwerk gehemmt werden. Ausschlaggebend dafür ist die Synthese von geeigneten molekularen oder polymeren Vorläufern. Insbesondere über molekulare Verbindungen lässt sich das Verhältnis zwischen einzelnen Elementen bereits vor der Vernetzung zum Polymer einstellen. Zudem ist es durch diese möglich, gezielt Strukturelemente, wie Heterozyklen, mit in das polymere Netzwerk zu integrieren und bestimmte Verknüpfungen zwischen diesen Elementen vorzugeben. Für die Stabilität von Si/B/N/C-Keramiken sind neben der homogenen Verteilung von Silicium und Bor, der Stickstoffgehalt und vor allem die Art der Integration von Kohlenstoff in das keramische Netzwerk wesentliche Faktoren.

Der nächste Abschnitt befasst sich mit der Synthese verschiedener Precursor-Systeme für Si/B/N/C-Keramiken, wobei auf die jeweiligen linearen Verknüpfungen zwischen den Elementen und zyklischen Strukturelemente näher eingegangen wird.

3.2 Precursor-Systeme

3.2.1 Azyklische Vorläuferverbindungen

Der Aufbau von Vorläufermolekülen mit einem bestimmten Si : B-Verhältnis setzt eine passende Verknüpfung beider Elemente voraus. Im Fall des molekularen Vorläufermoleküls TADB [8, 59] wurde eine Verbindung synthetisiert, in dem Silicium- und Bor-Atome über eine Amin-Gruppe miteinander verknüpft vorliegen. Ausgehend von dessen Synthese bestand damit die Möglichkeit, weitere ähnlich aufgebaute Verbindungen herzustellen (Abb. 3.1) und auf ihre Eignung als Precursor für keramische Materialien hin zu untersuchen.

Entsprechende Verbindungen mit einem Si : B-Verhältnis von 1 : 1 und einer unsubstituierten Amin-Verbrückung werden ausgehend von HMDS über einen zweistufigen Syntheseweg hergestellt (Abb 3.2, oben). In erster Stufe erfolgt die Einführung der Chlor-

haltigen Silylgruppe $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ durch Abspaltung einer $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe. Daran schließt sich die zweite Silazanspaltung mittels Trichlorboran BCl_3 an. Wird anstelle von Hexamethyldisilazan das N-methylierte Derivat Heptamethyldisilazan verwendet, kann zwar die erste $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe durch eine chlorierte Silyl-Einheit substituiert werden, doch ist die zweite Silazanspaltung durch BCl_3 unselektiv und führt zur Bildung eines nicht trennbaren

R^1	R^2	R^3	R^4	Quelle
Cl	Cl	Cl	H	[8, 59]
Cl	Cl	CH_3	H	[69]
Cl	CH_3	CH_3	H	[69]
Cl	Cl	C_2H_5	H	[70]
Cl	Cl	Cl	CH_3	[71, 72]
Cl	CH_3	CH_3	CH_3	[72]
Cl	Cl	Cl	BCl_2	[72]
Cl	Cl	Cl	SiCl_3	[72]

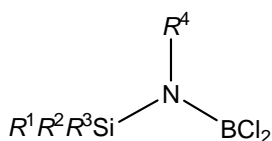


Abb. 3.1: Azyklische Stickstoff-verbrückte, molekulare Verbindungen vom Typ $R^1R^2R^3\text{Si}-\text{NR}^4-\text{BCl}_2$.

Produktgemisches [73]. Dahingehend wurde ein Verfahren entwickelt, in dem Methylamin zuerst mit Chlorsilanen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Chlor-haltiges Silylamin bildet (Abb. 3.2 unten). Dieses reagiert mit BCl_3 unter Dehydrohalogenierung weiter zum Produkt $(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)-(\text{N}(\text{CH}_3))-\text{BCl}_2$ [71, 72] (Abb. 3.2, unten rechts).

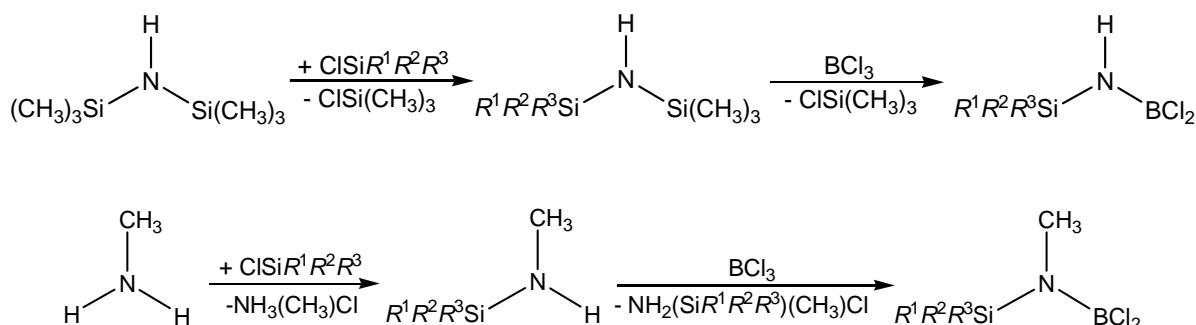


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Synthese von Silylaminodichlorboranen mit Amin- ($-\text{NH}-$, oben) und Methylamin-Verbrückung ($-\text{N}(\text{CH}_3)-$, unten).

Eine Veränderung des Si : B-Verhältnisses in Silylaminoboranen ist durch Einführung weiterer funktionalisierter Silyl- oder Borylgruppen am Stickstoff-Atome möglich. Derartige Synthesen erfolgen entweder über Stannylamine mittels Stannazanspaltung (Abb. 3.3, oben) [72, 74] oder bei Einsatz von geeigneten Basen (Abb. 3.3, unten) [72].

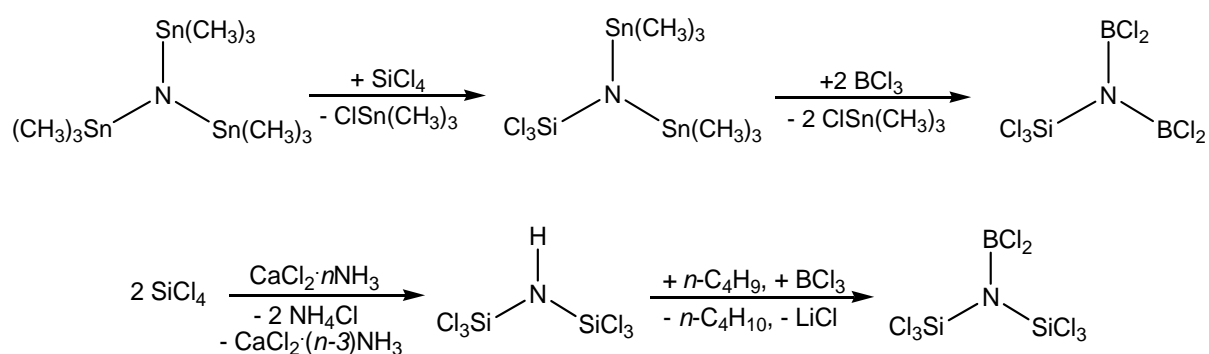


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Synthese von Silylamino-bis(dichlorboran) (*oben*) und von Bis(trichlorsilyl)aminodichlorboran (*unten*).

Eine Alternative zur Stickstoff-Verbrückung zwischen den Boryl- und Silyleinheiten stellen Kohlenstoff-Atome in Form von Methin- und Methylengruppen dar (Abb. 3.4). Diese Art der Kohlenstoff-Einbindung bietet den Vorteil einer ausreichenden Verankerung Kohlenstoffhaltiger Einheiten bereits im Vorläufermolekül.

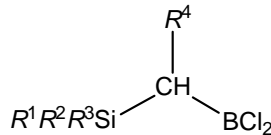
	R^1	R^2	R^3	R^4	Quelle
	Cl	Cl	Cl	H	[16, 75]
	Cl	Cl	CH ₃	H	[16, 75]
	Cl	Cl	Cl	CH ₃	[76-78]
	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	[76, 77]
	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	[76, 77]

Abb. 3.4: Azyklische Kohlenstoff-verbrückte, molekulare Verbindungen vom Typ $R^1R^2R^3\text{Si-CHR}^4\text{-BCl}_2$.

Die Knüpfung entsprechender B–C–Si-Bindungen in Verbindungen mit einer unsubstituierten Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$) gelingt nur bei Einsatz von Grignard-Verbindungen und den daraus gebildeten Borsäureester-Derivaten als Zwischenprodukte. Letztere Verbindungen zersetzen sich zudem erst irreversibel in Anwesenheit von katalytischen Mengen an Aluminiumchlorid [16, 75] (Abb. 3.5).

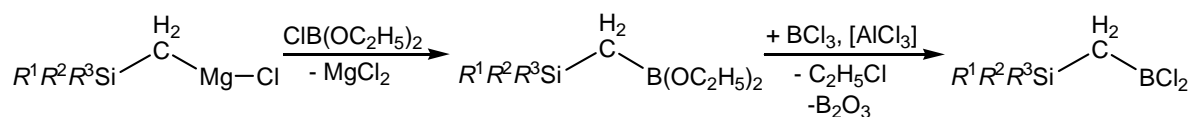


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Synthese von Silylborylmethan-Derivaten.

Die Darstellung von Silyl- und Boryleinheiten enthaltenden Ethanderivaten erfolgt über Hydroborierungsreaktionen. Die dabei eingesetzten Vinylgruppen-haltigen Silane $R^1R^2R^3Si-HC=CH_2$ weisen bereits die gewünschte Si-C-Bindung auf und setzen sich mit dem Boran $H-BCl_2$ zu den α -Produkten um (Abb. 3.6) [76-78].

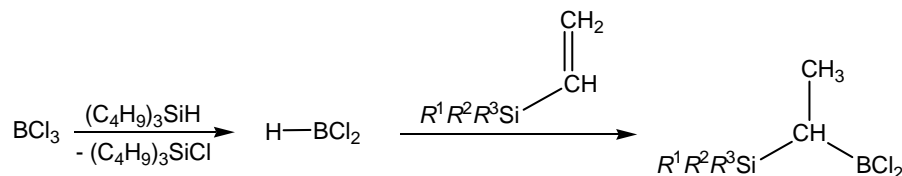


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Synthese von Silylborylethan-Derivaten [76-78].

Dieser Reaktionstyp kann weiterhin zur Synthese von Verbindungen mit unterschiedlichen Si : B-Verhältnissen genutzt werden. Borane mit zwei oder drei B-H-Bindungen insertieren dabei in zwei oder drei Doppelbindungen, wobei je nach sterischen Anspruch Si-C-B- (α -Produkt) oder Si-C-C-B-Brücken (β -Produkt) ausgebildet werden (Abb. 3.7) [79].

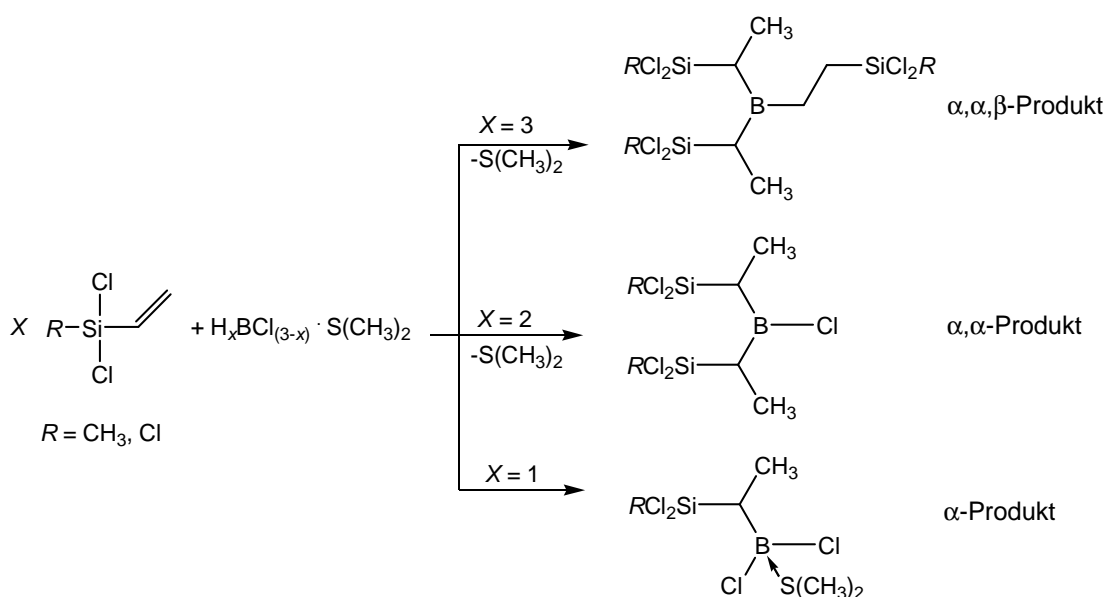


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Produkte aus der Reaktion zwischen Boranen und Chlor-haltigen Boranen mit Chlorvinylsilanen [79].

3.2.2 Precursoren mit Heterozyklen als Strukturelement

Der Borazinring selbst stellt für sich die kleinste Einheit des Bornitridnetzwerks dar, welches als ausgesprochen inertes Material ebenfalls gute Eignung für Hochtemperaturanwendungen zeigt [80]. Aufgrund des Nachweises von B/N-reichen Regionen innerhalb

des Netzwerks von Si/B/N- und Si/B/N/C-Keramiken, bei denen BN_3 -Einheiten vorliegen, ist die Bildung von Borazin-Ringen anzunehmen [81-83]. Theoretische Berechnungen bezüglich der Polymerisation des Einkomponentenvorläufers TADB $\text{SiCl}_3\text{-NH-BCl}_2$ mit Ammoniak in der Gasphase ergaben, dass B/N-Heterozyklen gebildet werden [84]. Parallel zu diesem Prozess kann es jedoch zur Abspaltung der Silylgruppe kommen, wodurch die Bildung von B/N- und Si/N-reichen Phasen gefördert wird. Zur Unterbindung derartiger Konkurrenzreaktionen ist demnach die direkte Implementierung von vorsynthetisierten Heterozyklen in das polymere Netzwerk sinnvoll. Voraussetzung dafür ist die gezielte Darstellung von geeigneten Borazin-Derivaten.

Darstellungswege von Borazin-Derivaten

Triebkraft für die Zyklisierung von Bor-Stickstoff-Verbindungen wie Amino- und Iminoboranen ist die auf diese Weise herbeigeführte effektivere Reduzierung des Elektronendefizits von Bor. Dahingehend kann Cycloborazan $[\text{H}_2\text{NBH}_2]_3$ als Trimer des azyklischen Aminoborans „ H_2NBH_2 “ und Borazin $[\text{HNBH}]_3$ als Trimer des azyklischen Iminoborans „ HNBH “ betrachtet werden. Die isoelektronische Beziehung zwischen Bor-Stickstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Gruppierungen schlägt sich insbesondere in der Struktur nieder. So liegen Cyclohexan und Cycloborazan jeweils in einer Sesselkonformation vor [85], während Benzen und Borazin planare Ringsysteme [86] aufweisen. Demgegenüber ergeben sich durch die Polarität und der daraus resultierenden größeren Reaktionsfreudigkeit der BN-Bindung wesentliche Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften [87]. Insbesondere Borazin, welches erstmals von *Stock* und *Pohland* 1926 [88] nachgewiesen wurde, stand lange Zeit hinsichtlich seiner Einordnung als Nicht- oder Halbaromat zur Diskussion [86]. Letztlich wurde dieser Verbindung durch theoretische Berechnungen ein schwach aromatischer Charakter zugesprochen [89-92].

Divers substituierte Borazin-Derivate wurden bereits als Produkte bei unterschiedlichsten Reaktionsführungen erhalten, wobei sowohl die Substituenten an den Bor- und Stickstoff-Atomen der eingesetzten Edukte als auch die Art vorhandener Abgangsgruppen Einfluss auf die Ringbildung und Ringgröße nehmen [93]. Eine Übersicht entsprechender Synthesewege zu sechsgliedrigen B-N-Heterozyklen gibt Abb. 3.8 wieder.

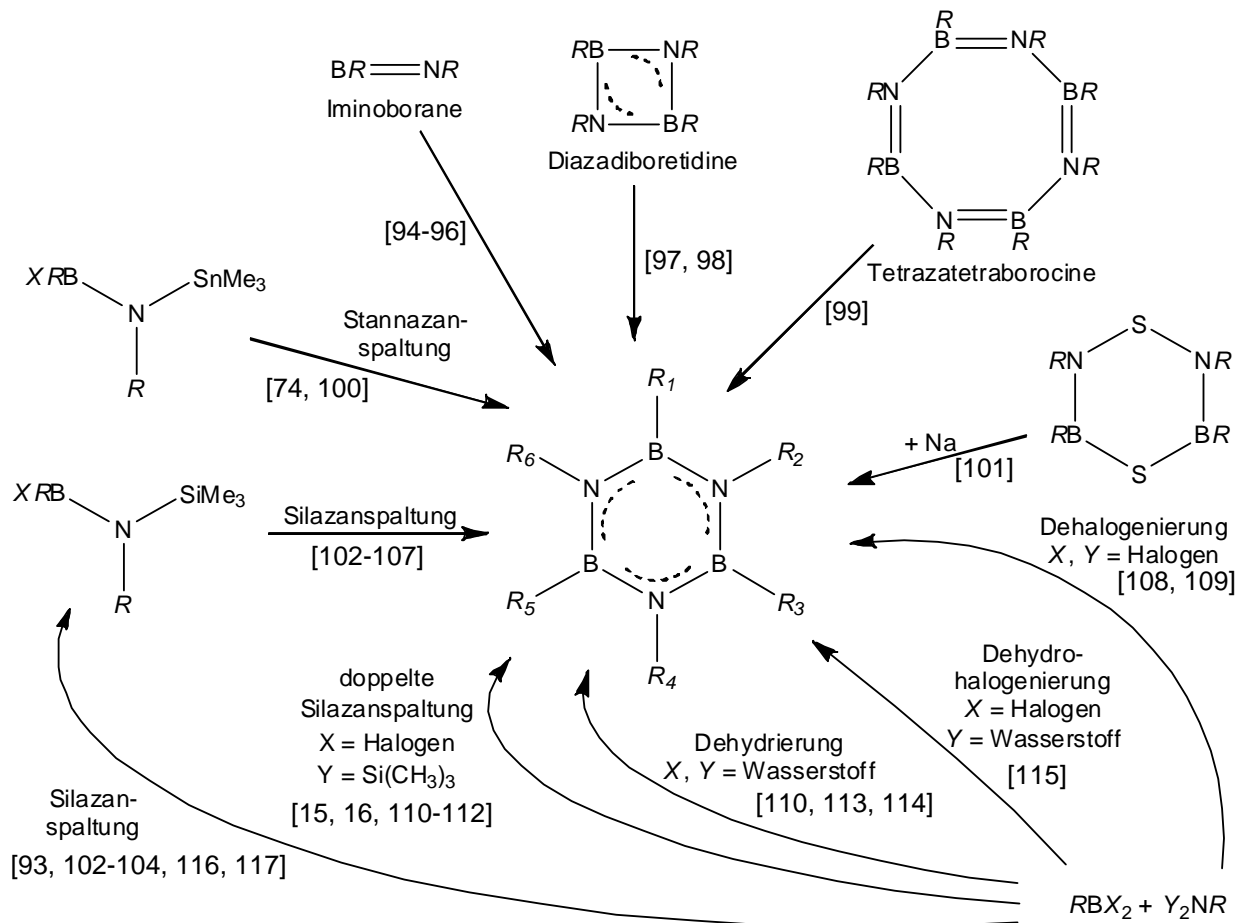


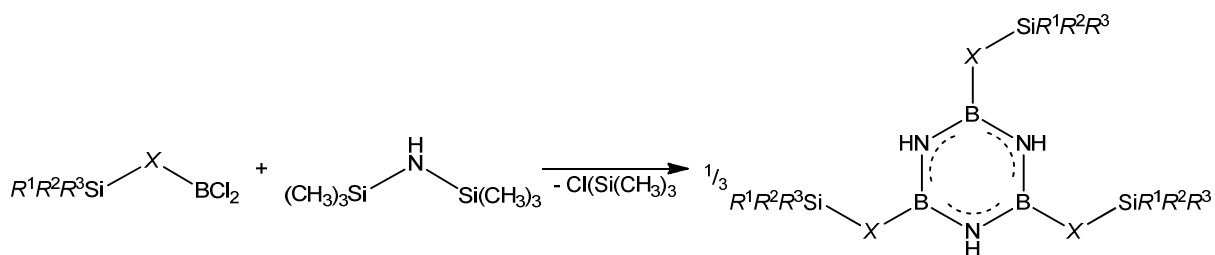
Abb. 3.8: Schematische Darstellung möglicher Synthesepfade von Borazin-Derivaten.

Polymer- und Precursor-abgeleitete, borazinhaltige, Si/B/N/C-Systeme

Die Einbringung von Borazineinheiten in polymere Si/B/N/C-haltige Systeme konnte bisher auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Zum einen erfolgt die Einführung von Borazin [$HNBH_3$] über dehydrierende oder dehydrosilylierende Kupplungsreaktionen in das Netzwerk von Poly- und Oligosilazanen [118-122]. Andererseits wurde die Möglichkeit untersucht, Vinylgruppen-haltige Silane, (z. B. Divinyldimethylsilan [123]), azyklische Disilazane (z. B. 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinylsilazan [124]) und zyklische Silazane (z. B., 2,4,6-Trivinyl-2,4,6-trimethylzyklosilazan [125]) durch Hydroborierung mit Borazin zu koppeln und gleichzeitig zu polymerisieren. Derartige Reaktionen ließen jedoch keine genaue Einstellung des Si : B-Verhältnisses zu und führten teilweise zu inhomogenen keramischen Materialien. Eine Alternativroute dazu sieht den Einsatz von Einzelmolekülvorläufern vor, welche durch die Anwesenheit geeigneter funktioneller Gruppen in ein Polymer überführbar sind. Die bisher synthetisierten molekularen Verbindungen, welche einen Borazinring als grundlegendes Strukturmerkmal aufweisen und potentielle Precursoren für Si/B/N/C-Keramiken darstellen, zeichnen sich vor allem durch eine symmetrische Substitution aller

Bor-Atome aus. Die Brückeneinheiten zwischen diesen Bor-Atomen und den jeweiligen Silyleinheiten stellen dabei Stickstoff- oder Kohlenstoff-Atome beziehungsweise Kohlenstoff-Ketten dar.

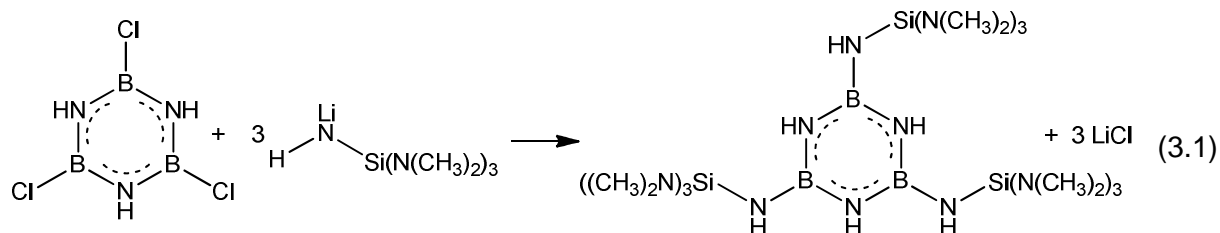
Eine Möglichkeit zum Aufbau solcher Borazin-Derivate $[(R^1R^2R^3Si)-X-BNH]_3$ bietet die Umsetzung substituierter Dichlorborane vom Typ $(R^1R^2R^3Si)-X-BCl_2$ mit Hexamethyldisilazan unter doppelter Silazanspaltung (Abb. 3.9). Diese Synthesemethode sieht dabei die Knüpfung von Si-N-B- oder Si-C-B-Einheiten als notwendigen Schritt vor der Ringbildung vor. Aufgrund der Chlor-Funktionalisierung erfolgte deren Polymerisierung ausschließlich mit Aminen. Hierbei zeichnete sich jedoch ab, dass die Überführung von Precursoren vom Typ $[(R^1R^2R^3Si)-X-BNH]_3$ mit $X = NH$ in eine entsprechende Keramik durch einen großen Verlust an Silicium bis zu 40 % gekennzeichnet ist [15].



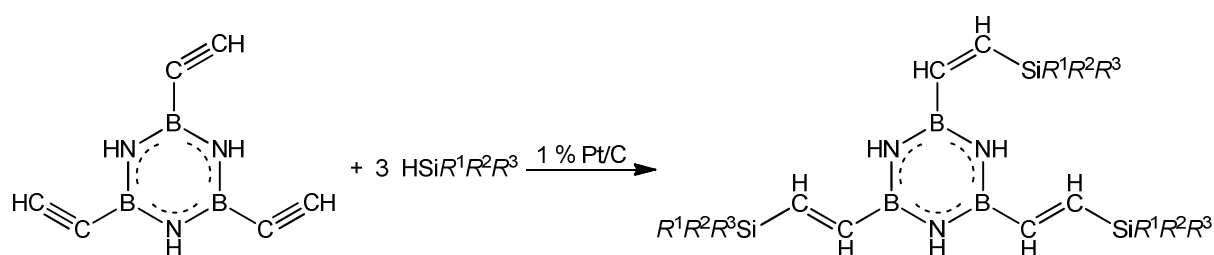
$(R^1R^2R^3Si)-X-BCl_2$					$[(R^1R^2R^3Si)-X-BNH]_2$				
X	R ¹	R ²	R ³	Quelle	X	R ¹	R ²	R ³	Quelle
NH	Cl	Cl	Cl	[8, 59]	NH	Cl	Cl	Cl	[15]
NH	Cl	Cl	CH ₃	[69]	NH	Cl	Cl	CH ₃	[15]
CH ₂	Cl	Cl	Cl	[16, 75]	CH ₂	Cl	Cl	Cl	[16, 17]
CH ₂	Cl	Cl	CH ₃	[16, 75]	CH ₂	Cl	Cl	CH ₃	[16, 17]
CH(CH ₃)	Cl	Cl	Cl	[76-78]	CH(CH ₃)	Cl	Cl	Cl	[18]
CH(CH ₃)	Cl	Cl	CH ₃	[76, 77]	CH(CH ₃)	Cl	Cl	CH ₃	[79]

Abb. 3.9: Synthese von ausgewählten B-funktionalisierten Borazin-Derivaten $[(R^1R^2R^3Si)-X-BNH]_3$ (rechts) aus azyklischen Verbindungen $(R^1R^2R^3Si)-X-BCl_2$ (links) in Anwesenheit von Hexamethyldisilazan über doppelte Silazanspaltung.

Als Alternativroute bietet sich weiterhin an, ein geeignetes Borazin-Derivat im ersten Schritt zu synthetisieren und dieses mittels geeigneter Methoden weiter zu modifizieren. Auf diese Weise wurde die Verbindung $[(Si(N(CH_3)_2)_3-NH-BNH]_3$ über die Reaktion von lithiiertem Tris(dimethylamino)silylamin $LiNH-Si(N(CH_3)_2)_3$ mit 2,4,6-Trichlorborazin mittels Salzeliminierung gewonnen [126] (Gl. 3.1). Durch Umaminierung mit Ammoniak ließ sich daraus ein Si-B-N-Gel zur Darstellung von mesopörosen Silicoboronitriden gewinnen [127, 128].



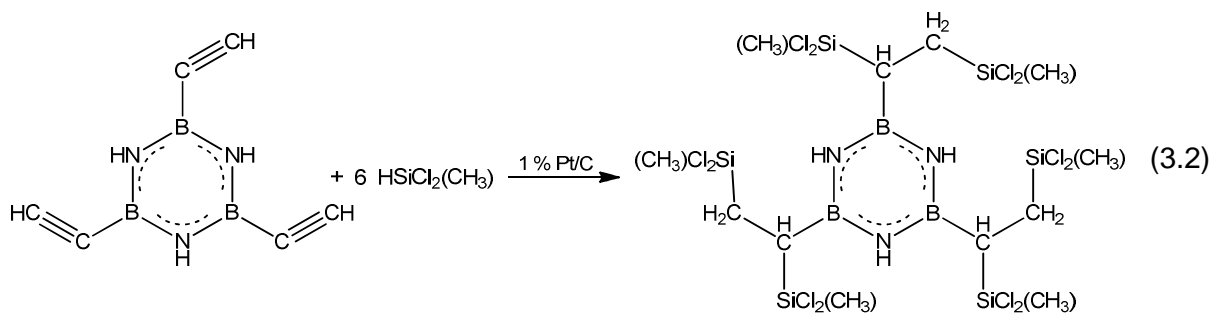
Weiterhin wurden Vinylgruppen als verbrückende Einheit zwischen den Bor-Atomen des Borazinrings und ausgewählten Silyleinheiten genutzt. Ausgehend von 2,4,6-Triethinylborazin erfolgte dabei in Anwesenheit eines Platin-Katalysators die Addition von Si-H-Bindungen von Hydridsilanen $\text{HSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ in die Kohlenstoff-Dreifachbindungen [14, 129] (Abb. 3.10).



R^1	R^2	R^3	Quelle
Cl	Cl	Cl	[14, 129]
Cl	Cl	CH_3	[14]
Cl	Cl	C_6H_5	[14]

Abb. 3.10: Darstellung ausgewählter B-funktionalisierter Borazin-Derivate $[(R^1R^2R^3\text{Si})\text{-(HC=CH)-BNH}]_3$ über Hydrosilylierung an B-Triethinylborazin in Gegenwart eines Platin-Katalysators.

Neben der einfachen ist ebenso eine doppelte Hydrosilylierung möglich, die in Precursoren mit einem Si : B-Verhältnis von 2 : 1 resultierte [14]. Dieses Vorläufermolekül weist zudem eine B-C-C-Si-Brücke auf, welche als solche auch mit ins Polymer implementiert wird (Gl. 3.2).



Ausgewählte Chlor-funktionalisierte Ethylenborazinderivate wurden zudem mittels Lithium-aluminiumhydrid in die entsprechenden hydrierten Verbindungen überführt (Abb. 3.11). Dabei erwies sich $[(\text{SiH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{BNH}]_3$ als viel versprechender Si/B/N/C-Precursor, welcher thermisch über intermolekulare Hydrosilylierungsreaktionen zu einem Polymer mit hoher keramischer Ausbeute umgesetzt werden konnte [14, 130].

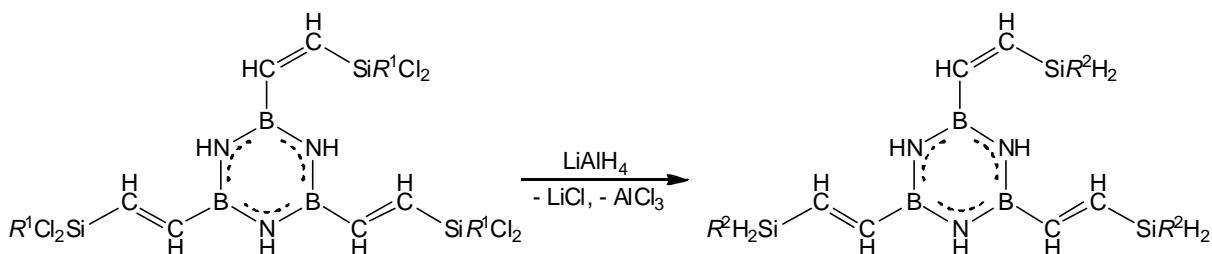


Abb. 3.11: Hydrierung ausgewählter B-funktionalisierter Borazin-Derivate ($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{H}$ [14, 130]; $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ [14]).

Ausgehend von der Umsetzung von Cyclosilazanen $[(\text{CH}_3)_2\text{SiR}-\text{NH}]_3$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3$) mit einem Boran-Addukt $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{Base}$ ($\text{Base} = \text{S}(\text{CH}_3)_2, \text{THF}$) (Abb. 3.12) wurde anhand von ^{11}B -NMR- und ^{29}Si -Untersuchungen auf die Bildung eines N-silylierten Borazin-Derivats geschlossen [131, 132]. Die Polymerisation solcher Verbindungen mit $R = \text{H}$ erfolgte dabei bei deren thermischer Behandlung durch Dehydrierungsreaktionen zwischen Si-H- und N-H-Funktionen [131].

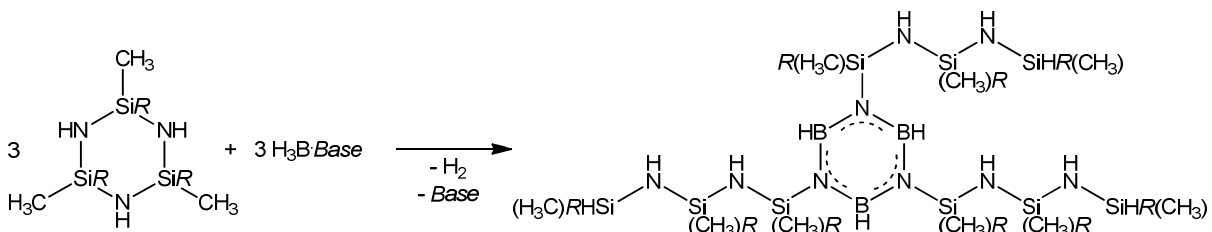


Abb. 3.12: Darstellung von N-funktionalisierten Borazin-Derivaten $[(\text{SiHR}(\text{CH}_3))_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NBH}]_3$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3$) aus der Umsetzung zwischen Cyclosilazanen $[\text{SiR}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_3$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3$) mit Boran-Addukten $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{Base}$ ($\text{Base} = \text{S}(\text{CH}_3)_2, \text{THF}$).

Von Borazinen abgeleitete Verbindungen, welche bereits als Vorläufermoleküle für Si/B/N/C-Keramiken zum Einsatz kamen, sind das B-silylierte Borazin-Derivat $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si})\text{Cl}_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3]$ [133] (Abb. 3.13, links) und das Silaborazin 1,1,3,5-Tetrachloro-2,6-dimethyl-4-hydrid-1-silyborazin (Abb. 3.13, rechts). Bei letzterem wurde ein Bor-Atom des Heterozyklus durch ein Silicium-Atom ersetzt [19, 134, 135].

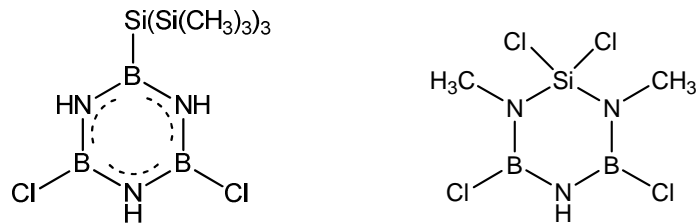


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Struktur von $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si})\text{Cl}_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3]$ [133] (links) und des Silaborazins 1,1,3,5-Tetrachloro-2,6-dimethyl-4-hydrid-1-silyborazin (rechts).

Weitere zyklische Einzelmolekülvorläufer, welche eine ähnliche Verbrückung zwischen Silicium und Bor aufweisen, sind Siladiboraphenalen-Derivate [15, 136] (Abb. 3.14). Ein besonderes Merkmal dieser Verbindungen sind die in den Ringsystemen mit eingebundenen Propylen-Ketten, welche zu einem hohen Kohlenstoff-Anteil in der Keramik mit beitragen. Nachteilig wirkt sich bei diesen Molekülen die geringe Anzahl an Vernetzungsstellen aus und führt zu teilweise geringen keramischen Ausbeuten.

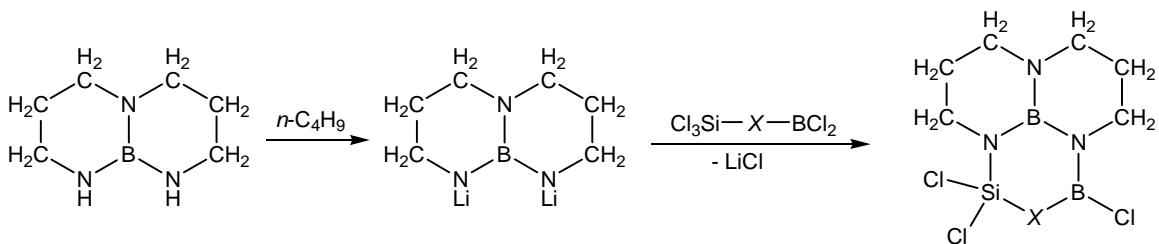


Abb. 3.14: Schematische Darstellung der Synthese von Siladiboraphenalen-Derivaten (mit $X = \text{NH}, \text{N}(\text{CH}_3), \text{CH}_2, \text{CH}(\text{CH}_3)$) [15, 136].

3.3 Einbindung von Kohlenstoff

Die Einbindung von Kohlenstoff in die Molekülstruktur des Precursors erschwert dessen Austrag während der Pyrolyse. Zudem kann durch die Ausbildung von Element-Kohlenstoff-Bindungen die Kristallisation insbesondere von Siliciumnitrid-reichen Phasen gehemmt

werden [57]. Dementsprechend wurden azyklische und Borazin-abgeleitete Vorläuferverbindungen mit verbrückenden Methin-, Methylen-, Ethylen-, Vinylen und Propylen-Einheiten synthetisiert (s. Kap. 3.2.1 und 3.2.2.2) und in Keramiken überführt. Daneben wurde der Einsatz von Verbindungen, wie ein Azadisilolidin-Derivat [77] (Abb. 3.15, *oben*) und einem Polymer aus Vinylmethyldichlorsilan und Ethylendiamin [137] (Abb. 3.15, *unten*), als Ausgangsstoffe zur Darstellung keramischer Materialien diskutiert. Kohlenstoff kann weiterhin bei der Polymerisation in Form von N-gebundene Methylgruppen [138] oder als Carbodiimid-Einheit [60, 139, 140] beziehungsweise als Carbamidsäure-Derivate [141] (Abb. 3.16) mit eingebracht werden. Die Art der Kohlenstoffquelle scheint dabei ausschlaggebend für die Integration des Kohlenstoffs in das keramische Netzwerk zu sein [141]. Die Bildung signifikanter Graphit-Cluster mindert die thermische Beständigkeit infolge der carbothermischen Zersetzung von Si/N-reichen Domänen.

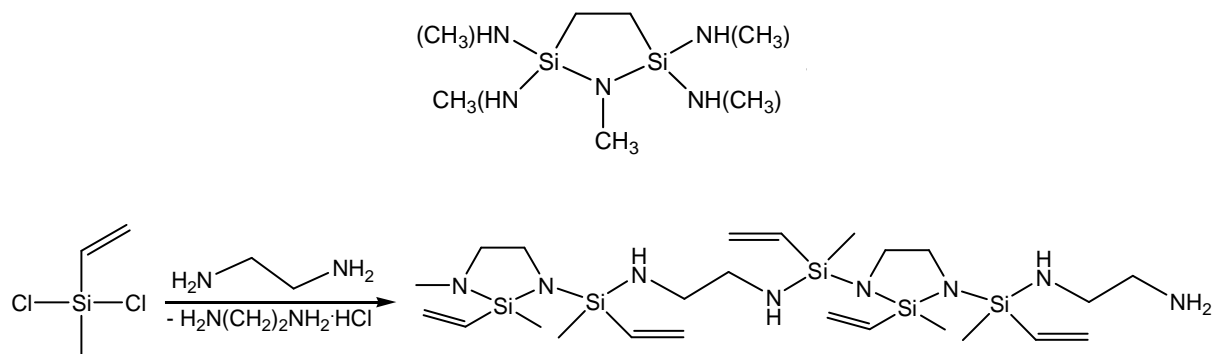


Abb. 3.15: Schematische Darstellung von 1,1,3,3-Tetrakis(methylamino)-2-methyl-2,1,3-azadisilolidin (*oben*) und möglicher Strukturelemente des Polymers aus Dichlorvinylmethylsilan und Ethylendiamin (*unten*).

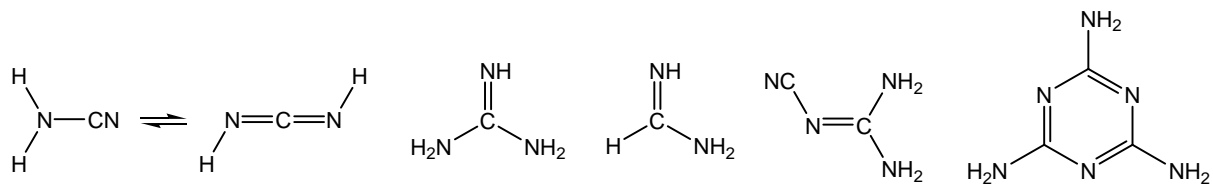


Abb. 3.16: Carbamidsäurederivate (von *links* nach *rechts*): Cyanamid, Carbodiimid, Guanidin, Formamidin, Cyanguanidin, Melamine $[(\text{NH}_2)\text{CN}]_3$ [141].

3.4 Polymerisation

Maßgeblichen Einfluss auf die Hochtemperatureigenschaften dieser Materialien übt nicht nur die Konstitution der eingesetzten molekularen oder polymeren Vorläufersysteme aus, sondern auch die Art und Anzahl der Vernetzungsstellen. Diese bestimmen im Verlauf der Polymerisation den Grad der Vernetzung und die Art von thermolabilen endständigen

Gruppen. In Abhängigkeit von den vorhandenen funktionellen Gruppen ergeben sich dadurch unterschiedliche Polymerisationsmöglichkeiten. Bei Anwesenheit von Halogengruppen in der Vorläuferverbindung kann die Vernetzung mit Ammoniak oder Aminen unter Dehydrohalogenierung [8] erfolgen. Hierbei kommt es zur Bildung von Ammoniumsalzen, deren Abtrennung aufwendige Filtrations- oder Sublimationsschritte während der Aufarbeitung erfordern. Dies kann durch Verwendung von Silazanen ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NR}$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3$)) umgangen werden, da gebildete Nebenprodukte durch ihre Flüchtigkeit problemlos aus der Reaktionslösung entfernenbar sind [60, 133, 140, 142, 143]. Weitere für Polymerisationsreaktionen geeignete funktionelle Gruppen sind N-alkylierte Amin-Einheiten NR_2 ($R = \text{Alkyl-Gruppen}$). Bei entsprechender Umaminierung [127, 128, 141, 144, 145] mit Ammoniak oder primären Aminen erfolgt auch hier die Vernetzung ohne die Bildung fester Nebenprodukte.

Die Präsenz von protischen und hydridischen Wasserstoff in molekularen oder polymeren Vorläuferverbindungen ermöglicht die Polymerisation mit minimalem Masseverlust über Wasserstoffeliminierung [58, 131]. Eine weitere Reduzierung der Materialabgabe wird in Anwesenheit von ungesättigten Kohlenstoffgruppen erreicht. Diese können mit sich selbst über radikalische Vernetzung [146] zu einer stärkeren Verknüpfung des polymeren Netzwerks beitragen. Zudem erfolgt über diese bei Präsenz von B- und Si-gebundenen Hydrid-Resten eine salz- und gasfreie Polymerisation mittels Hydrometallierung [14, 130].

Über die Polymerisation lassen sich so weitere Element-Stickstoff-Element und Element-Kohlenstoff-Element-Bindungen knüpfen. In Abhängigkeit von der Konstitution des vorgelegten molekularen oder polymeren Vorläufers und nach der Art der Polymerisation lassen sich diese als flüssige, lösliche oder schmelzbare Produkte isolieren. Insbesondere flüssige Polymere können durch thermische Behandlung gezielt in ihren rheologischen Eigenschaften eingestellt werden und sind bereits vor der Pyrolyse einer Formgebung zugänglich. So wurden im Si/B/N/C-System über präkeramische Polymere bereits Fasern [13, 65, 70, 147-153], Filze [154], dünne Schichten [155-157], welche zum Teil Bestandteil von Membranen waren [156, 157], oder kompakte Körper [158, 159] hergestellt.

3.5 Pyrolyse

Die Überführung der erhaltenen Polymere in keramische Festkörper erfolgt über eine Pyrolyse bei Temperaturen bis 1400 °C. Dabei treten je nach Aufbau des Polymers und der enthaltenen thermolabilen Gruppen unterschiedlich stark ausgeprägte Massenverluste auf, welche auf die Eliminierung gasförmiger Spaltprodukte wie Methylamin, Methan, Blausäure, Acetonitril, Stickstoff oder Sauerstoff zurückgehen [5]. Über MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, dass speziell im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C das polymere Netzwerk umgeordnet wird [160]. Entsprechende Bindungsbrüche und

-neubildungen indizieren dabei auch IR-spektroskopisch nachweisbare Si–H-Bindungen [5, 72, 161]. Diese werden dann erst bei Temperaturen über 1000 °C unter Wasserstoffabgabe zunehmend eliminiert, wodurch eine weitere Verdichtung des amorphen Netzwerks eintritt.

Informationen zum Aufbau amorpher ternärer und quaternärer Keramiken sind aufgrund der mittelreichweitigen Ordnung innerhalb des amorphen Netzwerks nicht mit Röntgenuntersuchungen zugänglich. Erst über Neutronenbeugung [162], Elektronenbeugung im Transmissionsmikroskop [163] und Festkörper-NMR-Untersuchungen [81-83, 160, 164] wurden Daten hinsichtlich der Elementverteilung und der vorhandenen Verknüpfungsmuster zwischen den Elementen erhalten. Demnach werden Bor und Silicium vorwiegend von Stickstoff umgeben und bilden sub-nanometer große Si/N- und B/N-reiche Einheiten [81-83], welche unterhalb der TEM-Auflösungsgrenze homogen im Netzwerk eingebunden sind [163]. Innerhalb der Si/N-Domänen sind die vorhandenen SiN₄-Tetraeder starken Deformationen unterworfen, während in den B/N-Regionen nahezu unverzerrte BN₃-Einheiten vorliegen [165].

Kohlenstoff bildet graphitische Phasen, wobei diese vor allem in B/N-reiche Domänen eingelagert werden [15, 61, 64, 65, 83, 151, 166]. In Stickstoff-reichen Keramiken wie SiBN₃C bilden diese Graphit-Cluster ausschließlich Bindungen zu Stickstoff-Atomen aus [15, 83, 164], während in Stickstoff-ärmeren Keramiken Kohlenstoff zudem in der Koordinationssphäre von Bor und Silicium präsent ist [69, 72, 160, 164]. Die im molekularen oder polymeren Vorläufer vorgegebenen BN_xC_{3-x}-Einheiten sind teilweise beim Übergang vom Polymer in die Keramik nicht beständig, wobei bei höheren Temperaturen vor allem Stickstoff in die Koordinationssphäre von Bor eingebaut wird [160, 167].

Untersuchungen an verschiedenen Precursor- und Polymer-abgeleiteten Keramiken zeigen, dass diese in inerter Atmosphäre teilweise bei Temperaturen über 1800 °C thermisch stabil sind und eine Oxidationsbeständigkeit bis 1500 °C aufweisen [13, 147]. Letzteres ist eine Folge des Aufbaus einer schützenden oberflächennahen Bor- und Kohlenstoff-armen SiO₂-Schicht, unter welcher sich eine B/N-reiche Schicht bildet. Diese Doppelschicht unterdrückt einerseits die Diffusion von Sauerstoff in das Innere des Netzwerks und verhindert andererseits den Kationen-Transport zur Oberfläche [5, 13]. Neue Untersuchungen sprechen solchen amorphen Materialien eine geringe Wärmeleitfähigkeit zu, welche um zwei Größenordnungen unterhalb entsprechender Werte von kristallinem Bornitrid, Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid liegen [159, 168], und somit Anwendungen als Wärmedämmschichten ermöglichen. Zudem eignen sich Si/B/N-Matrizen als Wirtsgitter für Seltenerdmetall-Ionen, so dass unter bestimmten Voraussetzungen Leuchtstoffe zur Erzeugung von weißem Licht zugänglich sind [134, 169].

3.6 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer molekularer Einkomponentenvorläufer, welche zur Darstellung amorpher Si/B/N/C-Keramiken geeignet sind. Untersuchungen zum Aufbau amorpher Netzwerke von Si/B/N/C-Keramiken und den beobachteten Hochtemperatureigenschaften lassen darauf schließen, dass thermisch stabile zyklische Strukturfragmente, wie Borazin-Ringe, zu einer Verbesserung entsprechender Kenndaten führen. Zudem sind SiN_4 - und BN_3 -Einheiten in sub-nanometer großen Si/N und B/N-haltigen Domänen in SiBN_3C ebenfalls strukturelle Elemente des hochtemperaturstabilen amorphen keramischen Netzwerks. Ausgehend von Borazin-haltigen Precursoren, in deren Polymere die Bor- und Silicium-Atome ausschließlich von Stickstoff-Atomen umgeben werden, sollten demnach die Umordnungen innerhalb des polymeren Netzwerk während der Pyrolyse minimal sein und zu einer stabilen keramischen Matrix führen. Obwohl genannte Vorgaben im Polymer, welches sich vom Borazin-Derivat $[(\text{SiCl}_3)\text{-NH-BNH}]_3$ ableitet, erfüllt werden, zeichnet sich die entsprechende Keramik durch einen hohen Silicium-Verlust und eine relativ geringe thermische Beständigkeit bis etwa 1650 °C aus [15]. Nachteilig wirkte sich dabei die schwache Anbindung der Silylgruppen an den Borazin-Ring über B-gebundene Amin-Brücken aus. Als alternative Verknüpfung bietet sich demgegenüber die direkte Substitution der Ring-Stickstoff-Atome der Borazineinheiten mit Halogen-haltigen Silylgruppen an. Dementsprechend soll im Rahmen dieser Arbeit ein Darstellungsweg für molekulare Einkomponentenvorläufer vom Typ $[(\text{Si}R^1R^2R^3)\text{NBR}^4]_3$ (mit $R^1, R^2, R^3, =$ Halogen oder Methylgruppe, $R^4 =$ Halogen) gefunden werden. Durch Überführung dieser Verbindungen in Keramiken ist die Stabilität dieser speziellen Si-N-Verknüpfung während der Polymerisation und Pyrolyse zu prüfen. In anderen Precursor-Systemen führte eine Erhöhung des Kohlenstoff-Gehalts zu verbesserten Hochtemperatureigenschaften. Somit sollen neue Borazin-basierende Vorläuferverbindungen synthetisiert werden, deren Silyleinheiten neben Chlor- auch Methylgruppen enthalten. Damit soll der Einfluss entsprechender Alkylgruppen in Kombination mit einer veränderten Anzahl an Vernetzungsstellen auf die keramische Ausbeute, die elementare Zusammensetzung sowie die Kristallisationsstabilität und thermische Beständigkeit untersucht werden. Ein weiterer Beitrag zur Darstellung blasenfreier Keramiken soll durch Synthese neuer Precursoren geleistet werden, deren Polymerisation und Pyrolyse unter Abgabe von minimalen Mengen an gasförmigen Spaltprodukten erfolgen.

4 Borazin-Derivate mit Chlor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen ^[170, 171]

Synthesekonzept

Potentielle Precursoren für Si/B/N/C-Keramiken, welche sich durch direkte Verknüpfungen zwischen Chlor-funktionalisierten Silylgruppen und den Stickstoff-Atomen von Borazinringen auszeichnen (Abb. 4.1, *mitte*), sollten im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und charakterisiert werden. Zur Realisierung einer derartigen Konstitution standen zwei Ansätze zur Option:

Ansatz I: Borazinring-Aufbau mit anschließender N–Si-Bindungsknüpfung (Abb. 4.1, *links*)

Ansatz II: Aufbau azyklischer Vorläufer mit gewünschter B–N–Si-Bindung und anschließender Ringbildung (Abb. 4.1, *rechts*)

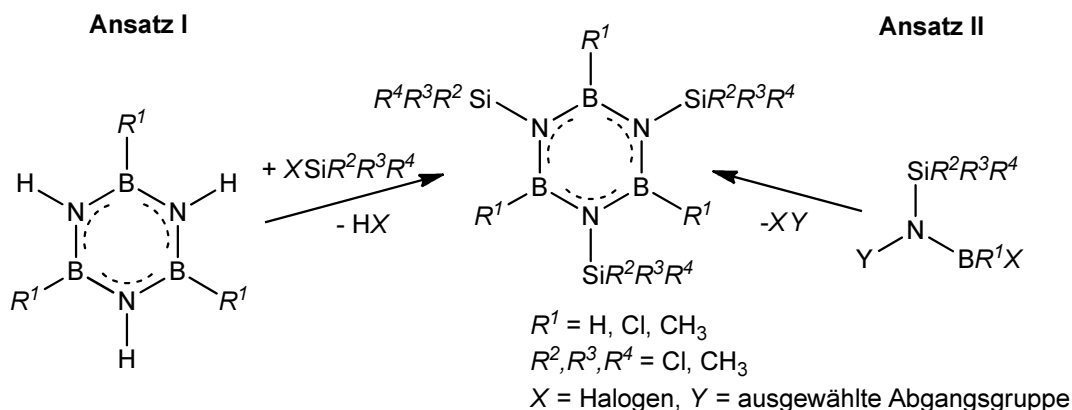


Abb. 4.1: Schematische Darstellung potentieller Synthesewege N-silylierter Borazin-Derivate.

Bisher gibt es in der Literatur kein Beispiel für die Darstellung und Isolierung vollständig N-substituierter Borazine über **Ansatz I** unter Einbeziehung der Stickstoff-gebundenen Protonen, da deren Acidität geringer ist als in azyklischen Bor-Stickstoff-Verbindungen [172, 173]. Die alternierende Anordnung von Bor- und Stickstoff-Atomen im Borazinring führt dazu, dass durch Übertragung von Elektronendichte vom Stickstoff zum Bor über die π -Bindung der Elektronenmangel von Letzterem kompensiert wird. Der damit einhergehende Verlust an Elektronendichte an den Stickstoff-Atomen gleicht sich teilweise über die σ -Bindung wieder aus, so dass sich trotzdem Elektronendichtemaxima an den Stickstoff-Atomen lokalisieren lassen [172, 173]. Diese sind aber nicht so hoch wie bei azyklischen B-N-H-Verbindungen [172, 173]. Bei planaren Heterozyklen vom Typ $[\text{HNBR}^1]_3$ beeinflussen die Bor-gebundenen

Substituenten R^1 die Elektronendichte zwischen Bor und Stickstoff und wirken sich damit auch auf die Acidität der N-gebundenen Wasserstoff-Atome aus. Theoretischer Berechnungen zufolge führen Bor-gebundene, elektronenschiebende Substituenten (z. B. $R^1 = \text{H, F, CH}_3$) in $[\text{HNBR}^1]_3$ zu kürzen N–H-Bindungsabständen [174, 175] als vergleichsweise in $[\text{HNB}(\text{NO}_2)]_3$. Dies indiziert damit für Borazin-Derivate $[\text{HNBR}^1]_3$ mit $R^1 = \text{H, F, CH}_3$ eine geringere Acidität der Protonen und erschwert deren Abstraktion unter Einsatz von Basen so wie es bei azyklischen Bor-Stickstoff-Verbindungen via Dehydrohalogenierung möglich ist [15, 176-178]. Erst durch die Reaktion mit Metallorganen ($n\text{-BuLi}$, PhLi) in Gegenwart stabilisierender Basen ist eine gezielte Deprotonierung möglich, jedoch ausschließlich von nur einem Proton [179, 180]. Als unerwünschte Nebenreaktion tritt ein Substituentenaustausch an den Bor-Atomen des Borazins ein (z.B. Me/Bu , $(\text{Me}_2\text{N})/\text{Bu}$), welcher zu Produktgemischen führt [179]. Durch Abstimmung der Bor-Substituenten mit dem organischen Rest der metallorganischen Lithium-Verbindung können basenstabilisierte N-lithiierte Borazin-Verbindungen erhalten werden. Deren Umsetzung mit Halogeniden unter Salzeliminierung führt zu einfach N-substituierten Derivaten wie $(\text{B}_3\text{Me}_3\text{N}_3\text{H}_2)\text{SbCl}_2$, $(\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_2)\text{PX}_2$, $(\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_2)_2\text{PX}$ ($X = \text{Cl, Br}$) und $(\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_2)_3\text{P}$ [181].

Eine viel versprechende Alternativroute zur Darstellung N-substituierter Borazin-Derivate bietet der Einsatz azyklischer Bor-Stickstoff-Verbindungen mit bereits vorhandener Verknüpfung zwischen dem Stickstoff-Atom und der gewünschten Halogen-funktionalisierten Silylgruppe (**Ansatz II**, Abb. 4.1, *rechts*). Dabei ist sowohl die Wahl von geeigneten Abgangsgruppen als auch die der Reaktionsbedingungen ausschlaggebend für die Ringbildung und für den Erhalt der N–Si-Bindung. So tritt zum Beispiel im Fall von $(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{NH}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl})$ bei $T > 50\text{ }^\circ\text{C}$ [70] oder beim Erhitzen von TADB $(\text{SiCl}_3)\text{NH}(\text{BCl}_2)$ auf $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ [182] anstelle der Dehydrohalogenierung die Silazanspaltung unter Bildung Bor-substituierter Borazine ein. Ebenso stehen sich bei der Zersetzung von $(\text{SiH}_3)\text{NH}(\text{BH}_2)$ [114, 183] und bei der Umsetzung von HMDS $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$ mit Diboran [110] die Dehydrierung und die Abspaltung des Silylrestes als Konkurrenzreaktionen gegenüber. Eine ebenso unerwünschte Silazanspaltungen findet bei $(\text{SiCl}_3)\text{N}(\text{CH}_3)(\text{BCl}_2)$ [184] statt, da in diesem Fall SiCl_4 abspalten wird. Ebenso reagiert BCl_3 mit $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{CH}_3)(\text{SiCl}_3)$ unter Eliminierung von SiCl_4 [73] zu der thermisch instabilen Verbindung $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{CH}_3)(\text{BCl}_2)$ [73, 185]. Zudem wird angenommen, dass die Bildung des Silaborazins $[\text{B}_2\text{SiN}_3\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ während der Umsetzung von $(\text{SiCl}_3)\text{N}(\text{CH}_3)(\text{BCl}_2)$ mit HMDS unter SiCl_4 -Abgabe abläuft [134, 135]. Ähnlich trimerisiert $(\text{SiCl}_3)\text{CH}_2(\text{BCl}_2)$ in Gegenwart von TTDS $(\text{SiCl}_3)\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ bei Temperaturen über $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zum Borazin-Derivat $[(\text{SiCl}_3)\text{CH}_2]\text{BNH}$ unter Abspaltung sowohl von der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ - als auch von der SiCl_3 -Gruppe des Disilazans TTDS [16].

Unter Berücksichtigung der Vorgabe, Borazine mit Chlor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen zu erhalten, ist es notwendig, azyklische Verbindungen mit Abgangsgruppen an den Stickstoff-Atomen zu wählen, welche sich leichter abspalten lassen als die Chlor-funktionalisierten Silylgruppen. Bereits bei der Darstellung der Verbindungen

$(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$) wurde genutzt, dass bei geeigneten Reaktionsbedingungen Trichlorboran BCl_3 mit den Disilazanen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ($m = 1-3$) ausschließlich unter Abspaltung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe reagiert und die Bindung zwischen Stickstoff und der funktionalisierten $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe ($m = 1-3$) [8, 69] erhalten bleibt. Im Fall von HMDS $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2\text{NH}$ werden in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit eine oder beide TMS-Gruppen abgespalten [115, 116]. Abbildung 4.2 gibt einen schematischen Überblick bezüglich des Verhaltens von BCl_3 gegenüber Disilazanen (Abb. 4.2, *links* und *mittig*) sowie Trisilazanen (Abb. 4.2, *rechts*). Anhand dessen ist erkennbar, dass das N-silylierte Borazin-Derivat $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ unter bestimmten Bedingungen darstellbar ist (Abb. 4.2, *mittig*), wobei die Wahl des Si-N-Systems aber auch der Reaktionsbedingungen ausschlaggebend für den Ablauf von Nebenreaktionen ist (Abb. 4.2, *rechts* und *links*). Darauf aufbauend erfolgt der experimentelle Zugang zu den Borazin-Verbindungen mit Chlor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen über einen dreistufigen Syntheseweg (Abb. 4.2, *mittig*), wobei analog zum strukturell verwandten Molekül $[(\text{Si}(\text{CH}_3))\text{NBCl}]_3$ [102-104] der Ringschluss zum Borazin-Derivat aus einer thermisch induzierten Silazanspaltung resultiert.

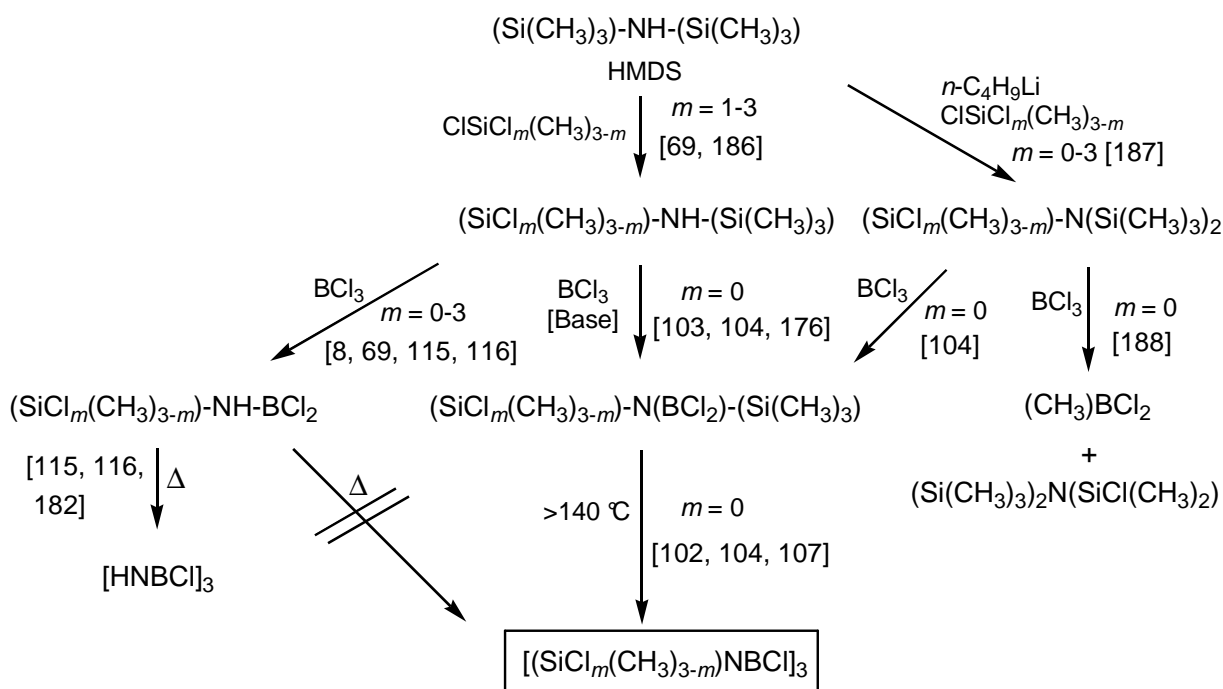
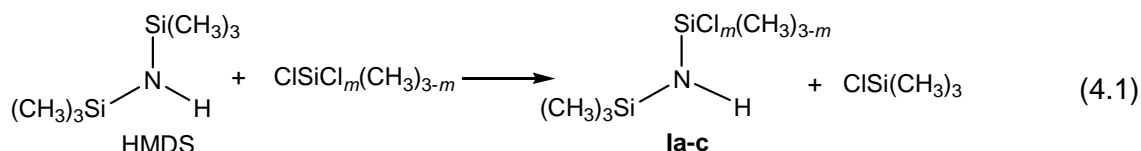


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Bildung von N-silylierten Borazin-Derivaten aus HMDS (*mittig*) sowie weitere Reaktionen von Disilazanen (*links*) und Trisilazanen mit Bortrichlorid BCl_3 (*rechts*).

4.1 Darstellung der Disilazane ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ($m = 1-3$)

Zum Aufbau der gewünschten $\text{Cl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Si-N-B}$ -Bindung erfolgt während der ersten Stufe die Einführung der funktionalisierten $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe durch Umsetzung von Hexamethyldisilazan (HMDS) mit ausgewählten Chlorsilanen $\text{ClSiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}$ (Gl. 4.1) [186].



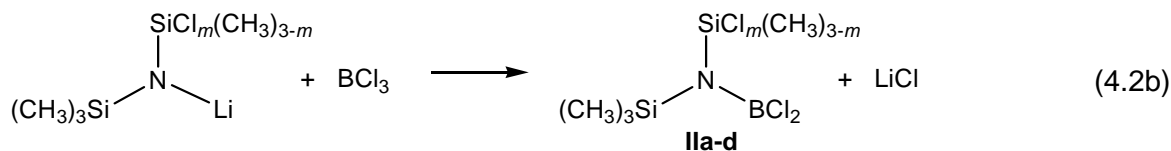
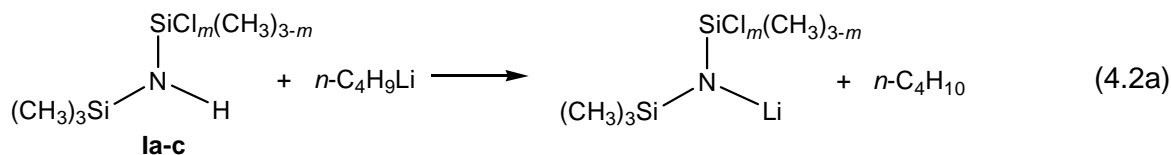
Die Verbindungen **la-c** wurden in Anlehnung an *Mooser et al.* [186] hergestellt, wobei eine Modifizierung nach *Müller et al.* [69] zur Steigerung der Ausbeute vorgenommen wurde (Tab. 4.1). Zur vollständigen Charakterisierung der Verbindungen **la-c** und zur Reinheitskontrolle sind ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen durchgeführt worden.

Tab. 4.1: Eingesetzte Stoffmengen n von HMDS und Chlorsilanen $\text{ClSiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}$ sowie weitere Parameter zur Synthese der Disilazane **la-c** ($(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$).

	m_{Cl}	$n(\text{HMDS}) / \text{mol}$	$n(\text{ClSiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}) / \text{mol}$	$T / ^\circ\text{C}$	t / d	Ausbeute / %
la	3	1	1.8	25	1	81
lb	2	1	3.0	25	1	92
lc	1	1	2.1	50	2	70

4.2 Darstellung der Disilylaminodichlorborane $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ ($m = 0-3$)

Die Knüpfung der B–N-Bindung erfolgt durch Aktivierung der dritten Substitutionsstelle am Stickstoff von den Disilazanen **la-c** bzw. HMDS mittels Lithiierung unter Verwendung von *n*-Butyllithium ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$) (Gl. 4.2a). Das dabei gebildete Lithiumamid-Derivat setzt sich anschließend mit Trichlorboran (BCl_3) unter Salzeliminierung weiter zu den Verbindungen **IIa-d** um (Gl. 4.2b) [102, 103].



In Anlehnung an die Vorschrift von *Wannagat et al.* [102] und *Neilson et al.* [103] wurden dazu 0.11 mol der Disilazane **Ia-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ bzw. HMDS in 200 mL Hexan gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mittels eines iso-Propanol / Trockeneis-Bades gekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte unter Rühren die langsame Zugabe von 42.3 mL einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Hexanlösung. Für eine vollständige Umsetzung wurde die Lithiumamid-Hexan-Suspension im Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 1-2 h auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss an die erneute Kühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Kondensation von 8.6 mL BCl_3 in diese Suspension. Nach Erwärmung der erhaltenden Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur wurde das gebildete Lithiumchlorid abfiltriert und zweimal mit 20 mL Hexan gewaschen. Die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und die fraktionierte Destillation des Rückstands führte zur Isolation der Verbindungen **IIa-c** als farblose Flüssigkeiten.

Tab. 4.2: Ausgewählte Daten und Ausbeuten von **IIa-d** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$).

	m_{Cl}	M / g·mol ⁻¹	Kp. / °C (bei p / mbar)	Masse / g (Stoffmenge / mol)	Ausbeute / %
IIa	3	303.36	32 ($5.5 \cdot 10^{-3}$)	24 (0.079)	80
IIb	2	282.94	32 ($5.0 \cdot 10^{-3}$)	20 (0.071)	71
IIc	1	262.52	32 ($5.0 \cdot 10^{-3}$)	19 (0.073)	74
IId	0	242.09	30 ($6.3 \cdot 10^{-3}$)	17 (0.07)	64

Massenspektrometrische Untersuchungen

Zur Identitätsabsicherung wurden die Verbindungen **IIa-c** massenspektrometrisch untersucht. Als Beispiel ist das Massenspektrum von **IIa** in Abb. 4.3 mit entsprechender Zuordnung der Fragmente (Tab. 4.3) wiedergegeben. Die erhaltenen MS-Spektren von **IIa-c** sind sich sehr ähnlich und vor allem dadurch gekennzeichnet, dass die Molekül-Ionen nicht detektierbar sind. Der jeweilige Basispeak ist stets dem Fragment zuzuordnen, welches aus der Abspaltung einer Methylgruppe vom eingesetzten Molekül ($[\text{M}]^+ - \text{CH}_3$) hervorging. Weiterhin bildeten sich während der Ionisation verschieden substituierte Silylgruppen-Ionen

$[\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}]^+$. Dieser Effekt ist ebenso bei $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ zu beobachten [176] und kann eine massenspektrometrisch unterstützte Strukturaufklärung erschweren.

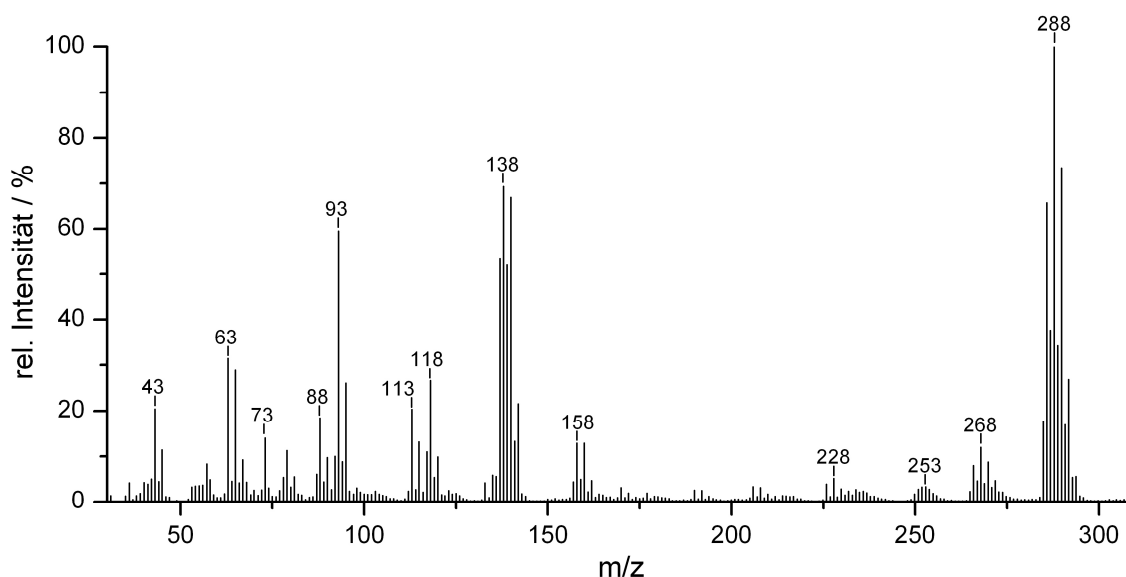


Abb. 4.3 Massenspektrum von **IIa** (EI, 70eV).

Tab. 4.3 Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **IIa**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
303	-	$[\text{M}]^+$	113	20	$[\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)]^+$
288	100	$[\text{M}]^+ - \text{CH}_3$	93	60	$[\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2]^+$
268	12	$[\text{M}]^+ - \text{Cl}$	88	19	$[\text{BNSiCl}]^+$
253	3	$[\text{M}]^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3$	73	14	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$
158	13	$[\text{BNSiCl}_3]^+$	63	31	$[\text{SiCl}]^+$
138	69	$[\text{BNSiCl}_2\text{CH}_3]^+$	43	20	$[\text{SiCH}_3]^+$
118	27	$[\text{BNSiCl}(\text{CH}_3)_2]^+$			

Einkristallstrukturanalyse von **IIa**

Die Lagerung der Verbindung **IIa** ($\text{SiCl}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$) bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu dessen Verfestigung unter Ausbildung kristalliner Phasen. Durch die Vermessung geeigneter Einkristalle (Tab. 4.4, weitere Daten sind im Anhang aufgeführt) waren Informationen über die intramolekularen Bindungsverhältnisse in **IIa** zugänglich. Diese sollten mit denen in der Verbindung **IIId** ($(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$) [104] verglichen werden, um den Einfluss der Chlor-funktionalisierten Silylgruppe auf die Struktur sowie auf die B–N- und Si–N-Bindungen in Bezug auf die Tendenz zur Silazanspaltung zu untersuchen.

Tab. 4.4: Ausgewählte kristallographische Daten von **Ila**.

Summenformel		BNSi ₂ C _{2.96} H _{8.90} Cl _{5.03}
Formelgewicht / g·mol ⁻¹		304.07 g/mol
Kristallsystem, Formeleinheiten (Z)		triklin, 2
Raumgruppe (Nr.)		<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / Å	a	8.4371(17)
	b	8.4513(17)
	c	10.052(2)
Winkel / °	α	84.36(6)
	β	84.38(3)
	γ	60.67(3)
Zellvolumen / Å ³		620.82(20)

So wie in **Ild** [104] spannen im Molekül von **Ila** die Silicium-Atome, das Stickstoff- und das Bor-Atom die Si₂NB-Ebene auf, gegen die die Ebene mit der NCl₂-Gruppe verdreht vorliegt (Winkel zwischen Si₂NB- und Cl₂BN-Ebene: 33.5(1) °; Abb. 4.4, *rechts*). Gegenüber **Ild** (Si(CH₃)₃)₂N(BCl₂) [104] weist **Ila** jedoch eine längere B–N-Bindung, einen größeren Cl-B-Cl-Winkel sowie einen größeren Si-N-B-Cl-Torsionswinkel auf (Tab. 4.5). Dies deutet darauf hin, dass durch die Einführung der elektronenziehenden SiCl₃-Gruppe die B–N-Bindung geschwächt und verlängert wird und es so zu einer sterischen Abstoßung zwischen den Silylgruppen und der BCl₂-Gruppe kommt. Der für eine größere Drehbarkeit der BCl₂-Gruppe um die BN-Achse sprechende größere Si-N-B-Cl-Torsionswinkel (Tab. 4.5) ist ein weiteres Indiz darauf, dass in **Ila** der partielle Doppelbindungscharakter der BN-Bindung im Vergleich zu **Ild** (Si(CH₃)₃)₂N(BCl₂) [104] durch die SiCl₃-Gruppe verringert wird.

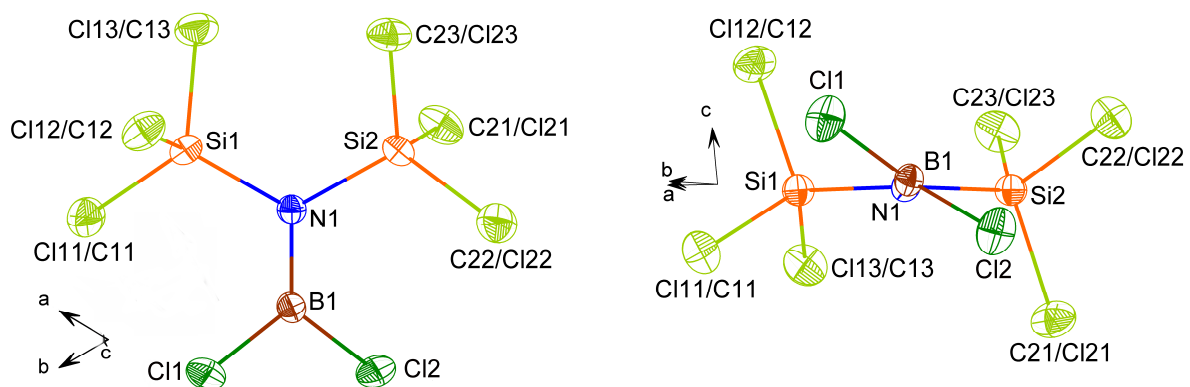


Abb. 4.4: Molekülstruktur von **Ila** (SiCl₃)(Si(CH₃)₃)N(BCl₂): Draufsicht (*links*), Blick entlang B1–N1-Bindung (*rechts*) (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Wasserstoff-Atome wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Tab. 4.5: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] in Verbindungen vom Typ $R^1NR^2(BCl_2)$.

Reste R^1 / R^2	SiCl ₃ / Si(CH ₃) ₃ (IIa)	Si(CH ₃) ₃ / Si(CH ₃) ₃ [104] (IIId)	SiCl ₃ / CH ₃ [71]
Bindungslänge			
B1–Cl1	1.757(6)	1.778(2)	1.761(1)
B1–Cl2	1.751(6)	-	-
B1–N1	1.410(4)	1.385(4)	1.402(2)
Si1–N1	1.754(4)	1.787(1)	1.723(1)
Si2–N1	1.764(4)		
Bindungswinkel			
Cl1–B1–Cl2	114.5(2)	111.9(2)	116.5(1)
Cl1–B1–N1	122.6(3)	124.03(9)	121.7(2)
Cl2–B1–N1	122.9(3)	-	-
B1–N1–Si1	119.4(3)	119.24(6)	121.7(1)
B1–N1–Si2	119.1(3)	-	-
Si1–N1–Si2	121.5(2)	-	-
Si1–N1–Si1	-	121.2(1)	-
Torsionswinkel			
Si1–N1–B1–Cl1	-33.3(5)	31.8(2)	0
Si2–N1–B1–Cl2	-33.8(5)	-	-

Tab. 4.6: Si–Cl/C-Bindungslängen [Å] und Besetzungsfaktoren Silicium-gebundener Chlor-Atome s.o.f.(Cl) von **IIa**.

Bindung	Bindungslänge	s.o.f.(Cl)
Si1–Cl11/C11	2.006(2)	0.529
Si1–Cl12/C12	1.981(2)	0.532
Si1–Cl13/C13	1.968(2)	0.535
		$\Sigma(\text{s.o.f.}(\text{Cl})) = 1.596$
Si2–Cl21/C21	1.978(2)	0.481
Si2–Cl22/C22	2.000(2)	0.481
Si2–Cl23/C23	1.962(2)	0.481
		$\Sigma(\text{s.o.f.}(\text{Cl})) = 1.443$

Signifikant ist die Cl/C-Mischbesetzung der entsprechenden Substituenten beider Silylgruppen. Anhand der Besetzungsfaktoren s.o.f.(Cl) (Tab. 4.6) wird jede Position nahezu zur Hälfte sowohl von Chlor als auch vom Kohlenstoff-Atom der Methylgruppe besetzt. Die Wasserstoff-Atome waren in der Fourier-Karte nicht auffindbar und wurden mittels des „Reiter“-Modells geometrisch an diese Positionen konstruiert. Eine freie Verfeinerung gelang nicht. Die Silylgruppen sind im Hinblick auf ihre eigentlich verschiedene Substitution somit nicht voneinander zu unterscheiden. Dies äußert sich ebenso in den ähnlich langen Si–N-Bindungsabständen beider Gruppen (Tab. 4.5) und lässt bezüglich des Einflusses der SiCl₃-Gruppe auf die Stärke und Länge der (CH₃)₃Si–N-Bindung keine Aussage zu.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von **Ila-c**

Zusätzlich zu den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse von **Ila** sollen NMR-Untersuchungen klären, ob sich in den chemischen Verschiebungswerten der Boryl- und Silylgruppen in **Ila-c** ein Trend zur Abspaltung der Si(CH₃)₃-Gruppe in Abhängigkeit von der Chlor-Funktionalisierung der (SiCl_m(CH₃)_{3-m})-Einheit widerspiegelt. Ausschlaggebend dafür ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronendichte um den jeweils beobachteten Kern, welche ihrerseits unter anderem von der Art der Substituenten beeinflusst wird [189]. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ beider Silylgruppen bietet dahingehend einen Einblick in die Veränderung der Elektronendichte insbesondere von der Si(CH₃)₃-Gruppe in Abhängigkeit von der Chlor-Funktionalisierung der (SiCl_m(CH₃)_{3-m})-Einheit. Ebenso in die Betrachtung mit einbezogen wird der Einfluss der BCl₂-Gruppe. Einen Überblick über die ermittelten chemischen Verschiebungen in den ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ²⁹Si-NMR-Spektren von **Ila-d** gibt Tabelle 4.7.

Tab. 4.7: NMR-spektroskopische Daten von **Ila-d** (SiCl_m(CH₃)_{3-m})(Si(CH₃)₃)N(BCl₂) (in C₆D₆) und deren Zuordnung.

	<i>m</i> _{Cl}	¹ H / ppm	¹³ C / ppm	²⁹ Si / ppm	¹¹ B / ppm
Ila	3	0.29 (Si(CH ₃) ₃)	2.69 (Si(CH ₃) ₃)	16.3 (Si(CH ₃) ₃) -26.2 (SiCl ₃)	40.1
Ilb	2	0.34 (Si(CH ₃) ₃) 0.89 (Si(CH ₃)Cl ₂)	3.24 (Si(CH ₃) ₃) 10.2 (Si(CH ₃)Cl ₂)	15.3 (Si(CH ₃) ₃) 1.94 (Si(CH ₃)Cl ₂)	38.4
Ilc	1	0.31 (Si(CH ₃) ₃) 0.49 (Si(CH ₃) ₂ Cl)	3.49 (Si(CH ₃) ₃) 6.66 (Si(CH ₃) ₂ Cl)	12.8 (Si(CH ₃) ₃) 17.3 (Si(CH ₃) ₂ Cl)	37.4
Ild ^{a)}	0	0.23 (Si(CH ₃) ₃)	4.70 (Si(CH ₃) ₃)	9.59 (Si(CH ₃) ₃)	36.7
(SiCl ₃) ₂ NBCl ₂ [190]				k. A.	43.6

k. A.: keine Angaben veröffentlicht;

^{a)} Synthese analog [104].

In Verbindungen vom Typ $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{RN}(\text{BCl}_2)$ ($R = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) und $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ist die chemische Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ des Silizium-Atoms der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe abhängig von der Anzahl m der Chlor-Substituenten (Abb. 4.5, *links*). Diese wird jedoch kaum vom dritten Substituenten am Stickstoff-Atom in $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{RN}(\text{BCl}_2)$ ($R = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) beeinflusst (Abb. 4.5, *links*). Insbesondere $\delta(^{29}\text{Si})$ von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppen mit $m = 2$ und 3 in $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NR}^1\text{R}^2$ sind nahezu unabhängig von den N-gebundenen Substituenten ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und BCl_2) (Abb. 4.5, *links*). Auffallend ist, dass bei den drei betrachteten Verbindungstypen in Abb. 4.5 (*links*) die $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe stets am stärksten entschirmt wird und demnach dessen Silicium-Atom eine geringere Elektronendichte als die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe aufweist. Dies könnte dazu führen, dass bei der thermischen Silazanspaltung von **IIc** statt der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe bevorzugt die $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ -Einheit abgespalten wird. Der Silicium-Kern der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierung wird seinerseits durch die steigende Anzahl m an Chlor-Substituenten in der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe zunehmend entschirmt (Abb. 4.5, *rechts*), wodurch eine Abnahme der N– $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Bindungsstärke in der Reihe **IIc** > **IIb** > **IIa** indiziert wird. Im Vergleich zu den Disilazanen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ($m = 0-3$) verstärkt der Ersatz von H gegen eine BCl_2 -Gruppe diesen Effekt (Abb. 4.5, *rechts*). Gegenüber den $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{BCl}_2)$ ($m = 1, 2$ [69], $m = 3$ [191]) wird infolge der Substitution der NH-Gruppe durch die $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ -Einheit das Signal des ^{11}B -Kerns bei **IIa-c** etwas zu tieferem Feld verschoben (Abb. 4.6). Dennoch wird $\delta(^{11}\text{B})$ maßgeblich durch die Wechselwirkung zwischen Stickstoff und der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe beeinflusst.

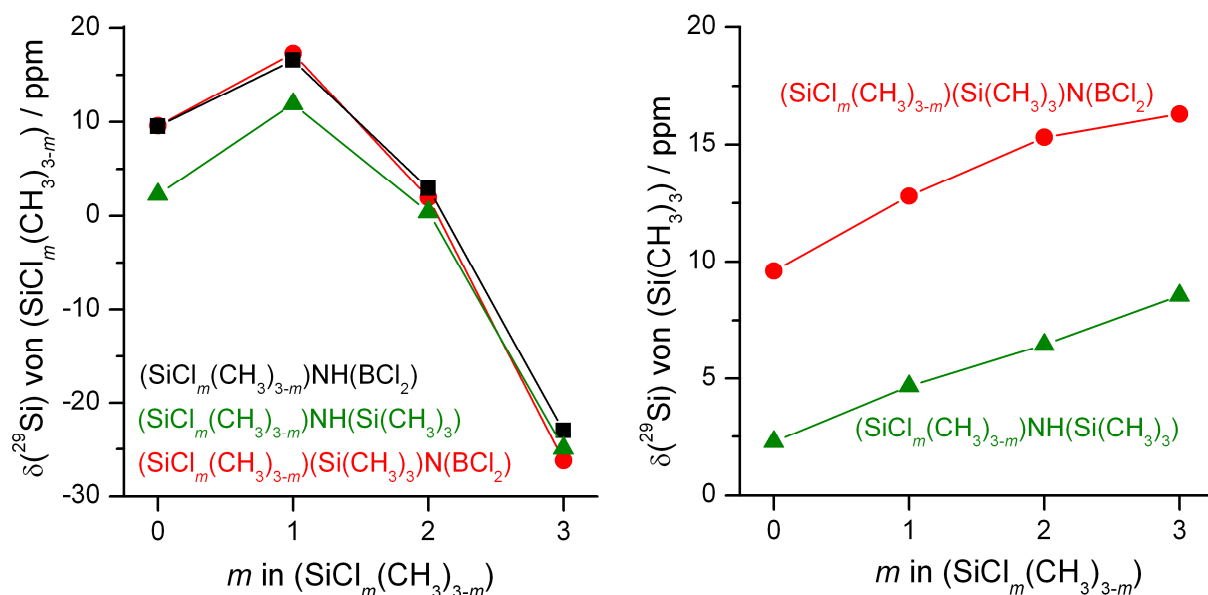


Abb. 4.5: Einfluss der Anzahl an Chlor-Substituenten m in $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ und der Reste R am Stickstoff-Atom in $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{BCl}_2$; $\text{R}^2 = \text{BCl}_2, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) auf die chemische Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe (*links*) und $\delta(^{29}\text{Si})$ der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe (*rechts*) (für $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{BCl}_2)$ mit $m = 0$ [116], $m = 1, 2$ [69] und $m = 3$ [191]).

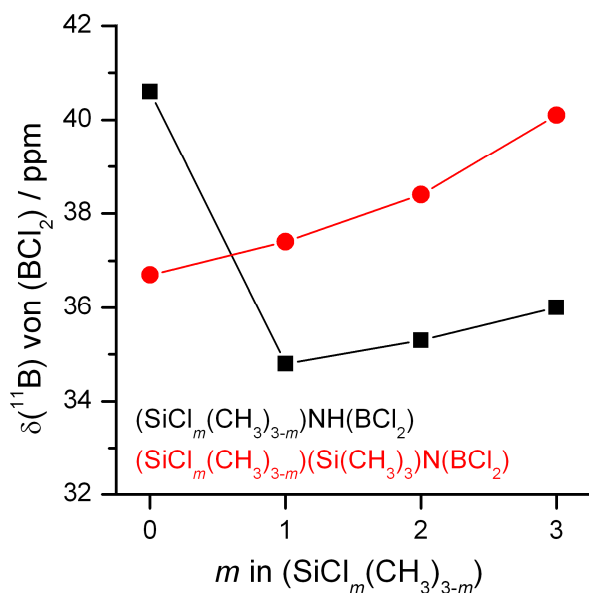


Abb. 4.6: Einfluss der Anzahl m an Chlor-Substituenten in der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe und der Reste R (H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) des Stickstoff-Atoms von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NR}(\text{BCl}_2)$ auf die chemische Verschiebung $\delta(^{11}\text{B})$ der BCl_2 -Gruppe (für $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{BCl}_2)$ mit $m = 0$ [116], $m = 1, 2$ [69] und $m = 3$ [191]).

Es ist davon auszugehen, dass bei der Umsetzung der Verbindungen **Ila-c** zu Borazin-Derivaten eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Bor- und Stickstoff-Atomen notwendig ist. Eine entsprechende Bindungsknüpfung wird sowohl durch eine stärker abgeschirmte BCl_2 -Gruppe als auch durch eine weniger stark gebundene $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit gefördert. Demnach sollte die Reaktivität in der Reihe **IId** < **Ilc** < **Ilb** < **Ila** zunehmen und sich **Ila-c** unter Abspaltung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe umsetzen lassen.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Effekte, welche zur Veränderung der chemischen Verschiebungen in den ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Spektren von **Ila-d** führten, sollten ebenfalls in den IR-Spektren erkennbar sein. Durch die grundlegend gleiche Konstitution der Verbindungen **Ila-d** erscheinen die BN -, BCl_2 - und Si_2N -Schwingungsbanden in jeweils ähnlichen Bereichen der IR-Spektren (Abb. 4.7). Sichtbare Unterschiede ergeben sich in der Bandenanzahl und -lage der Schaukelschwingung von Methyl-Gruppen ρ $(\text{CH}_3)_3$, der SiC -Valenzschwingungen ν (SiC) sowie der SiCl -Valenzschwingungen ν (SiCl), wobei so die jeweils unterschiedliche Substitution der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Einheiten in **Ila-c** bestätigt wird.

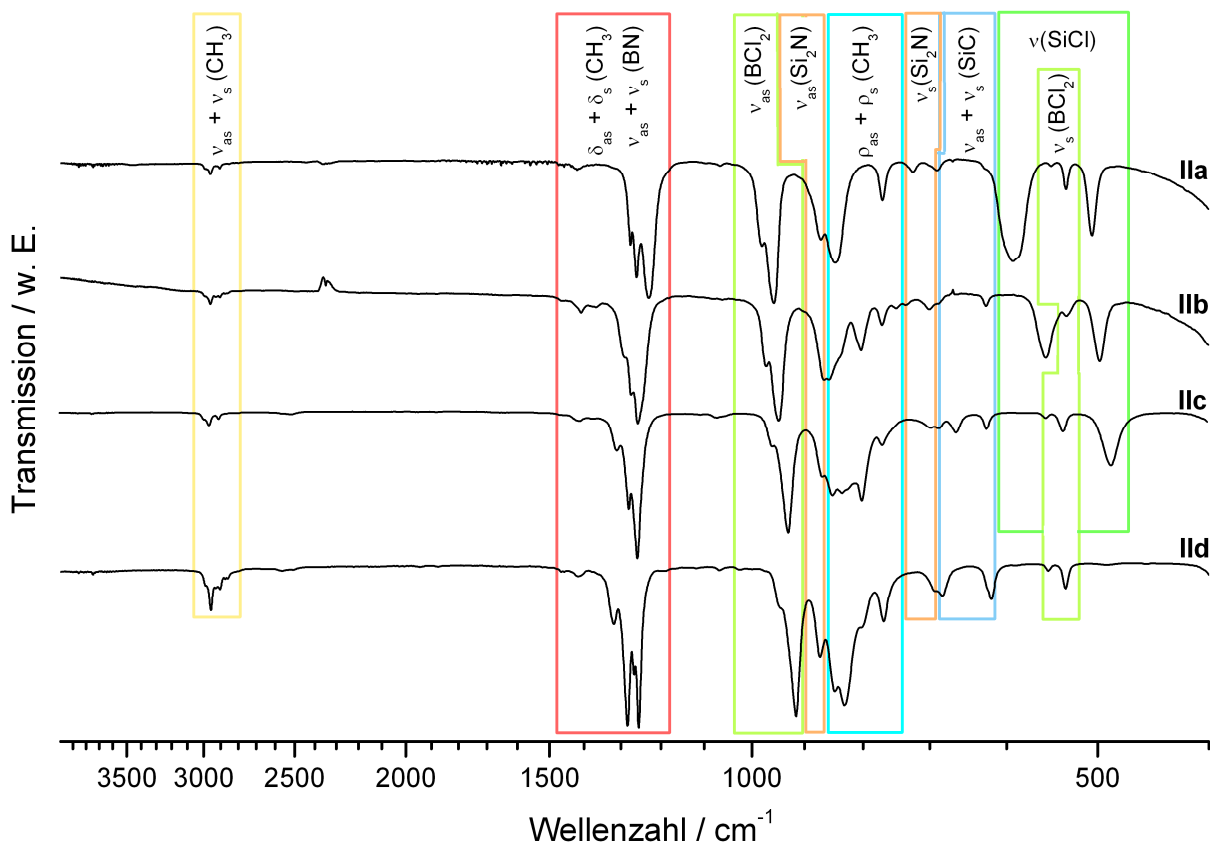


Abb. 4.7: IR-Spektren der Verbindungen **IIa-d**.

Tab. 4.8: Vergleich und Einordnung der Valenzschwingungen ν [cm^{-1}] der B–N-Bindung und der BCl_2 -Gruppe von **IIa-d** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ ($m = 0-3$), und der verwandten Verbindung $(\text{SiCl}_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ [190].

	$(\text{SiCl}_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ [190]	$m = 3$ (IIa)	$m = 2$ (IIb)	$m = 1$ (IIc)	$m = 0$ (IIId)
ν (BN)	1175	1229	1242	1254	1283
ν_{as} ($^{10}\text{BCl}_2/^{11}\text{BCl}_2$)	1010/985	980/956	971/947	959/937	945/914

Tab. 4.9: Einfluss des Restes R und der Anzahl der Chlor-Substituenten m von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NR}(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$) auf die Lage der asymmetrischen Valenzschwingung [cm^{-1}] der BN- und BCl_2 -Gruppe.

	ν_{as} (BN)			ν_{as} ($^{10}\text{BCl}_2/^{11}\text{BCl}_2$)		
	$m = 3$ (IIa)	$m = 2$ (IIb)	$m = 1$ (IIc)	$m = 3$ (IIa)	$m = 2$ (IIb)	$m = 1$ (IIc)
$R = \text{H}$	1346 [192]	1357 [193]	1360 [193]	956/926 [192]	947/912 [193]	936/908 [193]
$R = \text{CH}_3$	1313 [71]	k. A. [194]	k. A. [73]	-/928 [71]	k. A. [194]	k. A. [73]
$R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1229	1256	1260	980/956	971/947	959/937

k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

Der Einfluss der Chlor-Funktionalisierung der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Einheiten auf die Lage der BN-Valenzschwingungen und der asymmetrischen BCl_2 -Valenzschwingungen ist deutlich erkennbar (Tab. 4.8). Letztere verschieben sich mit sinkendem Chlor-Anteil der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppen zu kleineren Wellenzahlen und ordnen sich damit zwischen denjenigen von $(\text{SiCl}_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ [190] und $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ ein (Tab. 4.8). Der gegenläufige Trend zeigt sich hinsichtlich des Einflusses auf die BN-Valenzschwingung. *Bürger* [190] interpretierte den speziellen Einfluss der SiCl_3 -Gruppe auf die Bindung zwischen Bor und Stickstoff in Disilylaminoboranen aus erhaltenen IR- und Ramanspektren derart, dass Silyl- und Borylgruppen um das freie Elektronenpaar am Stickstoff konkurrieren und dies sowohl zu einer Schwächung der Si–N- als auch der B–N-Bindung führt [190]. Dabei kommt es bei Erhöhung des Methylgruppenanteils in der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe zu einer Verschiebung von ν_{as} (BN) zu höheren Wellenzahlen und indiziert damit eine Verstärkung der B–N-Bindung. Der Einfluss einer $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ - und einer $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ist dabei nahezu gleich und wird in derart ebenfalls bei den Verbindungen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{BCl}_2)$ ($m = 1, 2$) [193] beobachtet (Tab. 4.9). Weiterhin Einfluss nehmend auf die BN- als auch auf die BCl -Valenzschwingungen ist die Art weiterer Substituenten am Stickstoff-Atom. Der Ersatz des Protons in $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NH}(\text{BCl}_2)$ durch eine $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe führt stets zu kleineren Wellenzahlen der asymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} ($^{10}\text{BN}/^{11}\text{BN}$), jedoch gleichzeitig zu einer Verschiebung von ν_{as} ($^{10}\text{BCl}_2/^{11}\text{BCl}_2$) zu größeren Werten (Tab. 4.9). Dies spiegelt die Konkurrenz zwischen den N-gebundenen Substituenten um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wieder.

Anhand der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der Si_2N -Einheit ist erkennbar, dass eine Borylierung der Disilazane $(\text{SiCl}_h(\text{CH}_3)_{3-h})\text{NR}(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ ($R = \text{H}$, Tab. 4.10) zu einer Wellenzahlerniedrigung von ν_{as} (Si_2N) (Tab. 4.10) führt. Die entsprechende Wellenzahlerhöhung von ν_{s} (Si_2N) wird auf eine Kopplungsabstoßung

Tab. 4.10: Einfluss des Restes R und der Anzahl der Chlor-Substituenten m und h von $(\text{SiCl}_h(\text{CH}_3)_{3-h})\text{NR}(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ auf die Lage der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung [cm^{-1}] der Si_2N -Gruppe.

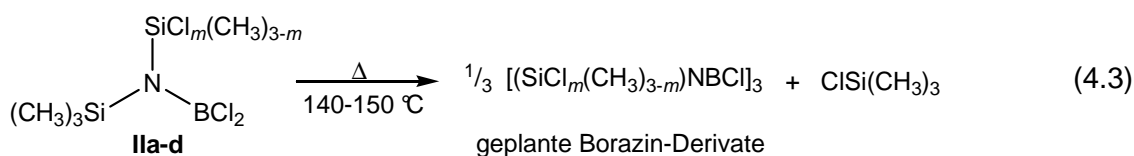
		$\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$		$\nu_{\text{s}}(\text{Si}_2\text{N})$	
h_{Cl}	m_{Cl}	$R = \text{H}$	$R = \text{BCl}_2$	$R = \text{H}$	$R = \text{BCl}_2$
3	3	975 [195]	897 [190]	766 [195]	780 [190]
0	3	972 [193]	871 (IIa)	689 [193]	723 (IIa)
0	2	k. A. [193, 196]	866 (IIb)	k. A. [193, 196]	700 (IIb)
0	1	k. A. [193, 196]	869 (IIc)	k. A. [193, 196]	697 (IIc)
0	0	934 [193, 195]	872 (880 [190])	568 [195], 567 [193]	693 (694 [190])

k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

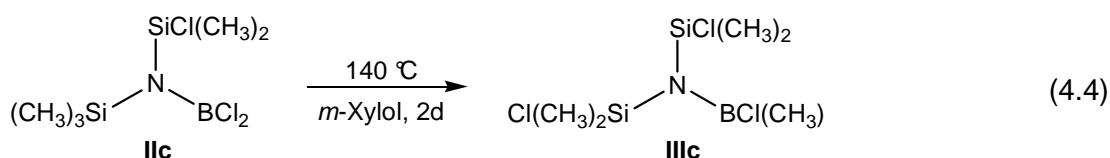
zwischen dieser und $\nu_s(\text{BCl}_2)$ zurückgeführt [190]. Rückschlüsse auf Si–N-Bindungsstärken, insbesondere im Hinblick auf die Bindung zwischen Stickstoff und den unterschiedlich substituierten Silylgruppen, können anhand der IR-Spektren von **IIa-d** nicht getroffen werden, da die zwei Si–N-Bindungen stets als eine Si_2N -Einheit Schwingungsbanden erzeugen. Zudem ergeben sich zwischen dem Si-N-Si-Gerüst Kopplungen sowohl mit den Gruppenschwingungen $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\rho_s(\text{CH}_3)$ und $\nu_s(\text{SiC}_3)$ als auch mit der Valenzschwingung $\nu_s(\text{SiCl}_3)$ [193].

4.3 Thermische Behandlung von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$)

In Analogie zur Umsetzung der Verbindung **IIId** $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ [102-104] in das Borazin-Derivat $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ bei Temperaturen zwischen 140 und 150 °C [102, 104, 107] sollten die entsprechenden Borazin-Verbindungen $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_3$ ($m = 1-3$) aus den Disilylaminodichlorboranen **IIa-c** ebenfalls zugänglich sein (Gl. 4.3).



Diese Reaktionsführung führte jedoch nicht zu Borazin-Derivaten mit Chlor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen, da sich die Reaktivität von **IIa-c** anscheinend von derjenigen von **IIId** $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}_2)$ unterscheidet. Unerwartet war die Bildung der Verbindungen **IIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})_2(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$, welche sich NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachweisen ließen (Tab. 4.11) und aus einem Chlor-Methylgruppen-Austausch zwischen der BCl_2 - und der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit hervorgingen. Die Verbindung **IIc** reagierte dabei bei 140 °C vollständig zu **IIIc** (Gl. 4.4), welches seinerseits bei dieser Temperatur keine weitere thermische Umsetzung zeigte.



Demgegenüber lagen im Fall von **IIa** neben dem Edukt sowohl das Nebenprodukt **IIIa** $(\text{SiCl}_3)(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ (NMR-spektroskopische Daten s. Tab. 4.11) (ungefähres Verhältnis **IIa** : **IIIa** von 1 : 0.28) als auch bereits spektroskopisch nachweisbare Mengen an

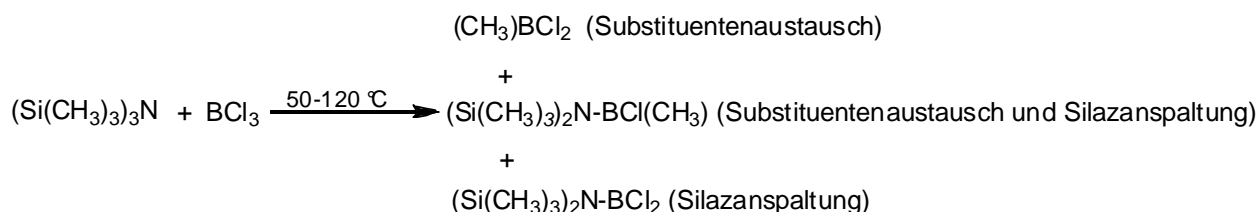
Tab. 4.11: NMR-spektroskopische Daten von **IIIa-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3)))$) im Vergleich mit $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ [104].

	m_{Cl}	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
IIIa	3	0.54 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	6.10 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	17.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	53.8 ($\text{BCl}(\text{CH}_3)$)
		0.94 ($\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$	-26.4 (SiCl_3)	
IIIb	2	0.56 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	6.95 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	16.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	52.3 ($\text{BCl}(\text{CH}_3)$)
		0.90 ($\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$),	10.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	0.68 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	
		$(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2)$	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$		
IIIc	1	0.53 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	6.64 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	15.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	50.9 ($\text{BCl}(\text{CH}_3)$)
		0.87 ($\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$		
[104]	0	0.21 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	4.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	6.48 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	49.1 ($\text{BCl}(\text{CH}_3)$)
		0.76 ($\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)	13.9 (br., $\text{B}(\text{CH}_3)$)		

^{a)} Signal durch Kopplung zwischen Kohlenstoff und ^{10}B bzw. ^{11}B zu stark verbreitert.

den Borazin-Derivaten **IVa** $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ (Analytik siehe Kapitel 4.3) vor. **IIb** reagierte in Nonan bei 150 °C ebenfalls unter diesem Substituentenaustausch zu **IIIb** (NMR-Daten s. Tab. 4.11), wobei nach 2 Tagen ein Verhältnis **IIb** : **IIIb** von 1 : 2.9 vorlag. Die Bildung der Borazin-Derivate **IVb** $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ (Analytik siehe Kapitel 4.3) war minimal.

Untersuchungen zur Reaktion zwischen Tris(trimethylsilyl)amin $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3\text{N}$ und Borhalogeniden [188] legen nahe, dass die Alkylierung der Borhalogenide durch Trimethylsilylgruppen mittels Halogen-Methylgruppen-Austausch [197, 198] und die Bildung von Aminoboranen über Silazanspaltung [188] Konkurrenzreaktionen darstellen. Dabei wurde beobachtet, dass der Substituentenaustausch bei niedrigeren Temperaturen abließ als die über die Silazanspaltung ablaufende B–N-Bindungsknüpfung. Bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)amin mit BCl_3 wurde dadurch ein Gemisch aus diversen Boranen und Silylaminoborane erhalten [188] (Abb. 4.8).

**Abb. 4.8:** Schematische Darstellung der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin mit Trichlorboran unter Angabe der erhaltenen Produktverbindungen [188].

Bei Ersatz von *m*-Xylol durch Mesitylen und der dadurch höheren Reaktionstemperatur von 163 °C bildeten sich aus **IIc** neben **IIIc** geringe, jedoch spektroskopisch nachweisbare Mengen an Borazin-Derivaten **IVc** $[(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{N}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ (Analytik s. Kapitel 4.3). Eine Steigerung des Umsatzes von **IIc** zu **IVc** konnte bei Versuchen erzielt werden, welche in Decan bei 175 °C abliefen.

Zur Verfolgung des Fortschritts der thermischen Silazanspaltung und zur Gewährleistung einer ausreichend hohen Ausbeute an Borazin-Verbindungen wurden während der thermischen Zersetzung der Beispielverbindung **IIa** $(\text{SiCl}_3)\text{N}(\text{BCl}_2)(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ in Decan über einen Zeitraum von 152 h Proben genommen und mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie auf die vorhandenen Bor-Spezies hin untersucht (Abb. 4.9). Die Verbindung **IIIa** $(\text{SiCl}_3)(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ war bei diesen Bedingungen nur in geringen Anteilen in der Reaktionslösung nachweisbar (^{11}B -Signal bei 53.0 ppm), da sie sich scheinbar zügig mit **IIa** zum Borazin-Derivat **IVa** (Abb. 4.9, N_2BCl -Gruppe bei 33.2 ppm und $\text{N}_2\text{B}(\text{CH}_3)$ -Gruppen bei 43.0 ppm), umsetzte. Daneben entstand im Verlauf der thermischen Umsetzung flüchtiges und bei Kontakt mit Luft leichtentzündliches Methylchlorboran $(\text{CH}_3)\text{BCl}_2$. Bereits während der Aufreinigung der Reaktionslösung konnte unter anderem diese Verbindung in einer stickstoffgekühlten Kühlfalle aufgefangen und im ^{11}B -NMR-Spektrum anhand dessen

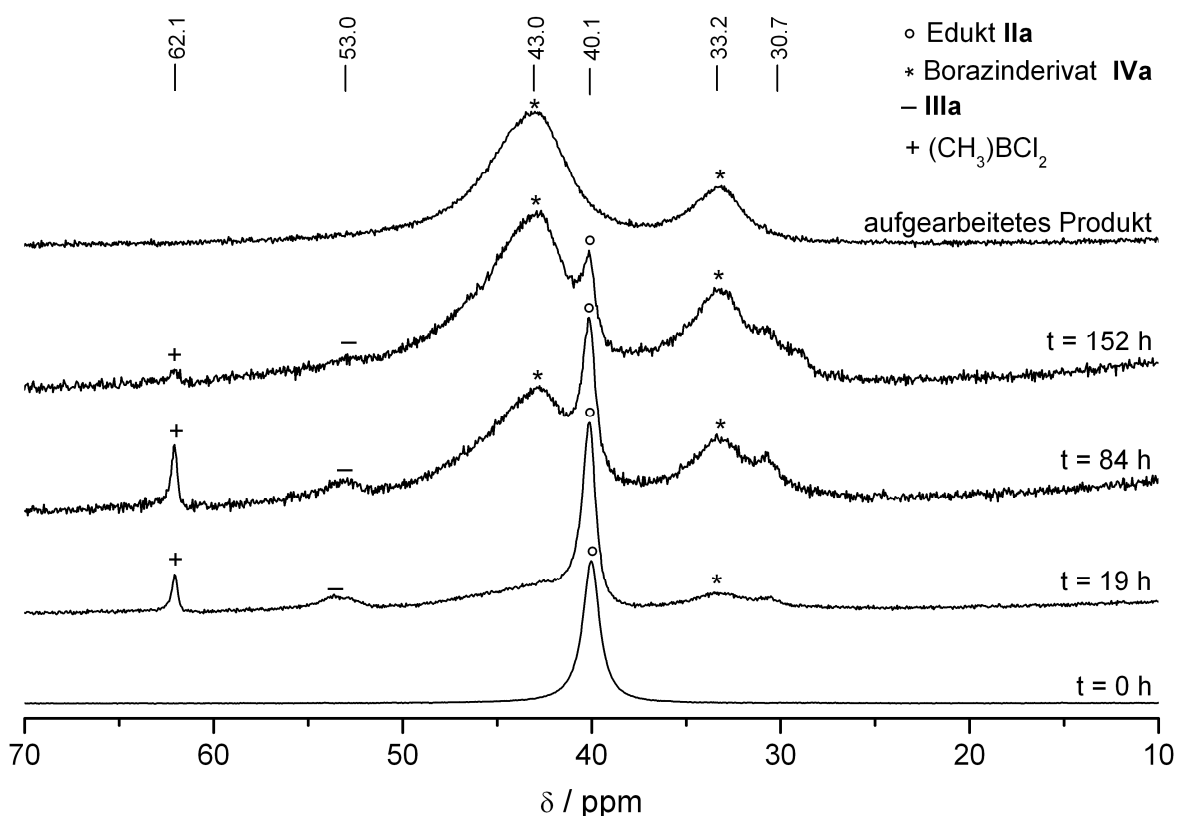


Abb. 4.9: ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung von der Zersetzung von **IIa** in Decan bei 175 °C in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer *t*.

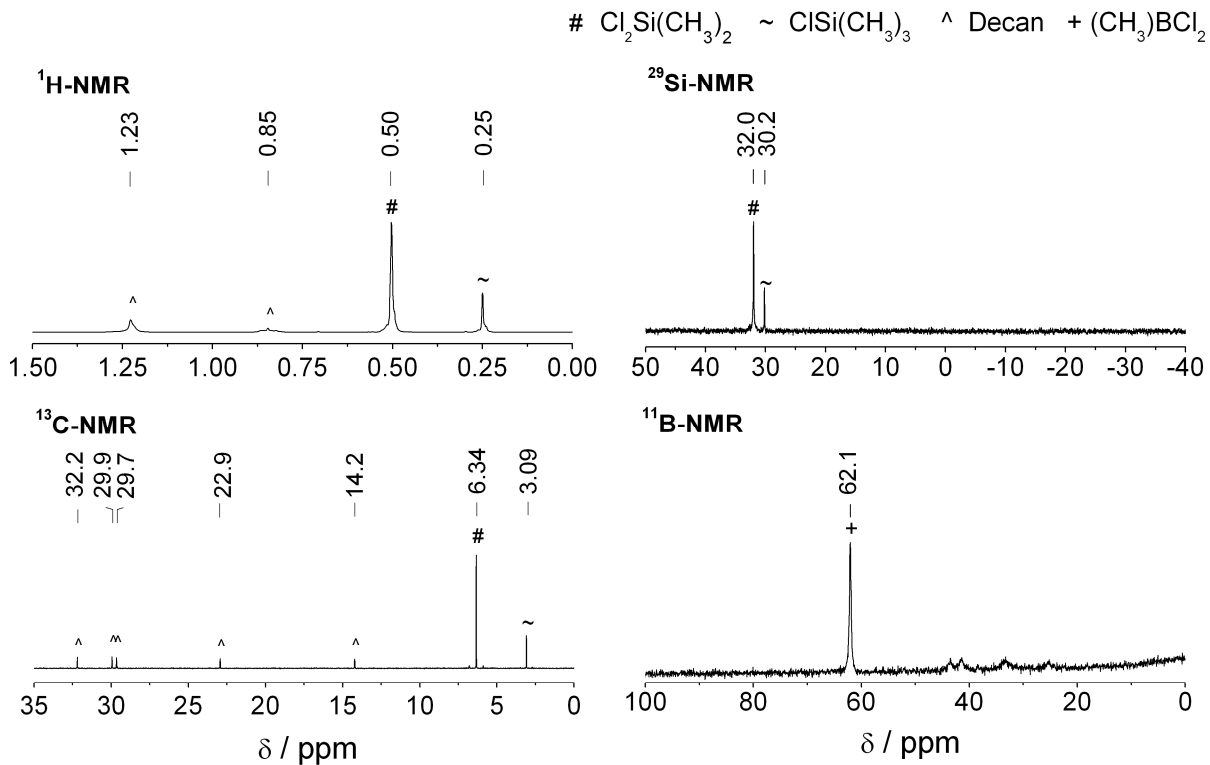


Abb. 4.10: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{11}B -NMR-Spektren der in der Kühlfalle aufgefangenen Verbindungen aus der Zersetzung von **IIa** in Decan bei 175 °C.

Tab. 4.12: ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopischer Daten ausgewählter Bor-haltiger Verbindungen.

Verbindung	^1H	^{11}B
$(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	k. A.	59.5 [199, 200]
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	0.76 [201]	86.0 [202]
$(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$	1.00 [201]	77.0 [202]
$(\text{CH}_3)\text{BCl}_2$	1.21 [201]	62.3 [203]

k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

chemischer Verschiebung bei 62.1 ppm identifiziert werden (Abb. 4.9, zum Vgl. s. Tab. 4.12). Dessen Protonensignal wurde im ^1H -NMR-Spektrum jedoch vom Lösungsmittelsignal überdeckt. Weitere flüchtige Nebenprodukte waren Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan, welche im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum eindeutig nachgewiesen wurden (Abb. 4.10).

Die Umsetzung der isolierten Verbindung **IIIc** ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ in siedendem Decan diente als Modellreaktion, um endgültig zu klären, ob der Verbindungstyp $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ als Zwischenprodukt bei der Synthese der Borazin-Derivate **IVa-c** betrachtet werden kann. Nach entsprechender Reaktion über einen Zeitraum von 93 h entstanden hauptsächlich polymere Produkte, während Borazin-Verbindungen vom

Typ **IVc** kaum nachweisbar waren. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass **IIIa-c** als Nebenprodukte nur in Anwesenheit der Edukte **IIa-c** mit zu Borazin-Derivaten umgesetzt werden. Das anhand der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren identifizierte flüchtige Nebenprodukt $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ indiziert weiterhin eine gegenüber der B–C-Bindung bevorzugte thermische Spaltung der B–Cl-Bindung. Im Gegensatz zur Zersetzung von **IIa** entstand bei der thermischen Behandlung von **IIIc** Dimethylchlorboran $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$, welches anhand des Signals bei 77.6 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum identifizierbar ist (zum Vergleich 77.0 ppm entsprechend Quelle [202], s. Tab. 4.12). Unter Berücksichtigung der zugeschriebenen thermischen Stabilität von $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ bis 196 °C [104] scheint sich die Chlor-Funktionalisierung der Silylgruppen destabilisierend auf die thermische Beständigkeit der Disilylamino(chlormethylborane) $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ auszuwirken.

4.4 Charakterisierung der Chlor-funktionalisierten Borazin-Derivate $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$, $n = 0-1$)

Anhand der vorausgegangenen Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Verbindungen **IIa-c** (Kapitel 4.2) ließen sich die Borazin-Derivate **IVa-c** folgendermaßen in größeren Mengen erhalten, aufreinigen und entsprechend charakterisieren:

15 g Disilylaminodichloroboran (**IIa-c**) wurden in 250 mL Decan gelöst und 5-7 Tage unter Rückfluss auf 175 °C (Undecan bei 196 °C) erhitzt. Nach Entfernung der flüchtigen Nebenprodukte sowie des Lösungsmittels mittels Vakuumdestillation erfolgte eine Umkristallisation des festen gelb-braunen Rückstands in Hexan. Die so erhaltenen noch leicht gelblichen Feststoffe mussten anschließend durch Sublimation im Hochvakuum (80 °C, 10^{-3} mbar) weiter aufgereinigt werden. Details zu den einzelnen Ansätzen zur Darstellung der farblosen Borazin-Derivate **IVa-c** sind Tab. 4.13 zu entnehmen.

Entsprechend der vorgenommenen analytischen Untersuchungen (s. folgende Teilkapitel) liegen in **IVa-c** jeweils Produktgemische vor. Deren Auftrennung mittels Sublimation gelang leider nicht, so dass eine Quantifizierung der einzelnen Komponenten unmöglich war.

Tab. 4.13: Angaben der Reaktionsparameter zur Darstellung der Borazin-Derivate **IVa-c**.

Edukt	m / g (n / mol)	Lösungsmittel	m_{LM} / ml	Reaktionszeit / h	$m_{\text{Borazin-Derivat}}$ / g (Ausbeute ^{a)} / %
IIa	19.6 (0.065)	Decan	125	154	IVa 3.0 g (25 %)
	20.8 (0.069)	Undecan	120	168	IVa 6.3 g (47 %)
IIb	10.2 (0.036)	Undecan	50	22	IVb 2.7 g (40 %)
IIc	6.9 (0.026)	Undecan	150	48	IVc 1.2 g (30 %)

^{a)} Ausbeute bezogen auf Borazin-Derivat mit ausschließlich BCl-Gruppen.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die NMR-Spektren der erhaltenen Feststoffe **IVa-c** (Abb. 4.11-4.14 und Tab. 4.14) indizieren die Bildung von Borazin-Derivatgemischen infolge der Reaktion zwischen den Edukten **IIa-c** mit den jeweils gebildeten Zwischenprodukten **IIIa-c**. Diese in den jeweiligen Produktgemischen vorhandenen Borazin-Verbindungen zeichnen sich im Einzelnen dadurch aus, dass die Ringstickstoffatome einheitlich durch die in **IIa-c** vorgegebenen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppen funktionalisiert werden. Dabei ist mit zu bedenken, dass insbesondere die Protonen- und Kohlenstoff-Signale von den $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen der zu **IVa-c** chemisch ähnlichen Verbindungen $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBR}^1]_3$ (mit $R^1 = \text{H}$ [113, 204], Cl [104], CH_3 [101]) durch die Reste R^1 unterschiedlich beeinflusst werden (Tab. 4.15). Dennoch ist der Einfluss der Chlor-Funktionalisierung der Silylgruppen in **IVb** und **IVc** eindeutig erkennbar (Abb. 4.11 und 4.12). Die ^{29}Si -Signale werden beim Übergang von einer Si_2NB - in eine SiNB_2 -Gruppierung zu tieferem Feld (**IVa,b**) beziehungsweise zu leicht höherem Feld (**IVc**) verschoben (Abb. 4.14). Die ^{11}B -NMR-Spektren (Abb. 4.13) zeigen zwei breite Signale, wobei jene zwischen 41.6-43.3 ppm den $\text{B}(\text{CH}_3)$ -Gruppen zugeordnet werden können. Mit geringerer Intensität erscheint bei höherem Feld (32.2-33.2 ppm) jeweils das Signal der BCl -Gruppen. Im Fall der Bor-gebundenen Methylgruppe überlappen in den ^{13}C -NMR-Spektren von **IVa-c** Multipletts aus der Kopplung zwischen $^{10}\text{B-C}$ (^{10}B : I = 3, Heptett [72]) sowie zwischen $^{11}\text{B-C}$ (^{11}B : I = 3/2, Quartett [16, 72]) so miteinander, dass nur ein stark verbreitertes ^{13}C -Signal im Bereich von 11 ppm erhalten wird. Im Fall von **IVa**, welches im

Tab. 4.14: NMR-spektroskopische Daten der Borazin-Derivate **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})_3]$.

	m_{Cl}	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
IVa	3	0.81 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$	-20.9 (SiCl_3)	33.2 (BCl)
		0.91 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)		-21.4 (SiCl_3)	43.3 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)
		0.99 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)		-21.8 (SiCl_3)	
IVb	2	0.62 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	9.09 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	3.89 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	32.2 (BCl)
		0.78 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	10.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	4.29 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	42.0 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)
		0.89 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	10.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)		
		0.97 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$		
IVc	1	0.45 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	7.22 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	15.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	32.3 (BCl)
		0.47 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	7.31 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	16.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	41.6 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)
		0.60 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	7.36 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	17.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	
		0.77 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$		
		0.80 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)			

^{a)} Signal zu stark verbreitert, um einen exakten Wert angeben zu können.

Fall des gewünschten Derivats $[(\text{SiCl}_3)\text{NCl}]_3$ keine Protonen enthalten sollte, geben die dennoch auftretenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum Hinweise auf die chemische Verschiebung der Protonen der Bor-gebundenen Methylgruppen. Diese erscheinen bei **IVa** im Bereich von 0.81-0.99 ppm bzw. bei **IVb** zwischen 0.81 und 0.97 ppm und sind gegenüber $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NB}(\text{CH}_3)_3]$ mit $\delta(\text{B-CH}_3) = 0.53$ ppm [101] zu tieferem Feld verschoben (Abb. 4.13). Im Fall von **IVc** erscheinen die entsprechenden Signale bereits bei höherem Feld zwischen 0.6 und 0.8 ppm. Dies spricht dafür, dass mit abnehmendem Chlor-Gehalt der Silylgruppen deren elektronenziehende Wirkung abnimmt und dadurch die Bor-gebundenen Methylgruppenprotonen weniger stark entschirmt werden.

Tab. 4.15: NMR-spektroskopische Daten von vergleichbaren Borazin-Derivaten $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBR}^1]_3$.

R^1	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm	Quelle
H	0.25 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 4.88 (BH)	1.7	11.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	33.4	[113, 204]
Cl	0.44 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	3.60 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	19.34 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	35.5 (BCl)	[104]
CH_3	0.23 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 0.53 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	4.13 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 9.1 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	k. A	39.8 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	[101]

k. A.: keine Angaben.

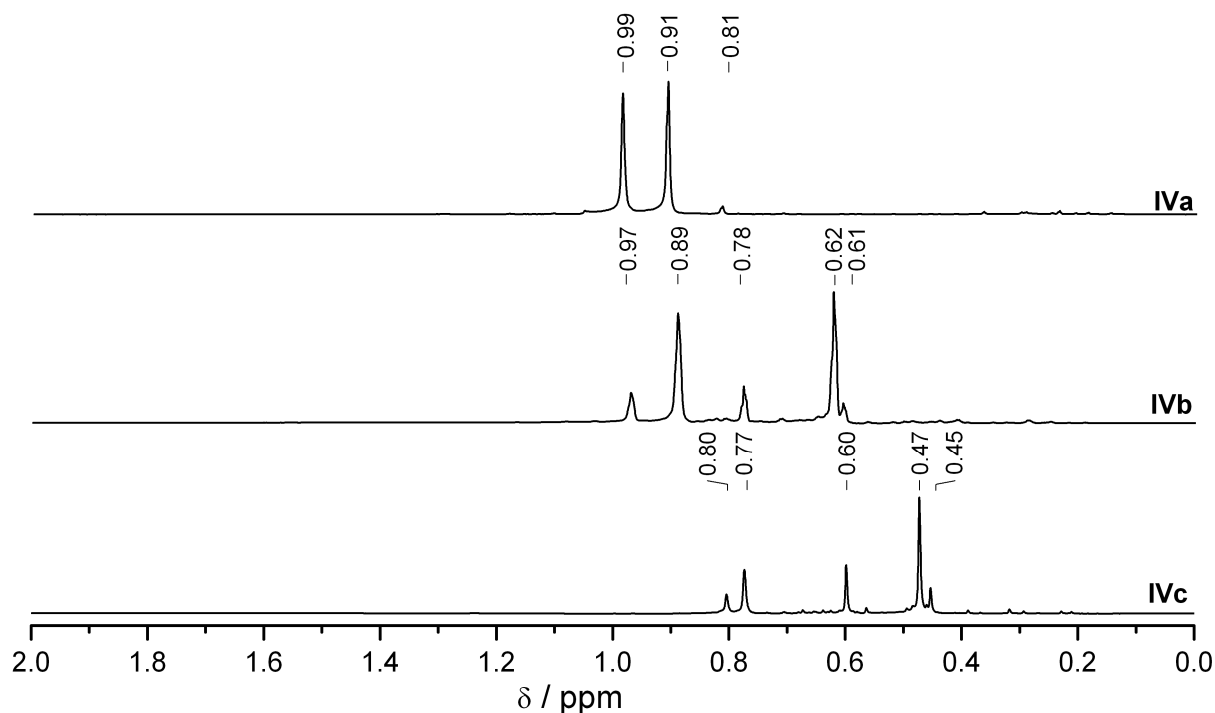


Abb. 4.11: ^1H -NMR-Spektrum von **IVa-c**.

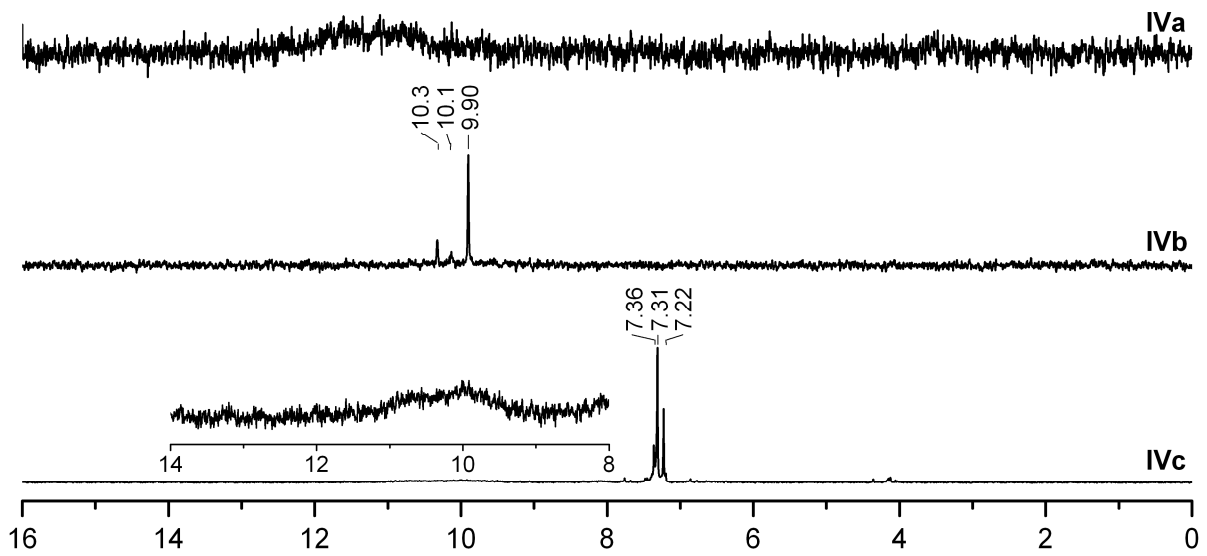


Abb. 4.12: ^{13}C -NMR-Spektrum von IVa-c.

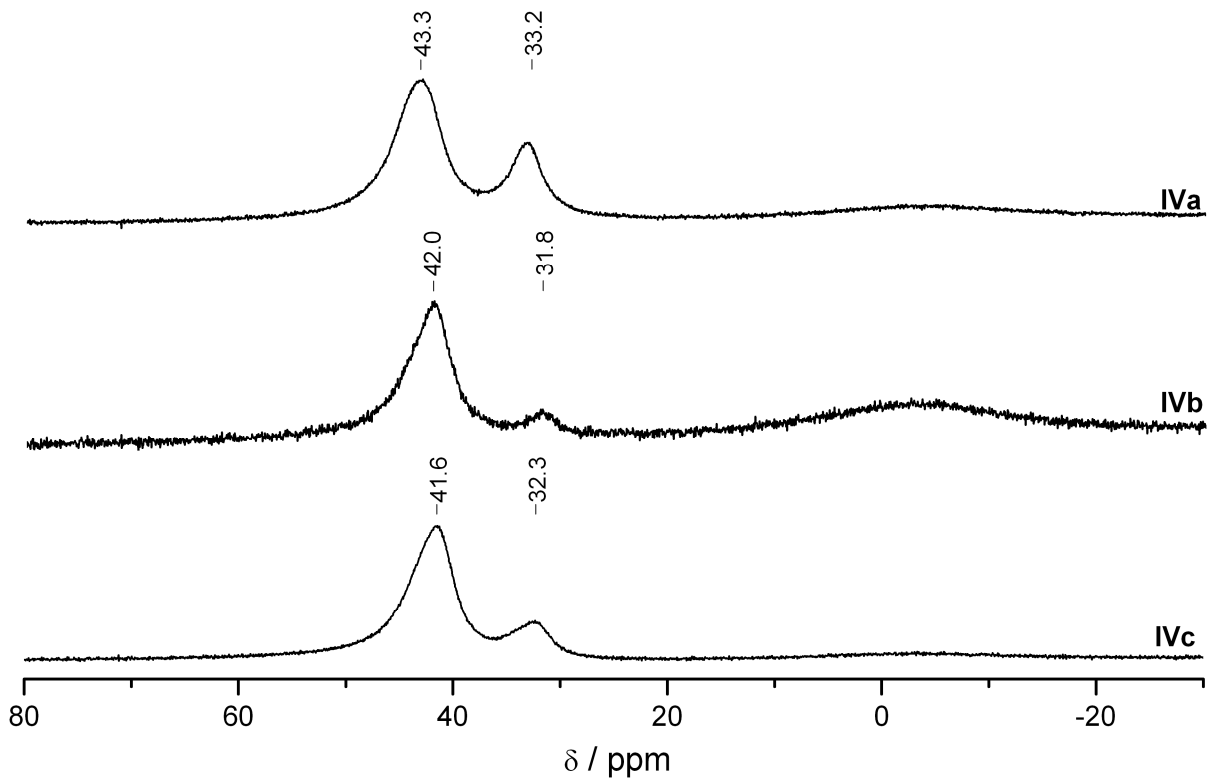


Abb. 4.13: ^{11}B -NMR-Spektrum von IVa-c.

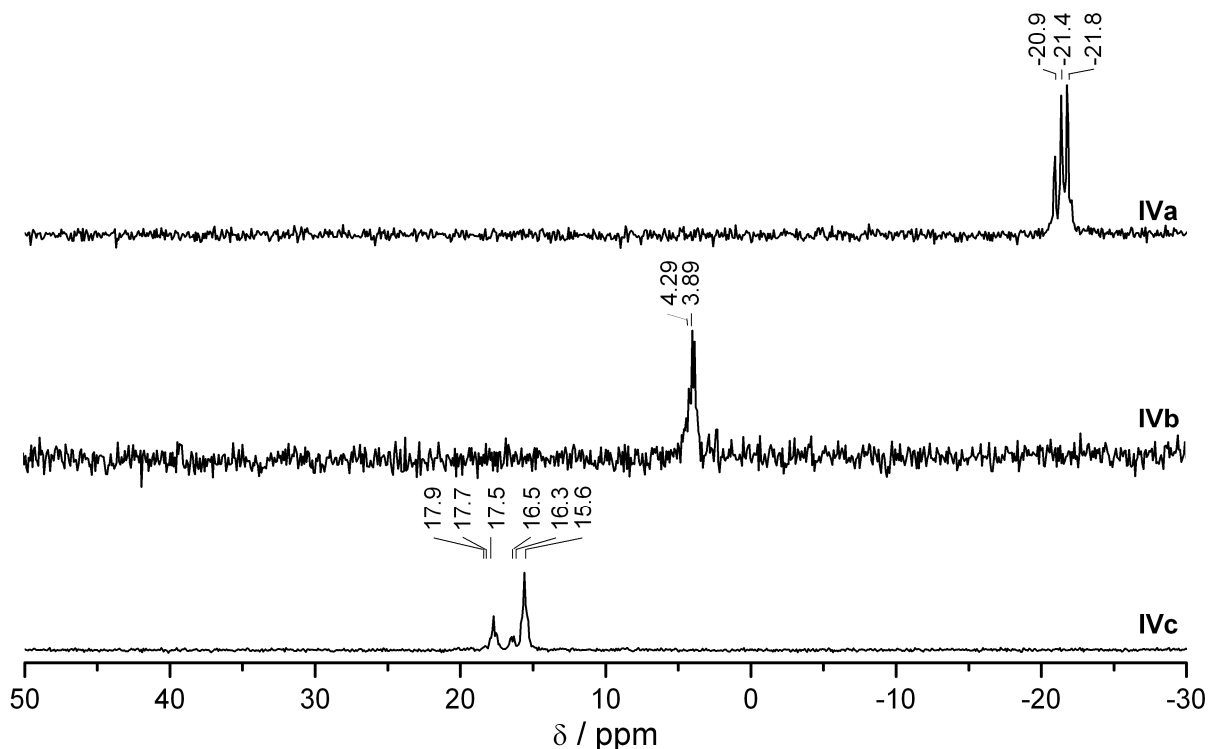


Abb. 4.14: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **IVa-c**.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Banden in den IR-Spektren von **IVa-c** (Abb. 4.15) können anhand der jeweiligen Wellenzahlen zum Großteil den verschiedenen Bindungen zugeordnet werden. Die Lage der Absorptionsbanden von den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der Methylgruppen ($\nu(\text{CH}_3)$: $2914\text{--}2975\text{ cm}^{-1}$) ist nahezu unabhängig davon, ob die Methylgruppen an Bor oder Silicium gebunden sind. Ihr Erscheinen im IR-Spektrum von **IVa** ist dennoch ein Indiz für die Bildung von $\text{B}(\text{CH}_3)$ -Gruppen. B-CH_3 -Schwingungen erscheinen entsprechend den Untersuchungen an verschiedenen Bor-substituierten Borazin-Derivaten $\text{H}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$ ($n = 0\text{--}3$) [205] bei den hier charakterisierten Borazin-Verbindungen im Bereich zwischen 840 und 860 cm^{-1} . Weitere Schwingungsbanden werden meist von intensiveren Banden überdeckt. So können die Deformationsschwingungen der Methylgruppen und die BN -Valenzschwingung, welche im Bereich von 1280 bis 1500 cm^{-1} auftreten, nicht klar voneinander getrennt werden. Die Absorption der SiN -Schwingung erscheint zwischen 904 und 915 cm^{-1} (Tab. 4.16) und damit bei kleineren Wellenzahlen als diejenige in $[\text{((SiCl}_3\text{)NH)BNH}]_3$ (995 cm^{-1} [15]) oder in $[\text{((SiCl}_2(\text{CH}_3)\text{)NH)BNH}]_3$ (985 cm^{-1} [15]). Weiterhin überlagern sich im Bereich zwischen 400 und 1000 cm^{-1} verschiedene Schwingungen der C-H -, Si-C -, B-C - und B-Cl -Bindungen, wobei die Valenzschwingungen der Si-Cl -Bindungen von den jeweiligen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppen in **IVa-c** infolge ihrer

intensiven Banden zwischen 470 und 588 cm^{-1} identifizierbar sind.

Die für Borazin-Derivate charakteristische Schwingung der Ringdeformation δ (BN) bei 725 cm^{-1} [99] kann den Banden bei 720/703 cm^{-1} im IR-Spektrum von **IVa** zugeordnet werden. Deren Abwesenheit in den Spektren von **IVb,c** deutet auf eine andere Verzerrung des Ringsystems hin.

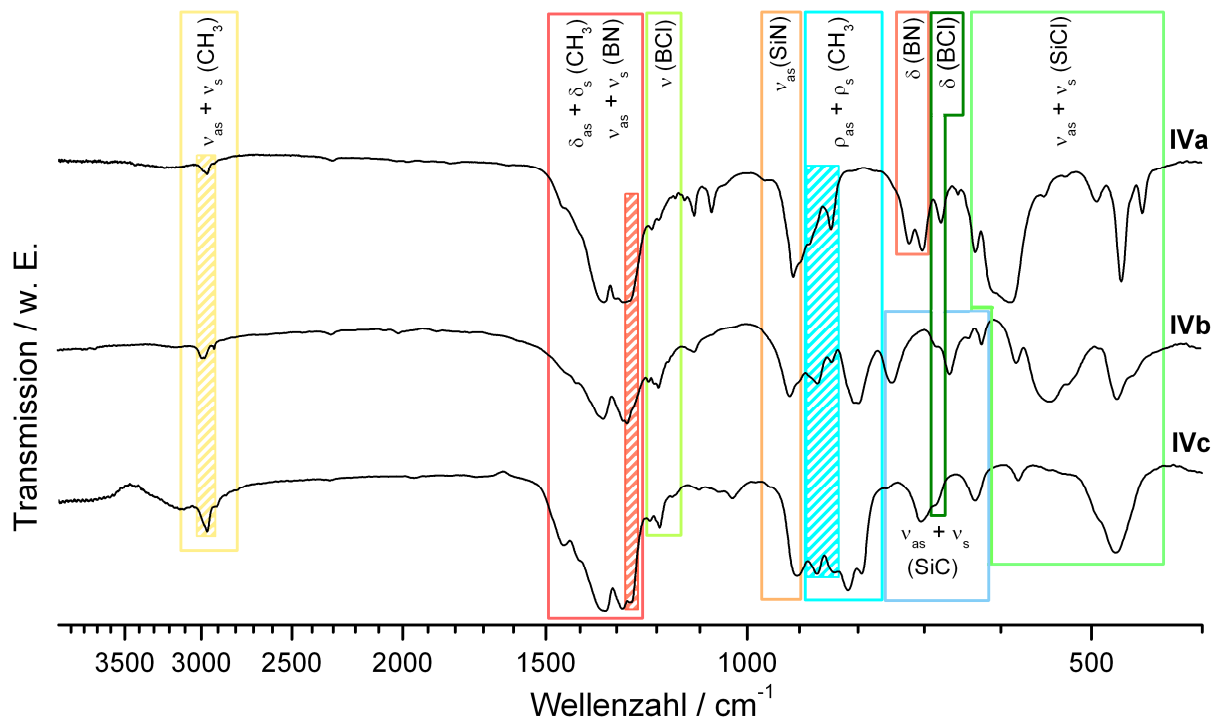


Abb. 4.15: IR-Spektren von **IVa-c** (gestreift unterlegte Banden werden anteilig oder vollständig durch Schwingungen der B(CH₃)-Gruppen verursacht).

Tab. 4.16: Vergleich und Einordnung der Valenzschwingungen [cm^{-1}] der BN-, BCl- und SiN-Bindungen von **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$) und verwandten Verbindungen.

Schwingung	$m = 3$ (IVa)	$m = 2$ (IVb)	$m = 1$ (IVc)	$m = 0$ [104]
ν_{as} (BN)	1336	1332	1331	1335 (ν (BN))
ν_{s} (BN)	1280	1281	1285	
ν (BCl)	1194	1193	1192	1141
ν (SiN)	910	915	904	921
ν (B-CH ₃)	842	841	838	-

Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von den Verbindungen **IVa-c** (Tab. 4.17, weitere Daten sind im Anhang aufgeführt) wurden jeweils aus gesättigten Hexanlösungen gewonnen.

Tab. 4.17: Ausgewählte kristallographische Daten zu **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$.

Verbindung	IVa	IVb	IVc
Summenformel	$\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{Cl}_{9.94}\text{C}_{2.06}\text{H}_{6.17}$	$\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{C}_{5.74}\text{H}_{16.16}\text{Cl}_{6.26}$	$\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{C}_{8.45}\text{H}_{25.34}\text{Cl}_{3.55}$
m, n	3, 0.313	2, 0.111	1, 0.185
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	542.12	465.27	411.66
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>C</i> 1 2 ₁ /c 1 (Nr. 15)	<i>P</i> 1 2/n 1 (Nr. 14)
Gitterkonstante / Å			
a	10.500(5)	18.1389(11)	11.4309(5)
b	17.646(5)	9.8985(6)	10.1868(4)
c	10.699(5)	22.5160(13)	17.7430(8)
Winkel / °			
β	90	91.161(1)	99.836(1)
Zellvolumen / Å ³	1982(1)	4041.87(40)	2035.70(15)
Formeleinheiten (Z)	4	8	4

Im Zuge der Strukturlösungen der drei Verbindungen **IVa-c** ergaben sich für alle Bor-gebundenen Substituenten und bei **IVb,c** für einige Gruppen der Silyleinheiten mit Chlor und Kohlenstoff mischbesetzte Lagen. Der jeweilige Cl- und C-Anteil wurde durch Einführung von Split-Positionen ermittelt. Bei einer genügend hohen Kohlenstoff-Besetzung waren die Positionen der Wasserstoff-Atome der Methylgruppen in den jeweiligen Fourier-Karten auffindbar. Von diesen Wasserstoff-Atomen konnten einige frei verfeinert werden während andere mittels des „Reiter“-Modells geometrisch sinnvoll um die jeweilige Cl/C-Position angeordnet wurden.

Alle drei Borazin-Derivate zeigen einen nicht-ebenen (BN)₃-Ring, wobei dieser in **IVa** $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ wie in der bereits veröffentlichten Borazin-Verbindung $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ eine sesselförmige Konformation aufweist (Abb. 4.16). Im Gegensatz dazu resultiert aus der Anordnung der Ringatome in **IVb,c** eine verdrillte Bootskonformation (Abb. 4.17 und 4.18).

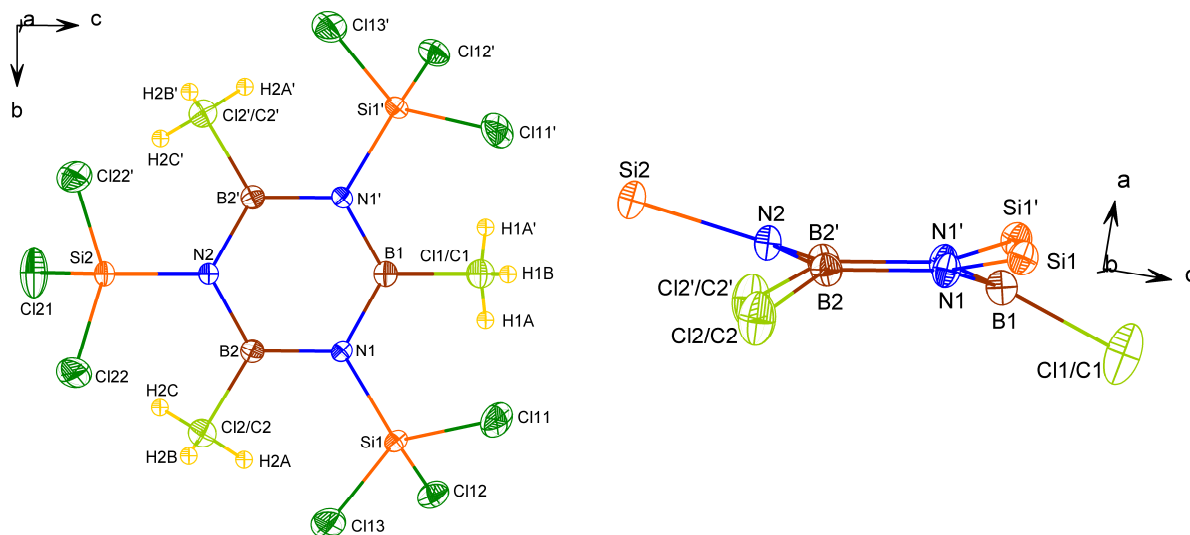


Abb. 4.16: Molekülstruktur von **IVa** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und alle Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt; *links*: Draufsicht; *rechts*: Blick entlang der Ringebene, wiedergegeben sind nur Ringatome und ringgebundene Atome).

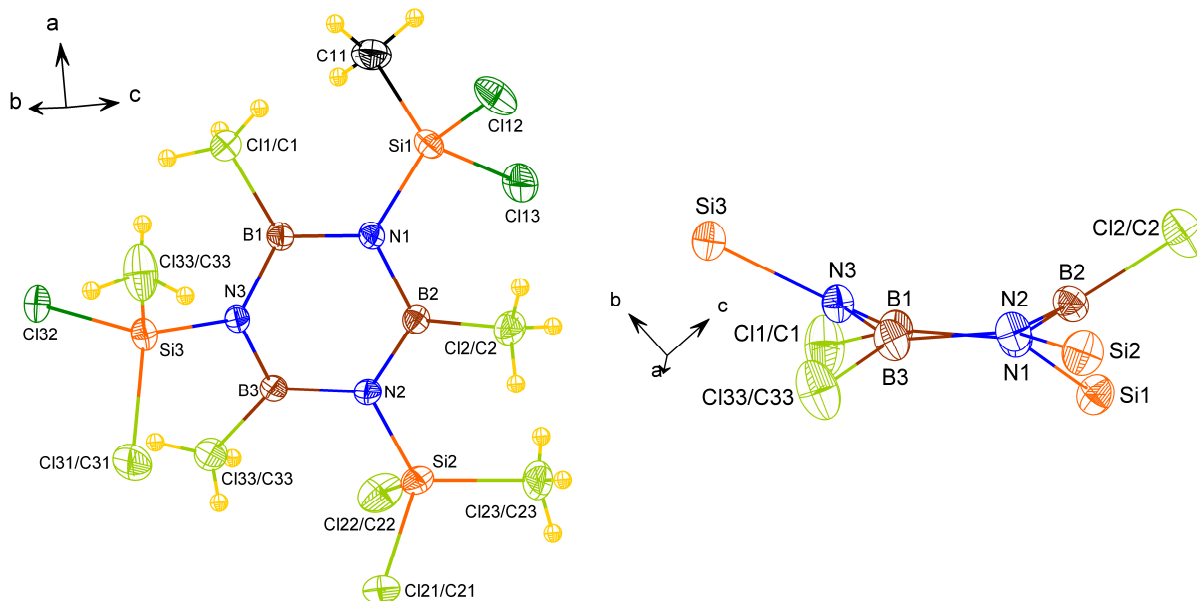


Abb. 4.17: Molekülstruktur von **IVb** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und alle Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt; *links*: Draufsicht; *rechts*: Blick entlang der Ringebene, wiedergegeben sind nur Ringatome und ringgebundene Atome).

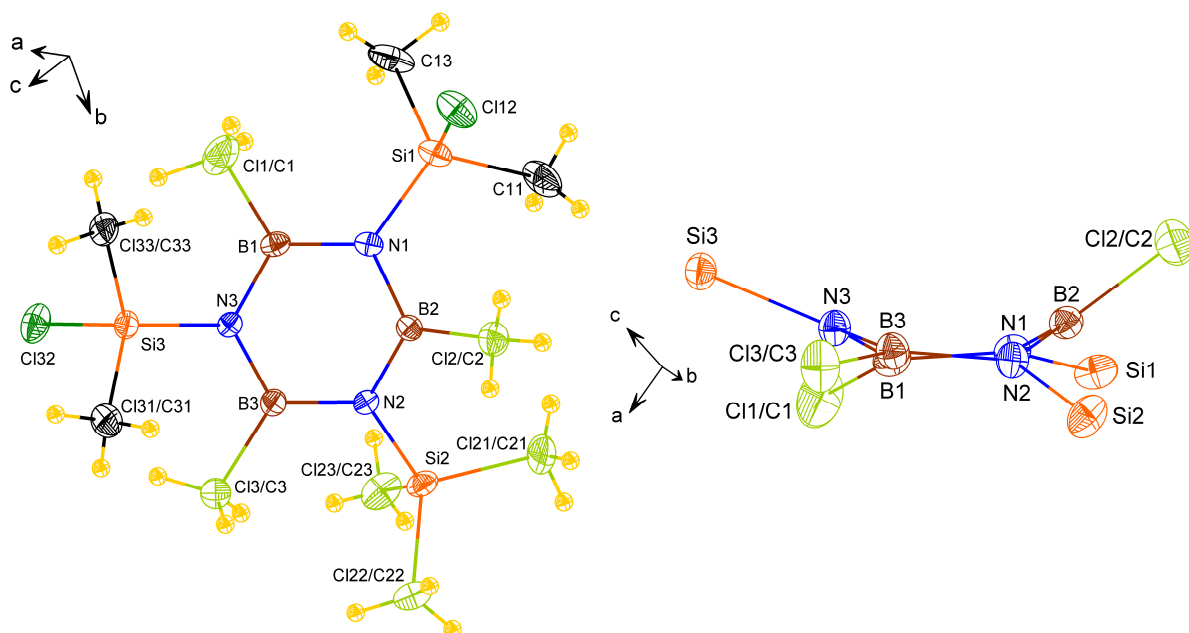


Abb. 4.18: Molekülstruktur von **IVc** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und alle Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt; *links*: Draufsicht; *rechts*: Blick entlang der Ringebene, wiedergegeben sind nur Ringatome und ringgebundene Atome).

Entsprechend Abb. 4.19 wird in der Sesselkonformation von **IVa** durch die vier Ringatome N1, B2, N1' und B2' eine Ebene aufgespannt (blaue Ebene), von der die nicht-beteiligten Atome B1 und N2 über oder unter dieser herausragen. Dabei liegt B1 in der N1-B1-N1'-Ebene (grüne Ebene) und N2 in der B2-N2-B2'-Ebene (orangefarbene Ebene), welche infolge ähnlicher Abwinkelung gegenüber der Ringebene B2-N2-B3-N1 fast parallel zueinander ausgerichtet sind (Tab. 4.18). Im Vergleich mit $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl})_3]$ ist die Sesselform des $(\text{BN})_3$ -Rings in **IVa** noch stärker ausgeprägt (Tab. 4.18).

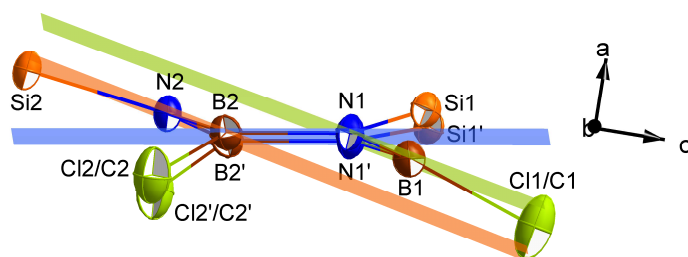


Abb. 4.19: Verbindung **IVa** mit Ringebene N1-B2-N1'-B2' (blau) sowie B2-N2-B2'-Ebene (orange) und N1-B1-N1'-Ebene (grün) (dargestellt sind nur Ringatome und ringgebundene Atome als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tab. 4.18: Ausgewählte Ebenen in dem Borazin-Derivat **IVa** $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})_3]$ im Vergleich zu $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}_3]$ [104] mit entsprechenden Winkeln zueinander [°].

	$[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}_3]$ [104]		$[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})_3]$ (IVa)	
Ringebene	B2-N2-B3-N1		N1-B2-N1'-B2'	
weitere Ebenen	B1-N2-B2	14.2(3)	B2-N2-B2'	21.2(2)
	N1-B3-N3	18.6(3)	N1-B1-N1'	20.5(3)

Tab. 4.19: Winkel zwischen ausgewählten Ebenen und Kern-Kern-Verbindungsachsen in **IVa** $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})_3]$ und relative Lage ausgewählter Atome zur Ringebene N1-B2-N1'-B2' [°].

Ebene	Kern-Kern-Verbindungsachse	Winkel / °	relative Lage zur Ringebene N1-B2-N1'-B2' (vgl. Abb. 4.19)
N1-B1-N1'	B1-Cl1/C1	7.8(3)	Cl1/C1: unterhalb
N1-B2-N2	B2-Cl2/C2	8.6(2)	Cl2/C2: unterhalb
B1-N1-B2	N1-Si1	2.7(2)	Si1: oberhalb
B2-N2-B2'	N2-Si2	4.0(2)	Si2: oberhalb

In **IVa** sind alle Ringatome trigonal pyramidal von den jeweiligen Substituenten umgeben. Dabei ragen die Cl/C-Substituenten stärker aus den N-B-N-Ebenen als die Si-Atome aus den B-N-B-Ebenen heraus (Tab. 4.19). Im Vergleich dazu zeigen bei $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}_3]$ nur die Bor-Atome eine solche Pyramidalisierung, während die Ringstickstoffe trigonal planar umgeben sind [104]. Diese Abweichung vom planaren Ringsystem wird durch die sterische Abstoßung zwischen den ringgebundenen Substituenten hervorgerufen [104]. Im Fall des sesselförmig verzerrten 1,2:3,4:5,6-Tris-(*o,o'*-biphenylylen)-borazins [206] ist dieser Effekt noch deutlicher ausgeprägt. Ansonsten kann eine derartige Deformation vor allem bei zyklischen Borazan-Derivaten wie $[\text{H}_2\text{NBH}_2]_3$ [85], $[\text{H}_2\text{NBCl}_2]_3$ [87] oder $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_3$ [207] beobachtet werden.

Die Verdrillung der Bootform von **IVb** und **IVc** kann anhand der verschiedenen Torsionswinkel zwischen den nahezu in einer Ebene liegenden Ringatomen B1, B3, N1 und N2 abgemessen werden (Tab. 4.20). Dabei sind die entsprechenden Werte in **IVb** und **IVc** sehr ähnlich und lassen eine ungefähr gleichgroße Verzerrung der beiden Heterozyklen erkennen. Zum Vergleich sind in Tab. 4.20 sowohl ausgewählte Torsionswinkel von $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{NB}(\text{Fc})_3]$ ((Fc) = Ferrocenyl-Substituent) [208] als einen weiteren Vertreter eines Borazin-Derivats mit einer verdrillten Boot-Konformation der Ringeinheit wiedergegeben als auch von $[(\text{CH}_3)\text{NB}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)]_3$ [209] mit einem Borazinring in einer nicht-verzerrten Boot-Konformation.

Tab. 4.20: Ausgewählte Torsionswinkel [°] im (BN)₃-Ring von **IVb**, **IVc** sowie von [(C₆H₄OMe)NB(Fc)]₃ [208] und [(CH₃)NB(N(CH₃)₂)₃] [209] als Referenzverbindungen.

Torsionswinkel	IVb	IVc	[(Fc)BN(C ₆ H ₄ OMe)] ₃ [208]	[(CH ₃)NB(N(CH ₃) ₂) ₃] [209]
N1-B1-B3-N2	8.09(11)	-7.98(9)	3.8(3)	0.3(1)
N2-N1-B1-B3	-4.73(6)	4.62(5)	-2.2(3)	0.2(1)
B1-N1-N2-B3	8.04(11)	-7.92(9)	3.9(3)	-0.3(1)
B1-B3-N2-N1	-4.69(6)	4.64(5)	-2.2(2)	0.2(1)

(Fc) = Ferrocenyl-Substituent.

In Bezug auf eine durch die Ringatome B1, B3, N1 und N2 aufgespannte gemittelte Ebene (Abb. 4.20, blaue Ebene) ragen die verbliebenen Ringatome N3 (Abb. 4.20, orangefarbene Ebene) und B2 (Abb. 4.20, grüne Ebene) im Fall von **IVb** gleichmäßig über diese Ebene in einem Winkel von 29.3 ° heraus, während in **IVc** die Abwinkelung der **N1-B2-N2**- und der **B1-N3-B3**-Ebene gegenüber der Ringebene ungleichmäßiger ist (Tab. 4.21).

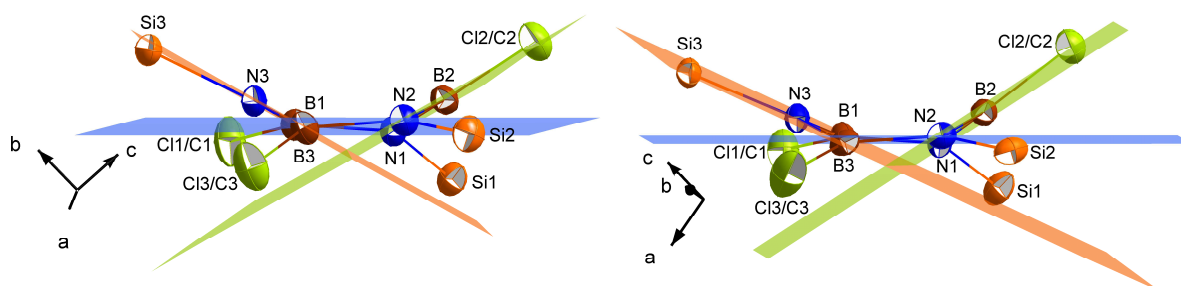


Abb. 4.20: Verbindungen **IVb** (links) und **IVc** (rechts) mit Ringebene **B1-N1-N2-B3** (blau) sowie **B1-N3-B3**-Ebene (orange) und **N1-B2-N2**-Ebene (grün) (dargestellt sind nur Ringatome und ringgebundene Atome als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tab. 4.21: Winkel \angle [°] zwischen gemittelter Ringebene (**B1-N1-N2-B3** in **IVb,c**) und ausgewählten Ebenen in den Borazin-Derivaten **IVb**, **IVc** sowie in [(C₆H₄OMe)NB(Fc)]₃ [208] und [(CH₃)NB(N(CH₃)₂)₃] [209] als Referenz.

Ebene	\angle in IVb	\angle in IVc	\angle in [(Fc)BN(C ₆ H ₄ OMe)] ₃ [208]	\angle in [(CH ₃)NB(N(CH ₃) ₂) ₃] [209]
B1-N3-B3	29.3(1)	24.9(1)	16.0(3)	16.2(1)
N1-B2-N2	29.4(1)	32.3(1)	15.9(3)	26.6(2)

(Fc) = Ferrocenyl-Substituent.

Tab. 4.22: Winkel (\angle) [°] zwischen ausgewählten Ebenen und Kern-Kern-Verbindungsachsen in den Borazin-Derivaten **IVb** und **IVc**.

Ebene	Kern-Kern- Verbindungsachse	\angle in IVb	\angle in IVc
N1-B1-N3	B1-Cl1/C1	1.3(1)	1.7(1)
N1-B2-N2	B2-Cl2/C2	3.0(1)	4.9(1)
N2-B3-N3	B3-Cl3/C3	1.6(1)	0.3(1)
B1-N1-B2	N1-Si1	3.2(1)	0.9(1)
B2-N2-B3	N2-Si2	0.9(1)	1.6(1)
B3-N3-B1	N3-Si3	3.3(1)	2.1(1)

Gegenüber **IVa** liegen die ringgebundenen Substituenten in **IVb** und **IVc** nur geringfügig außerhalb der B-N-B- beziehungsweise N-B-N-Ebenen (Tab. 4.22), so dass von einer trigonal planaren bis leicht pyramidalisierten Koordination von Bor und Stickstoff gesprochen werden kann. Die N-B-N-, B-N-B-, N-B-Cl/C- und B-N-Si-Bindungswinkeln sind innerhalb der einzelnen Moleküle relativ starken Schwankungen unterworfen (Tab. 4.23). Es ist jedoch erkennbar, dass die B-N-B- und N-B-N-Winkel stets kleiner als 120 ° sind. Zudem führt der abnehmende Chlor-Anteil der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe von **IVa** über **IVb** und **IVc** zu $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ [104] zu einer Verkleinerung der B-N-B-Winkel und einer Vergrößerung der B-N-Si-Winkel. Die B-N-Bindungen liegen bei allen Borazin-Derivaten im Bereich von 1.45 Å (Tab. 4.24) und fallen damit gegenüber $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ mit 1.43 Å [104] beziehungsweise im Vergleich zu Borazin-Verbindungen mit ausschließlich Bor-gebundenen Substituenten (1.38 Å bei $[\text{HNB}(\text{CH}_3)_3]$ [210], 1.41 Å bei $[\text{HNBCl}]_3$ [211]) oder unsubstituiertem Borazin $[\text{HNBH}]_3$ (1.43 Å [86, 211]) länger aus. Dennoch spiegelt sich in ihnen ein partieller Doppelbindungscharakter wieder. Im Gegensatz dazu wird die Si-N-Bindung in Anwesenheit von Chlor-Substituenten am Silicium-Atom merklich verkürzt, wobei alle Werte im Bereich von Si-N-Einfachbindungen liegen. Die Si-Cl-Bindungslängen in **IVa** liegen im erwarteten Bereich (2.02 Å, Tab. 4.25). Demgegenüber variieren in den $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ -Gruppen in **IVb** beziehungsweise in den $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in **IVc** einzelne Distanzen. Dies liegt an der Präsenz von mit Kohlenstoff- und Chlor-Atomen mischbesetzten Lagen und ist eine Folge aus der freien Drehbarkeit der Silylgruppen um die Si-N-Bindungsachse. Zumeist ergeben die Summen der Besetzungsfaktoren s.o.f.(Cl) das gewünschte Chlor- zu Kohlenstoffverhältnis in der jeweiligen Silylgruppe (Tab. 4.25). Die erhaltenen reinen Si-C-Bindungslängen in **IVb** und **IVc** sind vergleichbar mit dem mittleren Si-C-Abstand von 1.85 Å in $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ [104].

Tab. 4.23: Individuelle und gemittelte Bindungswinkel (\emptyset) [$^\circ$] in den Derivaten **IVa-c** im Vergleich zu $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ [104].

Bindungswinkel	IVa	Bindungswinkel	IVb	IVc	[104]
B1-N1-B2	118.26(18)	B1-N1-B2	116.7(1)	115.9(1)	
B2-N2-B2'	118.6(2)	B3-N2-B2	117.1(1)	115.3(1)	
		B1-N3-B3	116.4(1)	116.5(1)	
\emptyset B-N-B	118.4(2)		116.7(4)	115.9(6)	114.1(4)
B1-N1-Si1	120.20(15)	B1-N1-Si1	124.1(1)	125.6(1)	
B2-N2-Si1	121.45(14)	B2-N1-Si1	119.1(1)	118.5(1)	
B2-N2-Si2	120.64(12)	B3-N2-Si2	120.2(1)	122.3(1)	
		B2-N2-Si2	122.8(1)	122.4(1)	
		B1-N3-Si3	122.3(1)	122.8(1)	
		B3-N3-Si3	121.2(1)	120.7(1)	
\emptyset B-N-Si	120.8(7)		121(3)	122(4)	123(1)
N1-B1-N1'	119.1(3)	N1-B1-N3	117.9(1)	118.3(1)	
N1-B2-N2	118.47(18)	N1-B2-N2	116.3(1)	117.3(1)	
		N2-B3-N3	116.9(1)	119.0(1)	
\emptyset N-B-N	118.8(3)		117.0(9)	118.2(9)	124.0(6)
N1-B1-Cl1/C1	120.12(13)	N1-B1-C1/Cl1	121.7(1)	121.5(1)	
N1-B2-Cl2/C2	120.42(16)	N3-B1-C1/Cl1	120.4(1)	120.2(1)	
N2-B2-Cl2/C2	120.35(17)	N2-B2-C2/Cl2	123.6(1)	121.1(1)	
		N1-B2-C2/Cl2	120.0(1)	121.4(1)	
		N2-B3-C3/Cl3	123.1(1)	120.6(1)	
		N3-B3-C3/Cl3	120.0(1)	120.4(1)	
\emptyset N-B-Cl/C	120.3(2)		121(2)	120.9(6)	117.7(9)

Tab. 4.24: Ausgewählte Bindungslängen und deren Mittelwerte [Å] von den Verbindungen **IVa-c** im Vergleich zu [(Si(CH₃)₃)NBCl]₃ [104].

Bindung	IVa	IVb	IVc	[(Si(CH ₃) ₃)NBCl] ₃ [104]
B1–N1	1.452(2)	1.448(2)	1.453(2)	
B2–N1	1.455(2)	1.475(2)	1.461(1)	
B2–N2	1.456(3)	1.459(2)	1.459(1)	
B3–N2		1.462(2)	1.446(1)	
B3–N3		1.466(2)	1.451(2)	
B1–N3		1.449(2)	1.458(2)	
Ø B–N	1.454(2)	1.46(2)	1.454(8)	1.430(7)
N1–Si1	1.731(2)	1.727(1)	1.750(1)	
N2–Si2	1.729(2)	1.732(1)	1.744(1)	
N3–Si3		1.723(1)	1.746(1)	
Ø N–Si	1.730(1)	1.727(5)	1.747(3)	1.796(6)

Tab. 4.25: Bindungslängen innerhalb der SiCl_mC_{3-m}-Gruppen [Å] und Besetzungsfaktoren s.o.f.(Cl) der Cl/C-Lagen von **IVa-c**.

Bindung	IVa		IVb		IVc	
	s.o.f.(Cl)		s.o.f. (Cl)		s.o.f. (Cl)	
Si1–Cl11/C11	2.0185(10)	1 ^{a)}	1.833(2)	0	1.863(1)	0
Si1–Cl12/C12	2.016(1)	1 ^{a)}	2.056(1)	1	2.084(1)	1
Si1–Cl13/C13	2.0167(9)	1 ^{a)}	2.055(1)	1	1.849(2)	0
	Σ(s.o.f.(Cl)) = 6		Σ(s.o.f.(Cl)) = 2		Σ(s.o.f.(Cl)) = 1	
Si2–Cl21/C21	2.0043(14)	1	2.056(1)	0.965	1.930(1)	0.286
Si2–Cl22/C22	2.0234(9)	1 ^{a)}	2.017(1)	0.814	1.927(1)	0.190
Si2–Cl23/C23	-	-	1.867(2)	0.150	1.989(1)	0.516
	Σ(s.o.f.(Cl)) = 3		Σ(s.o.f.(Cl)) = 1.929		Σ(s.o.f.(Cl)) = 0.992	
Si3–Cl31/C31	-	-	2.044(1)	0.865	1.857(2)	0
Si3–Cl32/C32	-	-	2.057(1)	1	2.079(1)	1
Si3–Cl33/C33	-	-	1.891(2)	0.131	1.865(1)	0
	-		Σ(s.o.f.(Cl)) = 1.996		Σ(s.o.f.(Cl)) = 1	
Ø Si–Cl	2.02(1)		2.056(1)		2.082(3)	
Ø Si–C	-		1.833(2)		1.86(1)	

^{a)} Atome bzw. Atomgruppen liegen aufgrund einer Spiegelebene doppelt vor und werden somit zweifach gezählt.

Weiterhin weisen bei allen drei Borazin-Derivaten die Bor-Atome ebenso Bindungen zu Atomlagen mit einer Mischbesetzung durch Chlor und Kohlenstoff auf, was sich entsprechend scheinbar auf die Bindungslänge auswirkt (Tab. 4.26). Mit Abständen von 1.605(2)-1.703(1) Å liegen die B–Cl/C-Bindungen zwischen der B–C-Bindungslänge in 2,4,6-Trimethylborazin [(CH₃)BNH]₃ (1.52(4) Å [210]) und der B–Cl-Bindungslänge in [(Si(CH₃)₃)NBCl]₃ (1.796(7) Å [104]). Dahingehend führt ein hoher Besetzungsfaktor s.o.f.(Cl) zu längeren B–Cl/C-Abständen. Da die Summe der Besetzungsfaktoren Σ(s.o.f.(Cl)) (Tab. 4.26) bei keinem dieser Derivate ganzzahlig ist, müssen im Kristallgerüst verschieden Bor-substituierte Moleküle [(SiCl_m(CH₃)_{3-m})NB(Cl_n(CH₃)_{1-n})]₃ (m = 0-3) eingebaut worden sein. Die Elementaranalyse von **IVa** und **IVb** (Tab. 4.27) bestätigt sowohl das gewünschte Si : B : N-Verhältnis von nahezu 1 : 1 : 1 als auch die Präsenz von zusätzlichem Kohlenstoff, wobei die berechneten Kohlenstoff-Anteile (**IVa**: n_{C, ber.} = 0.686; **IVb**: n_{C, ber.} = 2.408, Detail s. Tab. 4.26 und Tab. 4.27) mit denen der mittels Heißgasextraktion ermittelten Werte (**IVa**: n_C = 0.64; **IVb**: n_C = 1.92, s. Tab. 4.26) ungefähr übereinstimmen.

Tab. 4.26: B–Cl_nC_{1-n}-Bindungslängen [Å], Besetzungsfaktoren s.o.f.(Cl) der Cl_nC_{1-n}-Lagen und berechnete Stoffmengenverhältnisse n_B : n_{Cl} : n_C von **IVa-c**.

	IVa		IVb		IVc	
	s.o.f.(Cl)		s.o.f.(Cl)		s.o.f.(Cl)	
B1–Cl1/C1	1.678(4)	0.303	1.661(2)	0.220	1.652(2)	0.190
B2–Cl2/C2	1.689(2)	0.320 ^{a)}	1.595(2)	0.048	1.619(2)	0.085
B3–Cl3/C3	-	-	1.605(2)	0.065	1.703(1)	0.283
	Σ(s.o.f.(Cl)) = 0.943		Σ(s.o.f.(Cl)) = 0.333		Σ(s.o.f.(Cl)) = 0.558	
n _B : n _{Cl} : n _C	1 : 0.314 : 0.686		1 : 0.111 : 0.889		1 : 0.186 : 0.814	

^{a)} Atome bzw. Atomgruppen mit liegen aufgrund einer Spiegelebene doppelt vor und werden somit zweifach gezählt.

Tab. 4.27: Elementaranalyse mit Gewichtsanteilen von Si, B, N, C und O [Gew.-%] sowie Stoffmengenverhältnisse n der Verbindungen **IVa** und **IVb** im Vergleich zu den berechneten Werten der hypothetischen Verbindungen **IVa*** [(SiCl₃)NBCl]₃ und **IVb*** [(SiCl₂(CH₃))NBCl]₃.

		Si	B	N	C	O	n _{Si} : n _B : n _N : n _C
IVa	gef.	17.06	6.70	7.44	4.69	0.41	1: 1.02: 0.87: 0.64
IVa*	ber.	14.42	5.55	7.19	0	0	1: 1 : 1 : 0
IVb	gef.	17.59	7.19	8.51	14.52	0.33	1: 1.07: 0.97: 1.92
IVb*	ber.	16.11	6.20	8.04	6.89	0	1: 1 : 1 : 1

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Identifizierung der jeweils vier möglichen verschiedenen Derivate von **IVa-c** (Tab. 4.28, *oben*) in den jeweiligen Massenspektren (s. Anhang) wurde dadurch erschwert, dass die entsprechenden Molekül-Ionen nicht detektiert werden konnten. Zudem waren deren generierten Fragmente durch Abspaltung von Methyl- und Chlorgruppen nicht eindeutig der ursprünglichen Verbindung zuzuordnen, da stets zwei Möglichkeiten zu der entsprechenden Entstehung bestanden (Tab. 4.28, *unten*). Weitere Fragmente belegen die Aufspaltung des Borazinsrings sowie die Abspaltung der Silylgruppen. Wie sich bereits bei der massenspektrometrischen Untersuchung von **IIa-c** zeigte, stören auch hier abgespaltene Chlor- und Methylgruppen die eindeutige Bestimmung der Silylgruppensubstitution. Das Massenspektrum von **IVa** (Abb. 4.21) mit entsprechender Zuordnung (Tab. 4.29) ist hier beispielhaft wiedergegeben.

Tab. 4.28: m/z (relative Intensitäten [%]) von Molekül-Ionen möglicher Derivate in **IVa-c** sowie deren Fragmentierung durch Abspaltung von Cl- und CH₃-Gruppen (EI, 60 eV).

Molekül-Ion	$[R_3N_3B_3Cl_3]^+$	$[R_3N_3B_3Cl_2(CH_3)]^+$	$[R_3N_3B_3Cl(CH_3)_2]^+$	$[R_3N_3B_3(CH_3)_3]^+$
$R = SiCl_m(CH_3)_{3-m}$	m/z	m/z	m/z	m/z
IVa , $m = 3$	584 (0)	564 (0)	543 (0)	523 (0)
IVb , $m = 2$	523 (0)	502 (0)	482 (0)	462 (0)
IVc , $m = 1$	461 (0)	441 (0)	421 (0)	400 (0)

Fragmentierung	$[R_3N_3B_3Cl_3]^+$	$[R_3N_3B_3Cl_2(CH_3)]^+$	$[R_3N_3B_3Cl(CH_3)_2]^+$	$[R_3N_3B_3(CH_3)_3]^+$
Fragment	$[R_3N_3B_3Cl_2]^+$	$[R_3N_3B_3Cl(CH_3)]^+$	$[R_3N_3B_3(CH_3)_2]^+$	
$R = SiCl_m(CH_3)_{3-m}$	m/z	m/z	m/z	
IVa , $m = 3$	548 (15)	528 (100)	508 (54)	
IVb , $m = 2$	488 (0)	466 (14)	446 (52)	
IVc , $m = 1$	426 (2)	406 (29)	384 (52)	

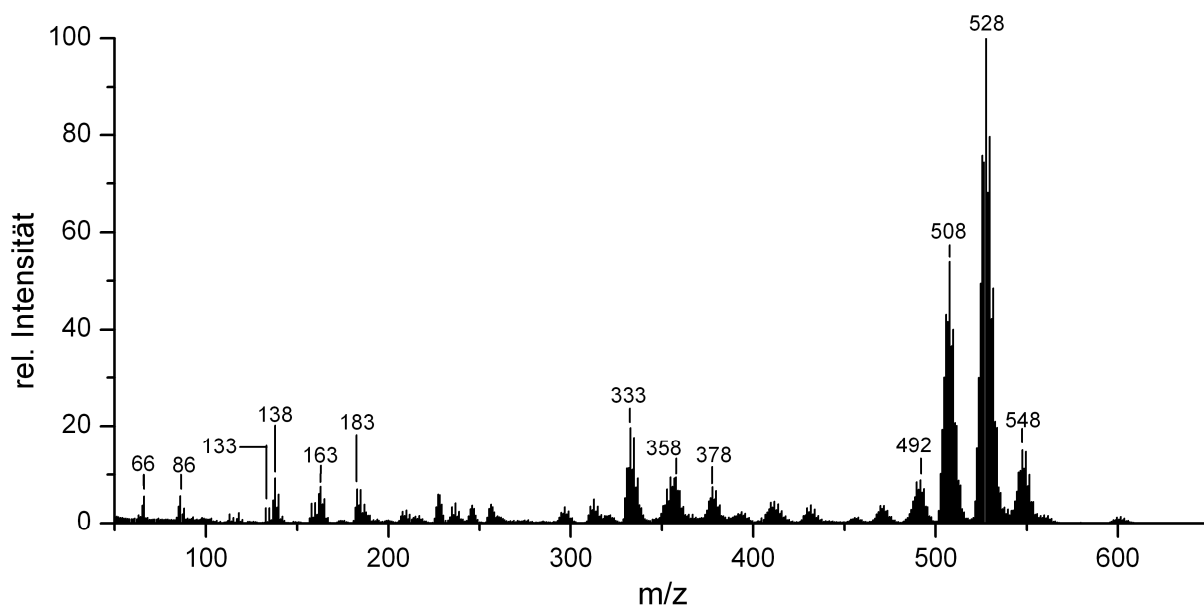


Abb. 4.21: Massenspektrum von **IVa** $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ (EI, 60 eV).

Tab. 4.29: Zuordnung und relative Intensitäten detektierter Fragmente im Massenspektrum von **IVa** $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ (60 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
548	15	[584] - Cl [564] - CH ₃	358	9	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{CH}_3]^+$
528	100	[564] - Cl [543] - CH ₃	333	20	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{CH}_3]^+$
508	54	[543] - Cl [523] - CH ₃	183	7	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiCl}_3]^+$
492	9	[528] - Cl [508] - CH ₃	163	8	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)]^+$
378	7	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2\text{Cl}_7]^+$	138	9	$[\text{BNSiCl}_2(\text{CH}_3)]^+$
			133	3	$[\text{SiCl}_3]^+$
			86	6	$[\text{B}_2\text{NCl}(\text{CH}_3)]^+$
			66	6	$[\text{B}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$

4.5 Umsetzung der Chlor-funktionalisierten Borazin-Derivate $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$, $n = 0-1$) zu keramischen Materialien

4.5.1 Polymerisation von $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$, $n = 0-1$)

Die Überführung der in Kapitel 4.3 dargestellten Borazin-Derivate **IVa-c** in die entsprechenden Polymere **IVa-P**, **IVb-P** und **IVc-P** erfolgte über die Dehydrohalogenierung unter Einsatz von Methylamin im Überschuss. Abgespaltenes Hydrochlorid wurde dabei in Form von Methylammoniumchlorid gebunden und konnte als solches von dem gebildeten Polymer über Filtration abgetrennt werden.

Hierzu erfolgte die tropfenweise Zugabe der jeweiligen Borazin-Derivat-Hexan-Lösung (0.003 mol in 40 mL Hexan) zu einer bei -78 °C vorgelegten Lösung aus 15 mL (0.33 mol) Methylamin und 50 mL Hexan. Nach Erwärmung der Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur wurde das gebildete Methylammoniumchlorid mittels Filtration durch eine G4-Fritte abgetrennt und mit 10 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel konnte bei anschließender Vakuumdestillation entfernt werden, wobei farblose, leicht viskose Polymere zurückblieben.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die so erhaltenen Polymere weisen einen noch niedrigen Vernetzungsgrad auf und lassen sich dementsprechend mit Lösungsmitteln wie Benzol mischen. Aufgrund der geringen Menge an **IVc-P** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen nur an den Polymeren **IVa-P** und **IVb-P** durchgeführt. Die Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren von **IVa-P** und **IVb-P** (Abb. 4.22) erscheinen bei chemischen Verschiebungswerten, welche eine trigonale Umgebung der Bor-Atome durch deren Substituenten anzeigen und im Vergleich zu den eingesetzten Precursoren **IVa,b** etwas zu höherem Feld verschoben sind. Letzteres begründet sich maßgeblich durch die Aminierung der ClBN_2 -Gruppen unter Bildung von BN_3 -Einheiten, die ihrerseits zu einer Vernetzung des polymeren Netzwerks beitragen. Dabei sind in den noch flüssigen Polymeren sowohl endständige Methylamingruppen (27.6-28.8 ppm von $\text{N}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)$ -Einheiten [212, 213]) als auch bereits verbrückende $\text{N}(\text{CH}_3)$ -Einheiten (31.7-34.8 ppm von $\text{N}_2\text{BN}(\text{CH}_3)$ -Einheiten [212, 213]) vorhanden. Dennoch liegt ein Großteil der Bor-Atome als $\text{N}_2\text{B}(\text{CH}_3)$ -Gruppierungen (38.5-38.9 ppm) vor, deren Bindung zu Methylgruppen keine weitere Verknüpfung des Polymers zulassen. Die Aminierung der Chlor-funktionalisierten Silylgruppen führt ebenfalls zu einer Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale. Das Auftreten mehrerer Signale über einen engen Bereich (Abb. 4.23) indiziert die Präsenz von sowohl endständige Methylamingruppen $-\text{NH}(\text{CH}_3)$ - als auch von verbrückenden $\text{N}(\text{CH}_3)$ -Einheiten. Die entsprechenden chemischen

Verschiebungen in **IVa-P** (-34.6 bis -40.0 ppm) liegen im Vergleich zur Literatur bei ähnlichen Werten wie in $\text{Si}(\text{NH}(\text{CH}_3))_4$ (-36 ppm [214]) oder in polymerem $[\text{Si}(\text{NH})\text{N}(\text{CH}_3)]_n$ (-38.9 ppm [215]). Diejenigen in **IVb-P** (-18.2 bis -22.9 ppm) stimmen dabei ebenso mit den Werten in $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NH}(\text{CH}_3))_3$ (-20.0 ppm [216]) überein.

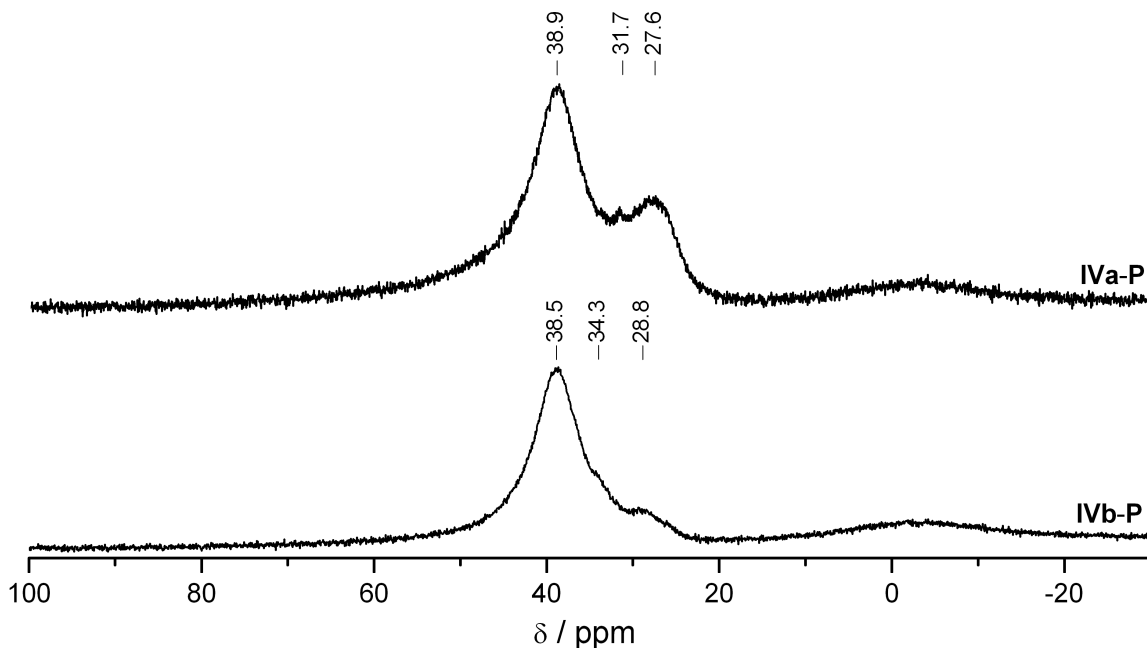


Abb. 4.22: ^{11}B -NMR-Spektren der flüssigen Polymere **IVa-P** (oben) und **IVb-P** (unten) (ohne thermische Behandlung).

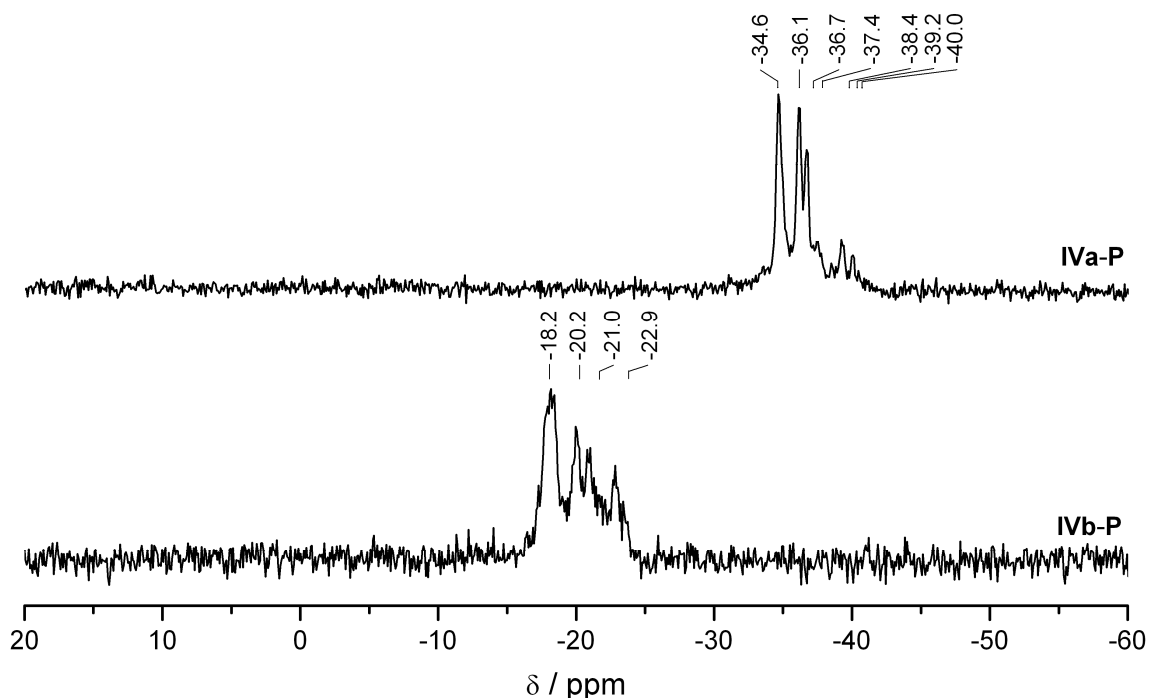


Abb. 4.23: ^{29}Si -NMR-Spektren der flüssigen Polymere **IVa-P** (oben) und **IVb-P** (unten) (ohne thermische Behandlung).

IR-spektroskopische Untersuchung

Durch eine Temperaturbehandlung bis zu 200 °C unter einem leichten Argon-Strom trat bei **IVa-P** und **IVb-P** innerhalb von 16 h eine Verfestigung unter Bildung farbloser Feststoffe ein, wobei das durch die fortschreitende Vernetzung gebildete Methylamin stetig ausgetragen wurde. Demgegenüber benötigte **IVc-P** etwa 3 Tage für eine ausreichende Aushärtung unter gleichzeitiger Annahme einer braunen Färbung.

Die IR-Spektren dieser, infolge der fortgeschrittenen Vernetzung, unlöslichen Polymere (Abb. 4.24) zeigen durch Absorptionen von B–N-Bindungen bei 1360-1379 cm^{-1} und 780-789 cm^{-1} die Präsenz der Borazin-Einheiten innerhalb der Netzwerke. Während nach dem Tempern der Polymere **IVa-P** und **IVb-P** bei 200 °C in den entsprechenden IR-Spektren noch ausgeprägte SiN-Banden (898-924 cm^{-1}) erkennbar sind, weist das Spektrum von **IVc-P** im Bereich zwischen 900 und 950 cm^{-1} nur noch schwache Absorptionen auf. Unter Berücksichtigung der bräunlichen Verfärbung von **IVc-P** und der erkennbaren Schwingung bei 2214 cm^{-1} (ν (SiH)) kann davon ausgegangen werden, dass das Material bereits bei 200 °C einer fortschreitenden thermischen Zersetzung unter Umlagerungen von Bindungen unterlag. Polymere, welche aus $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NBCl})_3]$ und Ammoniak oder HMDS erhalten wurden, sind darauf ausgelegt, sich unter Abspaltung der endständigen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen

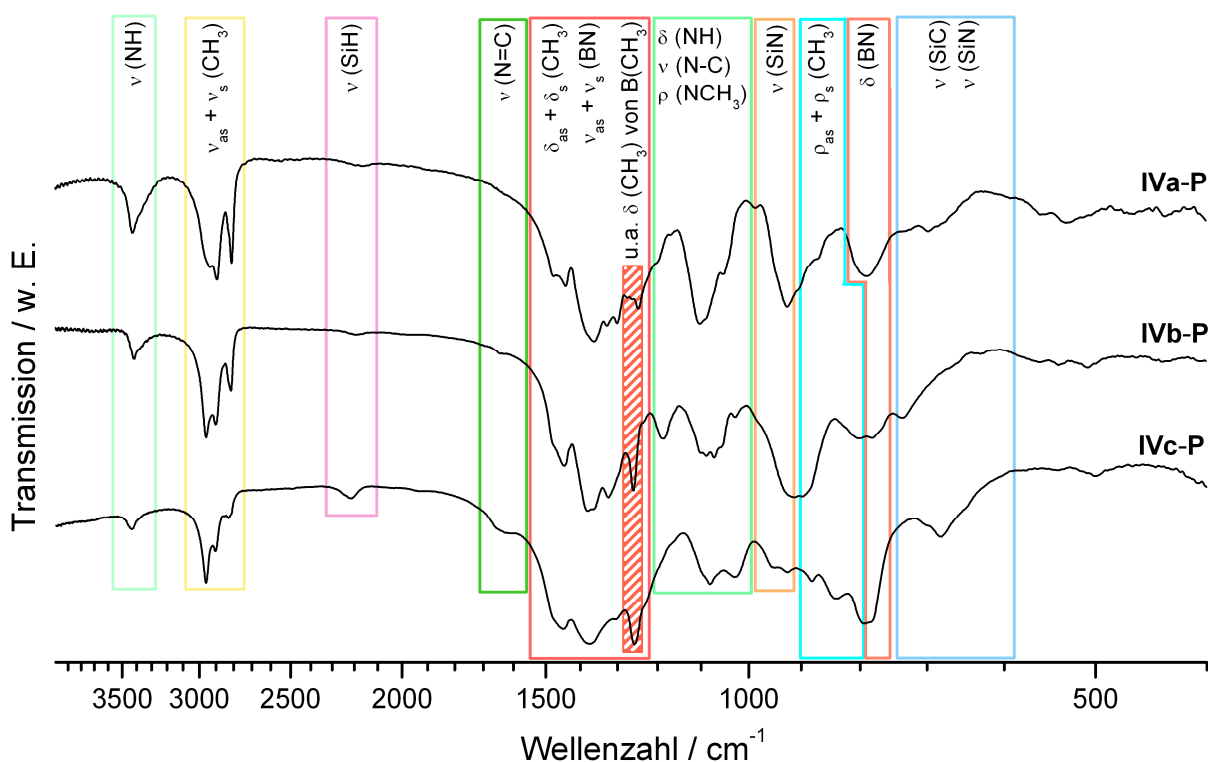


Abb. 4.24: IR-Spektren der bei 200 °C getemperten Polymere **IVa-P** (oben), **IVb-P** (mittig) und **IVc-P** (unten).

zu Bornitrid umzuwandeln [217, 218]. Dieser Prozess findet bereits bei Temperaturen von 200 °C statt [218], so dass es nachvollziehbar ist, dass die ungenügend vernetzten Silylgruppen in **IVc-P** bei ähnlichen Bedingungen ebenso aus dem Material entfernt werden können.

Thermogravimetrische Analyse der Polymere IVa-c-P

Mittels thermogravimetrischer Analysen wurde untersucht, in wie weit sich die unterschiedliche Anzahl an Vernetzungsstellen in den Precursoren **IVa-c** auf die Massenverluste während der einzelnen Pyrolysestufen der jeweiligen Polymere und somit auf die entsprechende keramische Ausbeute auswirkt. Die Polymere **IVa-c-P** durchliefen dabei im Temperaturbereich zwischen 25 und 1350 °C jeweils drei Abbaustufen (Abb. 4.25-4.26), welche charakteristisch für alle mit Methylamin polymerisierten Precursoren sind [5, 14, 112, 130, 161, 219]. Anhand der massenspektrometrisch analysierten Spaltprodukte von **IVa-P** und **IVb-P**, welche vergleichbar und damit auch auf **IVc-P** übertragbar sind, können Rückschlüsse auf die Prozesse während der Umsetzung zur Keramik getroffen werden.

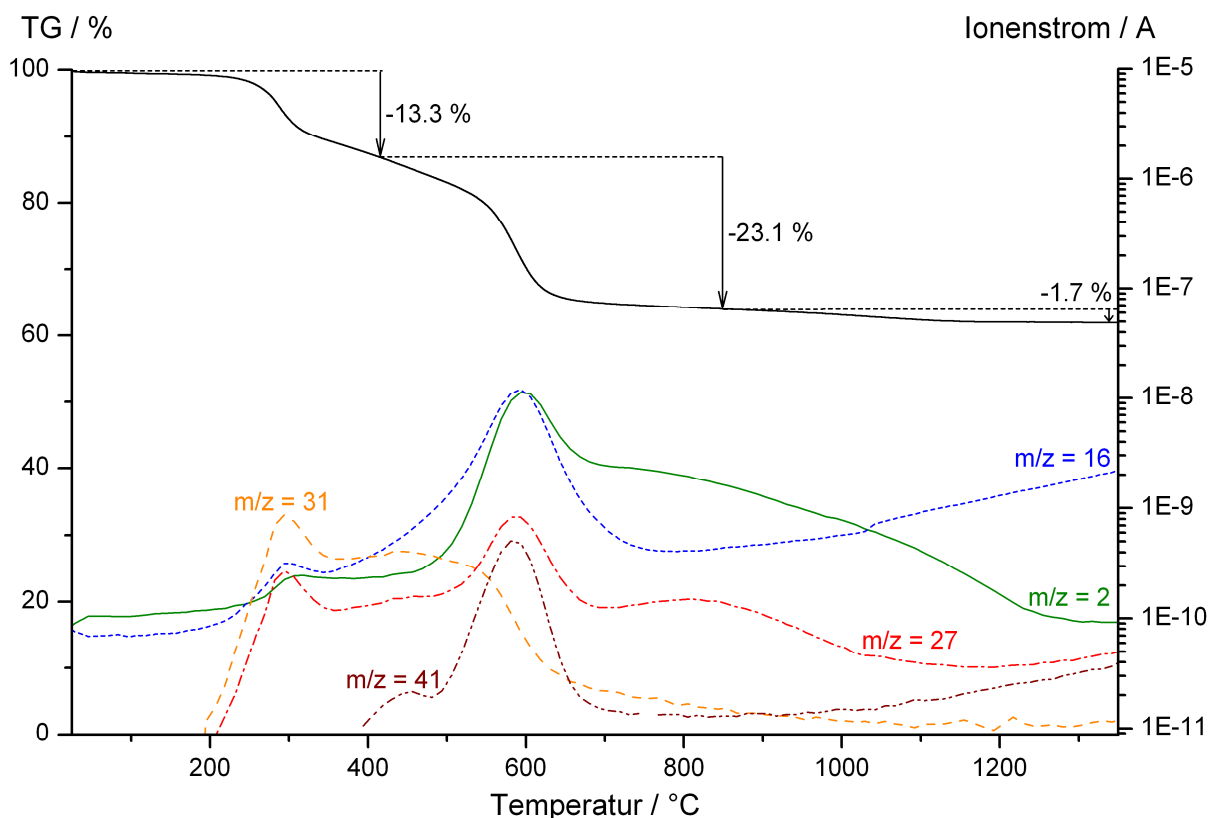


Abb. 4.25: TG-Kurve und detektierte Massenspuren (m/z) vom Polymer **IVa-P** (bei 200 °C vorgetempert).

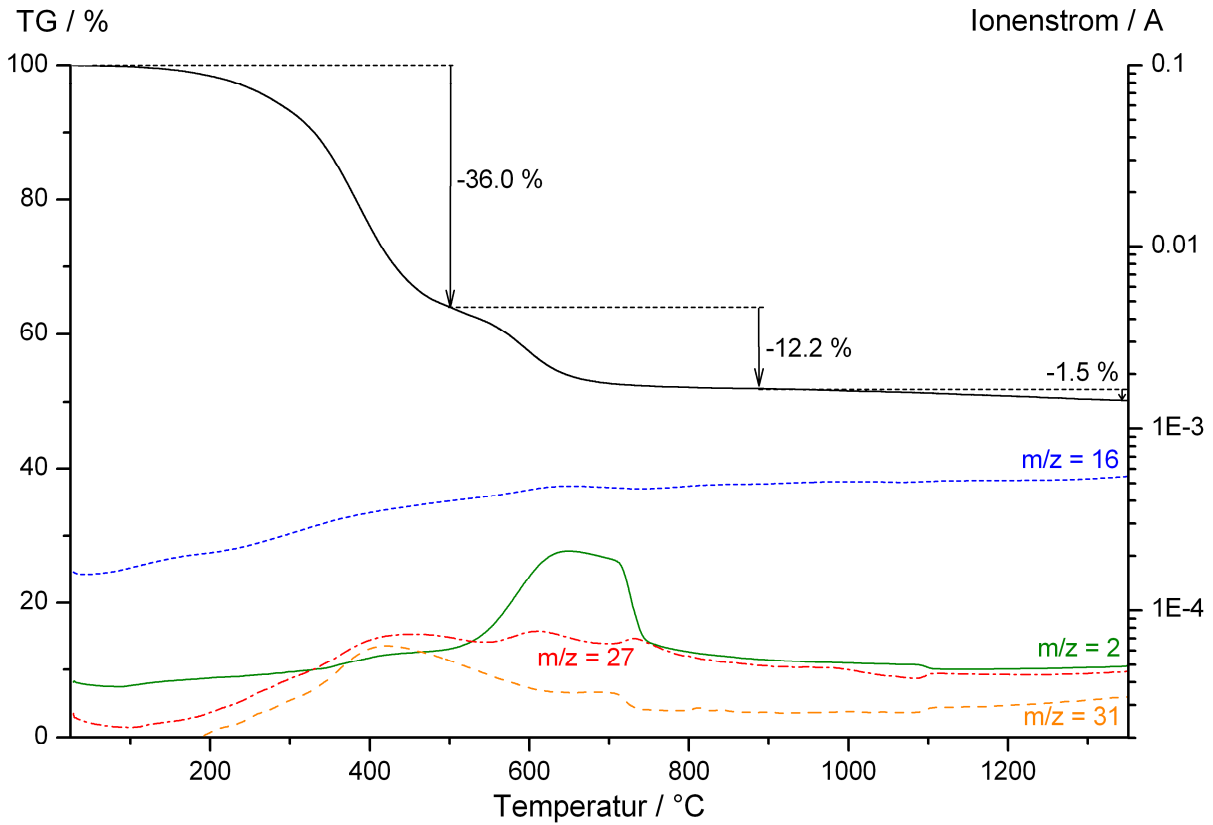


Abb. 4.26: TG-Kurve und detektierte Massenspuren (m/z) vom Polymer **IVb-P** (bei 200 °C vorgetempert).

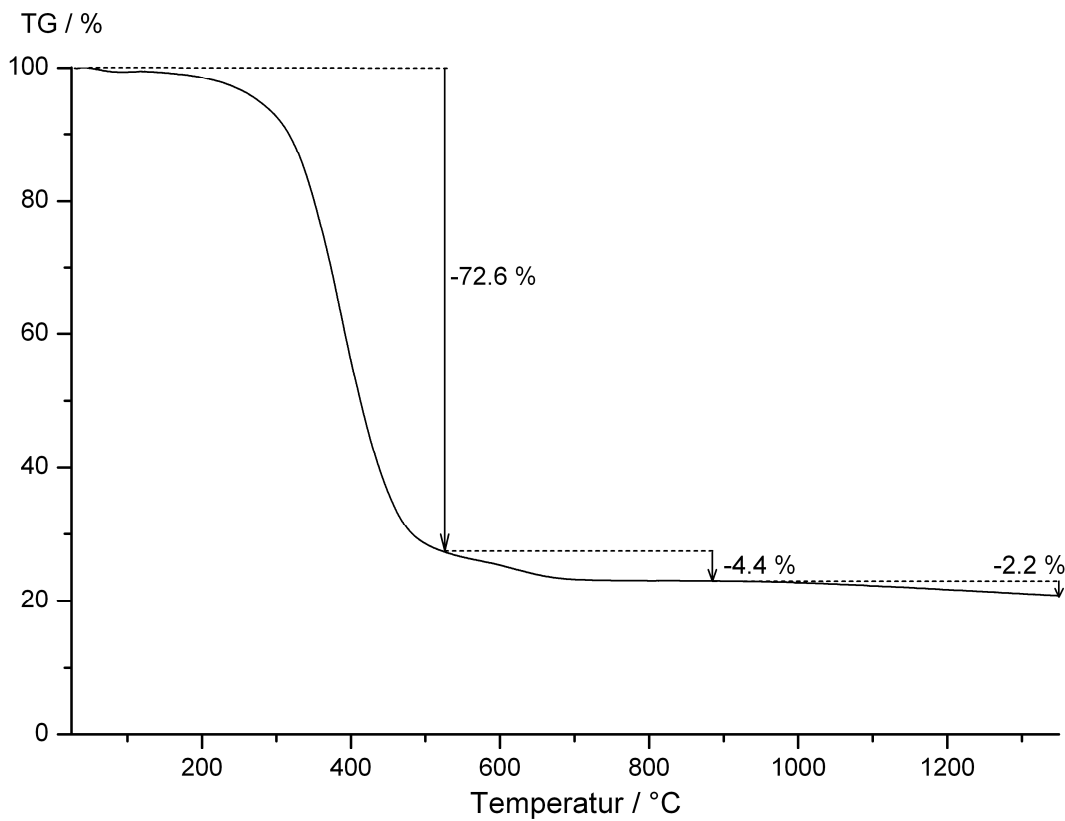


Abb. 4.27: TG-Kurve vom Polymer **IVc-P** (bei 200 °C vorgetempert).

Tab. 4.30: Masseverluste [%] während der TG-Analyse im Argon-Strom zwischen 25 und 1350 °C (jeweilig angegebene Temperaturbereiche ± 50 °C), keramische Ausbeuten von **IVa-c-P** [%] und Anzahl an Vernetzungsstellen $\Sigma(m_{\text{Cl}}, n_{\text{Cl}})$ in den Borazin-Derivaten **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$).

Polymer	25-500 °C	500-900 °C	900-1350 °C	keramische Ausbeute	$\Sigma(m_{\text{Cl}}, n_{\text{Cl}})$
IVa-P	13.3	23.1	1.7	61.9	9.942
IVb-P	36.0	12.2	1.5	50.3	6.258
IVc-P	72.6	4.4	2.2	20.8	3.550

Bis 500 °C wird hauptsächlich Methylamin ($m/z = 31$) abgespalten und beruht auf eine fortschreitende Vernetzung der Materialien unter Abbau endständiger Methylamingruppen. Die Detektierung von Blausäure ($m/z = 27$), Wasserstoff ($m/z = 2$), Methan ($m/z = 16$) und Acetonitril ($m/z = 41$) bis 800 °C deuten auf eine Zersetzung der Polymere unter Umlagerung von Bindungen innerhalb des Netzwerks hin. Die prozentualen Massenverluste (Tab. 4.30) in den ersten beiden Stufen scheinen mit der Anzahl an vorgegebenen Vernetzungsstellen (Si-Cl, B-Cl) in den Precursoren zu korrelieren (Anzahl an Cl-Funktionen in **IVa**: 9.942, **IVb**: 6.258, **IVc**: 3.550). Mit abnehmender Anzahl an Cl-Funktionen sinkt die Tendenz zur Vorvernetzung bei Temperaturen bis 200 °C, so dass mehr endständige, thermolabile Amingruppen $-\text{NH}(\text{CH}_3)$ im Polymer verbleiben. Diese werden aber bis zu einer Temperatur von 500 °C als Methylamin abgespalten. Demgegenüber erhöht sich bei verstärkter Vorvernetzung bis 200 °C der Anteil verbrückender Methylamingruppen $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, welche unterhalb von 500 °C noch intakt bleiben. Bei höheren Temperaturen werden deren Methylgruppen jedoch zum Großteil abgespalten und in Form von Methan aus dem System entfernt. Zudem können vorhandene N-H-Gruppen ebenso mit Si-CH₃- oder Si-H-Einheiten unter Abgabe von Methan oder Wasserstoff reagieren [220].

4.5.2 Pyrolyse und Charakterisierung der Keramiken

Die thermische Behandlung der Polymere **IVa,b-P** aus den Precursoren **IVa,b** führt in einer Argon-Atmosphäre zu schwarz glänzenden, schaumartig aufgeblähten keramischen Materialien **IVa,b-K**. Die jeweilige Pyrolyse erfolgte nach folgendem Temperaturprogramm:

1. Stufe: 25-300 °C mit 100 K·h⁻¹, 3 h Haltezeit
 2. Stufe: 300-900 °C mit 100 K·h⁻¹, 3 h Haltezeit
 900-25 °C mit 300 K·h⁻¹
 3. Stufe: 25-1400 °C, mit 300 K·h⁻¹, 3 h Haltezeit
 1400-25 °C, mit 300 K·h⁻¹

Im Gegensatz dazu verflüchtigte sich das Polymer **IVc-P** während der Pyrolyse bis 900 °C vollständig.

Trotz der Vorbehandlung bei 200 °C, bei dem unter Methylaminabspaltung eine intensivere Vernetzung des polymeren Netzwerks erzielt und die Menge an flüchtigen Spaltprodukten reduziert werden sollte, waren die Polymere noch nicht unschmelzbar vernetzt. Das aufgeschäumte Aussehen der Keramiken deutet darauf hin, dass bei Temperaturen über 200 °C das Material nochmals erweichte und sich durch die gebildeten Pyrolysegase aufblähte. Dieser Zustand wurde während der anschließenden Erhärtung beibehalten. Während dieses Prozesses können zudem kleinere Gasmengen zur Ausbildung abgeschlossener Poren führen. Deren Präsenz wird durch den Dichteunterschied zwischen ungemörsertem und gemörsertem Material der Keramik **IVa-K** angezeigt (Tab. 4.31).

Tab. 4.31: Gemessene Dichten ρ [g·cm⁻³] der gemörserten Keramiken **IVa-K** und **IVb-K** sowie von der ungemörserten Keramik **IVa-K**.

Keramik	$\rho_{\text{ungemörsert}}$	$\rho_{\text{gemörsert}}$
IVa-K	1.73	1.80
IVb-K	n. A.	2.07

n. A.: nicht analysiert.

IR-spektroskopische Analyse der pyrolysierten Polymere und getemperten Keramiken

Die bei 900 °C pyrolysierten Polymere **IVa,b-P** weisen analog zur Umsetzung des TADB-Polymers [5, 161] die für die Pyrolyse von Polyborosilazanen charakteristische Si–H-Valenzschwingung auf [72] (Abb. 4.28, oben und 4.29, oben). Dies indiziert den Vollzug von Bindungsspaltungen und -neubildungen. Die Entfernung von Wasserstoff aus dem Netzwerk erfolgt nahezu vollständig im Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C. Weitere Banden bei vergleichbaren Wellenzahlen erscheinen sowohl bei den bei 900 °C behandelten Materialien als auch bei den bei 1400 °C ausgelagerten Keramiken (Abb. 4.28 und 4.29). Weiterhin belegen intensive und stark verbreiterte Banden der B–N-Schwingungen bei 1310-1398 cm⁻¹ sowie bei 768-802 cm⁻¹ die Anwesenheit von Borazinringen, welche somit ausgehend von den borazinhaltigen Precursoren in das Netzwerk integriert werden konnten. Zudem sind die Si–N-Bindungen über die Banden

zwischen $942\text{-}1023\text{ cm}^{-1}$ identifizierbar. Die Bindung von Kohlenstoff an Stickstoff lässt sich sowohl über die Schwingungen ν (N=C) zwischen $1579\text{-}1629$ als auch über ν (N-C) zwischen $1196\text{-}1262\text{ cm}^{-1}$ nachweisen [160].

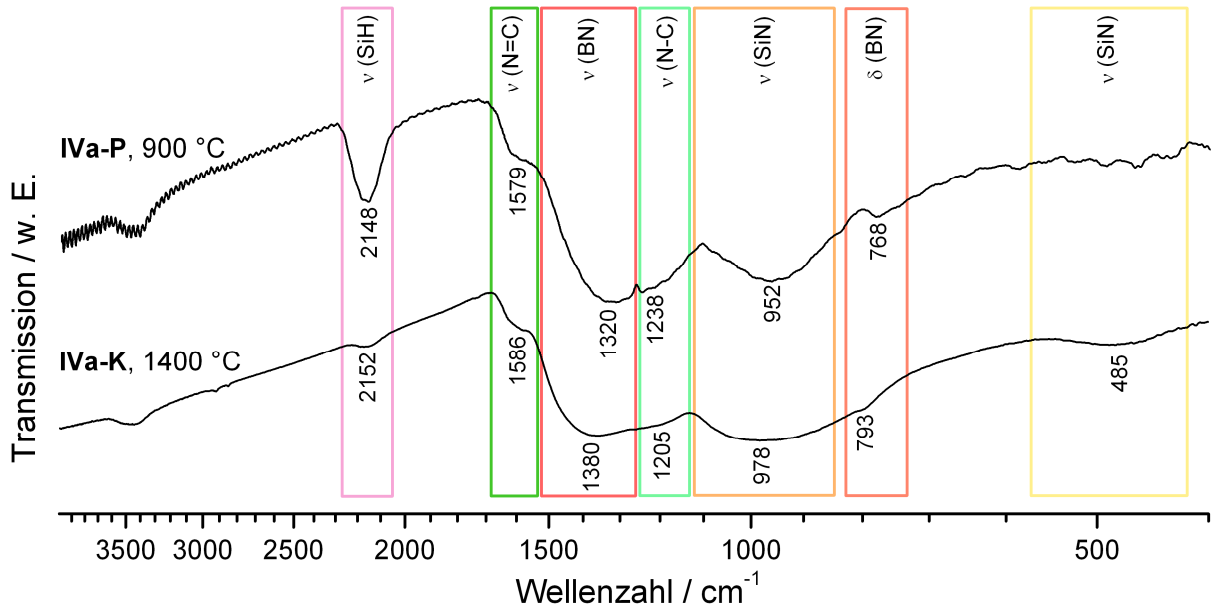


Abb. 4.28: IR-Spektren des bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pyrolysierten Polymers **IVa-P** (oben) und der bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgelagerten Keramik **IVa-K** (unten).

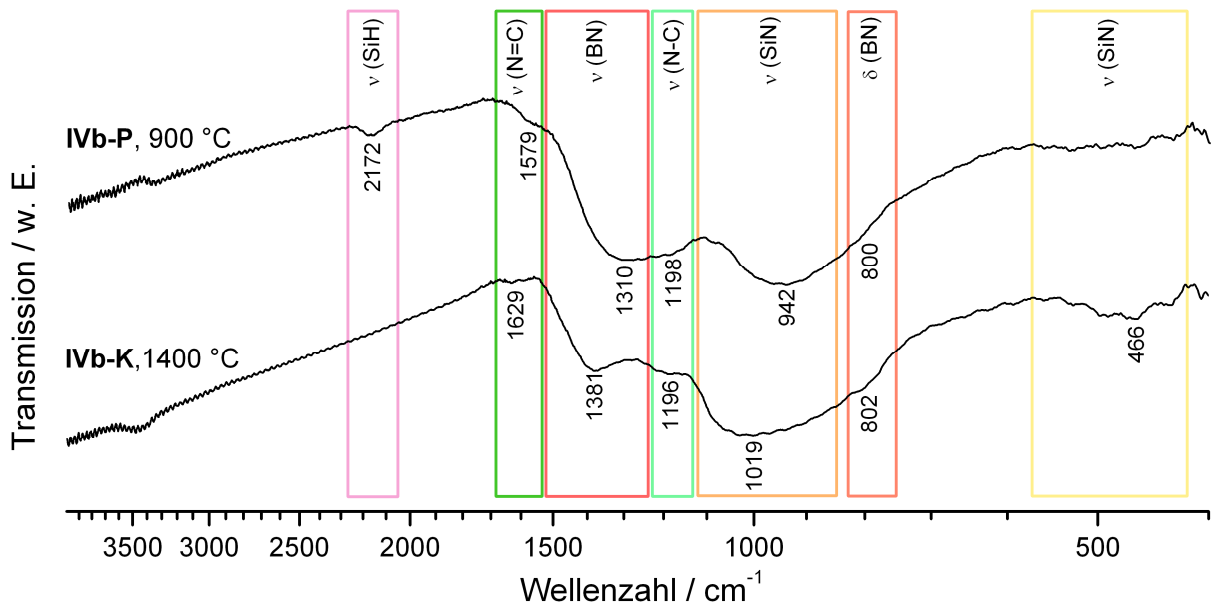


Abb. 4.29: IR-Spektren des bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pyrolysierten Polymers **IVb-P** (oben) und der bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgelagerten Keramik **IVb-K** (unten).

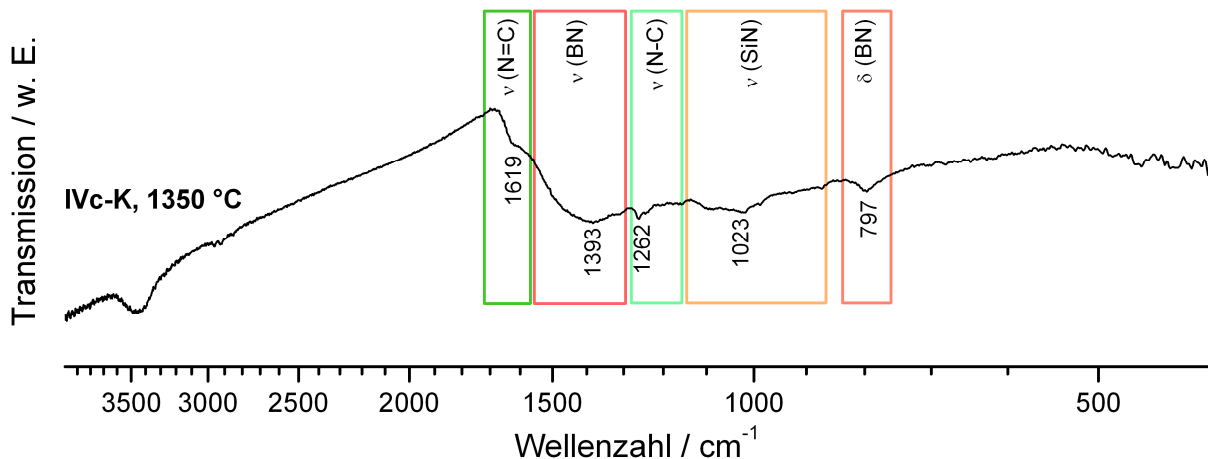


Abb. 4.30: IR-Spektrum der **IVc-Keramik** aus der TG-Untersuchung des Polymers **IVc-P** (1350 °C, 3h).

Elementaranalyse der Keramiken **IVa,b-K**

Anhand der Elementaranalysen von **IVa,b-K** (Tab. 4.32) ist ersichtlich, dass bei der Überführung der hier hergestellten Vorläufermoleküle **IVa,b** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 2, 3$) in die entsprechenden Keramiken das vorbestimmte Si : B-Verhältnis beibehalten werden konnte. Demgegenüber erleiden Keramiken, welche sich von borazinhaltigen Precursoren der Art $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{-NH-BN}]_3$ mit $m = 2, 3$ [15] ableiten lassen, einen erheblichen Verlust an Silicium von bis zu 40 Gew.-% während des Keramisierungsprozesses [15]. Es wird vermutet, dass der Austrag von Silicium während der Pyrolyse bis 900 °C in Form von flüchtigen Silazanen erfolgt [69, 193]. Dahingehend ist eine ausreichend hohe Vernetzung der Silyleinheiten für eine Reduzierung endständiger, labiler Gruppen notwendig. Dies konnte in **IVa,b-P** realisiert werden, wobei die direkte Bindung der Silyleinheiten an den Borazinring scheinbar einer möglichen Silazanspaltung im Zuge der Pyrolyse vorbeugt [15]. Im Fall von **IVc-P** erfolgte die Vernetzung innerhalb des Netzwerks über Silylgruppen nur unzureichend. Demzufolge neigte dieses Polymer bei einer thermischen Behandlung infolge mangelnder Vernetzung zur vollständigen Verflüchtigung bei Temperaturen bis 900 °C, so dass die Elementaranalyse einer entsprechenden Keramik nicht möglich war.

Tab. 4.32: Elementgehalte von **IVa,b-K** [Gew.-%].

Keramik	Si	B	N	C	O	Summenformel
IVa-K	31.15	11.67	45.08	11.44	1.25	$\text{Si}_{1.00}\text{B}_{1.02}\text{N}_{3.04}\text{C}_{0.90}\text{O}_{0.08}$
IVb-K	30.64	11.51	38.86	17.86	0.85	$\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.55}\text{C}_{1.37}\text{O}_{0.05}$

Tab. 4.33: Elementare Zusammensetzung ausgewählter Precursoren mit Si-N-B-Verbrückung und der daraus erhaltenen Keramiken.

Precursor	Elementare Zusammensetzung		Quelle
	Precursor	Keramik	
SiCl ₃ -NH-BCl ₂	SiBNCl ₅ H	Si _{0.98} B _{1.00} N _{2.31} C _{0.77} O _{0.03}	[72]
SiCl ₃ -N(BCl ₂) ₂	SiB ₂ NCl ₇	Si _{0.55} B _{1.00} N _{1.47} C _{0.81} O _{0.19}	[72]
(SiCl ₃) ₂ N-BCl ₂	Si ₂ BNCl ₅	Si _{1.00} B _{0.52} N _{1.10} C _{0.90} O _{0.10}	[72]
[(SiCl ₃)-NH-BN] ₃	SiBN ₂ Cl ₃ H	Si _{1.00} B _{1.44} N _{2.20} C _{0.92} O _{0.21}	[15]
[(SiCl ₃)NB(Cl _{0.314} (CH ₃) _{0.686}) ₃ (IVa)	SiBNC _{0.7} Cl _{3.3} H _{2.1}	Si _{1.00} B _{1.02} N _{3.04} C _{0.90} O _{0.08} (IVa-K)	a)
SiCl ₃ -N(CH ₃)-BCl ₂	SiBNCCl ₅ H ₃	Si _{0.91} B _{1.00} N _{2.28} C _{1.70} O _{0.11}	[71, 72]
[(SiCl ₂ (CH ₃))NB(Cl _{0.111} (CH ₃) _{0.889}) ₃ (IVb)	SiBNC _{1.9} Cl _{2.1} H _{5.7}	Si _{1.00} B _{0.98} N _{2.55} C _{1.37} O _{0.05} (IVb-K)	a)
[(SiCl ₂ (CH ₃))-NH-BN] ₃	SiBN ₂ CCl ₂ H ₄	Si _{1.00} B _{1.66} N _{2.84} C _{1.12} O _{0.10}	[15]
(SiCl ₂ (CH ₃))-NH-BCl ₂	SiBNCCl ₄ H ₄	Si _{1.00} B _{0.88} N _{2.77} C _{1.66} O _{0.26}	[69]

a) vorliegende Arbeit.

Bei Si/B/N/C-Keramiken, welche aus Kohlenstoff-freien Precursoren hergestellt wurden, standen nur N-gebundene Methylgruppen im Polymer als Kohlenstoff-Quelle zur Verfügung [15, 72]. In Anwesenheit von Si-CH₃-Einheiten im Vorläufermolekül kann der C-Anteil erheblich gesteigert werden [15, 69] (Tab. 4.33). Dementsprechend besitzt **IVb-K** einen höheren Kohlenstoff-Gehalt als **IVa-K**. Verglichen mit anderen keramischen Materialien, welche sich aus Precursoren mit ausschließlich SiCl₃-Gruppen ableiten [15, 72], wird in **IVa-K** trotz der B(CH₃)-Einheiten im Precursor **IVa** keine Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils nachgewiesen. Weiterhin ist ersichtlich, dass sich das C : Si-Verhältnis bei Überführung vom Precursor **IVb** in die Keramik **IVb-K** verkleinert, während sich dieses in anderen Precursor-Keramik-Systemen mit SiCl₂(CH₃)-Gruppen im Vorläufermolekül [15, 69] erhöht (Tab. 4.33). Außerdem enthält **IVa-K** mit einem Gehalt von 45 Gew.-% noch überdurchschnittlich viel Stickstoff. Im Vergleich zu **IVa-K** resultiert die Modifizierung der Silyl-Einheiten mit Methylgruppen in Form von SiCl₂(CH₃)-Gruppen in **IVb-K** zu einer Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils unter Reduzierung des Stickstoff-Gehalts.

Festkörper-NMR-Untersuchungen an den Keramiken IVa,b-K

Die ¹¹B-MAS-NMR-Spektren der Keramiken **IVa,b-K** (Abb. 4.31) zeigen Signale mit nahezu gleicher chemischer Verschiebung und einheitlicher Linienform, die die Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung widerspiegelt. Diese deuten auf eine trigonal planare

BN₃-Umgebung der Bor-Atome hin [193, 221] und zeigt, dass während der Pyrolyse der eingesetzten Polymere **IVa,b-P** alle BN₂C-Einheiten in BN₃-Gruppierungen umgewandelt wurden. Gegenüber den ²⁹Si-Spektren von **IVa,b-P** (Abb. 4.23) erscheint in den einzelnen ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von **IVa,b-K** (Abb. 4.32) jeweils ein stark verbreitertes Signal bei -46.2 ppm in **IVa-K** beziehungsweise bei -47.5 ppm in **IVb-K**. Durch Vergleich mit entsprechenden Spektren von Si₃N₄ [222] und SiC [146, 223] liegen demnach in beiden Keramiken vorwiegend SiN₄-Einheiten in einem amorphem Netzwerk vor [193, 222-224]. Bei genauerer Betrachtung des ²⁹Si-MAS-Signals von **IVb-K** ist allerdings eine leichte Verbreiterung von dessen Basis in Richtung höherer Verschiebungswerte erkennbar und deutet darauf hin, dass Silicium zu geringen Anteilen offenbar noch in SiN₃C-Umgebungen vorliegt [69, 130, 193, 224-226]. Entsprechend der Pyrolyse von Polysilazanen [220] können im Verlauf der thermischen Behandlung die in SiN₃C-Einheiten vorhandenen, endständigen Methylgruppen entweder durch Reaktion mit anderen Silylgruppen in N₃Si-CH₂-SiN₃-Brücken übergehen oder durch die Umsetzung mit H-NSiN₂C-Gruppen unter Methanabspaltung in N₃Si-N-SiN₂C-Brücken transformiert werden. Erstere Reaktion findet dabei bei Temperaturen bis 500 °C statt, während letztere unter Zunahme des Anteils von SiN₄-Einheiten bei höheren Temperaturen abläuft [220]. Letztlich stehen die hier erhaltenen Ergebnisse der MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **IVa-K** und **IVb-K** im Einklang mit den Resultaten entsprechender Vermessungen von bereits veröffentlichten Si/B/N/C-Materialien [14-16, 69, 75, 130, 141, 161].

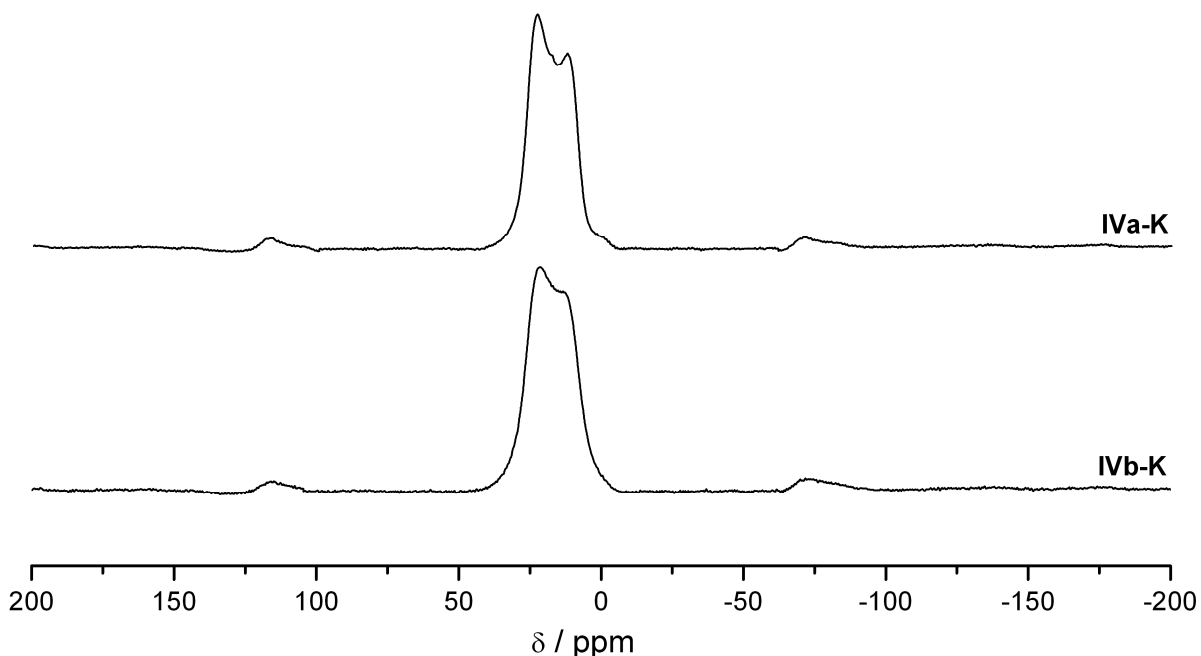


Abb. 4.31: ¹¹B-MAS-NMR-Spektren von den Keramiken **IVa-K** (oben) und **IVb-K** (unten) mit Rotationsseitenbanden.

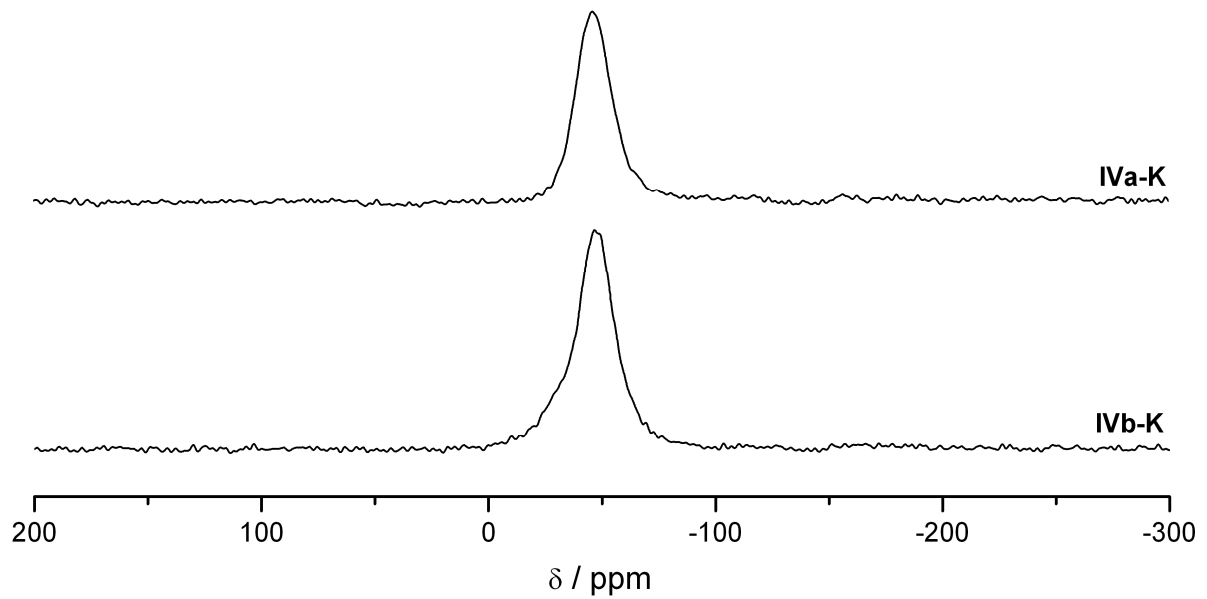


Abb. 4.32: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Keramiken **IVa-K** (*oben*) und **IVb-K** (*unten*).

Hochtemperaturbeständigkeit und Kristallisationsverhalten der Keramiken **IVa,b-K**

Die keramischen Materialien **IVa-K** und **IVb-K** zeigen im gemahlene Zustand bei Temperaturen über 1400 °C ein ähnliches thermisches Verhalten (**IVa-K**: Abb. 4.33, *unten*; **IVb-K**: Abb. 4.34). Bei einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ setzt jeweils oberhalb von 1500 °C deren Zersetzung unter erheblichem Masseverlust ein. Grobe Stücke von **IVa-K**, welche direkt nach der Pyrolyse und Auslagerung bei 1400 °C erhalten wurden, weisen demgegenüber eine höhere Beständigkeit auf (Abb. 4.34, *oben*). Dabei trat erst ab 1848 °C ein rapider Gewichtsverlust ein. Dieser ging auf eine explosionsartige Freisetzung von Gasen aus dem Material und der dadurch hervorgerufenen Entfernung von Probenmaterial aus dem Tiegel zurück.

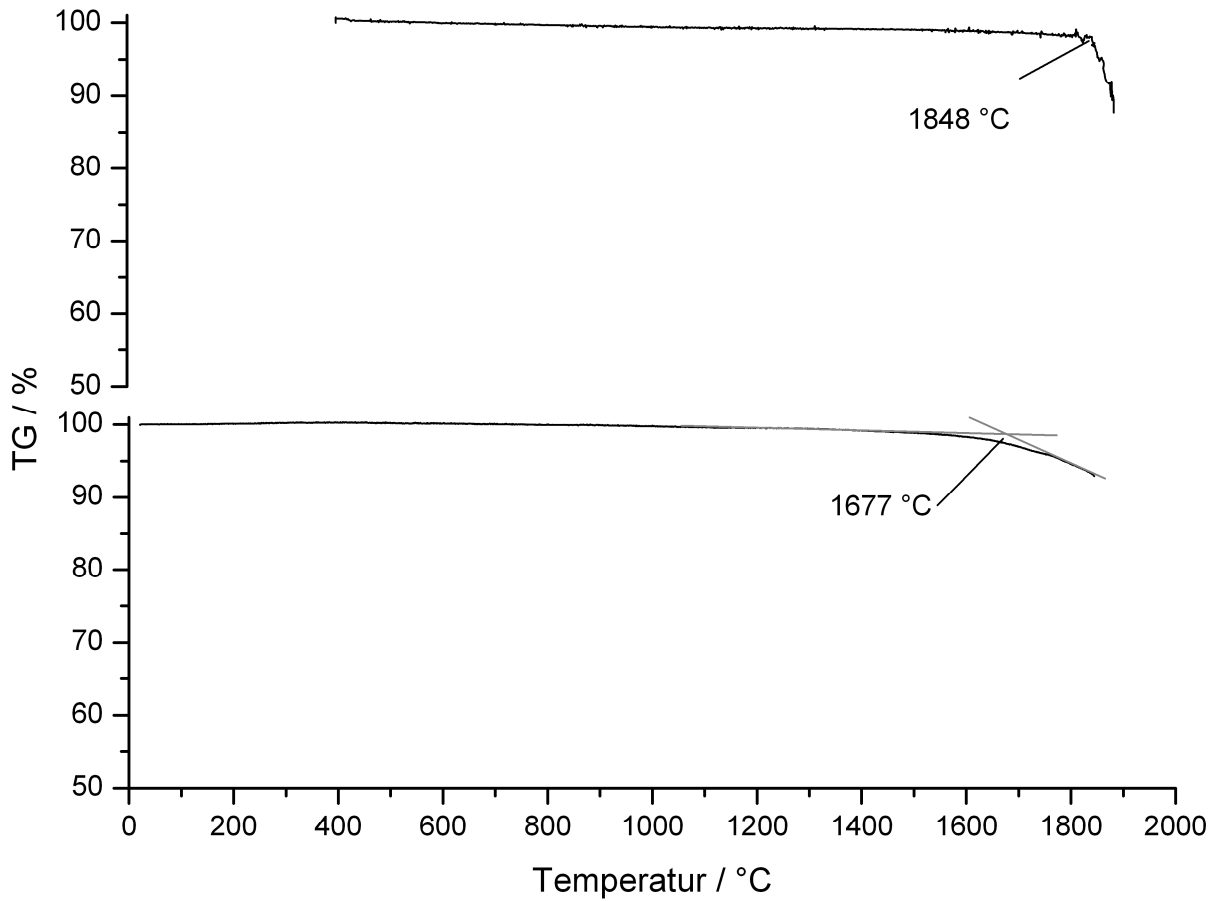


Abb. 4.33: Hochtemperatur-TG-Kurve von **VIa-K** in Form von groben Bruchstücken (10 K·min⁻¹, Ar-Strom, *oben*) und gemahlenem Material (10 K·min⁻¹, He-Strom, *unten*).

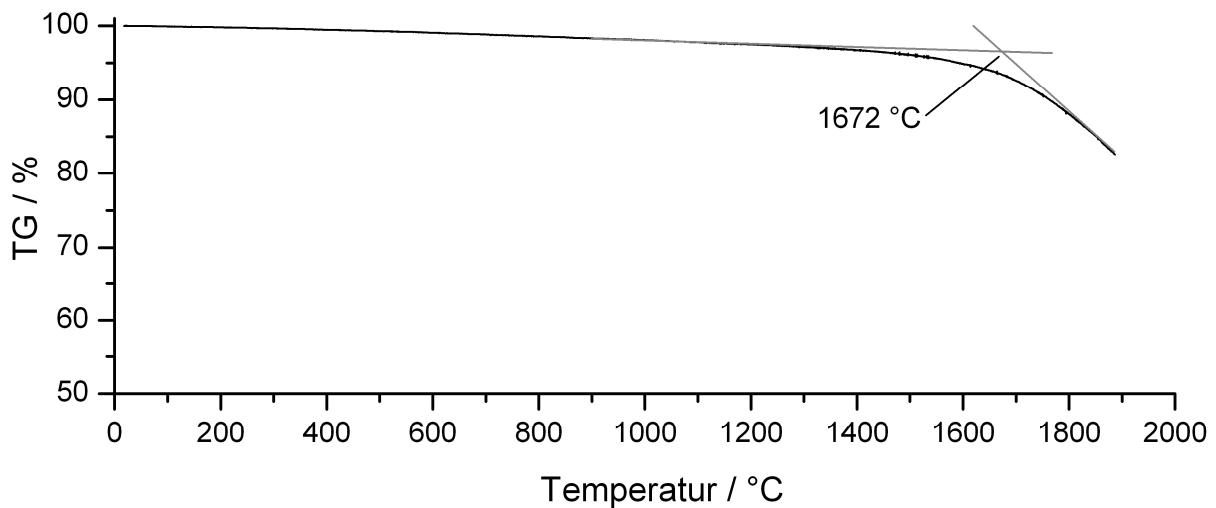


Abb. 4.34: Hochtemperatur-TG-Kurve von gemahlenem **VIb-K** (10 K·min⁻¹, He-Strom).

Eine genauere Aussage über die Hochtemperaturstabilität von **IVa-K** und **IVb-K** kann bei Berücksichtigung der Bildung kristalliner Phasen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur getroffen werden. **IVa-K** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{1.02}\text{N}_{3.04}\text{C}_{0.90}\text{O}_{0.08}$) besitzt insofern ein für Kohlenstoff-arme Si/B/N/C-Systeme charakteristisches Kristallisationsverhalten (vgl. ($\text{SiBN}_{2.3}\text{C}_{0.8}$ [13], $\text{Si}_{1.00}\text{B}_{1.44}\text{N}_{2.20}\text{C}_{0.92}\text{O}_{0.21}$ [15], $\text{Si}_{0.55}\text{B}_{1.00}\text{N}_{1.47}\text{C}_{0.81}\text{O}_{0.19}$ [72]), als dass neben Siliciumcarbid und Bornitrid auch elementares Silicium im Zuge der Zersetzung auskristallisierte (Abb. 4.35). Letzteres ist eine Folge der thermischen Labilität von größeren Siliciumnitrid-haltigen Regionen [141, 166] und tritt hier bei Temperaturen von 1660 °C ein. Parallel zu diesem Effekt konnten zudem Bornitrid-Reflexe nachgewiesen werden, was auf einen kompletten Zusammenbruch des amorphen Netzwerks schließen lässt. Die gegenüber **IVa-K** veränderte chemische Zusammensetzung von **IVb-K** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.55}\text{C}_{1.37}\text{O}_{0.05}$) äußerte sich in einer Erhöhung der Kristallisationsstabilität, wobei Siliciumcarbid-Phasen zwischen 1560 und 1600 °C detektiert wurden (Abb. 4.36). Die Zersetzung des amorphen Netzwerks setzte hier erst oberhalb von 1660 °C ein und wurde durch das Auftreten kristalliner BN- und Si_3N_4 -Phasen angezeigt.

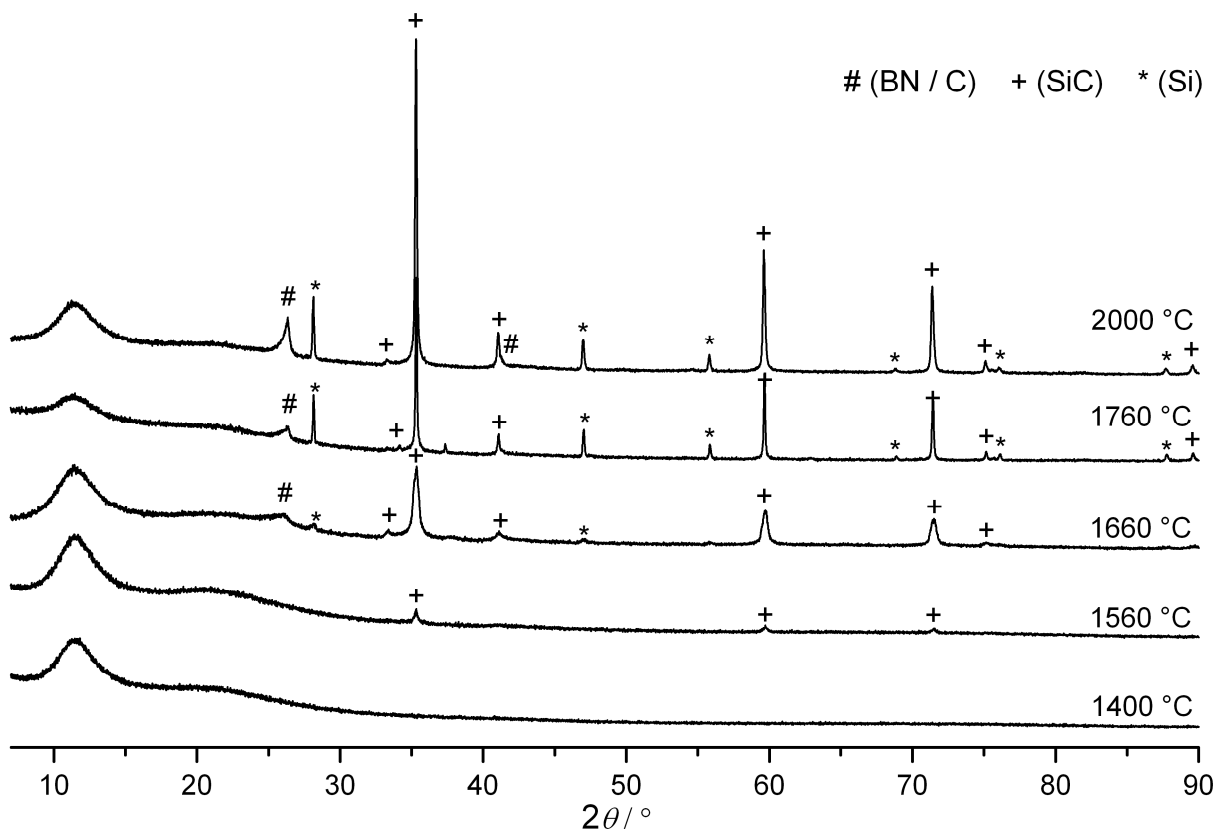


Abb. 4.35: Einfluss der Auslagerungstemperatur (Haltezeit jeweils 3 h bzw. ohne Haltezeit bei 2000 °C) auf das Kristallisationsverhalten von **IVa-K**.

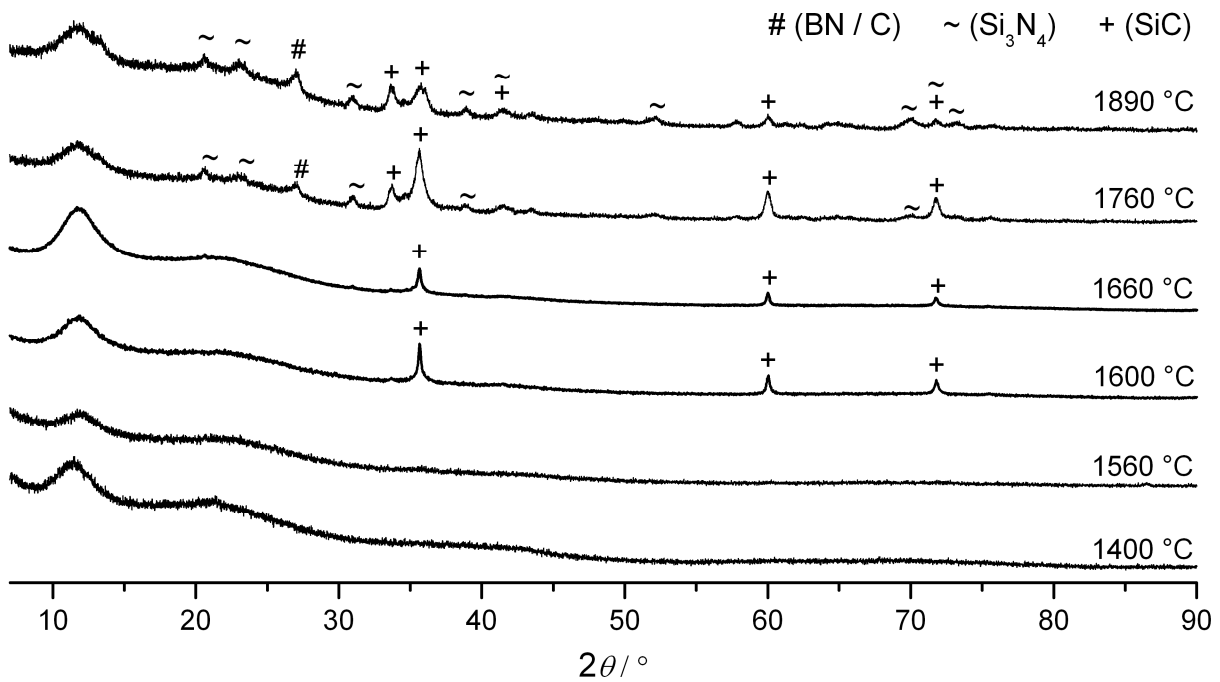


Abb. 4.36: Einfluss der Auslagerungstemperatur (Haltezeit jeweils 3 h bzw. ohne Haltezeit bei 1890 °C) auf das Kristallisationsverhalten von **IVb-K**.

Das aus der Polymerisation von **IVc** mit Methylamin pyrolysierte und während der TG-Analyse bei 1350 °C über 3 h im Argonstrom ausgelagerte Material wies erwartungsgemäß einen amorphen Zustand auf (Abb. 4.37). Aufgrund der geringen Probenmenge waren keine weiteren Untersuchungen zur thermischen Stabilität möglich.

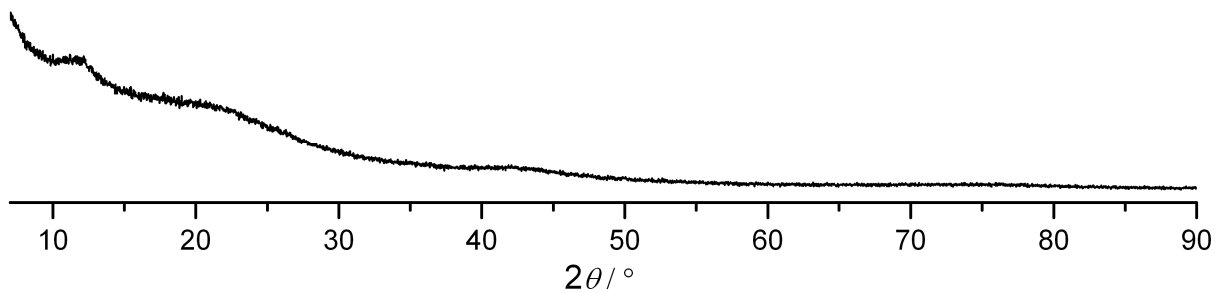


Abb. 4.37: Röntgendiffraktogramm der Keramik **IVc-K** (erhalten nach der Pyrolyse in der TG-Apparatur, 1350 °C, 3h).

Oxidationsbeständigkeit

Die TG- und DTA-Kurven von **IVa-K** (Abb. 4.38) und von **IVb-K** (Abb. 4.39) in einer Sauerstoffatmosphäre zeigen bis zu einer Temperatur von 1300 °C keine ausgeprägten Signale, welche sonst auf Oxidations- oder Zersetzungsprozesse hindeuten würden. Insbesondere oberflächlich abgeschiedener Kohlenstoff müsste bei Temperaturen zwischen 600 und 800 °C abbrennen und zu einem sichtbaren Masseverlust führen [15]. Da dieser Effekt nicht auftritt, kann dessen Präsenz ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein von elementarem Kohlenstoff in den Keramiken **IVa,b-K** konnte jedoch mittels Raman-Untersuchungen anhand charakteristischer Banden belegt werden (Abb. 4.40). Dabei war ebenfalls festzustellen, dass dieser sowohl in amorphem Zustand (Raman-Spektren mit einer breiten Bande bei $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ [15]) als auch als ungeordnete oder nanokristalline Graphit-Cluster (D-Bande bei ~ 1320 und G-Bande bei $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) [15, 227] vorliegt. Mittels MAS-NMR-Messungen an isotoopenmarkierten Keramiken wurde festgestellt, dass Kohlenstoff innerhalb des keramischen Netzwerks nur Bindungen zu Stickstoff ausbildet [160, 164]. Eine entsprechende Bande bei 1300 cm^{-1} , welche auf C–N-Bindungen hindeutet [160, 228], ist aufgrund der Breite der D-Bande des Kohlenstoffs bei keiner dieser Keramiken erkennbar, aber auch nicht auszuschließen. Es wird angenommen, dass in den Keramiken eingebetteter elementarer Kohlenstoff durch eine ihn umgebende Si-N- und B-N-enthaltende Matrix gegenüber Oxidationsprozessen stabilisiert wird [164].

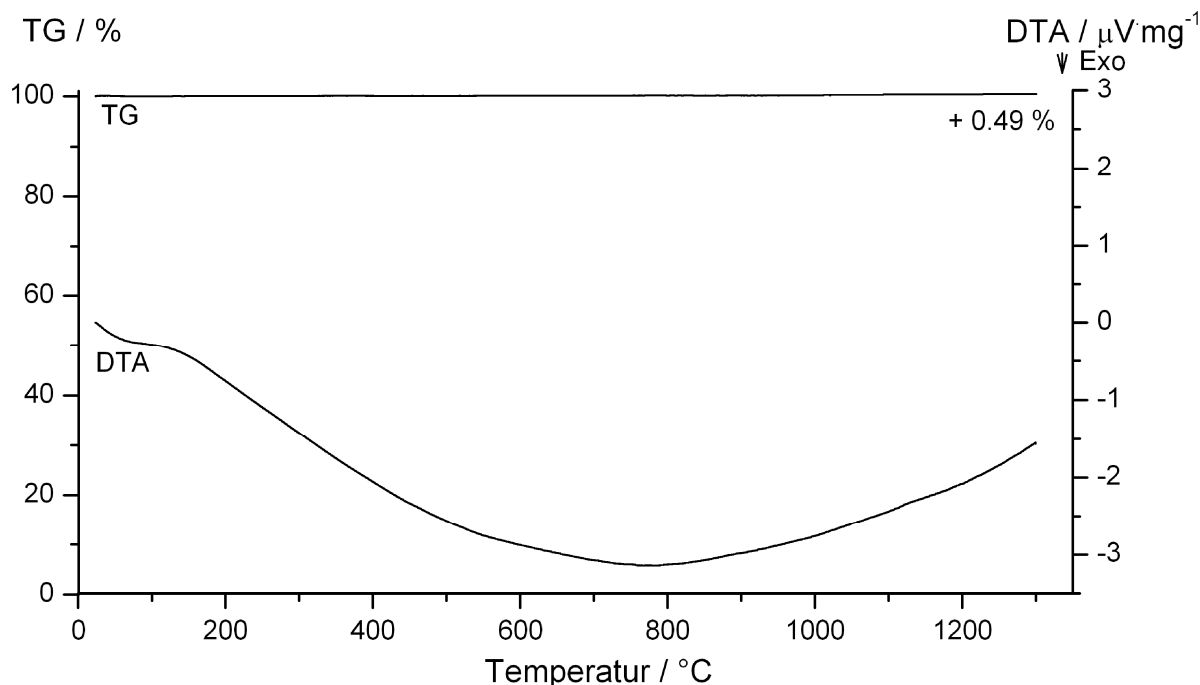


Abb. 4.38: TG-Kurve von **IVa-K** im Sauerstoff-Strom ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

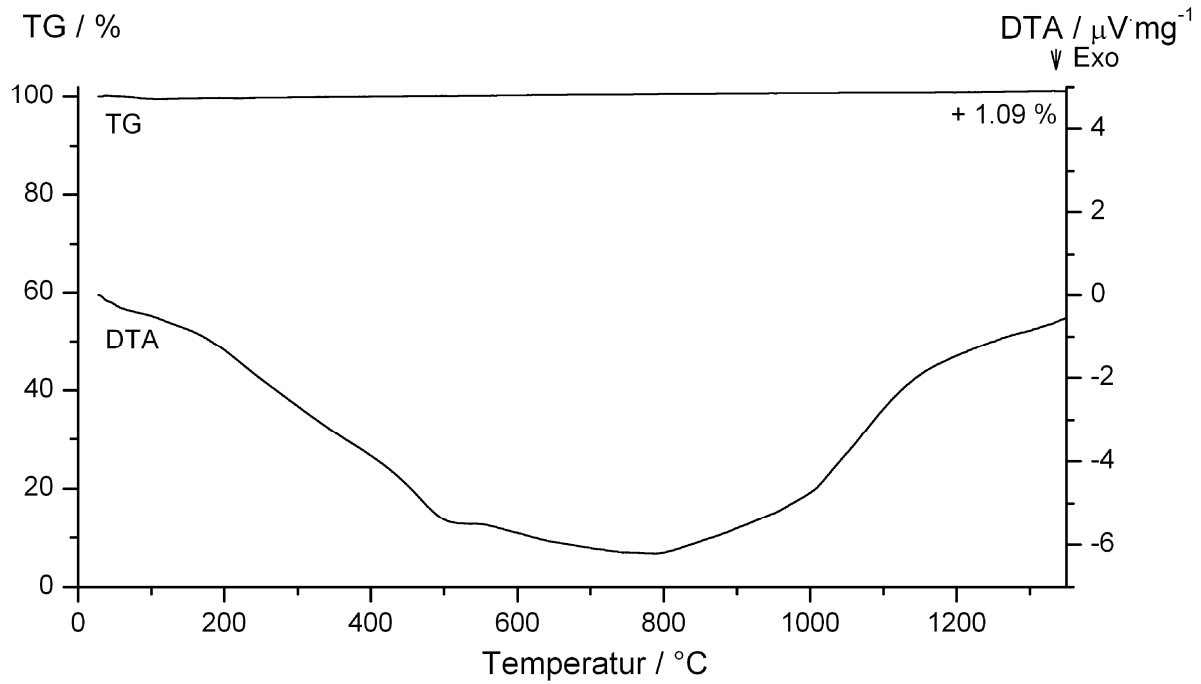


Abb. 4.39: TG-Kurve von **IVb-K** im Sauerstoff-Strom ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

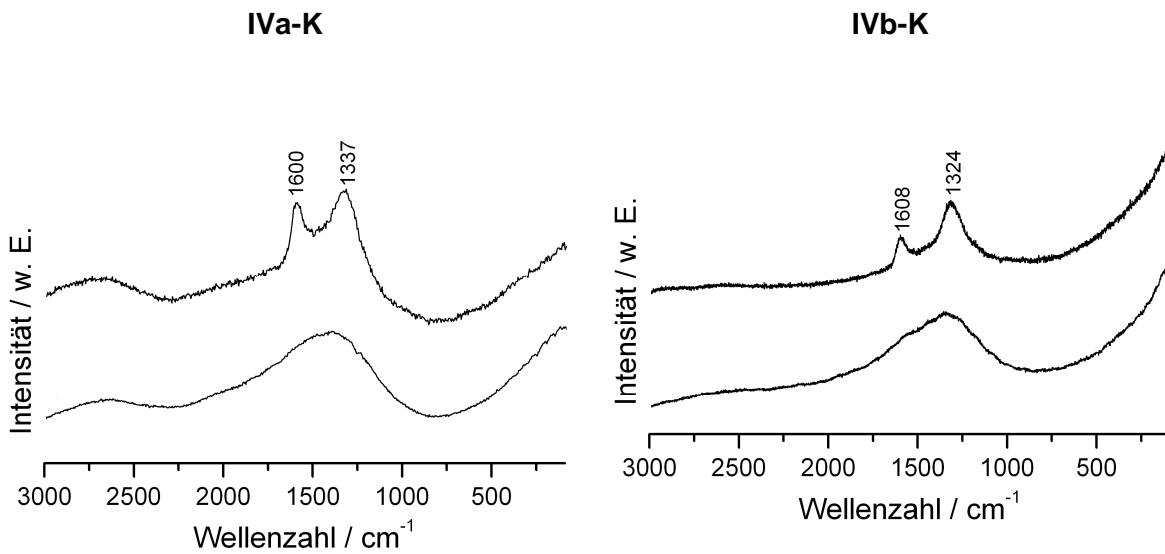


Abb. 4.40: Raman-Spektren von verschiedenen Proben-Positionen in **IVa-K** (*links*, Vermessung mit rotem Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)) und in **IVb-K** (*rechts*, Vermessung mit grünem Laser ($\lambda = 532.0 \text{ nm}$)).

4.6 Schlussfolgerung

Mittels der thermisch induzierten Silazanspaltung ist die Synthese vollständig N-silylierter Borazin-Derivate mit Chlor-funktionalisierten Silylgruppen vom Typ $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$) gelungen. Die Präsenz von B(CH₃)-Gruppen in den Borazin-Verbindungen begründet sich durch einen Cl-CH₃-Substituentenaustausch bei der thermischen Behandlung der eingesetzten Chlor-funktionalisierten Disilylaminodichlorborane $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ mit $m = 1-3$ (**IIa-c**) bei Temperaturen von ≥ 140 °C. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch die Erhöhung der Lewis-Acidität der Bor-Atome infolge der elektronenziehenden Wirkung der Chlor-tragenden Silylgruppen und führt zur Schwächung der B–N-Bindung. Der Einfluss von Chlor-funktionalisierten Silylgruppen auf die Bindungsverhältnisse zwischen Bor und Stickstoff in **IIa** sind anhand spektroskopischer Untersuchungen und Einkristallstrukturanalysen belegt. Die gebildeten Verbindungen **IIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ ($m = 1-3$) stellen im Hinblick auf die Darstellung von Borazin-Derivaten sowohl Neben- als auch Zwischenprodukte dar. Während sie einerseits im isolierten Zustand nicht zu BN-Heterozyklen umgesetzt werden, treten andererseits in Anwesenheit von den Edukten $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2)$ mit $m = 1-3$ (**IIa-c**) Zyklisierungsreaktionen auf. Weiterhin weisen die Verbindungen **IIIa-c** gegenüber **IIa-c** eine höhere Stabilität auf, wobei die Tendenz zur Weiterreaktion von **IIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ mit den jeweiligen Vertretern **IIa-c** entsprechend der Reihe $m = 1 < m = 2 \approx m = 3$ steigt. Die Identifizierung weiterer detektierter Nebenprodukte $(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2, \text{SiCl}(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}_2\text{B}(\text{CH}_3)$ und $\text{ClB}(\text{CH}_3)_2$) lässt darauf schließen, dass die Bildung der Borazin-Derivate **IVa-c** mittels der thermisch induzierten Zersetzung der Disilylaminodichlorborane **IIa-c** Teil eines komplexen Reaktionsnetzwerks ist (Silazanspaltungen, B–N-Bindungsspaltungen, Substituentenaustauschreaktionen), welches in einem vereinfachten schematischen Überblick zusammengefasst werden kann (Abb. 4.41).

Die Stabilität der Si–N-Bindungen zwischen den Silylgruppen und dem Borazinring äußert sich vor allem in der Beständigkeit der Derivate **IVa-c** gegenüber ihrer Zersetzung bei 196 °C über einen Zeitraum von bis zu fünf Tagen in siedendem Lösungsmittel. Diese Bindungsverhältnisse tragen ebenso zum Erhalt des Si : B-Verhältnisses beim Übergang von dem Borazin-abgeleiteten Vorläufern **IVa,b** in die entsprechenden Polymere **IVa,b-P** und Keramiken **IVa,b-K** bei. Hinsichtlich des Potentials von **IVa-c** als Einkomponentenvorläufer wird die keramische Ausbeute der Polymere **IVa-c-P** maßgeblich von der Anzahl der Vernetzungsstellen in den Vorläufermolekülen beeinflusst.

Neben Methylamin dienen bei der Überführung von **IVb** in die Keramik **IVb-K** insbesondere Si-CH₃-Einheiten als weitere Kohlenstoff-Quelle. Diese werden bei der Polymerisation und der Pyrolyse nicht vollständig gespalten und durch Si–N-Bindungen ersetzt. Dies führt zu einer partiellen Präsenz von Kohlenstoff in der Koordinationssphäre von Silicium, so dass

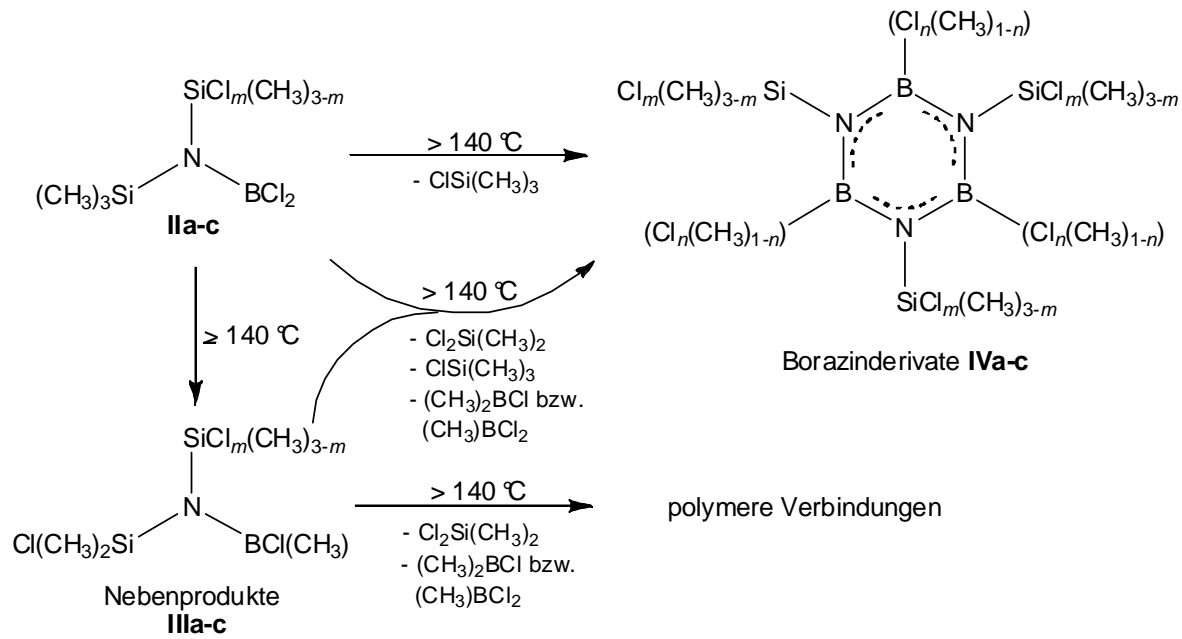


Abb. 4.41: Schematische Darstellung der Reaktionswege von Disilylaminodichlorboranen **IIa-c** (oben, links) bei dessen thermischer Behandlung.

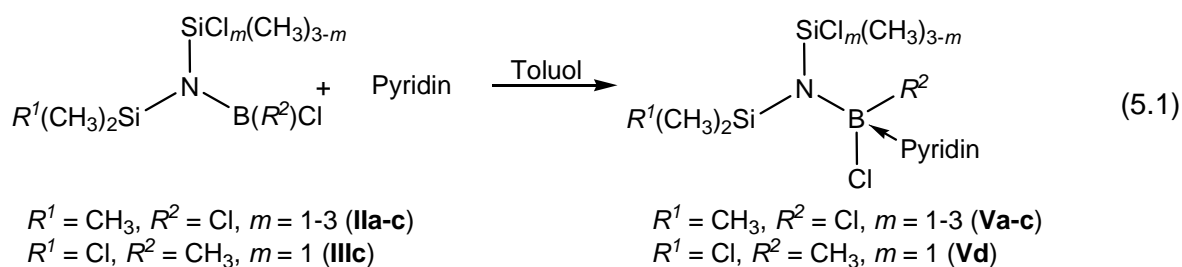
neben hauptsächlich SiN_4 - auch SiN_3C -Einheiten in das keramische Netzwerk von **IVb-K** implementiert wurden. Demgegenüber weist **IVa-K** ausschließlich SiN_4 -Einheiten auf. Entsprechende Silyl-Einheiten agieren in den Keramiken als Abstandhalter zwischen den integrierten Borazin-Ringen und bilden zusammen mit diesen unter Aufbau von Si/N- und B/N-haltigen Bereichen die amorphe Matrix. Deren Stabilität wird durch die Stärke der Bindungen zwischen und innerhalb der Si/N- und B/N-Domänen bestimmt. Bei mangelnder Stabilisierung werden diese Bindungen gebrochen und es erfolgt der Zusammenbruch des amorphen Netzwerks [67] unter Kristallisation von BN- und Si_3N_4 -Phasen oder der Bildung von elementarem Silicium. Die eingebundenen SiN_3C -Einheiten bei **IVb-K** wirken einer Ordnung und Zersetzung der Si/N-reichen Phasen entgegen, so dass die keramische Matrix erst bei höherer Auslagerungstemperatur zusammenbricht. Durch die fehlenden Verknüpfungsstellen an den Bor-Atomen werden aufgrund der Konstitution der Vorläufermoleküle die Borazin-Ringe im Polymer vorwiegend über Silyl-Einheiten vernetzt. Die in beiden Keramiken **IVa,b-K** dabei hauptsächlich gebildeten Si/N-haltigen Domänen unterliegen bei ähnlichen Temperaturen einer Zersetzung unter Masseverlust entweder in die Elemente Si und N_2 (**IVa-K**) oder in Anwesenheit von eingelagertem Graphit carbothermisch zu SiC und N_2 . Die in den Vorläufermolekülen vorhandenen B- CH_3 -Gruppen sind zwar in den Polymeren intakt, werden aber während der Pyrolyse vollständig abgespalten und tragen nicht zu einer Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils in den Keramiken bei.

5 Chlor-funktionalisierte Diazadiboretidin-Pyridin-Addukte ^[229]

Wie in Kapitel 4 ausgeführt, vollzieht sich bei den Disilylaminodichlorboranen **IIa-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$) bei Temperaturen über $140\text{ }^\circ\text{C}$ ein thermisch induzierter Chlor-Methylgruppen-Austausch, welcher letztlich zu nicht-trennbaren Borazin-Derivat-Gemischen $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n}))_3]$ ($m = 1-3$) **IVa-c** führte. Zur Darstellung von entsprechender Borazin-Verbindungen, an deren Bor-Atomen einheitlich Chlor-Substituenten gebunden sind, wird hier der Ansatz verfolgt, entsprechende Substituentenaustauschprozesse durch Belegung der freien Koordinationsstelle der Borylgruppe durch einen koordinativ bindenden Liganden zu unterbinden. Dementsprechend wurde die thermische Zersetzung der azyklischen Verbindungen **IIa-c** beziehungsweise **IIIc** ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$) in Anwesenheit von der Base Pyridin untersucht.

5.1 Pyridin-Addukte $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2\cdot\text{Py})]$ ($m = 1-3$) und $[(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{Py})]$

In Übereinstimmung mit Gl. 5.1 bilden sich aus den Disilylaminodichlorboranen **IIa-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}$) ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{BCl}_2)$) ($m = 1-3$) in Gegenwart von Pyridin bei Raumtemperatur die entsprechenden Pyridin-Addukte **Va-c**. Die Verbindung **IIIc** ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$) wurde ebenfalls zu einem Pyridin-Addukt (**Vd**) umgesetzt. Dessen analytische Daten können als Referenz für eine $\text{BCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{Py}$ -Gruppe herangezogen werden, falls es während der Zersetzung der Verbindungen **Va-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BCl}_2\cdot\text{Py})]$ ($m = 1-3$) zu einem thermisch induzierten $\text{Cl}-\text{CH}_3$ -Austauschs kommen sollte. Die Addukte **Va-d** sind in siedendem Toluol stabil und konnten daraus nahezu quantitativ isoliert werden.



Darstellung

0.006 mol Disilylaminodichlorboran **Ila-c** beziehungsweise Bis(dimethylchlorsilyl)amino(methylchlorboran) **IIIc** (Tab. 5.1) wurden in 10 mL Toluol gelöst. Im Argonstrom erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur die tropfenweise Zugabe von 0.5 mL (0.0062 mol) Pyridin mittels einer Spritze. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der durch Erhitzen auf 110 °C wieder gelöst werden konnte. Nach 4 h in siedendem Toluol wurde diese Lösung abgekühlt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Pyridin im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung der erhaltenen Feststoffe erfolgte durch Umkristallisation in Toluol, wobei anschließend im dynamischen Vakuum bei 45 °C getrocknet wurde.

Tab. 5.1: Übersicht der eingesetzten Eduktmengen und erhaltenen Produktmengen.

Edukt	m / g (n / mol)	Produkt	m / g (Ausbeute / %)
Ila	1.82 (0.006)	Va	2.01 (88)
Ilb	1.70 (0.006)	Vb	1.95 (90)
Ilc	1.76 (0.006)	Vc	1.68 (82)
IIIc	1.76 (0.006)	Vd	1.60 (78)

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Verglichen mit den Edukten **Ila-c** (s. Kap. 4.2) bewirkt die Koordination von Pyridin an die Bor-Atome der NBCl_2 -Gruppen in **Va-c** neben einer Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Signale um 29-32 ppm (Tab. 5.2) auch eine stärkere Abschirmung des ^{29}Si -Signals der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe um etwa 7 ppm (Tab. 5.2). Demgegenüber wird die $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppe jedoch kaum beeinflusst. Dies deutet darauf hin, dass durch die elektronenziehende Wirkung der BCl_2 -Gruppe in **Ila-c** hauptsächlich die $\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$ -Bindung geschwächt wird. Im Fall des Adduktes **Vd** $[(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}\cdot\text{Py})]$ verändern sich die chemischen Verschiebungswerte der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Signale der $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen (Tab. 5.2) gegenüber denen in **IIIc** (s. Kap. 4.3) nur geringfügig, während sich das ^{11}B -Signal der $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ -Gruppe um 41 ppm zu höherem Feld verschiebt (Tab. 5.2).

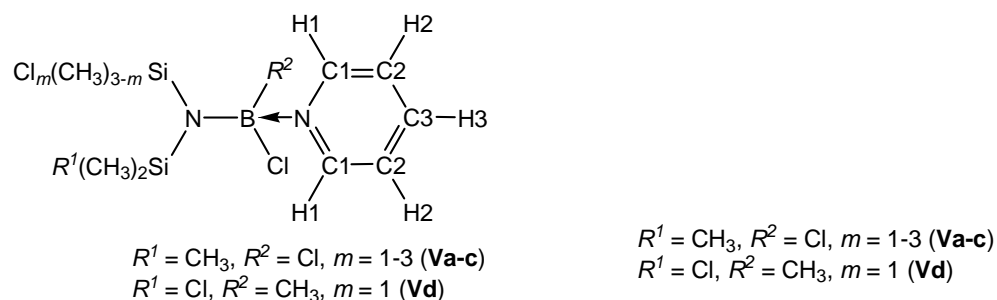


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Struktur von **Va-d** zur Zuordnung der NMR-Signale.

Tab. 5.2: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **Va-d** (in C_6D_6).

$[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{BR}^1\text{R}^2\cdot\text{Py})]$

	m_{Cl}	R^1	R^2	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
Va	3	CH_3	Cl	0.54 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	5.34 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	9.17 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	7.75 (Cl_2BN_2)
				6.29 (H2, Multiplett)	125.9 (C2)	-26.5 (SiCl_3)	
				6.62 (H3, Multiplett)	142.6 (C3)		
				8.87 (H1, Multiplett)	144.4 (C1)		
Vb	2	CH_3	Cl	0.43 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	5.28 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	7.95 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	7.87 (Cl_2BN_2)
				1.10 ($\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$)	12.7 ($\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$)	0.25 ($\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$)	
				6.25 (H2, Multiplett)	125.7 (C2)		
				6.57 (H3, Multiplett)	142.3 (C3)		
Vc	1	CH_3	Cl	0.48 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	5.62 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	5.61 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	8.42 (Cl_2BN_2)
				0.71 ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	8.96 ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	13.9 ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	
				6.29 (H2, Multiplett)	125.5 (C2)		
				6.60 (H3, Multiplett)	141.9 (C3)		
				8.98 (H1, Multiplett)	144.8 (C1)		

$[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}^1)\text{N}(\text{B}(\text{R}^2)\text{Cl}\cdot\text{Py})]$

	m_{Cl}	R^1	R^2	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
Vd	1	Cl	CH_3	0.66 ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	8.94 ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	15.4 ($\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	9.76 (ClCBN_2)
				0.83 ($\text{B}(\text{CH}_3)$)	$(\text{B}(\text{CH}_3))^{\text{a)}}$		
				6.37 (H2, Multiplett)	125.6 (C2)		
				6.64 (H3, Multiplett)	140.9 (C3)		
				8.97 (H1, Multiplett)	144.9 (C1)		

^{a)} Signal zu stark verbreitert.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Addukte **Va-d** (Abb. 5.2) zeichnen sich gegenüber denen der Edukten **Ila-c** (s. Kap. 4.2) bzw. **IIlc** (s. Anhang) durch eine höhere Bandenzahl aus. Durch Vermessung von Pyridin und den Abgleich der vier Spektren von **Va-d** untereinander als auch durch den Vergleich mit verschiedenen B←Pyridin-Komplexen [230-233] ist es möglich, die Banden des Pyridins zu identifizieren (u.a. ν (CC), ν (CN) zwischen 1457 und 1629 cm^{-1}). Im Fall von **Vd** lassen sich die verschiedenen Deformationsschwingungen der Methylgruppen in den Silyl- (1253-1272 cm^{-1}) und Boryleinheiten BCl(CH₃) (1312 cm^{-1}) gut voneinander unterscheiden (Abb. 5.2). Die Valenzschwingungen der Si–Cl-Bindungen in den Pyridin-haltigen Verbindungen erscheinen im Bereich zwischen 465 und 663 cm^{-1} und liegen damit gegenüber denjenigen der Basen-freien Derivate **Ila-c** und **IIlc** bei kleineren Wellenzahlen. Entsprechend der Streckschwingung ν (BN_{Py}) von BCl₃-Py [230] bei 1095 cm^{-1} sind die Banden zwischen 1031 und 1053 cm^{-1} in den Spektren von **Va-d** ebenso dieser Schwingung zuzuordnen. Es ist davon auszugehen, dass in den Addukten alle Schwingungsbanden von Bindungen mit Bor-Beteiligung infolge der Bindungsschwächung

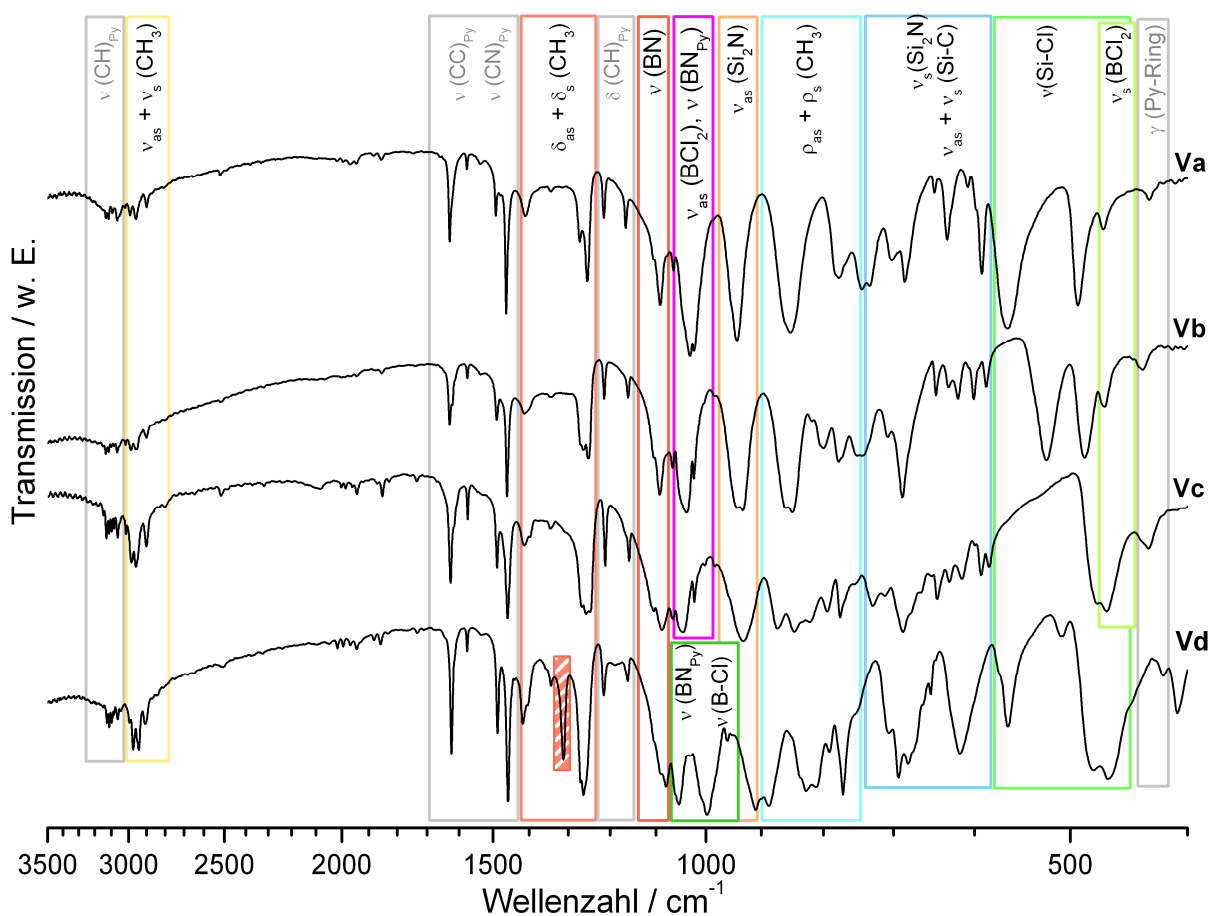


Abb. 5.2: IR-Spektren der Pyridin-Addukte **Va-d** (bei **Vd** ist die Deformationsschwingung der Bor-gebundenen Methylgruppe rot straffiert unterlegt).

Tab. 5.3: Ausgewählte Schwingungen der Pyridin-Addukte **Va-d** im Vergleich zu entsprechenden Schwingungen in den Pyridin-freien Verbindungen **Ila-c** und **IIlc** [cm^{-1}].

ν (BN)		ν (Si_2N)		ν (BN_{Py})
Pyridin-haltig	Pyridin-frei	Pyridin-haltig	Pyridin-frei	Pyridin-haltig
Va 1091	Ila 1229	Va 943	Ila 871	Va 1031
Vb 1091	IIb 1242	Vb 933	IIb 866	Vb 1038
Vc 1087	IIc 1254	Vc 931	IIc 869	Vc 1045
Vd 1079	IIIc 1247	Vd 910	IIIc 902	Vd 1053

durch die vierfache Koordination des Bors gegenüber denen in den Edukten **Ila-c** oder **IIlc** zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden. Dementsprechend liegen die Absorptionsbanden der B– NSi_2 -Bindungen von **Va-d** bei deutlich kleineren Werten ($910\text{-}943\text{ cm}^{-1}$) als diejenigen in den Pyridin-freien Verbindungen **Ila-c** und **IIlc** ($871\text{-}902\text{ cm}^{-1}$) (Tab. 5.3).

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Massenspektren der Verbindungen **Va-d** sind jeweils gekennzeichnet durch die Abwesenheit des Peaks des jeweiligen Molekül-Ions. Das Fragment mit der höchsten Massenzahl geht auf die Abspaltung des koordinierten Pyridins und einer Methylgruppe zurück. Pyridin kann durch die charakteristischen Fragmente $m/z = 26, 39, 52$ und 79

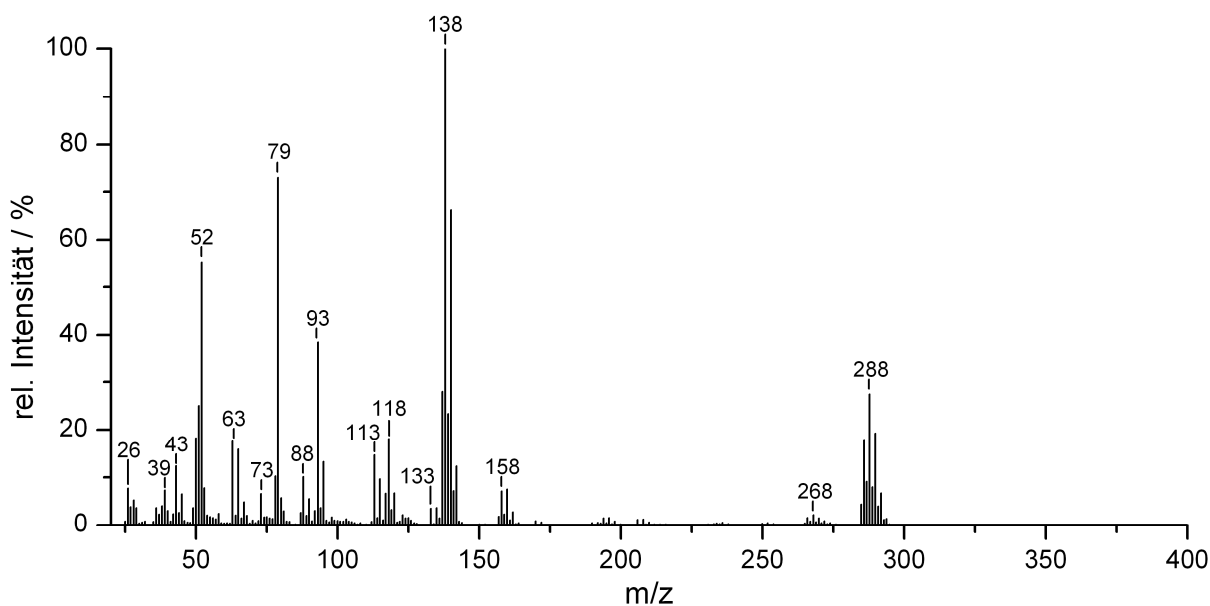


Abb. 5.3: Massenspektrum von **Va**.

Tab. 5.4: Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **Va**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
382	< 1	[M] ⁺	88	10	[BNSiCl] ⁺
288	27	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - CH ₃	79	73	[NC ₅ H ₅] ⁺
268	2	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - Cl	73	7	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
158	7	[BNSiCl ₃] ⁺	63	18	[SiCl] ⁺
138	100	[BNSi(CH ₃)Cl ₂] ⁺	52	55	[C ₄ H ₄] ⁺
133	4	[SiCl ₃] ⁺	43	12	[Si(CH ₃)] ⁺
118	18	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺	39	7	[C ₃ H ₃] ⁺
113	15	[SiCl ₂ (CH ₃)] ⁺	26	8	[C ₂ H ₂] ⁺
93	38	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺			

identifiziert werden. Wie bei den Basen-freien Verbindungen **Ila-c** sowie **IIIc** sind Bruchstücke $[\text{SiCl}_x(\text{CH}_3)_{3-x}]^+$ ($x = 0-3$) aus der Interaktion zwischen den Silylgruppen ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}$) mit abgespaltenen Chlor-Ionen nachweisbar. Dies führt weiterhin zu nahezu identischen Massenspektren von **Vc** und **Vd** (s. Anhang). Als Beispiel ist in Abb. 5.3 das Massenspektrum von **Va** dargestellt, wobei die Fragmente entsprechend Tab. 5.4 zugeordnet wurden.

Kristallstrukturanalyse

Die Züchtung geeigneter Einkristalle von den Addukten **Va-c** gestaltete sich schwierig, da diese sich im Hochvakuum bei etwa 100 °C nur in Form weißer Pulver abschieden oder diese nur schlecht aus Toluol oder Hexan-Toluol-Mischungen auskristallisierten. Ausschließlich von **Vb** konnte ein verwertbarer Kristall aus einer Toluollösung isoliert werden. Demgegenüber sublimiert **Vd** bereits bei 45 °C im Hochvakuum unter Bildung stäbchenförmiger Kristalle. Bei beiden Verbindungen konnten alle Wasserstoff-Atome der Pyridin-Ringe isotrop verfeinert werden, während diejenigen der Silicium-gebundenen Methylgruppen von **Vb** ausschließlich mittels des „Reiter“-Modells an den Kohlenstoff-Atomen fixiert wurden. Im Fall von **Vd** sind alle Protonen in der Fourier-Karte auffindbar und wurden bis auf eine Gruppe (Cl11/C11) isotrop verfeinert. Ausgewählte Daten zu den Einkristallstrukturanalysen sind in Tab. 5.5 aufgelistet (weiter Daten sind im Anhang aufgeführt). Entsprechende Molekülstrukturen der Addukte **Vb** und **Vd** werden in Abb. 5.4 dargestellt. Infolge der Rotation der Si₂N-Einheit um die BN-Achse weisen die Chlor-beziehungsweise Kohlenstoff-Atompositionen der $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppen eine Mischbesetzung auf, wobei die entsprechenden Summen der Besetzungsfaktoren der Chlor-Atome (s.o.f.(Cl)) jeweils ungefähr den erwarteten Wert von 2 ergeben (Tab. 5.6).

Dementsprechend differieren die Si–Cl/C-Bindungslängen (Tab. 5.7) in Abhängigkeit vom jeweiligen Besetzungsfaktor s.o.f.(Cl) (Tab. 5.6). Im Fall von **Vb** ist es dahingehend jedoch unmöglich, den Einfluss der Pyridin-Koordination am Bor auf die Bindungsverhältnisse zwischen N1 und den beiden unterschiedlich substituierten Silylgruppen zu untersuchen.

Tab. 5.5: Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalysen von **Vb** [(SiCl₂(CH₃))(Si(CH₃)₃)N(BCl₂·Py)] und **Vd** [(SiCl(CH₃)₂)₂N(BCl(CH₃)·Py)].

Verbindung	Vb	Vd
Summenformel	B ₁ Si ₂ N ₂ Cl _{4.02} C _{8.98} H _{16.94}	B ₁ Si ₂ N ₂ Cl _{3.13} C _{9.87} H _{19.36}
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	362.44	343.96
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten / Å		
a	7.7231(5)	14.1188(10)
b	8.2672(6)	8.4677(6)
c	15.1540(11)	14.3336(11)
Winkel / °		
α	98.971(1)	90
β	91.019(1)	106.405(1)
γ	114.329(1)	90
Zellvolumen / Å ³	867.23(46)	1643.87(21)
Formeleinheiten (Z)	4	4

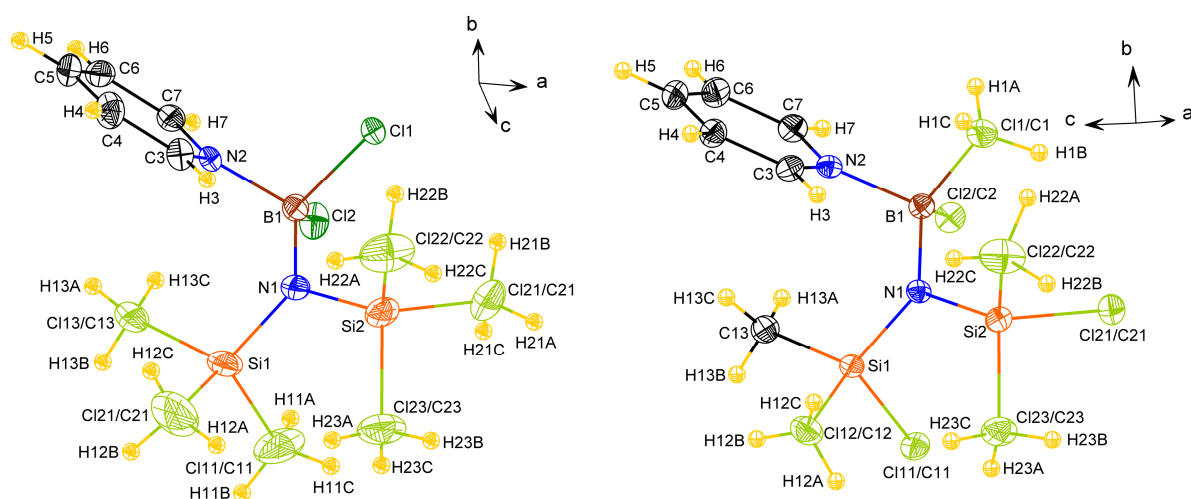


Abb. 5.4: Molekülstruktur von **Vb** (links) und **Vd** (rechts) (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und alle Wasserstoff-Atome mittels Ball-Stab-Modell dargestellt).

Tab. 5.6: Besetzungsfaktoren (s.o.f.) ausgewählter Atome in den Verbindungen **Vb** [(SiCl₂(CH₃))(Si(CH₃)₃)N(BCl₂·Py)] und **Vd** [(SiCl(CH₃)₂)₂N(BCl(CH₃)·Py)] (Bor-gebundene Chlor-Atome kursiv geschrieben).

Atom	s.o.f.(Cl) (Vb)	s.o.f.(Cl) (Vd)	Atom	s.o.f.(Cl) (Vb)	s.o.f.(Cl) (Vd)
Cl11	0.493(7)	0.945(4)	<i>Cl1</i>	1	0.127(4)
Cl12	0.090(8)	0.043(4)	<i>Cl2</i>	1	0.957(4)
Cl13	0.478(6)	0			
Σ(s.o.f.(Cl))	1.061(8)	0.988(4)	Σ(s.o.f.(Cl))	2	1.084(4)
Cl21	0.383(6)	0.792(4)			
Cl22	0.138(7)	0.133(5)			
Cl23	0.446(6)	0.129(4)			
Σ(s.o.f.(Cl))	0.967(7)	1.054(5)			

Tab. 5.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in den Addukten **Vb** und **Vd**.

Bindung	Vb	Vd	Bindungswinkel	Vb	Vd
B1–N1	1.490(4)	1.533(2)	C1/Cl1-B1-Cl2/C2	107.0(2)	107.8(1)
B1–N2	1.613(4)	1.635(2)	Cl1/Cl1-B1-N1	114.5(2)	118.8(1)
B1–Cl1/C1	1.884(3)	1.677(3)	Cl2/C2-B1-N1	113.1(2)	110.3(1)
B1–Cl2/C2	1.878(3)	1.920(2)	Si1-N1-B1	119.5(2)	120.2(1)
Si1–N1	1.746(3)	1.733(2)	Si2-N1-B1	118.2(2)	118.6(1)
Si2–N1	1.746(3)	1.728(2)	Si1-N1-Si2	120.0(1)	119.33(8)
Si1–Cl11/C11	2.049(2)	2.097(1)	Cl1/C1-B1-N2	101.6(2)	104.0(1)
Si1–Cl12/C12	1.902(4)	1.876(2)	Cl2/C2-B1-N2	108.2(2)	106.6(1)
Si1–Cl13/C13	2.061(2)	-	N1-B1-N2	111.7(2)	108.5(1)
Si1–C13	-	1.856(2)			
Si2–Cl21/C21	2.022(2)	2.078(1)			
Si2–Cl22/C22	1.908(3)	1.906(2)			
Si2–Cl23/C23	1.989(2)	1.896(2)			

Die größere Koordinationszahl von Bor in **Vb** und **Vd** führt im Vergleich zur Basen-freien Verbindung **Ila** zu einer signifikanten Verlängerung der Bindungen zwischen Bor und dessen Substituenten (Tab. 5.7; vgl. **Ila**: 1.75 Å (B–Cl), 1.41 Å (B–N), s. in Kap. 4.2). Dabei treten in beiden Addukten jeweils zwei unterschiedlich lange B–N-Bindungen auf, wobei erwartungsgemäß die schwächere, koordinative B1–N2-Bindung zwischen den Bor-Atomen

und Pyridin mit einem größeren B–N-Abstand korreliert. Es ist ebenfalls erkennbar, dass die B1–N1-Bindung in **Vb** merklich kürzer ist als in **Vd**. Eine Erklärung könnte die gegenüber einer Cl(CH₃)BN₂-Einheit in **Vd** stärker elektronenziehende Cl₂BN₂-Gruppe in **Vb** sein, so dass daraus zudem längere Si–N-Bindungen in **Vb** im Vergleich zu **Vd** resultieren. Die Einführung von Pyridin bewirkt eine verzerrt tetraedrische Koordination des Bors unter Verkleinerung der N–B–N-, N–B–Cl- und Cl–B–Cl-Bindungswinkel (Tab. 5.7). Weiterhin liegt die B1–N1-Verbindungsachse in **Vb,d** nicht mehr in der Si₂N-Ebene (Abb. 5.5, Tab. 5.8), wodurch N1 in beiden Verbindungen eine pyramidale Koordination aufweist. Die Bindungsverhältnisse zwischen dem Stickstoffatom N1 und den Silylgruppen werden dagegen kaum durch die Erhöhung der Koordinationszahl von Bor beeinflusst. Anhand der ähnlichen Bindungswinkel in **Vb,d** (Tab. 5.7) ist erkennbar, dass die unterschiedliche Substitution von den Bor- als auch von den Silicium-Atomen durch Chlor- und Methylgruppen keinen Einfluss auf die Molekülgeometrie hat.

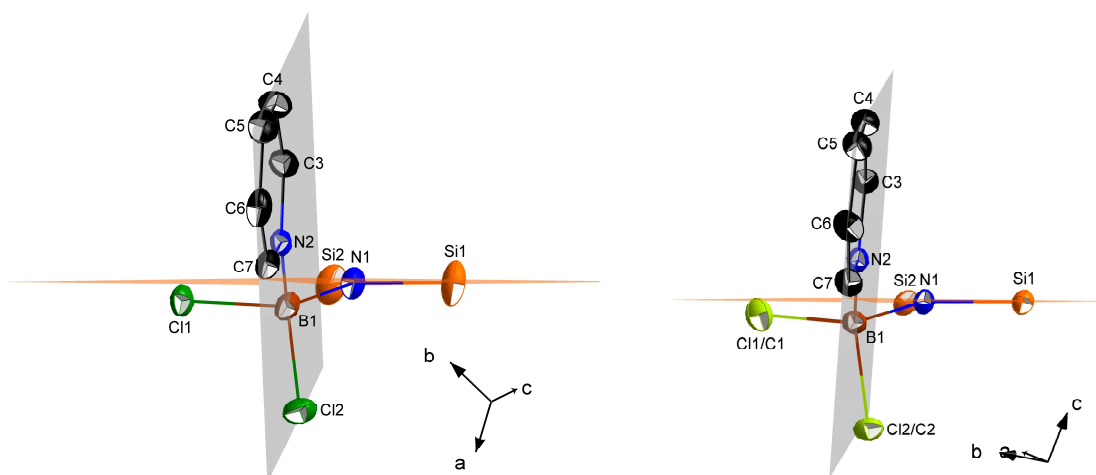


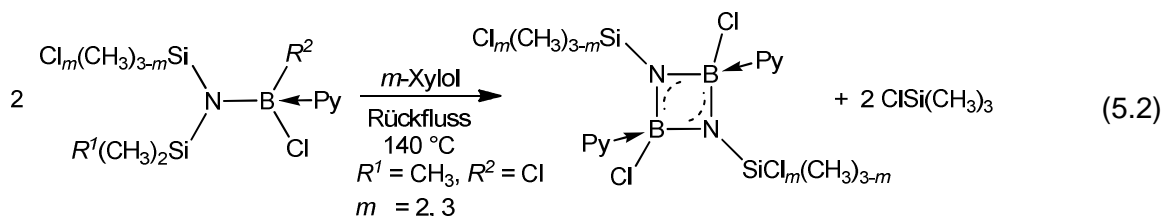
Abb. 5.5: Blick entlang der Si₂N-Ebene auf die Molekülstruktur von **Vb** (*links*) und **Vd** (*rechts*) mit ausgewählten Atomen und Ebenen (Pyridinring-Ebene: grau, Si1-N1-Si2-Ebene: orange; dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Silicium-gebundene Atomgruppen und Wasserstoff-Atome wurden wegen Übersichtlichkeit weggelassen).

Tab. 5.8: Ausgewählte Winkel \sphericalangle [°] in den Verbindungen **Vb** und **Vd**.

	Vb	Vd
\sphericalangle (B1–N2-Kernverbindungsachse - Pyridinring-Ebene)	2.8(2)	2.6(1)
\sphericalangle (B1–N1-Kernverbindungsachse - Si1-N1-Si2-Ebene)	15.1(2)	13.5(1)

5.2 Charakterisierung der Diazadiboretidin-Pyridin-Addukte $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$)

Ausgehend von der ursprünglichen Borazinsynthese durch thermische Silazanspaltung wurden die Verbindungen **Va-d** in *m*-Xylol auf 140 °C erhitzt und zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten (Tab. 5.9). Es bildeten sich dunkelbraune Lösungen, aus denen **Vla** und **Vlb** nach Entfernung der flüchtigen Verbindungen und des Lösungsmittels auskristallisierten. Daneben konnte keines der jeweiligen Edukte nachgewiesen werden. Im Fall von **Vc** und **Vd** wurden neben flüssigen, nicht näher charakterisierbaren Nebenprodukten nur geringe Spuren nicht umgesetzter Eduktverbindungen gefunden. Entsprechend nachfolgender Analytik setzen sich die Verbindungen **Va,b** nicht zu den gewünschten Borazin-Derivaten $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_3$ um, sondern bilden viergliedrige BN-Heterozyklen (Diazadiboretidin-Derivate) mit Pyridin-kordinierten Bor-Atomen $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$) (Gl. 5.2).



Tab. 5.9: Übersicht der eingesetzten Mengen von **Va-d**, den Versuchsparemtern und erhaltenen Produktmengen von **Vla,b**.

Edukt	m / g (n / mol)	$V_{m\text{-Xylol}}$ / mL	T / °C	t / d	Produkt	m_{Produkt} / g (Ausbeute / %)
Va	1.53 (0.004)	10	140	2	Vla	0.47 (43)
Vb	1.45 (0.004)	10	140	2	Vlb	0.55 (54)
Vc	1.37 (0.004)	10	140	2	-	-
Vd	1.37 (0.004)	10	140	2	-	-

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Infolge der geringen Löslichkeit von **Vla,b** in C_6D_6 wurden entsprechende NMR-Spektren in CD_2Cl_2 aufgenommen (Tab. 5.10). Anhand dieser Untersuchung konnte die Abwesenheit von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen in **Vla** und **Vlb** bestätigt werden. Dies indiziert eine vollständige Umsetzung der Verbindungen **Vla,b** unter Spaltung der N– $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Bindung. Zudem wird durch das Fehlen weiterer Signale im ^1H -Spektrum im Bereich zwischen 0.6 und 1 ppm die Anwesenheit von B– CH_3 -Gruppen infolge eines Cl– CH_3 -Gruppenaustauschs ausgeschlossen (vgl. **IIla-c** in Kap. 4.2.2 mit **Vd**). Die ^1H - und ^{13}C -Spektren bestätigen weiterhin die

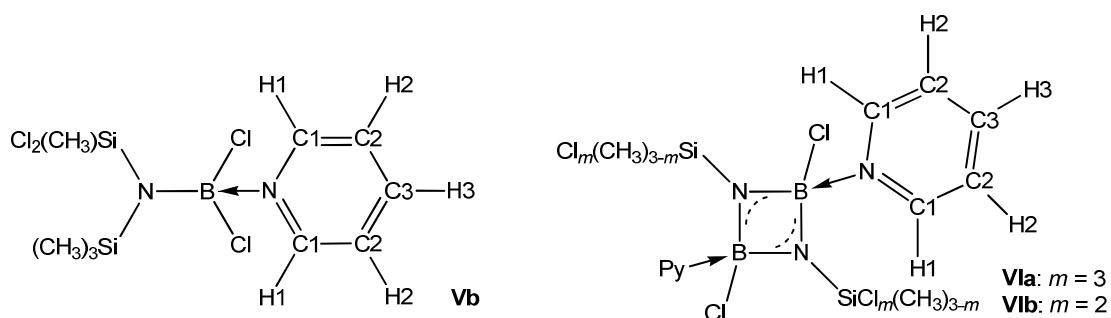


Abb. 5.6: Schematische Darstellung der Struktur von **Vb** (links) und **Vla,b** (rechts) zur Zuordnung der NMR-Signale.

Tab. 5.10: NMR-spektroskopische Daten von **Vla,b** und zum direkten Vergleich von **Vb** (in CD_2Cl_2).

[[SiCl _m (CH ₃) _{3-m}]N(BCl·Py)] ₂						
	<i>m</i> _{Cl}	¹ H / ppm	¹³ C / ppm	²⁹ Si / ppm	¹¹ B / ppm	
Vla	3	7.83 (H2, Multiplett)	126.5 (C2)	-34.4 (SiCl ₃)	4.67 (ClN ₂ B·Py)	
		8.25 (H3, Multiplett)	143.8 (C3)			
		9.48 (H1, Multiplett)	146.0 (C1)			
Vlb	2	0.45 (SiCl ₂ (CH ₃))	7.12 (SiCl ₂ (CH ₃))	-7.83 (SiCl ₂ (CH ₃))	5.16 (ClN ₂ B·Py)	
		7.78 (H2, Multiplett)	126.2 (C2)			
		8.21 (H3, Multiplett)	143.2 (C3)			
		9.35 (H1, Multiplett)	146.1 (C1)			
Vb [(SiCl ₂ (CH ₃))(Si(CH ₃) ₃)N(BCl ₂ ·Py)]						
		¹ H / ppm	¹³ C / ppm	²⁹ Si / ppm	¹¹ B / ppm	
Vb	2	0.21 (Si(CH ₃) ₃)	4.82 (Si(CH ₃) ₃)	8.22 (Si(CH ₃) ₃)	7.52 (ClN ₂ B·Py)	
		0.94 (Si(CH ₃)Cl ₂)	12.4 (SiCl ₂ (CH ₃))			-0.19 (SiCl ₂ (CH ₃))
		7.83 (H2, Multiplett)	127.0 (C2)			
		8.27 (H3, Multiplett)	144.0 (C3)			
		9.257 (H1, Multiplett)	145.0 (C1)			

Anwesenheit von Pyridin in den Molekülen, wobei die Lage der Signale in den ¹¹B-NMR-Spektren auf eine noch bestehende Pyridin-Koordination an den jeweiligen Bor-Atomen von **Vla,b** hinweist. Für Basen-freie BN-Vieringverbindungen mit ClBN₂-Gruppierungen wären ¹¹B-Resonanzen bei 31.5 ppm zu erwarten gewesen [234]. Die Veränderung der chemischen Umgebungen beim Übergang von **Va,b** zu **Vla,b** führen bis auf einige Kohlenstoff- und Wasserstoff-Kerne des Pyridinrings bei allen weiteren Kernen zu einer Hochfeldverschiebung. Dies ist bei der Bildung zyklischer N-silylierter Bor-

Stickstoffverbindungen, welche mittels Silazanspaltung hergestellt wurden, im Fall des Bor-Kerns die Regel. Demgegenüber werden die Silicium-Kerne typischerweise bei der Transformation einer Si_2N - in eine SiN_2 -Gruppierung entschirmt [104, 170].

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Massenspektren der BN-Vierringverbindungen **Vla** (Abb. 5.7, Tab. 5.11) und **Vlb** (Abb. 5.8, Tab. 5.12) unterscheiden sich von den Ausgangsverbindungen hinsichtlich der Abwesenheit der Fragmente $m/z = 93$ $[\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2]^+$, $m/z = 73$ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ und $m/z = 43$ $[\text{Si}(\text{CH}_3)]^+$, welche sonst infolge der Abspaltung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen unter Wechselwirkung

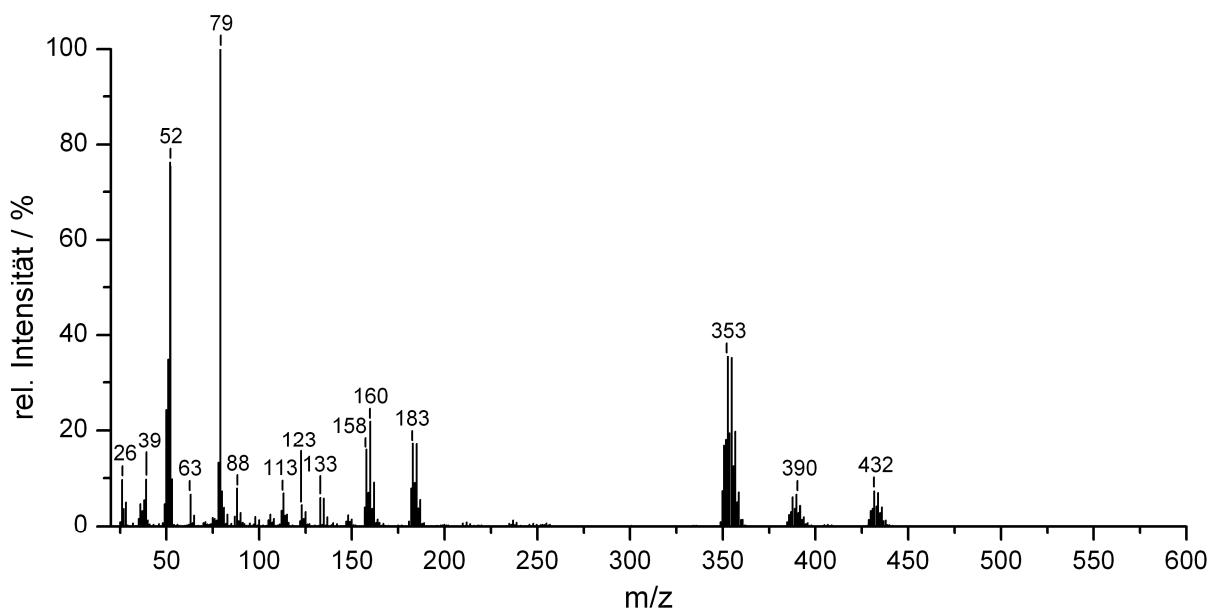


Abb. 5.7: Massenspektrum von **Vla** (70 eV).

Tab. 5.11: Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **Vla**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
548	< 1	$[\text{M}]^+$	123	4	$[\text{BNSiCl}_2]^+$
432	7	$[\text{M}]^+ - \text{NC}_5\text{H}_5 - \text{Cl}$	113	7	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiCl}]^+$
390	7	$[\text{M}]^+ - 2 \text{NC}_5\text{H}_5$	88	8	$[\text{BNSiCl}]^+$
353	35	$[\text{M}]^+ - 2 \text{NC}_5\text{H}_5 - \text{Cl}$	79	100	$[\text{NC}_5\text{H}_5]^+$
183	17	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiCl}_3]^+$	63	7	$[\text{SiCl}]^+$
160	22	$[\text{BCl}_2\text{NC}_5\text{H}_5]$	52	75	$[\text{C}_4\text{H}_4]^+$
158	16	$[\text{BNSiCl}_3]^+$	39	10	$[\text{C}_3\text{H}_3]^+$
133	6	$[\text{SiCl}_3]^+$	26	10	$[\text{C}_2\text{H}_2]^+$

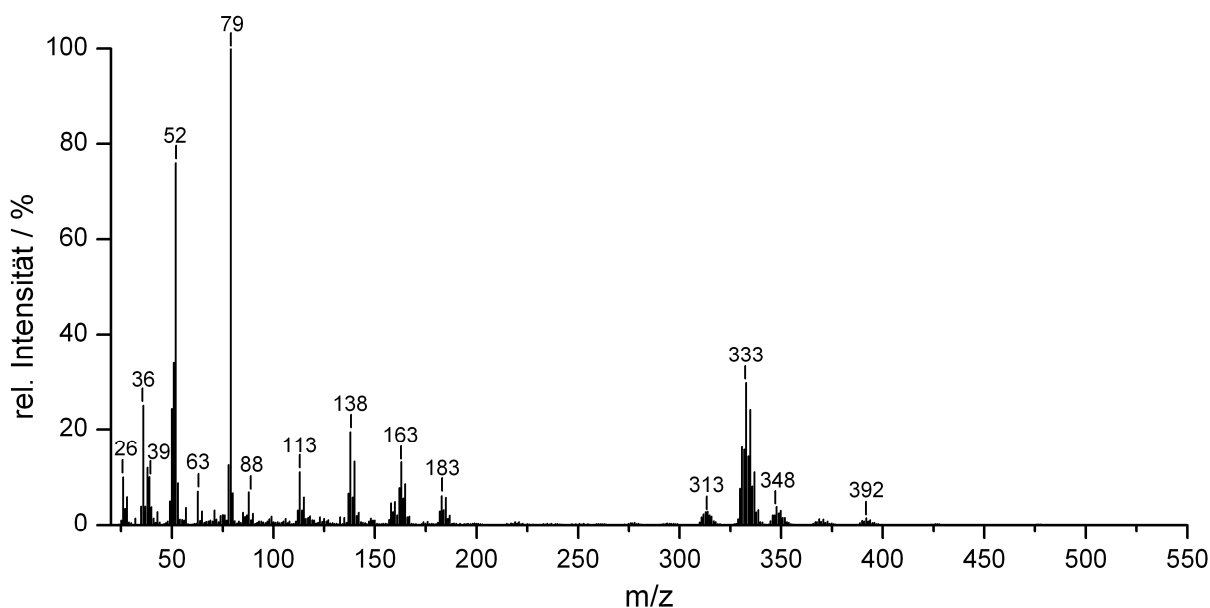


Abb. 5.8: Massenspektrum von **VIb** (70 eV).

Tab. 5.12: Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **VIb**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
507	< 1	$[M]^+$	113	11	$[\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)]^+$
392	1	$[M]^+ - \text{NC}_5\text{H}_5 - \text{Cl}$	88	7	$[\text{BNSiCl}]^+$
348	4	$[M]^+ - 2 \text{NC}_5\text{H}_5$	79	100	$[\text{NC}_5\text{H}_5]^+$
333	30	$[M]^+ - 2 \text{NC}_5\text{H}_5, - \text{CH}_3$	63	7	$[\text{SiCl}]^+$
313	3	$[M]^+ - 2 \text{NC}_5\text{H}_5, - \text{Cl}$	52	76	$[\text{C}_4\text{H}_4]^+$
183	6	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiCl}_3]^+$	39	10	$[\text{C}_3\text{H}_3]^+$
163	13	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)]^+$	36	25	$[\text{HCl}]^+$
138	19	$[\text{BNSiCl}_2(\text{CH}_3)]^+$	26	10	$[\text{C}_2\text{H}_2]^+$

mit Chlor-Fragmenten entstehen. Zwar sind die Molekül-Ionen nicht detektierbar, dennoch können die Fragmente mit den größten Massenzahlen Ionen zugeordnet werden, welche durch die Abspaltung von Pyridin sowie Chlor- oder Methylgruppen von den zyklischen Diazadiboretidin-Pyridin-Addukten **VIa,b** gebildet worden.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von **Vla** (Abb. 5.9, oben, Tab. 5.13) und **Vlb** (Abb. 5.9, unten, Tab. 5.13) spiegeln deren ähnlichen strukturellen Aufbau deutlich wider. Die unterschiedliche Silylgruppensubstitution beider Verbindungen zeigt sich darin, dass **Vlb** gegenüber **Vla** die symmetrische Deformationsschwingung der Silicium-gebundenen Methylgruppe $\delta_s(\text{CH}_3)$ bei 1262 cm^{-1} und die Si–C-Streckschwingung $\nu(\text{SiC})$ bei 758 cm^{-1} aufweist. Zudem ergeben sich die für eine SiCl_3 -Gruppe in **Vla** und die für eine SiCl_2 -Gruppe in **Vlb** charakteristischen Si-Cl-Schwingungsbanden im Bereich $490\text{--}589\text{ cm}^{-1}$. Das Fehlen der durch die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Einheiten verursachte Schwingung bei $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ ist ein weiteres Indiz dafür, dass die azyklischen Edukt-Pyridin-Addukte **Va,b** durch Spaltung der N– $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Bindung in die zyklischen BN-Vierringverbindungen **Vla,b** übergegangen sind.

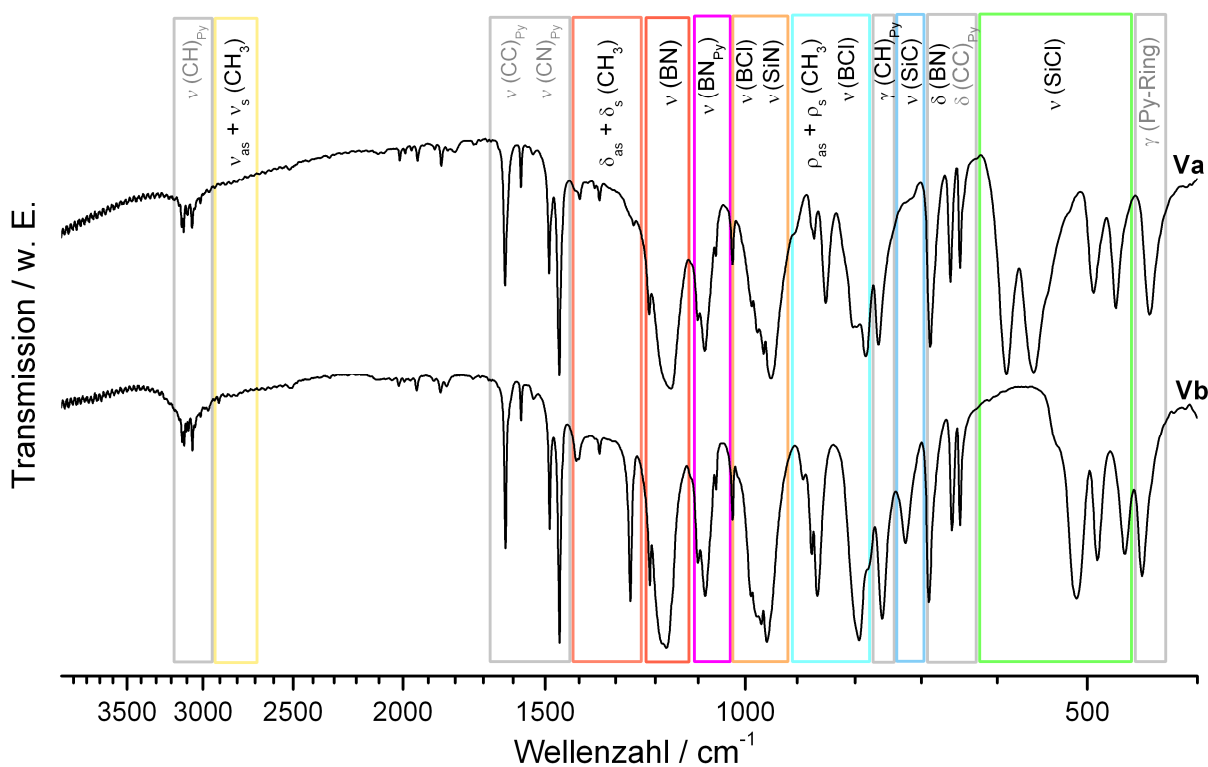


Abb. 5.9: IR-Spektrum von **Vla** (oben) und **Vlb** (unten).

Tab. 5.13: Wellenzahlen der BN-, BN_{Py} -, BCl- und SiN-Valenzschwingungen von **Vla,b** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$) [cm^{-1}].

Schwingung	$m = 3$ (Vla)	$m = 2$ (Vlb)
$\nu(\text{BN})$	1162	1173
$\nu(\text{BN}_{\text{Py}})$	1085	1084
$\nu(\text{BCl})$	975	977
$\nu(\text{SiN})$	949	958

Einkristallstrukturanalyse

Eine vollständige Klärung des Molekülaufbaus von **Vla,b** lieferten entsprechende Einkristallstrukturanalysen (Tab. 5.14, weitere Daten sind in Anhang aufgeführt). Dazu wurden Kristalle von **Vla** aus einer Toluollösung und von **Vlb** aus der Reaktionslösung mit *m*-Xylol isoliert und vermessen. Die Strukturlösungen wurden durch Lösungsmittelmoleküle, welche fehlgeordnet in die Kristalle eingebaut vorlagen, erschwert (Abb. 5.10 und 5.11). Zudem wies **Vla** eine Fehlordnung der Silicium-gebundenen Chlor-Atome auf (Abb. 5.10). Die Verbindungen **Vla** und **Vlb** zeigen einen nahezu gleichen Aufbau, welcher sich durch einen viergliedrigen, planaren, rautenförmig aufgespannten BN-Heterozyklus auszeichnet. Innerhalb von diesem fallen bei beiden Verbindungen die B-N-B-Winkel kleiner und die N-B-N-Winkel größer als 90 ° aus (Tab. 5.15) und liegen damit trotz der zusätzlichen Koordination von Pyridin am Bor im Bereich von Basen-freien Diazadiboretidinen (Tab 5.16).

Tab. 5.14: Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalysen von **Vla,b**
 $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$).

Verbindung	Vla	Vlb
Summenformel	$\text{B}_2\text{Si}_2\text{Cl}_{7.98}\text{N}_4\text{C}_{19.11}\text{H}_{10}$	$\text{B}_2\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{N}_4\text{C}_{19.69}\text{H}_{16}$
<i>m</i>	3	2
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	656.32	599.14
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten / Å		
a	8.2193(9)	8.2530(6)
b	8.4051(9)	8.3535(6)
c	10.8759(12)	10.8041(7)
Winkel / °		
α	99.389(2)	94.114(1)
β	97.353(2)	102.530(1)
γ	98.605(2)	97.617(1)
Zellvolumen / Å ³	723.94(47)	716.80(1)
Formeleinheiten (Z)	1	1

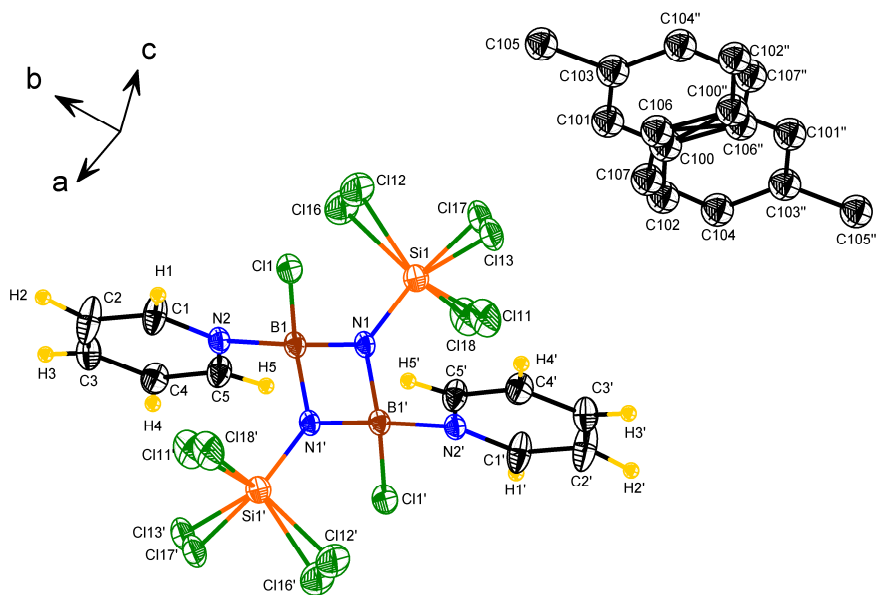


Abb. 5.10: Molekülstruktur von **VIa** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und alle Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt) mit eingelagertem Lösungsmittel (isotrop verfeinerte Kohlenstoff-Atome sind hier mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt).

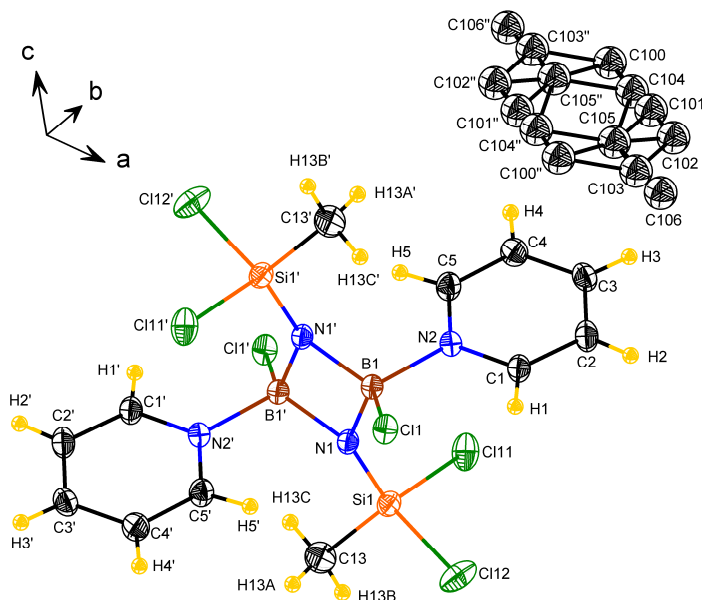


Abb. 5.11: Molekülstruktur von **VIb** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und alle Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt) mit eingelagertem Lösungsmittel (isotrop verfeinerte Kohlenstoff-Atome sind hier mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt).

Tab. 5.15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in den Pyridin-Addukten **Vla,b**.

Bindungslänge	Vla	Vlb	Bindungswinkel	Vla	Vlb
B1–N1	1.508(2)	1.506(2)	B1–N1–B1'	86.33(13)	85.62(13)
B1–N1'	1.521(3)	1.514(2)	N1–B1–N1'	93.67(13)	94.38(13)
B1–N2	1.614(2)	1.617(2)	B1–N1–Si1	133.68(13)	137.71(12)
B1–Cl1	1.891(2)	1.901(2)	B1'–N1–Si1	135.45(12)	132.01(12)
Si1–N1	1.642(2)	1.657(2)	N1–B1–Cl1	115.16(13)	115.57(13)
Si1–Cl11	2.046(2)	2.081(1)	N1'–B1–Cl1	115.18(13)	114.67(12)
Si1–Cl12	1.995(1)	2.061(1)	N1–B1–N2	113.57(14)	112.63(14)
Si1–Cl13	2.126(2)	-	N1'–B1–N2	112.52(14)	113.46(17)
Si1–C13	-	1.840(2)	N2–B1–Cl1	106.65(12)	106.18(11)

Symmetricodes : **Vla** (1-x, 1-y, 1-z) und **Vlb** (-x, -y, 1-z).

Tab. 5.16: Übersicht ausgewählter Diazadiboretidine [RB–NR']₂ mit ausgewählten Bindungswinkeln [°], Bindungslängen [Å] und Torsionswinkeln des Rings [°].

Verbindung	Ringkonformation (Torsionswinkel [°])	gemittelte Bindungswinkel		gemittelte Bindungslängen		Quelle
		B–N–B	N–B–N	B–N	N–Si	
a) <i>t</i> -Bu	planar, (0)	86.6(2)	93.4(2)	1.4675(5)	-	[235]
b) SiMe ₃	planar, (0)	83.4(1)	96.7(1)	1.4807(2) _{ring} 1.448(2) _{exo}	1.731(1)	[236]
c) SiMe ₃	planar, (0)	82.2(3)	97.9(2)	1.45(2) _{ring} 1.441(4) _{exo}	1.7305(5) _{ring} 1.758(16) _{exo}	[237]

a) R = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Rest;

b) R = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Rest;

c) R = (SiMe₃)₂N-Rest.

Weiterhin werden die B–N-Bindungen von **Vla,b** mit jeweils einem Durchschnittswert von 1.51 Å (Tab. 5.15) gegenüber anderen (BN)₂-Derivaten (1.44–1.48 Å, Tab. 5.16) zunehmend verlängert. Im Vergleich zu den B–N-Bindungen innerhalb der (BN)₂-Ringe von intermolekular gebildeten Dimeren (1.58–1.59 Å [69, 116, 238]) oder von intramolekular aufgebauten viergliedrigen Addukten mit Hal₂BN₂-Einheiten (Hal = F, Cl, Br, 1.47–1.57 Å [239–241]) spiegeln die hier beobachteten B–N-Abstände dennoch einen partiellen Doppelbindungscharakter innerhalb der Heterozyklen wider. Mit einem B–Cl-Abstand von 1.90 Å zeichnen sich **Vla** und **Vlb** gegenüber anderen Chlor- und Stickstoff-funktionalisierten Borverbindungen (1.81–1.84 Å [69, 116, 238, 242–244]) durch lange B–Cl-Bindungen aus.

Beide Effekte werden durch Erhöhung der Koordinationszahl am Bor maßgeblich herbeigeführt. Die Si–N-Bindung wird beim Übergang von der azyklischen Verbindung **Vb** (1.746(3) Å, s. Tab. 5.7 in Kap. 5.1) in das Diazadiboretidin-Pyridin-Addukt **Vlb** (1.657(2) Å, Tab. 5.15) sichtlich verkürzt. Entsprechend *Bürger et al.* [190] zeigt sich darin die in Basenfreien Silylaminoboranen bestehende Konkurrenz zwischen Silyl- und Borylgruppen um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Si–N–B-Gruppierung. Bei Koordination von Pyridin an das Bor-Atom wird die Lewis-Acidität der Borylgruppe gegenüber dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Si–N–B-Einheit unter Schwächung der partiellen B–N-Doppelbindung reduziert. Dabei erfolgt eine stärkere Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an der Si–N-Bindung, was sich in deren Verkürzung manifestiert.

Fast senkrecht zur Ringebene ($B1-N1-B1'-N1'$) in **Vla,b** ordnen sich die Pyridinringe an, wobei diese jeweils leicht abgewinkelt von der B1–N2-Verbindungsachse am Bor-Atom B1 koordinieren (Abb. 5.12). Dementsprechend sind die Bor-Atome verzerrt tetraedrisch von den Substituenten umgeben (Abb. 5.13, *oben*). Stickstoff weicht ebenfalls von der trigonal planaren Koordination ab, so dass sich die gebundenen Silylgruppen ober- beziehungsweise unterhalb der Ringebene $B1-N1-B1'-N1'$ befinden (Abb. 5.13, *unten*). Charakteristische Daten zu Anordnung der Substituenten um den $(BN)_2$ -Ring sind in Tab. 5.17 zusammengefasst.

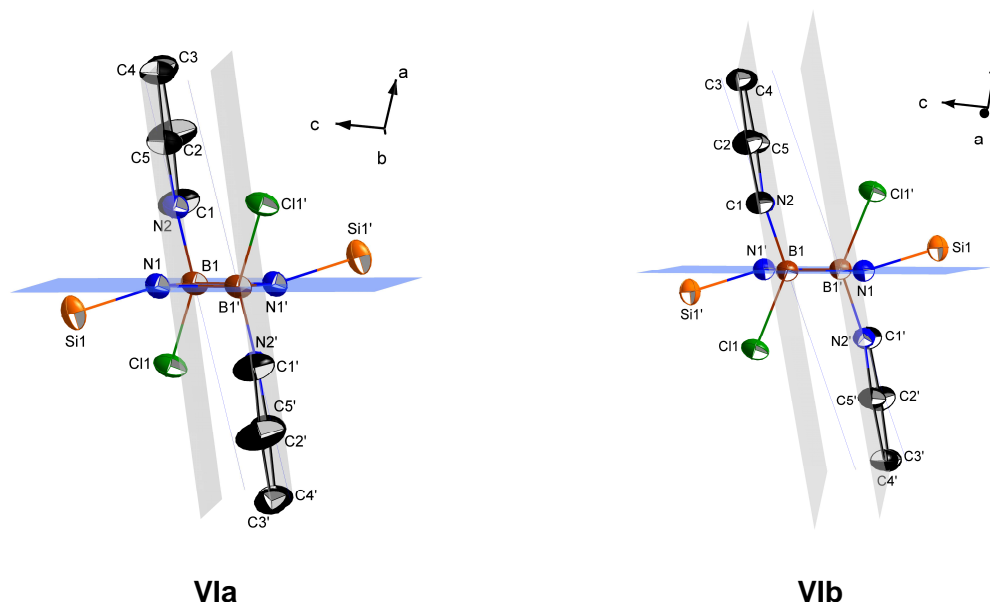


Abb. 5.12: Ausschnitt des Molekülgerüsts von **Vla** (*links*) und **Vlb** (*rechts*) mit der $B1-N1-B1'-N1'$ -Ringebene (blau) und den Pyridin-Ringebenen (grau) (**Vla**: *links*; **Vlb**: *rechts*).

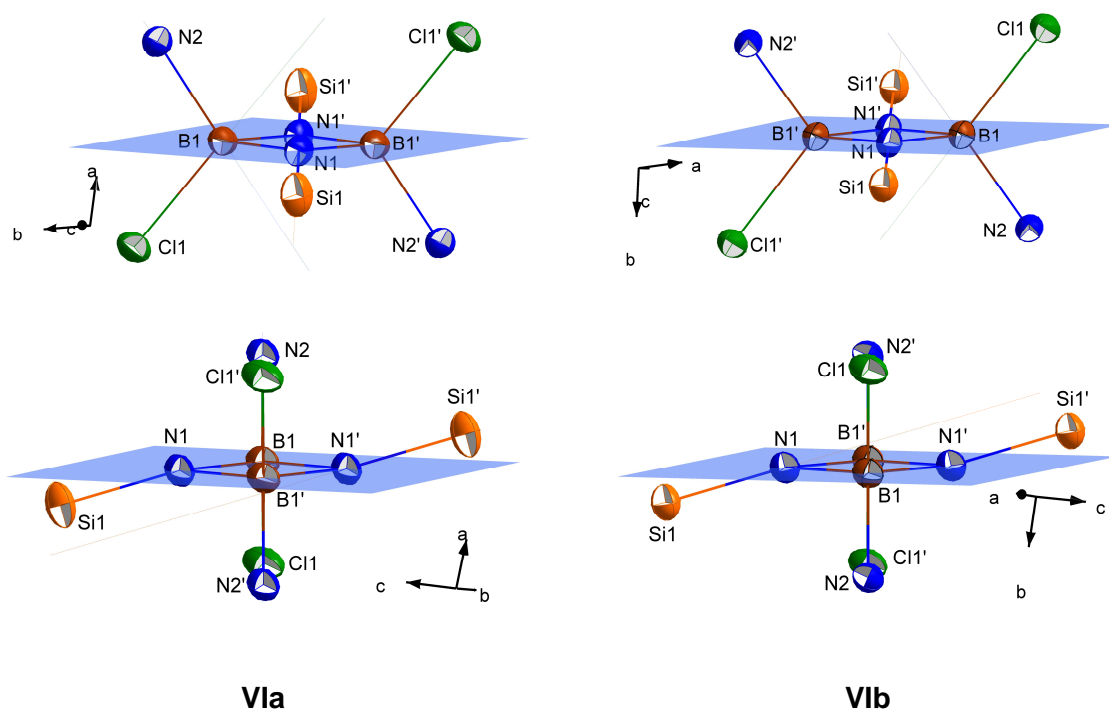


Abb. 5.13: Ausschnitt des Molekülgerüsts von **VIa** (*links*) und **VIb** (*rechts*) zur Darstellung der Orientierung der ringgebundenen Substituenten zur planaren **B1-N1-B1'-N1'-Ringe**ebene (blau).

Tab. 5.17: Ausgewählte Winkel \sphericalangle [°] in den Verbindungen **VIa** und **VIb**.

	VIa	VIb
Torsionswinkel B1-N1-B1'-N1'	0	0
\sphericalangle (B1-N1-B1'-N1'-Ringe ebene - Pyridin-Ringe ebene)	82.6(1)	80.3(1)
\sphericalangle (B1-N2-Kernverbindungsachse - Pyridin-Ringe ebene)	6.8(1)	6.4(1)
\sphericalangle (Si1-N1-Kernverbindungsachse - B1-N1-B1'-N1'-Ringe ebene)	15.8(1)	15.9(1)
\sphericalangle (Cl1-B1-Kernverbindungsachse - B1-N1-B1'-N1'-Ringe ebene)	51.6(1)	51.3(1)
\sphericalangle (N2-B1-Kernverbindungsachse - B1-N1-B1'-N1'-Ringe ebene)	55.1(1)	54.8(1)

Thermogravimetrische Analyse von $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$)

Mittels der thermogravimetrischen Analyse sollte festgestellt werden, ob Pyridin-freie Diazadiboretidin-Derivate von **Vla,b** über eine thermisch induzierte Abspaltung der Base zu erhalten sind. Entsprechend der TG-Kurven durchlaufen **Vla** (Abb. 5.14) und **Vlb** (Abb. 5.15) bis 350 °C eine zweistufige Degradation. Im Fall von **Vla** tritt ab 134 °C und bei **Vlb** bereits bei etwa 118 °C die erste Stufe der Zersetzung ein. Dabei konnten mittels massenspektrometrischer Analyse sowohl Fragmente von Pyridin als auch von den jeweiligen Silylgruppen detektiert werden. Daraus folgt, dass sich bei der gewählten Synthesetemperatur von 140 °C die gebildeten Produkte bereits wieder teilweise zersetzt hatten. Die zweite Stufe setzt bei beiden Verbindungen bei ungefähr 240 °C ebenfalls unter Freisetzung von Pyridin und Si-Cl-haltigen Spaltprodukten ein.

Die Detektierung der MS-Signale von Pyridin und den Silylgruppen in ähnlichen Temperaturbereichen indiziert die Zersetzung des viergliedrigen Rings und schließt die Möglichkeit aus, Pyridin-freie Diazadiboretidin-Derivate mittels einer thermischen Behandlung zu erhalten.

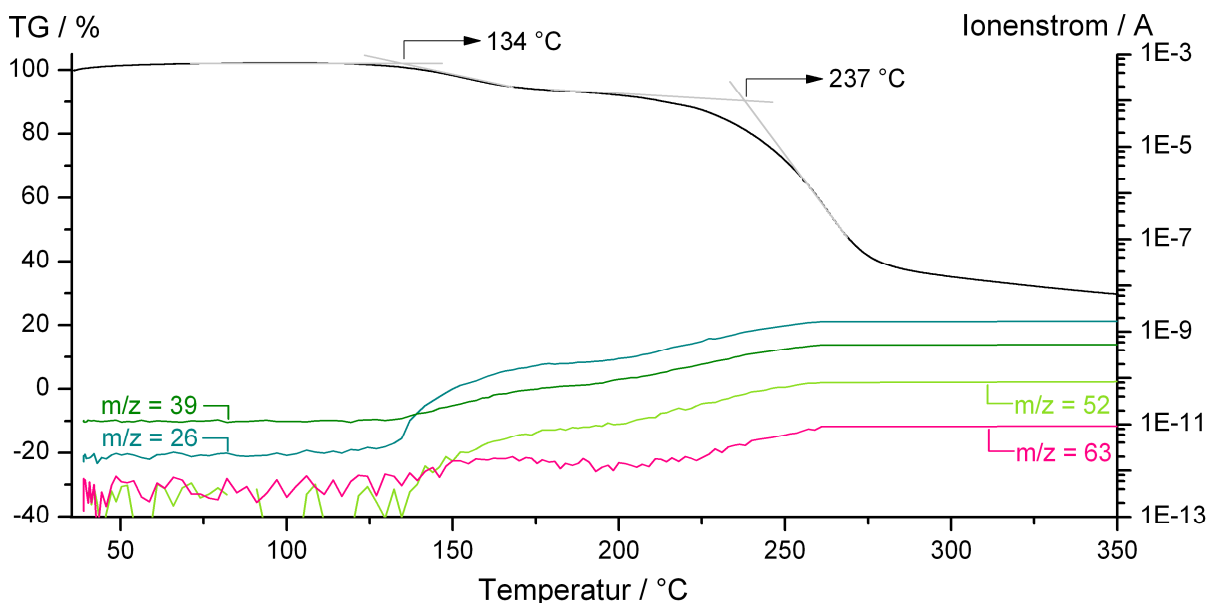


Abb. 5.14: TG-MS-Untersuchung zur Zersetzung von **Vla** (Pyridin: $m/z = 52$ $[\text{C}_4\text{H}_4]^+$, $m/z = 39$ $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$, $m/z = 26$ $[\text{C}_2\text{H}_2]^+$; SiCl_3 : $m/z = 63$ $[(\text{SiCl})^+]$).

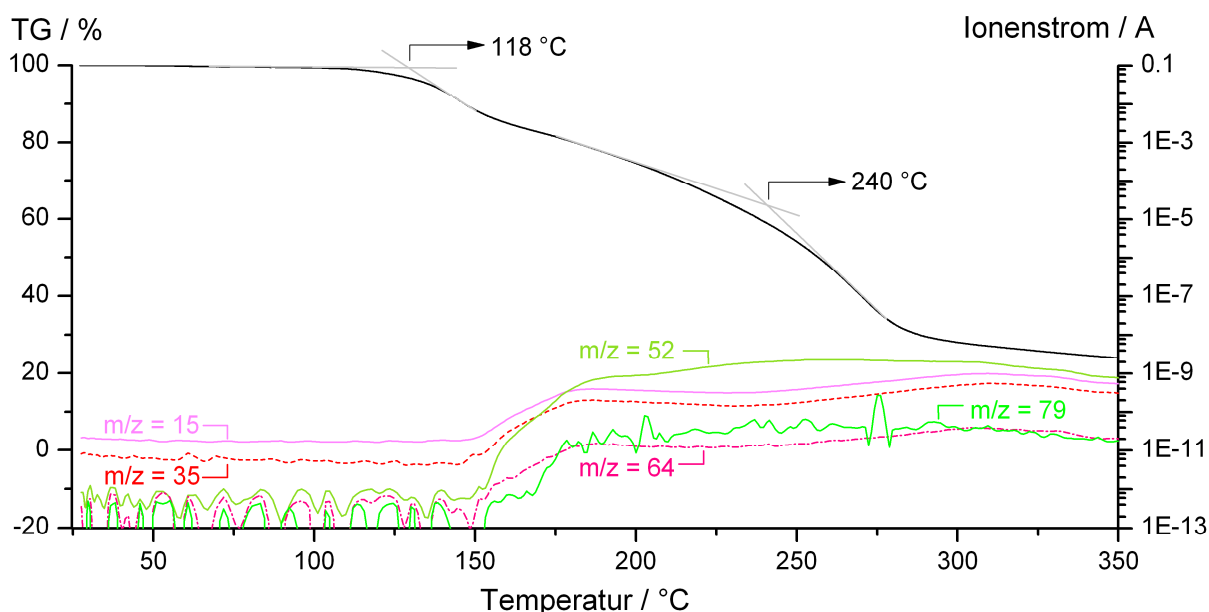


Abb. 5.15: TG-MS-Untersuchung zur Zersetzung von **Vib** (Pyridin: $m/z = 79$ $[\text{NC}_5\text{H}_5]^+$, $m/z = 52$ $[\text{C}_4\text{H}_4]^+$; $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$: $m/z = 64$ $[\text{SiCl}]^+$, $m/z = 35$ $[\text{Cl}]^+$, $m/z = 15$ $[\text{CH}_3]^+$).

5.3 Schlussfolgerung

Im Vergleich zu den Basen-freien Verbindungen **Ila-c** und **IIlc** weisen deren Pyridin-Addukte eine erhöhte Reaktivität auf und zersetzen sich bereits bei niedrigeren Temperaturen ($110\text{ °C} < T < 140\text{ °C}$) unter Spaltung der N–Si(CH₃)₃-Bindung. Dabei scheint insbesondere die Stärke der B–Cl-Bindung maßgeblichen Einfluss auf die Leichtigkeit der Silazanspaltung zu nehmen. Es kann angenommen werden, dass die koordinative Bindung zwischen der starken Base und den Bor-Atomen während der Ringbildung erhalten bleibt. Dies führt im Vergleich zu den Basen-freien Verbindungen **Ila-c** und **IIlc** einerseits zu einer Schwächung der B–Cl-Bindung in **Va-d** und andererseits zu einer Verhinderung eines thermisch induzierten Chlor-Methylgruppen-Austauschs durch die Blockierung der freien Koordinationsstelle am Bor. Der Einsatz von Pyridin erweist sich letztendlich als ungeeignet für die Synthese von sechsgliedrigen Borazin-Verbindungen, da diese Base hier infolge ihrer Koordination am Bor gleichzeitig als sperriger Ligand agiert und so zur Bildung viergliedriger Diazadiboretidin-Pyridin-Derivat führt. Die koordinative Bindung des Pyridins an die Bor-Atome ist zudem so stark, dass selbst mittels einer thermischen Behandlung keine Basen-freien Diazadiboretidin-Derivate darstellbar sind.

Damit lässt sich das in Kapitel 4.2 erstellte Reaktionsschema für die thermische Zersetzung der Disilylaminodichlorborane **Ila-c** in die Borazin-Derivate **Iva-c** (Abb 4.23, s. auch Abb. 5.16 *mittig* und *links*) um den Reaktionsweg für die entsprechende Umsetzung von **Ila-c** und **IIlc** in Anwesenheit von Pyridin erweitern (Abb. 5.16, *rechts*).

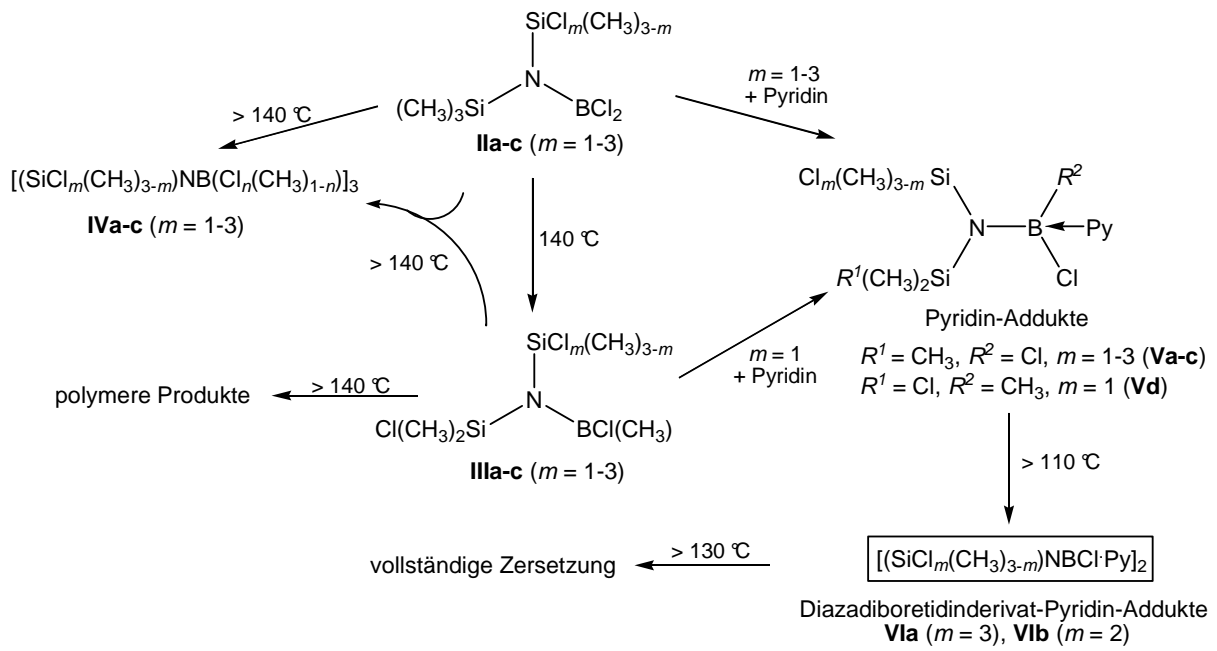


Abb. 5.16: Schematische Darstellung der Reaktionswege der Disilylaminodichlorborane (**IIa-c**, oben mittig) bei thermischer Behandlung in Abwesenheit (*links und mittig*) und Anwesenheit von Pyridin (*rechts*).

6 Chlor-funktionalisierte Tetrazatetraborocin-Derivate

Die thermische Zersetzung der Disilylaminodichlorborane $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{BCl}_2)(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ($m = 1-3$) führte entsprechend Kapitel 4 zwar zu Borazin-Derivaten mit Chlor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen, jedoch stets unter partiellem Austausch von Bor-gebundenen Chlorgruppen gegen Methyleneinheiten. Ausschlaggebend für die Reaktivität der eingesetzten Edukte war dabei sowohl die Stärke der B–Cl- als auch die der N–Si(CH₃)₃-Bindung, wobei Erstere durch Koordination von Pyridin an die Bor-Atome signifikant geschwächt werden konnte (s. Kap. 5). Der Nachteil des Einsatzes von starken Basen war die permanente Koordination der Bor-Atome durch die Base, wodurch die Bildung viergliedriger BN-Heterozyklen induziert wurde. Ein alternativer Weg dazu stellt der Ersatz der Si(CH₃)₃-Einheiten durch Trimethylzinn-Gruppen (Sn(CH₃)₃) gemäß den Verbindungen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 0-3$) dar. Die erfolgreiche Darstellung von $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ aus $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ und BCl_3 [74] (Abb. 6.1, links) spricht dahingehend für eine vielversprechende Synthesevariante. Bei der entsprechenden Reaktion von $(\text{SiCl}_3)\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ mit BCl_3 entsteht demgegenüber jedoch die Verbindung $[(\text{BCl}_2)\text{NSiCl}_2]_2$ mit einem $[\text{SiN}]_2$ -Heterozyklus [72] (Abb. 6.1, rechts). Die Umsetzung von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1, 2$) mit BCl_3 ist bisher unbekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit im Hinblick auf die Synthese von Chlor-funktionalisierten, N-silylierten Borazin-Derivaten untersucht.

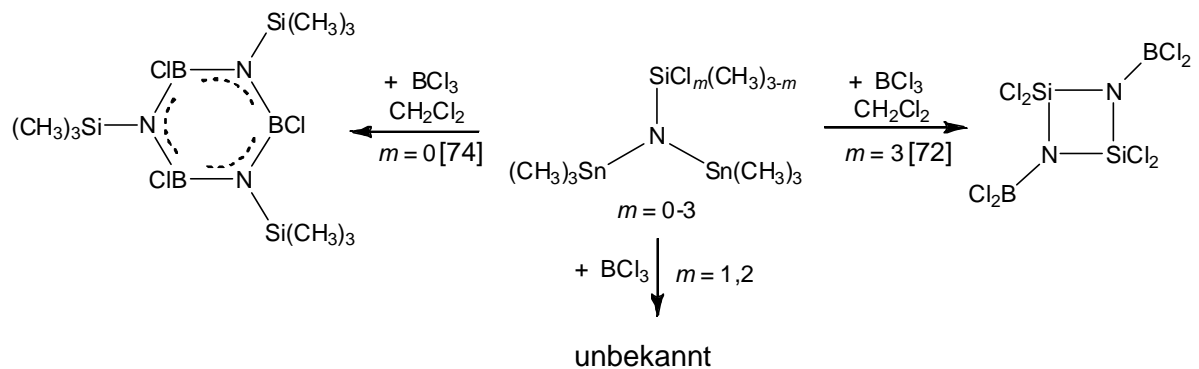
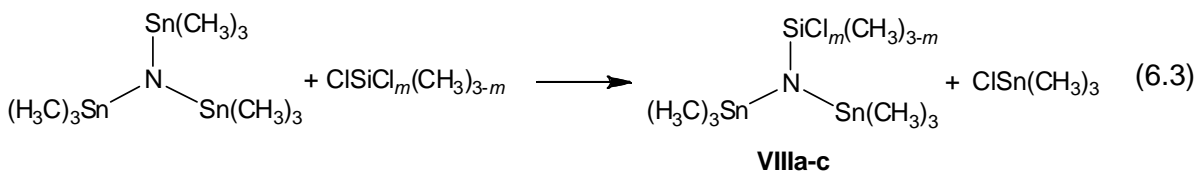
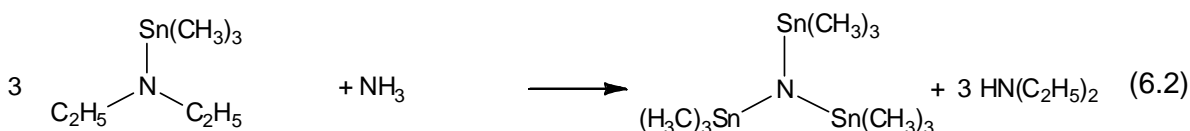
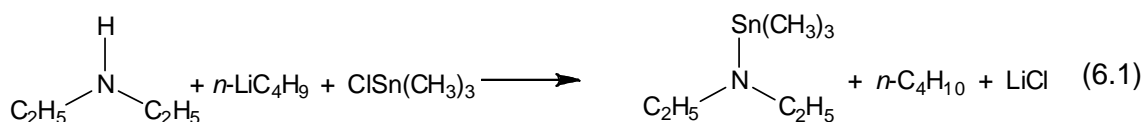


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Umsetzung von N-silylierten Distannazanen (oben mittig) mit Trichlorboran BCl_3 .

6.1 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$)

Die Verbindungen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ mit $m = 1-3$ (**VIIIa-c**) wurde gemäß der Literatur [72, 245] entsprechend den Gleichungen 6.1 bis 6.3 hergestellt und mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen analysiert. Dahingehend konnten die analytischen Daten von **VIIIa-c** um ^{29}Si -NMR-Messungen erweitert werden (Tab. 6.1). Es zeigte sich der erwartete Trend, dass Chlor-Substituenten gegenüber Methylgruppen abschirmend auf die Silicium-Kerne wirken und dass das ^{29}Si -NMR-Signal mit zunehmender Chlor-Substitution zu höherem Feld verschoben wird. Weiterhin üben Trimethylstannylgruppen im Vergleich zu Trimethylsilylgruppen einen abschirmenden Effekt auf die ^{29}Si -Kerne aus (vgl. **VIIIa** mit $(\text{SiCl}_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ in Tab. 6.1).



Tab. 6.1: NMR-spektroskopische Daten von **VIIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ in C_6D_6 .

	m_{Cl}	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm
VIIIa	3	0.29 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)	-1.66 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)	-32.1 (SiCl_3)
VIIIb	2	0.27 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 0.69 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	-1.61 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 10.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	-1.86 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)
VIIIc	1	0.24 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 0.43 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	-1.64 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 8.44 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	14.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)
	0 [245]	0.24 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ^{a)} 0.05 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ^{a)}	k. A. ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) k. A. ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	k. A. ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
	$(\text{SiCl}_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ^{b)}	0.26 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	4.71 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	9.25 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) -27.4 (SiCl_3)

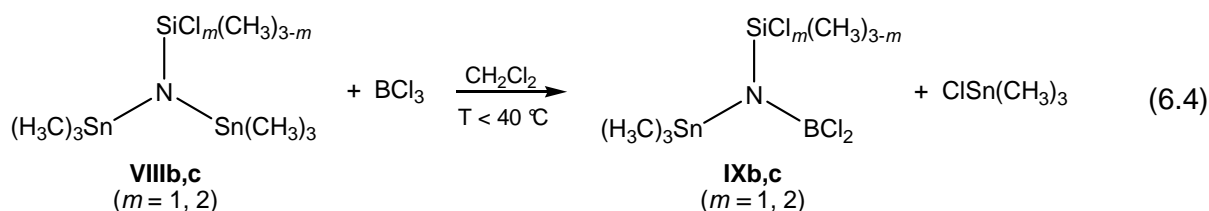
^{a)} in CD_2Cl_2 ; ^{b)} Synthese in Anlehnung an [187]; k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

6.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$)

Darstellung

In Anlehnung an Literaturvorschriften von *Gasparis-Ebelin et al.* [74] und *Kroschel* [72] wurden zu einer Lösung aus 0.02 mol $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**VIIIb**: $m = 1$, **VIIIc**: $m = 2$) (Tab. 6.3) und 50 mL Dichlormethan bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 1.7 mL (2.43 g, 0.02 mol) BCl_3 hinzukondensiert. Anschließend erfolgte die Erwärmung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockeneis-Isopropanol-Kältebad für 2 h, um dann die Reaktionslösung langsam über Nacht auf Raumtemperatur zu erwärmen. Das Lösungsmittel wurde bei $40\text{ }^\circ\text{C} / 10^{-1}$ mbar abdestilliert. Gebildetes $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ konnte erst im Hochvakuum von 10^{-3} mbar vollständig aus dem flüssigen Rückstand entfernt werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der so erhaltenen Lösungen (Tab. 6.3, Abb. 6.2) zeigten, dass sich die Verbindungen **VIIIb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1, 2$) bei diesen Bedingungen entsprechend Gleichung 6.4 unter einfacher Stannazanspaltung zu den Zwischenprodukten $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ (**IXb**: $m = 2$, **IXc**: $m = 1$) umsetzten. Der Ersatz einer $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe in **VIIIb,c** durch eine BCl_2 -Gruppe in **IXb,c** führte insbesondere bei den ^{29}Si -Signalen zu einer drastischen Tieffeldverschiebung.



Tab. 6.2: NMR-spektroskopische Daten von den Zwischenprodukten **IXb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ und von Vergleichsverbindungen.

	m_{Cl}	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
	3 [74]	0.60 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)	0.49 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)	k. A. ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)	35.9 (BCl_2)
IXb	2	0.43 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 0.85 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	0.43 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 10.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	4.10 ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$)	34.2 (BCl_2)
IXc	1	0.41 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 0.50 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	0.27 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 6.36 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	19.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)	33.2 (BCl_2)
	0 [74]	0.57 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 0.32 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	0.49 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) 4.15 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	k. A. ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	32.7 (BCl_2)

k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

Entsprechend den ^{29}Si -Spektren (Abb. 6.2) setzte sich **VIIIc** bei diesen Bedingungen ausschließlich zu dem Zwischenprodukt **IXc** um. Demgegenüber ist im ^{29}Si -Spektrum von **IXb** ein weiteres Signal erkennbar. Nachfolgende Analysen werden zeigen, dass es sich dabei um das Tetrazatetraborocin-Derivat $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NBCl}]_4$ (**Xb**) (Abb. 6.2, unten links) handelt.

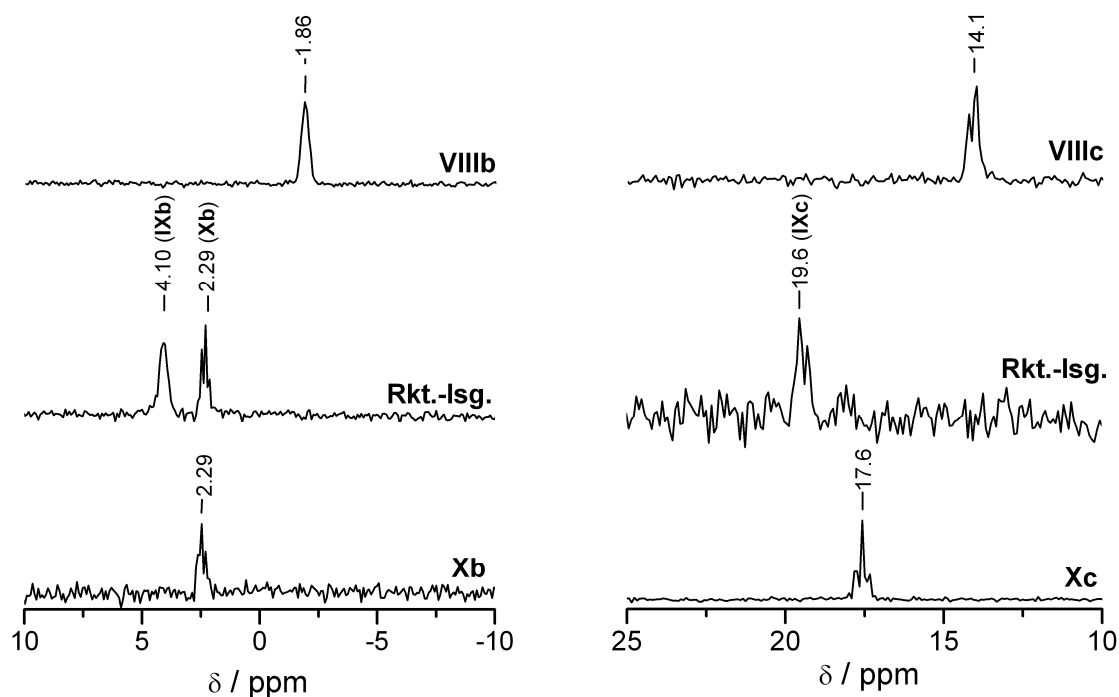
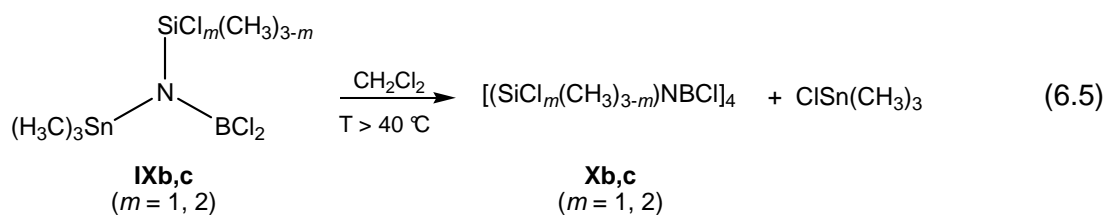


Abb. 6.2: ^{29}Si -NMR-Spektren von den Edukten **VIIIb,c** (oben), den jeweils erhaltenen Reaktionslösungen (**Rkt.-lsg.**, mittig) und den aufgereinigten Produkten **Xb,c** (unten); Signalaufspaltungen durch Kopplungen zwischen Si und C.

IXb,c konnten nicht unzersetzt aufgereinigt werden, sondern wandelten sich jeweils während der Vakuumdestillation unter Abspaltung der zweiten Stannangruppe in **Xb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$) um (Gl. 6.5). Vakuumbedingungen förderten diese Reaktion, da sich abgespaltenes $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ leicht aus dem Reaktionsraum entfernen ließ. Dieser Prozess setzte im Fall von **IXb** nach der Destillation bei 90 °C im Hochvakuum ein, wobei die Verbindung **Xb** im Auffangkolben auskristallisierte. **Xc** fiel beim Aufheizen zur Destillation von **IXc** bei 70 °C als fester Rückstand im Reaktionsgefäß aus und wurde durch Umkristallisation aus Hexan aufgereinigt. Beide Verbindungen sublimierten bei 80 °C / 10^{-3} mbar.



Tab. 6.3: Übersicht der eingesetzten Eduktmengen und erhaltenen Produktmengen.

Edukt	m / g (n / mol)	Produkt	m / g (Ausbeute / %)
VIIIb	8.0 (0.02)	Xb	0.8 (23)
VIIIc	8.7 (0.02)	Xc	0.9 (29)

Bei den NMR-analytischen Daten (Tab. 6.4) von **Xb,c** fällt auf, dass sich trotz des Übergangs von einer NBCl_2 -Gruppe in **IXb,c** zu einer N_2BCl -Gruppierung in **Xb,c** sich die chemische Verschiebung der Bor-Kerne kaum verändert (Vgl. mit Tab. 6.4). Demgegenüber erfahren die ^{29}Si - und ^{13}C -Signale eine leichte Hochfeldverschiebung. Im Vergleich zu den chemischen Verschiebungswerten der bereits besprochenen Borazin-Derivate **IVb,c** (s. Kap. 4.3) erscheinen im Fall von **Xb,c** die Resonanzen in den ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{11}B -Spektren bei anderen Werten und indizieren bereits damit eine von dem sechsgliedrigen Borazin-System abweichende Ringgröße. Ein abschließendes Urteil über die Möglichkeit der Bildung von achtegliedrigen BN-Heterozyklen kann jedoch anhand der erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten nicht gefällt werden.

Tab. 6.4: NMR-spektroskopische Daten von **Xb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ (in C_6D_6) im Vergleich zu den Borazin-Derivaten **IVb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ und anderen mittels Stannazanspaltung erhaltenen Verbindungen.

	m_{Cl}	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
Xb	2	0.80	7.19	2.29	34.3
IVb	2	0.62	9.09-10.3	3.89-4.29	32.2
Xc	1	0.61	4.22	17.6	33.6
IVc	1	0.45-0.47	7.22-7.36	15.6-17.7	32.3
$[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_3$ [104]		0.44	3.60	19.34	35.5
$[(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{NBCl}]_4$ [100]		k. A.	1.50	k. A.	31.5
$[(\text{BCl}_2)\text{NSiCl}_2]_2$ [72]		-	-	k. A.	43.3

k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

Elementaranalyse

Anhand der Elementaranalyse konnte das erwartete molare Verhältnis von Silicium, Bor, Stickstoff und Kohlenstoff bestätigt werden (Tab. 6.5). Da die jeweiligen Gewichtsanteile der enthaltenen Elemente von einem zyklischen System, welches aus $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_x$ -Einheiten mit $x = 3$ oder 4 aufgebaut ist, identische sind, kann hier keine konkrete Aussage über die Ringgröße von **Xb,c** getroffen werden.

Tab. 6.5: Elementaranalyse von **Xb,c** mit gefundenen und berechneten Gewichtsanteilen von Si, B, N und C [Gew.-%], den entsprechenden molaren Stoffmengenverhältnissen n sowie berechnete Gewichtsanteile der hypothetischen Borazin-Derivate **Ivb*** $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NBCl}]_3$ und **Ivc*** $[(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{NBCl}]_3$.

		Si	B	N	C	$n_{\text{Si}} : n_{\text{B}} : n_{\text{N}} : n_{\text{C}}$
Xb	gef.	15.68	6.47	7.83	7.19	1 : 1.07 : 1 : 1.07
	ber.	16.12	6.20	8.04	6.89	1 : 1 : 1 : 1
Xc	gef.	18.51	7.15	8.80	15.98	1 : 1 : 0.95 : 2.01
	ber.	18.25	7.02	9.10	15.61	1 : 1 : 1 : 2

Massenspektrometrische Untersuchung

Die Massenspektren der Verbindungen **Xb,c** weisen Fragmente über einen Bereich bis $m/z = 700$ bei **Xb** (Abb. 6.3, Tab. 6.7) und $m/z = 620$ bei **Xc** (Abb. 6.4, Tab. 6.7) auf und überschreiten damit die Erwartungswerte der angestrebten Borazine $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NBCl}]_3$ ($m/z = 523$) und $[(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)\text{NBCl}]_3$ ($m/z = 461$). Die Analyse der detektierten Fragmente zeigt die Präsenz von B_4N_4 -Ringen in den Verbindungen **Xb,c**, welche damit die Darstellung von Tetratetraborocin-Derivaten $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ (**Xb**: $m = 2$, **Xc**: $m = 1$) belegen. In beiden Spektren ist bei 70 eV eine ausgeprägte Zerlegung der Moleküle insbesondere unter Abspaltung von Methyl- und Chlorgruppen ersichtlich. Dabei sind die entsprechenden Molekül-Ionen nicht oder nur mit geringen Intensitäten nachweisbar. Des Weiteren

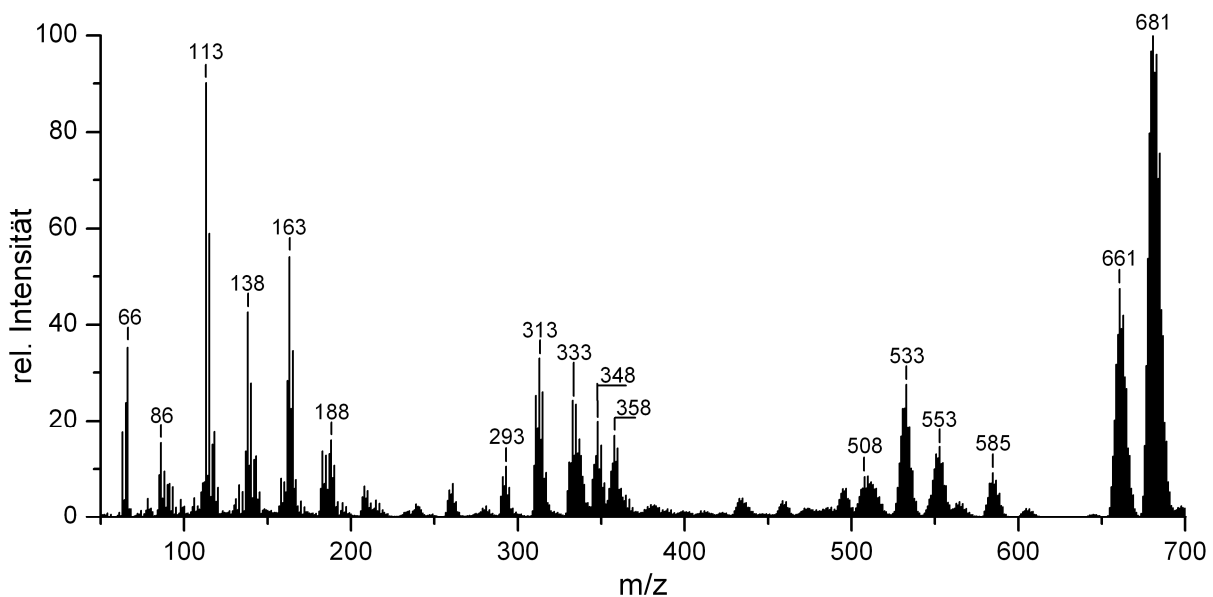
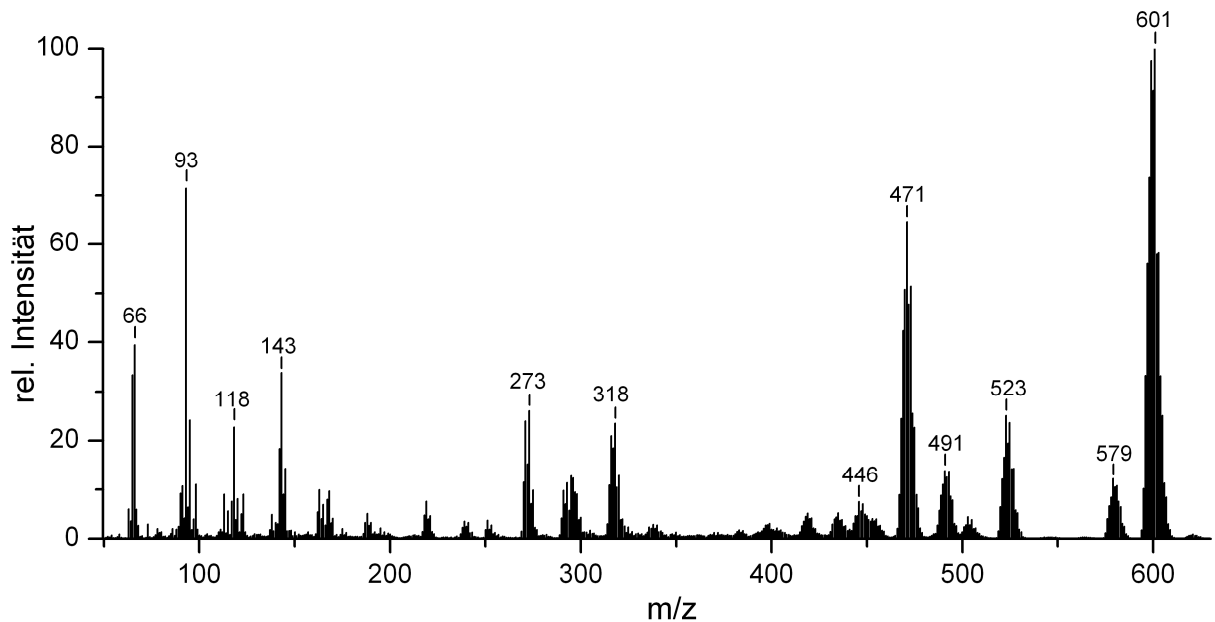


Abb. 6.3: Massenspektrum von **Xb**.

Tab. 6.6: Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **Xb**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
696	2	$[M]^+$	333	24	$[B_2N_2Si_2Cl_6(CH_3)]^+$
681	100	$[M]^+ - CH_3$	313	33	$[B_2N_2Si_2Cl_5(CH_3)_2]^+$
661	47	$[M]^+ - Cl$	293	11	$[B_2N_2Si_2Cl_4(CH_3)_3]^+$
585	9	$[M]^+ - SiCl_2(CH_3)$	188	16	$[B_3N_3SiCl_2(CH_3)]^+$
553	15	$[B_4N_4Si_3Cl_{10}(CH_3)]^+$	163	54	$[B_2N_2SiCl_2(CH_3)]^+$
533	28	$[B_4N_4Si_3Cl_9(CH_3)_2]^+$	138	43	$[BNSiCl_2(CH_3)]^+$
508	8	$[B_3N_3Si_3Cl_9(CH_3)_2]^+$	113	90	$[SiCl_2(CH_3)]^+$
358	17	$[B_3N_3Si_2Cl_6(CH_3)]^+$	86	15	$[B_2NCl(CH_3)]^+$
348	20	$[B_2N_2Si_2Cl_6(CH_3)_2]^+$	66	35	$[B_2N(CH_3)_2]^+$

**Abb. 6.4:** Massenspektrum von **Xc**.**Tab. 6.7:** Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **Xc**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
616	< 1	$[M]^+$	318	24	$[B_3N_2Si_2Cl_4(CH_3)_4]^+$
601	100	$[M]^+ - CH_3$	273	26	$[B_2N_2Si_2Cl_3(CH_3)_4]^+$
579	12	$[M]^+ - Cl$	143	34	$B_2N_2SiCl(CH_3)_2^+$
523	25	$[M]^+ - SiCl(CH_3)_2$	118	23	$BNSiCl(CH_3)_2^+$
491	14	$[B_4N_4Si_3Cl_7(CH_3)_4]^+$	93	71	$SiCl(CH_3)_2^+$
471	65	$[B_4N_4Si_3Cl_6(CH_3)_5]^+$	66	39	$[B_2N(CH_3)_2]^+$
446	8	$[B_3N_3Si_3Cl_6(CH_3)_5]^+$			

entstehen durch Ringverengung charakteristische Fragmente von vier- und sechsgliedrigen Heterozyklen. Gegenüber den Borazin-Verbindungen **IVb,c** können hier die jeweiligen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})$ -Gruppen der untersuchten Tetratetaborocin-Derivate direkt als Bruchstücke detektiert werden.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Verbindungen **Xb,c** (Abb. 6.5) zeigen im Vergleich zu den Spektren der Borazin-Derivate **IVb,c** (s. Kap. 4.3) signifikante Unterschiede insbesondere bei den Wellenzahlen der asymmetrischen und symmetrischen BN-Valenzschwingungen (Tab. 6.8). Charakteristisch für Tetratetaborocin-Derivate ist dabei ν_s (BN) im Bereich zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} [246]. Weiterhin fehlt die für planare Borazine charakteristische Bande der Ringdeformation bei 725 cm^{-1} [99]. Die SiN-Valenzschwingungen erscheinen bei kleineren Wellenzahlen als diejenigen der N-silylierten Borazine **IVb,c**.

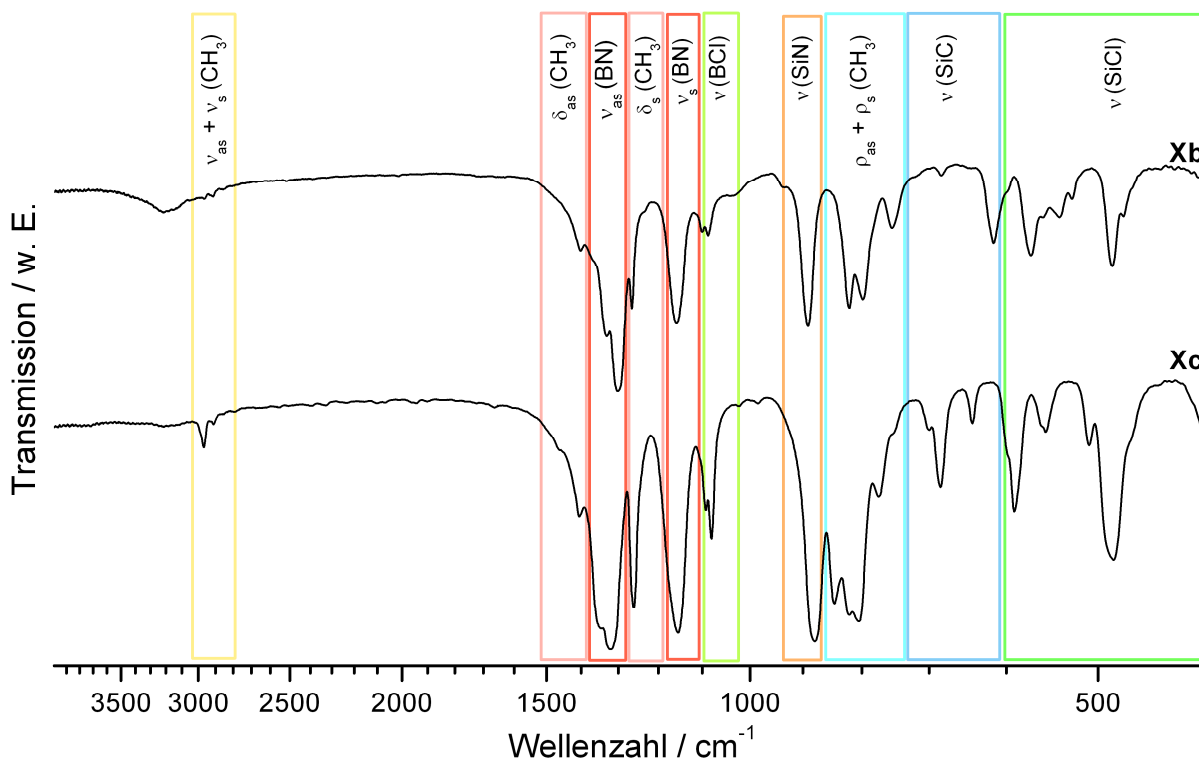


Abb. 6.5: IR-Spektrum von **Xb** (oben) und **Xc** (unten).

Tab. 6.8: Wellenzahlen der BN-, BCl- und SiN-Valenzschwingungen von **Xb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$) im Vergleich zu denen der Borazin-Derivate **IVb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1, 2$) [cm^{-1}].

Schwingung	Xb ($m = 2$)	IVb ($m = 2$)	Xc ($m = 1$)	IVc ($m = 1$)
ν_{as} (BN)	1300	1332	1320	1331
ν_{s} (BN)	1159	1281	1155	1285
ν (BCl)	1085	1193	1080	1192
ν (SiN)	890	915	878	904

Kristallstruktur

Die Tetratetrazaborocin-Derivate **Xb,c** scheiden sich durch Sublimation im Hochvakuum in Form von würfelförmigen Kristallen ab. Obwohl Versuche zur jeweiligen Strukturlösung (Tab. 6.9) nicht erfolgreich waren, zeichnete sich ab, dass sie in einer monoklinen Raumgruppe kristallisieren. Die Silicium- und Chlor-Atome, welche sich wegen ihrer hohen Elektronendichte lokalisieren ließen, umgeben dabei einen Bereich mit einer Anhäufung von Elektronendichtemaxima, welche den B- und N-Atomen des Ringsystems entsprechen. Versuche zur jeweiligen Zuweisung erfolgten unter Berücksichtigung der Anordnung der Silyl- und Chlorsubstituenten, wobei sich stets eine starke Fehlordnung der Ringatome und der Bor-gebundenen Chlor-Atome bemerkbar machte. Dennoch war erkennbar, dass in beiden Verbindungen achtegliedrige, wannenförmig gewinkelte Ringe vorliegen (Abb. 6.6).

Tab. 6.9: Ausgewählte kristallographische Daten von **Xb,c**. Da die Kristallstrukturen nicht gelöst werden konnten, sind keine Angaben zur Strukturbestimmung angegeben.

	Xb	Xc
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å		
a	17.860(4)	18.744(2)
b	19.256(4)	9.751(1)
c	18.024(4)	17.905(3)
Winkel / °		
β	117.825(3)	120.692(2)
Volumen / Å ³ , Z	5481(2), 4	2814(1), 4
T / K, θ_{max} / °	100, 54.2	100, 53.1
gemessene Reflexe	53569	13688
davon symmetrieunabhängig	12012	5835

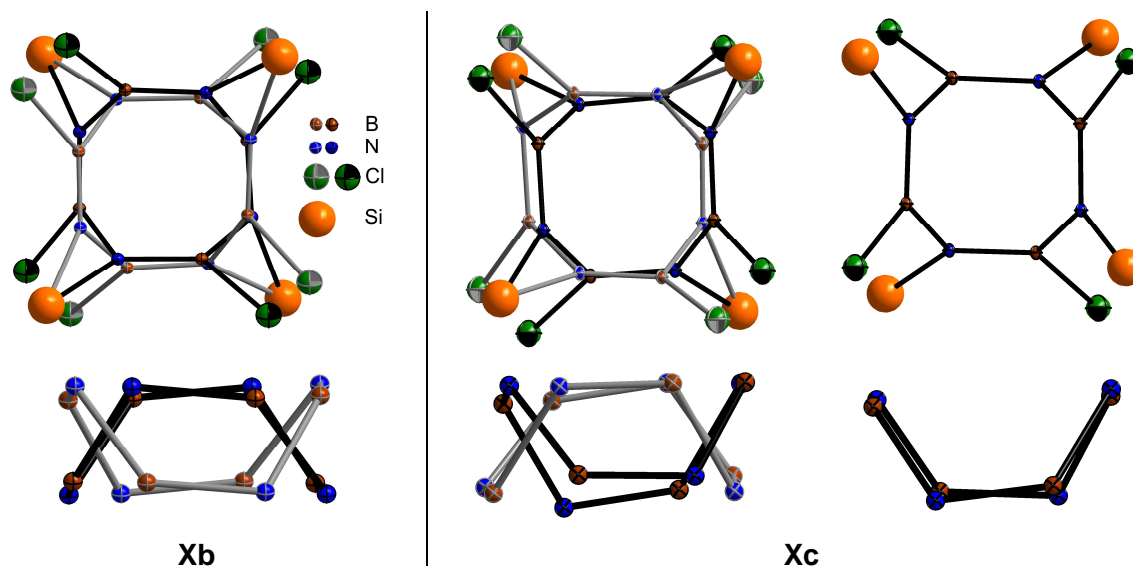


Abb. 6.6: Veranschaulichung der Maxima in der Elektronendichte in **Xb** (*links*) und **Xc** (*mittig* und *rechts*), die den fehlgeordneten Borocinringen und deren Substituenten entsprechen (Draufsicht, *oben*; Seitenansicht, *unten*).

Entsprechende Ringkonformationen finden sich ebenfalls in den Verbindungen $[(C(CH_3)_3)NB(NCS)]_4$ [247], $[(C(CH_3)_3)NB(CH_3)]_4$ [100, 178], $[(C(CH_3)_3)NB(Cl)]_4$ [248] und $[(C(CH_3)_3)NB(N_3)]_4$ [249].

Während in **Xc** in der Raumgruppe $C2/c$ ein fehlgeordneter Ring erkennbar ist, liegen bei **Xb** in der Raumgruppe $P2_1/c$ ein fehlgeordneter und ein geordneter Ring vor. Innerhalb der Heterozyklen ist der für BN-Achtringe charakteristische Wechsel von kurzen und langen B–N-Bindungen erkennbar, wobei diese durch die Fehlordnung stark variieren. So liegen sie bei **Xb** im Bereich zwischen 1.26–1.50 Å (kurz) beziehungsweise 1.38–1.67 Å (lang) und bei **Xc** im Bereich zwischen 1.23–1.36 Å (kurz) bzw. 1.44–1.50 Å (lang). Die Anordnung der Elektronendichtemaxima der Ringatome indiziert für diese eine nahezu trigonal planare Koordination. Weiterhin liegen die B–Cl-Bindungslängen bei 1.60–1.82 Å (**Xb**) bzw. 1.80–1.92 Å (**Xc**). Die Positionen der Chlor- und Kohlenstoff-Atome der Silylgruppen sind ebenfalls durch deren Rotation um die Si–N-Bindung mischbesetzt. Die Silicium-Atome befinden sich in einem Abstandsbereich zu den Stickstoff-Atomen von 1.74–1.88 Å (**Xb**) bzw. 1.85–1.91 Å (**Xc**). Obwohl keine vollständige Strukturlösung von **Xb,c** möglich war, bestätigen die vorhandenen Daten jeweils die Bildung von achtegliedrigen Tetratetaborocin-Derivaten in der Wannen-Konformationen.

6.3 Schlussfolgerung

N-silylierte Distannazane vom Typ $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2)$ ($m = 1, 2$) reagieren mit Trichlorboran bereits bei Raumtemperatur unter einfacher Stannazanspaltung zu den borylierten Verbindungen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1, 2$). Diese weisen eine höhere Reaktivität auf als die entsprechenden Disilylaminodichlorborane **IIb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1, 2$) und spalten bei Temperaturen bis 90 °C die zweite Stannangruppe ab. Dieser Prozess wird infolge der Flüchtigkeit des gebildeten Spaltprodukts $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ durch Vakuumbedingungen gefördert. Gegenüber den Verbindungen $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 0, 3$) entstehen aus $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_2)$ ($m = 1, 2$) die Tetratetaborocin-Derivate $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$) mit achteckigen BN-Heterozyklen.

Die Bildung von $(\text{BN})_2$ - und $(\text{BN})_4$ -Ringen wird gegenüber derjenigen der Borazine eingeschlagen, wenn der Platzbedarf der ringgebundenen Substituenten zu groß wird [98, 250, 251]. Es ist jedoch unklar, wieso bei diesen Verbindungen durch Silazanspaltung dennoch Borazin-Derivate entstehen, während über die Stannazanspaltung Tetratetaborocin-Verbindungen als Reaktionsprodukte anfallen. Möglicherweise liegt dies an der Bildung unterschiedlicher Zwischenprodukte. Dabei können Tetratetaborocin-Derivate je nach Substituenten entweder in einem thermischen Gleichgewicht mit den entsprechenden Diazadiboretidinen stehen (z.B. $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{NB}(\text{CH}_3)]_4$ mit $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{NB}(\text{CH}_3)]_4$ [100]) oder sich aus Diazadiboretidinen durch irreversible Dimerisierung bilden (z. B. $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{NBCl}]_4$ aus $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{NBCl}]_2$ [100]).

Die erhaltenen Tetratetaborocine $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ (**Xb**: $m = 2$, **Xc**: $m = 2$) wurden im Rahmen der Themenstellung dieser Arbeit nicht weiter als Precursoren für Si/B/N/C-Keramiken untersucht. Dennoch sind sie aufgrund ihrer Zusammensetzung und Konstitution als molekulare Einkomponentenvorläufer einsetzbar. Sie enthalten eine ausreichend hohe Anzahl an Chlor-Funktionen (**Xb**: 12; **Xc**: 8) sowohl an Silicium- als auch an Bor-Atomen, welche für einen genügend hohen Vernetzungsgrad im Polymer vorteilhaft sein könnten. Dahingehend müsste die Synthese dieser Verbindungen hinsichtlich der Steigerung der Ausbeute optimiert werden.

7 Borazin-Derivate mit Fluor-funktionalisierten, N-gebundenen Silylgruppen

Die Umsetzung der silylierten Distannazane **VIIIb,c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1,2$)) mit BCl_3 führte zu den noch unbekanntem achtgliedrigen Tetratetraborocin-Derivaten $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{N})\text{BCl}]_4$ ($m = 1, 2$) (**Xb,c**). Da dies auch auf sterische Effekte zurückgeführt werden kann, wurde hier nun das Verhalten der Verbindungen **VIIIa-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$)) in Gegenwart von BF_3 untersucht.

7.1 Darstellung und Charakterisierung der Borazin-Derivate $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1-3$)

Ausschlaggebend für den Einsatz von BF_3 waren die Untersuchungen von *Franz et al.* [100], welche zur Darstellung von Borazin-Derivaten mit sperrigen Substituenten mittels Stannazanspaltung führten. Analog dazu wurden die Verbindungen **VIIIa-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$)) mit diesem Bortrihalogenid umgesetzt (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Übersicht der eingesetzten Eduktmengen von **VIIIa-c** ($\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m}\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$) und der erhaltenen Produktmengen von **XIa-c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$.

Edukt	m_{Cl}	m / g (n / mol)	Produkt	m_{F}	m / g (Ausbeute / %)
VIIIa	3	1.9 (0.004)	XIa	3	n. b. ^{a)}
VIIIb	2	7.8 (0.017)	XIb	2	1.48 (69)
VIIIc	1	7.0 (0.016)	XIc	1	0.71 (38)

^{a)} n. b.: nicht bestimmt, da mit $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ verunreinigt.

Ein genereller Ansatz sah den Einsatz von jeweils 0.017 mol **VIIIa-c** vor, welches in 12 mL Dichlormethan gelöst und auf -78 °C mittels eines Isopropanol / Trockeneisbades vorgelegt wurde. Dazu erfolgte die tropfenweise Zugabe einer Mischung aus 0.017 mol (2.1 mL) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in 25 mL Dichlormethan. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde 1 h weitergerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Flüchtigkeit von **XIa** erschwerte die Abtrennung von Nebenprodukten, so dass meist mit $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ verunreinigte Proben erhalten wurden und keine Ausbeute von **XIa** bestimmbar war. **XIb** konnte bei $30\text{ °C} / 10^{-3}\text{ mbar}$ als farbloser, nadelförmiger Feststoff an einen Kühlfinger sublimiert werden. **XIc** wurde von ausgefallenem $\text{FSn}(\text{CH}_3)_3$ durch Filtration

befreit und anschließend bei Temperaturen bis 30 °C / 10⁻³ mbar in ein eisgekühltes Schlenkrohr umdestilliert.

Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte zeigte, dass das während der Reaktion gebildete FSn(CH₃)₃ als Fluorierungsmittel der Si-Cl-Gruppen wirkte [252-254]. Dahingehend enthielten die Verbindungen **XIb** und **XIc** ausschließlich Si-F-Bindungen (Abb. 7.2, Gl. 7.1a,b). Da im Fall der Umsetzung von **VIIIa** in **XIa** das Verhältnis Si-Cl : F-Sn 3 : 2 betrug, führte dies zu verschiedenen substituierten SiF_mCl_{3-m}-Gruppen in der erhaltenen Produktmischung ($m = 0-3$) (Abb. 7.1 und 7.2, Gl. 7.1c). Vollständig fluoriierte Silylgruppen waren bei Zugabe von einem zusätzlichen Äquivalent FSn(CH₃)₃ (Darstellung entsprechend [252]) zugänglich (Abb. 7.2, Gl. 7.1d).

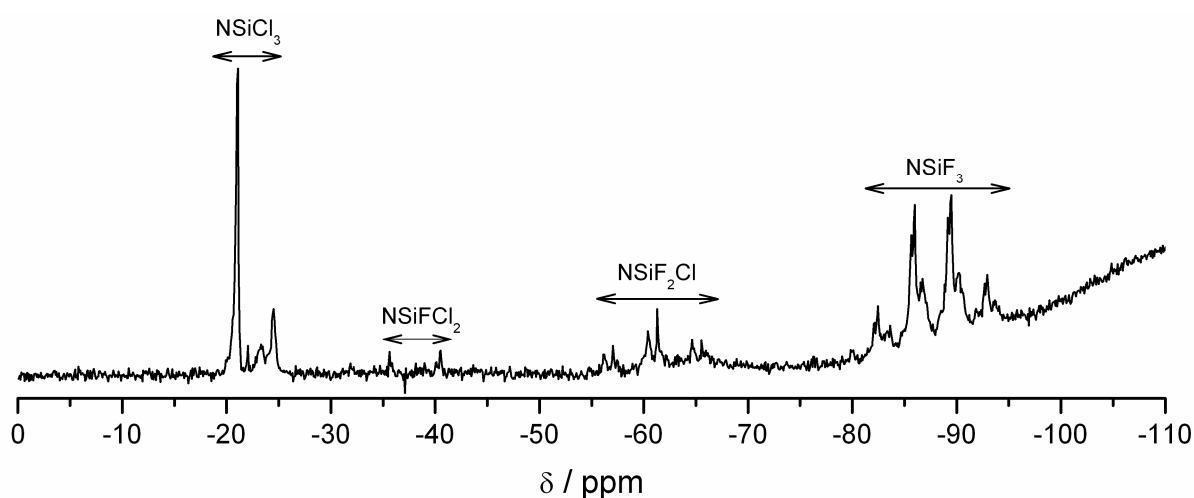


Abb. 7.1: ²⁹Si-NMR-Spektrum von der Reaktionslösung aus der Umsetzung von **VIIIa** (SiCl₃)N(Sn(CH₃)₃)₂ mit BF₃ entsprechend Gl. 7.1c.

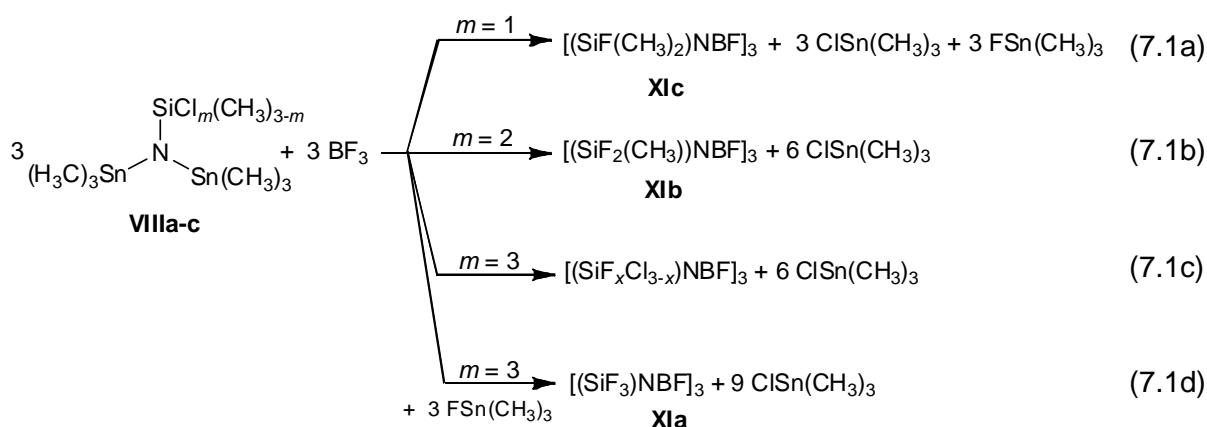


Abb. 7.2: Schematische Darstellung der Umsetzung von **VIIIa-c** (SiCl_m(CH₃)_{3-m})N(Sn(CH₃)₃)₂ ($m = 1-3$) mit BF₃ zu **XIa-c** (bei $m = 3$ bildet sich ein Produktgemisch entsprechend Abb. 7.1 und Gl. 7.1c mit undefiniertem x).

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die Anwesenheit von Fluor-Gruppen anstelle von Chlor-Substituenten führt zu einer Hochfeldverschiebung der Signale in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren verbunden mit einer Kopplung zwischen diesen und dem ^{19}F -Kern (Tab. 7.2, Abb. 7.3-7.6, vgl. **IVa-c** in Kap. 4.3). Dabei liegen die Kopplungskonstanten $^3J(\text{H},\text{F})$, $^2J(\text{C},\text{F})$ und $^1J(\text{Si},\text{F})$ (Tab. 7.2) im üblichen Bereich von $\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m}$ -Gruppen ($m = 1-3$) [255-258]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 7.4) ist erkennbar, dass in **XIb** das Kohlenstoff-Atom der Methylgruppe nur über zwei Bindungen mit den Fluor-Atomen der $\text{SiF}_2(\text{CH}_3)$ -Gruppe koppelt. Demgegenüber findet im Fall von **XIc** zudem eine Kopplung über vier Bindungen zu den Bor-gebunden Fluor-Atomen statt [259]. In den jeweiligen ^{11}B -NMR-Spektren erscheint stets nur ein breites Signal, wobei die chemische Verschiebung für die Präsenz von FBN_2 -Gruppierungen spricht [257, 258].

Tab. 7.2: NMR-spektroskopische Daten von $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$.

	m_{F}	^1H / ppm	^{13}C / ppm	^{29}Si / ppm	^{11}B / ppm
XIa	3	-	-	-86.75 (q, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 209$ Hz)	25.4
XIb	2	0.13 (t, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.0$ Hz)	-4.98 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 19.1$ Hz)	-29.8 (t, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 274$ Hz)	26.1
XIc	1	0.27 (d, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.0$ Hz)	0.41 (d, $^2J(\text{C},\text{F}) = 16.6$ Hz, q, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.1$ Hz)	13.1 (d, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 284$ Hz)	26.8
[260]	0	0.26	k. A.	k. A.	k. A.

k. A.: keine Angaben veröffentlicht.

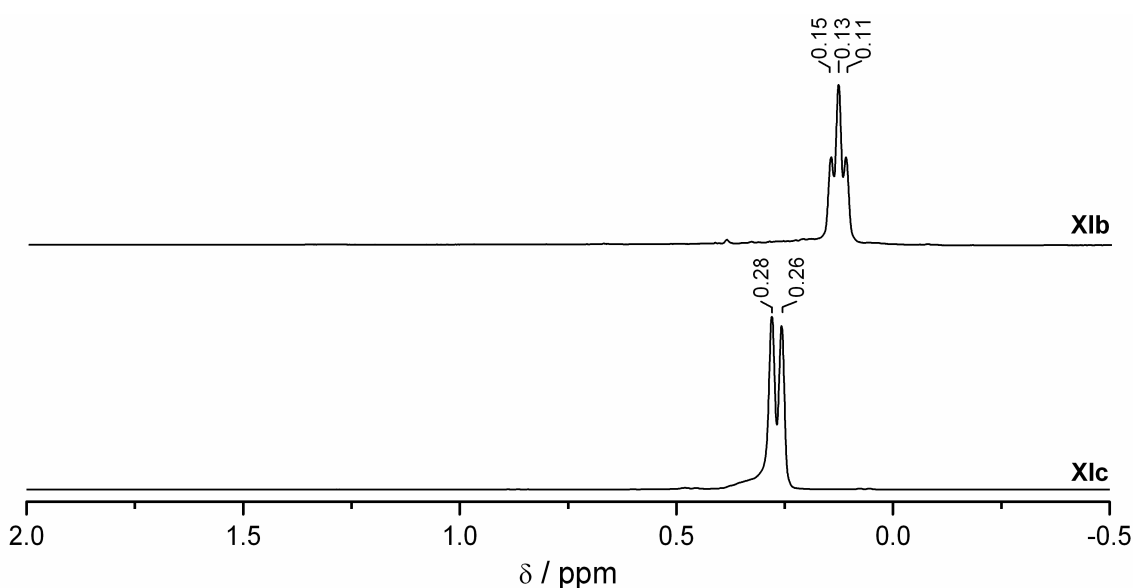


Abb. 7.3: ^1H -NMR-Spektren von **XIb,c**.

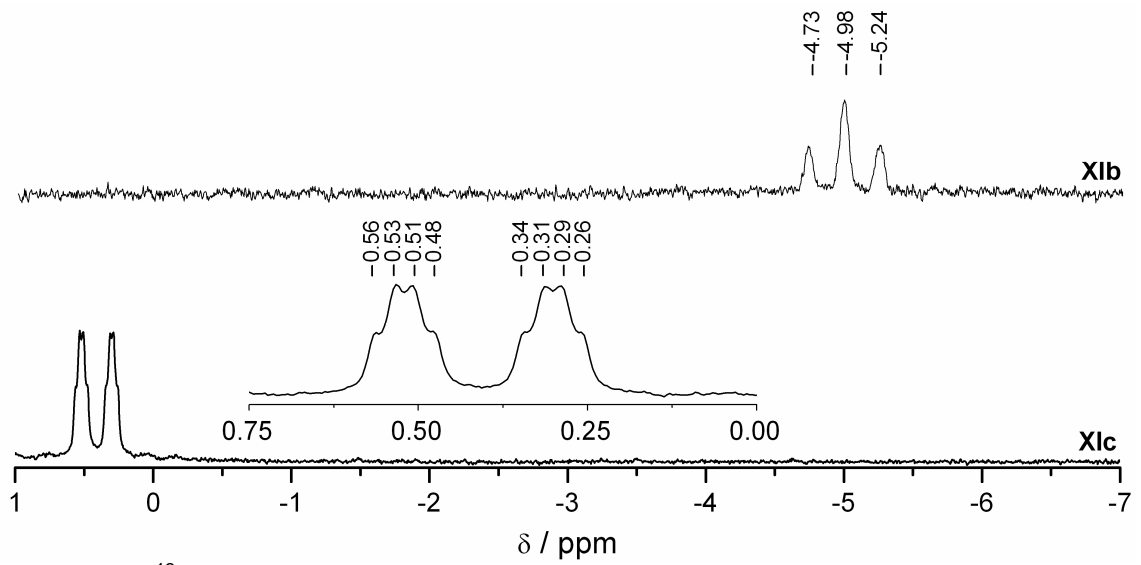


Abb. 7.4: ^{13}C -NMR-Spektren von Xlb,c.

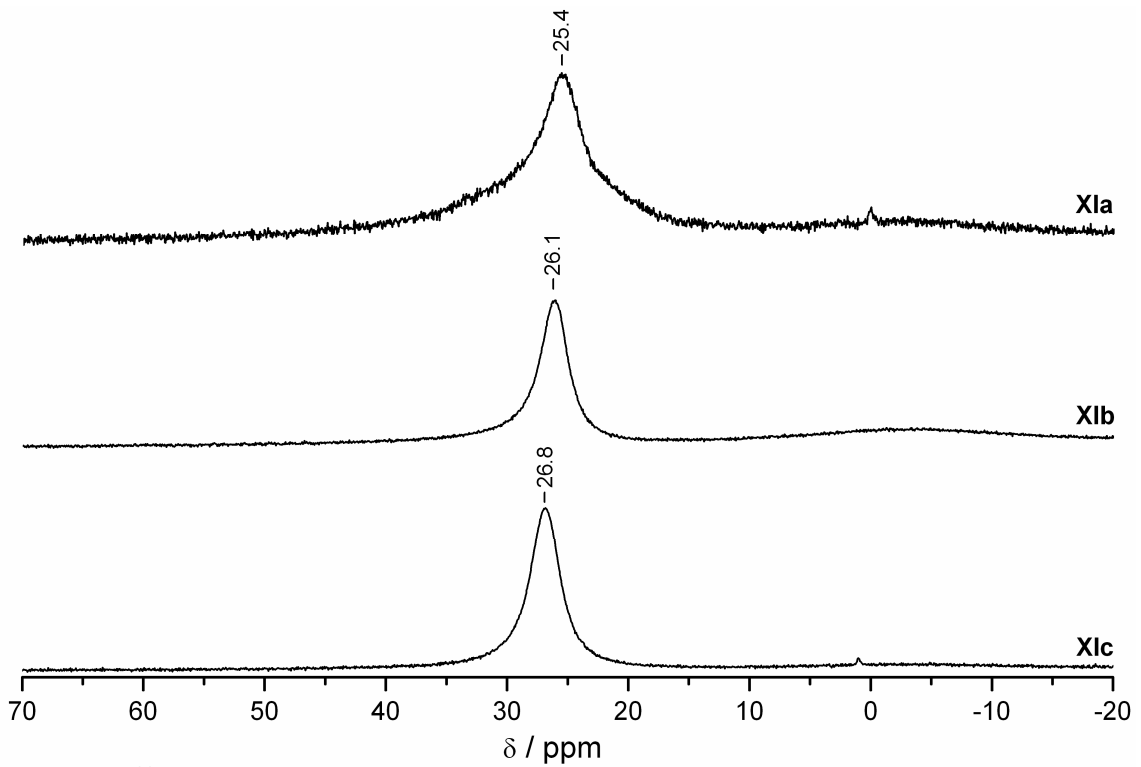


Abb. 7.5: ^{11}B -NMR-Spektren von Xla-c.

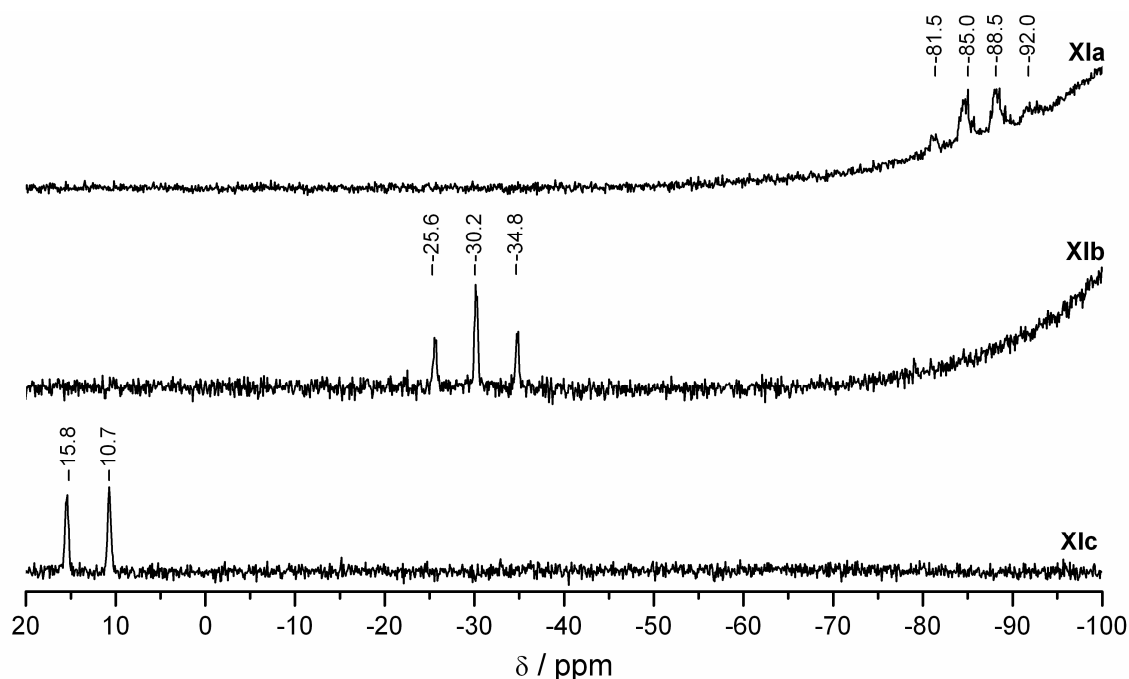


Abb. 7.6: ^{29}Si -NMR-Spektren von **Xla-c**.

Die Abwesenheit von Chlor in der kristallisierten Verbindung **Xlb** wurde durch eine EDX-Analyse bestätigt. Zudem stimmen die durch eine Elementaranalyse ermittelten Massenanteile von Si, B, N, und C mit den berechneten Werten der vollständig fluorierten Verbindung $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ (Tab. 7.3) gut überein.

Tab. 7.3: Elementaranalyse von **Xlb** im Vergleich zu berechneten Massenanteilen von Si, B, N, und C [Gew.-%] der Chlor-freien Verbindung $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3^{\text{a}}$ und der hypothetischen Chlor-haltigen Verbindung $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3^{\text{b}}$.

		Si	B	N	C	$n_{\text{Si}} : n_{\text{B}} : n_{\text{N}} : n_{\text{C}}$
Xlb	gef.	23.15	9.07	10.79	9.58	1.00 : 1.00 : 0.94 : 0.97
a) Cl-frei	ber.	22.48	8.66	11.22	9.61	1 : 1 : 1 : 1
b) Cl-haltig	ber.	17.79	6.85	8.87	7.61	1 : 1 : 1 : 1

Massenspektrometrische Analyse

Die Massenspektren von **Xlb** (Abb. 7.7, Tab. 7.4) und **Xlc** (Abb. 7.8, Tab. 7.5) weisen eine Zerlegung der Moleküle insbesondere unter Abspaltung von Methyl- und Silylgruppen auf, wobei nur im Fall von **Xlb** das Fragment des Molekül-Ions nachweisbar ist. Eine entsprechende Fragmentierung des Mol-Peaks unter CH_3 -Abgabe wurde ebenfalls bei $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBF}]_3$ beobachtet [260]. Trotz der mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesenen

einheitlichen Substitution der Verbindungen **XIb,c** konnten jeweils Fragmente mit den Massenzahlen von $[\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m}]^+$ ($m = 0-3$) detektiert werden.

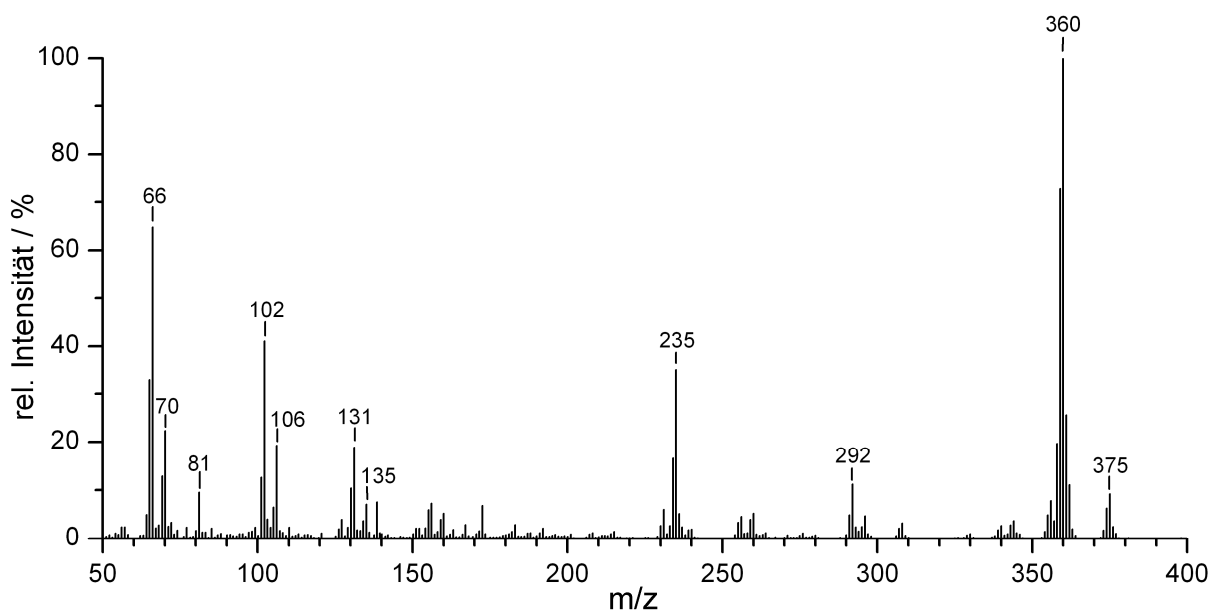
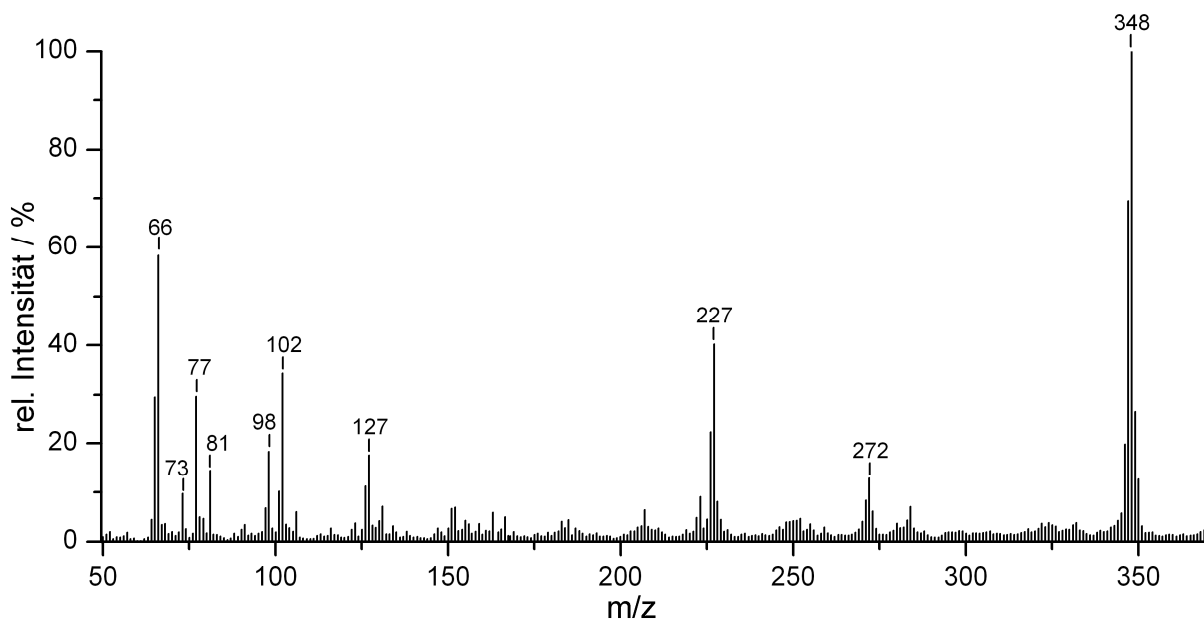


Abb. 7.7: Massenspektrum von **XIb**.

Tab. 7.4: Intensität und Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **XIb**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
375	9	$[\text{M}]^+$ ($[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_9\text{C}_3\text{H}_9]^+$)	106	19	$[\text{BNSiF}_2(\text{CH}_3)]^+$
360	100	$[\text{M}]^+ - \text{CH}_3$	102	41	$[\text{BNSiF}(\text{CH}_3)_2]^+$
292	11	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_7]^+$	81	10	$[\text{SiF}_2(\text{CH}_3)]^+$
235	35	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{F}_6\text{CH}_3]^+$	70	22	$[\text{B}_2\text{NF}(\text{CH}_3)]^+$
135	7	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiF}_3]^+$	66	65	$[\text{B}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$
131	19	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiF}_2(\text{CH}_3)]^+$			

Abb. 7.8: Massenspektrum von **Xlc**.Tab. 7.5: Intensität und Zurordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **Xlc**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
363	< 2	$[M]^+$ ($[B_3N_3Si_3F_6C_6H_{18}]^+$)	98	18	$[BNSi(CH_3)_3]^+$
348	100	$[M]^+ - CH_3$	81	15	$[SiF_2(CH_3)]^+$
272	13	$[B_3N_2Si_2F_5(CH_3)_4]^+$	77	30	$[SiF(CH_3)_2]^+$
227	40	$[B_2N_2Si_2F_4(CH_3)_3]^+$	73	10	$[Si(CH_3)_3]^+$
127	18	$[B_2N_2SiF(CH_3)_2]^+$	66	58	$[B_2N(CH_3)_2]^+$
102	34	$[BNSiF(CH_3)_2]^+$			

IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von **Xlb** (Abb. 7.9) und **Xlc** (Abb. 7.10) wurden zum Teil in Bezug auf $[(Si(CH_3)_3)NBF]_3$ gedeutet [260], wobei für planare Borazinringsysteme mit B-F-Substitution Banden bei $720\text{--}738\text{ cm}^{-1}$ auftreten und der Ringdeformationsschwingung $\delta(BN)$ zugeordnet werden [260-262]. Die Verbindungen **Xlb** und **Xlc** weisen mit $738 / 728\text{ cm}^{-1}$ bzw. $733 / 726\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls Absorptionen mittlerer Intensität bei entsprechenden Wellenzahlen auf. Die BN-Valenzschwingung $\nu(BN)$ zeigt sich als Bande bei beiden Derivaten zwischen 1387 (**Xlb**) und 1377 cm^{-1} (**Xlc**) (Tab. 7.6) und steht somit im Einklang mit einem entsprechenden Wert von $[(Si(CH_3)_3)NBF]_3$ (1382 cm^{-1} [260]). Dies indiziert, dass gegenüber B-Trifluorborazin $[HNBF]_3$ mit $\nu(BN)$ von etwa 1510 cm^{-1} [262] in den Heterozyklen von **Xlb,c** die B–N-Bindungen drastisch geschwächt werden. Es ist anzunehmen, dass das freie Elektronenpaar der Stickstoff-Atome auch an der Si–N-Bindung beteiligt ist und als

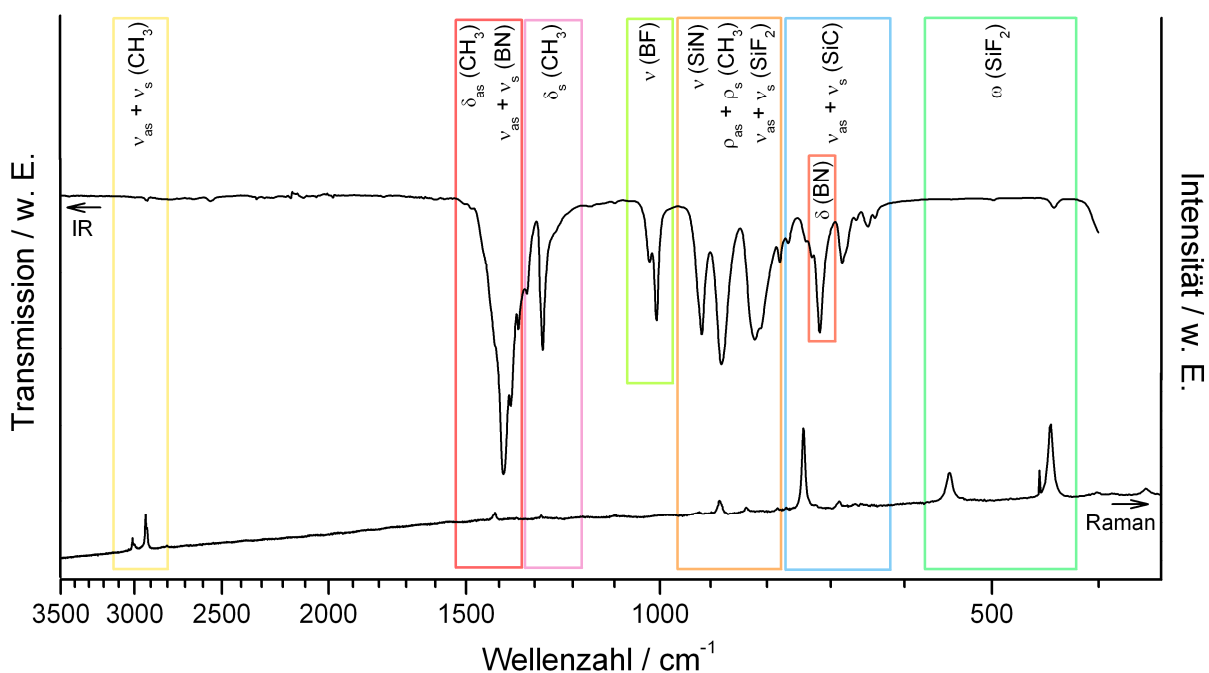


Abb. 7.9: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von **Xlb**.

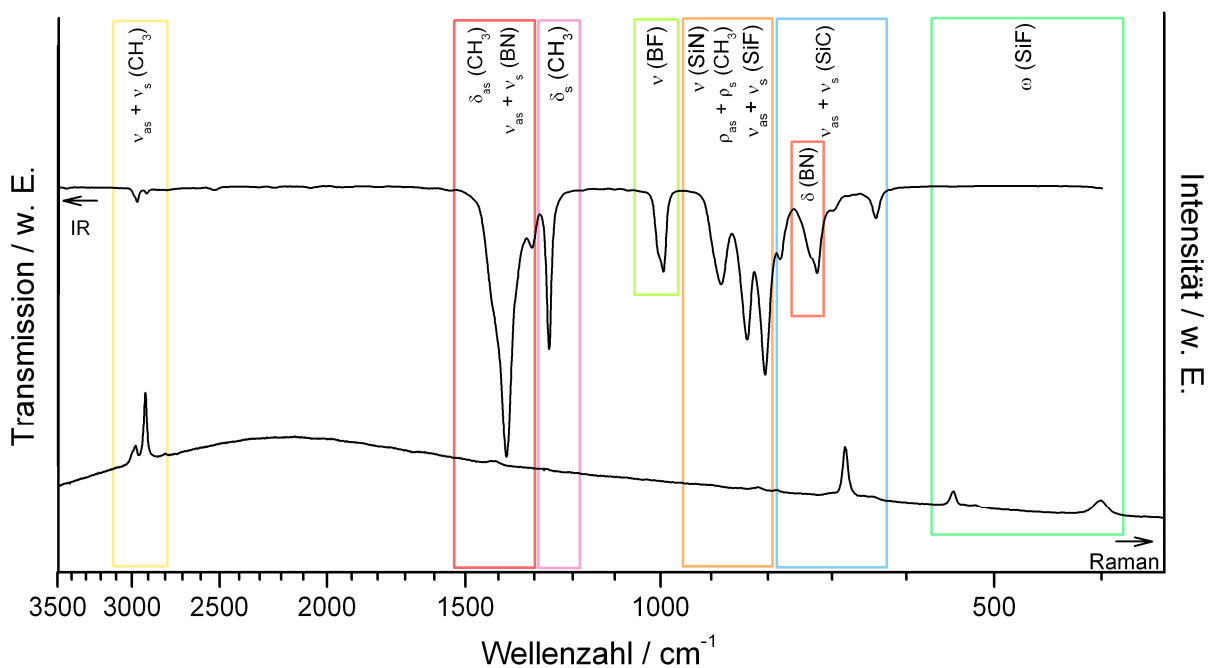


Abb. 7.10: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von **Xlc**.

Tab. 7.6: Vergleich und Einordnung ausgewählter Schwingungen [cm^{-1}] der BN-, BF- und SiN-Bindungen von **Xlb,c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1$ und 2).

	m	$\nu_{\text{as}}(\text{BN})$	$\nu(\text{BF})$	$\nu(\text{SiN})$	$\delta(\text{BN})$
Xlb	2	1387	1022/1008	917	738/728
Xlc	1	1377	1007/997	885	733/726

Konsequenz daraus die B–N-Bindung nicht mehr die Stärke wie in $[\text{FBNH}]_3$ erreichen kann. Weiterhin eindeutig identifizierbar sind die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppen. Gegenüber den Absorptionsbanden von Si–Cl-Bindungen erscheinen diejenigen der Si–F-Streckschwingungen bei höheren Wellenzahlen zwischen 891 und 926 cm^{-1} und überlappen dahingehend sowohl mit der Valenzschwingung der Si–N-Bindung $\nu(\text{SiN})$ als auch mit der Pendelschwingung der Methylgruppen $\rho(\text{CH}_3)$ [263-265].

Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung **XIa** liegt bei Raumtemperatur als farblose Flüssigkeit vor, welche meist mit $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ verunreinigt war. Diese Verunreinigungen kristallisierten beim Abkühlen zuerst aus (Smp. von $(\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3)$: 37 °C) und erschwerten durch ihren Habitus (farblose Nadeln) die Isolation vom ebenfalls farblosen **XIa**. Dahingehend wurden von diesem Borazin-Derivat keine Einkristalle vermessen. Im Fall von **XIb**, welches bereits bei Raumtemperatur als Feststoff vorlag, konnten verwertbare Kristalle mittels Sublimation gewonnen werden. Demgegenüber verfestigte sich **XIc** erst bei tieferen Temperaturen um etwa 7 °C, wobei geeignete Kristalle bei -60 °C unter Einsatz eines Isopropanol / Trockeneisbades isoliert wurden. Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalysen von **XIb,c** sind in Tab. 7.7 aufgelistet (weitere Daten im Anhang). Im Gegensatz zu den Chlor-funktionalisierten Borazin-Derivaten **Iva-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$) (s. Kap. 4.3) zeichnen sich die Fluor-substituierten Borazinverbindungen **XIb,c** durch einen planaren $(\text{BN})_3$ -Ring als strukturgebende Einheit aus (Abb. 7.11 und 7.12).

Tab. 7.7: Ausgewählte kristallographische Daten von **XIb,c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$.

Verbindung	XIb	XIc
Summenformel	$\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_9\text{C}_3\text{H}_9$	$\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_6\text{C}_6\text{H}_{18}$
<i>m</i>	2	1
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	374.83	362.93
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)	Cc (Nr. 9)
Gitterkonstanten / Å		
a	16.759(3)	8.6759(8)
b	8.8100(18)	18.6165(18)
c	4.8373(10)	10.279(1)
Winkel / °		
β	90	91.858(2)
Zellvolumen / Å ³	714.21(24)	1659.34(29)
Formeleinheiten (Z)	2	4
Flack x	0.0578(5)	0.0122(57)

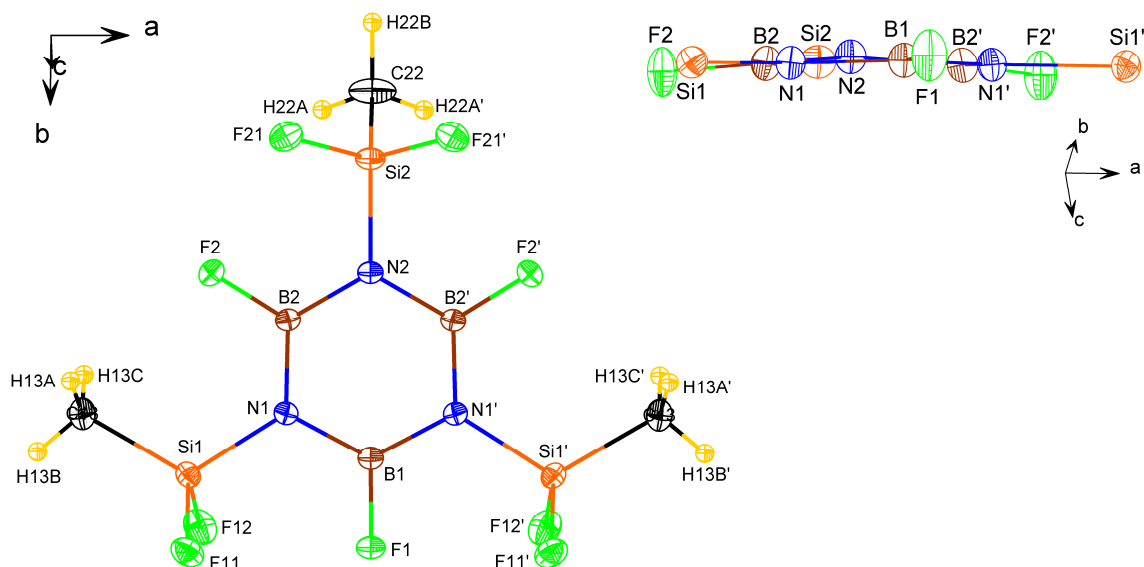


Abb. 7.11: Molekülstruktur von **XIb** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt; *oben*: Draufsicht; *oben rechts*: Blick entlang der Ringebene, wiedergegeben sind nur Ringatome und ringgebundene Atome).

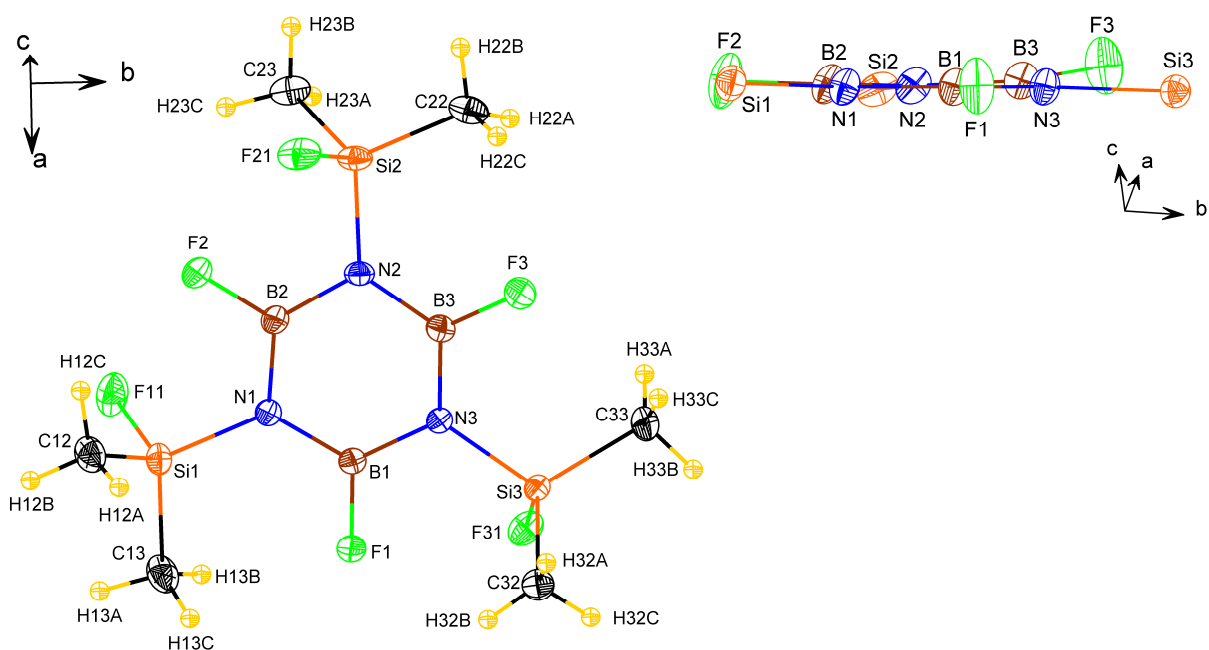


Abb. 7.12: Molekülstruktur von **XIc** (alle anisotrop verfeinerten Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoff-Atome mittels des Ball-Stab-Modells dargestellt; *oben*: Draufsicht; *oben rechts*: Blick entlang der Ringebene, wiedergegeben sind nur Ringatome und ringgebundene Atome).

Tab. 7.8: Ausgewählte Torsionswinkel [°] innerhalb der Borazinringe in den Verbindungen **XIb** und **XIc**.

Torsionswinkel	XIb	Torsionswinkel	XIc
B1-N1-B2-N2	-2.67(9)	B1-N1-B2-N2	2.7(2)
N1-B2-N2-B2'	8.55(9)	N1-B2-N2-B3	-5.6(2)
B2-N1-B1-N1'	-3.69(1)	B2-N1-B1-N3	-1.6(2)
B2-N2-B2'-N1'	-8.55(9)	B2-N2-B3-N3	8.6(2)
N1-B1-N1'-B2'	3.69(9)	N1-B1-N3-B3	3.5(2)
		N2-B3-N3-B1	-6.7(2)

Symmetriecode ('): x, -1+y, -1+z.

Tab. 7.9: Ausgewählte Torsionswinkel [°] bezüglich der ringgebundenen Substituenten gegenüber dem Ringgerüst in den Verbindungen **XIb** und **XIc**.

Torsionswinkel	XIb	Torsionswinkel	XIc
F1-B1-N1-B2	177.44(6)	F1-B1-N1-B2	177.8(1)
		F1-B1-N3-B3	-175.8(1)
F2-B2-N1-B1	176.26(6)	F2-B2-N1-B1	-178.1(1)
F2-B2-N2-B2'	-170.38(6)	F2-B2-N2-B3	175.1(1)
		F3-B3-N2-B2	-170.3(1)
		F3-B3-N3-B1	171.2(1)
Si1-N1-B1-N1'	177.54(5)	Si1-N1-B1-N3	-178.0(1)
Si1-N1-B2-N2	176.04(5)	Si1-N1-B2-N2	179.4(1)
Si2-N2-B2-N1	178.01(5)	Si2-N2-B2-N1	176.5(1)
		Si2-N2-B3-N3	-174.7(1)
		Si3-N3-B3-N2	174.8(1)
		Si3-N3-B1-N1	-177.9(1)
F1-B1-N1-Si1	-1.33(8)	F1-B1-N1-Si1	1.3(2)
Si1-N1-B2-F2	-5.03(8)	Si1-N1-B2-F2	-1.4(2)
F2-B2-N2-Si2	-0.93(8)	F2-B2-N2-Si2	-2.7(2)
		Si2-N2-B3-F3	7.4(2)
		F3-B3-N3-Si3	-7.3(2)
		Si3-N3-B1-F1	2.8(2)

Symmetriecode ('): x, -1+y, -1+z.

Die entsprechenden B-N-B-N- und N-B-N-B-Torsionswinkel innerhalb der jeweiligen Zyklen nehmen Werte von $\pm 9^\circ$ an und sprechen für eine nahe zu vollständige Planarität der Ringe (Tab. 7.8). Die B-N-B-F-, N-B-N-Si- und Si-N-B-F-Torsionswinkel (Tab. 7.9) geben darüber hinaus Auskunft, dass die ringgebundenen Fluor-Atome um maximal 5° und die Silicium-Atome um höchstens 4° aus der Ringebene heraus schwingen. Daraus ergibt sich für alle Bor- und Stickstoff-Atome von **XIb,c** eine nahezu trigonal planare Koordination. Sowohl die Bindungswinkel innerhalb des Rings als auch diejenigen zwischen dem Ring und dessen Substituenten sind bei beiden Borazin-Derivaten **XIb,c** nahezu gleich groß (Tab. 7.10). In Übereinstimmung mit den Chlor-haltigen N-silylierten Borazin-Verbindungen **IVa-c** (s. Kap. 4.3) weisen **XIb,c** größere N-B-N- als B-N-B-Winkel auf (Tab. 7.10).

Tab. 7.10: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in den Verbindungen **XIb** und **XIc**.

Bindungswinkel	XIb	Bindungswinkel	XIc
B1-N1-B2	116.91(5)	B1-N1-B2	116.1(1)
B2-N2-B2'	117.86(7)	B2-N2-B3	116.2(1)
		B3-N3-B1	117.4(1)
Ø B-N-B	117.4(6)	Ø B-N-B	116.6(8)
Si1-N1-B1	118.97(4)	Si1-N1-B1	125.5(1)
Si1-N1-B2	124.12(4)	Si1-N1-B2	118.3(1)
Si2-N2-B2	120.64(3)	Si2-N2-B2	118.0(1)
		Si2-N2-B2	125.8(1)
		Si3-N3-B3	117.8(1)
		Si3-N3-B1	124.8(1)
Ø Si-N-B	121(3)	Ø Si-N-B	121(4)
N1-B1-N1'	123.64(7)	N2-B3-N3	122.5(1)
N1-B2-N2	122.01(5)	N1-B2-N2	124.2(1)
		N1-B1-N3	123.2(1)
Ø N-B-N	122.8(8)	Ø N-B-N	123.3(9)
F1-B1-N1	118.18(3)	F3-B3-N3	118.4(1)
F2-B2-N2	118.26(5)	F3-B3-N2	119.1(1)
F2-B2-N1	119.72(5)	F2-B2-N1	117.9(1)
		F2-B2-N2	118.0(1)
		F1-B1-N1	119.5(1)
		F1-B1-N3	117.3(1)
Ø F-B-N	118(1)	Ø F-B-N	118(1)

Symmetriecode ('): x, -1+y, -1+z.

Tab. 7.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **XIb** und **XIc**.

Bindung	XIb	XIc	Bindung	XIb	XIc
B1–N1	1.4320(6)	1.429(2)	Si1–F11	1.5826(6)	1.601(1)
B2–N1	1.4360(8)	1.433(2)	Si1–F12	1.5863(6)	-
B2–N2	1.4378(7)	1.435(2)	Si2–F21	1.5828(5)	1.606(1)
B3–N2	-	1.437(2)	Si2–F22	-	-
B3–N3	-	1.434(2)	Si3–F31	-	1.606(1)
B3–N1	-	1.433(2)	Si3–F32	-	-
Ø B–N	1.435(3)	1.432(5)	Ø Si–F	1.584(2)	1.604(3)
N1–Si1	1.7371(5)	1.760(1)	Si1–C12	-	1.841(1)
N2–Si2	1.7348(7)	1.758(1)	Si1–C13	1.8184(8)	1.838(1)
N3–Si3	-	1.759(1)	Si2–C22	1.8209(11)	1.841(2)
Ø N–Si	1.736(1)	1.759(1)	Si2–C23	-	1.846(2)
B1–F1	1.344(1)	1.343(2)	Si3–C32	-	1.840(1)
B2–F2	1.3351(7)	1.345(2)	Si3–C33	-	1.838(1)
B3–F3	-	1.340(2)			
Ø B–F	1.339(5)	1.343(3)	Ø Si–C	1.819(2)	1.841(5)

In 2,4,6-Trifluorborazin [HNBF]₃ und in [(F₃CCH₂)NBF]₃ liegt jeweils der umgekehrte Fall vor, [104]. Die B–N–Si-Winkel weisen gegenüber den N–B–F-Winkeln teilweise größere Schwankungen auf. Dabei erfolgen die Auslenkungen zum Großteil parallel zur Borazinringebene, so dass sich Winkelsummen um die einzelnen Ringatome von jeweils nahezu 360 ° ergeben. Dies stellt ein weiteres Argument für die trigonal planare Umgebung von Bor und Stickstoff dar.

Die gemittelten B–N-Bindungslängen von jeweils 1.43 Å in beiden Verbindungen (Tab. 7.11) liegen im Bereich partieller Doppelbindungen und sind nur unwesentlich größer als diejenigen in anderen planaren Borazin-Derivaten (1.41–1.423 Å [17, 104, 111, 211]). Die mittlere Si–N-Bindung ist mit 1.74 Å in **XIb** nur geringfügig kürzer als in **XIc** mit 1.76 Å, stimmt aber mit denen der Chlor-haltigen Borazin-Derivate **IVb,c** trotz unterschiedlicher Halogenierung überein (Werte s. Kap. 4.3). Gegenüber Cyclosilazanen mit exocyclischen SiF₂(CH₃)- oder SiF(CH₃)₂-Gruppen (1.682(2) Å für die F₂(CH₃)Si–N-Bindung [266] und 1.721(2) Å für die F(CH₃)₂Si–N-Bindung [266]) bewirkt somit die Präsenz von Bor-Atomen in Heterozyklen eine signifikante Verlängerung der Si–N-Bindungen zwischen Stickstoff und exocyclischen Silylgruppen. Dies verdeutlicht die Konkurrenz zwischen Silicium- und Bor-Atomen um das freie Elektronenpaar am Stickstoff. Die B–F-Bindungen (1.339(5) Å in **XIb**, 1.343(3) Å in **XIc**, Details s. Tab. 7.11) sind ebenfalls vergleichbar mit ermittelten Werten in

BF_3 (1.30 Å [2]), $[\text{HNBF}]_3$ (1.338 Å [104]), $[(\text{F}_3\text{CCH}_2)\text{NBF}]_3$ (1.339 Å [104]) oder in diversen Fluor-haltigen Bor-Stickstoff-Silicium-Verbindungen (1.35-1.37 Å [267]). Dies weist auf einen partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung hin. Weiterhin liegen die Si-F-Bindungslängen von 1.584(2) Å in **XIb** und 1.604(3) Å in **XIc** im erwarteten Bereich von fluorierten Silylaminoboranen (1.59-1.65 Å [236, 258, 259, 268]).

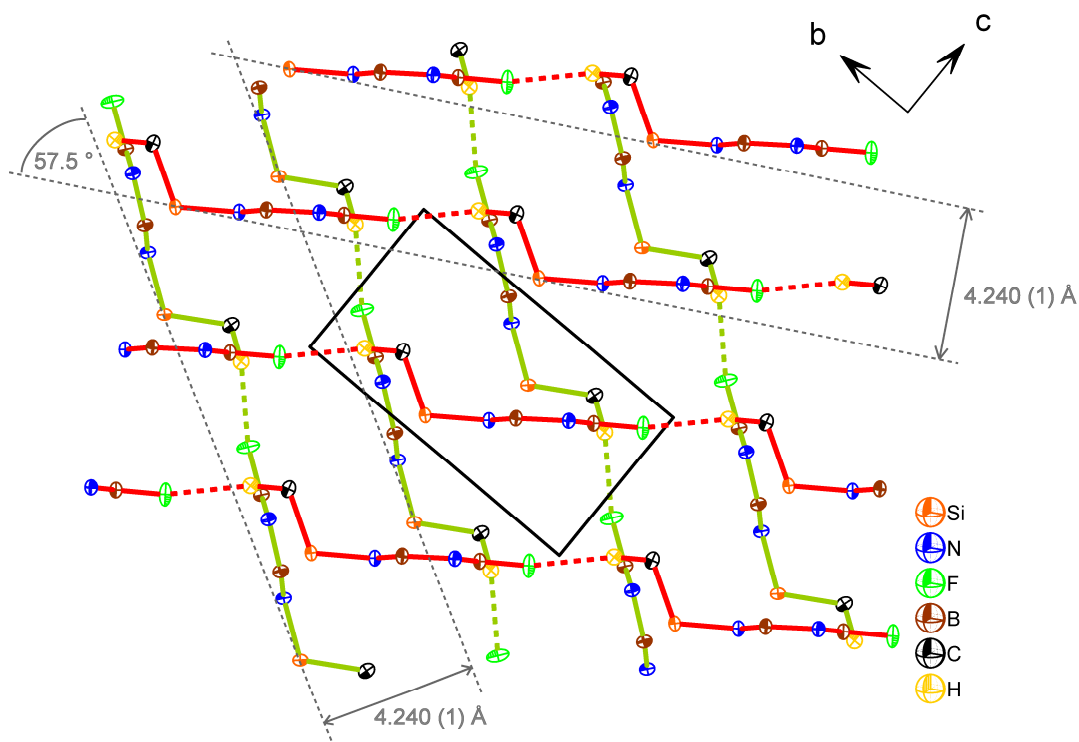
Anhand der B-N-B- und N-B-N-Bindungswinkel sowie der B-N-Bindungslängen innerhalb der Borazinringe wird unter Berücksichtigung der Bent'schen Regel [269] und der theoretischen Berechnungen an Fluor-substituierten Borazin-Derivaten [174, 175] deutlich, dass sowohl die N-gebundenen Silylgruppen als auch die B-gebundenen Fluor-Gruppen als elektronenziehende Substituenten wirken. Die gegenüber dem idealisierten Wert von 120° größeren N-B-N-Winkel sprechen dafür, dass die Bor-Atome in diesen Borazin-Derivaten infolge der elektronenziehenden Wirkung der Fluorgruppen ebenso stärker elektronenziehend auf die benachbarten N-Atome wirken und somit als Einheit mit einer höheren Elektronegativität als Stickstoff agieren. Damit verbunden ist eine Erhöhung des s-Anteils der Orbitale an den Bor-Atomen unter N-B-N-Winkelvergrößerung [174, 175]. Eine B-N-Bindungsverkürzung tritt infolge der Silylsubstitution der Stickstoff-Atome und der Tendenz zur Ausbildung von partiellen Si-N-Doppelbindungen nicht ein. Ein sterischer Effekt kann ebenso einen Beitrag zur Verzerrung der Winkel innerhalb der Borazinringe leisten, da sich das Platzangebot für die Silylgruppen durch eine Verkleinerung der B-N-B-Winkel erhöht.

Die verschiedenen Aggregatzustände von **XIb** und **XIc** bei Raumtemperatur werden in den unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen den Borazin-Derivatmolekülen untereinander verursacht. Im Fall von **XIb** ist das Vorhandensein von zwei räumlich unterschiedlich ausgerichteten Molekül-Strängen ein markantes Strukturmerkmal. Die einzelnen Moleküleinheiten dieser Ketten werden durch schwache Wechselwirkungen zwischen BF- und $\text{Si}(\text{CH}_3)$ -Gruppen zusammengehalten, welche eine stufenartige Fortpflanzung bewirken (Abb. 7.13). Die Ausrichtung der Moleküle zueinander (C-H...F-Winkel: $169(2)^\circ$) und die Länge dieser H...F-Kontakte von 2.32(3) Å können als Indiz für schwache, aber dennoch wirksame Fluor-Wasserstoff-Brücken gedeutet werden (Tab. 7.12) [270-273]. Diese Ketten ordnen sich in einem Abstand von 4.240(1) Å zu Stapeln. Dabei liegen zwei Stapelarten mit verschiedener Ausrichtung vor, welche zueinander um 57.5° verdreht sind (Abb. 7.13 und Abb. 7.14, *links*). Stapel mit gleicher Ausdehnung im Raum wiederholen sich im Abstand von 16.76(1) Å in a-Richtung (Abb. 7.14, *links*). Zwischen den einzelnen Stapeln treten weitere H...F-Kontakte zwischen SiF- und $\text{Si}(\text{CH}_3)$ -Gruppen auf, welche jedoch mit 2.60(2) Å und einem C-H...F-Winkel von $148(2)^\circ$ wahrscheinlich sehr schwach und damit für den festen Aggregatzustand kaum signifikant sind (Abb. 7.14).

Tab. 7.12: Klassifizierung und Charakterisierung von Wasserstoffbrücken verschiedener Stärken [273].

	stark	moderat	schwach
D–H···A ^{a)}	meist kovalent	meist elektrostatisch	elektrostatisch
Wechselwirkung			
Bindungslängen	D–H ≈ H···A	D–H < H···A	D–H << H···A
H···A / Å	~1.2-1.5	~1.5-2.2	2.2-3.2
D···A / Å	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Bindungswinkel / °	175-180	130-180	90-150
Bindungsenergie / kcal·mol ⁻¹	14-40	4-15	<4
Relative Verschiebung von ν _s (D–H) im IR / cm ⁻¹	25 %	10-25 %	<10 %
Tiefeldverschiebung des ¹ H-Signals / ppm	14-22	<14	-

^{a)} D: Donor, A: Akzeptor.

**Abb. 7.13:** Seitenansicht von den linear verknüpften, sich stufenartig fortpflanzenden Ketten in a-Richtung in **XIIb** (zueinander parallel verlaufende Ketten sind jeweils gleich eingefärbt, H···F-Kontakte sind gestrichelt dargestellt).

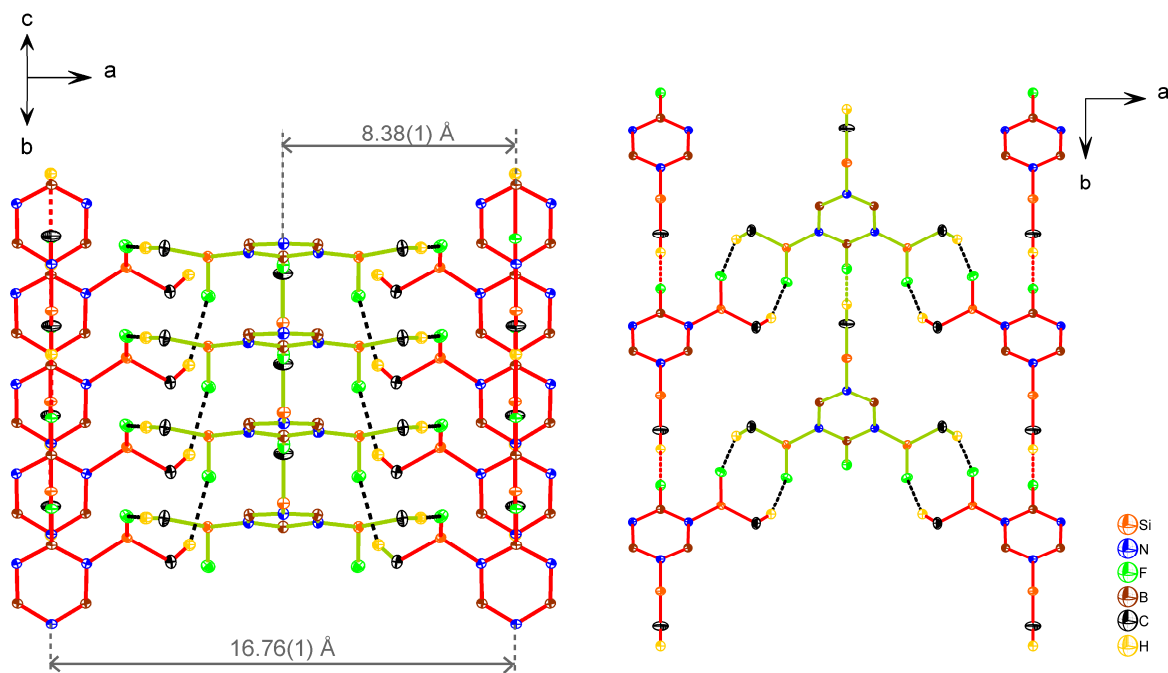


Abb. 7.14: Illustration der Verknüpfung zwischen den Ketten in **XIb** in der Seitenansicht (*links*) und in der Draufsicht (*rechts*); H \cdots F–Si-Kontakte zwischen den Ketten sind schwarz gestrichelt, H \cdots F–B-Kontakte innerhalb der Ketten sind rot bzw. grün gestrichelt dargestellt).

Tab. 7.13: Vergleich strukturegebender Kontakte [\AA] und Winkel [$^\circ$] in **XIb** und **XIc**.

Kontakt [\AA] oder Winkel [$^\circ$]	XIb	Kontakt [\AA] oder Winkel [$^\circ$]	XIc
innerhalb der Ketten			
lineare Ketten, stufenartige Verknüpfung der einzelnen Borazinringe		zick-zack-Ketten, stufenartige Verknüpfung der einzelnen Borazinringe	
C22–H22B	1.03(2)	C13–H13A	0.99(2)
H22B \cdots F1'	2.33(2)	H13A \cdots F2	2.55(2)
C22 \cdots F1'	3.344(1)	C13 \cdots F2	3.441(2)
C22–H22B–F1'	169(2)	C13–H13A–F2	150(2)
zwischen den Ketten			
C13–H13B	0.93(2)	C32–H32C	0.92(2)
H13B \cdots F11''	2.59(2)	H32C \cdots F1	2.56(2)
C13 \cdots F11''	3.410(1)	C32 \cdots F11	3.431(2)
C13–H13B–F11''	148(1)	C32–H32C–F11	159(2)

Symmetriecode ('): $x, -1+y, -1+z$; ("): $0.5-x, 2-y, 0.5+z$.

In **XIb** führen primär B–F···H–C–Si-Kontakte zur linearen Anordnung der einzelnen Borazinmoleküle. Werden im Fall der flüssigen Verbindung **XIc** solche Kontakte ebenfalls zugrunde gelegt, so ergeben sich zick-zack-Ketten mit H···F-Kontakten von 2.55(2) Å und einem C–H···F-Winkel von 150(2) °. Diese Ketten pflanzen sich ebenfalls stufenartig im Raum fort, wobei innerhalb dieser Ketten die Ringe nicht parallel zueinander angeordnet sind sondern jeder zweite um 8.3 ° abgewinkelt vorliegt (Abb. 7.15, *rechts*). Die in *ac*-Richtung gestapelten Ketten weisen zueinander einen Abstand von 6.52 Å auf. Benachbarte Ketten, welche durch weitere schwache H···F-Wechselwirkungen zwischen Si–F- und CH₃-Gruppen (H···F-Kontakt von 2.56(2) Å, C–H···F-Winkel von 159(2) °) miteinander in Wechselwirkung stehen, sind voneinander 3.262(2) Å entfernt (Abb. 7.16). Im Vergleich zu **XIb** ergibt sich damit in **XIc** ein schwächer verknüpfted dreidimensionales Netzwerk.

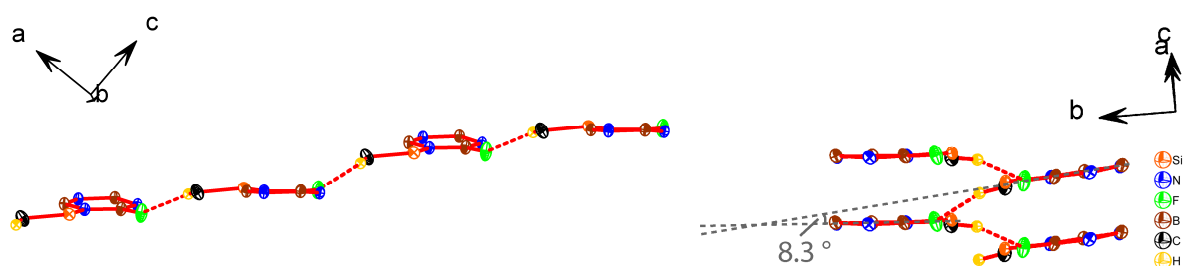


Abb. 7.15: Seitenansicht (*links*) und Blick entlang (*rechts*) einer zick-zack-artig verknüpften Kette in **XIc** (H···F–B-Kontakte sind rot gestrichelt dargestellt).

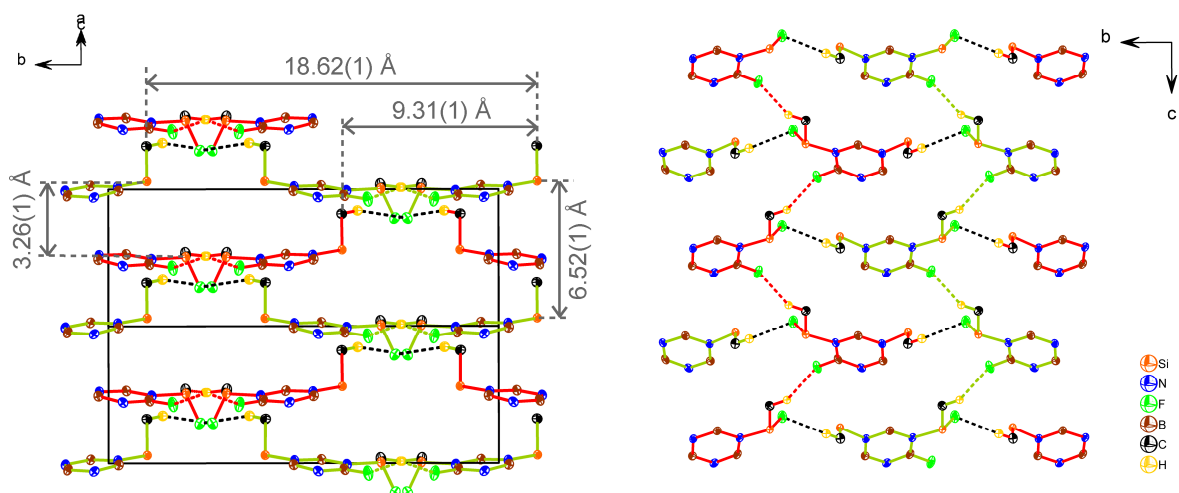


Abb. 7.16: Illustration der Verknüpfung der zick-zack-Ketten (rot oder grün eingefärbt, jeweilige H···F–B-Kontakte sind entsprechend rot bzw. grün gestrichelt dargestellt) untereinander über F···H–C–Si-Kontakte (schwarz gestrichelt dargestellt).

Die in **XIb** festgestellten H··F-Wechselwirkungen sind die ersten bekannten intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen B–F- und Si–CH₃-Einheiten. Da sowohl die Basizität der Akzeptor-Atome als auch die Acidität der Protonen der Donor-Einheit ausschlaggebend für die Wirksamkeit solcher Kontakte sind, scheint die doppelte Fluor-Substitution der SiF₂(CH₃)-Gruppe maßgeblichen Einfluss zu haben. In fluorierten Benzenderivaten C₆H_{6-n}F_n zeigt sich dahingehend ebenfalls, dass die Acidität der Wasserstoff-Atome mit zunehmender Anzahl an Fluor-Atomen am aromatischen Ring steigt [271, 272].

Ein spektroskopischer Nachweis mittels ¹H-NMR- oder IR-Spektroskopie war infolge der Schwäche der H··F-Wechselwirkungen zwischen Fluor-Atomen und Protonen von Methylgruppen [270] nicht erfolgreich.

7.2 Überführung von [(SiF₂(CH₃))NBF₃]₃ zu keramischen Materialien

Anhand des Borazin-Derivats **XIb** sollte geklärt werden, ob die in der Chlor-haltigen Borazin-Verbindung **IVb** [(SiCl₂(CH₃))NB(Cl_{0.111}(CH₃)_{0.889})]₃ geringere Anzahl an Vernetzungsstellen (**IVb**: 6.333 Cl-Funktionen; **XIb**: 9 F-Funktionen) Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers und der Keramik hat.

7.2.1 Polymerisation

Der erste Versuch zur Polymerisation des Fluor-haltigen Borazins **XIb** [(SiF₂(CH₃))NBF₃]₃ erfolgte analog zur Umsetzung der Chlor-haltigen Borazin-Derivate **IVa-c** (s. Kapitel 4.5) im Methylaminüberschuss. Dazu wurden 2.5 g (0.006 mol) **XIb** in 100 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung aus 25 mL (0.56 mol) Methylamin in 90 mL Hexan bei -78 °C zugetropft. Nach Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und der Abtrennung eines schleimigen, weißen Feststoffs konnte aus dem verbliebenen Filtrat ein in Hexan lösliches Polymer **XIb-PH** isoliert werden. Nach dessen fortgeschrittener Vernetzung durch Temperung bei 200 °C und anschließender Pyrolyse bis 900 °C wurde ein schwarzes Material erhalten, welches sich bei der nachfolgenden thermischen Behandlung bei 1400 °C (Details zum Temperaturprogramm s. Kapitell 4.5.2) zu der grau-braun gefärbten Keramik **XIb-KH** umwandelte. Entsprechend der Analyse von dem Polymer **XIb-PH** (s. u.) und der Keramik **XIb-KH** (s. Kap. 7.2.2) ließ sich feststellen, dass es bei der Aufarbeitung des Polymers **XIb-PH** zu einem kompletten Silicium-Austrag kam. Demnach wurden während der Polymerisation von **XIb** mit Methylamin alle Silylgruppen abgespalten, welche dann nicht mehr in das Netzwerk integriert werden konnten und somit bei der nachfolgenden Aufarbeitung des Polymers aus dem Stoffsystem entfernt wurden. Die bei der

Polymerisation mit Methylamin ablaufende Nebenreaktion kann als Umaminierung der Silylgruppen angesehen werden. Damit die Aminierung der Si-F-Gruppen schneller abläuft als die Umaminierung der Silylgruppen, musste auf lithiiertes Methylamin für die Umsetzung von **XIb** zurückgegriffen werden.

Dahingehend erfolgte zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 3.7 mL (0.084 mol) Methylamin und 50 mL Hexan die tropfenweise Zugabe von 33.6 mL einer 2.5 M BuLi / Hexan-Lösung. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde 1 h weitergerührt, um nach anschließender Abkühlung auf -78 °C eine Lösung aus 3.5 g **XIb** und 100 mL Hexan langsam zuzutropfen. Anschließend erfolgte unter Rühren die Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit 20 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein klares, viskoses Polymer zurück, welches bei 200 °C unter Argon zu einem farblosen Feststoff **XIb-PLi** weitervernetzt wurde.

Tab. 7.14: Übersicht zur Namensgebung der hier dargestellten Polymere und Keramiken.

Precursor	Polymerisiert mit	Polymer	Keramik
XIb	H-NH(CH ₃) (Methylamin)	XIb-PH	XIb-KH
XIb	Li-NH(CH ₃) aus der Umsetzung von Methylamin (H-NH(CH ₃)) mit <i>n</i> -Butyllithium (<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li)	XIb-PLi	XIb-KLi

IR-spektroskopische Untersuchung der Polymere **XIb-PH** und **XIb-PLi**

In den IR-Spektren der Polymere **XIb-PH** und **XIb-PLi** erscheinen die für NH- und NC-Bindungen erwartete Schwingungen der -NH(CH₃)- und -N(CH₃)-Gruppen [5, 14, 112, 130, 161, 219] (Abb. 7.17). Ebenso charakteristisch für beide Polymere sind die Banden zwischen 1400 und 1600 cm⁻¹ sowie zwischen 700 und 800 cm⁻¹, welche durch die in das polymere Netzwerk integrierten Borazinringe verursacht werden. Wesentliche Unterschiede zwischen **XIb-PLi** und **XIb-PH** ergeben sich im Bereich zwischen 800 und 1000 cm⁻¹. Während in **XIb-PLi** entsprechende Schwingungsbanden der Si-N- und Si-C-Verknüpfungen eindeutig erkennbar sind, fehlen diese im Spektrum von **XIb-PH**. Dies bestätigt, dass während der Polymerisation von **XIb** mit Methylamin unter Bildung des Polymers **XIb-PH** die Silylgruppen vom Borazinring abgespalten wurden. Andererseits indiziert dies auch, dass selbst bei fortschreitender Polymerisation durch Deaminierung die gebildeten Silylamine nicht wieder in das Netzwerk mit integriert werden konnten.

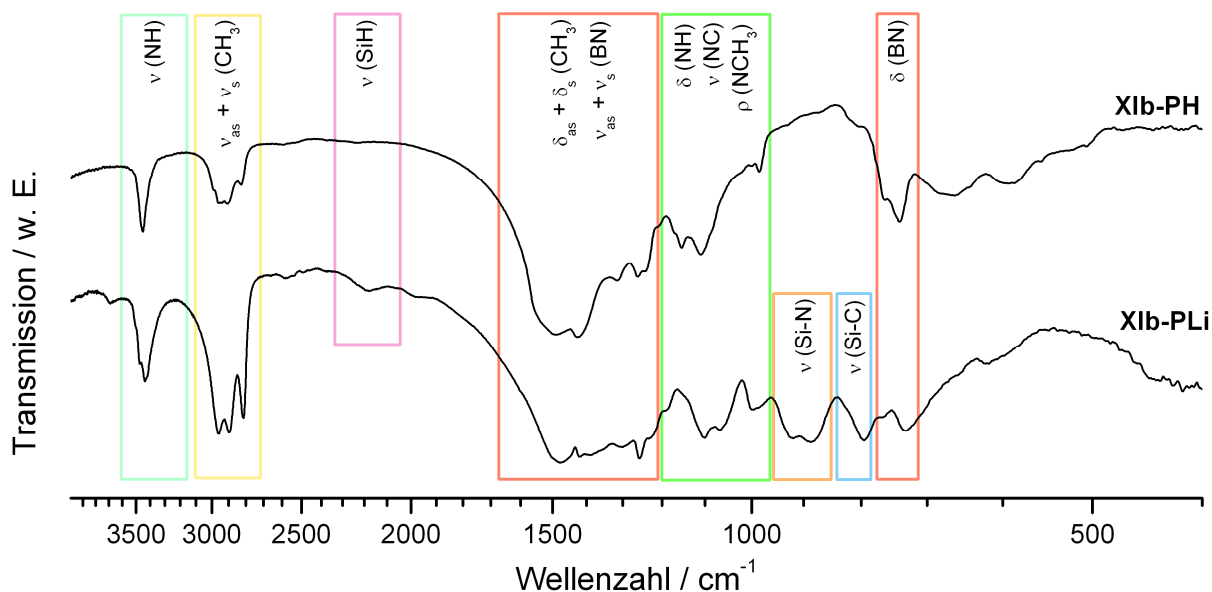


Abb. 7.17: IR-Spektren der bei 200 °C getemperten Polymere **Xlb-PH** (oben) und **Xlb-PLi** (unten).

Thermogravimetrische Analyse

Die aus **Xlb** $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ erhaltenen Polymere **Xlb-PH** und **Xlb-PLi** zeigen unabhängig von der An- bzw. Abwesenheit der Silylgruppen ein ähnliches thermisches Abbauverhalten in drei Stufen (Abb. 7.18), welches für solche durch Vernetzung mit Methylamin erhaltenen Materialien typisch ist [5, 14, 112, 130, 161, 219]. Während die erste Stufe zwischen 200 und 450 °C eine Folge der durch Methylaminabspaltung fortschreitenden Vernetzung ist, setzt während der zweiten Stufe zwischen 450 und 900 °C die Zersetzung der Polymere durch die Abspaltung von endständigen Methylgruppen, Wasserstoff und Cyanwasserstoff ein. Bei Temperaturen über 900 °C wird Wasserstoff abgegeben. Ein signifikanter Unterschied ergibt sich im Hinblick auf die keramischen Ausbeuten (Tab. 7.15), welche im Fall des Silicium-freien Materials **Xlb-PH** mit 55.3 % deutlich niedriger ausfällt als beim Silicium-haltigen Polymer **Xlb-PLi** (75 %). Im Vergleich zu dem Polymer **IVb-P**, welches sich aus dem Chlor-funktionalisierten Precursor **IVb** $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NB}(\text{Cl}_{0.111}(\text{CH}_3)_{0.889})]_3$ ableitet, ist bei **Xlb-PLi** eine signifikante Erhöhung der keramischen Ausbeute zu beobachten. Dies ist eine Folge der größeren Anzahl von Vernetzungsstellen (**IVb**: 6.333 Cl-Gruppen, **Xlb**: 9 F-Gruppen), welche eine stärkere Quervernetzung des Polymers während des Temperns bei 200 °C fördert. Die damit einhergehende Verringerung endständiger Methylamingruppen resultiert in einem relativ geringen Masseverlust bis 500 °C. Gleichzeitig steigt der Materialaustrag zwischen 500 und 800 °C durch die Abgabe von N-gebundener CH_3 -Einheiten (Tab. 7.15).

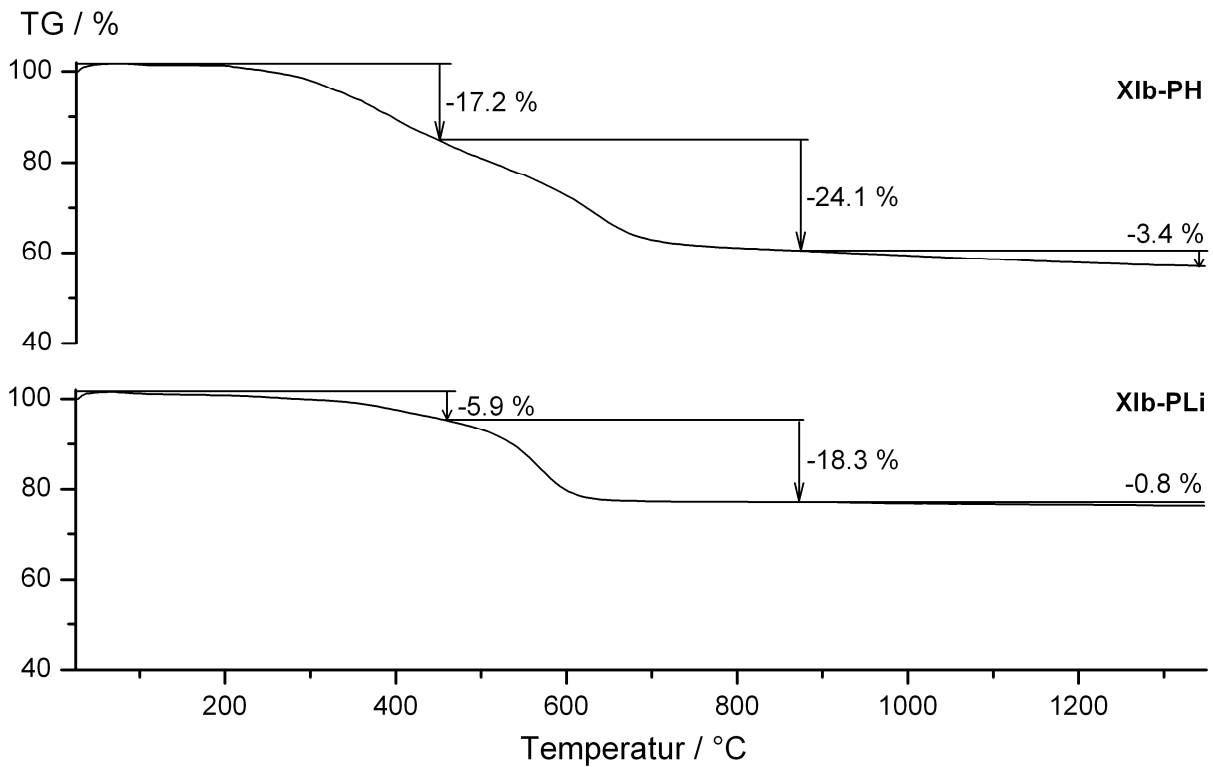


Abb. 7.18: TG-Kurven der Polymere **XIb-PH** (oben) und **XIb-PLi** (unten).

Tab. 7.15: Masseverluste [%] während der TG-Analyse zwischen 25 und 1350 °C (Temperaturbereich ± 50 °C) und keramische Ausbeute [%] von den Polymeren **XIb-PH**, **XIb-PLi**, **IVb-P** und **IVa-P** (im Argon-Strom, $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Polymer	25-500 °C	500-900 °C	900-1350 °C	keramische Ausbeute
XIb-PH	17.2	24.1	3.4	55.3
XIb-PLi	5.9	18.3	0.8	75.0
IVb-P	36.0	12.2	1.5	50.3
IVa-P	13.3	23.1	1.7	61.9

7.2.2 Pyrolyse und Charakterisierung der erhaltenen Keramiken

Das Temperaturprogramm zur Überführung der Polymere **XIb-PH** und **XIb-PLi** in die Keramiken **XIb-KH** und **XIb-KLi** ist vergleichbar mit demjenigen in Kapitel 4.5.2. **XIb-KH** wird als grau-braunes Pulver erhalten, während **XIb-KLi** als schwarz-glänzendes Material anfällt.

IR-spektroskopische Untersuchungen an den Keramiken **XIb-KH** und **XIb-KLi**

Im Fall von der Keramik **XIb-KH** sind im IR-Spektrum ausschließlich ausgeprägte Banden bei 1388 und 798 cm^{-1} erkennbar (Abb. 7.19, *unten*), welche auf die Bildung höherer Anteile Bornitrid-haltiger Strukturelemente nach dessen Auslagerung bei 1400 °C hindeuten. Die Zusammenlagerung der einzelnen Borazinringe wird in Anwesenheit von Silicium innerhalb des Netzwerks unterbunden, so dass bei der Keramik **XIb-KLi** nur die Bande bei 1371 cm^{-1} auf B–N-Bindungen hinweisen (Abb. 7.19, *mittig*). Erwartungsgemäß lassen sich im IR-Spektrum von **XIb-KLi** zudem die Schwingungen der Si–N-Bindungen und der Einfach- und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff identifizieren [160]. Entsprechend der Polymerisation und Pyrolyse des Polymers **IVb-P** aus dem Borazin-Derivat **IVb** $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NB}(\text{Cl}_{0.111}(\text{CH}_3)_{0.889})]_3$ sind bei dem bei 900 °C thermisch behandeltem Polymer **XIb-PLi** ebenfalls Si–H-Bindungen vorhanden, welche während der Auslagerung bei 1400 °C vollständig zersetzt werden

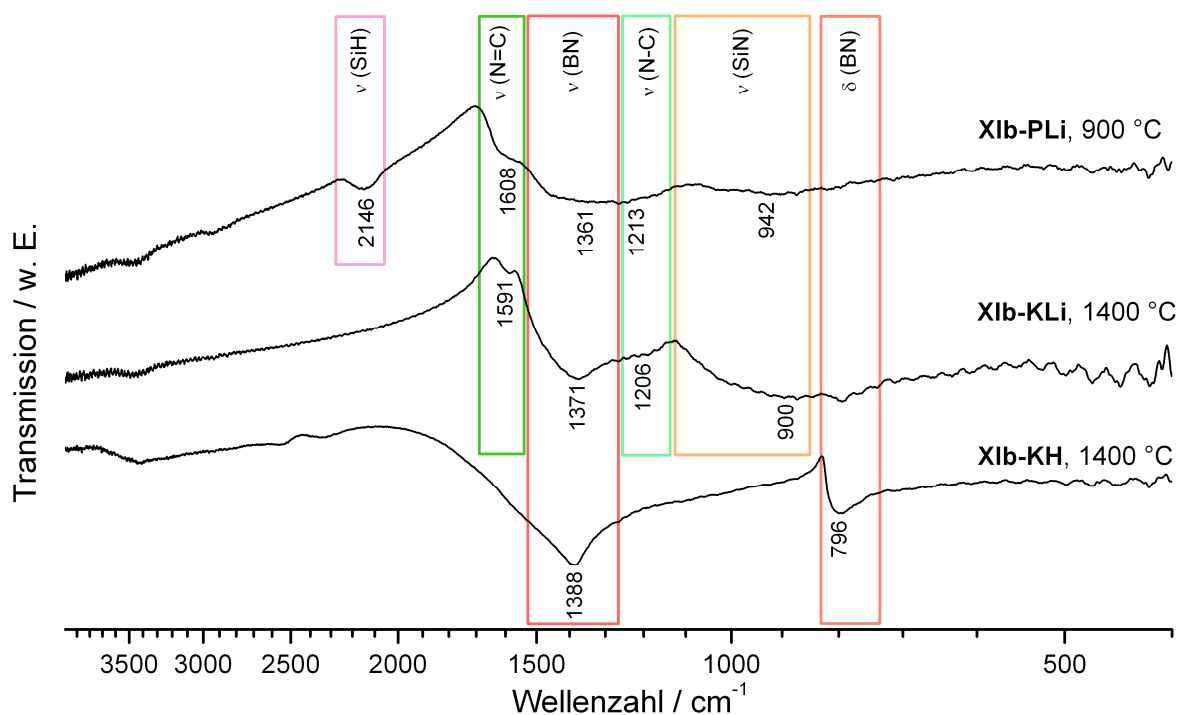


Abb. 7.19: IR-Spektren von dem bei 900 °C pyrolysierten Polymer **XIb-PLi** (*oben*) und der bei 1400 °C ausgelagerten Keramik **XIb-KLi** (*mittig*) sowie der bei 1400 °C behandelten Keramik **XIb-KH** (*unten*).

Elementaranalyse und Dichtebestimmung

Die Elementaranalysen von **XIb-KH** und **XIb-KLi** zeigen, dass der Precursor **XIb** in Gegenwart von Methylamin zu einer mit Kohlenstoff und Sauerstoff leicht verunreinigten Bornitrid-Keramik umgewandelt wurde (Tab. 7.16). Eine entsprechende EDX-Analyse von **XIb-KH** bestätigt die Abwesenheit von Silicium. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung mit lithiierten Methylamin zu der Keramik **XIb-KLi**, welche entsprechend der ermittelten Gewichtsanteile von Silicium und Bor das im Precursor **XIb** $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_2$ vorgegebene B : Si-Verhältnis von nahezu 1 : 1 aufweist. Dieses ist identisch mit dem in der Keramik **IVb-K**, wobei im Fall von **XIb-KLi** ein höherer Stickstoff-Anteil mit einem niedrigeren Kohlenstoff-Anteil einhergeht. Weiterhin wirkt sich die leicht unterschiedliche Zusammensetzung auf die Materialdichte aus, so dass **IVb-K** gegenüber **XIb-KLi** um 17 % dichter gepackt vorliegt.

Tab. 7.16: Elementgehalte von **XIb-KH**, **XIb-KLi**^{a)} und von **IVb-K** [Gew.-%] sowie jeweilige Dichten [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$].

Keramik	Si	B	N	C	O	Summenformel	Dichte
XIb-KH	k. A.	30.73	61.48	3.03	3.98	$\text{B}_{1.00}\text{N}_{1.55}\text{C}_{0.09}\text{O}_{0.09}$	k. A.
XIb-KLi	30.66	11.53	39.98	16.46	0.95	$\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.61}\text{C}_{1.25}\text{O}_{0.06}$	1.77
IVb-K	30.64	11.51	38.86	17.86	0.85	$\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.55}\text{C}_{1.37}\text{O}_{0.05}$	2.07

k. A.: keine Analyse;

^{a)} **XIb-KLi** enthält noch 0.44 Gew.-% Lithium.

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung der Keramik XIb-KLi

Die Lage und Form des ^{11}B -NMR-Signals von **XIb-KLi** weist darauf hin, dass die Bor-Atome trigonal planar von Stickstoff umgeben sind [193, 221] (Abb. 7.20, *links*). Dies war insoweit zu erwarten, da die N_2BF -Gruppierungen in **XIb** während der Polymerisation zu **XIb-PLi** in N_3B -Einheiten überführt wurden. Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum wird ein symmetrisches Signal bei -46.7 ppm detektiert (Abb. 7.20, *rechts*) und indiziert ausschließlich eine vierfache Koordination der Silicium-Atome durch Stickstoff [193, 222-224]. Dies deutet darauf hin, dass während der Pyrolyse von **XIb-PLi** alle Si-C-Bindungen im Polymer gespalten wurden. Zudem zeigt sich dadurch eine abweichende Degradation des Polymers **XIb-PLi** gegenüber dem thermischen Abbau des Polymers **IVb-P**, da sich bei letzterem die Keramik **IVb-K** mit Silicium in SiN_4 - aber auch zu geringen Anteilen in SiN_3C -Umgebungen befindet (s. Kapitel 4.5.2).

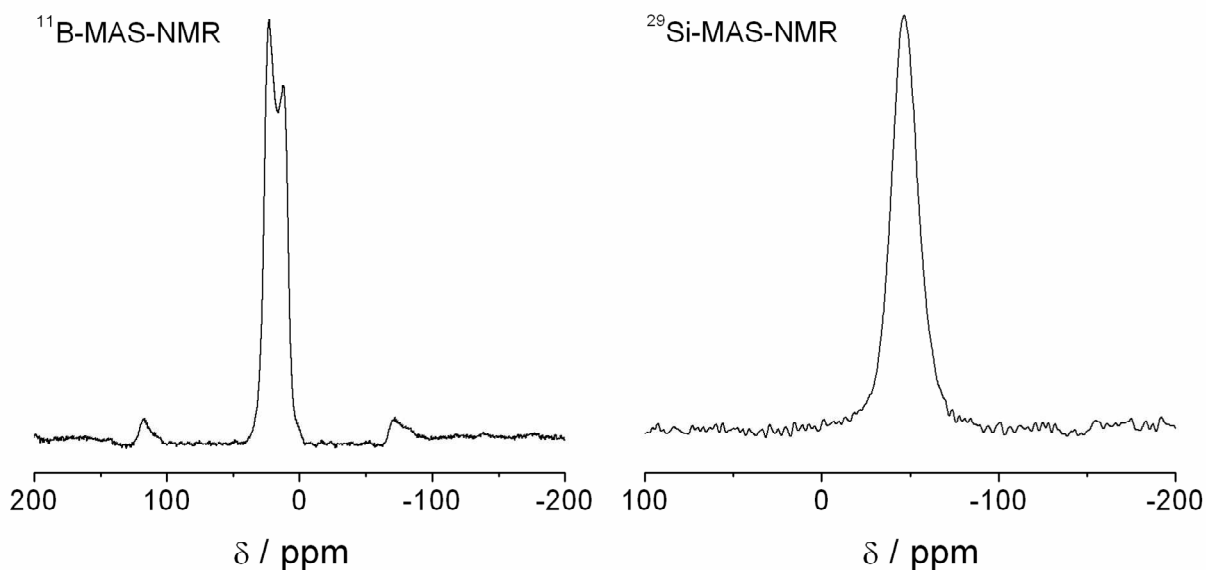


Abb. 7.20: ^{11}B - (links) und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (rechts) von **XIb-KLi**.

Kristallisationsverhalten und Hochtemperaturbeständigkeit

Die Silicium-freie Keramik **XIb-KH** weist nach Auslagerung von 3 h bei 1400 °C bereits breite BN-Reflexe auf (Abb. 7.21), während demgegenüber das Silicium-haltige keramische Material **XIb-KLi** noch amorph vorliegt. Trotz ähnlicher chemischer Zusammensetzung machen sich bei den Keramiken **IVb-K** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.55}\text{C}_{1.37}\text{O}_{0.05}$) und **XIb-KLi** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.61}\text{C}_{1.25}\text{O}_{0.06}$) die Unterschiede im Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt bei der Hochtemperaturbeständigkeit bemerkbar. So treten im Gegensatz zu **IVb-K** bei **XIb-KLi** bereits bei 1560 °C SiC-Reflexe niedriger Intensität auf (Abb. 7.21), welche sich durch Auslagerung bei höheren Temperaturen zunehmend intensivieren. Auffallend ist weiterhin, dass sich in der Keramik **XIb-KLi** trotz der thermischen Behandlung bis 1890 °C keine kristallinen Phasen von Bornitrid und Siliciumnitrid bilden. Dies spricht für eine höhere Stabilität des amorphen Netzwerks, welches die vorhandenen sub-nanometer großen Bornitrid- und Siliciumnitrid-haltigen Bereiche [81, 82, 196, 226, 274] gegen die Ausbildung größerer Aggregate stabilisiert. Die Präsenz von SiC-Kristalliten nach der Auslagerung bei 1560 °C geht auf die Zersetzung von SiN-haltigen Phasen in Gegenwart von freiem Kohlenstoff unter Freisetzung von Stickstoff zurück [166, 275]. Der fortschreitende Materialabbau wird bei der Hochtemperatur-TG-Analyse von **XIb-KLi** durch einen Massenverlust oberhalb von 1600 °C (Abb. 7.22) angezeigt.

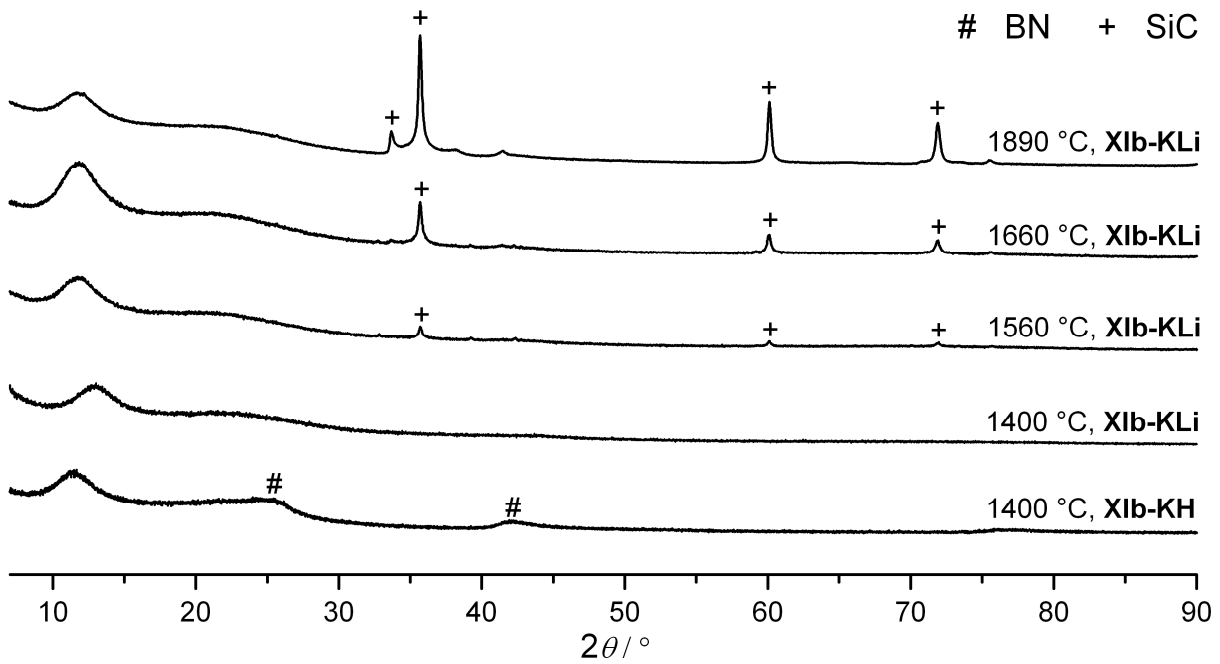


Abb. 7.21: Röntgendiffraktogramme von **Xib-KLi** nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit jeweils 3 h bzw. ohne Haltezeit bei 1890 °C) und Röntgendiffraktogramm von **Xib-KH** (3 h, 1400 °C, unten).

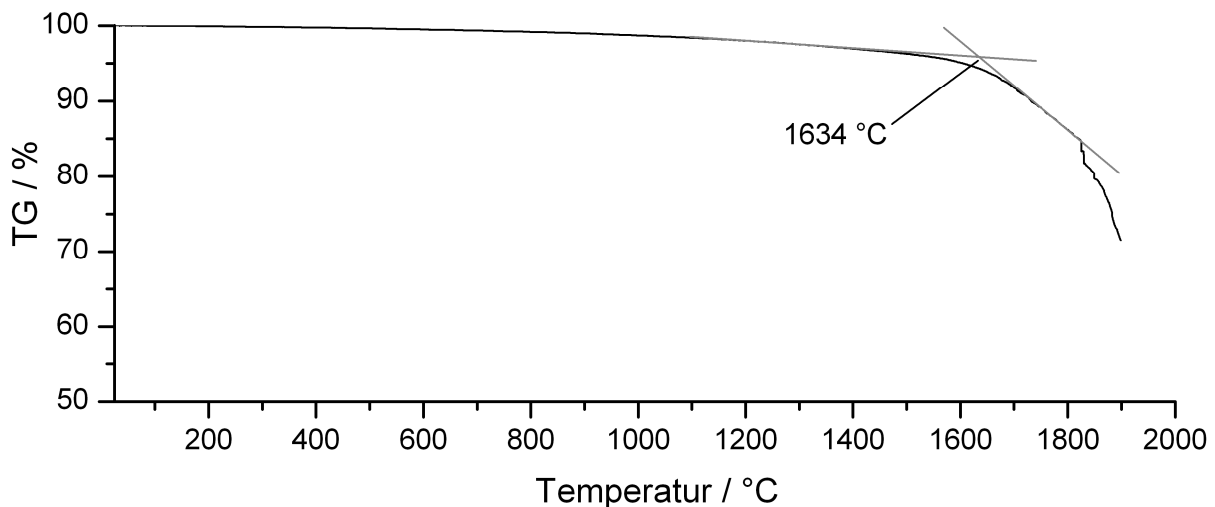


Abb. 7.22: Hochtemperatur-TG-Kurve von der Keramik **Xib-KLi** (He-Strom, 10 K·min⁻¹).

Oxidationsbeständigkeit

Ebenso wie die Keramik **IVb-K** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.55}\text{C}_{1.37}\text{O}_{0.05}$) weist die Keramik **Xib-KLi** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.61}\text{C}_{1.25}\text{O}_{0.06}$) im Sauerstoffstrom ab 800 °C nur eine geringe Massenzunahme auf (Abb. 7.23), welche auf die Umsetzung von SiC zu SiO_2 hindeutet. Ebenso spricht das Fehlen von ausgeprägten Effekten in der DTA-Kurve für die Abwesenheit von oberflächlich präsentem Kohlenstoff. Im Raman-Spektrum (Abb. 7.24) erscheinen dennoch die für

fehlgeordneten graphitartigen Kohlenstoff charakteristische Banden [15, 227], wobei dieser in einer BN/SiN-Matrix eingebettet vorliegt [15] und somit gegen Oxidation geschützt wird. Mittels Mehrfachmessungen konnte kein Bereich im keramischen Material lokalisiert werden, in welchem ausschließlich amorpher Kohlenstoff in Form einer breiten Raman-Bande bei etwa 1500 cm^{-1} nachweisbar war.

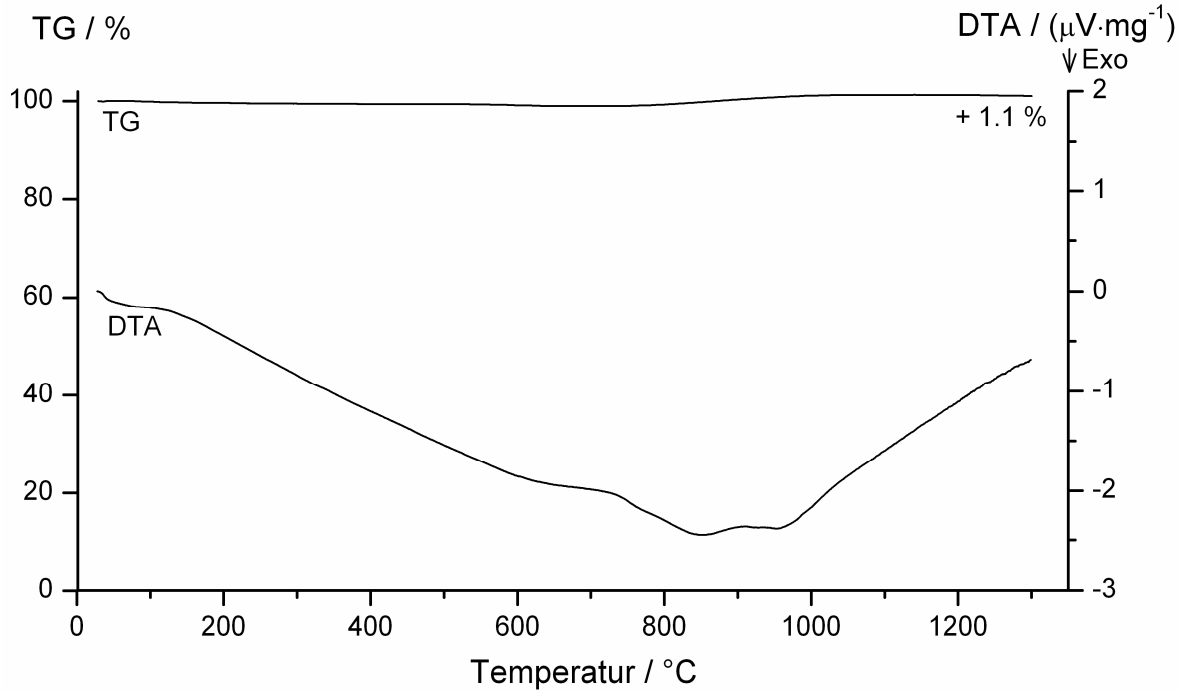


Abb. 7.23: TG-DTA-Kurve von der Keramik **Xib-KLi** im Sauerstoff-Strom ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

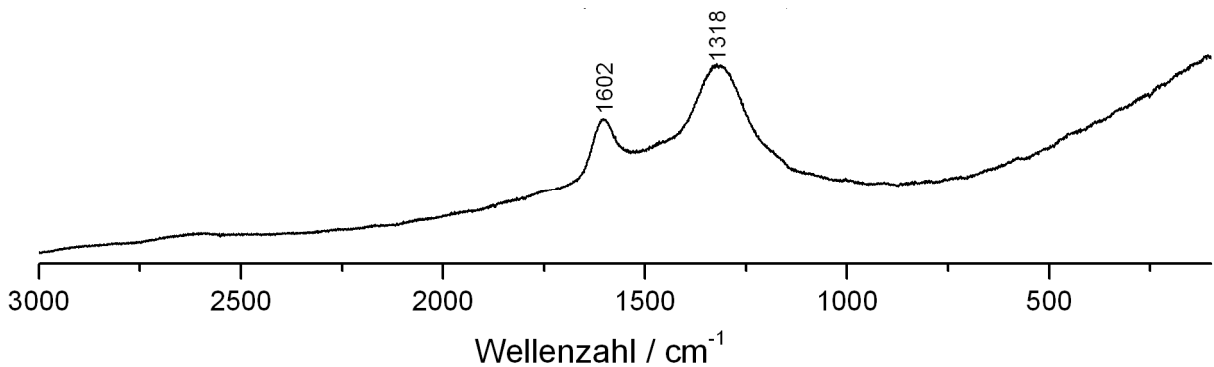


Abb. 7.24: Raman-Spektrum von der Keramik **Xib-KLi**.

7.3 Schlussfolgerung

Symmetrisch substituierte Borazin-Derivate **XIa-c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1-3$) sind mittels der Reaktion zwischen N-silylierten Distannazan $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$) und $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ darstellbar. Aufgrund der bei moderaten Temperaturen (bei Raumtemperatur) ablaufenden Stannazanspaltung findet kein Halogen-Methylgruppen-Austausch statt. Gegenüber den Chlor-funktionalisierten Borazin-Derivaten **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ ($m = 1-3$) zeichnen sich die Fluor-haltigen Borazin-Verbindungen **XIb,c** durch planare Heterozyklen aus, wobei dies auf eine geringere sterische Beanspruchung der Fluor-tragenden Boryl- und Silylgruppen zurückzuführen ist. Dabei führen N-gebundene Silylgruppen zu einer signifikanten Veränderung der Bindungswinkel innerhalb der Heterozyklen. Eine strukturelle Besonderheit der Verbindungen **XIb,c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1, 2$) ist die Ausbildung schwacher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasserstoff-Atomen der Methylgruppen und Fluor-Atomen. Diese sind die ersten kristallographisch nachweisbaren Wechselwirkungen zwischen B–F- und Si–CH₃-Gruppen.

Die Verbindung **XIb** $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ war in genügend großen Mengen isolierbar und stand somit als neuer Precursor für Si/B/N/C-Keramiken zur Verfügung. Im Vergleich zum Chlor-haltigen Borazin-Derivat **IVb** $[(\text{SiCl}_2(\text{CH}_3))\text{NB}(\text{Cl}_{0.111}(\text{CH}_3)_{0.889})]_3$ üben zusätzlich vorhandene Bor-lokalisierte Vernetzungsstellen einen signifikanten Einfluss auf den Vernetzungsgrad des polymeren Netzwerks und dementsprechend auch auf die keramische Ausbeute aus. Die Präsenz von B–F- und Si–F-Gruppen als unterschiedlich geartete Vernetzungsstellen im Vorläufermolekül beugt der Bildung von größeren B/N- und Si/N-Domänen vor und bewirkt eine verbesserte Elementverteilung innerhalb des keramischen Netzwerks. Die dadurch wahrscheinlich höhere Anzahl an Kontaktstellen zwischen vorhandenen Si/N- und B/N-Bereichen stabilisiert insbesondere Si/N-Phasen gegen Kristallisation oder Zersetzung in die Elemente [67]. Zudem hemmt die Durchmischung beider Phasen die Agglomeration B/N-haltiger Domänen zu größeren kristallinen Bereichen. Diese Charakteristika der amorphen Matrix werden auch dann beibehalten, wenn bei Temperaturen über 1400 °C partiell Si/N-Phasen infolge der Reaktion mit eingebettetem Kohlenstoff zu SiC umgewandelt werden.

8 Borazin-Derivat $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ zur salzfreien Polymerisation

Aus den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel lässt sich schlussfolgern, dass die Polymerisation der Precursoren mittels Methylamin stets zu einem hohen Masseverlust während der Pyrolyse zwischen 200 und 600 °C infolge der Eliminierung von endständigen Methylamin- und Methylgruppen führt. Zudem fördert die Freisetzung von flüchtigen Aminen den Austrag Kohlenstoff-haltiger Verbindungen unter Veränderung des im Precursor vorbestimmten N : C-Verhältnisses. Keramiken, deren Polymere aus der intermolekularen Hydrometallierung der einzelnen Precursormoleküle hervorgehen, zeichnen sich demgegenüber durch eine hohe keramische Ausbeute und einen geringen Austrag von Kohlenstoff aus [130]. Zudem weisen Materialien mit einem hohen Kohlenstoff-Anteil in Kombination mit Si–C–B- oder Si–C–C–B-Verbrückung eine teilweise bemerkenswerte Hochtemperaturstabilität auf [75, 78, 111, 112, 130]. Der Einfluss auf die thermische Beständigkeit von Si/B/N/C-Keramiken, welche aus borazinhaltigen Einzelmolekülvorläufern hergestellt wurden, stand ebenso zur Diskussion [111, 112, 118, 130]. Daraus ergibt sich als Zielstellung die Synthese von Einkomponentenvorläufern, welche das Si-N-B-Verknüpfungsmuster wie in **IVb** oder **XIb** aufweisen und nur Vinyl-, Si–H- und B–H-Gruppen enthalten. Dessen Polymerisation kann demnach ausschließlich über intermolekulare Hydrometallierung erfolgen, wobei das resultierende Polymer kaum endständige thermolabile Alkyl- und Amingruppen enthalten sollte.

Ausgehend von der Synthesemethode für die Verbindungen **XIb,c** wurde entsprechend Abb. 8.1 aus Tris(trimethylstannyl)amin und Trichlorvinylsilan die Zwischenstufe (Dichlorvinylsilyl)-bis(trimethylstannyl)amin (**XII**) hergestellt. Diese reagiert mit Bortrifluorid-Etherat zum Borazin-Derivat **XIII**, in welches durch anschließende Hydrierung mittels LiAlH_4

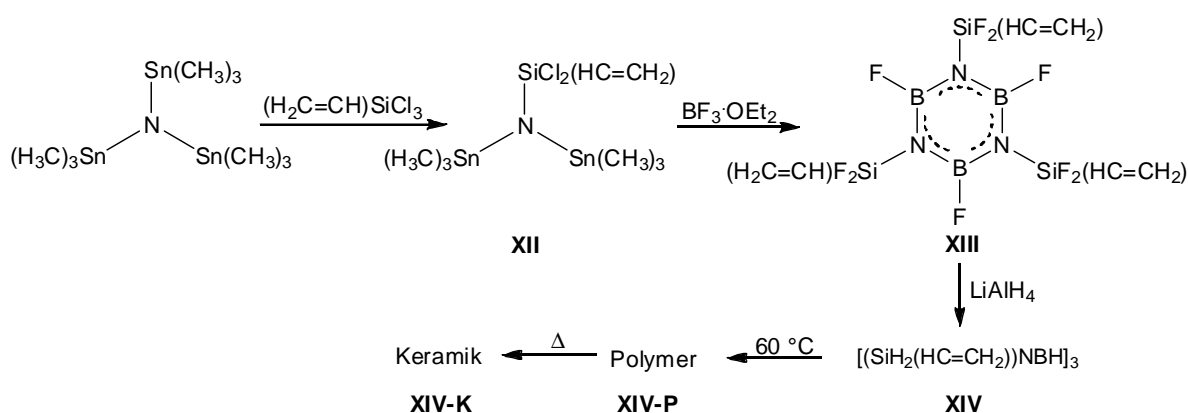


Abb. 8.1: Schematische Darstellung der Synthese von den Borazin-Derivaten **XIII** und **XIV**, dem Polymer **XIV-P** sowie der Keramik **XIV-K**.

entsprechende B–H- und Si–H-Funktionen eingeführt werden. Das erhaltene Borazin-Derivat **XIV** [(SiH₂(HC=CH₂))NBH₃]₃ beziehungsweise dessen Polymer **XIV-P** wird durch anschließende thermische Behandlung in die Keramik **XIV-K** umgewandelt.

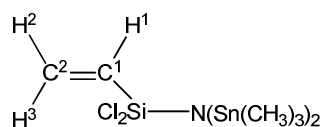
8.1 Darstellung und Charakterisierung von (SiCl₂(HC=CH₂))N(Sn(CH₃)₃)₂

Analog der Synthese von **VIIIa-c** (s. Kap. 6) wurden 15.5 g (12.2 mL, 0.096 mol) Vinyltrichlorsilan bei 0 °C mit einer Lösung aus 24.3 g (0.048 mol) (Sn(CH₃)₃)₃N in 30 mL Ether versetzt und 2 h bei 40 °C zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung flüchtiger Bestandteile erfolgte die Isolation von **XII** bei 70 °C / 10⁻³ mbar. Während der destillativen Aufreinigung erstarrte die Verbindung im Kühler bei 16 °C, so dass zu deren Überführung in den Auffangkolben der Einsatz eines Heißluftföhns unter kurzzeitiger Abstellung des Kühlwassers notwendig war. **XII** konnte als schmalartige Substanz mit einer Ausbeute von 92 % erhalten werden.

Im Protonenspektrum von **XII** sind die Signale der Trimethylzinn- und der Vinylgruppe aufgrund der signifikant unterschiedlichen chemischen Verschiebungen eindeutig zuzuordnen (Tab. 8.1). Im Fall der Vinyleinheit tritt bei den ¹H-NMR-Signalen das charakteristische Kopplungsmuster eines AMX-Systems auf (Abb. 8.2), während die ¹³C-NMR-Signale jeweils als Singulett im Erwartungsbereich für C-C-Doppelbindungen

Tab. 8.1: NMR-spektroskopische Daten von **XII**.

Kern	δ / ppm	Zuordnung	Kopplungskonstante J / Hz
¹ H	0.28	Sn(CH ₃) ₃	d, ¹ J(¹³ C,H) = 129.8 Hz
			d, ² J(¹¹⁹ Sn,H) = 56.55 Hz
			d, ² J(¹¹⁷ Sn,H) = 54.12 Hz
	5.81	H ²	d, ² J(H ² ,H ³) = 3.73 Hz d, ³ J(H ¹ ,H ²) = 13.67 Hz
	5.99	H ³	d, ² J(H ² ,H ³) = 3.65 Hz d, ³ J(H ¹ ,H ³) = 19.82 Hz
	6.16	H ¹	d, ³ J(H ¹ ,H ²) = 13.62 Hz d, ³ J(H ¹ ,H ³) = 19.87 Hz
¹³ C{ ¹ H}	-1.47	Sn(CH ₃) ₃	d, ¹ J(¹¹⁹ Sn,C) = 387.6 Hz
			d, ¹ J(¹¹⁷ Sn,C) = 370.4 Hz
			d, ³ J(Sn,C) = 1.65 Hz
	135.05	C ¹	s
	137.95	C ²	s
²⁹ Si	-15.44	SiCl ₂ (C ₂ H ₃)	m (Kopplungen nicht zuzuordnen)



erscheinen [70]. Die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome der Zinngruppe zeigen Kopplungen infolge der Präsenz von verschiedenen Zinn-Isotopen. Obwohl das ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Multiplett mit unbekanntem Kopplungsmuster aufweist, sprechen die ^1H - und ^{13}C -Spektren für die Identität der Verbindung **XII**.

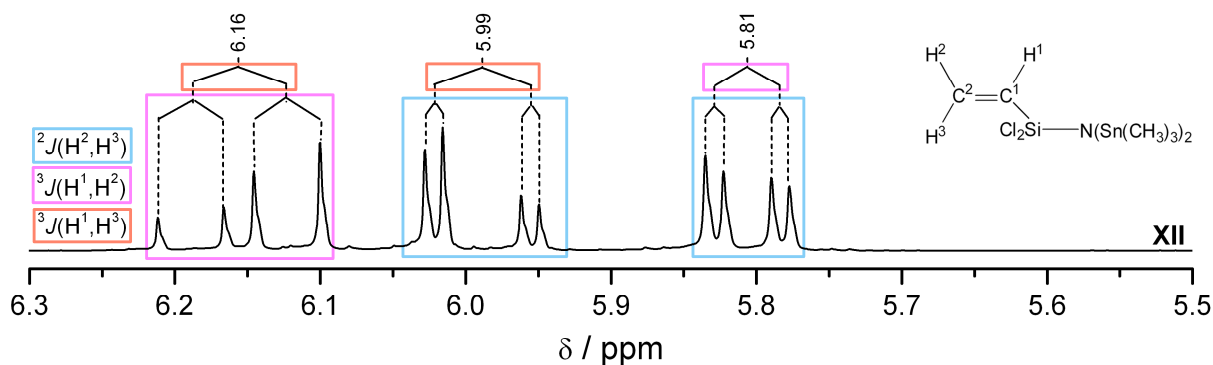


Abb. 8.2: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **XII** zur Darstellung der Kopplung der Vinylgruppenprotonen H^1 , H^2 und H^3 .

8.2 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_3]_3$

Die Umsetzung von **XII** ($\text{SiCl}_2(\text{HC}=\text{CH}_2)\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$) mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zu **XIII** $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_3]_3$ erfolgte analog zur Synthese von **XIb** (s. Kapitel 7). Dazu wurden 17.7 g (0.038 mol) **XII** in 50 mL Dichlormethan gelöst und auf -78°C gekühlt. Nach langsamer Zugabe einer Lösung aus 5.39 g (4.7 mL, 0.038 mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und 20 mL CH_2Cl_2 erfolgte die Erwärmung auf Raumtemperatur und das Erhitzen auf 40°C für 1 h. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile führte zu einem leicht gelblichen flüssigen Rückstand, aus dem bei 60°C (10^{-3} mbar) **XIII** als farblose viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 78 % isoliert werden konnte.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die in Tab. 8.2 aufgeführten chemischen Verschiebungen der ^1H , ^{13}C , ^{29}Si - und ^{11}B -NMR-Signale bestätigen die Überführung von **XII** zu **XIII** unter Abspaltung aller Stannylgruppen. Die mit der Bildung von $\text{FSn}(\text{CH}_3)_3$ einhergehende Fluorierung der SiCl_2 -Gruppen spiegelt sich in den detektierbaren Kopplungen zwischen den Fluor-Kernen mit den Silicium-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Kernen wieder. Dabei ist im ^1H -NMR-Spektrum zudem die erwartete Kopplung der Vinylprotonen untereinander erkennbar (Abb. 8.3). Die Zuordnung der resultierenden Multipletts erfolgte dabei über die Kopplungskonstanten zwischen den Wasserstoff-Kernen in geminaler ($^2J(\text{H}^2, \text{H}^3)$), trans- ($^3J(\text{H}^1, \text{H}^3)$) und cis-Stellung ($^3J(\text{H}^1, \text{H}^2)$).

Dementsprechend werden die Signale von H^1 und H^2 sowohl zu Triplets aufgespalten als auch zu höherem Feld verschoben, während demgegenüber das zur Silylgruppe cis-ständige H^3 nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Einführung der Fluor-Gruppen führt sowohl bei dem ^{29}Si -Signal als auch bei dem ^{13}C -Signal des direkt am Silicium gebundenem Kohlenstoff-Atoms C^1 zur Aufspaltung in ein Triplett, während C^2 ohne Aufspaltung nur geringfügig um etwa 3 ppm zu tieferem Feld verschoben wird. Gegenüber **XIb** $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ erfährt das Silicium-Atom in **XIII** infolge der Bindung zu einer Vinylgruppe eine starke Hochfeldverschiebung um etwa 20 ppm, wobei die Kopplung zwischen Silicium und Fluor ähnlich stark ist (**XIb**: $^1J(\text{Si},\text{F}) = 274$ Hz, s. Kap. 5.1). Das im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinende Signal bei 26.1 ppm bestätigt die Einführung von BF-Gruppen, wobei dessen Lage nicht von der Substitution der Silylgruppe beeinflusst wird und somit bei gleicher chemischer Verschiebung wie in **XIb** (26.1 ppm, s. Kap. 5.1) erscheint.

Tab. 8.2: NMR-spektroskopische Daten von **XIII**.

Kern	δ / ppm	Zuordnung	Kopplungskonstante J / Hz
^1H	5.73	H^1	d, $^3J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 15.16$ Hz
			d, $^3J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 19.96$ Hz
			t, $^3J(\text{H}^1, \text{F}) = 5.10$ Hz
	5.88	H^2	d, $^2J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 3.60$ Hz
			d, $^3J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 15.31$ Hz
			t, $^4J(\text{H}^1, \text{F}) = 1.80$ Hz
	5.99	H^3	d, $^2J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 3.45$ Hz
			d, $^3J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 19.96$ Hz
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	124.9	C^1	t, $^2J(\text{C}^1, \text{F}) = 22.6$ Hz
	141.3	C^2	s
^{11}B	26.1	N_2BF	s
^{29}Si	-48.5	$\text{SiF}_2(\text{C}_2\text{H}_3)$	t, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 268$ Hz

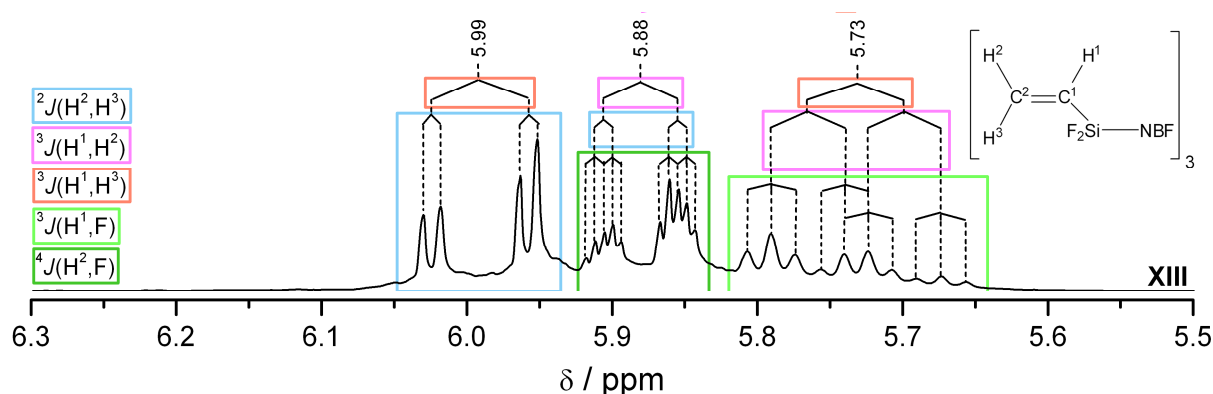
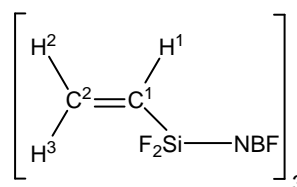


Abb. 8.3: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von der Verbindungen **XIII** zur Darstellung der Kopplungsmuster zwischen Wasserstoff- und Fluor-Kernen.

IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die durch die Vinylgruppen verursachten Schwingungsbanden, welche im IR-Spektrum (Abb. 8.4, *oben*) nur schwach ausgeprägt sind, konnten im entsprechenden Raman-Spektrum (Abb. 8.4, *unten*) eindeutig identifiziert werden [276, 277]. Im Vergleich zu **XIb** liegt die Streckschwingung der BN-Bindung bei leicht höheren Wellenzahlen (Tab. 8.3) und deutet auf eine geringfügig stärkere Bindung zwischen Bor- und Stickstoff innerhalb des Heterozyklus hin. Die entsprechende BN-Deformationsschwingung δ (BN) [278] wird dagegen nicht beeinflusst und erscheint bei 729 cm^{-1} .

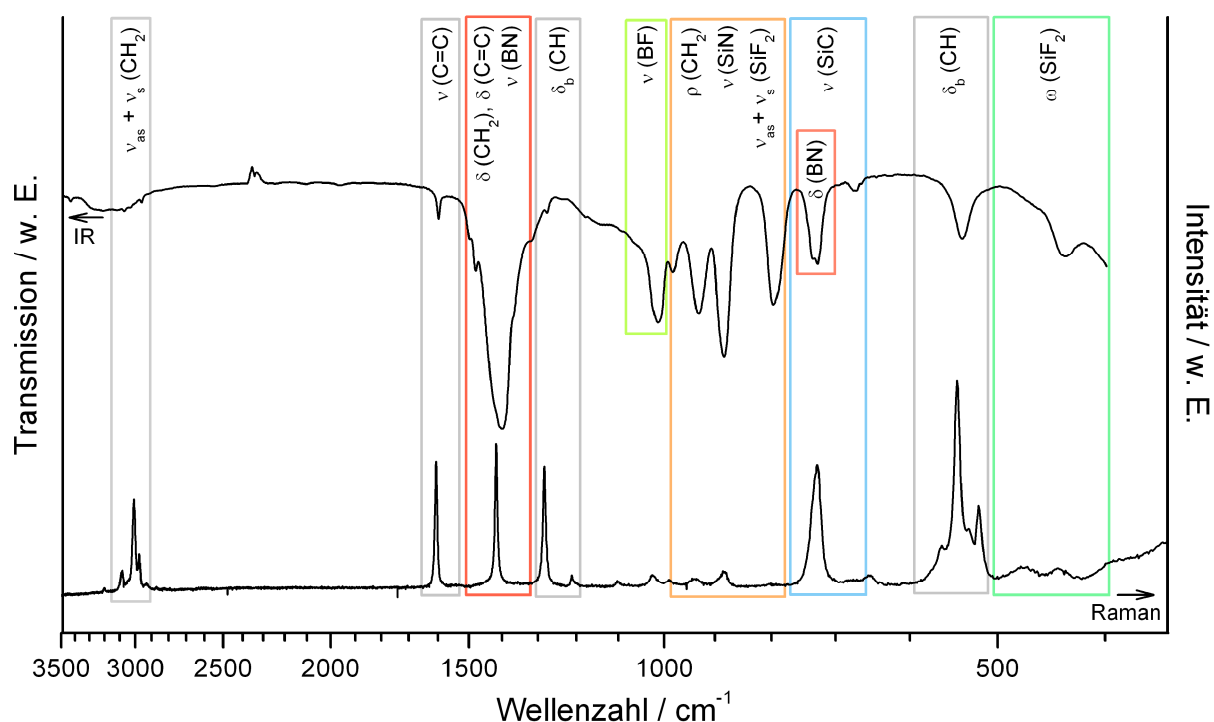


Abb. 8.4: IR- (*oben*) und Ramanspektrum (*unten*) von **XIII**.

Tab. 8.3: Einordnung ausgewählter IR-Schwingungen [cm^{-1}] der BN-, BF- und SiN-Bindungen von **XIV** im Vergleich zu **XIb**.

Schwingung	XIII	XIb $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}_3]_3$
ν_{as} (BN)	1405	1387
ν (BF)	1016	1022 / 1008
ν (SiN)	933	917
δ (BN)	737 / 729	738 / 728

Massenspektrometrische Untersuchung

Da keine Einkristalle von **XIII** erhalten werden konnten, sollte anhand des Massenspektrums (Abb. 8.5) die Bildung des Heterozyklus bestätigt werden. Das Fragment bei $m/z = 410$ ist demjenigen des Molekül-Ions zuzuordnen, wobei eine Überlagerung mit dem Fragment $M^+ - H$ vorliegt. Dennoch spricht dies für die Präsenz des Borazin-Derivats **XIII** $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_2]_3$. Kleinere Fragmente entstehen durch die Abspaltung von Methyliden-, Silyl- und Fluorgruppen sowie aus der Zerlegung des Heterozyklus.

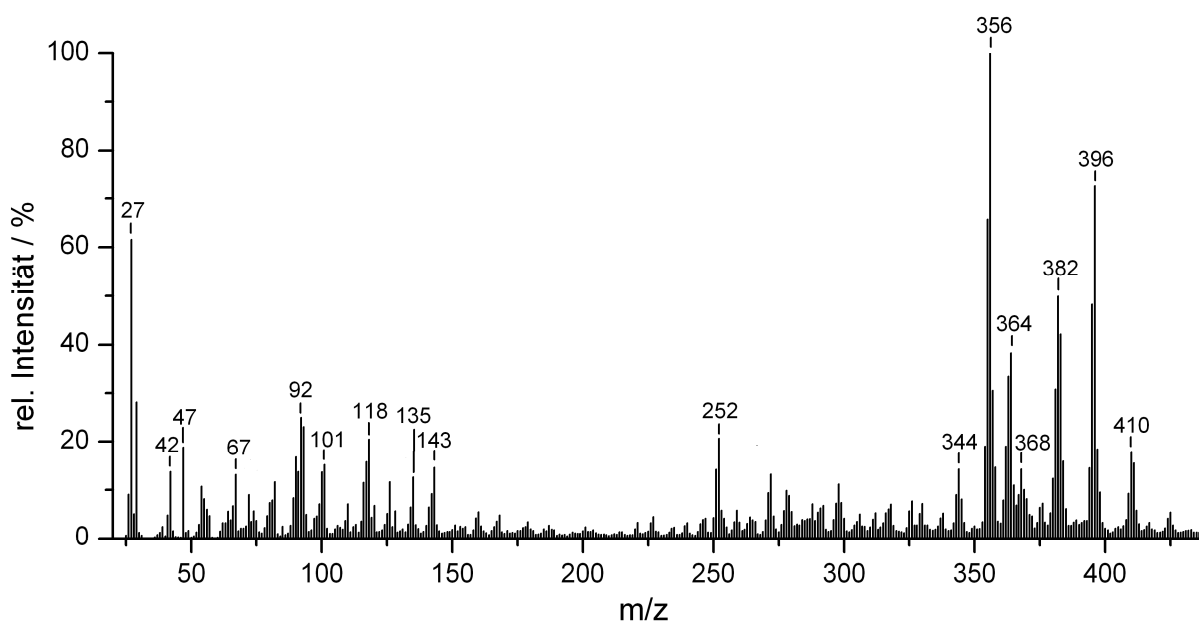


Abb. 8.5: Massenspektrum von **XIII** (EI, 70 eV).

Tab. 8.4: Intensität und Zuordnung detektierter Fragmente im Massenspektrum von **XIII**.

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
410	18	$[M]^+$, $M^+ - H$	135	13	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiF}_3]^+$
396	73	$[M]^+ - \text{CH}_2 - H$	118	21	$[\text{BNSiF}_2\text{C}_2\text{H}_3]^+$
382	50	$[M]^+ - 2 \text{CH}_2$	93	23	$[\text{SiF}_2\text{C}_2\text{H}_3]^+$
368	14	$[M]^+ - 3 \text{CH}_2$	92	25	$[\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}]^+$
364	38	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_8\text{C}_4\text{H}_5]^+$	67	13	$[\text{BN}_2\text{Si}]^+$
356	100	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_2]^+$	47	19	$[\text{SiF}]^+$
344	14	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{F}_9\text{CH}_2]^+$	42	14	$[\text{NSi}]^+$
252	21	$[\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_2]^+$	27	62	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$
143	15	$[\text{B}_2\text{N}_2\text{SiF}_2\text{C}_2\text{H}_3]^+$			

8.3 Hydrierung von $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_3]_3$ mit LiAlH_4 zu $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_3]_3$

Die Überführung des Fluor-haltigen Borazin-Derivats **XIII** $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_3]_3$ erfolgte mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid in etherischer Lösung und wurde folgendermaßen durchgeführt:

6 g (0.015 mol) **XIII** wurden in 100 mL Ether gelöst und zu einer Suspension von 2.1 g (0.055 mol) LiAlH_4 in 200 mL Ether bei 0°C zugetropft. Nachdem 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte die Entfernung von etwa 150 mL Ether im Vakuum und danach die Zugabe von 150 mL Pentan zur Ausfällung fluoridhaltiger Salze. Deren Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit jeweils 50 mL Pentan gewaschen. Bei nachfolgendem Einengen des Filtrats im Vakuum fiel weiterer Niederschlag aus, welcher ebenfalls abfiltriert und mit 5 mL kalten Pentan gewaschen wurde. Nach anschließender Entfernung des Lösungsmittels aus diesem Filtrat blieb **XIV** als klare hochviskose Flüssigkeit zurück.

NMR-spektroskopische Untersuchung

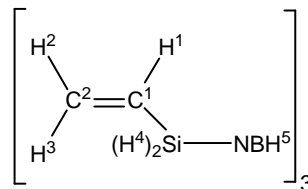
Die Hydrierung der Fluor-tragenden Silyl- und Borylgruppierungen ist anhand der chemischen Verschiebungen insbesondere im ^{29}Si - und ^{11}B -Spektrum von **XIV** durch eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung erkennbar (Tab. 8.5, Abb. 8.6). Die für eine BH-Gruppe charakteristische Dublettstruktur ist infolge des breiten Signals im ^{11}B -NMR-Spektrum zwar nicht erkennbar, dennoch führt eine Vermessung mit einer ^1H -Breitband-Entkopplung zu einer Intensitätserhöhung des Signals (Abb. 8.5, *links*) und deutet auf die Anwesenheit von Wasserstoff-Kernen in unmittelbarer Nähe zu den Bor-Kernen in Form von BH- oder $\text{B}(\text{CH}_x)$ -Gruppen hin. Die Unterscheidung von N_2BH - und N_2BC -Einheiten ist durch die Kombination von Signalbreite und dem teilweise geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung schwierig (vgl. ^{11}B -NMR-Signal bei 33 ppm in $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBH}_3]_3$ [113, 204] bzw. 34.5 ppm in $[(\text{SiCl}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-BNH}_3]_3$ [112]). Das ^{29}Si -Signal zeigt seinerseits Kopplungen zu beiden Silicium-gebundenen Wasserstoff-Atomen der $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiH}_2$ -Einheit (Abb. 8.6, *rechts unten*). Bei Vermessung mit ^1H -Breitband-Entkopplung wird eine Kopplung zu ^{14}N sichtbar (Abb. 8.6, *rechts oben*), welche mit derjenigen in $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{NBH}_3]_3$ ($t, {}^1J(^{29}\text{Si},^{14}\text{N}) = 9.6 \text{ Hz}$ [113]) gut übereinstimmt. Ein Signal im ^1H -Spektrum mit Dublettstruktur ist der SiH_2 -Gruppe zuzuordnen (Abb. 8.7). Es ist nicht auszuschließen, dass sich unter diesem auch die bei ähnlichen chemischen Verschiebungen erscheinenden BH-Gruppen verbergen. Die Präsenz von Vinylgruppen wird im ^1H -Spektrum durch Signale zwischen 5.7 und 6.2 ppm signalisiert, wobei im Vergleich zu **XIII** nur noch H^1 mit der $\text{Si}(\text{H}^4)_2$ -Gruppe koppelt. Dies führt einerseits zu einer verhältnismäßig drastischen Tieffeldverschiebung und andererseits zu einer

Aufspaltung mit Tripletstruktur mit ${}^4J(\text{H}^1, \text{H}^4) = 2.7 \text{ Hz}$. Demgegenüber weisen H² und H³ keine Kopplungen mit H⁴ auf, wobei H³ beim Übergang von einer (H₂C=CH)SiF₂N-Einheit in eine (H₂C=CH)SiH₂N-Gruppierung zunehmend abgeschirmt wird, während bei H² der gegenteilige Effekt auftritt (Abb. 8.8).

Entsprechend den Signalen in dem ¹H-Spektrum liegen Vinylgruppenprotonen und Hydridgruppen (SiH/BH) in einem integralen Verhältnis von 9 : 13 vor. Unter Beachtung des ursprünglichen Verhältnisses von 9 (3x HC=CH₂) : 9 (3x BH und 6x SiH) kann von einer Weiterreaktion der Vinylgruppen ausgegangen werden. Eine Hydrosilylierung erfolgt jedoch erst bei höheren Temperaturen [130], so dass nur eine Hydroborierung zu dieser Intensitätsminderung führen konnte. Zum Zeitpunkt der NMR-Messung haben demnach ein Drittel der Vinyl- und BH-Gruppen bereits miteinander reagiert. Die dadurch gebildeten Alkylgruppenprotonen erscheinen schlecht aufgelöst zwischen 0 und 2 ppm (Abb. 8.7, rechts), was aber noch im Erwartungsbereich von Silylethylboranen [124, 151, 279] liegt. Dementsprechend ergeben sich im ¹³C-NMR-Spektrum neben den Kohlenstoff-Signalen der Vinylgruppe (zwischen 130 und 140 ppm) (Tab. 8.5) weitere Signale mit kleiner Intensität im Bereich von Alkylgruppen zwischen 10 und 30 ppm. Dies spricht für eine bereits eingesetzte Polymerisation von **XIV**.

Tab. 8.5: NMR-spektroskopische Daten von der Verbindung **XIV**.

Kern	δ / ppm	Zuordnung	Kopplungskonstante J / Hz
¹ H	4.876	SiH ₂ (C ₂ H ₃)	d, ${}^3J(\text{H}^1, \text{H}^4) = 2.40 \text{ Hz}$
	5.79	H ³	d, ${}^2J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 3.90 \text{ Hz}$ d, ${}^3J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 19.66 \text{ Hz}$
	5.89	H ²	d, ${}^2J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 3.90 \text{ Hz}$ d, ${}^3J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 14.41 \text{ Hz}$
	6.07	H ¹	d, ${}^3J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 14.55 \text{ Hz}$ d, ${}^3J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 19.51 \text{ Hz}$ t, ${}^3J(\text{H}^1, \text{H}^4) = 2.70 \text{ Hz}$
¹³ C{ ¹ H}	133.6	C ¹	s
	136.7	C ²	s
¹¹ B	34.6	N ₂ BH, N ₂ BC	s
²⁹ Si{ ¹ H}	-20.05	SiH ₂ (C ₂ H ₃)	t, ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{14}\text{N}) = 9.9 \text{ Hz}^{\text{a}}$
²⁹ Si	-20.04	SiH ₂ (C ₂ H ₃)	t, ${}^1J(\text{Si}, \text{H}) = 210 \text{ Hz}$



^a) vgl. [(Si(CH₃)₃)NBH]₃ 5.1 ppm, t, ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{14}\text{N}) = 9.6 \text{ Hz}$ [113, 204], und (Si(CH₃)₃)₂NBH₂, t, ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{14}\text{N}) = 5.8 \text{ Hz}$ [113].

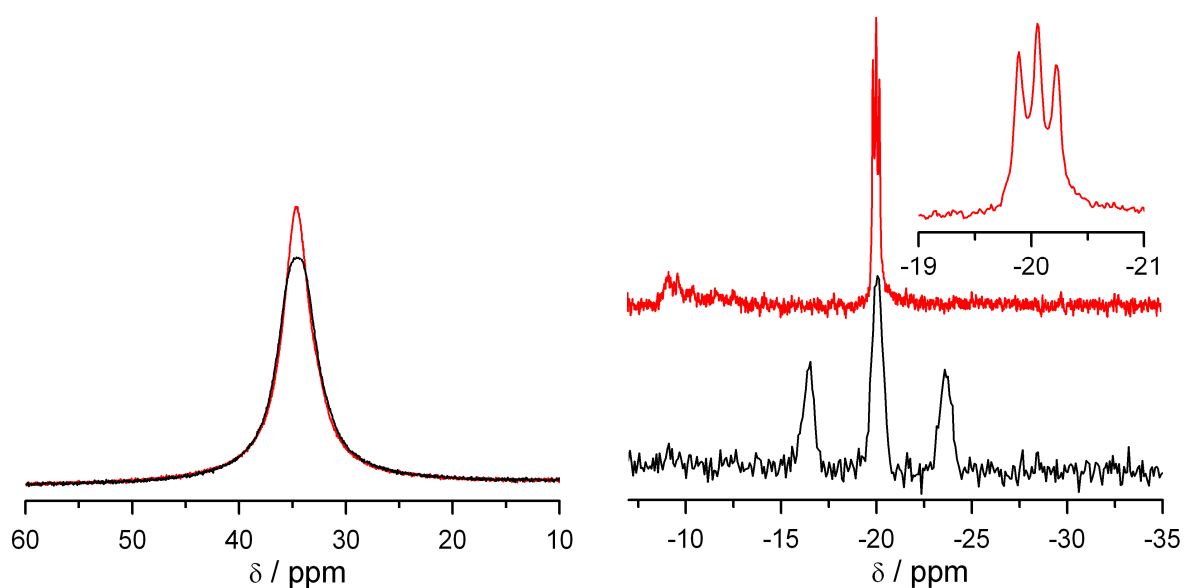


Abb. 8.6: ^{11}B -NMR-Spektrum von **XIV** (*links*) mit ^1H -Breitband-Entkopplung $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (rote Kurve) und ^{29}Si -NMR-Spektrum von **XIV** (*rechts*) mit ^1H -Breitband-Entkopplung $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (*rechts, oben*).

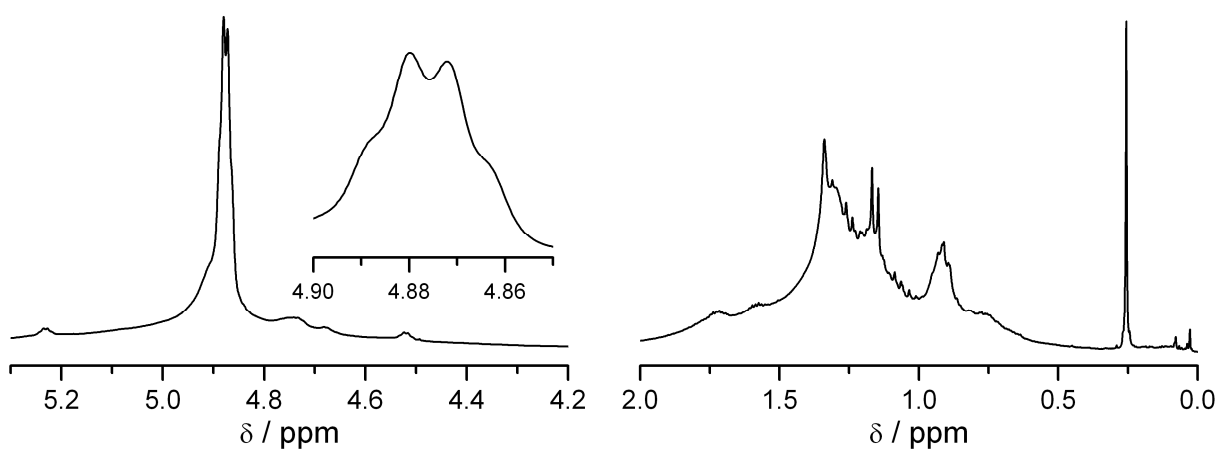


Abb. 8.7: Ausschnitte aus dem ^1H -Spektrum von **XIV** zur Illustration der SiH_2/BH -Gruppierung (*links*) und der Protonen von Alkylgruppen (*rechts*) (unterschiedliche Intensitätsbereiche).

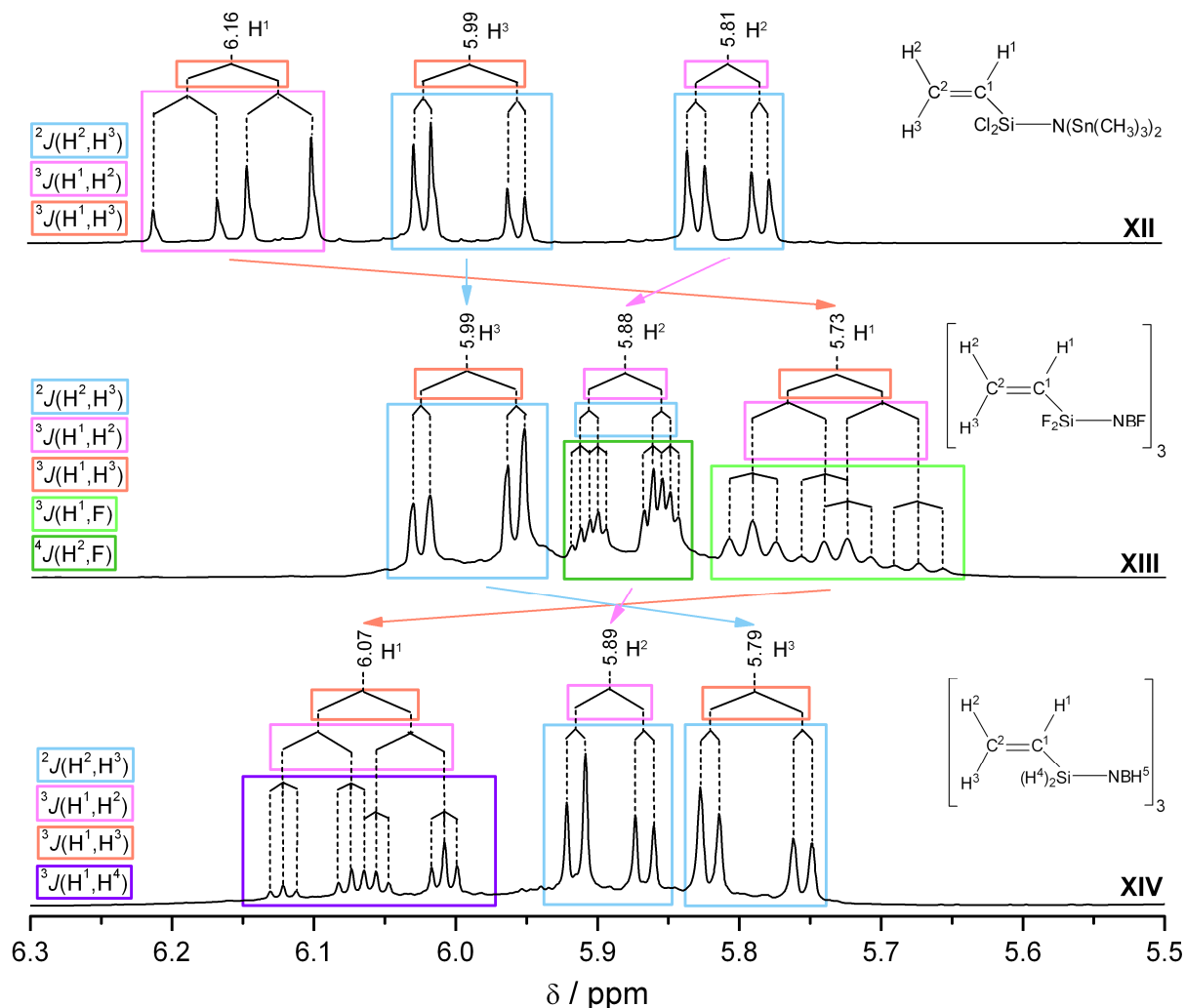


Abb. 8.8: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von den Verbindungen **XII** (oben), **XIII** (mittig) und **XIV** (unten) zur vergleichenden Darstellung der Kopplungsmuster der Vinylgruppen-Protonen H^1 , H^2 und H^3 in Anwesenheit einer NCSiCl_2 - (oben), NCSiF_2 - (mittig) oder einer NCSiH_2 -Gruppe.

8.3.1 Polymerisation von $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}_3]$

Die vollständige Aushärtung von **XIV** $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}_3]$ erfolgte beim Erhitzen auf etwa 60°C unter Bildung des farblosen Polymers **XIV-P**, wobei sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum noch Si-H- und B-H-Bindungen sowie C=C-Doppelbindungen nachgewiesen werden konnten (Abb. 8.9). Zudem lassen sich die Schwingungsbanden von Methylgruppen identifizieren, deren Bildung auf die fehlende Regioselektivität der Hydroborierung in Vinylgruppen zurückgeht und zu Gemischen aus dem α - und β -Produkt (Abb. 8.10) führt [279]. Nach 12 h bei 200°C im leichten Argonstrom wies das feste Material eine dunkelbraune Färbung auf. Im entsprechenden IR-Spektrum sind die C=C-Doppelbindungen und (=CH₂)-Einheiten nicht mehr sichtbar. Es können jedoch keine Rückschlüsse darüber

getroffen werden, ob diese trotz des festen Polymerzustands weiter reagierten oder abgespalten wurden. Die Farbänderung des Materials spricht jedoch für die Bildung Kohlenstoff-haltiger Segmente. Die Erhärtung des Polymers und die thermische Behandlung bei 200 °C erfolgten dabei ohne sichtbares Aufschäumen oder Abgabe flüssiger Verbindungen. Die Abwesenheit hoher Anteile von thermolabilen Gruppen wurde durch TG-Messungen bestätigt (Abb. 8.11). Die ab 300 °C einsetzende Massenabnahme von 6.9 Gew.-% wird durch die Abspaltung von den angesprochenen Methylgruppen der gebildeten α -Produkte (Abb. 8.10) bewirkt, welche sich im IR-Spektrum von der bei 200 °C behandelten Probe (Abb. 8.9, oben) ebenfalls noch nachweisen lassen.

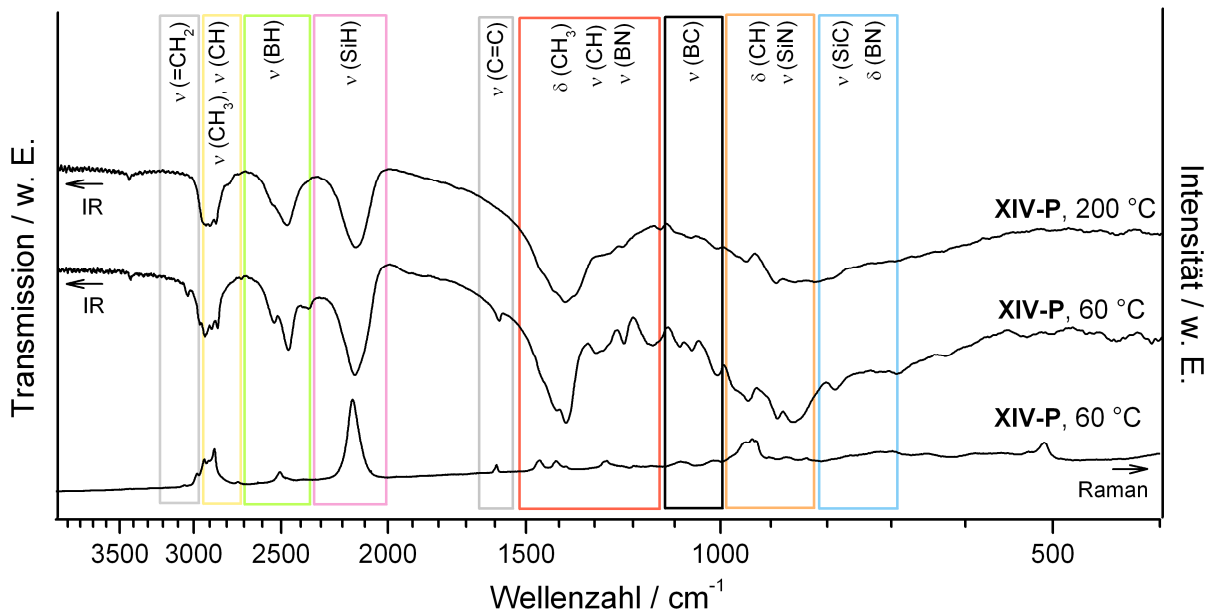


Abb. 8.9: Raman- (*unten*) und IR-Spektrum (*mittig*) von **XIV-P** nach der Aushärtung bei 60 °C sowie IR-Spektrum von **XIV-P** nach der thermischen Behandlung bei 200 °C (*oben*).

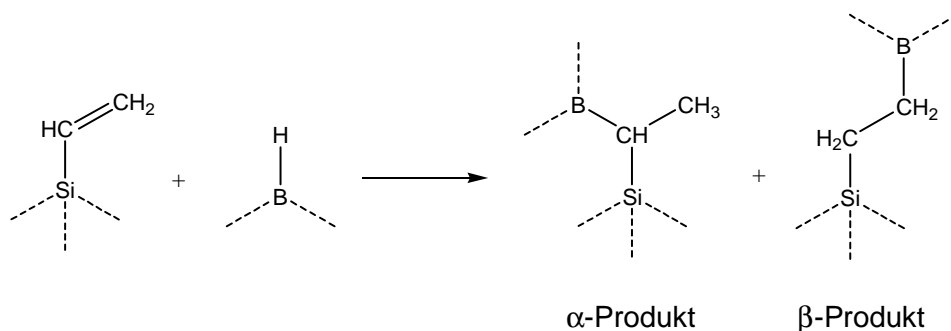


Abb. 8.10: Schematische Darstellung der α - und β -Produkte aus der Hydroborierung von Vinylgruppen.

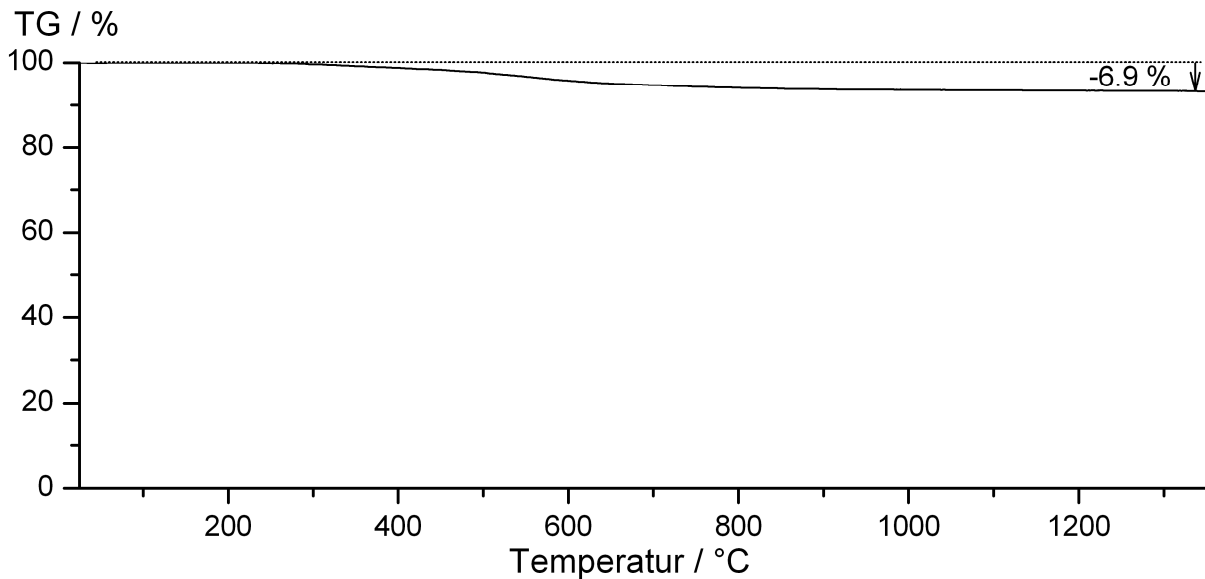


Abb. 8.11: TG-Kurve von dem Polymer **XIV-P** (Argon-Strom, $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

8.3.2 Pyrolyse und Charakterisierung der Keramik

Die Pyrolyse des Polymers **XIV-P** erfolgte mit den Parametern, welche ebenfalls für die Polymere **IVa,b-P** und **XIb-PLi** verwendet wurden (s. Kap. 4.5.2). Im Gegensatz zu dem schaumartig aufgeblasenen Habitus der Keramiken **IVa,b-K** und **XIb-KLi** wies die Keramik **XIV-K** ein kompaktes und nahezu blasenfreies Aussehen auf. Die REM-Aufnahmen eines kompakten Bruchstücks von **XIV-K** (Abb. 8.12) zeigen ebenfalls keine größeren Poren. Dafür sind jedoch Risse erkennbar, welche wahrscheinlich durch thermische Spannungen infolge von zu schnellem Abkühlen hervorgerufen worden. Die Abwesenheit von Poren spricht dafür, dass aus dem Material während der Pyrolyse keine größeren Gasmengen entwichen sind.

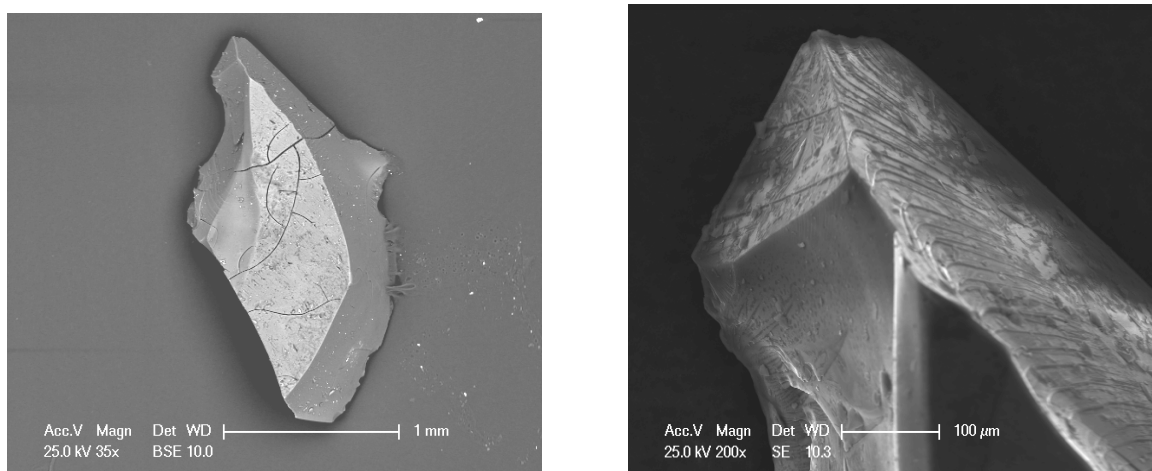


Abb. 8.12: REM-Aufnahmen von einem Bruchstück der Keramik **XIV-K**.

Die Elementaranalyse der Keramik **XIV-K** (Tab. 8.6) bestätigt das im Precursor **XIV** $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ vorgegebene Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff von 1 : 2. Ebenso ergibt sich ein ungefähres Si : B-Verhältnis von 1 : 1. Weiterhin zeigt die Analyse, dass noch 1.69 Gew.-% Aluminium in der Keramik enthalten ist. Mittels einer EDX-Analyse wurde zudem die Anwesenheit von Fluor nachgewiesen ($n_{\text{Si}} : n_{\text{F}} = 1 : 0.03$). Dies indiziert eine unvollständige Abtrennung gebildeter Fluor-haltiger Salze während der Aufarbeitung von **XIV**, welche trotz thermischer Behandlung bis 1400 °C im Material verblieben.

Tab. 8.6: Elementaranalyse und Dichte der Keramik **XIV-K**.

Elementare Zusammensetzung / Gew.-% ^{a)}					Summenformel	Dichte / g·cm ⁻¹
Si	B	N	C	O		
36.86	11.81	19.82	28.03	3.84	$\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.94}\text{N}_{1.21}\text{C}_{2.00}\text{O}_{0.24}$	1.92

^{a)} 1.69 Gew.-% Aluminium mittels ICP-AES-Analyse nachweisbar ($n_{\text{Si}} : n_{\text{Al}} = 1 : 0.05$).

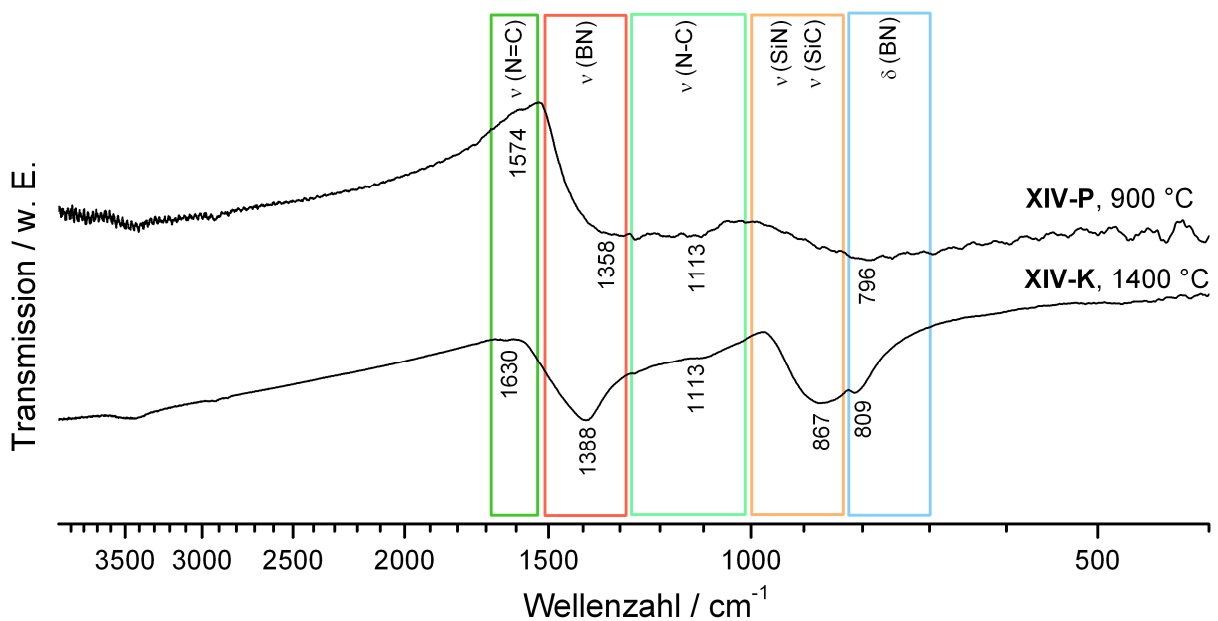


Abb. 8.13: IR-Spektrum des bei 900 °C behandelten Polymers **XIV-P** (oben) und der bei 1400 °C ausgelagerten Keramik **XIV-K** (unten).

Das bei 900 °C thermisch behandelte Polymer **XIV-P** weist stark verbreiterte BN- und SiN-Schwingungsbanden auf (Abb. 8.13, oben). Dies spricht für ein amorphes Netzwerk, welches sich ebenfalls anhand einer röntgenographischen Untersuchung belegen lässt (Abb. 8.14, unten). Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Art bereits besprochenen Keramiken **Iv_{a,b}-K** (Kap. 4.5.2) und **XI_b-KLi** (Kap. 7.2.2) erscheinen nach der Auslagerung bei 1400 °C im IR-Spektrum von **XIV-K** signifikant verschmälerte Banden von $\nu(\text{BN})$ (Abb. 8.13, unten). Zudem ist eine relativ schmale Absorptionsbande bei 867 cm⁻¹ erkennbar,

welche der ν (SiC)-Schwingung zuzuordnen ist. Einerseits weist dies darauf hin, dass sich die B–N-Baueinheiten zunehmend ordnen, andererseits spricht die Präsenz von SiC-Schwingungsbanden für die Bildung von geordneten SiC-Phasen. Der damit einhergehende zunehmend kristalline Charakter des keramischen Netzwerks in **XIV-K** zeigt sich ebenfalls im Röntgenspektrum (Abb. 8.14). Die detektierbaren breiten SiC-Reflexe indizieren dabei die Bildung von SiC-Kristalliten im nanometer-Bereich, welche bei einer höheren Auslagerungstemperatur von 1560 °C zunehmend zu größeren kristallinen Bereichen zusammensintern. Weiterhin ist nach der thermischen Behandlung bei 1560 °C die Separation kristalliner Bornitrid-Phasen nachweisbar, die einen Zusammenbruch der amorphen Matrix anzeigen. Kristalline Si/N-Phasen werden erwartungsgemäß nicht gebildet, da der Großteil des Stickstoffs in thermisch stabilen B/N-Bereichen gebunden vorliegt.

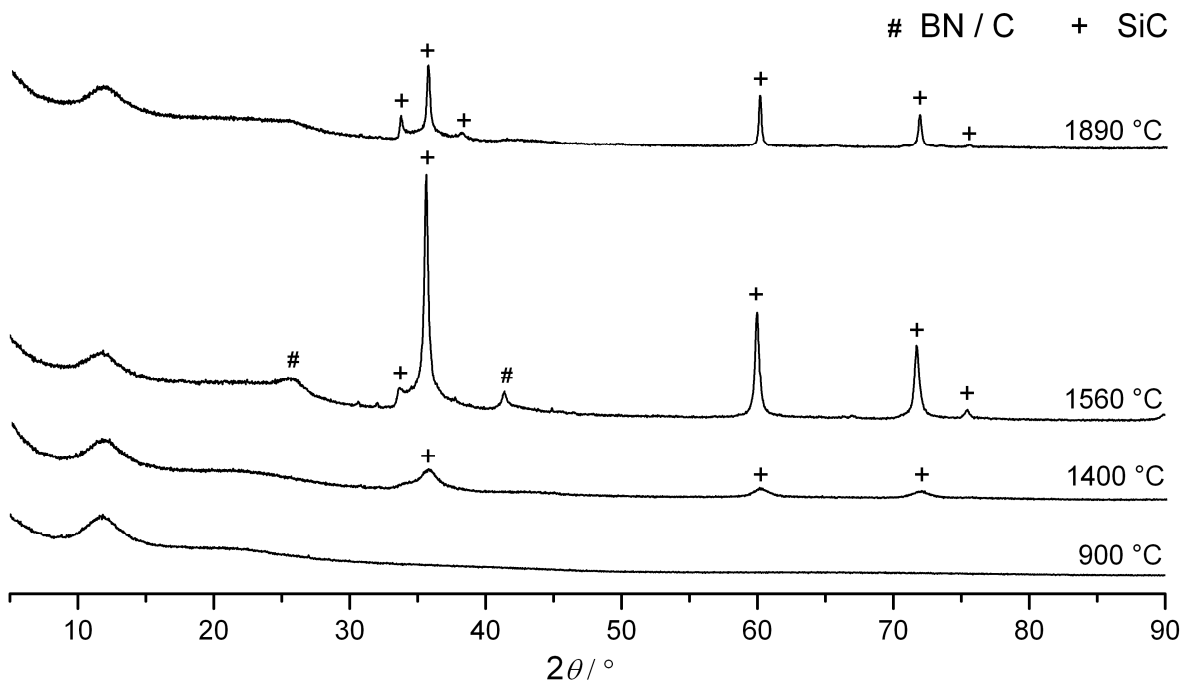
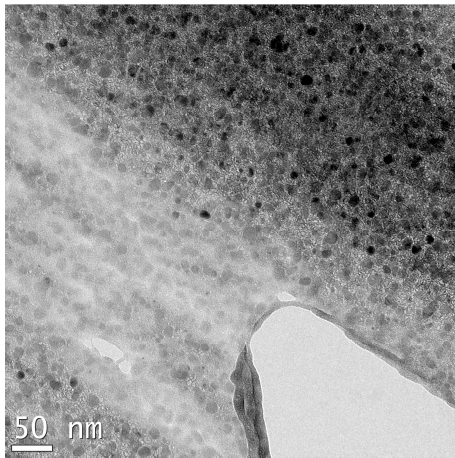


Abb. 8.14: Röntgendiffraktogramm von **XIV-P** (900 °C, 3 h, *unten*) und **XIV-K** (Haltezeit jeweils 3 h, bei 1890 °C ohne Haltezeit).

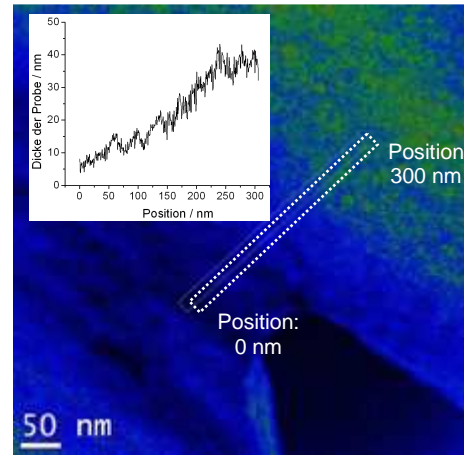
TEM-Untersuchung

Anhand der TEM-Analyse sollte die Entmischung der einzelnen Phasen nachgewiesen und die SiC-Kristallitgröße in der bei 1400 °C ausgelagerten Keramik **XIV-K** bestimmt werden. Aufgrund der geringen Schichtdicke der präparierten Probe tendiert diese in Randnähe zum Einzurollen (Abb. 8.15a). Um störende Einflüsse durch sich überlagernde Schichten zu

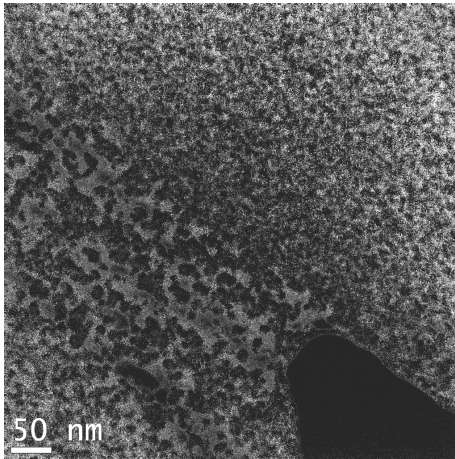
eliminieren, wurde eine Probenposition gesucht, in der maximal eine Schichtlage vorhanden war. Im ausgewählten Probenbereich liegt die minimale Schichtdicke bei 5 nm (Abb. 8.15b).



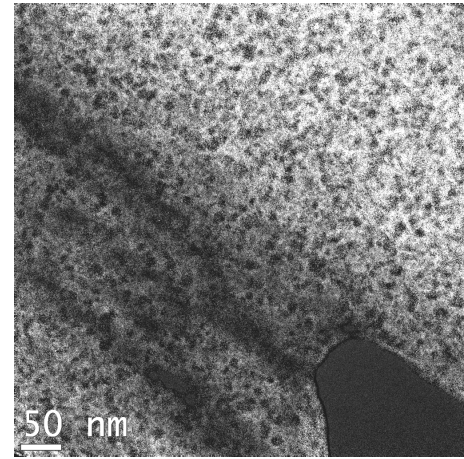
a) Hellfeldaufnahme



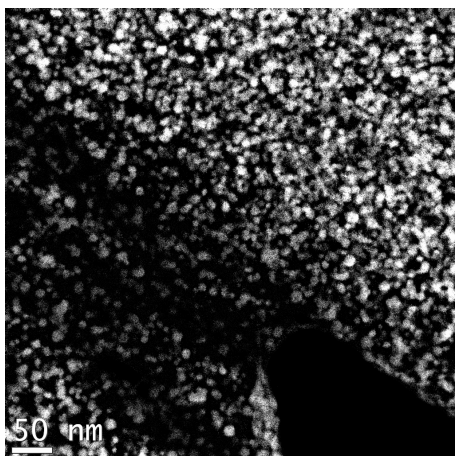
b) Probendicke



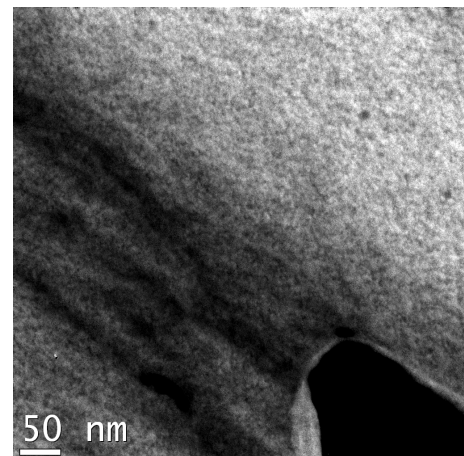
c) Bor



d) Stickstoff



e) Silicium



f) Kohlenstoff

Abb. 8.15: Energiegefilterte TEM-Aufnahmen der Keramik **XIV-K** (1400 °C) zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.

Energiegefilterte Vermessungen belegen die lokale Abtrennung von Bor- und Stickstoffreichen Bereichen von solchen mit hohem Silicium-Anteil. Kohlenstoff verteilt sich entsprechend der energiegefilterten TEM-Aufnahme (Abb. 8.15f) gleichmäßig über die gesamte Probe. Siliciumcarbid liegt in **XIV** in Form von Kristalliten mit einer Größe zwischen 5 und 10 nm vor, welche von einer amorphen BN/C-Matrix umgeben werden (Abb. 8.16). Die Präsenz von ungeordneten oder nanokristallinen Graphit-Clustern lässt sich anhand der charakteristischen Banden im Raman-Spektrum (Abb. 8.17) nachweisen.

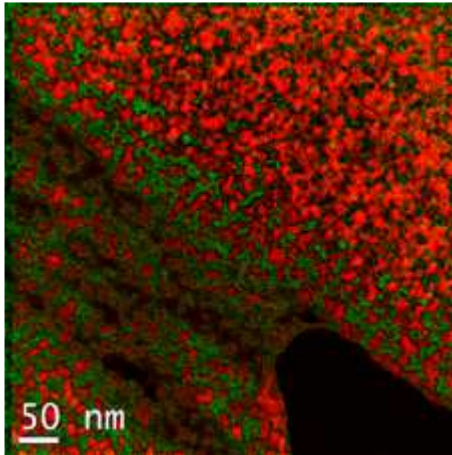


Abb. 8.16: Überlagerte energiegefilterte TEM-Aufnahmen von Bor (grün) und Silicium (rot).

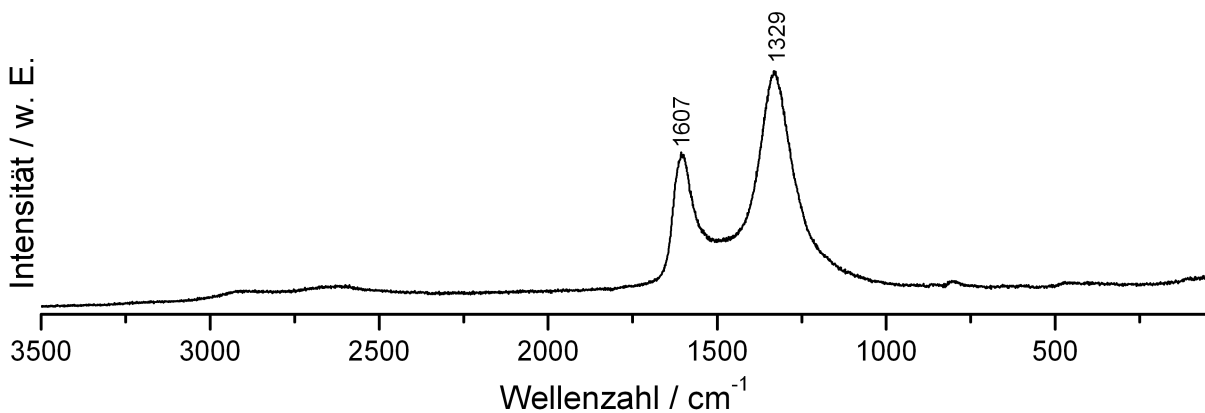


Abb. 8.17: Raman-Spektrum von der Keramik **XIV-K** (vermessen mit rotem Laser, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 8.18, *rechts oben*) überlagern sich mehrere Signale zwischen -20 und -16 ppm und liegen damit im charakteristischen Bereich von SiN_2C_2 -, SiNC_3 - und SiC_4 -Umgebungen mit -22 ppm, -14 ppm und -20 ppm [224]. Bei Berücksichtigung der ursprünglichen Konstitution des Monomers $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}_3]_3$ mit

SiH_2NC -Einheiten sowie von dessen Polymer, bei dem wahrscheinlich SiHNC_2 - und SiNC_3 -Gruppierungen gebildet wurden, ist die Ausbildung von SiNC_3 -Einheiten nachvollziehbar. Der Vergleich mit dem ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von kristallinem Siliciumcarbid (Abb. 8.18, *rechts unten*) legt nahe, dass Silicium vor allem in verzerrten SiC_4 -Umgebungen vorliegt. Das Fehlen von weiteren Signalen bei höherem Feld schließt die Präsenz von SiN_3C - und SiN_4 -Umgebungen der im keramischen Netzwerk eingebetteten Silicium-Atome aus. Dies ist ebenfalls verständlich, da eine solche Konstitution nicht im Precursor **XIV** vorgelegen hat. Zudem wurden während der Pyrolyse von dem Polymer **XIV-P** keine flüchtigen Amine freigesetzt, welche sonst unter Si-C-Bindungsspaltung zu Silicium-Einheiten mit höheren Stickstoff-Anteilen geführt hätten [43].

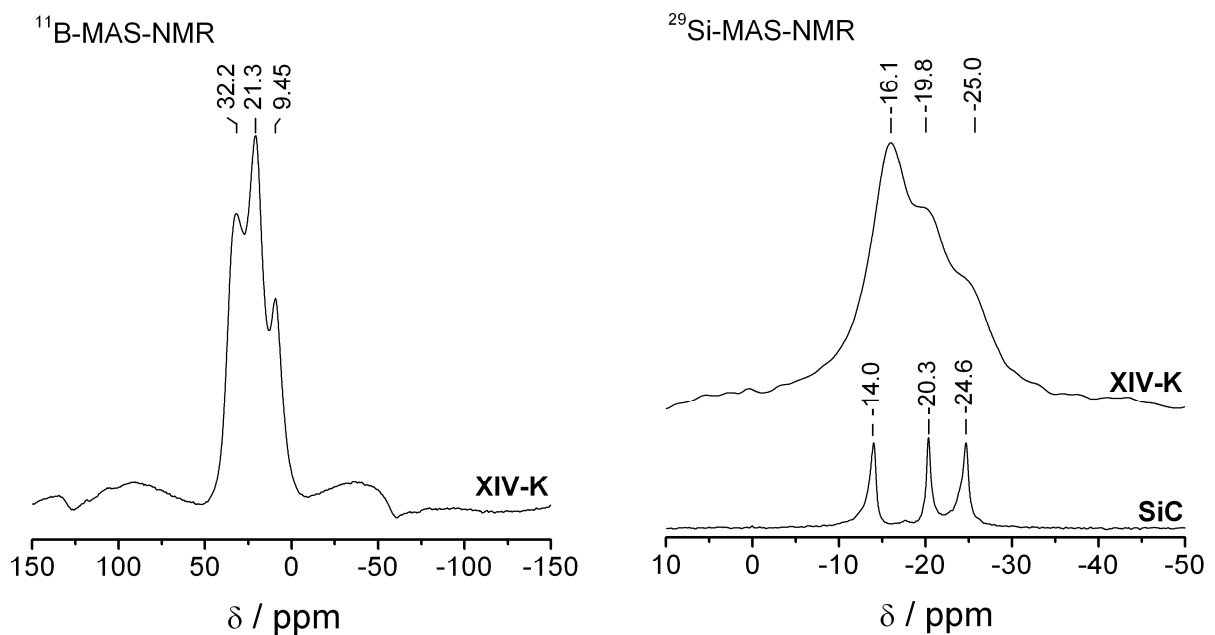


Abb. 8.18: ^{11}B -MAS-NMR-Spektrum (*links*) und ^{29}Si -MAS-Spektrum (*rechts oben*) von der Keramik **XIV-K** nach der Auslagerung bei 1400 °C. Zum Vergleich ist das ^{29}Si -MAS-Spektrum von kristallinem Siliciumcarbid SiC (*rechts unten*) dargestellt.

Das ^{11}B -MAS-Spektrum von **XIV-K** (Abb. 8.18, *links*) zeigt drei Signale, deren Überlagerung sich auf die Signalform und Intensitäten auswirken. Durch Abgleich mit charakteristischen chemischen Verschiebungen von Bor-Kernen in unterschiedlichen Umgebungen innerhalb von keramischen Netzwerken [280] lassen sich die Resonanzen bei 9.45 ppm und anteilig bei 21.3 ppm zu Bor in BN_3 -Umgebungen zuordnen. Weiterhin sprechen die Signale bei 32.2 ppm und ebenfalls anteilig bei 21.3 ppm zudem für Bor in BN_2C -Umgebungen [167].

Hochtemperaturstabilität

Entsprechend der durchgeführten Analysen liegen in der Keramik **XIV-K** thermisch stabile Bornitrid-, Siliciumcarbid- und Graphit-Phasen vor, welche sich in inerter Atmosphäre bis 1900 °C nicht zersetzen sollten. Da die Keramik jedoch noch Spuren von Aluminiumfluorid enthält, ist der bei 1550 °C einsetzende Masseverlust (Abb. 8.19) wahrscheinlich auf die Zersetzung der Silicium-haltigen Phasen durch Fluorid-Ionen unter Bildung von flüchtigen Silicium-Fluor-Verbindungen zurückzuführen. Es ist zudem mit zu berücksichtigen, dass noch enthaltene Si–N-Bindungen durch die Reaktion mit Kohlenstoff unter Stickstoff-Abgabe ebenfalls in diesem Temperaturbereich zersetzt werden.

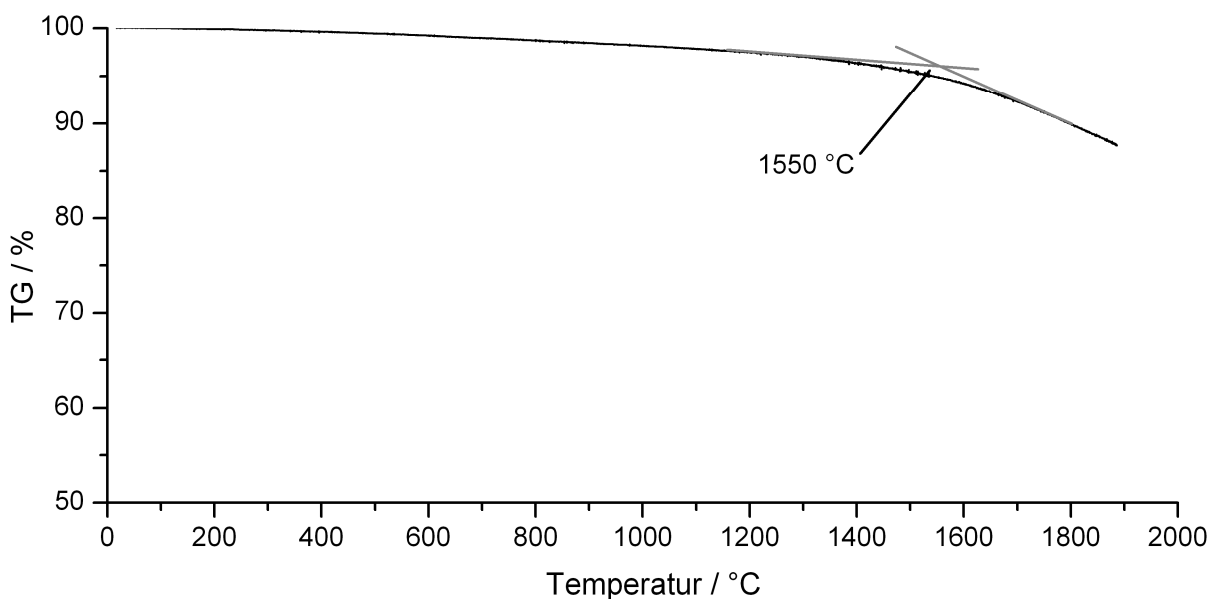


Abb. 8.19: Hochtemperatur-TG-Kurve von **XIV-K** (He-Strom, 10 K·min⁻¹).

Oxidationsbeständigkeit

Die Keramik **XIV-K** zeigt im Sauerstoff-Strom bereits ab 100 °C einen Masseverlust, der bei 650 °C einen Maximalwert von 9.18 Gew.-% erreicht (Abb. 8.20). Dies ist eine Folge des hohen oberflächlich abgeschiedenen Kohlenstoff-Anteils, welcher in Form von Graphit in Anwesenheit von Sauerstoff zu CO₂ abreagiert. Bei höheren Temperaturen steigt die Probenmasse infolge der Oxidation von Siliciumcarbid zu Siliciumdioxid wieder an. Trotz dieser Prozesse zeigt die DTA-Kurve keine ausgeprägten Effekte, welche auf tiefer gehende Veränderungen des Materials hindeuten würde.

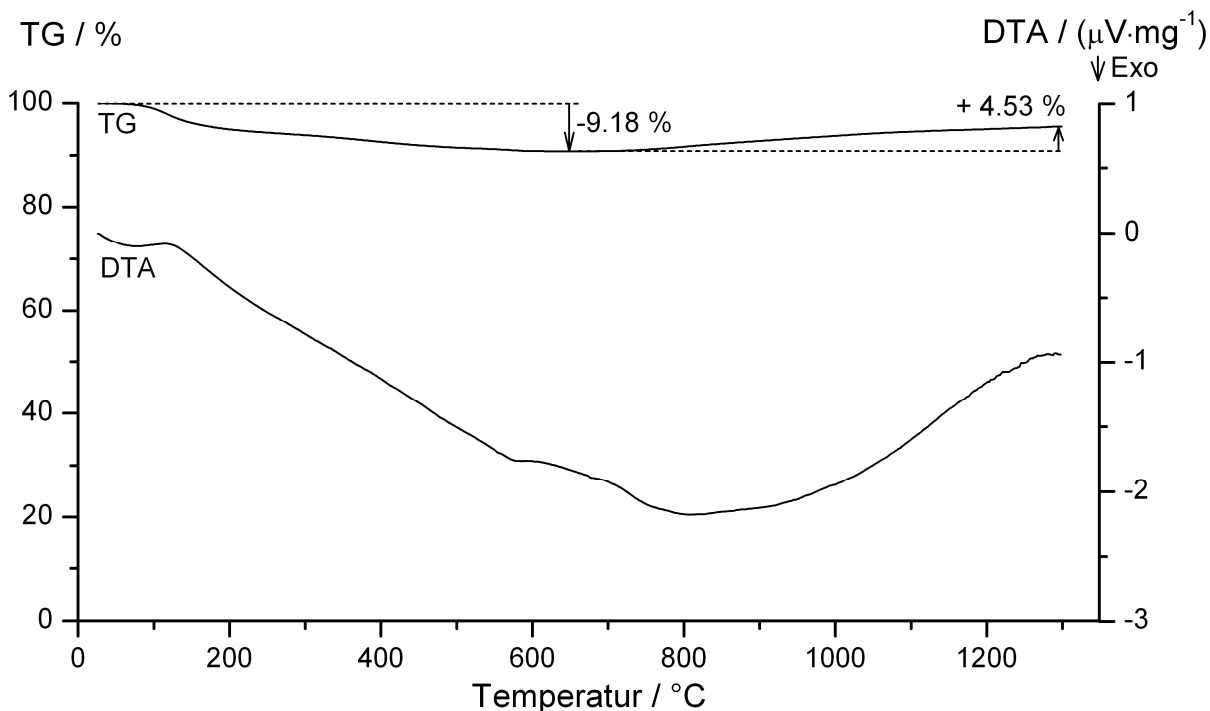


Abb. 8.20: TG-Kurve von **XIV-K** im Sauerstoff-Strom ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

8.4 Schlussfolgerung

Die doppelte Stannazanspaltung des vinylgruppenhaltigen, silylierten Distannazans **XII** $(\text{SiCl}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ mit Bortrifluorid-Etherat führte zu dem noch unbekanntem, Vinylgruppen tragenden Borazin-Derivat **XIII** $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}_3]_3$. Durch dessen Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid konnte intermediär der Precursor $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}_3]_3$ synthetisiert werden, welcher infolge der Präsenz von Si-H- und B-H-Funktionen intermolekular über Hydrometallierungsreaktionen polymerisiert. Das bei 60 °C bereits ausgehärtete, farblose Polymer **XIV-P** zeichnet sich durch eine hohe keramische Ausbeute von 93 % aus. Daraus lässt sich schließen, dass die Erhärtung zu einem unschmelzbaren Polymer bei relativ niedrigen Temperaturen eine Umverteilung und Neuordnung der Elemente nur in geringem Maße zulässt und damit zu einem stabilen keramischen Netzwerk führen sollte. Zudem ist enthaltener Stickstoff vor allem in Form von Borazin-Einheiten gebunden, so dass die Bildung größerer, thermisch labiler Siliciumnitrid-Bereiche unterbunden wurde. Dennoch war das keramische Netzwerk gegenüber der Ausbildung von kristallinen Phasen nur bis etwa 1400 °C beständig und neigte bei höheren Temperaturen zu weitreichenden Umordnungen unter Ausbildung signifikanter SiC-Bereiche. Die vorhandene Bornitrid/Kohlenstoff-Matrix agierte nur unzureichend als Diffusionsbarriere [61, 64, 65, 151, 166]. Ausschlaggebend für den Bestand des amorphen Netzwerks ist die Stabilität der Si-N-Bindungen zwischen den Silylgruppen und dem

Borazinring [67]. In deren Anwesenheit wirken die so gebundenen Silyleinheiten als Abstandhalter zwischen den Borazin-Einheiten und verhindern deren Agglomeration zu kristallinen Bornitrid-Phasen bei Temperaturen bis 1400 °C. *Sakar et al.* [167] vermuten, dass im keramischen Netzwerk vorliegende $\text{SiN}_x\text{C}_{4-x}$ -Einheiten in Gegenwart von BN_2C -Gruppierungen nicht stabil sind, sondern sich mit diesen bei thermischen Behandlungen über 1000 °C in BN_3 -, SiC- und C-Phasen umwandeln. Dennoch spricht die Ausbildung ausschließlich von SiC-Phasen bei 1400 °C für eine ausreichend gute Verteilung der Borazin-Einheiten im Netzwerk. Keramiken, deren Polymere aus der Reaktion zwischen Borazin $[\text{HNBH}]_3$ und Vinylgruppen-haltigen Silanen [123] oder Disilazanen [124] stammen, weisen eine hohe Neigung zur Ausbildung kristalliner B/N-Bereiche bereits bei 1400 °C auf. Zurückzuführen ist dies auf die Tendenz von Borazin zur Selbstpolymerisation unter Aufbau von B/N-reichen Phasen [281]. Im Fall des hier verwendeten Precursors $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ kann dieser Prozess infolge der vorgelegten Verknüpfungen zwischen den Borazin-Einheiten und den Silylgruppen bis 1400 °C unterbunden werden.

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Si/B/N/C-Keramiken aus B-N-Heterozyklen, deren Bor-Atome teilweise oder vollständig durch Halogen-Atome funktionalisiert sind und die sich durch Stickstoff-gebundene, Halogen-funktionalisierte Silylgruppen auszeichnen. Verschiedene Ansätze führten neben unsymmetrisch substituierten sechsgliedrigen BN-Heterozyklen $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$, viergliedrigen Diazadiboretidin-Pyridin-Addukten $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$ und achtgliedrigen Tetrizatetaborocin-Verbindungen $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ebenso zur erfolgreichen Darstellung von symmetrisch substituierten Borazin-Derivaten $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$. Anhand geeigneter Borazin-Repräsentanten wurde der Einfluss ihrer Konstitution auf die Eigenschaften von Methylamin-vernetzten Polymeren und daraus abgeleiteten Si/B/N/C-Keramiken untersucht. Neben solchen Halogen-funktionalisierten Borazin-Vertretern wurde zudem ein weiteres Derivat mit Vinyl- und Hydrid-Gruppen $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ dargestellt, welches über Hydrometallierung intermolekular polymerisierte.

Borazin-Derivate vom Typ $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$

Die Darstellung der Borazin-Derivate **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ mit $m = 1$ ($n = 0.187$, monoklin $P2_1/n$, **IVc**), $m = 2$ ($n = 0.111$, monoklin $C2/c$, **IVb**) und $m = 3$ ($n = 0.313$, orthorhombisch: $Pnma$, **IVa**) erfolgte mittels thermisch induzierten Silazanspaltungen von Disilylaminodichlorboranen **IIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$) bei Temperaturen zwischen 160–190 °C. Bei Temperaturen über 140 °C neigen diese Disilylaminodichlorborane zu einem Chlor-Methylgruppen-Austausch zwischen den BCl_2 - und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Einheiten. Die dabei gebildeten Nebenprodukte **IIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ ($m = 1-3$) reagieren ebenfalls mit ihren Eduktverbindungen unter Bildung von Gemischen an unsymmetrisch Bor-substituierten Borazin-Derivaten $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$. In diesen weist die Ringkonformation der Borazin-Einheiten eine ungewöhnliche Abhängigkeit von der Substitution der Silylgruppen aus. So nimmt der Borazin-Ring bei $m = 0$ [87] und 3 eine Sesselform ein, während dieser im Fall von $m = 1$ und 2 eine verzerrte Bootform zeigt. Trotz Einbeziehung der Nebenprodukte **IIIa-c** in die Ringsbildungsreaktionen werden die N-Atome der resultierenden Borazin-Derivate **IVa-b** nachweislich symmetrisch durch die jeweils in den eingesetzten azyklischen Edukten **IIa-c** vorgegebenen Chlor-funktionalisierten Silylgruppen substituiert.

Die Vernetzung von **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ mit einem Überschuss an Methylamin führt zu flüssigen Polymeren **IVa-c-P**, die sowohl die Borazin-Ringe als auch B-

CH₃-Gruppen enthalten. Diese Polymere verfestigen sich mittels einer thermischen Behandlung im Argon-Strom bei 200 °C und pyrolysieren im Argon-Strom bis 1400 °C über einen dreistufigen Abbau. Die in den einzelnen Stufen auftretenden Masseverluste sowie die keramische Ausbeute korrelieren dabei mit der Anzahl an Vernetzungsstellen von den eingesetzten Borazin-Derivaten.

Die Überführung der Polymere **IVa-c-P** in Keramiken mittels Pyrolyse im Argon-Strom bis 1400 °C gelingt nur bei Polymeren aus den Borazin-Derivaten **IVa,b** [(SiCl_m(CH₃)_{3-m})NB(Cl_n(CH₃)_{1-n})]₃ mit $m = 2, 3$. Demgegenüber ist das Polymer **IVc-P** aufgrund der geringen mittleren Vernetzungsstellenanzahl von 3.55 pro Vorläufermolekül **IVc** [(SiCl_m(CH₃)_{3-m})NB(Cl_n(CH₃)_{1-n})]₃ mit $m = 1$ weniger stark vernetzt und verdampft bis 900 °C vollständig.

Beide erhaltenen Si/B/N/C-Keramiken **IVa,b-K** weisen das in den Vorläufermolekülen **IVa-c** vorgegebene Si : B-Verhältnis von 1 auf. Die Modifizierung der ausschließlich Chlor-funktionalisierten Silyleinheiten in **IVa** mit Methylgruppen in **IVb** führt in dem keramischen Material **IVb-K** zu einer Verringerung des Stickstoff-Anteils gekoppelt mit einer Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils um denselben Betrag (**IVa-K**: Si_{1.00}B_{1.02}N_{3.04}C_{0.90}O_{0.08}, **IVb-K**: Si_{1.00}B_{0.98}N_{2.55}C_{1.37}O_{0.05}). Während in **IVa-K** Kohlenstoff ausschließlich als Graphit vorliegt, ist dieser in **IVb-K** in Form von SiN₃C-Einheiten zudem direkter Bestandteil des keramischen Netzwerks. Bei den Keramiken **IVa,b-K** liegen die Bor-Atome in BN₃-Einheiten vor, wobei Bor-gebundene Methylgruppen als Kohlenstoff-Quelle nur eine untergeordnete Rolle spielen. Obwohl sich beide gemörserte Keramiken bei ähnlichen Temperaturen zwischen 1660 und 1680 °C unter Masseverlust zersetzen, ist das amorphe Netzwerk von **IVb-K** bis 1760 °C gegen die Ausbildung von röntgenographisch nachweisbaren kristallinen B/N und Si/N-Phasen stabil, wohingegen sich in **IVa-K** bereits bei 1660 °C vorhandene Si/N-Bereiche in die Elemente zersetzen und so kristalline Silicium-Domänen neben Bornitrid- und SiC-Phasen vorliegen. Gegenüber Oxidationsprozessen in Sauerstoff-haltiger Atmosphäre sind beide Keramiken bis 1350 °C beständig.

Diazadiboretidin-Pyridin-Addukte [(SiCl_m(CH₃)_{3-m})NBCl·Py]₂

Disilylaminoborane **Ila-c** (SiCl_m(CH₃)_{3-m})N(Si(CH₃)₃)(BCl₂) ($m = 1-3$) und **IIlc** (SiCl(CH₃)₂)₂N(BCl(CH₃)) bilden mit der Base Pyridin entsprechende 1 : 1-Addukte **Va-d**, welche sich bereits bei Temperaturen zwischen 110 und 140 °C ohne Chlor-Methylgruppen-Austausch zwischen den BCl₂- und Si(CH₃)₃-Einheiten über Silazanspaltung zersetzen. Die starke koordinative Bindung der Base an die Borylgruppe bleibt während der Reaktion erhalten und führt infolge der Sperrigkeit des Pyridin-Rings zur Bildung viergliedriger rautenförmiger Diazadiboretidin-Pyridin-Addukte **Vla,b** [(SiCl_m(CH₃)_{3-m})NBCl·Py]₂ ($m = 2, 3$,

triklin $P\bar{1}$). Durch thermische Behandlung ist der Zugang zu entsprechenden Pyridin-freien Derivaten nicht möglich, da eine Zersetzung unter Abgabe der ringgebundenen Silylgruppen und Pyridin-Moleküle bereits bei Temperaturen von 115 °C einsetzt. Dies schließt zudem die Einsatzfähigkeit von **Vla,b** als Vorläuferverbindungen für Si/B/N/C-Keramiken aus.

Tetrazatetraborocin-Verbindungen $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$

N-Silylierte Distannazane **VIIIb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1, 2$) reagieren mit Trichlorboran bereits bei Raumtemperatur unter einfacher Stannazanspaltung zu den borylierten Verbindungen **IXb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1, 2$). Die Abspaltung der zweiten Stannangruppe erfolgt bei Temperaturen bis 90 °C und wird infolge der Flüchtigkeit des gebildeten Spaltprodukts $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ durch Vakuumbedingungen gefördert. Es bilden sich Tetrazatetraborocin-Derivate **Xb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$) mit achtegliedrigen BN-Heterozyklen in Wannenkongformation. Diese Verbindungen eignen sich aufgrund ihrer Konstitution als Vorläuferverbindungen für Si/B/N/C-Keramiken. Infolge der geringen Ausbeute wäre für entsprechend notwendige Materialmengen eine Optimierung der Reaktionsführung erforderlich.

Borazin-Derivate $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$

N-Silylierte Distannazane **VIIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$) setzen sich mit Trifluorboran-Etherat zu N-silylierten Borazin-Verbindungen **XIa-c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1-3$) um. Das anfallende Nebenprodukt $\text{FSn}(\text{CH}_3)_3$ reagiert dabei mit vorhandenen Si-Cl-Bindungen unter Bildung von fluorierten Silyl-Einheiten. Entsprechend der Einkristallstrukturanalysen der isolierbaren Borazin-Derivate **XIb,c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ mit $m = 1$ und 2 weisen diese planare, sechsgliedrige B-N-Heterozyklen auf, deren B-N-B-Winkel kleiner und N-B-N-Winkel größer als 120 ° sind. In diesen Verbindungen sind erstmals schwache aber dennoch wirksame $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakte zwischen Si- CH_3 - und F-B-Einheiten kristallographisch nachweisbar.

Der Borazin-Vertreter **XIb** $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ fällt nach Entfernung des Lösungsmittels und leichtflüchtiger Nebenprodukte (Ether und $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$) direkt als nahezu reiner, farbloser Feststoff an. Dessen Darstellung in größeren Mengen ermöglicht die Verwendung als Vorläufermolekül mit Borazin-Ring und N-gebundenen Silyleinheiten als wesentliche Strukturmerkmale sowie B- und Si-lokalisierten Fluor-Gruppen als Vernetzungsstellen. Die direkte Umsetzung mit Methylamin führt zur Abspaltung aller Silyleinheiten, so dass nach der Pyrolyse des Polymers **XIb-KH** eine mit Kohlenstoff verunreinigte Bornitrid-Keramik **XIb-KH** ($\text{B}_{1.00}\text{N}_{1.55}\text{C}_{0.09}\text{O}_{0.09}$) erhalten wird. Bei Verwendung von lithiiertem Methylamin kommt es

zu Bildung eines Polymers **XIb-PLi**, bei welchem die Bindungen zwischen den Silylgruppen und dem Borazinring noch intakt sind und somit nach entsprechender Pyrolyse im Argonstrom bis 1400 °C zu einer Si/B/N/C-Keramik **XIb-KLi** $\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.61}\text{C}_{1.25}\text{O}_{0.06}$ mit einem Si : B-Verhältnis von 1 führt. Während der thermischen Behandlung des Polymers werden alle Si-C-Bindungen gespalten, so dass sowohl Bor- als auch Silicium-Atome ausschließlich von Stickstoff umgeben sind. Eingelagerter graphitischer Kohlenstoff zersetzt Si/N-reiche Phasen bereits bei 1560 °C unter Bildung von SiC-Domänen unter Abgabe von Stickstoff. Dennoch bleibt das amorphe keramische Netzwerk bis 1890 °C stabil gegenüber Effekten wie der Kristallisation von Si_3N_4 - oder BN-Phasen beziehungsweise der Zersetzung von Si/N-reichen Domänen in die Elemente.

Borazin-Derivat $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$

Das N-silylierten Distannazan **XII** $(\text{SiCl}_2(\text{HC}=\text{CH}_2)\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ reagiert mit Trifluorboran-Etherat über doppelte Stannazanspaltung zur Borazin-Verbindung **XIII** $[(\text{SiF}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBF}]_3$. Diese wird mittels Lithiumaluminiumhydrid zu **XIV** $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ umgesetzt, wobei **XIV** nicht als molekulare Verbindung isoliert werden kann. Infolge der Präsenz von Si-gebundenen Vinylgruppen sowie Si- und B-lokalisierten Hydrid-Gruppen polymerisiert es bereits beim Aufarbeiten unter intermolekularer Hydrometallierung. Nach Erwärmen auf 60 °C wird ein festes Polymer erhalten, welches ohne sichtbares Aufschäumen und mit einer keramischen Ausbeute von 93 % pyrolysiert.

Die bei 900 °C noch amorphe Keramik **XIV-K** weist nach einer thermischen Behandlung bei 1400 °C bereits nanometer große SiC-Kristallite auf. Diese sind von einer amorphen BN-Matrix umgeben, welche bei höheren Temperaturen selbst kristallisiert und das Sintern der SiC-Phasen nicht hemmen kann. Die Bor-Atome des bei 1400 °C erhaltenen keramischen Materials werden sowohl von Stickstoff- als auch von Kohlenstoff koordiniert und liegen als BN_3 - und BN_2C -Einheiten vor. Die Silicium-Atome sind ebenfalls an Stickstoff aber vor allem an Kohlenstoff gebunden. Trotz hohen Kohlenstoff-Anteils weist die Keramik $\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.94}\text{N}_{1.21}\text{C}_{2.00}\text{O}_{0.24}$ eine schlechte thermische Beständigkeit auf. Dies geht sowohl auf die carbothermische Reaktionen zwischen $\text{SiN}_x\text{C}_{4-x}$ -Einheiten mit eingelagertem Graphit als auch auf die Zersetzung des Silicium-haltigen Netzwerks durch verbliebene Fluor-haltige Verunreinigungen zurück.

Dennoch ermöglicht bei Darstellung von **XIV** $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ einen Zugang zu blasenfreien Si/B/N/C-Körpern mittels gasfreier Polymerisation.

Schlussfolgerung

Die spezifischen Eigenschaften der hier dargestellten polymeren und keramischen Si/B/N/C-Systeme werden maßgebend von den eingesetzten molekularen Vorläufern mit bestimmt. Der Einfluss integrierter Borazin-Ringe als rigide Strukturelemente, deren B-gebundene Substituenten sowie die Konstitution der Stickstoff-gebundenen Silylgruppen wurde im Rahmen dieser Arbeit diskutiert und lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die direkte Anbindung der Halogen-funktionalisierten Silylgruppen an die Stickstoff-Atome der Borazin-Ringe bedingt während der Polymerisation bei genügend hoher Vernetzung der Moleküle untereinander eine verlustfreie Implementierung von Silicium in das keramische Netzwerk. Si-gebundene Methylgruppen können trotz ihrer endständigen Positionierung zur direkten Einbindung von Kohlenstoff in das keramische Netzwerk als SiN_3C -Einheiten führen. B-gebundene Methylgruppen wirken sich nachteilig auf die Eigenschaften der Polymere und Keramiken aus. Neben ihrer vernachlässigbaren Rolle als Kohlenstoff-Quelle blockieren sie während der Polymerisation wichtige Vernetzungsstellen, unterbinden damit eine homogenere Verteilung der Elemente im polymeren und keramischen Netzwerk und fördern zudem durch ihre thermische Labilität Umordnungen während der Pyrolyse.
- Die Konstitution der eingesetzten Borazin-basierenden molekularen Vorläufermoleküle, bei denen vor allem Si-gebundene Chlor-Atome als funktionelle Vernetzungsstellen vorhanden sind, führt zur Ausbildung signifikanter thermolabiler Si/N-Domänen. In Anwesenheit von Si- CH_3 -Gruppen im eingesetzten Precursor werden während der Polymerisation mit Methylamin SiN_3C -Einheiten gebildet, die im Verlauf der Pyrolyse partiell erhalten bleiben und sich bei ihrer Einbindung in das keramische Netzwerk thermisch stabilisierend gegenüber Kristallisationsprozessen auswirken. Weiterhin wird die Tendenz zur Ausbildung nachweisbarer kristalliner Si/N-Phasen bei intensiverer Einbindung von Borazin-Ringen über Bor-lokalisierte Vernetzungsstellen in das polymere Netzwerk wesentlich gemindert. Dementsprechend beeinflussen sowohl die Art der Kohlenstoff-Einbindung als auch die Anwesenheit und Zugänglichkeit Bor-lokalisierter Vernetzungsstellen das Kristallisationsverhalten und die Stabilität der amorphen Matrix dieser Borazin-abgeleiteten Keramiken.
- Ausgehend von N-silylierten Borazin-Derivaten hat die Implementierung von Borazin-Ringen als rigide Strukturelemente in die Si/B/N/C-Keramik nur einen untergeordneten Einfluss auf die thermische Stabilität des keramischen Netzwerks. Hier wirken sich insbesondere die Art und Stärke der Verknüpfungen zwischen den

Borazin-Einheiten und deren thermische Labilität aus. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Konstitution der N-silylierter Borazin-Derivate infolge deren eigener hoher Stabilität (teilweise Darstellung bei 196 °C in siedendem Lösungsmittel) kaum Umordnungen während der Polymerisation ausgehend von Bindungsbrüchen zwischen dem Heterozyklus und den Silyl-Einheiten zulässt.

- Eine Verbesserung der Eigenschaften von Keramiken, welche sich aus N-silylierten Borazinderivaten ableiten, ist die Vernetzung solcher Vorläuferverbindungen mit geeigneten Agenzien, die speziell zur Ausbildung von $\text{SiN}_x\text{C}_{4-x}$ -Einheiten für den Aufbau von Kohlenstoff-modifizierten Si/N-Phasen führt.

Die N-silylierten Borazin-Vertreter, deren Polymere sich bei der Wahl geeigneter Si- und B-gebundener Substituenten durch hohe keramische Ausbeuten auszeichnen, lassen die Darstellung kompakter, blasenfreier Körper zu. In Kombination mit einer ausreichend hohen Löslichkeit und einer katalysatorfreien, zügigen Aushärtung bei relativ niedrigen Temperaturen ergeben sich ebenso potentielle Anwendungen im Bereich der Oberflächenbeschichtung.

10 Abstract

The purpose of the following work was the synthesis of Si/B/N/C ceramics derived from B-N heterocycles with boron atoms, which are partly or completely functionalized by halogen atoms, and halogen-functionalized silicon atoms bonded exclusively to nitrogen. Different synthesis pathways led to unsymmetrically substituted six membered BN heterocycles $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$, four membered diazadiboretidine pyridine adducts $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}\cdot\text{Py}]_2$, eight membered tetrazatetraborocine compounds $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ and to the successful production of symmetrically substituted borazine derivatives $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ as well. Based on suitable borazine compounds, which were polymerized by methylamine, the relation between the precursor constitution and the properties of the corresponding ceramics is investigated. Next to those halogen-functionalized borazine representatives, another derivative $[(\text{SiH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2))\text{NBH}]_3$ with silicon bonded vinyl groups and hydride groups attached to boron and silicon atoms was prepared and polymerized by intermolecular hydrometallation.

Borazine derivatives $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$

Borazine derivatives **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ with $m = 1$ ($n = 0.187$, monoclinic $P2_1/n$, **IVc**), $m = 2$ ($n = 0.111$, monoclinic $C2/c$, **IVb**) and $m = 3$ ($n = 0.313$, orthorhombic: $Pnma$, **IVa**) are obtained by thermal induced silazane cleavage of disilylaminodichloroboranes **IIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$) at temperatures between 160 and 190 °C. At temperatures above 140 °C the compounds **IIa-c** tend to a chlorine-methyl groups exchange between BCl_2 and $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ units. The so formed side products **IIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ ($m = 1-3$) also react with the starting materials **IIa-c** leading to mixtures of unsymmetrically boron substituted borazine derivatives $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$. Within those borazine representatives, the heterocycles are not planar but show twists uncommonly depending on the substitution of the silyl groups. So, the borazine rings exhibit a chair shaped conformation in case of $m = 0$ [87] and 3 while twisted boat shaped cycles are present in case of $m = 1$ and 2. Despite the participation of side products **IIIa-c** on the cyclization reactions, the isolated borazine derivatives **IVa-c** demonstrably bear the chlorine-functionalized silyl groups predetermined by the educts **IIa-c**. The cross-linking of **IVa-c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ with an excess of methylamine leads to liquid polymers **IVa-c-P**, which contain both borazine rings and boron bonded methyl groups. The polymers solidify during a thermal treatment in argon flow at 200 °C and decompose under argon in a three-stage degradation process between 25 and 1400 °C. The mass losses of the specific stages as well the ceramic yields correlate with the number of cross-linking sites of the used borazine derivatives.

The transformation of the polymers **IVa-c-P** into ceramic materials by pyrolysis in argon stream was only successful in the case of the polymers obtained from the borazine representatives **IVa,b** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})]_3$ with $m = 2, 3$. In contrast, the polymer **IVc-P** evaporated completely up to 900 °C caused by a less linked network due to the lower mean number of cross-linking sites of 3.55 per precursor molecule **IVc**.

Both Si/B/N/C ceramics **IVa,b-K** show a Si : B ratio of 1, which is already predetermined by the precursors **IVa,b**. Compared to the ceramic **IVa-K**, the modification of the silyl entities, that are exclusively functionalized by chlorine in **IVa**, with methyl groups in **IVb** leads to a decrease of the nitrogen content combined with an increase of the carbon content of the same value in the ceramic **IVb-K** (**IVa-K**: $\text{Si}_{1.00}\text{B}_{1.02}\text{N}_{3.04}\text{C}_{0.90}\text{O}_{0.08}$, **IVb-K**: $\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.55}\text{C}_{1.37}\text{O}_{0.05}$). Hence, in **IVa-K** only graphitic cluster are formed, while in **IVb-K** carbon takes also part in the ceramic network as “ SiN_3C building units”. In both ceramics **IVa,b-K** boron atoms are just surrounded by nitrogen forming BN_3 units. Generally, boron bonded methyl groups of the precursor systems play only a minor role as carbon source. Both grounded ceramic materials degrade under mass loss at similar temperatures between 1660 and 1680 °C. The amorphous network of **IVb-K** is stable against the formation of detectable crystalline B/N and Si/N phases (up to 1760 °C). In contrast to **IVb-K**, present Si/N domains in **IVa-K** already decompose into the elements at 1660 °C and, so, crystalline silicon domains are detectable next to crystalline boron nitride and silicon carbide phases. Independently on the elemental composition, both ceramics **IVa-K** and **IVb-K** share the same high oxidation stability in oxygen containing atmospheres (up to 1350 °C).

Diazadiboretidine pyridine adducts $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{BCl})\cdot\text{Py}]_2$

Disilylaminoboranes **IIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1-3$) and **IIc** $(\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{BCl}(\text{CH}_3))$ react with the base pyridine to the 1 : 1 adducts **Va-d** which decompose already between 110 and 140 °C by silazane cleavage. The strong coordinative bond between the base and the boryl groups remain during the cyclization reaction inhibiting any substituent exchange between BCl_2 and $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ units. Due to the space-demand of the pyridine ring only four membered rhombus shaped diazadiboretidine pyridine adducts **Vla,b** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{BCl})\cdot\text{Py}]_2$ ($m = 2, 3$, triclinic $P\bar{1}$) are accessible via this synthesis pathway. Pyridine-free derivatives could not be obtained by thermal treatment as the splitting off of the silyl entities and pyridine molecules at temperatures of about 115 °C lead to a decomposition of the compounds. Thus, **Vla,b** are not suitable as precursors for Si/B/N/C ceramics.

Tetrazatetraborocine derivatives $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$

The reaction of N-Silylated distannazanes **VIIIb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1, 2$) with trichloroborane takes place at room temperature leading to the borylated compounds **IXb,c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)(\text{BCl}_2)$ ($m = 1, 2$) by single stannazane cleavage. An elimination of the second stannane group occurs at temperatures up to 90 °C and is promoted by vacuum condition subjected to the volatility of formed by-product $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$. The obtained tetrazatetraborocine derivatives **Xb,c** $[(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBCl}]_4$ ($m = 1, 2$) show eight membered tub shaped heterocycles. Due to their constitution such compounds are suitable as precursors of Si/B/N/C ceramics. To that effect, the reaction conditions have to be optimized for higher yields.

Borazine derivatives $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$

N-silylated distannazanes **VIIIa-c** $(\text{SiCl}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($m = 1-3$) react in the presence of trifluoroborane etherate into N-silylated borazine derivatives **XIa-c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ ($m = 1-3$). The by-product $\text{FSn}(\text{CH}_3)_3$ fluorinates present Si-Cl bonds leading to fluorinated silyl entities during the reaction. According to the single crystal structure analyses of the isolated borazine representatives **XIb,c** $[(\text{SiF}_m(\text{CH}_3)_{3-m})\text{NBF}]_3$ with $m = 1$ und 2 show planar six membered BN heterocycles, whose B-N-B angles are smaller and N-B-N angles are bigger than 120 °. In these compounds weak but still effective H...F contacts between Si-CH₃ and F-B units are crystallographically detected for the first time.

The borazine compound **XIb** $[(\text{SiF}_2(\text{CH}_3))\text{NBF}]_3$ is directly obtained as nearly pure solid after removing of the solvent and volatile side products (ether and $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$). Hence, the preparation of **IXb** in high yields enables the usage as precursor containing a borazine ring and N-bonded silyl entities as important structure features together with boron and silicon located linkages. The direct conversion with methylamine leads to complete splitting off of all silyl entities and, therefore, to a carbon contaminated boron nitride ceramic **XIb-KH** ($\text{B}_{1.00}\text{N}_{1.55}\text{C}_{0.09}\text{O}_{0.09}$) after pyrolysis of the polymer **XIb-KH**. However, the polymer **XIb-PLi**, which still contains intact bonds between silyl groups and borazine ring, is formed using lithiated methylamine. After sequent pyrolysis, the corresponding Si/B/N/C ceramic **XIb-KLi** ($\text{Si}_{1.00}\text{B}_{0.98}\text{N}_{2.61}\text{C}_{1.25}\text{O}_{0.06}$) exhibit a Si : B ratio of 1. During the thermal treatment of the polymer in argon atmosphere up to 1400 °C all Si-C bonds are cleaved and, thus, all boron as well as silicon atoms in the resulting ceramic are coordinated by nitrogen atoms. Embedded graphitic carbon decomposes Si/N rich phases already at 1560 °C under formation of SiC domains and elimination of nitrogen. Nevertheless, the amorphous ceramic network is stable against effects like crystallization of Si₃N₄ or BN phases as well against decomposition of Si/N rich domains into the elements up to 1890 °C.

Borazine derivative [(SiH₂(HC=CH₂))NBH]₃

The N-silylated distannazane **XII** (SiCl₂(HC=CH₂))N(Sn(CH₃)₃)₂ is converted with trifluoroborane etherate into the borazine compound **XIII** [(SiF₂(HC=CH₂))NBF]₃ by double stannazane cleavage. **XIII** is transformed into **XIV** [(SiH₂(HC=CH₂))NBH]₃ using lithium aluminum hydride LiAlH₄, whereas **XIV** is not isolable as molecular compound. Due to the presence of Si-bonded vinyl groups as well Si- and B-located hydride groups, **XIV** polymerizes immediately by intermolecular hydrometallation leading to a viscous liquid. The solid polymer, obtained after heating up to 60 °C, pyrolyses without visible foaming and a ceramic yield of 93 %.

The ceramic **XIV-K** is demonstrably amorphous after a thermal treatment at 900 °C but already shows nanometer sized SiC crystallites after annealing at 1400 °C. These SiC crystallites are surrounded by an amorphous boron nitride matrix which crystallizes itself at higher temperature unable to prevent the sintering of SiC phases. The boron atoms of **XIV-K** are surrounded by both nitrogen and carbon atoms resulting in BN₃ and BN₂C units. Moreover, the silicon atoms are also coordinated by nitrogen but especially by carbon. Although the ceramic **XIV-K** (Si_{1.00}B_{0.94}N_{1.21}C_{2.00}O_{0.24}) exhibits a high carbon content the thermal stability is low. This effect results from the carbothermal decomposition between SiN_xC_{4-x} units and embedded graphite as well as from the degradation of the silicon-containing network caused by remained fluorine-containing contaminations.

Nevertheless, the synthesis of **XIV** [(SiH₂(HC=CH₂))NBH]₃ enables the preparation of compact Si/B/N/- bodies via gas-free polymerisation.

Conclusions

The specific properties of the here prepared polymeric and ceramic Si/B/N/C systems are substantially effected by the used molecular precursor. The influence of integrated borazine rings as rigid structure features, their boron bonded substituents as well as the constitution of the nitrogen bonded silyl entities were discussed in detail during this study and could be summarised as followed:

- The direct bond between halogen-functionalized silyl groups and nitrogen atoms of borazine rings causes, in case of sufficient cross-linking during the polymerization, a lossless implementation of silicon into the ceramic network. Despite their terminal location, Si-bonded methyl groups can be directly introduced into the network in form of SiN₃C units. Boron bonded methyl groups affect adversely the properties of the polymers and ceramics. Next to their minor role as carbon source they block essential cross-linking sites during the polymerization, prevent a more homogenous

elemental distribution within the polymeric and ceramic network, and advance rearrangements during the pyrolysis due to their thermal instability.

- The constitution of the used borazine based molecular precursors, in which especially Si-bonded chlorine atoms act as cross-linking sites, lead to the formation of significant thermal unstable Si/N domains. In the presence of Si-CH₃ groups in the precursor, SiN₃C units are built during the polymerization. Their partially conservation and integration in the ceramic network during pyrolysis step affects higher crystallization stability. Furthermore, the tendency of formation of detectable crystalline Si/N phases is minimized by more intensive implementation of borazine units over boron localized cross-linking sites. Accordingly, the kind of carbon implementation and the presence as well as the accessibility of boron-localized cross-linking sites influence the crystallization behavior and the stability of the amorphous matrix of those borazine based ceramics are influenced by both.
- The incorporation of borazine rings as rigid structure features in the Si/B/N/C ceramic by starting from N-silylated borazine derivatives has only minor effect on the thermal stability of the ceramic networks. Here, especially the kind and the strength of cross-linkages between the borazine units and their thermal lability play a more important role. Finally, the constitution of N-silylated borazine representatives hardly allow rearrangements during the polymerization caused by bond breaks between the heterocycle and the silyl units due to the high bond strength between them (compare the syntheses attempts at 196 °C in boiling solvent).
- An improvement of the properties of ceramics derived from N-silylated borazine derivatives can be achieved by cross-linking of the precursors with more suitable compounds. The specific formation of SiN_xC_{4-x} units should build up more stable carbon modified Si/N domains.

N-silylated borazine representatives, whose polymers are characterized by high ceramic yields in case of suitable silicon and boron bonded substituents, allows the preparation of pore-free, compact bodies. In combination with a sufficient solubility and a fast solidification at low temperatures without a catalyst such precursors enable potential applications, for example, as coating materials.

11 Literaturverzeichnis

- [1] V. Hopp: *Stoff- und Energieumsatz*, VCH Weinheim, **1997**.
- [2] A. F. Holleman, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. stark umgearbeitete und verbesserte Aufl., de Gruyter, Berlin u. a., **2007**.
- [3] R. Steudel: *Chemie der Nichtmetalle: Von Struktur und Bindung zur Anwendung*, 3. völlig neu bearbeitete Auflage, Walter de Gruyter Berlin New York, **2008**.
- [4] E. H. P. Wecht: *Feuerfest-Siliciumcarbid: in Applied Mineralogy, Band 11*, Springer Verlag Wien, New York, **1977**.
- [5] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338. H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 328.
- [6] F. Aldinger, A. Weberruß: *Advanced Ceramics and Future Materials: An Introduction to Structures, Properties, Technologies, Methods*, Wiley-VCH Weinheim, **2010**.
- [7] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606.
- [8] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 821.
- [9] E. G. Acheson, US 492767, **1893**.
- [10] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73.
- [11] G. Ziegenbalg, C. Pätzold, U. Singliar, R. Berthold, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *876E*, R8.51.
- [12] G. Ziegenbalg, U. Singliar, *Chem. Vap. Deposition* **2004**, *10*, 270.
- [13] P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science* **1999**, *285*, 699.
- [14] J. Haberecht, R. Nesper, H. Grützmacher, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2340.
- [15] A. Epple, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2006**.
- [16] T. Jäschke, *Dissertation*, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2003**.
- [17] T. Jäschke, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 239.
- [18] T. Jäschke, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2792.
- [19] H. Cakmak, M. Jansen, *J. Ceram. Sci. Tech.* **2011**, *02*, 23.
- [20] XWIN-NMR, Version 2.5, Bruker Analytik, Ettlingen, Deutschland, 1998.
- [21] TopSpin, Version 1.3, Bruker BioSpin, Rheinstetten, Deutschland, 2005.
- [22] OPUS, Version 2.03, Bruker Optik, 1999.
- [23] Spectrum, Version 10.03.02.0077, PerkinElmer, Inc., San Jose, USA, 2011.

- [24] GCMS Real Time Analysis, GCMSsolution Version 2.53 SU1, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan, 2008.
- [25] GCMS Postrun Analysis, GCMSsolution Version 2.53 SU1, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan, 2008.
- [26] Bruker Suit, Version 2008/3, Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA, 2008.
- [27] G. M. Sheldrick, SADABS - Bruker AXS area detector scaling and absorption, Version 2008/1, University of Göttingen, Germany 2008.
- [28] Sheldrick, G. M.: A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2008, 64, 112-122. a) Sheldrick, G. M.: SHELXS-97, version 6.14. Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany 1997. b) Sheldrick, G. M.: SHELXL-97, version 6.14. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany 1997.
- [29] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, 5. überarbeitete Auflage Aufl., Teubner Verlag Wiesbaden, **2007**.
- [30] H. Nuss, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2007**.
- [31] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 615.
- [32] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [33] WinXPOW, Version 1.10, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 2002.
- [34] O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 418.
- [35] Proteus - Thermal Analysis, Version 5.1.0., NETZSCH, Selb, Deutschland, 2008.
- [36] Proteus - Thermal Analysis, Version 4.8.5, NETZSCH, Selb, Deutschland, 2008.
- [37] Microsoft Office Word, Microsoft Corporation, USA, 2003.
- [38] EndNote, Version 6.0, Thomson ISI ResearchSoft, USA, 2002.
- [39] Origin, Version 8G SR6, OriginLab Corporation, 1991-2009.
- [40] ChemDraw, Version 12.0, CambridgeSoft, 1986-2009.
- [41] K. Brandenburg, DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2h. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2011.
- [42] Adobe Photoshop, Version 8.0, Adobe Systems Incorporated, USA, 1990-2003.
- [43] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 398.
- [44] S. Bernard, D. Cornu, P. Miele, H. Vincent, J. Bouix, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 91.

- [45] G. Roewer, U. Herzog, K. Trommer, E. Müller, S. Frühauf, *Struct. Bond.* **2002**, 101, 59.
- [46] K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 139.
- [47] T. Ishikawa: *Global Roadmap of ceramic and glas technology*, John Wiley and Sons, New Jersey, **2007**, pp. 773.
- [48] C.-H. Andersson, R. Warren, *Composites* **1984**, 15, 16.
- [49] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 425.
- [50] J. Bill, R. Riedel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 839.
- [51] J. Bill, R. Riedel, G. Passing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 83.
- [52] Y. U. J.-K. Jeon, D.-P. Kim, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4796.
- [53] M. Jansen, B. Jäschke, T. Jäschke, *Struct. Bond.* **2002**, 102, 137.
- [54] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 1805.
- [55] J. Bill, T. W. Kamphowe, A. Müller, T. Wichmann, A. Zern, A. Jalowiecki, J. Mayer, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, F. Aldinger, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 777.
- [56] J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 775.
- [57] J. A. Golczewski, F. Aldinger, *Int. J. Mater. Res.* **2006**, 97, 114.
- [58] J. Löffelholz, M. Jansen, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 289.
- [59] H.-P. B. M. Jansen, O. Wagner, US Patent 5233066, **1993**.
- [60] F. Aldinger, M. Weinmann, J. Bill, *Pure & Appl. Chem.* **1998**, 70, 439.
- [61] A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, *Composites* **1996**, 27A, 717.
- [62] A. H. Tavakoli, P. Gerstel, J. A. Golczewski, J. Bill, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 2381.
- [63] H. J. Seifert, J. Peng, J. Golczewski, F. Aldinger, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 794.
- [64] H. J. Seifert, H.-L. Lukas, F. Aldinger, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1309.
- [65] S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, F. Aldinger, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 289.
- [66] A. H. Tavakoli, P. Gerstel, J. A. Golczewski, J. Bill, *Acta Mater.* **2010**, 58, 6002.
- [67] A. H. Tavakoli, P. Gerstel, J. A. Golczewski, J. Bill, *J. Mater. Res.* **2011**, 26, 600.

- [68] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2655.
- [69] U. Müller, M. Weinmann, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3671.
- [70] M. Jansen, U. Müller, J. Clade, D. Sporn, WO 02/22624 A1, **2002**.
- [71] M. Weinmann, M. Kroschel, T. Jäschke, J. Nuss, M. Jansen, G. Kolios, A. Morillo, C. Tellaèche, U. Nieken, *J. Chem. Mater.* **2008**, *18*, 1810.
- [72] M. Kroschel, *Dissertation*, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2001**.
- [73] K. Barlos, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2790.
- [74] H. N. Gasparis-Ebeling, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 261.
- [75] T. Jäschke, M. Jansen, *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 471.
- [76] M. J. H. Jüngermann, WO 98/45302 A1, **1998**.
- [77] H. Jüngermann, *Dissertation*, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1999**.
- [78] H. Jüngermann, M. Jansen, *Mat. Res. Innovat.* **1999**, *2*, 200.
- [79] L. M. Ruwisch, P. Dürischen, R. Riedel, *Polyhedron* **2000**, *19*, 323.
- [80] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux, *Struct. Bond.* **2002**, *102*, 1.
- [81] L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2519.
- [82] L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2574.
- [83] L. van Wüllen, A. Roth, M. Jansen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2005**, *27*, 90.
- [84] S. Reinhardt, M. Gastreich, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4205.
- [85] P. W. R. Corfield, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1480.
- [86] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1887.
- [87] H. Hess, D. Lux, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 982.
- [88] A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 2215.
- [89] B. Kiran, A. K. Phukan, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3615.
- [90] A. Soncini, C. Domene, J. J. Engelberts, P. W. Fowler, A. Rassat, J. H. van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1257.
- [91] D. Benker, T. M. Klapötke, G. Kuhn, J. Li, C. Miller, *Heteroatom Chem.* **2005**, *11*, 311.
- [92] W. Shen, M. Li, Y. Li, S. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 619.
- [93] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811.

- [94] K.-H. van Bonn, T. v. Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. v. Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 61.
- [95] B. Thiele, P. Schreyer, U. Englert, P. Paetzold, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2209.
- [96] C. Klöfkorn, M. Schmidt, T. Spaniol, T. Wagner, O. Costisor, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1037.
- [97] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1696.
- [98] P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahé, H.-U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 853.
- [99] B. R. Currell, W. Gerrard, M. Khodabocus, *Chem. Commun.* **1966**, 77.
- [100] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stocker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 900.
- [101] C. Habben, A. Meller, S. Pusch, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 959.
- [102] P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 633.
- [103] B.-L. Li, M. A. Goodman, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1368.
- [104] B. Anand, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3186.
- [105] P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, *11*, 499.
- [106] P. Geymayer, E. G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 429.
- [107] K. J. L. Paciorek, W. Krone-Schmidt, D. H. Harris, R. H. Kratzer, K. J. Wynne, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *32*, 392.
- [108] J. G. Haasnot, W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1967**, *3*, 597.
- [109] M. S. Goponathan, M. A. Whitehead, C. A. Coulson, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 731.
- [110] N. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16b*, 618.
- [111] T. Jäschke, M. Jansen, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 211.
- [112] T. Jäschke, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2005**, *16*, 2792.
- [113] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2048.
- [114] W. R. Nutt, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2469.
- [115] H. Nöth, H. Sachdev, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 1345.
- [116] M. Jansen, T. Jäschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1957.

- [117] M. Becke-Goehring, H. Krill, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1059.
- [118] K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 547.
- [119] K. S. Wideman, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2203.
- [120] K. S. Wideman, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *410*, 185.
- [121] T. Wideman, E. Cortez, E. E. Remsen, G. A. Zank, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2218.
- [122] K. Wideman, P. J. Fazen, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, *12*, 681.
- [123] J.-K. Jeon, Nghiem, D.-P. Kim, J. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2311.
- [124] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *12*, 905.
- [125] Q. D. Nghiem, J.-K. Jeon, L.-Y. Hong, D.-P. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 27.
- [126] F. Cheng, B. Toury, S.J. Archibald, J.S. Bradley, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 71.
- [127] F. Cheng, F. Lefebvre, B. Toury, S. M. Kelly, J. S. Bradley, *Key Eng. Mater.* **2004**, *264-268*, 2203.
- [128] F. Cheng, S. J. Archibald, S. Clark, B. Toury, S. M. Kelly, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4651.
- [129] J. Haberecht, A. Krummland, F. Breher, B. Gebhardt, H. Rügger, R. Nesper, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2003**, 2126.
- [130] J. Haberecht, F. Krumeich, H. Grützmacher, R. Nesper, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 418.
- [131] D. Seyferth, H. Plenio, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 2131.
- [132] C. Lehnert, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, **2007**.
- [133] D. Srivastava, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg Chem.* **1998**, 855.
- [134] H. Cakmak, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2009**.
- [135] H. Cakmak, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 25.
- [136] A. Roth, M. Jansen, DE 102006013469 A1, **2006**.
- [137] K. P. W. Pemawansa, K. Feng, Y. H. Mariam, *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 235.
- [138] H.-P. Baldus, M. Jansen, O. Wagner, *Key Eng. Mater.* **1994**, *89*, 75.

- [139] B. Baufeld, H. Gu, J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 2797.
- [140] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher, K. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 345.
- [141] H. Jüngermann, M. Jansen, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **1998**, 29, 573.
- [142] M. Weinmann, M. Jansen, WO 2009/124725 A1, **2009**.
- [143] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, M. De Guire, F. Aldinger, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 725.
- [144] H. Jüngermann, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1997**.
- [145] J. E. Löffelholz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 963.
- [146] J. Wilfert, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 13422.
- [147] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, 382, 796.
- [148] L. Gottardo, S. Bernard, C. Gervais, K. Inzenhofer, G. Motz, M. Weinmann, C. Balan, P. Miele, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7739.
- [149] Y. Tang, J. Wang, X.-D. Li, H. Wang, W.-H. Li, X.-Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 921.
- [150] S. Bernard, M. Weinmann, D. Cornu, P. Miele, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 251.
- [151] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, J. Schuhmacher, K. Müller, F. Aldinger, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2112.
- [152] Y. Tang, J. Wang, X.-D. Li, Y. Wang in: *Ceramic Transactions*, 213 (Ed.: P. Colombo, R. Raj, M. Singh), pp. 111.
- [153] R. Weisbarth, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1926.
- [154] J. Wilfert, R. von Hagen, R. Fiz, M. Jansen, S. Mathur, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2099.
- [155] D. Hegemann, R. Riedel, C. Oehr, *Chem. Vap. Deposition* **1999**, 5, 61.
- [156] R. M. Prasad, Y. Iwamoto, R. Riedel, A. Gurlo, *Adv. Eng. Mater.* **2010**, 12, 522.
- [157] R. Hauser, S. Nahar-Borchard, R. Riedel, Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 524.
- [158] Y. Gao, G. Mera, H. Nguyena, K. Morita, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 1857.
- [159] J. Wilfert, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2011**.

- [160] Y. H. Sehlleier, *Thesis*, University of Stuttgart, **2008**.
- [161] M. Jansen, M. Kroschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1634.
- [162] R. M. Hagenmayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neufeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2865.
- [163] D. Heinemann, W. Assenmacher, W. Mader, M. Kroschel, M. Jansen, J. Löffelholz, *J. Mater. Res.* **1999**, 14, 2746.
- [164] Y. H. Sehlleier, A. Verhoeven, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3600.
- [165] G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 260, 216.
- [166] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Q. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 623.
- [167] S. Sakar, Z. Gan, L. An, L. Zhai, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 24993.
- [168] A. Göbel, F. Hemberger, H.-P. Ebert, M. Jansen, J. Wilfert, *Thermochim. Acta* **2011**, 520, 20.
- [169] H. Cakmak, M. Jansen, DE 102006051757 A1, **2006**.
- [170] F. Schurz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1199.
- [171] F. Schurz, M. Jansen, *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *im Druck*, (DOI 10.1002/aoc.2892).
- [172] O. T. Beachley Jr., R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2935.
- [173] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2472.
- [174] J. K. Parker, S. R. Davis, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9410.
- [175] R. Miao, G. Yang, C. Zhao, J. Hong, L. Zhu, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* **2005**, 728, 197.
- [176] R. L. Wells, A. L. Collins, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1327.
- [177] O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4305.
- [178] H. S. Turner, R. J. Warne, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6421.
- [179] H. Nöth, S. Rojas-Lima, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1895.
- [180] H. Nöth, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3524.
- [181] H. Nöth, B. Gemünd, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4282.
- [182] C. Tellaeche, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung, **2010**.
- [183] W. R. Nutt, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2473.
- [184] M. Weinmann, J. Nuss, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, o4235.

- [185] H. Nöth, M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 11.
- [186] J. P. Mooser, H. Nöth, W. Tinhof, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 166.
- [187] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 308, 337.
- [188] W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 421, 105.
- [189] R. Meusinger: *NMR-Spektren richtig ausgewertet: 100 Übungen für Studium und Beruf*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [190] H. Bürger, *Spectrochim. Acta* **1970**, 26A, 31.
- [191] O. Wagner, *Diplomarbeit*, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1991**.
- [192] M. Mühlhäuser, M. Gastreich, C. M. Marian, H. Jüngermann, M. Jansen, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16551.
- [193] U. Müller, *Dissertation*, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2000**.
- [194] M. Kroschel, M. Jansen, PCT WO 02/22522 A2, **2002**.
- [195] H. Bürger, K. Burczyk, *Spectrochim. Acta* **1969**, 25A, 1891.
- [196] U. Müller, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2341.
- [197] W. Einholz, W. Gollinger, W. Haubold, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 25.
- [198] K. Barlos, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3460.
- [199] H. Nöth, W. Tinhof, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 518.
- [200] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1150.
- [201] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 23.
- [202] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3089.
- [203] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1049.
- [204] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, D. M. Durran, G. A. Webb, *Magnet. Resonance Chem.* **1995**, 33, 557.
- [205] L. A. Melcher, J. L. Acock, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1247.
- [206] P. J. Roberts, D. J. Brauer, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2673.
- [207] L. M. Trefonas, F. S. Mathews, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 273.
- [208] K. Ma, H.-W. Lerner, S. Scholz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 94.
- [209] M. A. Rodriguez, T. T. Borek, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, 3341.
- [210] K. Anzenhofer, *Mol. Phys.* **1966**, 11, 495.

- [211] D. L. Coursen, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1742.
- [212] C. Gervais, J. Maquet, F. Babonneau, C. Duriez, E. Framery, M. Vaultier, P. Florian, D. Massiot, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1700.
- [213] D. Cornu, P. Miele, R. Faure, B. Bonnetot, H. Mongeot, J. Bouix, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 757.
- [214] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 510.
- [215] J. L. M. Jansen, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 746.
- [216] G. Huber, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 8.
- [217] K. J. L. Paciorek, R. H. Kratzer, D. H. Harris, M. E. Smythe, P. F. Kimble, US 4581468, **1986**.
- [218] K. J. L. Paciorek, R.H. Kratzer, *Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 101.
- [219] M. Kroschel, *Diplomarbeit*, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1995**.
- [220] J. Seitz, J. Bill, N. Eggert, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, *16*, 885.
- [221] P. S. Marchetti, D. Kwon, W. R. Schmidt, L. V. Interrante, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 482.
- [222] K. Carduner, R. Carter III., M. Milberg, G. Crosbi, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2794.
- [223] J. S. Hartman, M. F. Richardson, B. L. Sherriff, B. G. Winsborrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6059.
- [224] C. Gerardin, M. Henry, F. Taulelle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 777.
- [225] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 809.
- [226] L. van Wüllen, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 223.
- [227] S. Trassl, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 239.
- [228] Y. Ohkawara, H. Akasaka, K. C. Namiki, S. Ohshio, H. Ito, H. Saitoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 254.
- [229] F. Schurz, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 1225.
- [230] A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2049.
- [231] N. N. Greenwood, K. Wade, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1130.
- [232] G. A. Foulds, G. Percy, D. A. Thornton, *Spectrochimica Acta* **1231**, *34A*, 1231.
- [233] M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 602.
- [234] W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 494.

- [235] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4716.
- [236] C. Matthes, U. Klingebiel, S. Deuerlein, H. Ott, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2402.
- [237] H. Hess, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 2342.
- [238] H. Hess, *Z. Kristallogr.* **1963**, *118*, 361.
- [239] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1460.
- [240] L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 89.
- [241] U. Braun, T. Habereeder, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3629.
- [242] K. Töpel, K. Hensen, M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1990**, *B37*, 969.
- [243] H. Hess, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 2338.
- [244] H. Hess, D. Lux, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 982.
- [245] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3186.
- [246] R. H. Neilson, R. L. Wells, *Syn. Inorg. Metal.-Org. Chem.* **1973**, *3*, 283.
- [247] P. T. Clarke, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1172.
- [248] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1090.
- [249] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 581.
- [250] I. M. Butcher, W. Gerrard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 823.
- [251] H.-A. Steuer, A. Meller, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 1.
- [252] H. W. Roesky, K. Keller, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 3.
- [253] H. W. Roesky, A. Herzog, K. Keller, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 981.
- [254] A. Herzog, F. Q. Liu, H. W. Roesky, *Organomet.* **1994**, *13*, 1251.
- [255] K. Dippel, U. Klingebiel, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 779.
- [256] M. Hesse, U. Klingebiel, L. Skoda, *Chem. Ber.* **1991**, *114*, 2287.
- [257] D. Grosskopf, L. Marcus, S. Walter, U. Klingebiel, *Phosphorous, Sulfur, and Silicon* **1995**, *101*, 197.
- [258] E. Werner, U. Klingebiel, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1093.
- [259] B. Jaschke, N. Helmold, I. Müller, T. Pape, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2071.

- [260] G. Elter, O. Gleniser, W. Herzog, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 115.
- [261] A. W. Laubengayer, K. Watterson, D. R. Bidinosty, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 519.
- [262] K. Molt, W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 474, 182.
- [263] M. Montejo, F. Partal Urena, F. Márquez, J. J. Lopez González, *Spectrochim. Acta* **2005**, A62, 1058.
- [264] J. R. Durig, C. W. Hawley, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 237.
- [265] G. A. Guirgis, A. Horn, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **2006**, 825, 101.
- [266] K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 584, 87.
- [267] B. Jaschke, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, **1999**.
- [268] M. Jendras, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 246.
- [269] H. A. Bent, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1259.
- [270] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [271] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8702.
- [272] J. A. K. Howard, V. J. Hoy, D. O'Hagan, G. T. Smith, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12613.
- [273] G. A. Jeffrey: *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford New York u.a., **1997**.
- [274] L. van Wüllen, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, 12, 2347.
- [275] R. Riedel, J. Bill, A. Kienle, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 241.
- [276] J. R. Durig, G. A. Guirgis, C. Zheng, T. A. Mohamed, *Spectrochim. Acta* **2003**, 59A, 2099.
- [277] Y. E. Nashed, G. A. Guirgis, J. R. Durig, *Vibr. Spectr.* **2005**, 25, 151.
- [278] H. Beyer, H. Jenne, *Adv. Chem.* **1964**, 42, 266.
- [279] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, P. Fischer, F. Aldinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 115.
- [280] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR Basic Principles and Progress* (Ed.: P. Diel, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
- [281] K.-T. Moon, D.-S. Min, D.-P. Kim, *Bull. Korean Soc.* **1998**, 19, 222.
- [282] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 775.

12 Anhang

12.1 Übersicht ergänzender kristallographischer Daten

12.1.1 Kristallographische Daten von Ila (SiCl_3)($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) $\text{N}(\text{BCl}_2)$

Tab. 12.1: Kristallographische Daten von Ila.

Summenformel	BNSi ₂ C _{2.96} H _{8.90} Cl _{5.03}
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	304.07 g/mol
Kristallsystem, Formeleinheiten (Z)	triklin, 2
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / Å	a 8.4371(17)
	b 8.4513(17)
	c 10.052(2)
Winkel / °	α 84.36(6)
	β 84.38(3)
	γ 60.67(3)
Zellvolumen / Å ³	620.78
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.627
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.32
F(000)	304.6
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Θ -Bereich / °; T / K	2.23-30.03, 100
gemessene Reflexe (unabhängig)	7366 (3563)
Parameter	121
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.0295, 0.0501
GOOF	1.359
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0620
R_1 (alle Reflexe)	0.0802
wR_2	0.1425
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.57, -0.36
Diffraktometer / Monochromator	SMART APEX I, Bruker AXS / Graphit
Strahlung, λ / pm	MoK $_{\alpha}$, 71.073
Scan-Typ	φ, ω
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerungsmethode	full-marix least-squares

Tab. 12.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}}$ [\AA^2] von **Ila**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	U_{eq}
B1	2i	1	-0.0501(6)	0.5501(6)	0.2494(5)	0.0210(8)
C11	2i	0.471(8)	0.3071(2)	0.6133(2)	0.1468(2)	0.0350(7)
C12	2i	0.468(8)	0.3900(2)	0.3823(3)	0.4313(2)	0.0344(7)
C13	2i	0.465(8)	0.5178(2)	0.1858(2)	0.1505(2)	0.0340(7)
C21	2i	0.519(8)	0.1177(3)	0.1103(2)	0.0692(2)	0.0355(7)
C22	2i	0.519(8)	-0.1130(3)	0.1940(3)	0.3534(2)	0.0360(7)
C23	2i	0.519(8)	0.3139(3)	-0.0170(2)	0.3499(2)	0.0343(7)
N1	2i	1	0.1155(4)	0.3851(4)	0.2496(3)	0.0188(6)
Si1	2i	1	0.3214(1)	0.3898(2)	0.2469(1)	0.0210(3)
Si2	2i	1	0.1106(2)	0.1785(2)	0.2533(1)	0.0208(2)
Cl3	2i	1	-0.0821(2)	0.7409(2)	0.3285(1)	0.0351(3)
Cl4	2i	1	-0.2405(1)	0.5820(2)	0.1704(1)	0.0350(3)
Cl11	2i	0.529(8)	0.3071(2)	0.6133(2)	0.1468(2)	0.0350(7)
Cl12	2i	0.532(8)	0.3900(2)	0.3823(3)	0.4313(2)	0.0344(7)
Cl13	2i	0.535(8)	0.5178(2)	0.1858(2)	0.1505(2)	0.0340(7)
Cl21	2i	0.481(8)	0.1177(3)	0.1103(2)	0.0692(2)	0.0355(7)
Cl22	2i	0.481(8)	-0.1130(3)	0.1940(3)	0.3534(2)	0.0360(7)
Cl23	2i	0.481(8)	0.3139(3)	-0.0170(2)	0.3499(2)	0.0343(7)
H11A ^{b)}	2i	0.471(8)	0.27960	0.61600	0.05380	0.0520
H11B ^{b)}	2i	0.471(8)	0.42400	0.61140	0.14840	0.0520
H11C ^{b)}	2i	0.471(8)	0.21070	0.72160	0.18920	0.0520
H12A ^{b)}	2i	0.468(8)	0.30610	0.49770	0.47160	0.0520
H12B ^{b)}	2i	0.468(8)	0.51460	0.36330	0.42840	0.0520
H12C ^{b)}	2i	0.468(8)	0.38330	0.28240	0.48510	0.0520
H13A ^{b)}	2i	0.465(8)	0.57930	0.08110	0.21380	0.0510
H13B ^{b)}	2i	0.465(8)	0.60570	0.22190	0.10790	0.0510
H13C ^{b)}	2i	0.465(8)	0.46610	0.15270	0.08180	0.0510
H21A ^{b)}	2i	0.519(8)	0.03740	0.21840	0.01490	0.0530
H21B ^{b)}	2i	0.519(8)	0.07680	0.01970	0.07190	0.0530
H21C ^{b)}	2i	0.519(8)	0.24260	0.05910	0.02970	0.0530
H22A ^{b)}	2i	0.519(8)	-0.17290	0.30380	0.40420	0.0540
H22B ^{b)}	2i	0.519(8)	-0.07900	0.08660	0.41510	0.0540
H22C ^{b)}	2i	0.519(8)	-0.19670	0.19930	0.28980	0.0540
H23A ^{b)}	2i	0.519(8)	0.42690	-0.05640	0.29360	0.0510
H23B ^{b)}	2i	0.519(8)	0.29100	-0.11980	0.37150	0.0510
H23C ^{b)}	2i	0.519(8)	0.32540	0.02770	0.43280	0.0510

^{a)} U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors mit

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha] \quad [282];$$

^{b)} Geometrie und Bindungsabstände mittels „Reiter“-Modell fixiert.

Tab. 12.3: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] von **IIa**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.022(2)	0.019(2)	0.023(2)	-0.011(1)	-0.002(2)	-0.001(2)
C11	0.031(1)	0.035(1)	0.039(1)	-0.0174(8)	-0.0018(7)	0.0039(7)
C12	0.0271(9)	0.045(1)	0.029(1)	-0.0148(8)	-0.0066(6)	-0.0022(7)
C13	0.0248(9)	0.031(1)	0.037(1)	-0.0066(7)	0.0064(6)	-0.0064(7)
C21	0.046(1)	0.027(1)	0.03(1)	-0.0135(8)	-0.0017(8)	-0.0068(7)
C22	0.036(1)	0.032(1)	0.039(1)	-0.0161(8)	0.0034(8)	-0.0014(7)
C23	0.031(1)	0.025(1)	0.036(1)	-0.0056(7)	-0.0066(7)	0.0067(7)
N1	0.018(1)	0.018(2)	0.020(2)	-0.008(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Si1	0.0168(5)	0.0239(5)	0.0211(5)	-0.0088(4)	-0.0010(4)	-0.0017(4)
Si2	0.0243(5)	0.0168(5)	0.0204(5)	-0.0093(4)	-0.0012(4)	-0.0011(4)
Cl3	0.0298(5)	0.0222(5)	0.0488(7)	-0.0077(4)	0.0021(5)	-0.0145(4)
Cl4	0.0220(5)	0.0289(5)	0.0491(7)	-0.0071(4)	-0.0148(4)	0.0024(5)
Cl11	0.031(1)	0.035(1)	0.039(1)	-0.0174(8)	-0.0018(7)	0.0039(7)
Cl12	0.0271(9)	0.045(1)	0.029(1)	-0.0148(8)	-0.0066(6)	-0.0022(7)
Cl13	0.0248(9)	0.031(1)	0.037(1)	-0.0066(7)	0.0064(6)	-0.0064(7)
Cl21	0.046(1)	0.027(1)	0.030(1)	-0.0135(8)	-0.0017(8)	-0.0068(7)
Cl22	0.036(1)	0.032(1)	0.039(1)	-0.0161(8)	0.0034(8)	-0.0014(7)
Cl23	0.031(1)	0.025(1)	0.036(1)	-0.0056(7)	-0.0066(7)	0.0067(7)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

12.1.2 Kristallographische Daten von IVa-c [(SiCl_m(CH₃)_{3-m})NB(Cl_n(CH₃)_{1-n})]₃ (m = 1-3, n = 0-1)

Tab. 12.4: Übersicht kristallographischer Daten von IVa, IVb und IVc.

Verbindung	IVa	IVb	IVc
Summenformel	B ₃ N ₃ Si ₃ Cl _{9.94} C _{2.06} H _{6.17}	B ₃ N ₃ Si ₃ C _{5.74} H _{16.16} Cl _{6.26}	B ₃ N ₃ Si ₃ C _{8.45} H _{25.34} Cl _{3.55}
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	542.12	465.82	411.62
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>C</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 15)	<i>P</i> 2/ <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten / Å			
a	10.500(5)	18.1389(11)	11.4309(5)
b	17.646(5)	9.8985(6)	10.1868(4)
c	10.699(5)	22.5160(13)	17.7430(8)
Winkel / °			
α	90	90	90
β	90	91.161(1)	99.836(1)
γ	90	90	90
Zellvolumen / Å ³	1982(1)	4041.9(4)	2035.7(2)
Formeleinheiten (Z)	4	8	4
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.808(1)	1.531	1.343
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.57	1.05	0.69
F(000)	1062.2	1879.9	857.6
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ≤ h ≤ 12; -21 ≤ k ≤ 21; -13 ≤ l ≤ 13	-27 ≤ h ≤ 27, -15 ≤ k ≤ 15, -34 ≤ l ≤ 34	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 27
Θ-Bereich / °	2.23-26.24	2.25-33.14	2.31-33.14
T / K	100	100	100
gemessene Reflexe (unabhängig)	18247 (2069)	29756 (7690)	20098 (7713)
Parameter	105	267	269
R _{int} , R _σ	0.0295, 0.0161	0.0344, 0.0295	0.0201, 0.0234
GOOF	1.050	1.027	1.054
R ₁ [F ² > 2σ(F ²)]	0.0264	0.0435	0.0367
R ₁ (alle Reflexe)	0.0322	0.0506	0.0422
wR ₂	0.0741	0.1199	0.1034
Δρ _{max} , Δρ _{min} / e·Å ⁻³	0.52, -0.40	1.00, -0.44	0.51, -0.54
Diffraktometer	SMART APEX II Bruker AXS	SMART APEX I Bruker AXS	SMART APEX I Bruker AXS
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit
Strahlung, λ / pm	MoK _α , 71.073	MoK _α , 71.073	MoK _α , 71.073
Scan-Typ	φ, ω	φ, ω	φ, ω
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
Verfeinerungsmethode	full-marix least-squares	full-marix least-squares	full-marix least-squares

Tab. 12.5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ [\AA^2] von **IVa**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	U_{eq}
B1	4c	1	0.2083(3)	¼	0.5264(3)	0.0169 (6)
B2	8d	1	0.2001(2)	0.3209(1)	0.3246(2)	0.0159(4)
C1	4c	0.697(4)	0.1557(2)	¼	0.6745(2)	0.034(1)
C2	8d	0.680(6)	0.1356(1)	0.39730(7)	0.2538(1)	0.0291(6)
N1	8d	1	0.2221(2)	0.32095(9)	0.4590(1)	0.0144(3)
N2	4c	1	0.2149(2)	¼	0.2567(2)	0.0136(5)
Si1	8d	1	0.25616(5)	0.40375(3)	0.53897(5)	0.0151(1)
Si2	4c	1	0.23808(8)	¼	0.09674(7)	0.0167(2)
Cl1	4c	0.303(4)	0.1557(2)	¼	0.6745(2)	0.034(1)
Cl2	8d	0.320(6)	0.1356(1)	0.39730(7)	0.2538(1)	0.0291(6)
Cl11	8d	1	0.37654(6)	0.38332(3)	0.68216(5)	0.0328(2)
Cl12	8d	1	0.09846(5)	0.45374(3)	0.60794(5)	0.0239(1)
Cl13	8d	1	0.34759(6)	0.47906(3)	0.42920(6)	0.0317(2)
Cl21	4c	1	0.07318(9)	¼	0.00238(8)	0.0432(3)
Cl22	8d	1	0.34348(6)	0.34018(3)	0.04244(6)	0.0356(2)
H1A ^{b)}	8d	0.680(6)	0.120(4)	0.293(3)	0.685(4)	0.04(1)
H1B ^{b)}	4c	0.697(4)	0.23(1)	¼	0.71(1)	0.11(4)
H2A ^{b)}	8d	0.680(6)	0.102(4)	0.422(3)	0.320(5)	0.05(1)
H2B ^{b)}	8d	0.697(9)	0.203(5)	0.418(2)	0.228(4)	0.04(1)
H2C ^{b)}	8d	0.680(6)	0.101(4)	0.374(2)	0.192(4)	0.03(1)

^{a)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{12} + U_{13})$ [282];

^{b)} isotrop verfeinert.

Tab. 12.6: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] von **IVa**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.018(2)	0.018(2)	0.015(2)	0.00000	-0.001(1)	0.00000
B2	0.017(1)	0.015(1)	0.015(1)	0.0014(8)	-0.0010(9)	-0.0001(9)
C1	0.061(2)	0.022(1)	0.020(1)	0.00000	0.0085(9)	0.00000
C2	0.045(1)	0.0212(7)	0.0213(8)	0.0047(5)	-0.0014(6)	0.0005(5)
N1	0.0193(9)	0.0119(8)	0.0119(8)	-0.0009(6)	0.0003(6)	-0.0014(6)
N2	0.018(1)	0.012(1)	0.011(1)	0.00000	-0.0003(9)	0.00000
Si1	0.0180(3)	0.0131(3)	0.0143(3)	-0.0003(2)	0.0003(2)	-0.0028(2)
Si2	0.0227(4)	0.0165(4)	0.0108(4)	0.00000	0.0014(3)	0.00000
Cl1	0.061(2)	0.022(1)	0.020(1)	0.00000	0.0085(9)	0.00000
Cl2	0.045(1)	0.0212(7)	0.0213(8)	0.0047(5)	-0.0014(6)	0.0005(5)
Cl11	0.0347(3)	0.0334(3)	0.0303(3)	0.0049(2)	-0.0142(2)	-0.0076(2)
Cl12	0.0255(3)	0.0204(3)	0.0258(3)	0.0024(2)	0.0039(2)	-0.0059(2)
Cl13	0.0382(3)	0.0254(3)	0.0315(3)	-0.0121(2)	0.0089(2)	-0.0018(2)
Cl21	0.0356(5)	0.0721(7)	0.0218(4)	0.00000	-0.0109(4)	0.00000
Cl22	0.0509(4)	0.0247(3)	0.0313(3)	-0.0068(3)	0.0155(3)	0.0033(2)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Tab. 12.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}} [\text{Å}^2]$ von **IVb**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	U_{eq}
B1	8f	1	0.27869(9)	0.7252(2)	0.36516(7)	0.0193(3)
B2	8f	1	0.19957(9)	0.5811(2)	0.42825(7)	0.0193(3)
B3	8f	1	0.15053(9)	0.6735(2)	0.33240(7)	0.0203(3)
C1	8f	0.780(4)	0.35874(6)	0.7950(1)	0.34789(6)	0.0356(4)
C2	8f	0.952(4)	0.18498(9)	0.5520(2)	0.49668(6)	0.0300(6)
C3	8f	0.935(4)	0.09962(9)	0.6681(2)	0.27327(7)	0.0344(6)
C11	8f	1	0.4303(1)	0.5114(2)	0.3897(1)	0.0336(4)
C21	8f	0.035(3)	-0.02809(2)	0.59820(5)	0.38410(2)	0.0322(2)
C22	8f	0.186(4)	0.05899(3)	0.35228(6)	0.31532(3)	0.0387(2)
C23	8f	0.850(4)	0.05717(8)	0.3595(2)	0.44965(6)	0.0400(5)
C31	8f	0.135(3)	0.09287(3)	0.98441(6)	0.30393(3)	0.0404(2)
C33	8f	0.869(4)	0.2527(1)	1.0677(1)	0.35066(7)	0.0484(7)
N1	8f	1	0.27412(7)	0.6188(1)	0.40905(5)	0.0178(2)
N2	8f	1	0.14174(7)	0.5807(1)	0.38226(5)	0.0191(2)
N3	8f	1	0.21065(7)	0.7722(1)	0.33733(5)	0.0184(2)
Si1	8f	1	0.34913(2)	0.52898(4)	0.43629(2)	0.0218(1)
Si2	8f	1	0.06447(2)	0.47831(5)	0.38566(2)	0.0248(1)
Si3	8f	1	0.20182(2)	0.93162(4)	0.30739(2)	0.0221(1)
Cl1	8f	0.220(4)	0.35874(6)	0.7950(1)	0.34789(6)	0.0356(4)
Cl2	8f	0.048(4)	0.18498(9)	0.5520(1)	0.49668(6)	0.0300(6)
Cl3	8f	0.065(4)	0.09962(9)	0.6681(2)	0.27327(7)	0.0344(6)
Cl12	8f	1	0.38372(3)	0.60186(5)	0.51768(2)	0.0395(1)
Cl13	8f	1	0.31248(3)	0.33534(4)	0.45022(2)	0.0362(1)
Cl21	8f	0.965(3)	-0.02809(2)	0.59820(5)	0.38410(2)	0.0322(2)
Cl22	8f	0.814(4)	0.05899(3)	0.35228(6)	0.31532(3)	0.0387(2)
Cl23	8f	0.150(4)	0.05717(8)	0.3595(2)	0.44965(6)	0.0400(5)
Cl31	8f	0.865(3)	0.09287(3)	0.98441(6)	0.30393(3)	0.0404(2)
Cl32	8f	1	0.23650(2)	0.93298(4)	0.22097(2)	0.0283(1)
Cl33	8f	0.131(4)	0.2527(1)	1.0677(1)	0.35066(7)	0.0484(7)
H1A ^{b)}	8f	0.780(4)	0.374(2)	0.719(1)	0.322(2)	0.044(9)
H1B ^{b)}	8f	0.780(4)	0.352(2)	0.857(4)	0.317(2)	0.047(9)
H1C ^{b)}	8f	0.780(4)	0.388(2)	0.795(3)	0.379(2)	0.039(8)
H2A ^{b)}	8f	0.952(4)	0.184(2)	0.459(3)	0.505(1)	0.042(7)
H2B ^{b)}	8f	0.952(4)	0.136(2)	0.584(3)	0.508(1)	0.039(7)
H2C ^{b)}	8f	0.952(4)	0.220(2)	0.594(3)	0.522(1)	0.049(8)
H3A ^{b)}	8f	0.935(4)	0.057(2)	0.687(3)	0.283(1)	0.051(8)
H3B ^{b)}	8f	0.935(4)	0.095(2)	0.573(4)	0.264(2)	0.06(1)

Fortsetzung Tab. 12.7.

H3C ^{b)}	8f	0.935(4)	0.110(2)	0.735(3)	0.250(1)	0.045(7)
H11A ^{b)}	8f	1	0.460(2)	0.436(3)	0.406(1)	0.047(7)
H11B ^{b)}	8f	1	0.458(2)	0.591(3)	0.386(1)	0.042(7)
H11C ^{b)}	8f	1	0.414(2)	0.485(3)	0.353(1)	0.056(8)
H23A ^{c)}	8f	0.850(4)	0.09930	0.29750	0.45000	0.060
H23B ^{c)}	8f	0.850(4)	0.01130	0.30760	0.44570	0.060
H23C ^{c)}	8f	0.850(4)	0.05710	0.41100	0.48680	0.060
H33A ^{c)}	8f	0.869(4)	0.22720	1.08530	0.38780	0.073
H33B ^{c)}	8f	0.869(4)	0.25400	1.15070	0.32700	0.073
H33C ^{c)}	8f	0.869(4)	0.30310	1.03760	0.35960	0.073

^{a)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [282];

^{b)} isotrop verfeinert;

^{c)} in Fourier-Karte gefunden, mittels *Reiter*-Modell fixiert.

Tab. 12.8: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] von **IVb**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0193(6)	0.0196(6)	0.0188(6)	-0.0028(5)	-0.0025(5)	0.0015(5)
B2	0.0210(7)	0.0206(7)	0.0162(6)	-0.0026(5)	-0.0002(5)	-0.0009(5)
B3	0.0173(6)	0.0258(7)	0.0177(6)	-0.0019(5)	-0.0015(5)	0.0019(5)
N1	0.0180(5)	0.0183(5)	0.0170(5)	-0.0015(4)	-0.0017(4)	0.0011(4)
N2	0.0168(5)	0.0218(5)	0.0184(5)	-0.0029(4)	-0.0010(4)	0.0008(4)
N3	0.0191(5)	0.0193(5)	0.0166(5)	-0.0012(4)	-0.0010(4)	0.0027(4)
Si1	0.0213(2)	0.0215(2)	0.0224(2)	0.0010(1)	-0.0051(1)	0.0015(1)
Si2	0.0198(2)	0.0251(2)	0.0295(2)	-0.0055(2)	0.0005(2)	0.0011(2)
Si3	0.0266(2)	0.0202(2)	0.0197(2)	0.0026(1)	0.0003(2)	0.0033(1)
Cl1	0.0228(5)	0.0448(7)	0.0391(7)	-0.0019(4)	0.0010(4)	0.0180(5)
Cl2	0.0308(8)	0.0379(9)	0.0214(7)	-0.0069(6)	0.0009(5)	0.0011(5)
Cl3	0.0274(8)	0.051(1)	0.0246(8)	-0.0128(6)	-0.0074(5)	0.0068(6)
Cl12	0.0393(2)	0.0489(3)	0.0295(2)	0.0056(2)	-0.0176(2)	-0.0062(2)
Cl13	0.0376(2)	0.0218(2)	0.0489(3)	0.0013(2)	-0.0029(2)	0.0095(2)
Cl21	0.0191(2)	0.0413(3)	0.0361(2)	0.0006(2)	0.0013(1)	0.0030()
Cl22	0.0382(3)	0.0401(3)	0.0379(3)	-0.0154(2)	0.0024(2)	-0.0143(2)
Cl23	0.0419(8)	0.0401(8)	0.0369(7)	-0.0174(6)	-0.0087(5)	0.0166(5)
Cl31	0.0334(3)	0.0433(3)	0.0445(3)	0.0176(2)	0.0055(2)	0.0077(2)
Cl32	0.0345(2)	0.0301(2)	0.0203(2)	-0.0010(1)	0.0030(1)	0.0066(1)
Cl33	0.090(2)	0.0228(7)	0.0324(8)	-0.0045(7)	-0.0016(7)	-0.0005(5)
C1	0.0228(5)	0.0448(7)	0.0391(7)	-0.0019(4)	0.0010(4)	0.0180(5)
C2	0.0308(8)	0.0379(9)	0.0214(7)	-0.0069(6)	0.0009(5)	0.0011(5)

Fortsetzung Tab. 12.8.

C3	0.0274(8)	0.051(1)	0.0246(8)	-0.0128(6)	-0.0074(5)	0.0068(6)
C11	0.0230(7)	0.0360(9)	0.042(1)	0.0044(6)	0.0003(7)	0.0004(7)
C21	0.0191(2)	0.0413(3)	0.0361(2)	0.0006(2)	0.0013(1)	0.0030(2)
C22	0.0382(3)	0.0401(3)	0.0379(3)	-0.0154(2)	0.0024(2)	-0.0143(2)
C23	0.0419(8)	0.0401(8)	0.0369(7)	-0.0174(6)	-0.0087(5)	0.0166(5)
C31	0.0334(3)	0.0433(3)	0.0445(3)	0.0176(2)	0.0055(2)	0.0077(2)
C33	0.090(2)	0.0228(7)	0.0324(8)	-0.0045(7)	-0.0016(7)	-0.0005(5)

a) der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Tab. 12.9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ [\AA^2] von **IVc**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	U_{eq}
B1	4e	1	0.7842(1)	-0.0660(1)	0.98811(7)	0.0182(2)
B2	4e	1	0.6355(1)	0.1049(1)	0.94276(7)	0.0169(2)
B3	4e	1	0.7964(1)	0.1527(1)	1.04957(7)	0.0178(2)
N1	4e	1	0.68798(8)	-0.02185(9)	0.92922(5)	0.0171(2)
N2	4e	1	0.71345(8)	0.20282(9)	0.98531(5)	0.0163(2)
N3	4e	1	0.81287(8)	0.01182(9)	1.05780(5)	0.0169(2)
Si1	4e	1	0.62991(3)	-0.10827(3)	0.84598(2)	0.0209(1)
Si2	4e	1	0.71012(3)	0.36782(3)	0.95887(2)	0.0225(1)
Si3	4e	1	0.86950(3)	-0.06275(3)	1.14504(2)	0.0186(1)
Cl1	4e	0.190(4)	0.8574(1)	-0.2031(1)	0.97852(6)	0.0437(5)
Cl2	4e	0.085(3)	0.4944(1)	0.1311(1)	0.91880(7)	0.0286(4)
Cl3	4e	0.283(3)	0.87307(7)	0.25711(7)	1.11502(4)	0.0285(3)
Cl12	4e	1	0.48717(3)	-0.22023(4)	0.86840(2)	0.0316(1)
Cl22	4e	0.190(3)	0.66627(8)	0.48503(8)	1.03465(5)	0.0292(3)
Cl21	4e	0.286(4)	0.61548(9)	0.39875(9)	0.85950(5)	0.0443(4)
Cl23	4e	0.516(4)	0.86816(5)	0.41901(6)	0.93581(4)	0.0314(2)
Cl32	4e	1	1.05389(3)	-0.05936(3)	1.16074(2)	0.0316(1)
C1	4e	0.810(4)	0.8574(1)	-0.2031(1)	0.97852(6)	0.0437(5)
C2	4e	0.915(4)	0.4944(1)	0.1311(1)	0.91880(7)	0.0286(4)
C3	4e	0.717(3)	0.87307(7)	0.25711(7)	1.11502(4)	0.0285(3)
C11	4e	1	0.5723(2)	0.0043(2)	0.76545(7)	0.0364(3)
C13	4e	1	0.7306(1)	-0.2263(2)	0.81029(9)	0.0367(3)
C21	4e	0.714(4)	0.61548(9)	0.39875(9)	0.85950(5)	0.0443(4)
C22	4e	0.810(3)	0.66627(8)	0.48503(8)	1.03465(5)	0.0292(3)
C23	4e	0.484(4)	0.86816(5)	0.41901(6)	0.93581(4)	0.0314(2)
C31	4e	1	0.8212(1)	0.0213(2)	1.22735(8)	0.0306(3)
C33	4e	1	0.8252(1)	-0.2383(1)	1.15026(7)	0.0257(2)
H1A ^{b)}	4e	0.810(4)	0.814(3)	-0.252(3)	0.975(2)	0.0438
H1B ^{b)}	4e	0.810(4)	0.928(2)	-0.199(3)	1.022(2)	0.0438

Fortsetzung Tab. 12.9.

H1C ^{b)}	4e	0.810(4)	0.897(2)	-0.180(3)	0.930(2)	0.0438
H2A ^{c)}	4e	0.717(3)	0.453(3)	0.065(3)	0.912(2)	0.039(8)
H2B ^{c)}	4e	0.717(3)	0.470(3)	0.182(3)	0.956(2)	0.039(7)
H2C ^{c)}	4e	0.717(3)	0.478(3)	0.174(3)	0.872(2)	0.042(8)
H3A ^{c)}	4e	0.915(3)	0.810(2)	0.274(3)	1.144(2)	0.051(7)
H3B ^{c)}	4e	0.915(3)	0.890(3)	0.319(3)	1.086(2)	0.065(8)
H3C ^{c)}	4e	0.915(3)	0.935(2)	0.207(3)	1.144(2)	0.050(7)
H11A ^{d)}	4e	1	0.50070	0.04860	0.77610	0.0546
H11B ^{d)}	4e	1	0.55280	-0.04630	0.71800	0.0546
H11C ^{d)}	4e	1	0.63290	0.07000	0.75990	0.0546
H13A ^{d)}	4e	1	0.80480	-0.18200	0.80500	0.0550
H13B ^{d)}	4e	1	0.69260	-0.26030	0.76040	0.0550
H13C ^{d)}	4e	1	0.74770	-0.29910	0.84660	0.0550
H21A ^{d)}	4e	0.714(3)	0.64750	0.34750	0.82090	0.0664
H21B ^{d)}	4e	0.714(3)	0.61760	0.49230	0.84700	0.0664
H21C ^{d)}	4e	0.714(3)	0.53330	0.37210	0.86010	0.0664
H22A ^{c)}	4e	0.810(3)	0.594(3)	0.451(3)	1.044(2)	0.041(7)
H22B ^{c)}	4e	0.810(3)	0.730(3)	0.485(3)	1.075(2)	0.051(8)
H22C ^{c)}	4e	0.810(3)	0.652(2)	0.563(3)	1.012(2)	0.045(7)
H23A ^{c)}	4e	0.484(5)	0.902(4)	0.407(4)	0.976(3)	0.03(1)
H23B ^{c)}	4e	0.484(5)	0.916(5)	0.358(6)	0.902(4)	0.08(2)
H23C ^{c)}	4e	0.484(5)	0.858(4)	0.474(7)	0.927(3)	0.05(2)
H31A ^{c)}	4e	1	0.842(2)	-0.030(3)	1.271(2)	0.062(7)
H31B ^{c)}	4e	1	0.856(2)	0.098(2)	1.237(1)	0.044(6)
H31C ^{c)}	4e	1	0.739(3)	0.033(3)	1.219(2)	0.067(8)
H33A ^{d)}	4e	1	0.74050	-0.24760	1.12940	0.0386
H33B ^{d)}	4e	1	0.84000	-0.26720	1.20370	0.0386
H33C ^{d)}	4e	1	0.87170	-0.29220	1.12040	0.0386

a) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [282];

b) Bindungsabstände fixiert;

c) isotrop verfeinert;

d) in Fourier-Karte aufgefunden, mittels „Reiter“-Modell fixiert.

Tab. 12.10: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] von **IVc**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0228(5)	0.0139(5)	0.0191(5)	0.0006(4)	0.0066(4)	0.0008(4)
B2	0.0175(5)	0.0178(5)	0.0155(4)	-0.0006(4)	0.0033(4)	-0.0002(4)
B3	0.0174(5)	0.0161(5)	0.0192(5)	0.0003(4)	0.0013(4)	0.0006(4)
N1	0.0195(4)	0.0156(4)	0.0166(4)	-0.0019(3)	0.0043(3)	-0.0023(3)
N2	0.0182(4)	0.0132(4)	0.0172(4)	0.0013(3)	0.0017(3)	0.0001(3)
N3	0.0178(4)	0.0146(4)	0.0178(4)	0.0015(3)	0.0017(3)	0.0012(3)
Si1	0.0253(2)	0.0205(2)	0.0178(1)	-0.0076(1)	0.0065(1)	-0.0043(1)
Si2	0.0329(2)	0.0142(1)	0.0212(2)	0.0040(1)	0.0065(1)	0.0024(1)
Si3	0.0180(1)	0.0182(1)	0.0185(1)	0.0009(1)	0.0004(1)	0.0029(1)
Cl1	0.0575(8)	0.0468(7)	0.0284(5)	0.0294(5)	0.0115(4)	0.0021(4)
Cl2	0.0238(5)	0.0322(6)	0.0286(6)	0.0038(4)	0.0007(4)	-0.0007(4)
Cl3	0.0314(4)	0.0207(3)	0.0301(4)	-0.0001(2)	-0.0044(3)	-0.0010(2)
Cl12	0.0316(2)	0.0365(2)	0.0274(2)	-0.0173(1)	0.0071(1)	-0.0039(1)
Cl21	0.0546(6)	0.0293(4)	0.0397(5)	0.0028(3)	-0.0181(4)	0.0082(3)
Cl22	0.0329(5)	0.0198(4)	0.0364(5)	0.0036(3)	0.0101(3)	-0.0022(3)
Cl23	0.0272(3)	0.0250(3)	0.0449(4)	-0.0008(2)	0.0144(2)	0.0060(2)
Cl32	0.0198(1)	0.0291(1)	0.0433(2)	0.0005(1)	-0.0020(1)	0.0094(1)
C1	0.0575(8)	0.0468(7)	0.0284(5)	0.0294(5)	0.0115(4)	0.0021(4)
C2	0.0238(5)	0.0322(6)	0.0286(6)	0.0038(4)	0.0007(4)	-0.0007(4)
C3	0.0314(4)	0.0207(3)	0.0301(4)	-0.0001(2)	-0.0044(3)	-0.0010(2)
C11	0.0582(9)	0.0350(7)	0.0153(5)	-0.0101(7)	0.0042(5)	0.0004(5)
C13	0.0349(7)	0.0387(8)	0.0384(7)	-0.0077(6)	0.0117(6)	-0.0240(6)
C21	0.0546(6)	0.0293(4)	0.0397(5)	0.0028(3)	-0.0181(4)	0.0082(3)
C22	0.0329(5)	0.0198(4)	0.0364(5)	0.0036(3)	0.0101(3)	-0.0022(3)
C23	0.0272(3)	0.0250(3)	0.0449(4)	-0.0008(2)	0.0144(2)	0.0060(2)
C31	0.0372(7)	0.0342(7)	0.0193(5)	0.0060(6)	0.0024(5)	-0.0011(5)
C33	0.0302(6)	0.0202(5)	0.0251(5)	-0.0026(4)	0.0000(4)	0.0074(4)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

12.1.3 Kristallographische Daten von Vb [(SiCl₂(CH₃))(Si(CH₃)₃)N(BCl₂·Py)] und Vd [(SiCl(CH₃)₂)₂N(BCl₂·Py)]

Tab. 12.11: Übersicht kristallographischer Daten von Vb und Vd.

Verbindung		Vb	Vd
Summenformel		B ₁ Si ₂ N ₂ Cl _{4.02} C _{8.98} H _{16.94}	B ₁ Si ₂ N ₂ Cl _{3.13} C _{9.87} H _{19.36}
Formelgewicht / g·mol ⁻¹		362.44	343.96
Kristallsystem		triklin	monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten/ Å	a	7.7231(5)	14.1188(10)
	b	8.2672(6)	8.4677(6)
	c	15.1540(11)	14.3336(11)
Winkel / °	α	98.971(1)	90
	β	91.019(1)	106.405(1)
	γ	114.329(1)	90
Zellvolumen / Å ³		867.23(46)	1643.87(21)
Formeleinheiten (Z)		4	4
berechnete Dichte / g·cm ⁻³		1.388(1)	1.390(1)
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹		0.81	0.71
F(000)		372.3	714.4
hkl-Bereich		-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 18	-21 ≤ h ≤ 21 -12 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 21
Θ-Bereich / °		2.73 - 25.78	2.83 - 34.84
T / K		100	100
gemessene Reflexe		8537	23877
unabhängige Reflexe		3474	6245
Parameter		195	247
R _{int} , R _σ		0.0359, 0.0471	0.0438, 0.0414
GOOF		1.028	1.099
R ₁ [F ² > 2σ(F ²)]		0.0439	0.0495
R ₁ (alle Reflexe)		0.0666	0.0633
wR ₂		0.1120	0.1166
Δρ _{max} , Δρ _{min} / e·Å ⁻³		0.69, -0.52	0.69, -0.34
Diffraktometer		SMART APEX II, Bruker AXS	SMART APEX II, Bruker AXS
Monochromator		Graphit	Graphit
Strahlung, λ / pm		MoK _α , 71.073	MoK _α , 71.073
Scan-Typ		φ, ω	φ, ω
Absorptionskorrektur		semi-empirisch	semi-empirisch
Verfeinerungsmethode		full-marix least-squares	full-marix least-squares

Tab. 12.12: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}} [\text{Å}^2]$ von **Vb**.

Atom	Wyckoff- Position	s.o.f.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
B1	2i	1	0.6374(5)	0.8013(4)	0.1816(2)	0.0206(7)
N1	2i	1	0.5731(3)	0.7391(3)	0.2673(2)	0.0228(6)
Si1	2i	1	0.3943(1)	0.5228(1)	0.26448(7)	0.0343(3)
Si2	2i	1	0.7196(1)	0.8574(1)	0.36612(6)	0.0306(2)
Cl1	2i	1	0.8260(1)	1.04002(9)	0.19551(5)	0.0217(2)
Cl2	2i	1	0.7320(1)	0.6541(1)	0.11054(5)	0.0280(2)
Cl11	2i	0.493(7)	0.5147(3)	0.3482(2)	0.2793(1)	0.0654(9)
Cl12	2i	0.09(8)	0.2099(6)	0.5190(6)	0.3467(3)	0.080(2)
Cl13	2i	0.478(6)	0.2521(2)	0.4143(2)	0.1383(1)	0.0447(7)
Cl21	2i	0.383(6)	0.9924(3)	0.8915(3)	0.3544(1)	0.0471(8)
Cl22	2i	0.138(7)	0.7061(5)	1.0812(4)	0.4088(2)	0.055(2)
Cl23	2i	0.446(6)	0.6413(3)	0.7247(2)	0.4678(1)	0.0518(8)
C11	2i	0.507(7)	0.5147(3)	0.3482(2)	0.2793(1)	0.0654(9)
C12	2i	0.91(8)	0.2099(6)	0.5190(6)	0.3467(3)	0.080(2)
C13	2i	0.522(6)	0.2521(2)	0.4143(2)	0.1383(1)	0.0447(7)
C21	2i	0.617(6)	0.9924(3)	0.8915(3)	0.3544(1)	0.0471(8)
C22	2i	0.862(7)	0.7061(5)	1.0812(4)	0.4088(2)	0.055(2)
C23	2i	0.554(6)	0.6413(3)	0.7247(2)	0.4678(1)	0.0518(8)
H11A ^{b)}	2i	0.507(7)	0.58130	0.33290	0.22640	0.0980
H11B ^{b)}	2i	0.507(7)	0.41460	0.23100	0.28580	0.0980
H11C ^{b)}	2i	0.507(7)	0.60580	0.39700	0.33290	0.0980
H12A ^{b)}	2i	0.91(8)	0.26960	0.55010	0.40820	0.1190
H12B ^{b)}	2i	0.91(8)	0.10500	0.39810	0.33740	0.1190
H12C ^{b)}	2i	0.91(8)	0.16020	0.60690	0.33670	0.1190
H13A ^{b)}	2i	0.522(6)	0.16380	0.46860	0.12830	0.0670
H13B ^{b)}	2i	0.522(6)	0.18030	0.28350	0.13340	0.0670
H13C ^{b)}	2i	0.522(6)	0.34450	0.43900	0.09320	0.0670
H21A ^{b)}	2i	0.617(6)	1.06580	0.94330	0.41310	0.0710
H21B ^{b)}	2i	0.617(6)	1.04900	0.97310	0.31200	0.0710
H21C ^{b)}	2i	0.617(6)	0.99460	0.77450	0.33230	0.0710
H22A ^{b)}	2i	0.862(7)	0.57260	1.06000	0.41460	0.0830
H22B ^{b)}	2i	0.862(7)	0.75920	1.16320	0.36620	0.0830
H22C ^{b)}	2i	0.862(7)	0.77950	1.13530	0.46740	0.0830
H23A ^{b)}	2i	0.554(6)	0.51000	0.70470	0.47880	0.0780
H23B ^{b)}	2i	0.554(6)	0.72660	0.79590	0.52180	0.0780
H23C ^{b)}	2i	0.554(6)	0.64890	0.60830	0.45290	0.0780
N2	2i	1	0.4680(3)	0.8119(3)	0.1223(2)	0.0174(5)
C3	2i	1	0.3631(4)	0.8895(4)	0.1661(2)	0.0238(7)
C4	2i	1	0.2213(5)	0.9133(5)	0.1215(2)	0.0307(8)
C5	2i	1	0.1850(5)	0.8564(4)	0.0301(2)	0.0302(7)
C6	2i	1	0.2935(5)	0.7794(4)	-0.0149(2)	0.0268(7)

Fortsetzung Tab. 12.12

C7	2i	1	0.4346(4)	0.7598(4)	0.0326(2)	0.0219(6)
H3 ^{c)}	2i	1	0.391(5)	0.921(4)	0.221(2)	0.026(9)
H4 ^{c)}	2i	1	0.158(5)	0.964(5)	0.154(3)	0.04(1)
H5 ^{c)}	2i	1	0.086(5)	0.868(5)	-0.002(2)	0.031(9)
H6 ^{c)}	2i	1	0.274(5)	0.741(4)	-0.073(2)	0.024(8)
H7 ^{c)}	2i	1	0.506(5)	0.706(4)	0.004(2)	0.027(9)

^{a)} U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors mit

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha] \quad [282];$$

^{b)} mittels „Reiter“-Modell generiert;

^{c)} isotrop verfeinert.

Tab. 12.13: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] von **Vb**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.021(2)	0.015(2)	0.024(2)	0.006(1)	-0.003(1)	0.002(1)
Cl1	0.0177(3)	0.0173(3)	0.0252(4)	0.0025(3)	-0.0024(3)	0.0047(3)
Cl2	0.0259(4)	0.0247(4)	0.0334(4)	0.0138(3)	-0.0028(3)	-0.0030(3)
N1	0.024(1)	0.019(1)	0.024(1)	0.006(1)	-0.001(1)	0.007(1)
Si1	0.0394(6)	0.0204(4)	0.0322(5)	0.0001(4)	-0.0049(4)	0.0109(4)
Si2	0.0393(5)	0.0269(5)	0.0209(5)	0.0100(4)	-0.0067(4)	0.0037(4)
Cl11	0.098(2)	0.0256(9)	0.061(1)	0.0159(9)	-0.032(1)	0.0097(8)
Cl12	0.057(3)	0.096(4)	0.058(3)	-0.005(2)	0.011(2)	0.039(2)
Cl13	0.040(1)	0.0275(8)	0.048(1)	-0.0074(6)	-0.0122(7)	0.0163(7)
Cl21	0.044(1)	0.054(1)	0.041(1)	0.0192(9)	-0.0138(8)	0.0096(8)
Cl22	0.093(3)	0.043(2)	0.030(2)	0.031(2)	0.002(2)	0.003(1)
Cl23	0.076(2)	0.041(1)	0.030(1)	0.0130(9)	-0.0028(8)	0.0160(7)
C11	0.098(2)	0.0256(9)	0.061(1)	0.0159(9)	-0.032(1)	0.0097(8)
C12	0.057(3)	0.096(4)	0.058(3)	-0.005(2)	0.011(2)	0.039(2)
C13	0.040(1)	0.0275(8)	0.048(1)	-0.0074(6)	-0.0122(7)	0.0163(7)
C21	0.044(1)	0.054(1)	0.041(1)	0.0192(9)	-0.0138(8)	0.0096(8)
C22	0.093(3)	0.043(2)	0.030(2)	0.031(2)	0.002(2)	0.003(1)
C23	0.076(2)	0.041(1)	0.030(1)	0.0130(9)	-0.0028(8)	0.0160(7)
N2	0.014(1)	0.014(1)	0.021(1)	0.0026(9)	-0.001(1)	0.0031(9)
C3	0.020(2)	0.025(2)	0.025(1)	0.008(1)	0.001(1)	0.002(1)
C4	0.022(2)	0.032(2)	0.040(2)	0.013(1)	0.002(1)	0.005(1)
C5	0.020(2)	0.029(2)	0.039(2)	0.007(1)	-0.007(1)	0.009(1)
C6	0.030(2)	0.021(2)	0.023(2)	0.003(1)	-0.006(2)	0.006(1)
C7	0.023(2)	0.017(1)	0.024(2)	0.006(1)	-0.001(1)	0.004(1)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Tab. 12.14: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}} [\text{Å}^2]$ von **Vd**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
B1	4e	1	0.2415(2)	0.4354(2)	0.3069(2)	0.0170(3)
N1	4e	1	0.2796(1)	0.2713(2)	0.3450(1)	0.0151(3)
Si1	4e	1	0.20101(4)	0.13631(6)	0.37563(4)	0.0166(1)
Si2	4e	1	0.39001(4)	0.20645(6)	0.32905(4)	0.0176(1)
Cl1	4e	0.127(4)	0.3216(1)	0.5674(2)	0.2858(1)	0.0259(5)
Cl2	4e	0.957(4)	0.13393(3)	0.41671(6)	0.19040(3)	0.0216(1)
Cl11	4e	0.945(4)	0.14637(3)	-0.02046(5)	0.25966(3)	0.0218(1)
Cl12	4e	0.043(4)	0.2635(2)	0.0126(2)	0.4841(1)	0.0278(7)
Cl21	4e	0.792(4)	0.38650(4)	0.21685(7)	0.18330(4)	0.0253(2)
Cl22	4e	0.133(5)	0.5015(1)	0.3215(2)	0.4043(2)	0.0397(7)
Cl23	4e	0.129(4)	0.4153(1)	-0.0113(2)	0.3555(1)	0.0310(6)
C1	4e	0.873(4)	0.3216(1)	0.5674(2)	0.2858(1)	0.0259(5)
C2	4e	0.043(4)	0.13393(3)	0.41671(6)	0.19040(3)	0.0216(1)
C11	4e	0.055(4)	0.14637(3)	-0.02046(5)	0.25966(3)	0.0218(1)
C12	4e	0.957(4)	0.2635(2)	0.0126(2)	0.4841(1)	0.0278(7)
C13	4e	1	0.0875(2)	0.2199(2)	0.3971(2)	0.0244(4)
C21	4e	0.208(4)	0.38650(4)	0.21685(7)	0.18330(4)	0.0253(2)
C22	4e	0.867(4)	0.5015(1)	0.3215(2)	0.4043(2)	0.0398(7)
C23	4e	0.871(5)	0.4154(1)	-0.0113(2)	0.3555(1)	0.0310(6)
H1A	4e	0.873(4)	0.282(2)	0.660(4)	0.261(2)	0.038(9)
H1B	4e	0.873(4)	0.352(2)	0.525(4)	0.238(2)	0.026(7)
H1C	4e	0.873(4)	0.371(2)	0.590(3)	0.346(2)	0.023(7)
H12A ^{b)}	4e	1	0.284(3)	-0.088(5)	0.466(3)	0.0820
H12B ^{b)}	4e	1	0.229(3)	0.002(5)	0.522(3)	0.0820
H12C ^{b)}	4e	1	0.331(3)	0.063(5)	0.524(3)	0.0820
H13A ^{c)}	4e	1	0.052(2)	0.280(4)	0.347(2)	0.039(8)
H13B ^{c)}	4e	1	0.049(2)	0.136(4)	0.407(2)	0.042(8)
H13C ^{c)}	4e	1	0.105(2)	0.283(4)	0.457(2)	0.043(8)
H22A ^{c)}	4e	1	0.506(2)	0.431(4)	0.372(2)	0.054(9)
H22B ^{c)}	4e	1	0.564(3)	0.263(4)	0.397(2)	0.055(9)
H22C ^{c)}	4e	1	0.501(2)	0.321(3)	0.465(2)	0.023(7)
H23A ^{c)}	4e	0.871(4)	0.360(2)	-0.079(4)	0.326(2)	0.033(8)
H23B ^{c)}	4e	0.871(4)	0.478(2)	-0.034(4)	0.336(2)	0.031(8)
H23C ^{c)}	4e	0.871(4)	0.436(2)	-0.027(4)	0.432(2)	0.032(8)
N2	4e	1	0.1972(1)	0.5216(2)	0.3877(1)	0.0158(3)
C3	4e	1	0.2544(1)	0.5187(2)	0.4807(1)	0.0185(3)
C4	4e	1	0.2270(1)	0.5934(2)	0.5546(1)	0.0213(3)
C5	4e	1	0.1376(2)	0.6737(2)	0.5328(2)	0.0234(4)
C6	4e	1	0.0800(2)	0.6780(2)	0.4377(2)	0.0237(4)
C7	4e	1	0.1115(1)	0.6020(2)	0.3666(1)	0.0204(3)
H3 ^{c)}	4e	1	0.313(2)	0.463(3)	0.492(2)	0.027(6)

Fortsetzung Tab. 12.14

H4 ^{c)}	4e	1	0.275(2)	0.592(3)	0.620(2)	0.029(7)
H5 ^{c)}	4e	1	0.119(2)	0.725(3)	0.583(2)	0.035(7)
H6 ^{c)}	4e	1	0.020(2)	0.728(3)	0.420(2)	0.033(7)
H7 ^{c)}	4e	1	0.077(2)	0.601(3)	0.303(2)	0.032(7)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [282];

b) in Fourier-Karte gefunden, Bindungsabstand fixiert;

c) isotrop verfeinert.

Tab. 12.15: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] von **Vd**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0175(8)	0.0166(8)	0.0161(8)	0.0015(6)	0.0035(6)	0.0007(6)
Cl1	0.0276(8)	0.0215(7)	0.0298(8)	0.0033(5)	0.0103(6)	0.0040(5)
Cl2	0.0193(2)	0.0247(2)	0.0179(2)	0.0014(2)	0.0005(2)	-0.0004(2)
N1	0.0129(6)	0.0142(6)	0.0183(6)	-0.0005(5)	0.0045(5)	0.0006(5)
Si1	0.0170(2)	0.0147(2)	0.0192(2)	-0.0023(2)	0.0067(2)	-0.0014(2)
Si2	0.0133(2)	0.0173(2)	0.0217(2)	-0.0008(2)	0.0044(2)	-0.0026(2)
Cl11	0.0206(2)	0.0211(2)	0.0231(2)	-0.0054(2)	0.00545(2)	-0.0063(2)
Cl12	0.036(1)	0.023(1)	0.024(1)	-0.0029(7)	0.0078(7)	0.0039(6)
Cl21	0.0275(3)	0.0255(3)	0.0260(3)	-0.0024(2)	0.0127(2)	-0.0015(2)
Cl22	0.0197(8)	0.0329(9)	0.062(2)	-0.0010(6)	0.0038(7)	0.0030(8)
Cl23	0.0274(9)	0.0225(8)	0.045(1)	0.0058(5)	0.0132(7)	0.0041(6)
C1	0.0276(8)	0.0215(7)	0.0298(8)	0.0033(5)	0.0103(6)	0.0040(5)
C2	0.0193(2)	0.0247(2)	0.0179(2)	0.0014(2)	0.0005(2)	-0.0004(2)
C11	0.0206(2)	0.0211(2)	0.0231(2)	-0.0054(2)	0.0055(2)	-0.0063(2)
C12	0.036(1)	0.023(1)	0.024(1)	-0.0029(7)	0.0078(7)	0.0039(6)
C13	0.0211(9)	0.0209(8)	0.035(1)	-0.0046(7)	0.0146(8)	-0.0041(8)
C21	0.0275(3)	0.0255(3)	0.0260(3)	-0.0024(2)	0.0127(2)	-0.0015(2)
C22	0.0197(8)	0.0329(9)	0.062(2)	-0.0010(6)	0.0038(7)	0.0030(8)
C23	0.0274(9)	0.0225(8)	0.045(1)	0.0058(5)	0.0132(7)	0.0041(6)
N2	0.0148(6)	0.0142(6)	0.0180(6)	0.0003(5)	0.0038(5)	0.0011(5)
C3	0.0166(7)	0.0180(7)	0.0195(8)	0.0026(6)	0.0030(6)	0.0003(6)
C4	0.0225(8)	0.0217(8)	0.0201(8)	0.0028(7)	0.0065(7)	0.0004(6)
C5	0.0262(9)	0.0224(8)	0.0245(9)	0.0046(7)	0.0120(7)	0.0011(7)
C6	0.0217(9)	0.0239(9)	0.0270(9)	0.0087(7)	0.0092(7)	0.0047(7)
C7	0.0166(8)	0.0206(8)	0.0226(8)	0.0044(6)	0.0034(6)	0.0032(6)

a) der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

12.1.4 Kristallographische Daten von **Vla** [(SiCl₃)NBCl·Py]₂ und **Vlb** [(SiCl₂(CH₃))NBCl·Py]₂ (Vlb)

Tab. 12.16: Übersicht kristallographischer Daten von **Vla** und **Vlb**.

Verbindung		Vla	Vlb
Summenformel		B ₂ Si ₂ Cl _{7.98} N ₄ C _{19.11} H ₁₀	B ₂ Si ₂ Cl ₆ N ₄ C _{19.69} H ₁₆
Formelgewicht / g·mol ⁻¹		656.32	599.14
Kristallsystem		triklin	triklin
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten / Å	a	8.2193(9)	8.2530(6)
	b	8.4051(9)	8.3535(6)
	c	10.8759(12)	10.8041(7)
Winkel / °	α	99.389(2)	94.114(1)
	β	97.353(2)	102.530(1)
	γ	98.605(2)	97.617(1)
Zellvolumen / Å ³		723.94(47)	716.80
Formeleinheit (Z)		1	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³		1.505(1)	1.388
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹		0.88	0.70
F(000)		326.3	302.1
<i>hkl</i> -Bereich		-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 16
Θ-Bereich / °		2.49-33.23	2.47-33.34
T / K		100	100
gemessene Reflexe		11435	11047
unabhängige Reflexe		5526	5559
Parameter		193	185
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0273, 0.0389	0.0229, 0.0393
GOOF		1.050	1.035
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]		0.0534	0.0532
<i>R</i> ₁ (alle Reflexe)		0.0757	0.0673
<i>wR</i> ₂		0.1655	0.1391
Δρ _{max} , Δρ _{min} / e·Å ⁻³		0.86, -0.61	0.90, -0.70
Diffraktometer		SMART APEX II, Bruker AXS	SMART APEX II, Bruker AXS
Monochromator		Graphit	Graphit
Strahlung, λ / pm		MoK _α , 71.073	MoK _α , 71.073
Scan-Typ		φ, ω	φ, ω
Absorptionskorrektur		semi-empirisch	semi-empirisch
Verfeinerungsmethode		full-marix least-squares	full-marix least-squares

Tab. 12.17: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ [\AA^2] von **Vla**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
B1	2i	1	0.5114(2)	0.6228(2)	0.5393(2)	0.0180(3)
N1	2i	1	0.4823(2)	0.4679(2)	0.5925(1)	0.0185(3)
N2	2i	1	0.6848(2)	0.7423(2)	0.6021(1)	0.0193(3)
Si1	2i	1	0.40219(8)	0.42125(7)	0.71548(5)	0.0264(2)
Cl1	2i	1	0.34214(5)	0.75168(5)	0.55025(5)	0.0255(1)
Cl11	2i	0.86(2)	0.4618(6)	0.2068(5)	0.7583(2)	0.0378(5)
Cl18	2i	0.14(2)	0.501(2)	0.238(2)	0.771(1)	0.0378(5)
Cl12	2i	0.620(4)	0.4500(2)	0.6051(2)	0.8636(1)	0.0437(4)
Cl16	2i	0.379(3)	0.5250(4)	0.6018(3)	0.8709(2)	0.0437(4)
Cl13	2i	0.672(4)	0.1376(2)	0.3702(2)	0.6759(1)	0.0324(3)
Cl17	2i	0.321(3)	0.1699(3)	0.3971(3)	0.7223(3)	0.0324(3)
C1	2i	1	0.7111(3)	0.9032(2)	0.6036(2)	0.0327(5)
C2	2i	1	0.8659(3)	0.9988(3)	0.6433(3)	0.0436(7)
C3	2i	1	0.9987(3)	0.9282(3)	0.6840(2)	0.0304(4)
C4	2i	1	0.9719(3)	0.7628(3)	0.6839(2)	0.0285(4)
C5	2i	1	0.8141(2)	0.6723(2)	0.6426(2)	0.0270(4)
H1 ^{b)}	2i	1	0.624(5)	0.942(4)	0.578(3)	0.052(9)
H2 ^{b)}	2i	1	0.875(5)	1.121(5)	0.646(4)	0.07(1)
H3 ^{b)}	2i	1	1.100(4)	0.992(4)	0.714(3)	0.035(7)
H4 ^{b)}	2i	1	1.061(4)	0.717(4)	0.703(3)	0.043(8)
H5 ^{b)}	2i	1	0.792(4)	0.559(4)	0.648(3)	0.045(8)
C100 ^{c)}	2i	0.75(2)	0.0946(8)	0.0322(7)	1.0043(5)	0.050(2)
C101 ^{c)}	2i	0.58(1)	0.1020(6)	0.1835(6)	0.9942(4)	0.041(2)
C102 ^{c)}	2i	0.88(2)	0.2334(9)	-0.049(1)	1.0093(6)	0.087(3)
C103 ^{c)}	2i	0.52(1)	-0.0365(8)	0.2573(8)	0.9891(6)	0.052(2)
C104 ^{c)}	2i	0.62(2)	0.189(1)	-0.171(1)	1.0083(7)	0.077(3)
C105 ^{c)}	2i	0.61(2)	-0.022(2)	0.441(2)	0.977(1)	0.132(6)
C106 ^{c)}	2i	0.35(2)	0.049(2)	0.079(2)	0.987(1)	0.048(4)
C107 ^{c)}	2i	0.25(2)	0.191(2)	0.016(2)	0.993(1)	0.036(4)

^{a)} U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors mit

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha] \quad [282];$$

^{b)} isotrop verfeinert;

^{c)} Kohlenstoff-Atome von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen, nur isotrop verfeinert.

Tab. 12.18: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] in **Vla**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0167(8)	0.0164(7)	0.0253(9)	0.0034(6)	0.0044(6)	0.0070(6)
N1	0.0195(6)	0.0154(6)	0.0219(7)	0.0015(5)	0.0050(5)	0.0073(5)
N2	0.0188(6)	0.0167(6)	0.0233(7)	0.0018(5)	0.0047(5)	0.0062(5)
Si1	0.0379(3)	0.0187(2)	0.0262(3)	0.0043(2)	0.0132(2)	0.0094(2)
Cl1	0.0202(2)	0.0211(2)	0.0390(3)	0.0074(1)	0.0082(2)	0.0101(2)
Cl11	0.046(1)	0.0333(8)	0.0437(5)	0.0117(8)	0.0116(6)	0.0266(5)
Cl18	0.046(1)	0.0333(8)	0.0437(5)	0.0117(8)	0.0116(6)	0.0266(5)
Cl12	0.0569(9)	0.0406(4)	0.0263(4)	-0.0049(7)	0.0071(6)	-0.0029(3)
Cl16	0.0569(9)	0.0406(4)	0.0263(4)	-0.0049(7)	0.0071(6)	-0.0029(3)
Cl13	0.0236(5)	0.0262(5)	0.0503(9)	0.0010(3)	0.0145(5)	0.0117(5)
Cl17	0.0236(5)	0.0262(5)	0.0503(9)	0.0010(3)	0.0145(5)	0.0117(5)
C1	0.0262(9)	0.0189(8)	0.051(1)	0.0007(7)	-0.0066(9)	0.0121(8)
C2	0.033(1)	0.0207(9)	0.071(2)	-0.0040(8)	-0.012(1)	0.015(1)
C3	0.0238(9)	0.0275(9)	0.036(1)	-0.0038(7)	-0.0003(7)	0.0071(8)
C4	0.0201(8)	0.0250(9)	0.039(1)	0.0049(7)	0.0022(7)	0.0040(8)
C5	0.0211(8)	0.0184(8)	0.041(1)	0.0039(6)	0.0029(7)	0.0058(7)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Tab. 12.19: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren U_{eq} ^{a)} [\AA^2] von **Vlb**.

Atom	Wyckoff-Position	s.o.f.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
B1	2i	1	0.1261(2)	0.0134(2)	0.5408(2)	0.0174(3)
N1	2i	1	0.0292(2)	0.0157(2)	0.4058(1)	0.0174(3)
N2	2i	1	0.2447(2)	0.1842(2)	0.5975(1)	0.0174(3)
Si1	2i	1	0.06132(6)	0.09135(6)	0.27409(5)	0.0201(1)
Cl1	2i	1	0.26715(5)	-0.14926(5)	0.56657(5)	0.0223(1)
Cl11	2i	1	0.11551(7)	0.34365(6)	0.29618(6)	0.0321(1)
Cl12	2i	1	0.27653(7)	0.02385(8)	0.23269(5)	0.0361(1)
C13	2i	1	-0.1179(3)	0.0334(3)	0.1366(2)	0.0324(5)
C1	2i	1	0.4081(2)	0.2120(2)	0.5945(2)	0.0222(3)
C2	2i	1	0.5028(3)	0.3644(2)	0.6298(2)	0.0267(4)
C3	2i	1	0.4287(3)	0.4918(2)	0.6695(2)	0.0240(4)
C4	2i	1	0.2602(3)	0.4628(2)	0.6720(2)	0.0251(4)
C5	2i	1	0.1718(2)	0.3081(2)	0.6357(2)	0.0230(3)
H13A ^{b)}	2i	1	-0.131(4)	-0.072(5)	0.121(3)	0.05(1)
H13B ^{b)}	2i	1	-0.101(4)	0.073(4)	0.063(3)	0.050(9)
H13C ^{b)}	2i	1	-0.214(5)	0.068(5)	0.159(4)	0.06(1)
H1 ^{b)}	2i	1	0.447(4)	0.122(4)	0.569(3)	0.048(9)
H2 ^{b)}	2i	1	0.612(4)	0.375(4)	0.626(3)	0.039(8)
H3 ^{b)}	2i	1	0.488(3)	0.596(3)	0.689(3)	0.028(7)
H4 ^{b)}	2i	1	0.205(4)	0.547(4)	0.697(3)	0.038(8)

Fortsetzung Tab. 12.19

H5 ^{b)}	2i	1	0.057(4)	0.284(3)	0.633(3)	0.030(7)
C100 ^{c)}	2i	0.62(2)	0.4527(9)	0.6904(8)	1.0039(6)	0.064(2)
C101 ^{c)}	2i	0.49(2)	0.596(1)	0.6274(7)	0.9852(5)	0.032(2)
C102 ^{c)}	2i	0.53(2)	0.683(1)	0.5803(9)	0.9795(7)	0.058(2)
C103 ^{c)}	2i	0.57(3)	0.685(2)	0.414(1)	0.9780(7)	0.064(3)
C104 ^{c)}	2i	0.53(2)	0.542(1)	0.6387(6)	0.9984(5)	0.034(2)
C105 ^{c)}	2i	0.46(1)	0.5973(7)	0.4656(7)	0.9850(5)	0.033(2)
C106 ^{c)}	2i	0.65(3)	0.757(2)	0.3984(9)	0.9662(7)	0.072(3)

^{a)} U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors mit

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha] \quad [282];$$

^{b)} isotrop verfeinert;

^{c)} Kohlenstoff-Atome von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen, nur isotrop verfeinert.

Tab. 12.20: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] in **VIIb**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0153(8)	0.0175(8)	0.0193(8)	0.0016(6)	0.0041(6)	0.0021(6)
N1	0.0145(6)	0.0186(6)	0.0186(6)	0.0009(5)	0.0040(5)	0.0021(5)
N2	0.0161(6)	0.0166(6)	0.0190(6)	0.0010(5)	0.0036(5)	0.0020(5)
Si1	0.0178(2)	0.0243(2)	0.0184(2)	0.0018(2)	0.0049(2)	0.0040(2)
Cl1	0.0192(2)	0.0182(2)	0.0308(2)	0.0049(1)	0.0063(2)	0.0055(2)
Cl11	0.0313(3)	0.0254(2)	0.0398(3)	-0.0022(2)	0.0095(2)	0.0118(2)
Cl12	0.0299(3)	0.0562(4)	0.0302(3)	0.0169(2)	0.0159(2)	0.0113(2)
C13	0.029(1)	0.044(1)	0.0205(9)	0.0008(9)	-0.0002(8)	0.0040(8)
C1	0.0172(7)	0.0207(8)	0.0284(9)	0.0007(6)	0.0061(6)	0.0007(7)
C2	0.0189(8)	0.0250(9)	0.034(1)	-0.0024(6)	0.0065(7)	-0.0009(7)
C3	0.0250(9)	0.0194(8)	0.0249(8)	-0.0024(6)	0.0040(7)	0.0008(6)
C4	0.0271(9)	0.0182(8)	0.0306(9)	0.0031(6)	0.0089(7)	0.0015(7)
C5	0.0207(8)	0.0190(8)	0.0299(9)	0.0022(6)	0.0074(7)	0.0022(7)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

12.1.5 Kristallographische Daten von **XIb** [(SiF₂(CH₃))NBF₃]₃ und **XIc** [(SiF(CH₃)₂)NBF₃]₃

Tab. 12.21: Übersicht kristallographischer Daten von **XIb** und **XIc**.

Verbindung	XIb	XIc
Summenformel	B ₃ N ₃ Si ₃ F ₉ C ₃ H ₉	B ₃ N ₃ Si ₃ F ₆ C ₆ H ₁₈
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	374.83	362.93
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 ₁ (Nr. 31)	<i>Cc</i> (Nr. 9)
Gitterkonstanten / Å		
a	16.759(3)	8.6759(8)
b	8.8100(18)	18.6165(18)
c	4.8373(10)	10.279(1)
Winkel / °		
β	90	91.858(2)
Zellvolumen / Å ³	714.21(24)	1659.34(29)
Formeleinheiten (Z)	2	4
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.743(1)	1.453(1)
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.42	0.34
F(000)	372	744
<i>hkl</i> -Bereich	-37 ≤ h ≤ 36, -19 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 10	-13 ≤ h ≤ 13, -29 ≤ k ≤ 29, -16 ≤ l ≤ 16
Θ-Bereich / °	2.42-52.56	2.18-34.48
T / K	100	100
gemessene Reflexe	49097	14253
unabhängige Reflexe	8385	6821
Parameter	122	262
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ	0.0474, 0.0312	0.0223, 0.0334
GOOF	1.007	1.011
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0310	0.0295
<i>R</i> ₁ (all)	0.0508	0.0354
<i>wR</i> ₂	0.0741	0.0667
Δρ _{max} , Δρ _{min} / e·Å ⁻³	0.45, -0.31	0.39, -0.19
Flack x	0.0578(5)	0.0122(57)
Diffraktometer	SMART APEX I, Bruker AXS	SMART APEX II, Bruker AXS
Monochromator	Graphit	Graphit
Strahlung, λ / pm	MoK _α , 71.073	MoK _α , 71.073
Scan-Typ	φ, ω	φ, ω
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Verfeinerungsmethode	full-marix least-squares	full-marix least-squares

Tab. 12.22: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ [\AA^2] von **XIb**.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}$
B1	2a	½	0.8230(1)	1.1891(1)	0.0147(1)
B2	4b	0.42651(4)	0.62885(7)	0.9332(1)	0.01460(8)
N1	4b	0.42468(3)	0.75909(5)	1.1116(1)	0.01395(6)
N2	2a	½	0.56846(7)	0.8263(2)	0.01437(9)
Si1	4b	0.33764(1)	0.84390(2)	1.23062(4)	0.01456(3)
Si2	2a	½	0.40742(3)	0.61988(5)	0.01578(4)
F1	2a	½	0.94849(7)	1.3470(2)	0.0233(1)
F2	4b	0.35850(2)	0.55902(5)	0.8662(1)	0.02240(8)
F11	4b	0.33831(3)	1.01483(5)	1.1300(1)	0.02284(7)
F12	4b	0.34676(3)	0.85552(6)	1.55635(9)	0.02473(9)
F21	4b	0.42602(3)	0.41896(5)	0.4176(1)	0.02391(8)
C13	4b	0.24364(4)	0.75284(9)	1.1427(2)	0.0244(1)
C22	2a	½	0.2296(1)	0.8117(2)	0.0294(2)
H13A ^{b)}	4b	0.2340(11)	0.740(2)	0.955(5)	0.055(5)
H13B ^{b)}	4b	0.2035(11)	0.799(2)	1.240(4)	0.043(4)
H13C ^{b)}	4b	0.2441(11)	0.656(2)	1.230(4)	0.046(4)
H22A ^{b)}	4b	0.4547(11)	0.231(2)	0.939(4)	0.047(5)
H22B ^{b)}	2a	½	0.133(3)	0.690(6)	0.043(6)

^{a)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{12} + U_{13})$;

^{b)} isotrop verfeinert.

Tab. 12.23: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] in **XIb**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0152(3)	0.0137(3)	0.0153(3)	0.00000	0.00000	-0.0035(2)
B2	0.0143(2)	0.0135(2)	0.0160(2)	-0.0002(2)	-0.0010(2)	-0.0032(2)
N1	0.0132(1)	0.0136(1)	0.0150(2)	0.0006(1)	-0.0001(1)	-0.0024(1)
N2	0.0152(2)	0.0132(2)	0.0147(2)	0.00000	0.00000	-0.0037(2)
Si1	0.01405(5)	0.01545(5)	0.01418(5)	0.00184(4)	0.00115(5)	-0.00095(5)
Si2	0.02049(9)	0.01361(8)	0.01324(8)	0.00000	0.00000	-0.00349(7)
F1	0.0195(2)	0.0209(2)	0.0296(3)	0.00000	0.00000	-0.0144(2)
F2	0.0148(1)	0.0220(2)	0.0303(2)	-0.0024(1)	-0.0014(1)	-0.0104(2)
F11	0.0248(2)	0.0160(1)	0.0278(2)	0.0047(1)	0.0022(2)	0.0010(1)
F12	0.0252(2)	0.0343(2)	0.0147(2)	0.0053(2)	0.0024(1)	-0.0025(1)
F21	0.0252(2)	0.0273(2)	0.0192(2)	-0.0012(1)	-0.0050(2)	-0.0069(2)
C13	0.0153(2)	0.0280(3)	0.0298(3)	-0.0010(2)	0.0031(2)	-0.0061(2)
C22	0.0521(7)	0.0143(3)	0.0217(4)	0.00000	0.00000	-0.0023(3)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Tab. 12.24: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}}^{\text{a)}}$ [\AA^2] von **Xlc**.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}$
B1	4a	1.0506(2)	0.95401(7)	0.4768(1)	0.0181(2)
B2	4a	0.8532(2)	0.89571(7)	0.6015(1)	0.0200(2)
B3	4a	0.8794(2)	1.02601(7)	0.6097(1)	0.0188(2)
N1	4a	0.9779(1)	0.88869(5)	0.5144(1)	0.0176(2)
N2	4a	0.7955(1)	0.96312(5)	0.6469(1)	0.0184(2)
N3	4a	1.0017(1)	1.02343(5)	0.51940(9)	0.0304(2)
Si1	4a	1.03557(4)	0.80175(2)	0.46962(3)	0.01882(6)
Si2	4a	0.63460(4)	0.96182(2)	0.74643(3)	0.01990(7)
Si3	4a	1.09889(3)	1.09901(2)	0.46014(3)	0.01617(6)
F1	4a	1.17165(9)	0.95149(4)	0.39880(9)	0.0280(2)
F2	4a	0.7848(1)	0.83525(4)	0.64222(9)	0.0304(2)
F3	4a	0.8458(1)	1.08928(4)	0.66411(9)	0.0306(2)
F11	4a	0.8852(1)	0.76596(4)	0.40250(9)	0.0326(2)
F21	4a	0.68645(9)	0.91828(5)	0.87548(8)	0.0298(2)
F31	4a	1.09729(9)	1.08886(4)	0.30497(7)	0.0245(2)
C12	4a	1.0930(2)	0.74801(7)	0.6135(1)	0.0260(2)
C13	4a	1.1841(2)	0.80236(7)	0.3461(1)	0.0280(3)
C22	4a	0.5778(2)	1.05225(8)	0.7992(1)	0.0265(3)
C23	4a	0.4728(2)	0.91169(9)	0.6685(1)	0.0279(3)
C32	4a	1.3017(1)	1.09808(7)	0.5184(1)	0.0236(2)
C33	4a	1.0014(2)	1.18496(7)	0.4887(1)	0.0261(3)
H12A ^{b)}	4a	1.176(3)	0.770(1)	0.660(2)	0.047(6)
H12B ^{b)}	4a	1.127(2)	0.701(1)	0.591(2)	0.040(5)
H12C ^{b)}	4a	1.004(3)	0.742(1)	0.668(2)	0.043(6)
H13A ^{b)}	4a	1.198(2)	0.752(1)	0.316(2)	0.038(5)
H13B ^{b)}	4a	1.152(2)	0.833(1)	0.274(2)	0.041(5)
H13C ^{b)}	4a	1.284(2)	0.823(1)	0.383(2)	0.040(5)
H22A ^{b)}	4a	0.557(3)	1.084(1)	0.720(2)	0.041(6)
H22B ^{b)}	4a	0.486(3)	1.047(1)	0.843(2)	0.052(7)
H22C ^{b)}	4a	0.655(3)	1.074(1)	0.858(2)	0.041(5)
H32A ^{b)}	4a	1.307(4)	1.105(2)	0.611(3)	0.075(8)
H32B ^{b)}	4a	1.352(2)	1.058(1)	0.495(2)	0.033(5)
H32C ^{b)}	4a	1.351(3)	1.139(1)	0.493(2)	0.050(6)
H33A ^{b)}	4a	0.897(3)	1.185(1)	0.457(2)	0.041(5)
H33B ^{b)}	4a	1.064(3)	1.222(1)	0.444(2)	0.043(6)
H33C ^{b)}	4a	0.997(3)	1.196(1)	0.575(2)	0.049(6)
H23A ^{b)}	4a	0.444(3)	0.929(1)	0.585(3)	0.054(7)
H23B ^{b)}	4a	0.383(3)	0.914(1)	0.719(2)	0.040(5)
H23C ^{b)}	4a	0.498(3)	0.861(1)	0.665(2)	0.052(6)

a) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [282];

b) isotrop verfeinert.

Tab. 12.25: Anisotrope Auslenkungsfaktoren^{a)} [\AA^2] in **Xlc**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	0.0170(5)	0.0170(5)	0.0205(5)	0.0004(4)	0.0046(4)	0.0018(4)
B2	0.0193(6)	0.0171(5)	0.0238(6)	0.0010(4)	0.0050(4)	0.0064(5)
B3	0.0178(5)	0.0187(5)	0.0201(5)	0.0017(4)	0.0041(4)	0.0004(4)
N1	0.0176(4)	0.0153(4)	0.0202(4)	0.0009(3)	0.0039(3)	0.0029(3)
N2	0.0147(4)	0.0205(4)	0.0204(4)	0.0019(3)	0.0049(3)	0.0039(3)
N3	0.0167(4)	0.0150(4)	0.0196(4)	-0.0001(3)	0.0045(3)	0.0018(3)
Si1	0.0226(1)	0.0142(1)	0.0197(1)	0.0007(1)	0.0009(1)	0.0009(1)
Si2	0.0150(1)	0.0277(2)	0.0172(1)	0.0027(1)	0.0044(1)	0.0061(1)
Si3	0.0155(1)	0.0151(1)	0.0180(1)	-0.0011(1)	0.0012(1)	0.0014(1)
F1	0.0271(4)	0.0189(3)	0.0391(4)	-0.0013(3)	0.0190(3)	-0.0027(3)
F2	0.0293(4)	0.0200(4)	0.0429(5)	-0.0004(3)	0.0159(3)	0.0101(3)
F3	0.0338(4)	0.0221(4)	0.0369(4)	-0.0017(3)	0.0182(4)	-0.0069(3)
F11	0.0336(4)	0.0225(4)	0.0410(5)	-0.0054(3)	-0.0088(4)	-0.0011(3)
F21	0.0239(4)	0.0423(5)	0.0232(4)	0.0037(3)	0.0037(3)	0.0161(3)
F31	0.0279(4)	0.0281(4)	0.0174(3)	-0.0064(3)	0.0013(3)	0.0030(3)
C12	0.0317(6)	0.0214(6)	0.0251(6)	0.0061(5)	0.0036(5)	0.0050(4)
C13	0.0397(7)	0.0224(6)	0.0223(5)	0.0057(5)	0.0085(5)	-0.0017(5)
C22	0.0216(6)	0.0347(7)	0.0237(6)	0.0051(5)	0.0067(5)	-0.0007(5)
C23	0.0194(6)	0.0371(7)	0.0273(6)	-0.0020(5)	0.0039(5)	0.0029(5)
C32	0.0187(5)	0.0229(6)	0.0291(6)	-0.0001(4)	-0.0009(4)	-0.0009(5)
C33	0.0249(6)	0.0170(5)	0.0364(7)	0.0029(4)	0.0009(5)	0.0028(5)

^{a)} der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

12.2 Ergänzende IR- und Raman-spektroskopische Daten

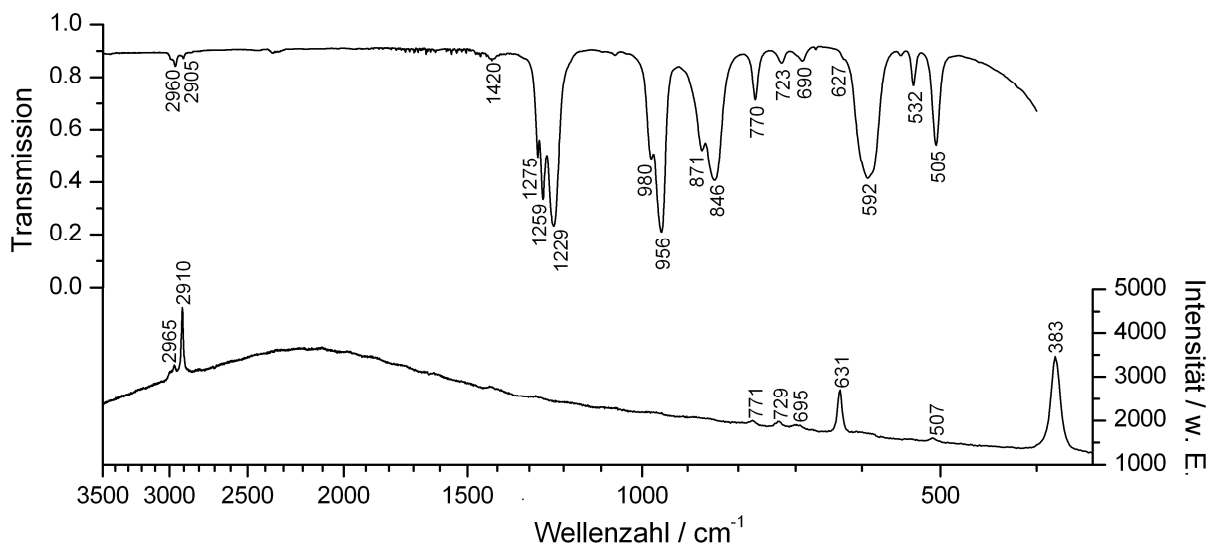


Abb. 12.1: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) der Verbindung **IIa**.

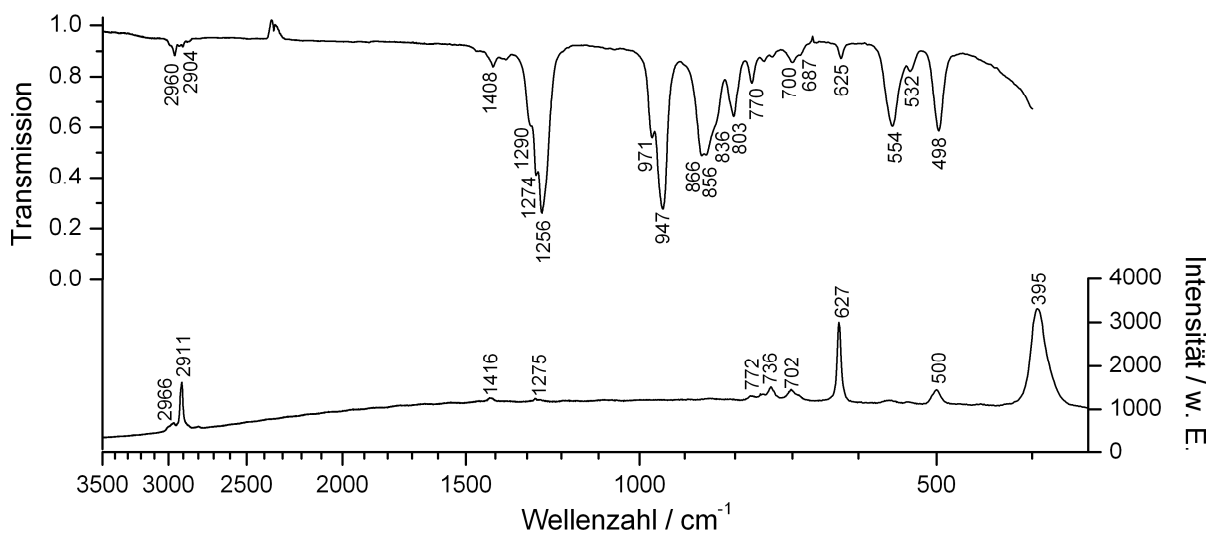


Abb. 12.2: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) der Verbindung **IIb**.

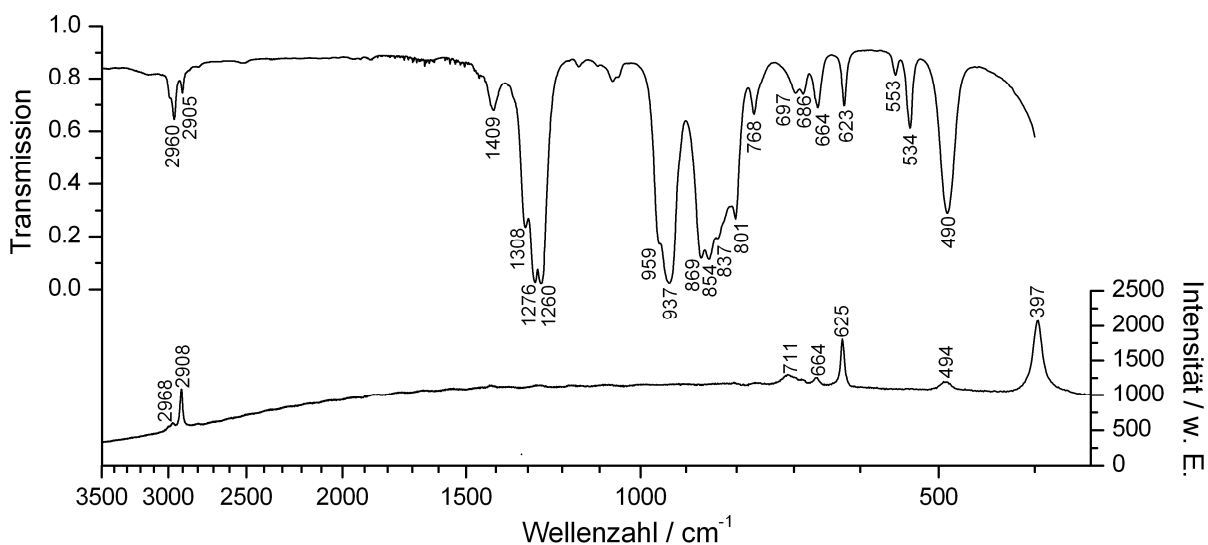


Abb. 12.3: IR- (*oben*) und Raman-Spektrum (*unten*) der Verbindung IIc.

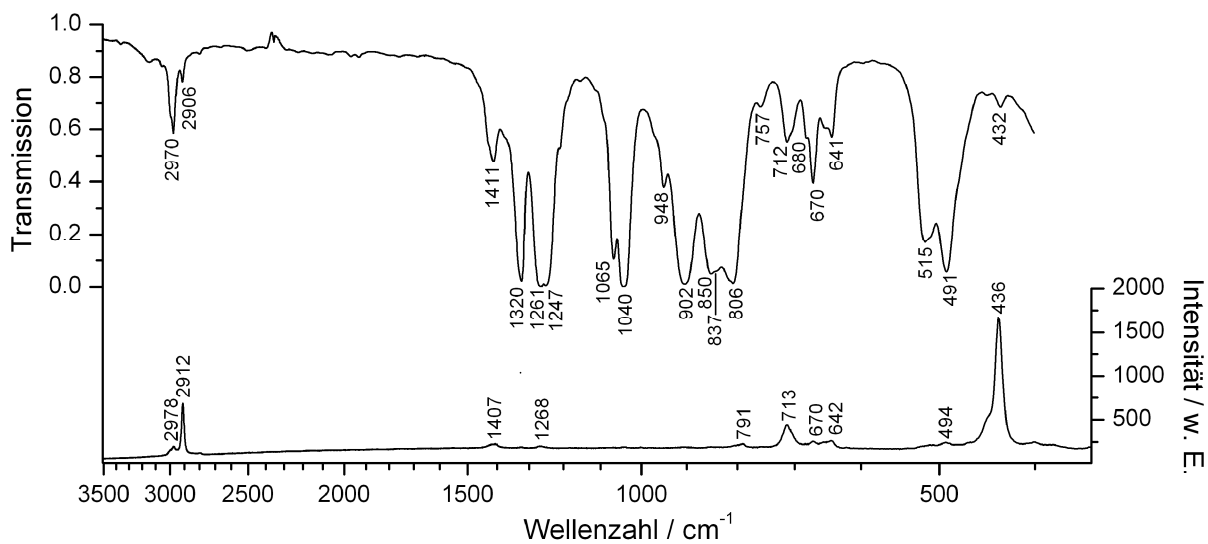


Abb. 12.4: IR- (*oben*) und Raman-Spektrum (*unten*) der Verbindung IIIc.

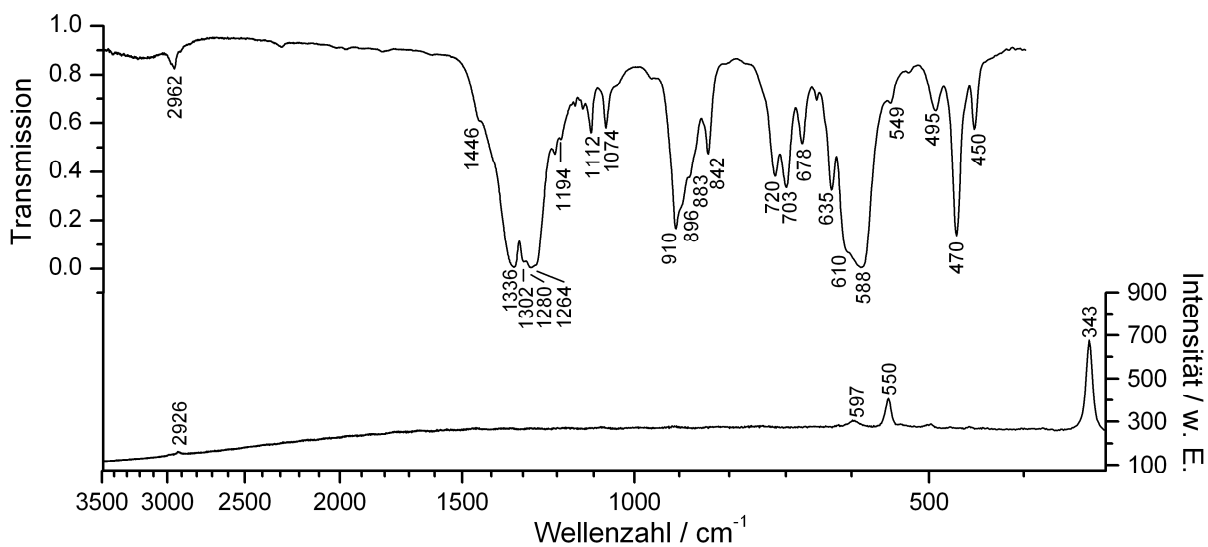


Abb. 12.5: IR- (*oben*) und Raman-Spektrum (*unten*) der Verbindung IVa.

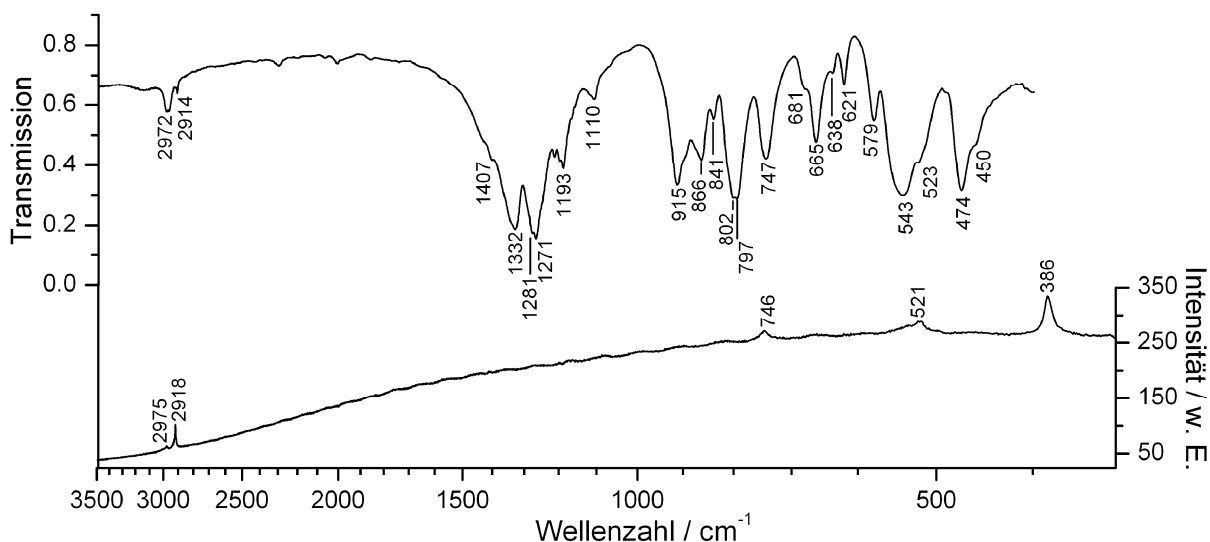


Abb. 12.6: IR- (*oben*) und Raman-Spektrum (*unten*) der Verbindung IVb.

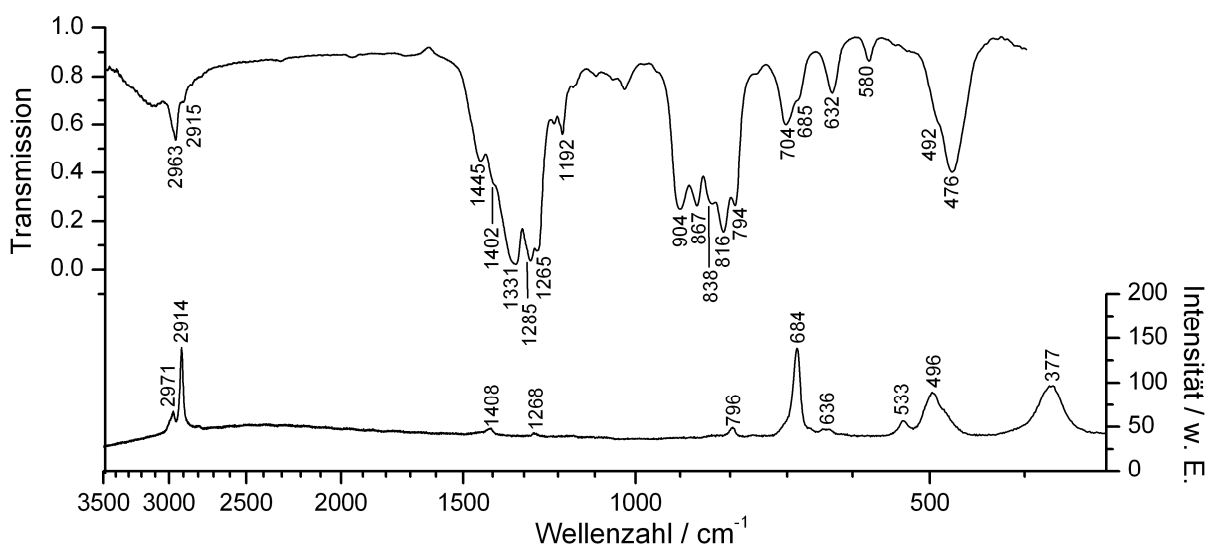


Abb. 12.7: IR- (*oben*) und Raman-Spektrum (*unten*) der Verbindung IVc.

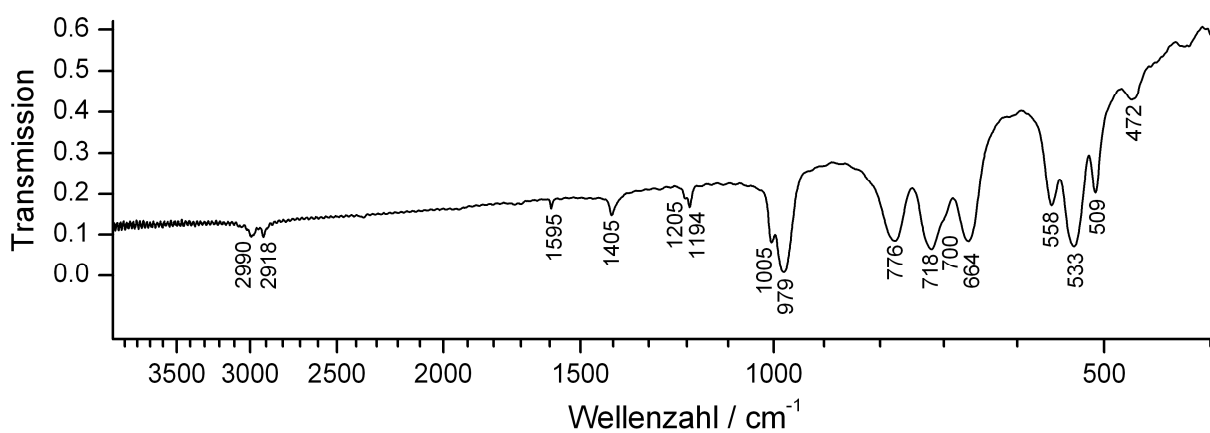


Abb. 12.8: IR-Spektrum der Verbindung XII.

12.3 Ergänzende massenspektrometrische Daten

Tab. 12.26: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **IIb** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
283	-	[M] ⁺	138	24	[BNSiCl ₂ CH ₃] ⁺
268	100	[M] ⁺ - CH ₃	118	24	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺
248	12	[M] ⁺ - Cl	93	10	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺

Tab. 12.27: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **IIc** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
263	-	[M] ⁺	118	100	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺
248	99	[M] ⁺ - CH ₃	98	8	[BNSi(CH ₃) ₃] ⁺
226	20	[M] ⁺ - Cl	93	10	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺
210	8	[M] ⁺ - Cl - CH ₃	73	6	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
138	9	[BNSiCl ₂ CH ₃] ⁺			

Tab. 12.28: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **IIIc** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
263	-	[M] ⁺	118	100	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺
248	100	[M] ⁺ - CH ₃	98	16	[BNSi(CH ₃) ₃] ⁺
226	61	[M] ⁺ - Cl	93	14	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺
210	20	[226] - CH ₃	73	8	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
138	9	[BNSiCl ₂ CH ₃] ⁺			

Tab. 12.29: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **IVb** (60eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
466	14	[502] - Cl	163	6	[B ₂ N ₂ SiCl ₂ (CH ₃) ⁺
		[482] - CH ₃	143	18	[B ₂ N ₂ SiCl(CH ₃) ₂] ⁺
446	52	[482] - Cl	118	39	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺
		[462] - CH ₃	98	11	[BNSi(CH ₃) ₃] ⁺
293	27	[B ₂ N ₂ Si ₂ Cl ₄ (CH ₃) ₃] ⁺	93	10	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺
273	12	[B ₂ N ₂ Si ₂ Cl ₃ (CH ₃) ₄] ⁺	66	100	[B ₂ N(CH ₃) ₂] ⁺
197	8	[B ₂ N ₂ SiCl ₃ (CH ₃) ⁺			

Tab. 12.30: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **IVc** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
426	2	[461] - Cl	143	12	[B ₂ N ₂ SiCl(CH ₃) ₂] ⁺
		[441] - CH ₃	123	34	[B ₂ N ₂ Si(CH ₃) ₃] ⁺
406	20	[441] - Cl	118	18	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺
		[421] - CH ₃	98	100	[BNSi(CH ₃) ₃] ⁺
384	38	[421] - Cl	93	32	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺
		[400] - CH ₃	73	22	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
251	26	[B ₂ N ₂ Si ₂ Cl ₂ (CH ₃) ₅] ⁺	66	68	[B ₂ N(CH ₃) ₂] ⁺
231	12	[B ₂ N ₂ Si ₂ Cl(CH ₃) ₆] ⁺			

Tab. 12.31: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **Vb** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
362	< 1	[M] ⁺	88	12	[BNSiCl] ⁺
268	100	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - CH ₃	79	64	[NC ₅ H ₅] ⁺
248	5	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - Cl	73	9	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
158	3	[BNSiCl ₃] ⁺	63	15	[SiCl] ⁺
138	62	[BNSi(CH ₃)Cl ₂] ⁺	52	36	[C ₄ H ₄] ⁺
118	71	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺	43	8	[Si(CH ₃)] ⁺
113	11	[SiCl ₂ (CH ₃)] ⁺	39	7	[C ₃ H ₃] ⁺
93	67	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺	26	11	[C ₂ H ₂] ⁺

Tab. 12.32: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **Vc** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
342	< 1	[M] ⁺	88	5	[BNSiCl] ⁺
248	15	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - CH ₃	79	38	[NC ₅ H ₅] ⁺
226	2	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - Cl	73	27	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
210	1	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - 2CH ₃	63	5	[SiCl] ⁺
138	2	[BNSi(CH ₃)Cl ₂] ⁺	52	29	[C ₄ H ₄] ⁺
118	100	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺	43	4	[Si(CH ₃)] ⁺
98	11	[BNSi(CH ₃) ₃] ⁺	39	4	[C ₃ H ₃] ⁺
93	16	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺	26	4	[C ₂ H ₂] ⁺

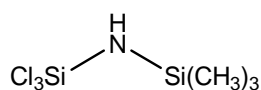
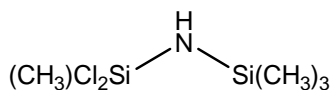
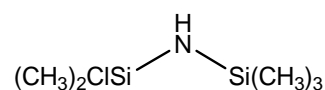
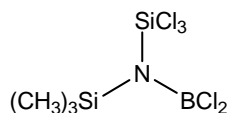
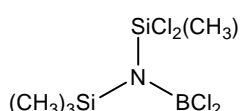
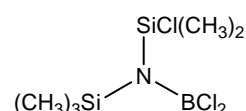
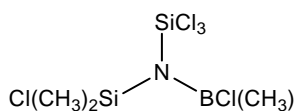
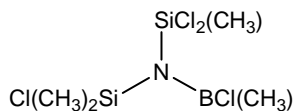
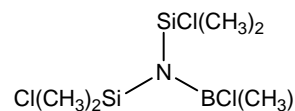
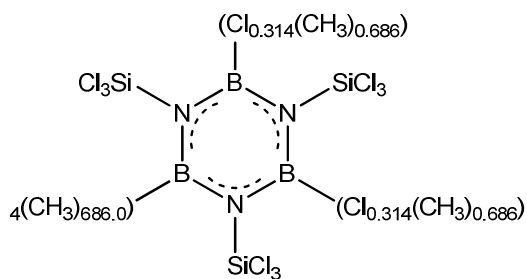
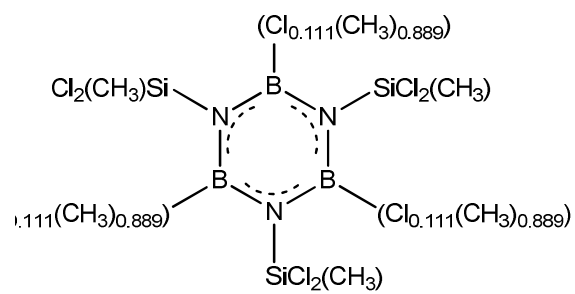
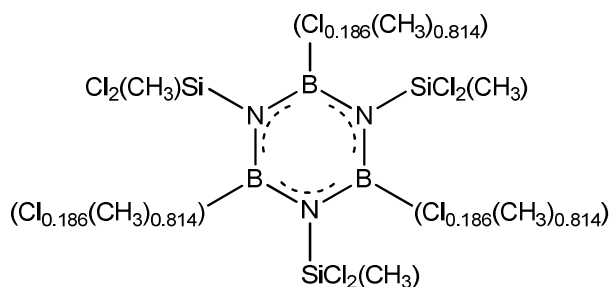
Tab. 12.33: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **Vd** (70 eV).

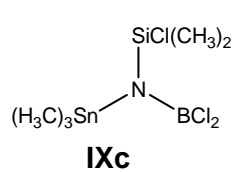
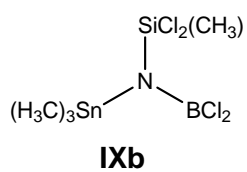
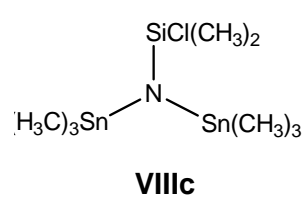
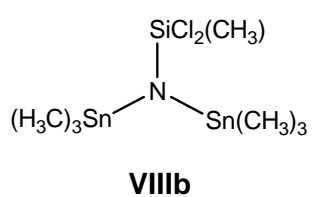
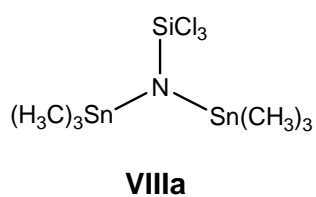
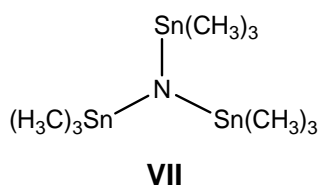
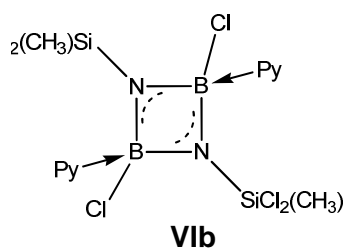
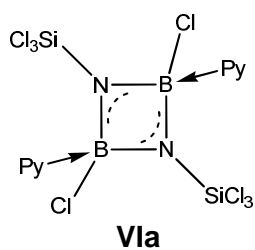
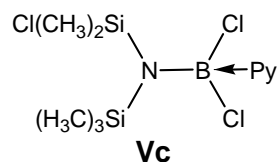
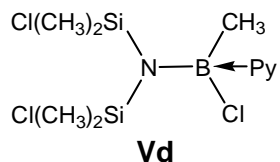
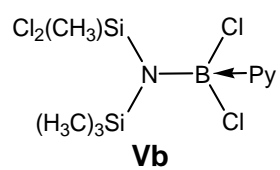
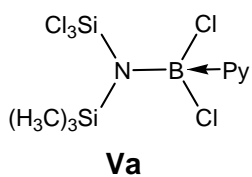
m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
342	< 1	[M] ⁺	79	45	[NC ₅ H ₅] ⁺
248	24	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - CH ₃	73	27	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
226	7	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - Cl	68	19	[BNSiCH ₃] ⁺
210	3	[M] ⁺ - NC ₅ H ₅ - 2CH ₃	63	7	[SiCl] ⁺
138	2	[BNSi(CH ₃)Cl ₂] ⁺	52	36	[C ₄ H ₄] ⁺
118	100	[BNSiCl(CH ₃) ₂] ⁺	43	3	[Si(CH ₃)] ⁺
98	17	[BNSi(CH ₃) ₃] ⁺	39	5	[C ₃ H ₃] ⁺
93	17	[SiCl(CH ₃) ₂] ⁺	26	5	[C ₂ H ₂] ⁺
88	5	[BNSiCl] ⁺			

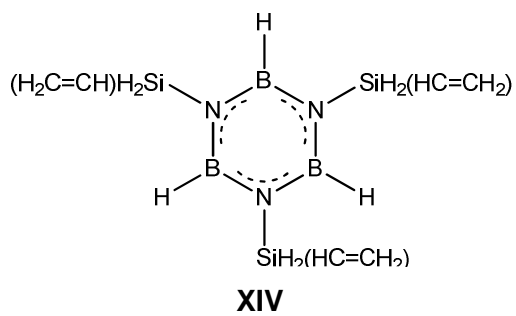
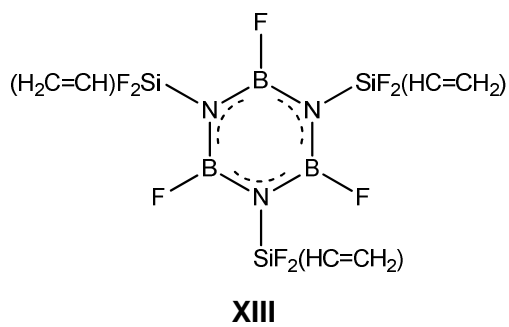
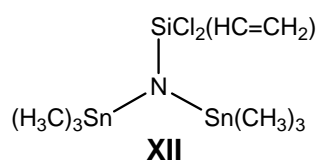
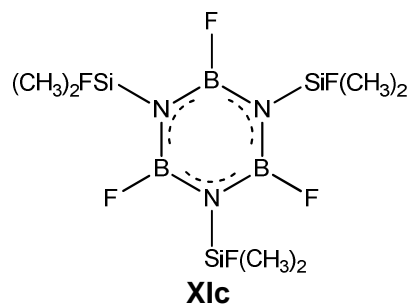
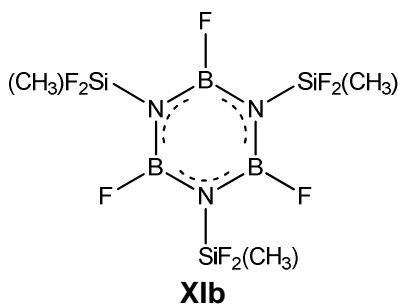
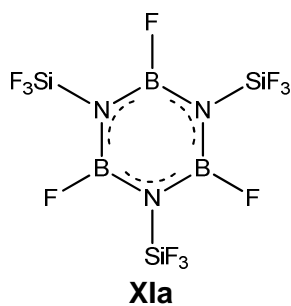
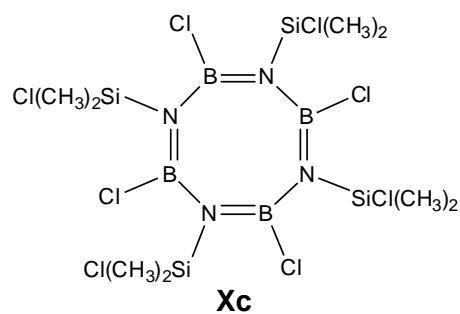
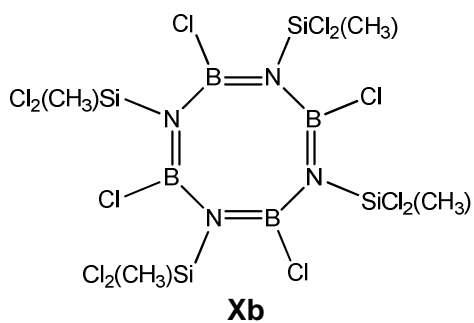
Tab. 12.34: Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von **XII** (70 eV).

m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung	m/z	rel. Intensität / %	Zuordnung
468	< 1	[M] ⁺	150	15	[Sn(CH ₃) ₂] ⁺
452	10	[M] ⁺ - CH ₃	135	27	[Sn(CH ₃)] ⁺
234	8	[(SiC ₂ H ₃)NSn(CH ₃) ₃] ⁺	120	27	[Sn] ⁺
185	100	[Sn(CH ₃) ₂ Cl] ⁺	27	10	[C ₂ H ₃] ⁺
165	45	[Sn(CH ₃) ₃] ⁺	15	74	[CH ₃] ⁺
155	27	[SnCl] ⁺			

Übersicht behandelter molekularer Verbindungen (Ia-XIV)

**Ia****Ib****Ic****IIa****IIb****IIc****IIIa****IIIb****IIIc****IVa****IVb****IVc**





Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen für die interessante Themenstellung und die während der Fertigstellung dieser Arbeit gewährten Freiräume. Zudem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichts und Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank den Arbeitskollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen haben: Herrn Dr. habil. Markus Weinmann für die Einarbeitung in die Borazin-Chemie und für wesentliche Denkanstöße zu Beginn meiner Arbeit, Herrn Dr. Michael Claesener für seine Hilfestellung und Diskussionsbereitschaft, Frau Jasmin Jarczak, Frau Caterina Eberl und Frau Marie-Luise Schreiber für die Unterstützung bei preparativen, und analytischen Arbeiten, Frau Dr. Hannelore Nuss, Herrn Dr. Jürgen Nuss, Frau Franziska Gruber für Einkristallstrukturmessungen sowie für die Hilfestellung bei den Einkristalllösungen, Herrn Dr. Jakob Wilfert und Herrn Thomas Pilz für die Durchführung der TG-MS-Analysen, Herrn Dr. Thomas Bräuniger und Herrn Dr. C. Vinod Chandran für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren, Herrn Wolfgang König für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Armin Schulz für die Raman-Messungen, Herrn Dr. Jakob Wilfert und Frau Sabine Prill-Diemer für die REM-EDX-Messungen. Zudem danke ich Herrn Prof. Dr. Peter van Aken, Herrn Dr. Fritz Phillip, Frau Ute Salzberger, und Herrn Kersten Hahn vom *Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie* für die Unterstützung bei den TEM-Aufnahmen.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Forschungspraktikanten Matthias Aimer und Dominik Stoiber für die Durchführung einiger Synthesen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bei diversen Unternehmungen möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises bedanken. Weiterhin danke ich Frau Dr. Daniela Pufky-Heinrich und Herrn Tino Schreiber für die gemeinsame Zeit am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart sowie den Mitarbeitern des Arbeitskreises Schleid der Universität Stuttgart für manches gesellige Beisammensein.

Ich danke ganz herzlich meiner Familie sowie der Familie meines Mannes für ihre stetige Unterstützung. Insbesondere möchte ich meinem Mann Christian danken für seine Korrekturvorschläge und Diskussionsbereitschaft, aber vor allem für seine unermüdliche Motivation und Geduld.

Lebenslauf

Persönliche Information

Name	Fanny Schurz
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsdatum	20.07.1981
Geburtsort	Sebnitz

Schulbildung

1988 – 1992	Grundschule: Walter-Zirnstern-Oberschule, Ehrenberg
1992 – 2000	Goethe-Gymnasium Sebnitz, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/2000 – 07/2006	Diplomstudium im Fach Chemie an der TU Bergakademie Freiberg, Diplomarbeit in der Vertiefungsrichtung Technische Chemie bei PD Dr. Gerald Ziegenbalg mit dem Thema „Untersuchung zum Einsatz von Siliciumnitrid als Trägermaterial für Dehydrierungskatalysatoren“
Seit 10/2007	Promotionsarbeit bei Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart mit dem Thema „Synthese und Charakterisierung neuer funktionalisierter BN-Heterozyklen und Borazin-abgeleiteter Si/B/N/C-Keramiken“.

Tätigkeiten

03/2003 – 05/2003	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Technische Chemie der TU Bergakademie Freiberg (Prof. Dr. Horst Holldorf)
09/2005 – 10/2005	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Technische Chemie der TU Bergakademie Freiberg (PD Dr. Gerald Ziegenbalg)
09/2006 – 06/2007	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (Prof. Dr. Jens Weitkamp, Prof. Dr. Roger Gläser, Sonderforschungsbereich 706: Katalytische Selektiv-oxidationen von C-H-Bindungen mit molekularem Sauerstoff)
07/2007 – 09/2007	Geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart (Prof. Dr. Sabine Laschat)
Seit 10/2007	Wissenschaftliche Mitarbeiterin auf Zeit am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart (Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen)

Publikationen

F. Schurz, J. M. Bauchert, T. Merker, Th. Schleid, H. Hasse, R. J. Gläser: Octahedral molecular sieves of the type K-OMS-2 with different particle sizes and morphologies: Impact on the catalytic properties in the aerobic partial oxidation of benzyl alcohol (*Applied catalysis section A: General* **2009**, 355, 42).

F. Schurz, M. Jansen: Borazine based molecular single source precursors for Si/B/N/C ceramics (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1199).

F. Schurz, M. Jansen: Pyridine-promoted Cyclization of Functionalized N-Silylated Boron-Nitrogen Compounds (*Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 1225).

F. Schurz, M. Jansen: Influence of methyl modified silyl groups on the properties of polymers and Si/B/N/C ceramics derived from N-silylated borazine derivatives (*Appl. Organomet. Chem.*, **2012**, *im Druck* (DOI 10.1002/aoc.2892)).

Posterbeiträge

J. Wilfert, F. Schurz, M. Jansen: Synthese und Spark Plasma Sintern von SiBNC, Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Hermsdorf, **2010**.

F. Schurz, M. Jansen: Borazine based Precursors for Si/B/N/C ceramics. 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, Deutschland, **2010**.

Vorträge

Fanny Schurz: Octahedral Molecular Sieves of the Type K-OMS-2 for the Aerobic Oxidation of Benzylalcohol. 19. Deutsche Zeolith-Tagung in Leipzig, **2007**.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den

Fanny Schurz