

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchung der katalytischen Polyaddition von Polysiloxanen

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Justin Kröger, geb. am 21.08.1995 in Hamburg

Rostock, 14.08.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2017 bis August 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 14.08.2017

.....
Justin Kröger

Danksagung

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** für die Vergabe des interessanten Forschungsthemas, für hilfreiche Anregungen und für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes im Labor.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Betreuer, Herrn **Dr. Jörg Harloff** für die hilfreichen Gespräche, für die ständige Hilfsbereitschaft und für die mir eingeräumten wissenschaftlichen Freiheiten, sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn **Dr. Jonas Bresien** für zahlreiche hilfreiche Hinweise und seiner Hilfsbereitschaft bedanken. Auch danke ich Herrn **Dr. Ronald Wustrack, Philip Stoer** und **Tobias Täufer** für Tipps beim Arbeiten unter Schlenk-Bedingungen. Für die gute Atmosphäre möchte ich mich bei allen im Labor 140 bedanken.

Bei Herrn **Dr. Roland Matzmohr** von dem Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik bedanke ich mich für die Kooperation und für zahlreiche Informationen zum 3D-Druck.

Mein Dank gilt auch der analytischen Abteilung: Frau **Isabel Schicht** und Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die Einkristallröntgenstrukturanalysen, Herrn **Dr. Dirk Michalik** und Frau **Brigitte Goronzi** für die Aufnahme von NMR-Spektren und Herrn **Sören Arlt** für die Elementaranalysen.

Auch möchte ich mich bei meinen **Freunden** und **Kommilitonen** für die schöne Zeit des gesamten Studiums bedanken. Besonders bedanke ich mich für das Verständnis und der Unterstützung von **Jasmin Witthöft**.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei meinen **Eltern** und meiner **Familie** für ihre Unterstützung auf meinen bisherigen Lebensweg bedanken.

Vielen herzlichen Dank!

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Tests mit dem Karstedt-Katalysator gemacht. Dabei stellte sich heraus, je höher die Konzentration des Karstedt-Katalysators ist, desto schneller treten Quervernetzungen eines (Poly)siloxangemisches mit Vinyl- und Hydridofunktionen auf, wodurch es zu einer Verfestigung kommt. Jedoch kam es bei hohen Konzentrationen zu einer gelbbraunlichen Verfärbung des Polysiloxans.

Im zweiten Teil wurden verschiedene Verbindungen auf ihre katalytischen Eigenschaften für die Polyaddition von (Poly)siloxanen getestet. Dafür sollten die Verbindungen $[\text{Cu}_3\text{H}(\text{dppm})_3(\text{OAc})_2]$ und $\text{Ru}(\text{CO})(\kappa\text{-O-DMSO})(\kappa\text{-S-DMSO})(\eta_4\text{-Vi}_2\text{Me}_4\text{Si}_2\text{O})$ hergestellt werden. Bei den Tests der verschiedenen Verbindungen stellte sich heraus, dass die Hexachloroplatinsäure die beste der getesteten Substanzen ist, jedoch ist der Karstedt-Katalysator im Vergleich viel katalytisch aktiver.

Im dritten Teil wurde versucht ein Siliconharz mit Alkoxyfunktionen zu Hydridofunktionen zu funktionalisieren. Es wurden verschiedene Mengenverhältnisse von LiAlH_4 und verschiedene Aufarbeitungsmethoden verwendet. Auch wurde versucht über eine Chlorierung mit Thionylchlorid und anschließender Hydrierung zu einer Hydridofunktion zu gelangen. Keine dieser Funktionalisierungen verlief erfolgreich.

Summary

In the first part, different tests with the Karstedt-catalyst were carried out. It appeared the higher the concentration of the Karstedt-catalyst the faster the polyaddition of siloxanes (with vinyl- und hydrido-functions) took place. But a high concentration let to a yellow-brown colouration of the polysiloxane.

In the second part, a lot of different compounds were tested on their catalytic characteristics. In addition, the compounds $[\text{Cu}_3\text{H}(\text{dppm})_3(\text{OAc})_2]$ and $\text{Ru}(\text{CO})(\kappa\text{-O-DMSO})(\kappa\text{-S-DMSO})(\eta_4\text{-Vi}_2\text{Me}_4\text{Si}_2\text{O})$ were tried to be synthesised. During the testing, it became clear that the chloroplatinic acid was the best tested substance. But it was not as catalytically active as the Karstedt-catalyst.

In the third part, alkoxy groups of a silicon resin were tried to be functionalised to hydride groups. Different proportions of LiAlH_4 and processing methods were used. Also, an attempt of chlorination with thionyl chloride and following hydrogenation to hydride groups was made. None of the functionalisations worked.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	IV
Vom SI-System abweichende Einheiten	IV
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Allgemeines über Polysiloxane	2
2.2 Einteilung der Siliconpolymere (Polysiloxane) in Kunststoffklassen	3
2.3 Darstellung von Siliconpolymeren (Polysiloxanen)	3
2.4 3D-Druck (Rapid Prototyping)	7
3 Ergebnisse und Diskussion	9
3.1 Herstellen des Polysiloxan-Testgemisches	9
3.2 Untersuchung der Polyaddition von Siliconen mit dem Karstedt-Katalysator	9
3.3 Test von verschiedenen Substanzen als Katalysatoren für die Polyaddition von Siliconen	13
3.3.1 Kupfer-Katalysator	16
3.3.2 Ruthenium-Katalysator	20
3.4 Funktionalisierung des Siliconharzes	26
4 Zusammenfassung und Ausblick	37
5 Anhang	38
5.1 Arbeitstechnik	38
5.2 Analysemethoden	39
5.3 Darstellung der Verbindungen	41
5.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}_3\text{H}(\text{dppm})_3(\text{OAc})_2]$ (1) ^[19]	41
5.3.2 Darstellung von $\text{cis, fac-RuCl}_2(\text{DMSO-S})_3(\text{DMSO-O})$ (2) ^[23]	42
5.3.3 Darstellung von $\text{Ru}(\text{CO})(\kappa\text{-O-DMSO})(\kappa\text{-S-DMSO})(\eta_4\text{-Vi}_2\text{Me}_4\text{Si}_2\text{O})$ (3) ^[20]	42
5.3.4 Funktionalisierung der Ethoxyfunktionen des TEOS zu Hydridofunktionen	44
5.3.5 Funktionalisierung der Alkoxyfunktionen des Siliconharzes zu Hydridofunktionen	44
5.3.6 Funktionalisierung der Alkoxyfunktionen des Siliconharzes über Chloridofunktion zu Hydridofunktionen	45
5.5 Raman-Spektren und Mikroskopaufnahmen von den Siliconharzen	46
5.6 Aufnahme von Proben	50
5.7 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	51
5.8 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	53
6 Literaturverzeichnis	58

Abkürzungsverzeichnis

ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	MOF	Metall-Organic Framework
ber.	berechnet	MQR	MQ-Resin Powder 803 TF
theo.	theoretisch	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
DMF	Dimethylformamid	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
DMSO	Dimethylsulfoxid	ppm	<i>parts per million</i>
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan	PolyJet	PolyJet-3D-Druck-Verfahren
EA	Elementaranalyse	q	Quartett (NMR)
gef.	gefunden	RT	Raumtemperatur
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	Schmp.	Schmelzpunkt
<i>i</i>-Pr	Isopropyl-	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
IR	Infrarot	Tab.	Tabelle
<i>J</i>	Kopplungskonstante	TEOS	Tetraethoxysilan
Kat.	Katalysator	THF	Tetrahydrofuran
LM	Lösemittel	TS	Testsubstanz
Lsg	Lösung	UV	Ultraviolett
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	Vi	Vinyl-
MHz	Megahertz	w	<i>weak</i> (IR)
MJM	Multi-Jet-Modeling	3DP	3D-Printing

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s ⁻¹
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10^{-10} m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10^{-3} kg m ² s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Volumen	mL	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10^{-6} m ³
	µL	Mikroliter	1 µL = 1 mm ³ = 10^{-9} m ³
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10^3 m ² kg s ⁻²
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll zunächst der altbekannte Karstedt-Katalysator überprüft werden und dann ein neuartiges Katalysatorsystem für die Polyaddition von Polysiloxanen (Quervernetzung) gefunden werden. Desweiteren soll eine Funktionalisierung von Siliconharzen, in Hinsicht auf Alkoxygruppen zu Hydridofunktionen, entwickelt werden.

Aus den Erkenntnissen soll eine innovative Methode des 3D-Druckes mit Polysiloxanen ermöglicht werden, welches eine Alternative für das geläufige Multi-Jet-Modeling bzw. PolyJet-Verfahren sein soll.

2 Einleitung

2.1 Allgemeines über Polysiloxane

Polysiloxane (bzw. Silicone) sind Polymere, die mit ihrem anorganischem „Rückgrat“ eine große Bedeutung in der technischen Chemie besitzen. Dieses genannte „Rückgrat“ besteht aus $-\text{Si}-\text{O}-$ Bausteinen (Abbildung 1).^[1] Dabei ist das Silizium meist mit Methylgruppen oder anderen organischen Resten abgesättigt. Die Stabilität der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ - und der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bindungen zeigt sich mit der hohen chemischen, thermischen Beständigkeit (bis ca. 250 °C) und der guten chemischen Resistenz.

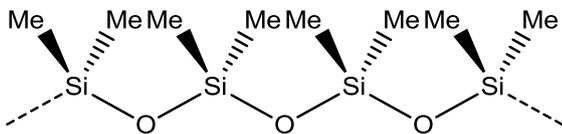
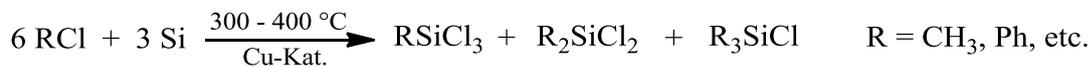


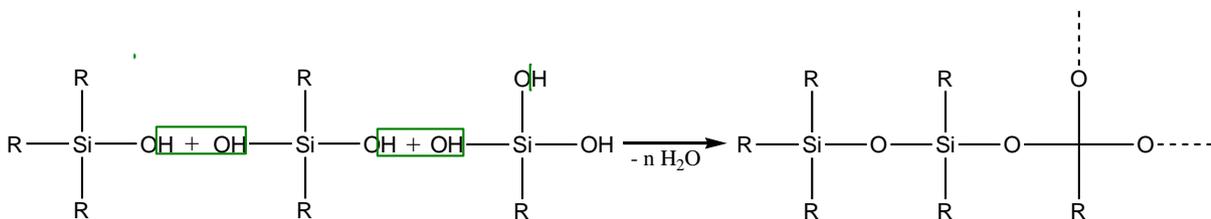
Abbildung 1. Dimethylsilicon oder Poly(dimethylsiloxan)

Dargestellt werden Silicone ausgehend von Methylchlorsilanen, die mittels der MÜLLER-ROCHOW-Synthese aus Methylchlorid und Si unter Anwesenheit eines Cu-Katalysators hergestellt werden (Schema 1).



Schema 1. Reaktion der MÜLLER-ROCHOW-Synthese.

Durch Hydrolyse dieser Methylchlorsilane entstehen verschiedene Silanole: Silanole R_3SiOH , Silandiole $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, Silantriole $\text{RSi}(\text{OH})_3$ und auch Silantetraol (bzw. Orthokieselsäure) $\text{Si}(\text{OH})_4$. Diese kondensieren spontan unter Wasserabgabe zu kurzen Ketten (Schema 2).



Schema 2. Spontane Kondensation von Silanen.

Dabei fungiert ein Silanol (monofunktionelle Einheit (**M**)) als Kettenendgruppe, ein Silandiol (difunktionelle Einheit (**D**)) als Kettenglied für höhermolekulare Ketten und ringförmige Verbindungen, ein Silantriol (trifunktionelle Einheit (**T**)) und Orthokieselsäure

(tetrafunktionelle Einheit (**Q**)) als Verzweigungsstelle. Mittels verschiedener Mischungen der verschiedenen Silanolen, lässt sich der Polymerisationsgrad einstellen und es lassen sich dünnflüssige, ölige, fettartige, kautschukartige oder harzige Substanzen erzeugen. Die difunktionellen Einheiten bilden die Basis für Siliconöle und mit wenigen trifunktionellen Einheiten (Quervernetzungen) für Siliconkautschuke. Der Einsatz von vielen trifunktionellen Einheiten führt zu Siliconharzen und tetrafunktionelle Einheiten vernetzen zu silikatähnlichen Strukturen.^[2]

2.2 Einteilung der Siliconpolymere (Polysiloxane) in Kunststoffklassen

Silicone gehören zu der Gruppe der Kunststoffe. Als Kunststoffe werden synthetisch hergestellte Polymere bezeichnet, die als Werkstoff „plastische“ Zustände durchlaufen haben. Die Kunststoffe werden in drei Hauptgruppen unterteilt: Elastomere, Thermoplaste und Duroplaste, welche sich in ihren physikalischen/mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Elastomere sind makromolekulare Stoffe, die weitmaschig verknüpft sind, daher besitzen diese bei Raumtemperatur elastische Eigenschaften. Duroplaste sind hingegen bei Raumtemperatur unelastisch, auf Grund der engmaschigen Vernetzung. Thermoplasten sind kaum bzw. nicht querverknüpfte Makromolekülketten. Sie lassen sich bei höheren Temperaturen verformen, da die Wechselwirkungen der Molekülketten untereinander geschwächt werden und damit diese aneinander vorbeigleiten können. Elastomere und Duroplaste sind auf Grund ihrer Vernetzungen nicht schmelzbar.^[3,4]

Bei den Siliconen werden die Siliconkautschuke bzw. -gummis zu den Elastomeren und Siliconharze zu den Duroplasten hinzugezählt. Thermoplasten gibt es bisher bei den Siliconen keine.

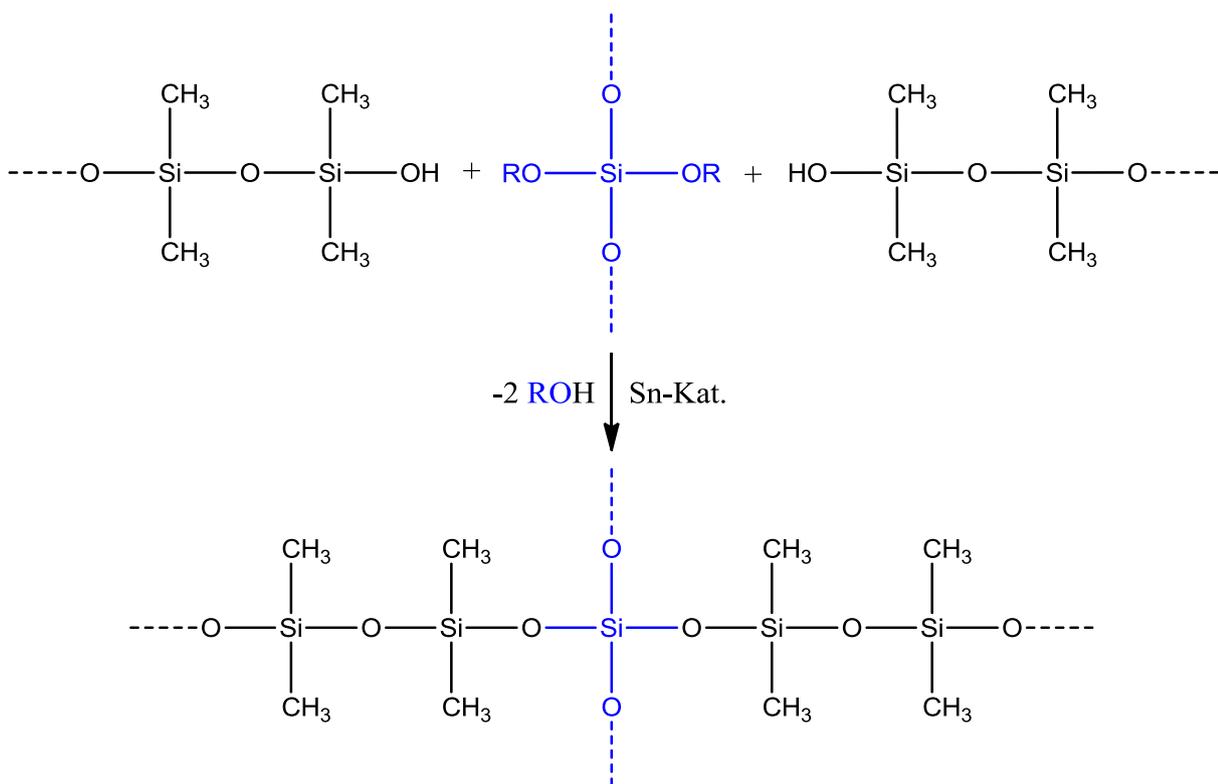
2.3 Darstellung von Siliconpolymeren (Polysiloxanen)

Bei der Polykondensation werden aus bi- oder multifunktionellen Monomeren-/Oligomeren-/Polymermolekülen, unter Abgabe niedermolekularer Verbindungen, Makromoleküle gebildet. Die Polyaddition ist nach der Definition der Polykondensation sehr ähnlich. Der Unterschied liegt darin, dass bei der Polyaddition keine (kleineren) Moleküle abgespalten werden. Beide zählen zu den Stufenpolyreaktionen. Das Besondere an den

Stufenpolyreaktionen ist, dass es keinen Startschritt gibt, sondern jeder Wachstumsschritt durch einen Katalysator ausgelöst wird. Dieser Katalysator wird kein Teil des neuentstandenen Polymermoleküls.

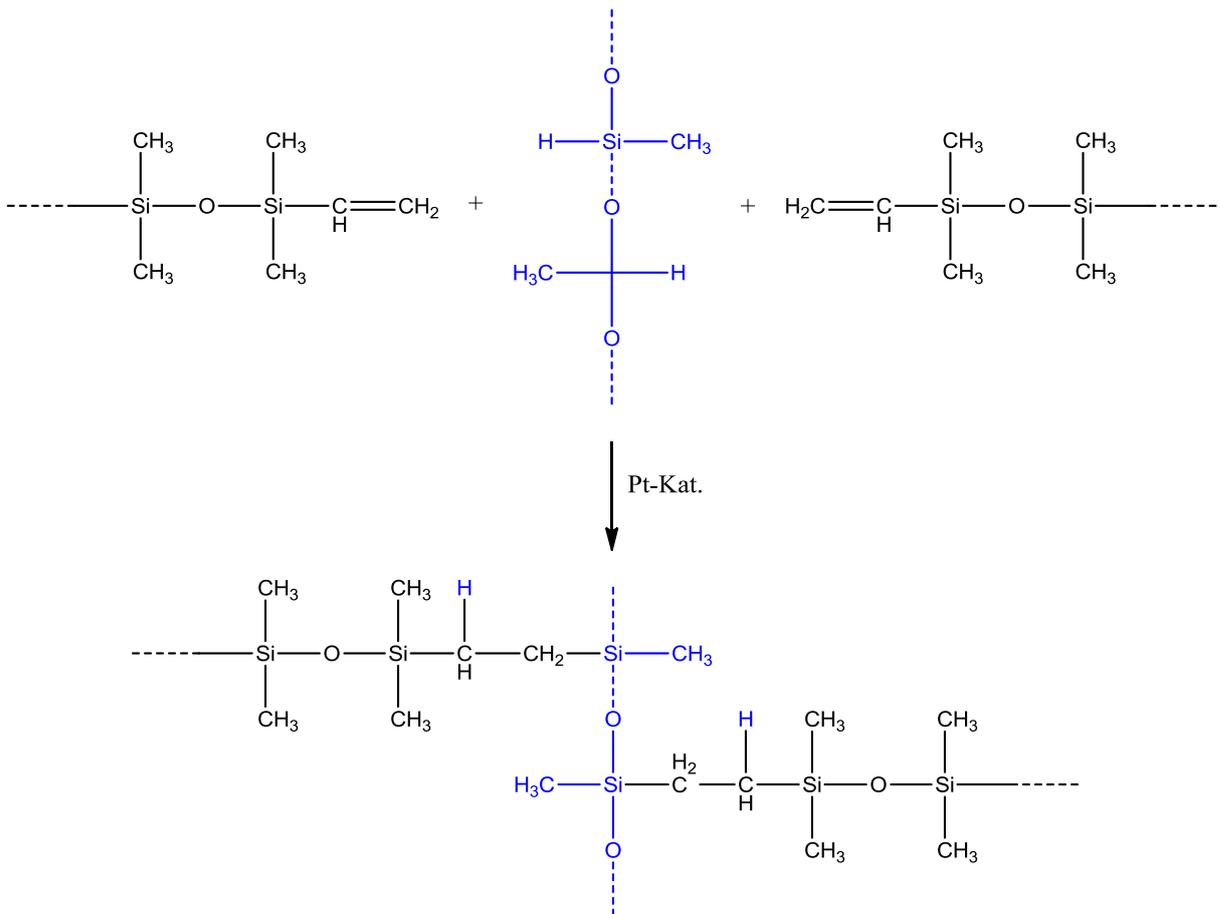
Der andere Reaktionstyp ist die Kettenpolymerisation, bei der der Startschritt initiiert wird. Zu ihnen zählen die radikalische und ionische Polymerisation, bei denen ein aktiviertes Molekül an Monomermoleküle anlagert wird. Somit wird der Initiator zu einer Endgruppe des Polymermoleküls. Durch eine Kopplung mit einem Oligomer-/Polymermoleküls, kommt es zu einem kinetischen Kettenabbruch, womit das Polymer nicht weiter wachsen kann. Zu diesem Abbruch kommt es bei der Stufenpolyreaktion nicht.

Bei der Polykondensation von Polysiloxanketten wird aus einer Hydroxygruppe und einer Alkoxygruppe eines so genannten Vernetzers unter Anwesenheit von meist einem Zinn-Katalysator eine Si–O–Si-Bindung unter Abgabe eines Alkohols gebildet (Schema 3).^[5,6]



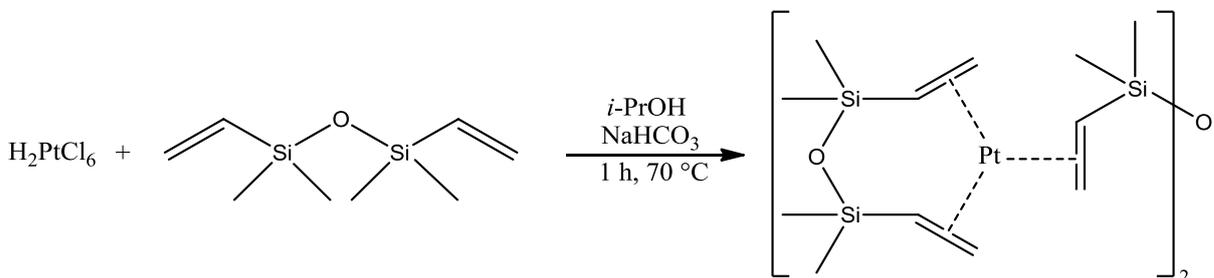
Schema 3. Polykondensation von Siloxanen (Polymerkettenende *schwarz* und Vernetzer *blau*).^[7]

Zwischen einer C=C-Doppelbindung (Olefin) und einem Hydridosilan erfolgt im Beisein eines Hydrid-Katalysators eine Polyaddition zu Polysiloxanen. Dabei wird das Hydrid von dem Hydridosilan über den Katalysator auf die Doppelbindung übertragen und es wird eine C–Si-Bindung gebildet (Schema 4).^[8]



Schema 4. Polyaddition von Siloxanen (Polymerkettenende *schwarz* und Vernetzer *blau*).^[7]

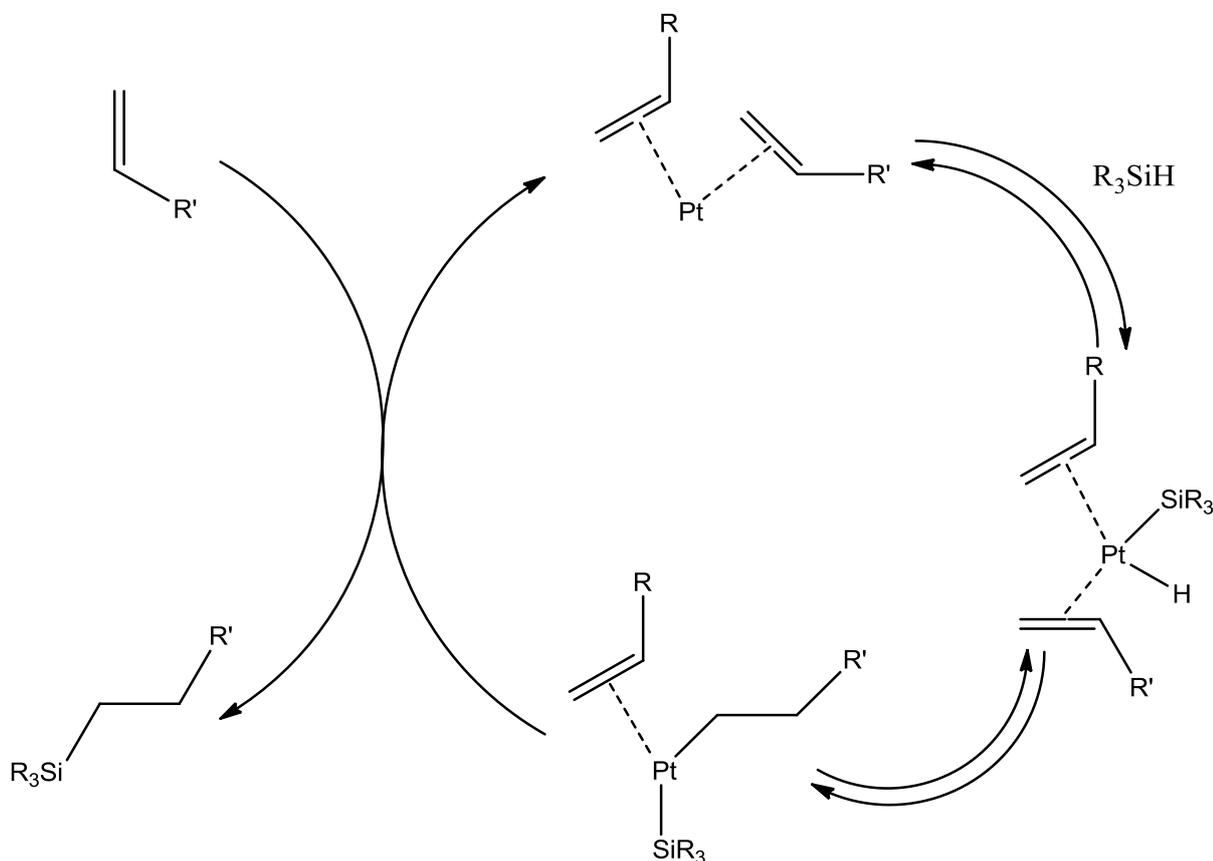
Als Katalysator für die Hydrosilylierung bzw. Polyaddition von Hydridosilanen werden meist Pt-Katalysatoren verwendet.^[8] Ein weit verbreiteter ist der Karstedt-Katalysator, der aus Hexachloroplatin(IV)-säure und 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan hergestellt wird (Schema 5).^[9,10]



Schema 5. Synthese des Karstedt-Katalysators.

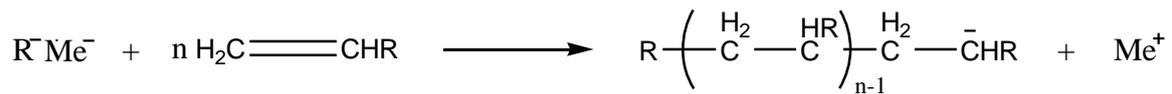
Im Allgemeinen erfolgt die Addition bei der platinkatalysierten Hydrosilylierung, die stereochemisch einheitlich als *syn*-Addition verläuft, bei substituierten Olefinen nach der Anti-Markovnikov-Regel. Bei dem Mechanismus kommt es zuerst zu einer oxidativen Addition, bei der ein Hydrido(silyl)platin(II)-Komplex gebildet wird. Als Nächstes führt die

Olefininsertion in die Pt–H-Bindung zu einem Alkyl(silyl)platin(II)-Komplex. Im Anschluss folgt die reduktive C–Si-Eliminierung, wodurch das Produkt bzw. Zwischenprodukt gebildet wird. Durch Anwesenheit weiterer Olefine geschieht eine Rückbildung des Katalysatorkomplexes.^[11–13] (Schema 6)

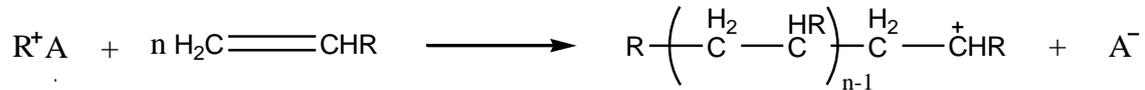


Schema 6. Mechanismus der platin-katalysierten (Karstedt-Katalysator) Hydrosilylierung.^[12]

Die ionische Polymerisation gehört zu den Kettenwachstumsreaktionen und lässt sich in die anionische und kationische Polymerisation unterteilen. Die Initiierung der Polymerisation geschieht durch Anionen oder Kationen. Wie alle Kettenwachstumsreaktionen besitzen die anionische und kationische Polymerisation einen Kettenstart (Initiation), Propagation (Kettenwachstum), Kettenübertragung und Termination (Kettenabbruch), welche in genannter Reihenfolge auftreten. Initiatoren der Startreaktion für die anionische Polymerisation sind basische Verbindungen z.B. Alkaliorganyle (z.B. *n*-BuLi), Alkalimetalle, Alkaliamide und Grignard-Verbindungen. Nur Monomere mit elektronenziehenden Substituenten an einer Doppelbindung oder Ringe sind anionisch polymerisierbar. Bei der kationischen Polymerisation wird zwischen drei Initiator-Klassen unterschieden: *Brønsted*-Säuren, *Lewis*-Säuren und Carbeniumsalze (z.B. Tritylium). Als Monomere eignen sich Verbindungen mit Doppelbindungen und elektronenschiebenden Substituenten.^[14,15]



Schema 7. Anionische Polymerisation.



Schema 8. Kationische Polymerisation.

An den Schemata der kationischen/anionischen Polymerisation wird deutlich, dass bei der ionischen Polymerisation nur C–C-Bindungen geknüpft werden. Lediglich der Rest der (C–C)_n-Kette kann Polysiloxane beinhalten.

2.4 3D-Druck (Rapid Prototyping)

3D-Druck ist ein additives Herstellungsverfahren. Dies bedeutet, dass Schicht für Schicht von einem Material aufgetragen wird. Es ermöglicht eine schnelle und preisgünstige Herstellung von Modellen, Mustern, Prototypen, Werkzeugen und Endprodukten. Daher wird der 3D-Druck auch als *Additive Manufacturing* oder *Rapid Prototyping* bezeichnet.^[16]

Es gibt verschiedene Verfahren vom 3D-Druck. In Verbindung mit Siliconen ist das Multi-Jet-Modeling (MJM) bzw. PolyJet-3D-Druck-Verfahren (PolyJet) von der Firma *Wacker* das am weitesten Entwickelte. Dabei werden die Siliconöle in Anwesenheit eines Platin-Katalysators und UV-Licht ausgehärtet.^[17]

MJM und PolyJet sind verfahrenstechnisch identische Verfahren. Je nach Herstellerfirma variiert die Bezeichnung. Beim MJM bzw. PolyJet wird mit einem Druckkopf, ähnlich wie beim Tintenstrahldruck, schichtweise Material aufgetragen. Jedoch geschieht dies im Unterschied zum 3D-Drucker nicht nur in *x*- und *y*-Richtung, sondern auch in *z*-Richtung, in die die Bauplattform nach jedem Bauprozessschritt um eine Schichtdicke abgesenkt wird. Als Baumaterial wird meist eine flüssige Substanz verwendet, die mittels UV-Licht nach dem Auftragen polymerisiert und sich verfestigt. Um Überhänge eines Objektes zu Drucken wird eine Stützkonstruktion gedruckt. Dafür werden niederschmelzende Wachse, leichtlösliche Substanzen oder nadelartige Stützen, die aus dem gleichen Baumaterial bestehen, verwendet. Bei dem MJM bzw. PolyJet ist die Oberflächenqualität der Objekte als auch die

Druckauflösung meist sehr hoch. Jedoch ist der Zeitaufwand des Druckprozesses relativ hoch. Zudem muss nach dem Druck die Stützkonstruktion entfernt werden.

Ähnlich wie beim MJM wird beim 3D-Printing-Verfahren (3DP) mit einem Druckkopf gearbeitet, der sich in x - und y -Richtung bewegen kann. Dieser schießt ein flüssiges Bindemittel, welches sich wie ein Klebstoff oder ein Härter verhält, auf eine Schicht eines pulverförmigen Materials und verklebt bzw. verhärtet dieses. Im Anschluss wird in z -Richtung die Bauplattform abgesenkt, eine neue Schicht des pulverförmigen Materials (z.B. Gips oder Apatit) aufgetragen und dieser wieder mit dem Bindemittel ausgehärtet. In diesem Ablauf wird das Objekt Schicht für Schicht gedruckt. Nach dem Druckvorgang wird das nichtgebundene Pulver von dem Objekt entfernt und kann zum größten Teil wiederverwendet werden. Im Vergleich zum MJM bzw. PolyJet wird jedoch keine Stützstruktur benötigt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich Bauteile herstellen lassen, aus denen sich das im Inneren des Bauteils befindliche Pulver sehr leicht durch kleine Öffnungen entfernen lässt. Allerdings ist in Anbetracht der Größe der Pulverpartikel ($\sim 10 \mu\text{m}$) die Detailauflösung des Gegenstandes beschränkt. ^[18]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Herstellen des Polysiloxan-Testgemisches

Zum Herstellen des Polysiloxan-Testgemisches wurden 5 mL (100 parts) Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated (Komponente A), 0.2 mL (4 parts) Poly(dimethylsiloxan-co-methylhydrosiloxan)-trimethylsilyl-terminated (Komponente B) und 2.5 mL (50 parts) Hexamethyldisilazan (pyrogene Kieselsäure) (Komponente D) zusammengegeben und gut durchmischt, welches „Gemisch-A+B+D“ (**M1**) ergab.

Auch wurde ein Gemisch mit einem höheren Anteil von Komponente B getestet. So wurden bei Gemisch (**M2**) 40 parts statt 4 parts verwendet. Jedoch hat sich durch die Proben 11 - 14 gezeigt, dass (**M2**) deutlich langsamer und bei höheren Temperaturen aushärtet als (**M1**) bei Verwendung von unterschiedlichen Verdünnungen des Karstedt-Katalysators. Daher wurde für die restlichen Messungen lediglich das Komponentengemisch (**M1**) verwendet.

3.2 Untersuchung der Polyaddition von Siliconen mit dem Karstedt-Katalysator

Zum Test des Karstedt-Katalysators wurde zuerst eine Verdünnungsreihe der gekauften Karstedt-Katalysator-Polysiloxanöl-Lösung (Komponente C) angefertigt. Das Polysiloxanöl der Lösung ist ein Poly(dimethylsiloxan) mit endständigen Vinylgruppen, daher wurde zur Verdünnung die Komponente A verwendet. Es wurden fünf Verdünnungen (V1-V5) hergestellt. Dazu wurde immer eine bestimmte Menge der vorherigen Verdünnung weiter mit der Komponente A verdünnt (Tabelle 1). Die Komponente C sollte einen Massenanteil von 3 - 3.5 % besitzen. Daher wurden zu jeder Verdünnung der maximale und der minimale Massenanteil des Karstedt-Katalysators berechnet (Tabelle 1).

Tabelle 1: Herstellung der Verdünnungsreihe (mit verwendeter Menge der jeweiligen Lösung, der Komponente A und die berechneten Massenanteile).

Verdünnung	Komp. A [g]	Lsg	V(Lsg) [g]	ω_{\max} [%]	ω_{\min} [%]
V1	0.2004	Komp. C	0.2010	1.753	1.502
V2	0.2006	V1	0.1008	0.586	0.502
V3	0.2005	V2	0.1004	0.196	0.168
V4	0.2000	V3	0.1005	0.065	0.056
V5	0.2006	V4	0.1002	0.022	0.019

Auf ein Deckglas wurden 0.03 mL (28 mg) von (M1) gegeben. Dazu wurde ein Tropfen der jeweiligen Verdünnung gegeben und gut durchmischt. Auch hier wurden die maximalen und minimalen Massenanteile der jeweiligen Probe berechnet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Herstellung der mit den Verdünnungen des Karstedt-Katalysators gemessenen Proben.

Probe	V(M1) [mg]	Verd.	m(Verd.) [mg]	ω_{\max} [ppm]	ω_{\min} [ppm]
18, 24A, 24B	28	V1	8.0	3894.7	3338.3
20, 25	28	V2	7.8	1277.1	1094.6
21, 26A, 26B	28	V3	7.5	413.2	354.2
22, 27A, 27B	28	V4	6.5	123.2	105.6
23, 28A, 28B	28	V5	6.0	38.5	33.0

Zunächst wurde die Zeit bestimmt, die die Probe benötigt um bei Raumtemperatur (RT) auszuhärten (Tabelle 3).

Tabelle 3: Messung der Aushärtungszeit und Bestimmung der Verfärbung der Proben bei RT.

Probe	Zeit bei RT [s]			Verfärbung
	zieht Fäden	größtenteils fest	komplett fest	
18	30	-	60	gelbbraunlich
20	30	-	60	leicht gelbbraunlich
21	40	60	80	leicht gelb
22	45	70	120	keine
23	50	80	150	keine

Auch wurde die Zeit bestimmt, die die Proben bei 50 °C benötigen, um auszuhärten (Tabelle 4). Es wurden 50 °C als Aushärtungstemperatur gewählt, weil dies die höchste Temperatur ist, die beim 3D-Druck realisiert werden kann. Höhere Temperaturen könnten für die Elektronik des Druckers schädigend sein oder diese sogar zerstören. Es hat 25-30 s (bei RT) gedauert, bis die jeweilige Verdünnungslösung aufgetragen und vollständig mit (M1) durchmischt wurde.

Tabelle 4: Messung der Aushärtungszeit und Bestimmung der Verfärbung der Proben bei 50 °C.

Probe	Zeit bei 50 °C [s]		Verfärbung
	größtenteils fest	komplett fest	
24A	-	10	gelbbraunlich
24B	10	15	gelbbraunlich
25	12	20	leicht gelbbraunlich
26A	14	30	leicht gelb
26B	15	31	leicht gelb
27A	18	45	keine
27B	20	40	keine
28A	-	33	keine
28B	22	52	keine

Es wurde auch eine Verdünnung des Karstedt-Katalysators mit HMDSO angefertigt, die ungefähr die gleiche Konzentration wie V1 besaß. Bei Raumtemperatur wurde getestet, wann die Probe (Probe 44) aushärtet. Es hat ca. 2 min gedauert, bis die Probe komplett fest war. Somit hat die Probe 44 ungefähr doppelt so lange zum Aushärten benötigt, wie die Probe 18.

Aus den Aushärtungszeiten bei RT und bei 50 °C ist zu erkennen, dass je höher die Konzentration von dem Karstedt-Katalysator ist, desto schneller härtet das (**M1**) aus. Jedoch kam es bei hohen Konzentrationen zu gelblichen bis bräunlichen Verfärbungen. Dies ist vermutlich auf elementares Platin zurückzuführen.

Der Karstedt-Katalysator wurde mit CD_3CN aus 2 g der gekauften Polysiloxanöl-Karstedt-Katalysator-Lösung extrahiert und es wurde ein ^{195}Pt -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2). Die große Unebenheit der Basislinie wurde durch die Hardware des NMR-Gerätes verursacht. Es ist ein schwaches Signal bei einer chemischen Verschiebung von -6151 ppm zu beobachten. Dies stimmt mit der in der Literatur gefundenen chemischen Verschiebung des Karstedt-Katalysators von -6152 ppm sehr gut überein.^[8]

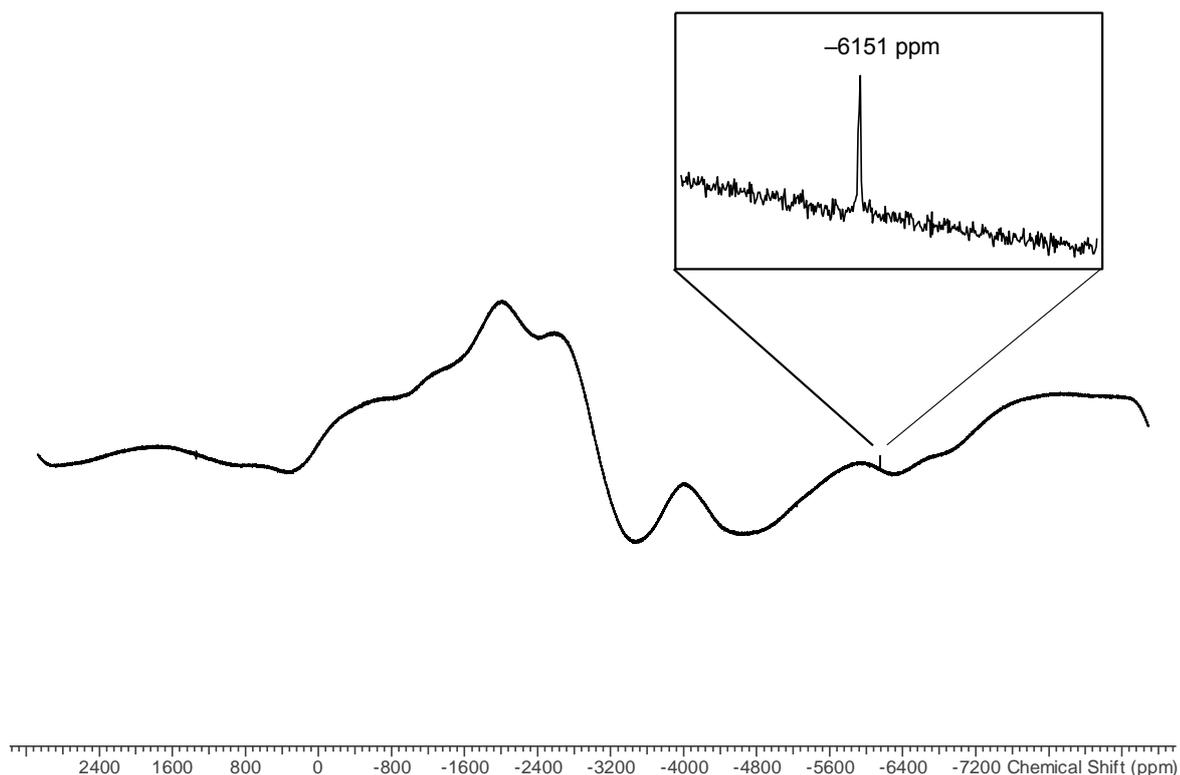


Abbildung 2. ^{195}Pt -NMR-Spektrum vom Karstedt-Katalysator.

3.3 Test von verschiedenen Substanzen als Katalysatoren für die Polyaddition von Siliconen

Eine kleine Menge vom hergestellten Testgemisch (**M1**) (ca. 0.03 mL) wurde auf ein Deckglas gegeben. Danach wurden geringe Mengen von verschiedenen Verbindungen als Feststoff oder in einem Lösungsmittel (Tabelle 6) dazu gegeben. Die mit (**M1**) und einem Stoff versehenen Deckgläser wurden auf einem Schmelztisch erhitzt (Tabelle 5 und Tabelle 7). Dabei wurde das Substanzgemisch in ~ 0.1 K/s hochgeheizt. Der schwer einzustellende Heizwiderstand, kann zu Abweichungen der Heizgeschwindigkeit geführt haben.

Es wurden einige MOFs (Metal Organic Frameworks) (Probe 36-42), vielversprechende Hydridüberträger und *Lewis*-Säuren getestet. Die niedrigste Polymerisationstemperatur wurde bei der Platinsäure (Probe 70) festgestellt. Darauf folgen die *Lewis*-Säuren und zwei Wilkinson-Katalysator-Lösungen (Probe 65 und 66). Jedoch handelt es sich bei diesen Verbindungen um keine Alternativen. Die Platinsäure und auch der Wilkinson-Katalysator, der Rhodium enthält, sind nicht bzw. nicht deutlich günstiger als der Karstedt-Katalysator. Die *Lewis*-Säuren führen zu einer kationischen Polymerisation, die in diesem Falle unerwünscht ist. Außerdem ist der Karstedt-Katalysator viel reaktiver

Tabelle 5: Tempern von (M1) mit verschiedenen Feststoffen.

Probe	Testsubstanz		Temperatur [°C]			Bemerkung
	Bezeichnung	Formel	zieht Fäden	Verfestigung	komplett fest	
29	Fe(acac) ₃		148	170	-	am Rand fest, farblos; Mitte orangerot, geleeartig
30	Ca(acac) ₂		-	-	-	
31	TiO(acac) ₂		-	180	-	
32	Mn(acac) ₃		-	-	-	
33	Ferrocen	[Fe(Cp) ₂]	-	-	-	
34	AgNO ₃		-	-	-	
35	Al(acac) ₃		-	-	-	
36	MIL-100	[Cr ₃ F(H ₂ O) ₃ O(1,3,5-BTC) ₂ *xH ₂ O] _n (x~1)	150	160	161	
37	MIL-101	[Cr ₃ F(H ₂ O) ₃ O(1,4-BDC) ₃ *xH ₂ O] _n (x~25)	155	165	166	
38	HKUST-1	[Cu ₃ (BTC) ₂] _n	155	165	166	
39	Al-MCM	(Si/Al 29.7)-ES(I) + Ligand	-	-	-	
40	IRMOF-3	[Zn ₄ O(NH ₂ BDC) ₃] _n	175	180	185	
41	MOF-5	Zn ₄ O(BDC) ₃	158	162	175	
42	1,1'-H ₂ FDCA	1,1'-Ferrocendicarboxyl Säure	-	-	-	
43	CuSO ₄		158	175	185	
46	Wilkinson-Kat.	RhCl[P(Ph) ₃] ₃	130	140	175	
47	Ni[P(Ph) ₃] ₂ Br ₂		-	-	-	
48	Ni(dppp)Cl ₂		-	-	-	
49	(PPh ₃) ₃ CoCl		-	-	-	
50	Co[3-Br-acac] ₃		-	180	-	
51	Co(acac) ₃		-	180	-	
52	Ph ₃ ClSi		170	180	-	
53	Cu(OAc) ₂		158	180	-	
54	Platindraht		-	-	-	
69	Ru-Pulver		178	182	185	
70	H ₂ [PtCl ₆]		70	83	98	
71	[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₃ RuCl ₂		-	-	-	
72	PdCl ₂		-	149	180	
90	AlCl ₃		87	130	161	ab 87 °C geleeartig, weiß/trüb
91	SnCl ₂		110	120	130	
92	Bi(OTf) ₃		-	-	-	Bi(OTf) ₃ ab 78 °C schwarz
93	Rosenthal-Reagenz	Cp ^R ₂ Ti(BTMSA)	-	-	-	erst gold, mit (M1) rot; ab 65 °C wieder gold
94	GaCl ₃		95	114	138	bis 95 °C trüb; (Gasentwicklung nach Hinzugabe und ab 138 °C)
95	Fe ₂ (CO) ₉		-	-	-	

Tabelle 6: Hergestellte Lösungen aus den Testsubstanzen (TS) in verschiedenen Lösungsmitteln und wenn komplett gelöst mit Massenanteil von TS (ω_{TS}).

Lösung	LM	V(LM) [mL]	m(LM) [g]	TS	m(TS) [g]	Bemerkung	ω_{TS} [%]
HMS1	HMDSO	1.266	0.962	Cu(OAc) ₂	0.100	feine Suspension	-
HMS2	HMDSO	1.487	1.130	Wilkinson	0.050	grobe Suspension	-
HMS3	HMDSO	1.284	0.976	Fe(acac) ₃	0.050	wenig gelöst	-
Acac	Acetylaceton	0.063	0.062	Fe(acac) ₃	0.006	komplett gelöst	8.8
THFW	THF	0.184	0.164	Wilkinson	0.011	komplett gelöst	6.3
Div1	1,3-Divinyltetramethyldisiloxan	0.501	0.405	Wilkinson	0.016	wenig gelöst	-
Div2	1,3-Divinyltetramethyldisiloxan	0.501	0.405	Cu(OAc) ₂	0.012	wenig gelöst	-
Div3	1,3-Divinyltetramethyldisiloxan	0.510	0.413	Fe(acac) ₃	0.015	mittelmäßig löslich	-

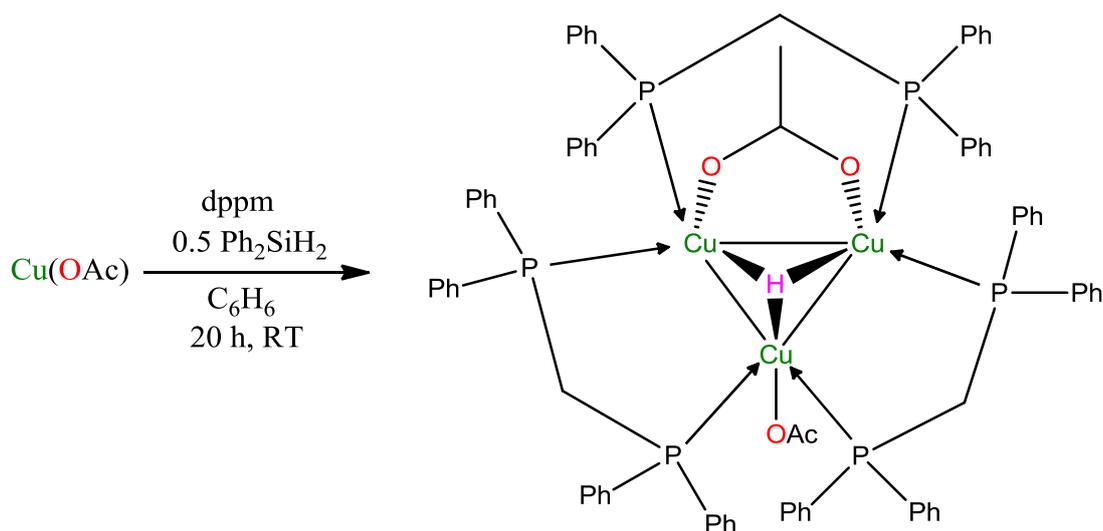
Tabelle 7: Tempern von (M1) mit verschiedenen Feststoffen in Lösungsmittel.

Probe	TS (Lösung)	Temperatur [°C]			Bemerkung
		zieht Fäden	Verfestigung	komplett fest	
57	HMS1	177	180	-	
58	HMS2	158	161	171	
59	HMS3	161	173	180	
64	Acac	112	128	-	ab 121 °C schleimig und 128 °C fast komplett fest (sehr klebrig) bis 180 °C schleimig und klumpig
65	THFW	112	121	128	
66	Div1	108	122	135	
67	Div2	170	180	-	
68	Div3	137	139	150	

Da mit den vorherigen Tests keine signifikanten Erfolge erzielt wurden, wurden einige umfangreiche Recherchen betrieben, bei denen nach Verbindungen gesucht wurde, die eine Addition zwischen einem Vinyl- und einem Hydridosiloxan katalysieren. Außerdem wurde bei der Suche nach kostengünstigen alternativen im Vergleich zum Karstedt-Katalysator gesucht, die kein teures Platin enthalten. Es wurden zwei vielversprechende Verbindungen in der Literatur gefunden, die synthetisiert und mit (M1) getestet wurden.

3.3.1 Kupfer-Katalysator

Einer der gefundenen Katalysator ist $[\text{Cu}_3\text{H}(\text{dppm})_3(\text{OAc})_2]$ (**1**), welcher nach der gefundenen Reaktionsvorschrift in einem Schritt aus $\text{Cu}(\text{OAc})$ hergestellt wird.^[19] Zunächst fiel auf, dass das Kupfer(I)acetat nicht weiß war, wie es eigentlich sein sollte, sondern tiefgrün. Die tiefgrüne Farbe sprach für Kupfer(II)acetat. Es wurde daher eine Elementaranalyse durchgeführt. Dabei wichen die bestimmten Massenanteile von Wasserstoff (0.19 %) und Kohlenstoff (0.28 %) nur geringfügig von den berechneten Werten des Kupfer(I)acetates ab. Die Abweichung der bestimmten im Vergleich zu den berechneten Werten war beim Kupfer(II)acetat deutlich stärker (7.14 % beim Kohlenstoff und 0.67 % beim Wasserstoff). Daher wurde angenommen, dass der größte Teil Kupfer(I)acetat war und nur geringfügige Verunreinigungen durch (Kupfer(II)acetat) für die tiefgrüne Farbe verantwortlichen waren.



Schema 9. Darstellung des $[\text{Cu}_3\text{H}(\text{dppm})_3(\text{OAc})_2]$ (**1**).

Beim Rühren einer tiefgrünen Suspension aus $\text{Cu}(\text{OAc})$ (450.0 mg, 3.671 mmol) und 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethan (1.425 g, 3.7071 mmol) in Benzol (18 mL) wurde Diphenylsilan (345 μL , 1.859 mmol) mit einer Spritze hinzugegeben. Nach zehnmütigem Rühren, löste sich ein Teil von dem tiefgrünen Feststoff und ein weißer Niederschlag schied sich ab. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung für 20 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über eine Fritte gefiltert. Das gelbe Filtrat wurde auf ca. 9 mL eingengt und mit Hexan (12 mL) überschichtet. Für 36 Stunden wurde die Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Dabei fiel schon kurz nach dem Überschichten ein feiner, schwach gelber Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde vom Rückstand abdekantiert und der gelbe Feststoff wurde einige Male mit Hexan (je 4.5 mL) gewaschen. Der Feststoff (**1**)

blieb jedoch gelb. Von (1) wurden NMR-Spektren und eine Elementaranalyse angefertigt. Bei der Elementaranalyse waren starke Abweichungen von den berechneten Werten zu erkennen. Auch traten bei den NMR-Spektren, neben den in der Literatur^[19] genannten Signalen, zusätzliche Signale auf, die Verunreinigungen zuzuordnen wurden. Daher wurde dieser mit 10 mL Hexan versetzt und bei 53 °C wurden 5 mL Benzol hinzugegeben. Dabei löste sich ein Großteil des Feststoffes, so dass eine gelbe Lösung mit feinem weißen Niederschlag erhalten wurde. Diese Suspension wurde heiß abfiltriert und für eine Woche bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es bildeten sich in der Lösung gelbliche Kristalle (1.2). Von diesen Kristallen wurde die Molekülstruktur bestimmt (Abbildung 3 und Abbildung 4). Diese weichen deutlich von der Struktur aus der Literatur^[19] ab. Es komplexiert in (1.2) kein Acetat an das Kupfer und auch die Zellparameter weichen stark ab. Dennoch wurden, wie in der Literatur^[19], Hydridliganden gefunden, die am Kupfer gebunden sind.

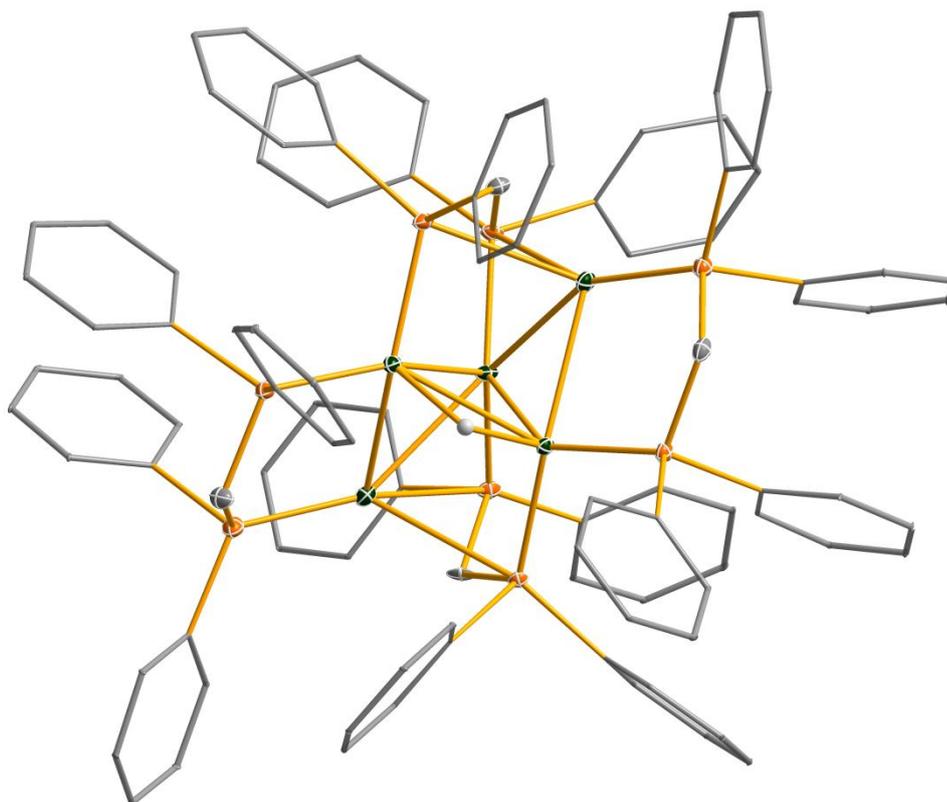


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (1.2). Nur einer der Inversionszwillinge wurde aufgeführt. Nur das H, welches am Cu gebunden ist, wurde aufgeführt. Die Phenylringe wurden als graue Sechsecke dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Farbkodierung: C grau, H hellgrau, P orange, Cu dunkelgrün.

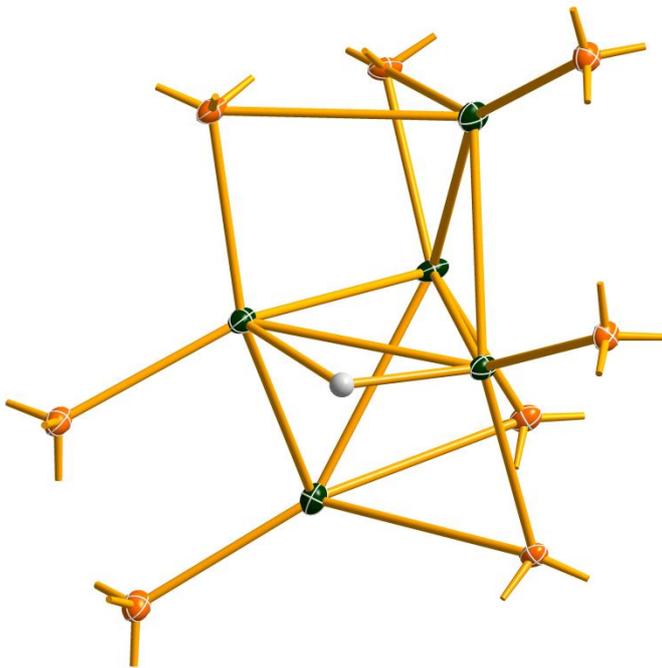


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **(1.2)**, dabei wurden nur Cu, P, C, der den P verbrückt und H, der an das Cu gebunden ist, aufgeführt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Farbkodierung: C grau, H hellgrau, P orange, Cu dunkelgrün.

Die vereinigten Waschlösungen von den mehreren Waschgängen wurden über eine Woche stehen lassen. Es bildeten sich in der gelblichen Lösung farblose Kristalle, von denen die Molekülstruktur bestimmt wurde (Abbildung 5). Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei **(1.2)** um ein Nebenprodukt handelt. Die Kristalle bestehen aus einer Siloxanring-Verbindung, die mit Phenylgruppen abgesättigt ist, und dem Edukt 1,1-Bis(diphenylphosphino)methan.

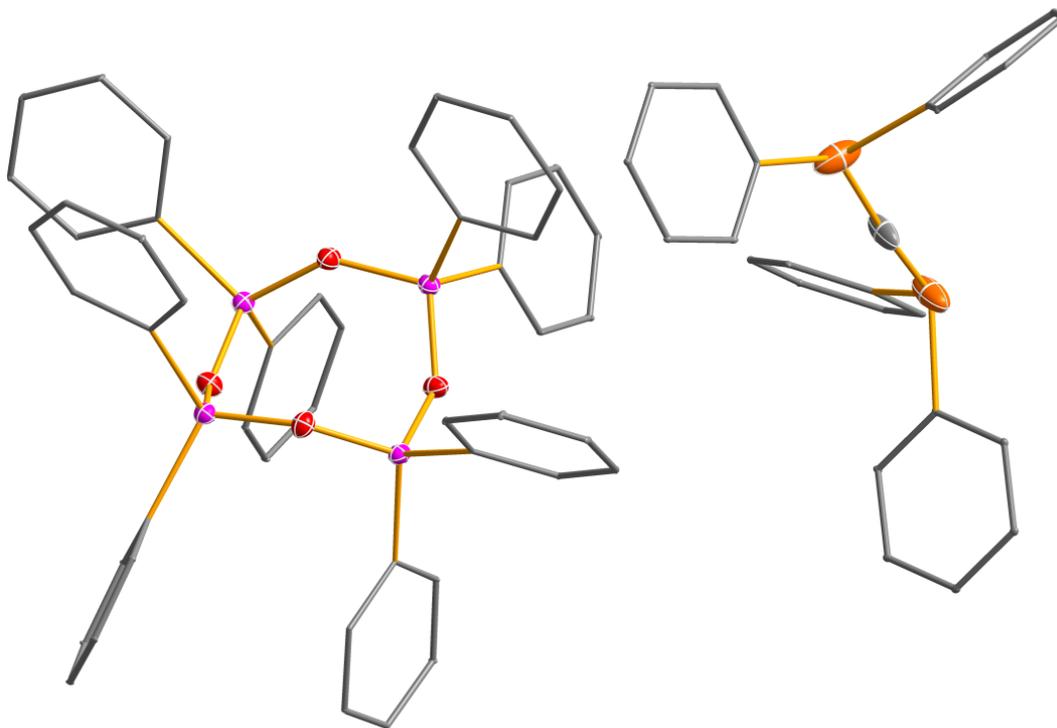
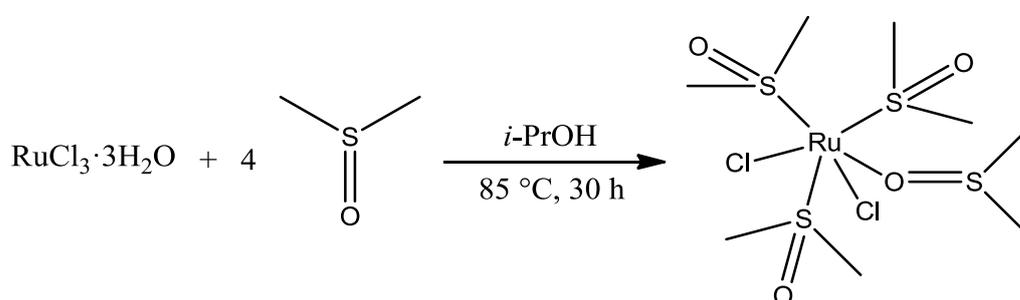


Abbildung 5 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (1.1), dabei wurden die Phenylringe als graue Sechsecke dargestellt, die H-Atome und die Fehlordnungen entfernt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Farbkodierung: C grau, P orange, O rot.

Mit (1) wurde ein katalytischer Test durchgeführt (Probe 82). Dabei wurden 0.03 mL von (M1) auf ein Deckglas gegeben und dazu wurde einiges an (1) hinzugegeben. Die Probe 82 wurde wie die anderen Substanzen auf dem Schmelztisch getempert, jedoch gab es keine sichtbare Verfestigung des Silicongemisches. Lediglich war nach dem Abkühlen der Probe eine grünliche Verfärbung der Probe zu beobachten. Dies ist auf die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) zurückzuführen.

3.3.2 Ruthenium-Katalysator

Ein weiterer möglicher gefundene Katalysator ist $\text{Ru}(\text{CO})(\kappa\text{-O-DMSO})(\kappa\text{-S-DMSO})$ ($\eta_4\text{-Vi}_2\text{Me}_4\text{Si}_2\text{O}$) (**3**), der über die Zwischenstufe $\text{cis, fac-RuCl}_2(\text{DMSO-S})_3(\text{DMSO-O})$ (**2.1**) hergestellt werden sollte. Bei (**3**) handelt es sich um ein Patent von Wacker^[20], in dem jedoch nicht deutlich wird, ob der Katalysator bessere katalytische Eigenschaften, in Hinsicht auf die Polyaddition von Siloxanen, als der Karstedt-Katalysator besitzt. Auf jeden Fall ist der Rohstoffpreis des Rutheniums mehr als zehnmal kleiner als der des Platins.^[21,22] Daher wurde versucht (**3**) herzustellen und im Vergleich zum Karstedt-Katalysator zu testen.



Schema 10. Darstellung des $\text{cis, fac-RuCl}_2(\text{DMSO-S})_3(\text{DMSO-O})$ (**2.1**).

Um das Zwischenprodukt (**2.1**) zu erhalten, wurde zu entgastem DMSO $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Sobald sich dieses gelöst hatte, wurde entgastes Isopropanol hinzugegeben, dabei kam es zu einer Hitzeentwicklung und der Feststoff verklumpte. Nach kräftigem Umrühren löste sich der gesamte Feststoff. Für 30 Stunden wurde die leicht orange Lösung auf 85 °C erhitzt, währenddessen fiel ein gelboranger Feststoff aus. Der Niederschlag setzte sich als eine zusammenhängende Masse an der Glaswand ab. Daher musste dieser mit einem Glasstab von der Glaswand gelöst und zerkleinert werden. Im Anschluss wurde der zerkleinerte Niederschlag abgefiltert, mit reichlich Aceton gewaschen, großzügig mit Toluol gespült und zuletzt im Vakuum getrocknet.

Es wurde ein IR-Spektrum von dem Produkt (**2**) gemessen (Abbildung 6). Im Vergleich mit dem IR-Spektrum von den Zusatzdaten des Papers der Reaktionsvorschrift^[23] (Abbildung 7), ist zu erkennen, dass das von (**2**) aufgenommene IR-Spektrum (Abbildung 6) am geringsten von dem IR-Spektrum des $\text{cis, fac-RuCl}_2(\text{DMSO-S})_3(\text{DMSO-O})$ abweicht. Daher ist davon auszugehen, dass von dem hergestellten (**2**) ein sehr großer Anteil der *cis*-Verbindung (**2.1**) und (**2.3**) entspricht.

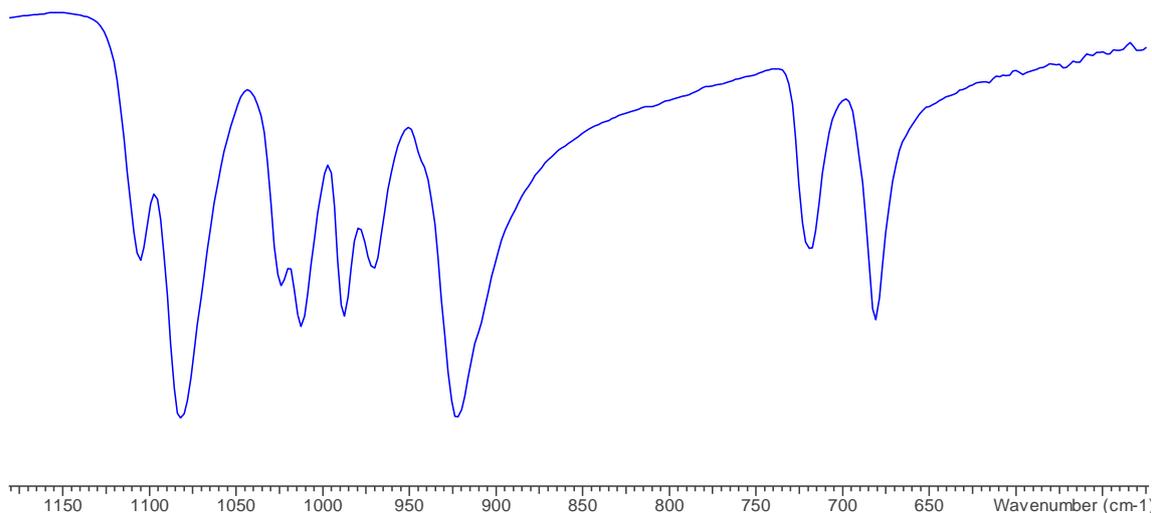


Abbildung 6. IR-Spektrum vom $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ -Gemisch (**2**).

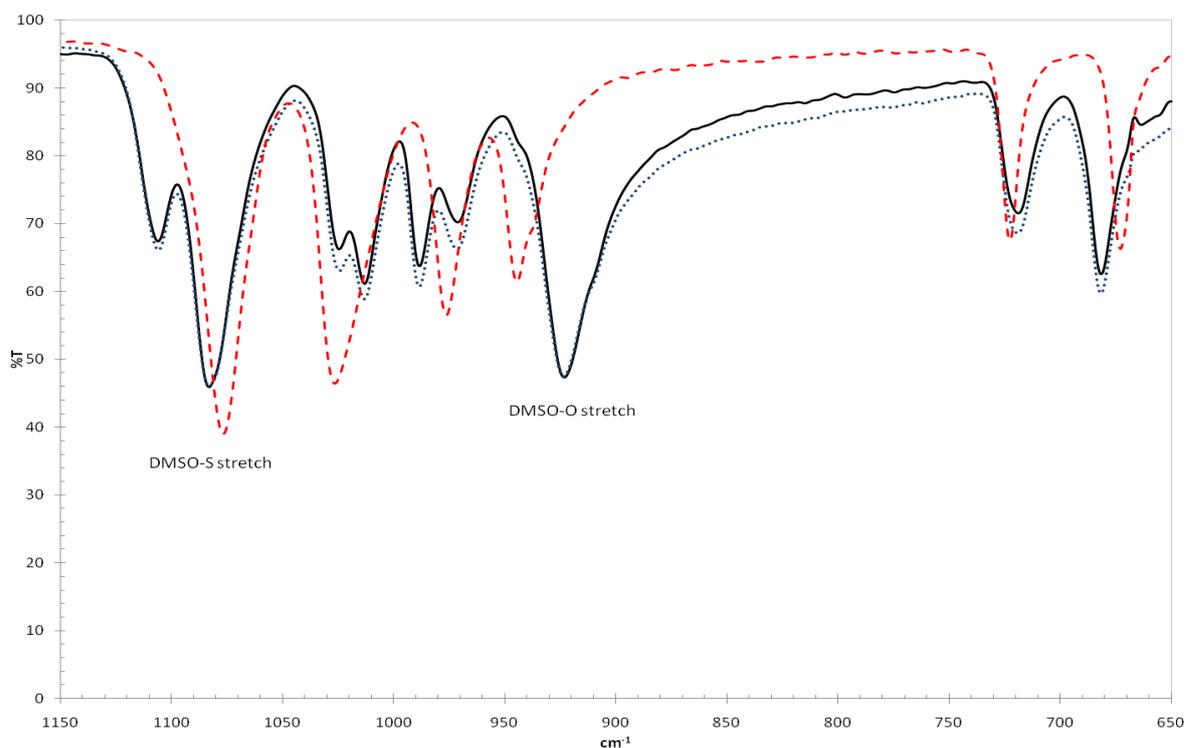


Abbildung 7. IR-Spektrum aus der Literatur^[23]: *cis, fac*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})_3(\text{DMSO-O})$ (blau gepunktete Line), *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})_4$ (rot gepunktet Line), *as-produced*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})_4$ (schwarze durchgängige Line).

Es wurde ein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von (**2**) mit Chloroform- d_1 aufgenommen. Beim ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 8) werden den Protonen der Methylgruppen des DMSO, welches über den Schwefel an das Ruthenium komplexiert, den Signalen bei 3.53, 3.49, 3.43, 3.32 ppm zugeschrieben. Das Signal bei 2.73 ppm wird den Protonen der Methylgruppen des DMSO, welches über den Sauerstoff an das Ruthenium komplexiert, zugeordnet. Bei einer

chemischen Verschiebung von 2.62 ppm soll das Signal zu den Protonen vom freien DMSO gehören.^[24]

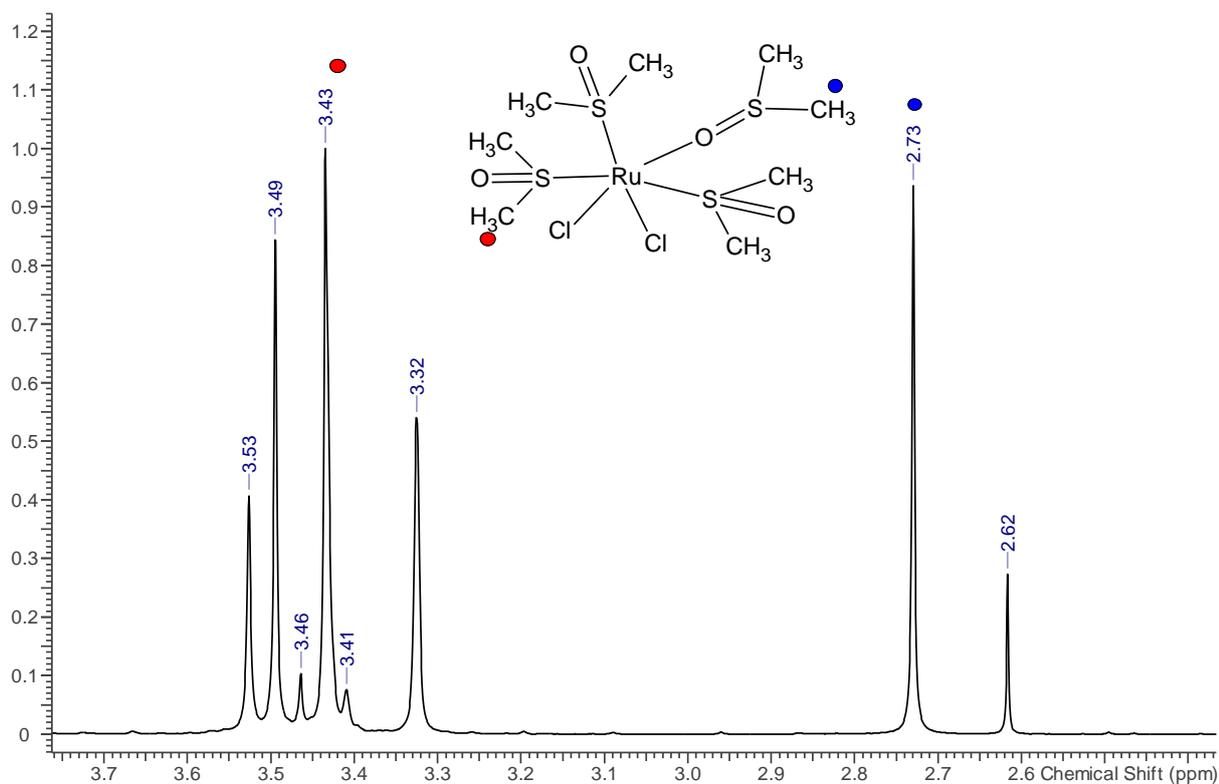


Abbildung 8. ^1H -NMR-Spektrum von (2).

Nach einigen Tagen ist das Lösungsmittel im NMR-Rohr verdampft und es haben sich grüne, orange und gelbe Kristalle gebildet. Der größte Anteil von den Kristallen war gelb, gefolgt von den orangenen. Ein sehr kleiner Anteil bestand aus grünen Kristallen, welche meist trüb oder sehr verwachsen waren. Von den drei verschiedenen Kristallen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die gelben und orangenen *trans-cis*-Isomere des $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ sind, die nebeneinander auskristallisierten. Es handelt sich bei den orangenen Kristallen um die *trans*-Verbindung (2.2) (Abbildung 9), bei den gelben um die *cis*-Verbindung (2.1) (Abbildung 10) und bei den grünen um zwei *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ Moleküle, die als Inversionszwilling vorliegen (2.3) (Abbildung 11).

Es wurde festgestellt, dass die bestimmten Kristallstrukturen geringfügig von denen der Literatur^[25,26] abweichen. Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur zurückzuführen. Die in dieser Arbeit bestimmten Kristallstrukturen wurden bei 123 K und die in der Literatur bei 293 K vermessen. Demnach tritt ein Verlust der Symmetrie bei niedrigeren Temperaturen auf.

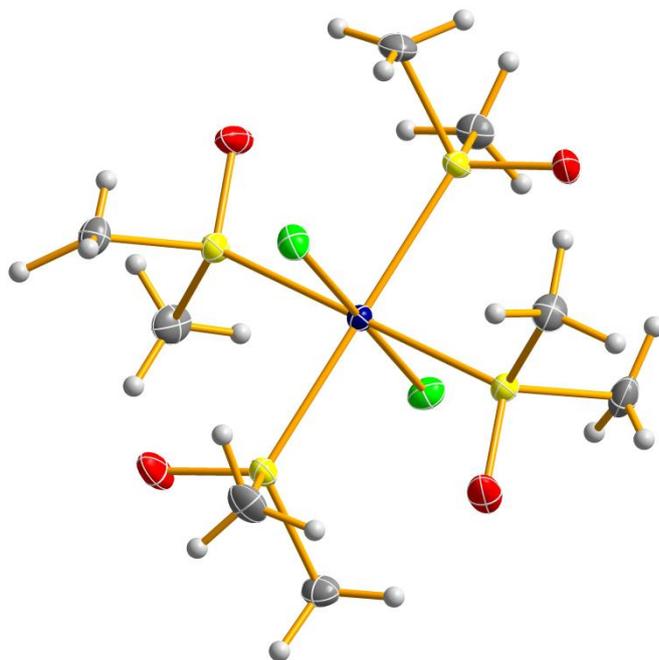


Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur vom *trans*-RuCl₂(DMSO)₄ (**2.2**) (Fehlordnung entfernt). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Farbkodierung: C grau, H hellgrau, S gelb, O rot, Cl grün, Ru dunkelblau.

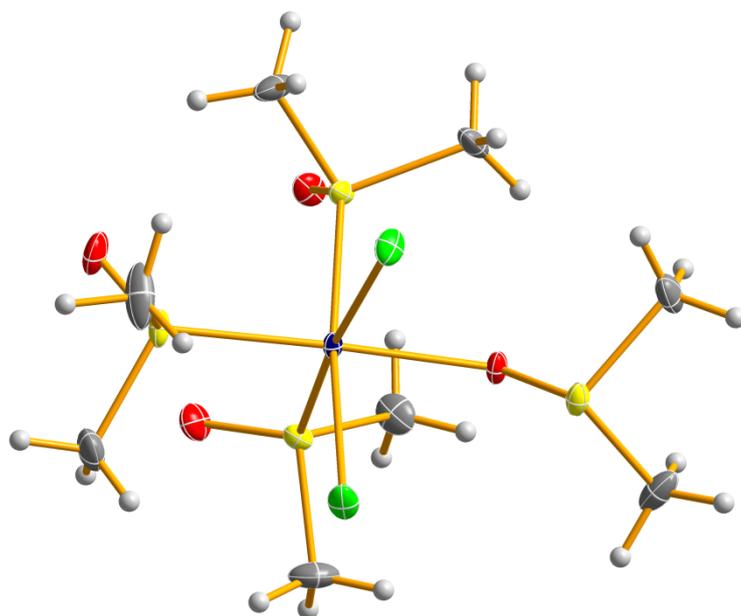


Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur vom *cis*-RuCl₂(DMSO)₄ (**2.1**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Farbkodierung: C grau, H hellgrau, S gelb, O rot, Cl grün, Ru dunkelblau.

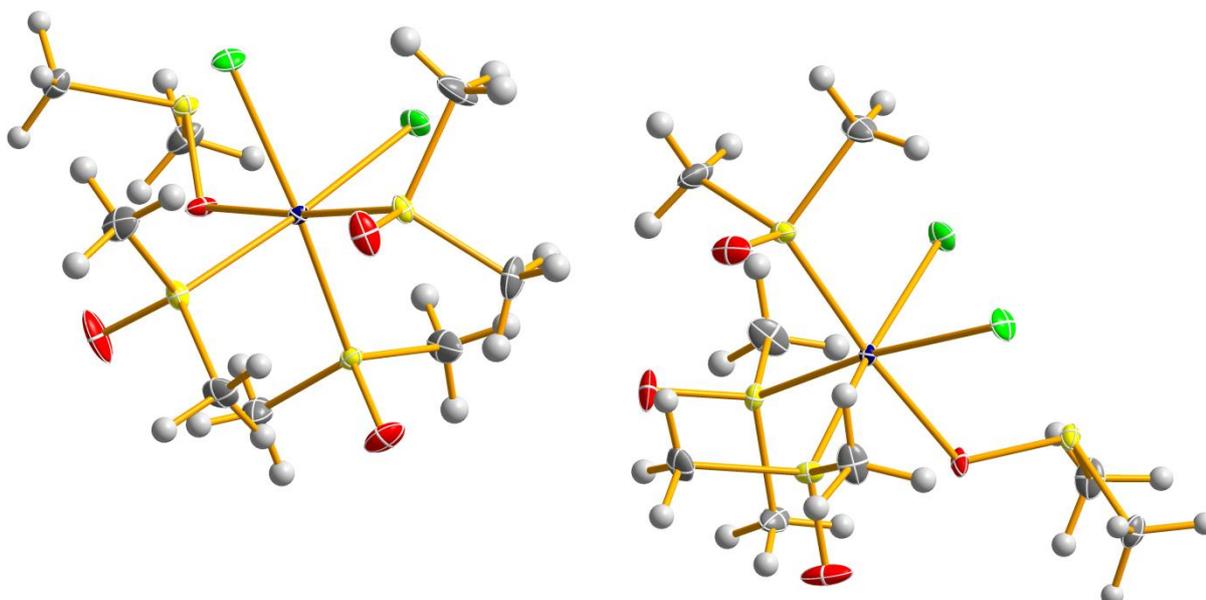


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der *cis*-RuCl₂(DMSO)₄ Inversionszwillingen (**2.3**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Farbkodierung: C grau, H hellgrau, S gelb, O rot, Cl grün, Ru dunkelblau.

Von (**2**) wurde auch ein katalytischer Test gemacht. Dabei wurden wie bei den Tests der anderen Substanzen auf ein Deckglas 0.03 mL (**M1**) gegeben, ein wenig (**2**) hinzugegeben und die Probe auf dem Schmelztisch getempert. Erst bei 175 °C ist die Probe teilweise fest geworden. Somit ist (**2**) kein geeigneter Katalysator für die Polyaddition von Polysiloxanen.

Um die gewünschte Verbindung (**3**) herzustellen, wurde ein Gemisch von (**2**) (2.140 g, 4.417 mmol), Na₂CO₃ (1.31 g, 12.4 mmol) und 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan (10.6 mL) in Ethanol (80 mL) unter Rückfluss für 12 h erhitzt, wobei eine gelb-orange Suspension entstand. Laut dem Patent^[20] sollte unter bestimmten Reaktionsbedingungen das Ethanol als Reduktionsmittel fungieren und dabei Kohlenmonoxid abgeben, welches dann an das Ruthenium komplexieren sollte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden im Vakuum flüchtige Bestandteile abgezogen. Der zurückbleibende ölige Rückstand wurde viermal mit Hexan (35 mL) je bei 40 °C für 30 min gerührt und über eine vorgeheizte Fritte abfiltriert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingedunstet und ein braunes Öl mit einem beigen wachsartigen Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde mit 2 mL *n*-Pentan vermischt und für einige Stunden bei –20 °C stehen gelassen. Die Lösung wird in der Kälte abgetrennt und nach Aufwärmen auf RT im Vakuum getrocknet. (**3**) konnte mit der Vorschrift des Patentes^[20] nicht eindeutig hergestellt werden. Es wurde ein graues Pulver erhalten. Im Rahmen der Arbeit konnte (**3**) kein weiteres Mal hergestellt werden.

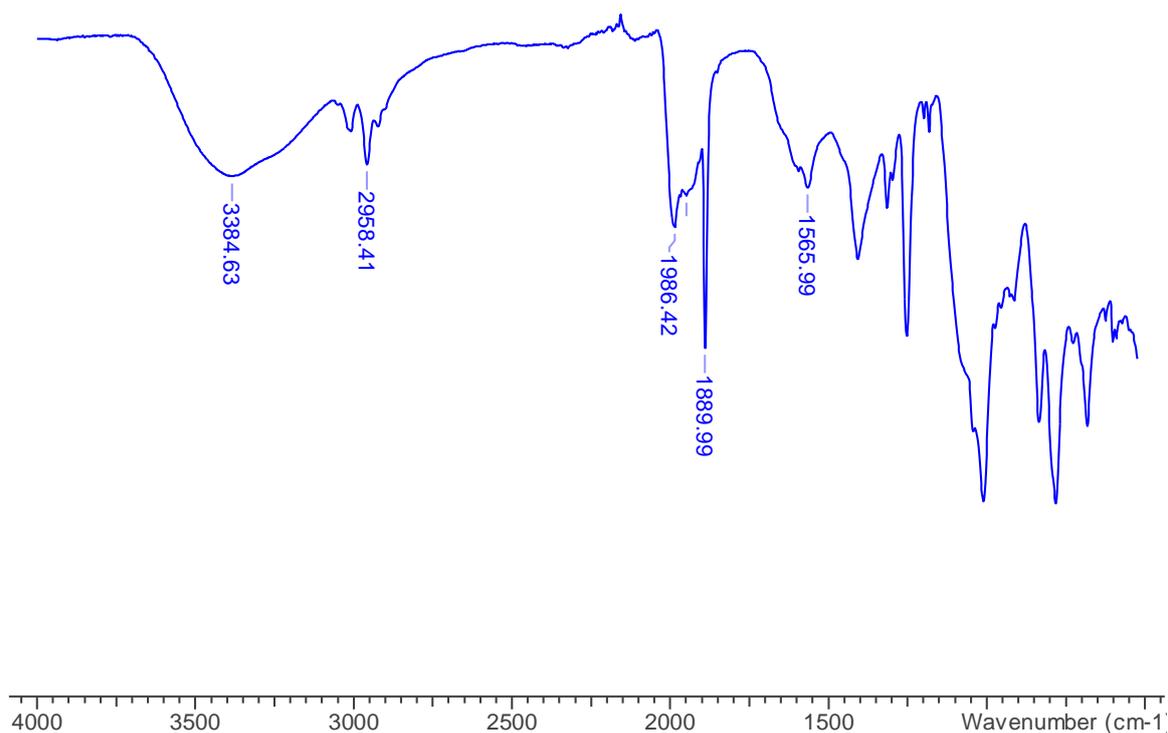


Abbildung 12. IR-Spektrum von „(3)“.

Im IR-Spektrum von dem „(3)“ (Abbildung 1) ist ein intensives Signal bei 1890 cm^{-1} zu erkennen. Dies liegt nahe an den Schwingungen bei 1896 und 1885 cm^{-1} , welche im Patent^[20] der Carbonylschwingung zugeordnet wurde. Demnach ist zu vermuten, dass eine Carbonylgruppe an das Ruthenium des „(3)“ komplexiert ist. Jedoch gibt es sehr großen Abweichungen zu der Elementaranalyse. Auch das NMR-Spektrum weicht sehr stark von dem des Patent^[20] ab.

Von dem, aus der Reaktion erhaltenen, Pulver „(3)“ wurde ein katalytischer Test mit (M1) gemacht (Probe 81). Beim Hochheizen auf dem Schmelztisch zog die Probe 81 bei 111 °C beim Anstecken Fäden, bei 132 °C war die Probe teilweise fest und ab 148 °C war diese komplett fest. Somit besitzt das erhaltene Pulver „(3)“ katalytische Eigenschaften für die Polyaddition von Polysiloxanen, jedoch katalysiert dieses im Vergleich zum Karstedt-Katalysator viel langsamer bzw. schlechter.

3.4 Funktionalisierung des Siliconharzes

Zuerst wurde nach einem Siliconharz gesucht, welches schon funktionelle Gruppen besitzt, die möglichst leicht zu anderen funktionellen Gruppen umgewandelt werden können. Dabei wurde das Siliconharz MQ-Resin Powder 803 TF^[27] (**MQR**) von der Firma *Wacker* gefunden. (**MQR**) besitzt wenige Alkoxyfunktionen und Hydroxyfunktionen, wobei der OR-Gehalt bei 0.3 % liegt. Aufgrund der sehr geringen mittleren Partikelgröße von 10 µm und der gleichförmigen, sphärischen Partikelgestalt besitzt (**MQR**) sehr gute rheologische Eigenschaften (Fließfähigkeit), welche hervorragende Eigenschaften für das 3DP-Verfahren sind.

Zunächst wurden mit dem (**MQR**) Löslichkeitsversuche durchgeführt (Tabelle 8). Dafür wurden nicht getrocknete Lösungsmittel (LM) verwendet. Ungefähr 20 mg vom (**MQR**) wurden abgewogen, dann wurde in 0.5 mL-Schritten das jeweilige Lösungsmittel hinzugegeben, bis sich das gesamte (**MQR**) gelöst hatte. Ab einer Zugabe von 10 mL des jeweiligen Lösungsmittels, wurde der Löslichkeitsversuch abgebrochen.

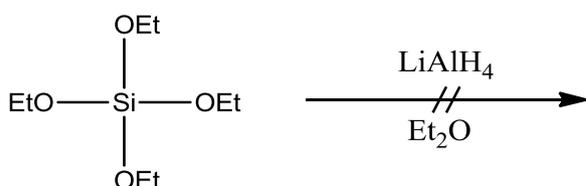
Tabelle 8: Löslichkeitsversuche des (**MQR**) mit verschiedenen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	m(MQR) [mg]	V(LM) [mL]	Bemerkung
Diethylether	20.0	0.5	sofort alles gelöst
Ethanol	19.0	1.0	nach einigen Minuten gelöst (mit leichter Trübung)
Wasser	18.0	-	unlöslich (MQR schwimmt)
Methanol	20.5	-	nicht/kaum löslich (Bodensatz)
Aceton	21.0	1.0	nach einigen Minuten gelöst (mit leichter Trübung)
Hexan	21.0	0.5	sofort alles gelöst
Benzol	20.0	0.5	sofort alles gelöst
Dichlormethan	21.5	0.5	sofort alles gelöst
Acetonitril	22.0	-	unlöslich
THF	20.0	0.5	sofort alles gelöst

Demnach ist (**MQR**) in allen unpolaren bis leicht polaren Lösungsmitteln (von Hexan bis THF) sehr gut löslich. In stärker polaren Lösungsmitteln (wie Acetonitril, Wasser und Methanol) ist (**MQR**) nicht löslich. In Ethanol und Aceton ist das (**MQR**) jedoch besser löslich. Dies liegt vermutlich an den Hydroxyfunktionen und den Alkoxyfunktionen, die das (**MQR**) zu 0.3 % besitzt. Den größten Anteil der Alkoxyfunktionen machen die Ethoxyfunktionen aus.

Um das (**MQR**) für den 3D-Druck verwendbar zu machen, müssen die Alkoxyfunktionen gegen Hydridfunktionen ausgetauscht werden. Mit dem funktionalisierten (**MQR**) und einer Polydimethylsiloxankomponente mit endständigen Vinylgruppen in Anwesenheit des Karstedt-Katalysators, lässt sich eine Polyaddition durchführen. Dabei ließe sich das 3DP-Verfahren anwenden, so dass das funktionalisierte (**MQR**) als pulverförmiges Material mit dem Karstedt-Katalysator und der Polydimethylsiloxankomponente, welche das Bindemittel wären, ausgehärtet werden könnten.

Für die Funktionalisierung wurden zuerst Versuche mit dem Tetraethoxysilan (TEOS) durchgeführt. Es wurden Reaktionen gefunden, bei denen zunächst an das TEOS zwei Aromaten angefügt wurden und im Anschluss mit Lithiumaluminiumhydrid die übrigen beiden Ethoxygruppen gegen Hydridgruppen ausgetauscht wurden.^[10,28] Daher wurden zwei Versuche mit verschiedenen LiAlH₄/TEOS-Verhältnissen durchgeführt.



Schema 11. Funktionalisierung der Ethoxygruppen des TEOS zu Hydridfunktionen.

Bei dem ersten Ansatz wurde ein 1:1 LiAlH₄/TEOS-Verhältnis verwendet, bei dem LiAlH₄ (300 mg, 7.905 mmol) zu 20 mL Diethylether und TEOS (1.75 mL, 1.647 g, 7.905 mmol) zu 10 mL Diethylether hinzugegeben und vollständig durchmischt wurde. Unter Eiskühlung wurde die Et₂O-TEOS-Lösung vorsichtig zu der Et₂O-LiAlH₄-Suspension hinzuge tropft. Die sich daraus ergebene Suspension wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Diethylether wurde weitestgehend im Vakuum abgezogen und der Feststoff wurde abfiltriert.

Ein 1:4 LiAlH₄/TEOS-Verhältnis wurde beim zweiten Versuch angesetzt. Eingesetzt wurde LiAlH₄ (300 mg, 7.905 mmol) in 20 mL Diethylether und TEOS (9.69 mL, 9.112 g, 43.74 mmol) in 15 mL Diethylether. Weiter wurde wie beim 1:1 LiAlH₄/TEOS-Verhältnis verfahren.

Es wurden NMR-Spektren von den abgefilterten Lösungen der beiden Ansätze gemessen. Jedoch war keine Veränderung im Vergleich zu dem Ausgangsstoff TEOS zu erkennen. Auch könnte vermutet werden, dass das TEOS mehrfach hydriert worden ist. Das SiH₄ und das H₃SiOEt, welche bei über 0 °C gasförmig sind, könnten verdampft sein. Jedoch war keine derartige Gasentwicklung zu beobachten. Daher ist dieser Vermutung auszuschließen.

Bevor versucht wurde das (MQR) zu funktionalisieren, wurden IR- (Abbildung 13), Raman- (Abbildung 14) und NMR-Spektren (Abbildung 15 und Abbildung 16) aufgenommen. Aus der Aufnahme mit 1000facher Vergrößerung (Abbildung 23) ist zu erkennen, dass es sich um ca. 10 - 100 μm große runde Kugeln handelt.

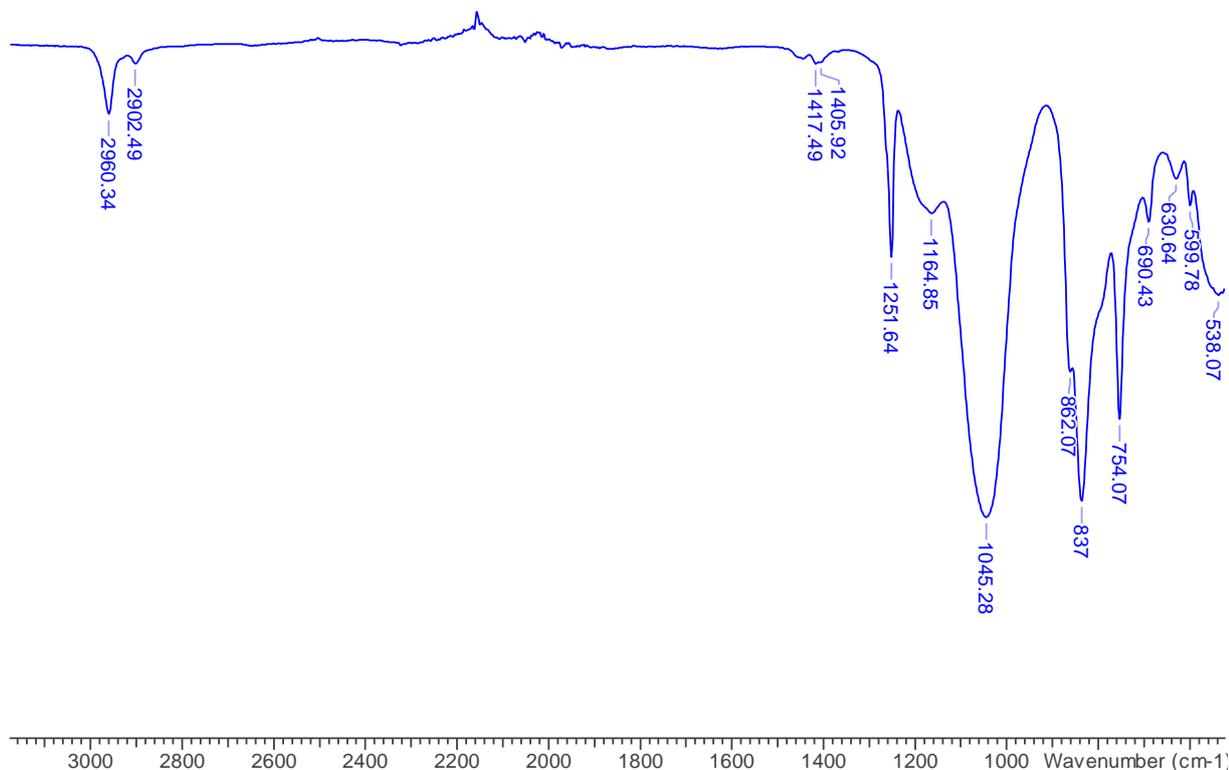


Abbildung 13. IR-Spektrum vom (MQR).

Beim IR-Spektrum vom (MQR) (Abbildung 13) liegen die C–H-Valenzschwingungen der CH₃-Gruppen bei 2960 cm⁻¹ und 2900 cm⁻¹. Die sehr schwachen Schwingungsbanden bei 1417 cm⁻¹, 1406 cm⁻¹, die intensiven Banden bei 1252 cm⁻¹, 852 cm⁻¹ 837 cm⁻¹ und 754 cm⁻¹ sind den C–H-Deformationsschwingungen der CH₃-Gruppen zuzuordnen. Das intensivste Signal wird durch die Si–O–Si-Valenzschwingung bei 1045 cm⁻¹ verursacht. Die weiteren relativ schwachen Banden bei 690 cm⁻¹, 631 cm⁻¹ 600 cm⁻¹ und 538 cm⁻¹ sind auf Si–C-Valenzschwingungen von Methylgruppen bzw. Methyl- und Ethylgruppen zurückzuführen.^[29]

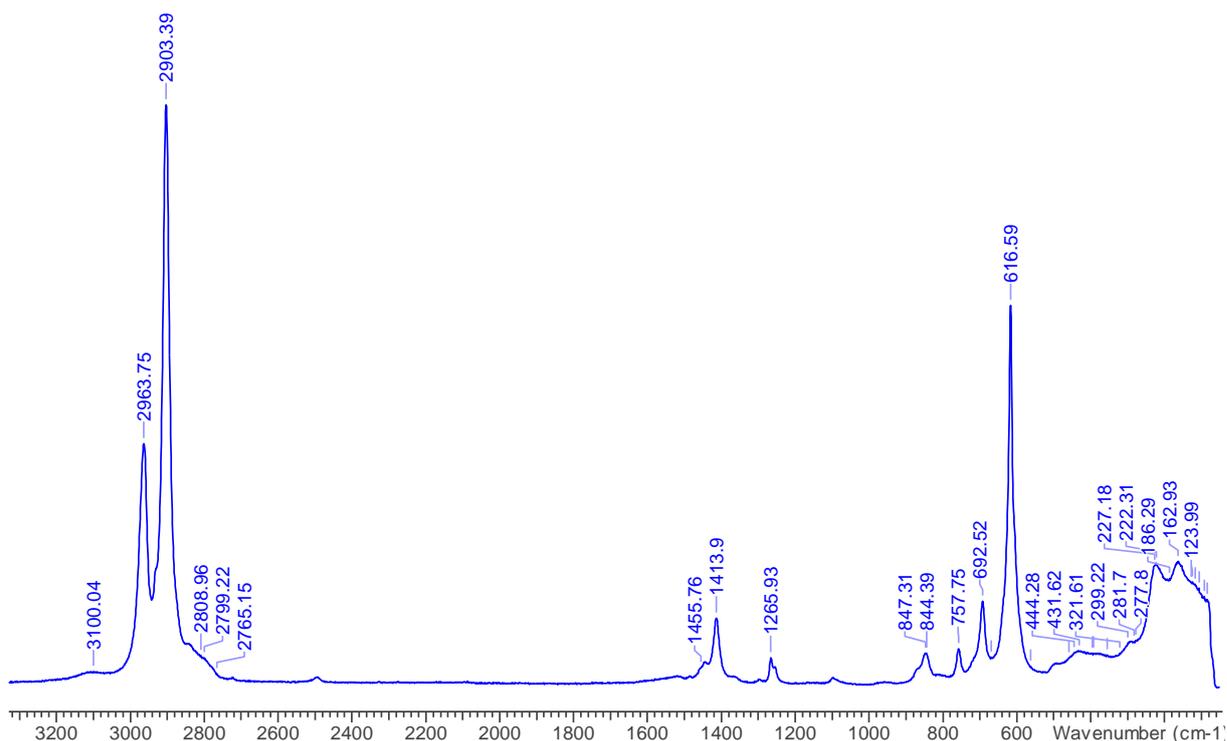


Abbildung 14. Raman-Spektrum vom (MQR).

Beim Raman-Spektrum vom (MQR) (Abbildung 14) sind die C–H-Valenzschwingungen der CH₃-Gruppen bei 2964 cm⁻¹, 2903 cm⁻¹ und die Si–C-Valenzschwingung bei 617 cm⁻¹ besonders intensiv. Die anderen Schwingungsbanden die zuvor im IR-Spektrum relativ bis sehr intensiv sind, sind im Raman-Spektrum relativ schwach und leicht verschoben.

In den NMR-Spektren wurde beim ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 15) den Protonen der Methylgruppen der endständigen Siloxane das intensivste Signal zugeordnet, welches sich von -0.17 bis 0.55 ppm erstreckt. Die Signale sind sehr breit, da es sich um ein Polymer handelt und es daher viele geringfügig verschiedene chemische Umgebungen gibt. Dem Signal von 0.94 bis 1.61 ppm wurde den Protonen des CH₃ (von der Ethoxyfunktion) und dem Signal von 3.62 bis 4.28 ppm wurde den Protonen des CH₂ von der Ethoxyfunktion zugeschrieben. Dies wurde aus zwei Gründen gemacht. Zum einen wurden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale integriert, dabei wurde das Signal der Methylgruppe auf 1.00 gesetzt. Bei dem einen Signal von 0.94 bis 1.61 ppm wurde ein Integral von 0.04 und bei dem anderen Signal wurde ein Integral von 0.03 bestimmt. Somit ist das Signal mit dem größeren Integral dem Teil mit der größeren Protonenanzahl zuzuordnen. Zum anderen ist im ¹³C-DEPT-NMR-Spektrum (Abbildung 16) zu erkennen, dass die beiden Signale, die am weitesten im Hochfeld liegen, nach oben zeigen und dass das weit im Tieffeld Liegende nach unten zeigt. Demnach muss es sich bei dem Tieffeld-Signal um eine gerade Anzahl an Protonen handeln

und damit wurde dieses Signal dem CH₂ der Ethoxyfunktion zugeordnet. In dem ²⁹Si-inept-NMR-Spektrum war ein Signal bei ungefähr 10 ppm zu erkennen.

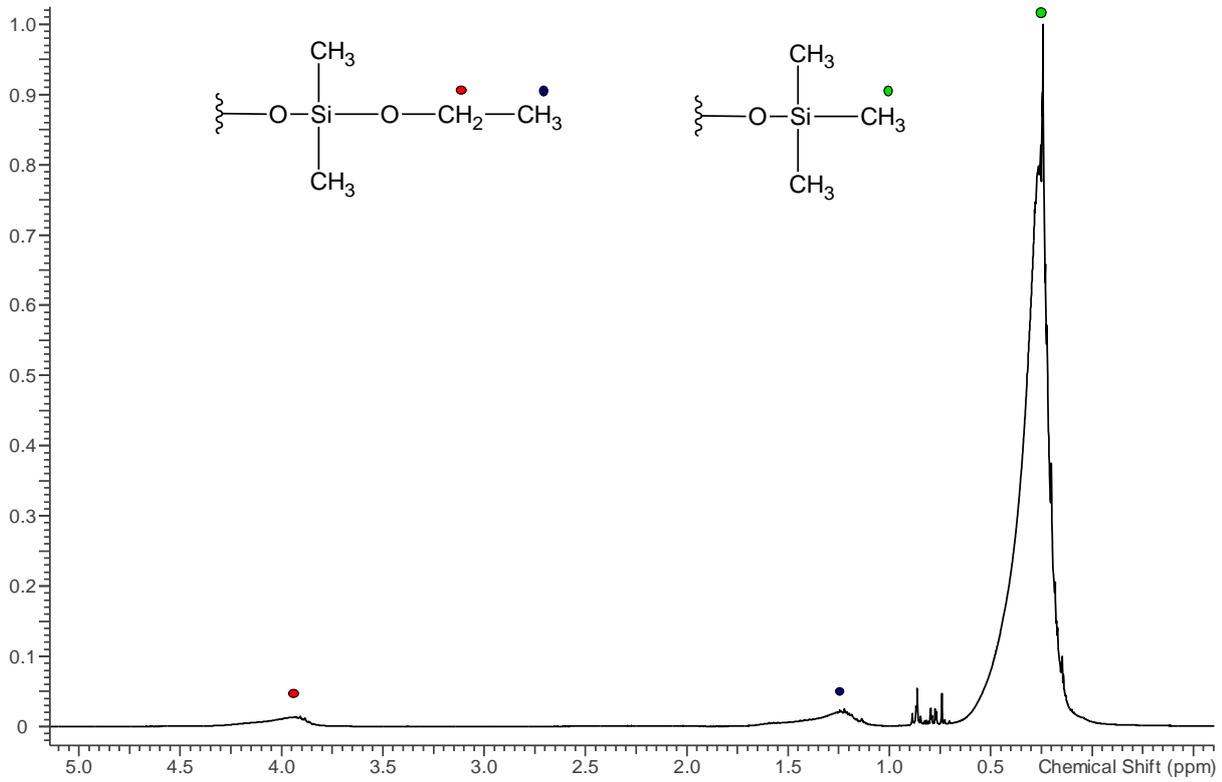


Abbildung 15. ¹H-NMR-Spektrum vom (MQR).

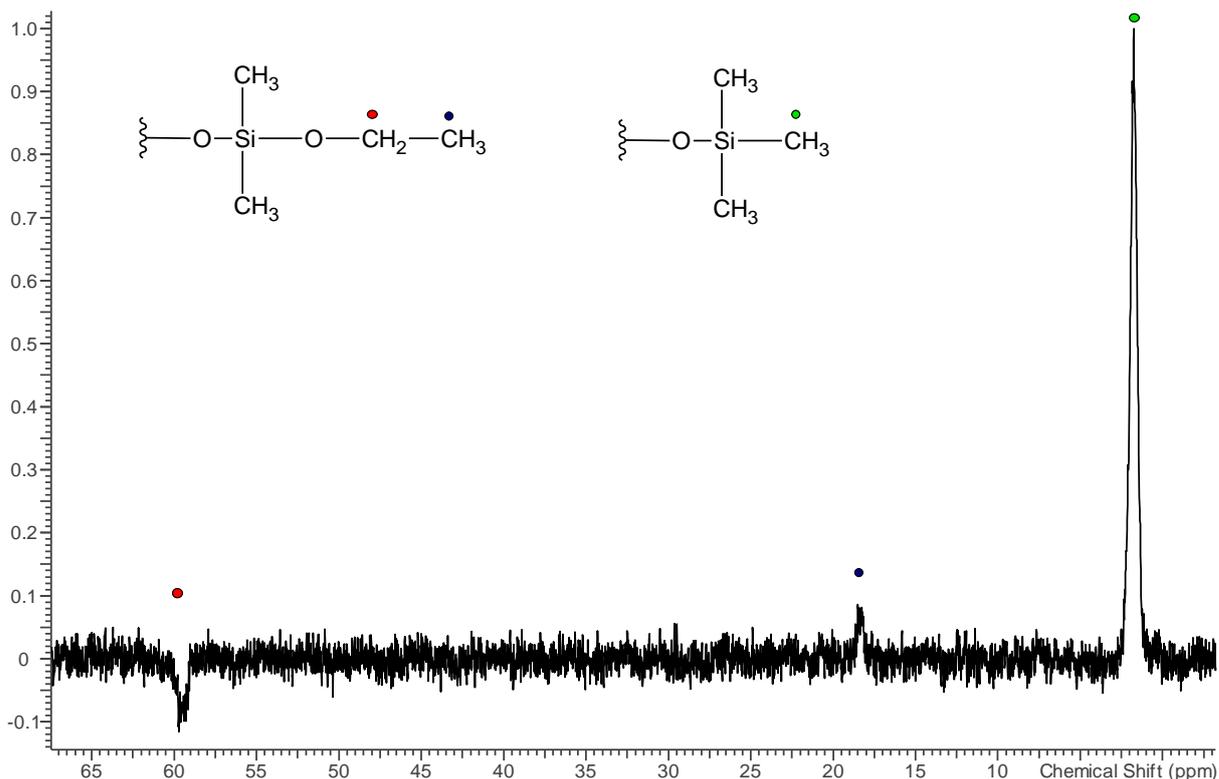
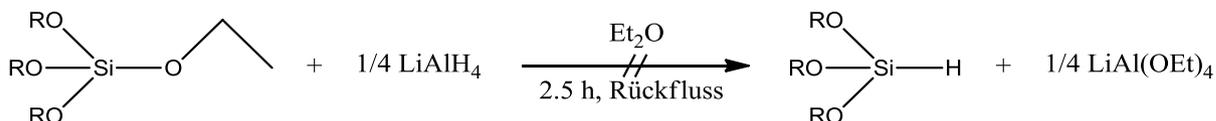


Abbildung 16. ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum vom (**MQR**).

In verschiedenen Reaktionen wurde versucht, (**MQR**) mit Lithiumaluminiumhydrid zu funktionalisieren.



Schema 12. Funktionalisierung der Alkoxygruppen des Siliconharzes zur Hydridofunktion.

Beim ersten Versuch wurden 15 mL Diethylether zu 0.390 g Lithiumaluminiumhydrid (10.3 mmol) hinzugegeben. In 5 mL Diethylether wurden 1.522 g (**MQR**) gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wurde über 3 min die Et_2O -**MQR**-Lösung zu der Et_2O - LiAlH_4 -Suspension hinzugegeben. Für 2.5 Stunden wurde unter Rückfluss auf Siedetemperatur erhitzt. Die Aufarbeitung wurde nicht unter Schlenkbedingungen vollzogen: Zu dem Gemisch wurde vorsichtig und langsam unter Eiskühlung eine 5 %ige wässrige Schwefelsäurelösung hinzugegeben, bis das gesamte überschüssige LiAlH_4 vernichtet war. Mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (NaHCO_3) wurde die organische Phase drei Mal gewaschen. Die organische Phase wurde von der wässrigen getrennt und unter Vakuum eingengt. Beim Abziehen des Lösungsmittels vom (**MQR**) blieb zunächst ein wachsartiger Schaum übrig, der nach weiterem Trocknen zu einer festen Masse wurde und dann zu einem

Pulver zerkleinert wurde. Das zurückbleibende Pulver (**H1**) wurde zunächst für 2 h bei Raumtemperatur trocken gezogen.

Es wurde eine IR-Messung durchgeführt, bei der eine sehr breite Schwingungsbande (2710 - 3730 cm^{-1}) im Bereich der OH-Schwingung (3200 - 3750 cm^{-1}) auftrat, welche nicht im IR-Spektrum des reinen (**MQR**) erschien. Daher wurde vermutet, dass an das Pulver noch Wasser koordiniert war. Es wurde weitere 2 Stunden bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Die breite Schwingungsbande wurde zwar bei der erneuten Messung deutlich kleiner, jedoch verschwand diese nicht (Abbildung 17).

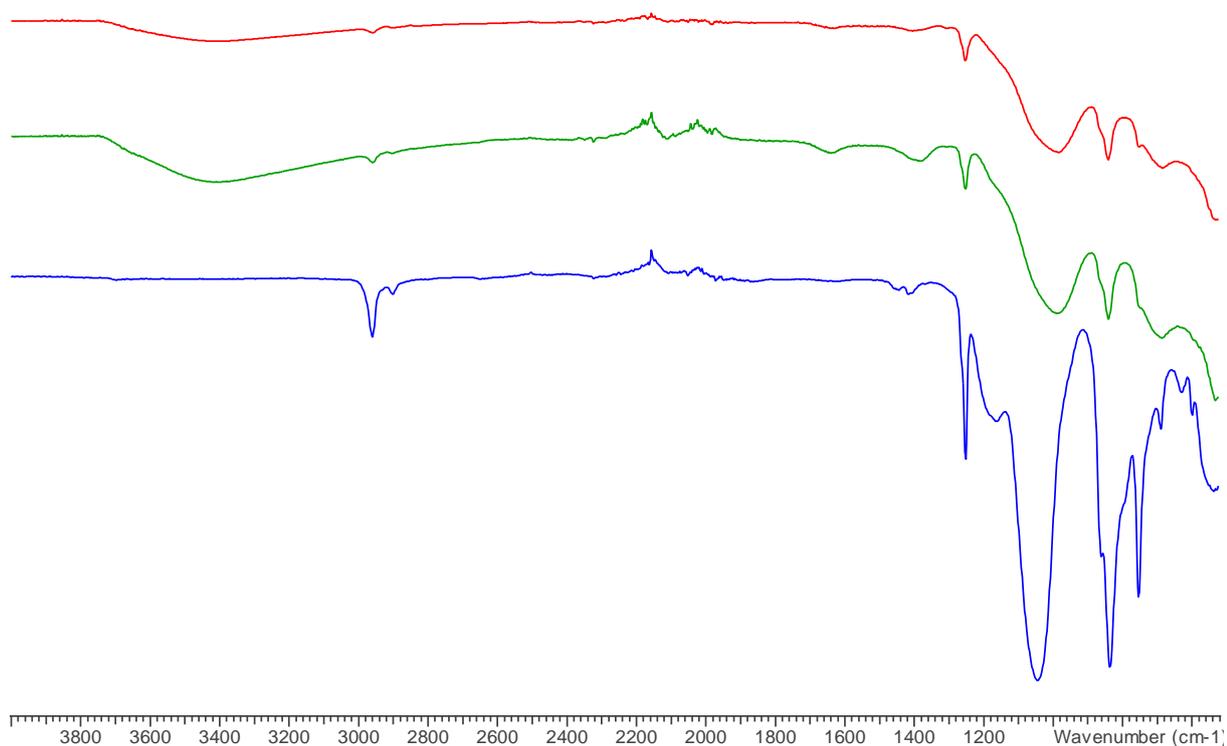


Abbildung 17. IR-Spektren vom reinen (**MQR**) (blau), bei RT getrockneten (**H1**) (grün) und bei 100 °C getrocknete (**H1**) (rot).

Vermutlich kam es bei der wässrigen Aufarbeitung zu einer basischen Si–O–Si-Bindungsspaltung, da das LiAlH_4 in wässriger Lösung zu LiOH und Al(OH)_3 reagierte (Schema 13). Dadurch wurden dann eine Si–OH-Bindungen ausgebildet.



Schema 13. Reaktion von Wasser und LiAlH_4 .

Insgesamt besitzen die IR-Banden vom (**H1**) eine deutlich schwächere Intensität. Im Fingerprint-Bereich sind einige Schwingungen nicht mehr bzw. nicht deutlich zu erkennen.

Unter dem Raman-Mikroskop war ein sehr feinkörniges Pulver zu erkennen (Abbildung 24). Die Körner besaßen ein Durchmesser von ungefähr 10 - 20 μm .

Beim zweiten Versuch wurden, im Verhältnis zum ersten Versuch, deutlich weniger LiAlH_4 (0.0188 g, 0.495 mmol) verwendet und die Menge an (**MQR**) (2.297 g) ist ungefähr gleich geblieben. Es wurde bis auf die Aufarbeitung wie im ersten Versuch verfahren. Zur Hydridvernichtung wurde Dichlormethan hinzugegeben (0.2 mL, 3.132 mmol). Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende Feststoff wurde trocken gezogen. Dann wurde *n*-Hexan (10 mL) und Benzol (10 mL) hinzugegeben. Bei 50 °C wurde abfiltriert, wobei etwas Hydrogelartiges als Filterkuchen übrig blieb. Filtrat (**H2-F**) und Filterkuchen (**H2-K**) wurden im Vakuum trocken gezogen. Von beiden wurden IR-Spektren (Abbildung 18), NMR-Spektren und Raman-Spektren (Abbildung 21) aufgenommen.

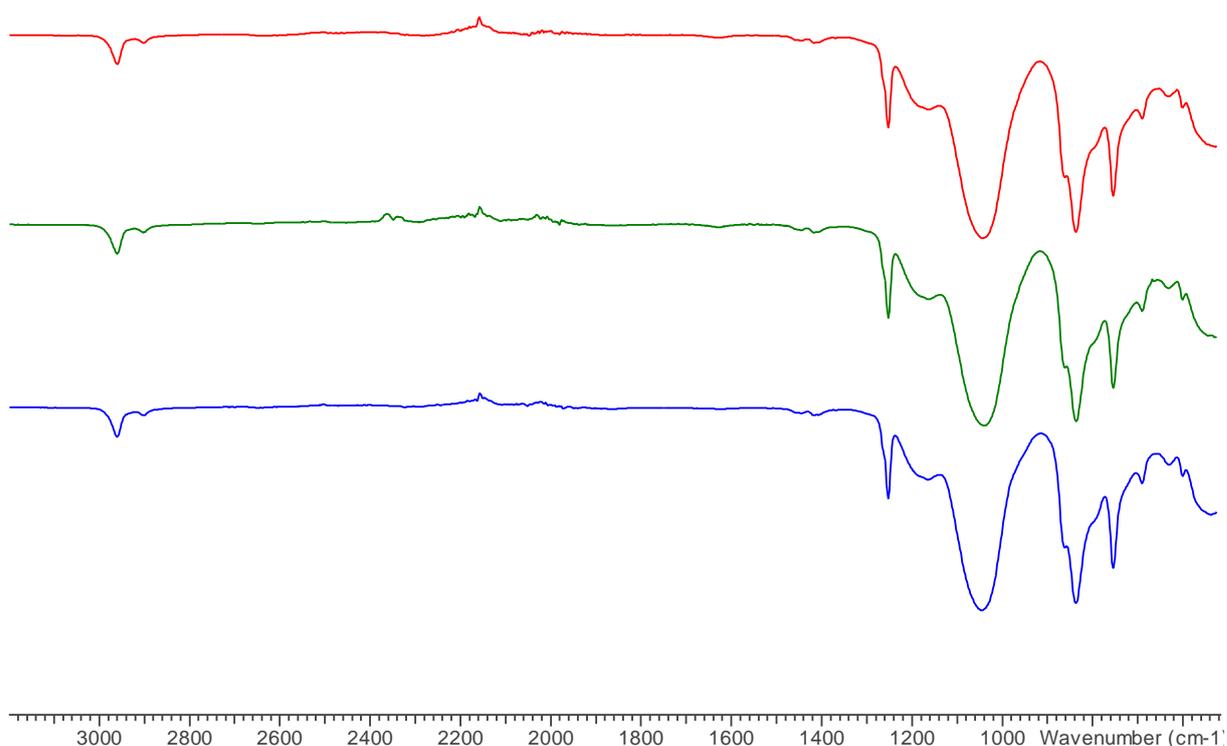


Abbildung 18. IR-Spektren vom reinen (**MQR**) (blau), (**H2-F**) (grün) und (**H2-K**) (rot).

Im IR- (Abbildung 18) und im Raman-Spektrum (Abbildung 21) sind keine großen Unterschiede zwischen dem (**H2-F**), (**H2-K**) und (**MQR**) zu erkennen. Zwischen dem (**MQR**) und dem (**H2-F**) ist nur eine kleine Abweichung im IR-Spektrum von 2384 cm^{-1} bis 2319 cm^{-1} zu beobachten. Dabei handelt es sich vermutlich nicht um eine Si-H-Valenzschwingung, da diese bei ungefähr 2000 - 2200 cm^{-1} auftreten sollte.^[29]

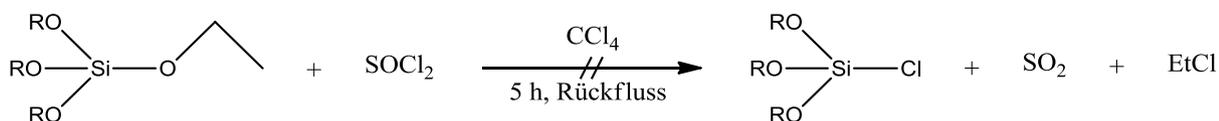
Unter dem Raman-Mikroskop sehen **(H2-F)** und **(H2-K)** sehr grobkristallin aus. So besitzt das Siliconharz **(H2-F)** einen Durchmesser von 80 - 400 μm und **(H2-K)** einen Durchmesser von 200 - 1000 μm . Im Vergleich mit den anderen Siliconharzen, besitzen **(H2-F)** und **(H2-K)** die größten Partikel.

Beim dritten Versuch wurde wieder eine größere Menge an LiAlH_4 im Verhältnis zum **(MQR)** verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass **(MQR)** einen Alkoxygehalt von 20 % besitzt, dementsprechend wurde der Überschuss an LiAlH_4 gewählt. Daher wurden 0.330 g LiAlH_4 (8.696 mmol) und 2.014 g **(MQR)** verwendet. Abgesehen von der wässrigen Aufarbeitung wurde wie im ersten Versuch vorgegangen. Das im Vakuum trocken gezogene Pulver wurde nicht aufgearbeitet (keine LiAlH_4 -Vernichtung), sondern direkt analysiert.

Beim vierten Versuch wurde in etwa die gleiche Menge an LiAlH_4 und **(MQR)** wie im dritten Versuch verwendet. An Stelle von dem zuvor verwendeten Et_2O als Lösungsmittel wurde THF in gleicher Menge verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass eine größere Aktivierungsenergie zum Hydrieren benötigt wird. Vorgegangen wurde wie im dritten Versuch, nur dass die Temperatur beim Erhitzen unter Rückfluss bei 66 $^\circ\text{C}$, an Stelle von 35 $^\circ\text{C}$, lag.

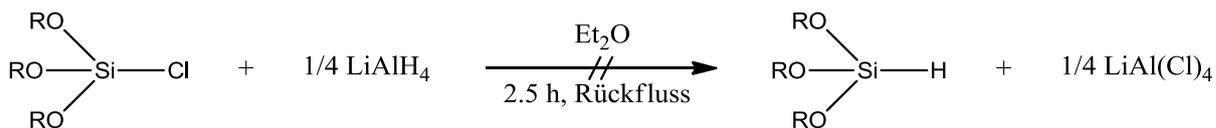
Bei allen bis hierhin aufgeführten versuchten Funktionalisierungen waren keine deutlichen Veränderungen zu beobachten. Lediglich bei den nicht aufgearbeiteten Siliconharzen war aufgrund des LiAlH_4 -Rückstandes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein relativ intensives Signal vom H_2 zu erkennen.

Zuletzt wurde versucht das **(MQR)** in zwei Schritten zu funktionalisieren, indem zuerst chloriert und anschließend hydriert werden sollte. Der Chlorierungsschritt mit Thionylchlorid (SOCl_2) ist an eine Reaktionsvorschrift aus einem Patent angelehnt.^[30]



Schema 14. Funktionalisierung der Alkoxygruppe des Siliconharzes zur Chloridofunktion.

Zur Chlorierung wurden 2.044 g **(MQR)** in 20 mL Tetrachlormethan gelöst und 10 μL Dimethylformamid (DMF) hinzugegeben. Unter Eiskühlung wurde über 3 min SOCl_2 (0.669 mL, 1.080 g, 9.078 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 5 h refluxiert. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum abgezogen und der Feststoff **(C1)** im Vakuum getrocknet.



Schema 15. Funktionalisierung der Chloridofunktionen des Siliconharzes zur Hydridofunktion.

Zur Hydrierung wurden 1.077 g des Feststoffes von der vorhergehenden Chlorierung in 10 mL Et₂O gelöst. Zu LiAlH₄ (0.176 g, 4.442 mmol) wurden 10 mL Et₂O hinzugegeben. Zu der LiAlH₄-Suspension wurde über 3 min die Siliconharz-Lösung hinzugetropft. Die erhaltene Suspension wurde über 2.5 h unter Rückfluss auf Siedetemperatur erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff (**H5**) wurde im Vakuum trocken gezogen.

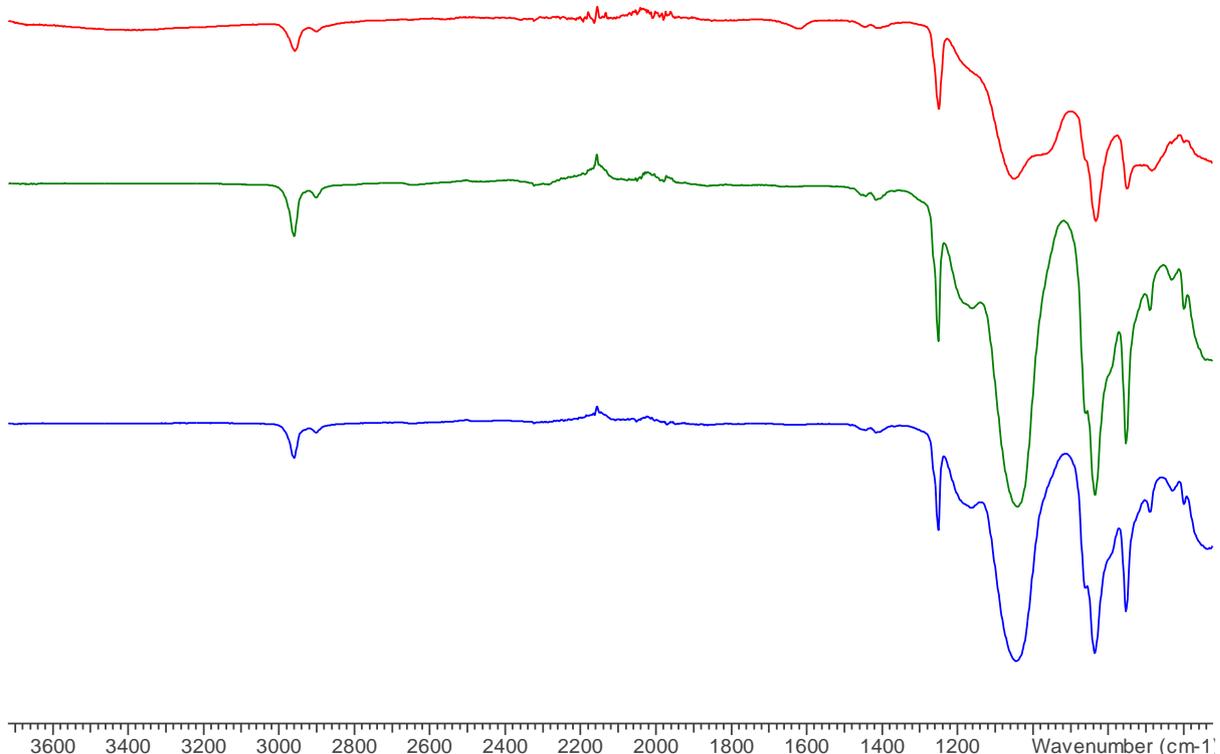


Abbildung 19. IR-Spektren vom reinen (**MQR**) (blau), (**C1**) (grün) und (**H5**) (rot).

In allen IR- und Raman-Spektren der Siliconharze (von den verschiedenen Versuchen) ist keine deutliche Abweichung zu dem Spektrum des (**MQR**) zu erkennen, insbesondere auch keine Bande für die Si-H-Valenzschwingung (ungefähr 2100 cm⁻¹).^[29]

Bei den NMR-Spektren vom (**C1**) traten Signale von Et₂O auf. Es stellte sich heraus, dass das eingesetzte Tetrachlormethan mit Et₂O verunreinigt war.

In dem ^1H -NMR-Spektrum von (**H5**) (Abbildung 20) sind bei ungefähr 3.58 und 1.27 ppm Signale zu erkennen, die beim (**MQR**) nicht auftreten.

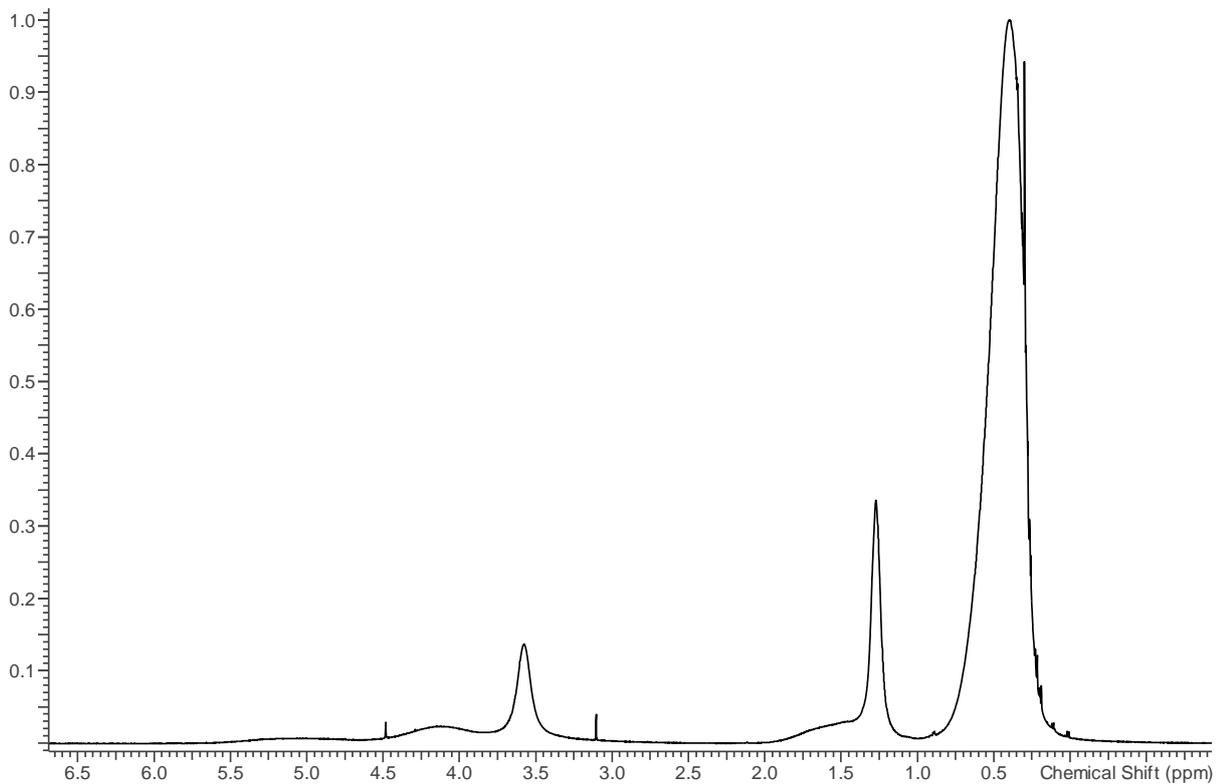


Abbildung 20. ^1H -NMR-Spektrum von (**H5**).

Mit dem Raman-Mikroskop ließen sich von (**H5**) kleine kristallartige Stücke erkennen, die einen Durchmesser von ungefähr 20 - 50 μm besaßen.

Die Produkte der versuchten Funktionalisierungen wurden auf einem Deckglas mit der reinen Komponente C zusammengegeben und es wurde untersucht, ob eine Vernetzung zwischen den Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated, welches das Polysiloxanöl ist, in dem der Karstedt-Katalysator gelöst ist (Komponente C), und den möglichen gebildeten Hydridosilanfunktionen des Siliconharzes stattfindet. Es wurde auch das Ausgangsharz (**MQR**) getestet. Es war nach zwei Stunden bei keinem der gesamten Siliconharze eine Vernetzung zu beobachten. Nach 12 Stunden war bei allen eine bräunliche Verfärbung aufgetreten, die vermutlich wieder auf elementaren Platin zurückzuführen war. Auch besaßen alle eine geleeartige Konsistenz.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, ein neues Katalysatorsystem für die Polyaddition zu finden. Es wurden zahlreiche Verbindungen auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht, jedoch wurde keine Alternative zum Karstedt-Katalysator gefunden. Die Funktionalisierung der Alkoxyfunktionen zu Hydridofunktionen des Siliconharzes (**MQR**) wurde über verschiedene Wege ausprobiert. Keiner war erfolgreich.

An Stelle der Funktionalisierung könnte versucht werden, ein Siliconharz herzustellen, welches direkt funktionelle Gruppen (Hydridofunktionen) für die Polyaddition besitzt. Damit könnte sogar die Anzahl an funktionellen Gruppen und damit die Eigenschaften des Polysiloxanmaterials beliebig festgelegt werden. (Gegebenenfalls könnte versucht werden mit Plasma zu funktionalisieren.) Das hergestellte funktionalisierte Siliconharz könnte dann zusammen mit dem Karstedt-Katalysator, der in einem Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated gelöst sein sollte, für das 3DP-Verfahren verwendet werden. Aufgrund der sehr hohen Viskosität des Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated könnte es im Druckkopf zu einer Verstopfung kommen. Um dies zu umgehen, könnten zwei verschiedene funktionalisierte Siliconharze, das eine mit Vinyl- und das andere mit Hydridofunktionen versehen, mit dem Karstedt-Katalysator, welcher dann in einem dünnflüssigen Lösungsmittel gelöst sein könnte, ausgehärtet werden.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Synthesen und Funktionalisierungen mit absoluten Lösungsmittel und unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 9).^[31,32] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[33] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 9: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
$(\text{ViMe}_2\text{Si})_2\text{O}$	gelest	
CuOAc	Aldrich	
Aceton	Walter CMP	destilliert; über Molsiebe
Ethanol	Walter CMP	destilliert; über Na
Isopropanol	Walter CMP	
DMSO	VWR	
H_2SiPh_2	TCI (GmbH)	
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Johnson Matthey (GmbH)	
Siliconharz	Wacker (AG)	
Poly(dimethylsiloxan-co-methylhydrosiloxan)-trimethylsilyl-terminated	gelest	
Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated	gelest	
HMDSO	Altbestand	

TEOS	Altbestand	destilliert
Thionylchlorid	Altbestand	destilliert
Natriumhydrogensulfit	Merck Schuchardt	
CuCl ₂ ; wasserfrei	Riedel de Haen	
CuI	Aldrich	
d ₆ -C ₆ D ₆	Aldrich	destilliert; über CaH ₂
d ₃ -CD ₃ CN	Aldrich	
d ₁ -CDCl ₃	Aldrich	destilliert; über P ₄ O ₁₀

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 123 K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Kappa Apex-II Diffraktometer oder einem Bruker Quest D8 Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-13*)^[34] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-13*)^[35] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[36] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, ²⁹Si-INEPT, ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹³C-NMR: d₆-C₆D₆: 128.39 ppm, CDCl₃: 77.00 ppm, d₃-CD₃CN: 1.39 ppm (Septett), 118.69 ppm (s); ¹H-NMR: CDCl₃: 5.32 ppm, d₆-C₆D₆: 17.16 ppm, d₃-CD₃CN: 1.94 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

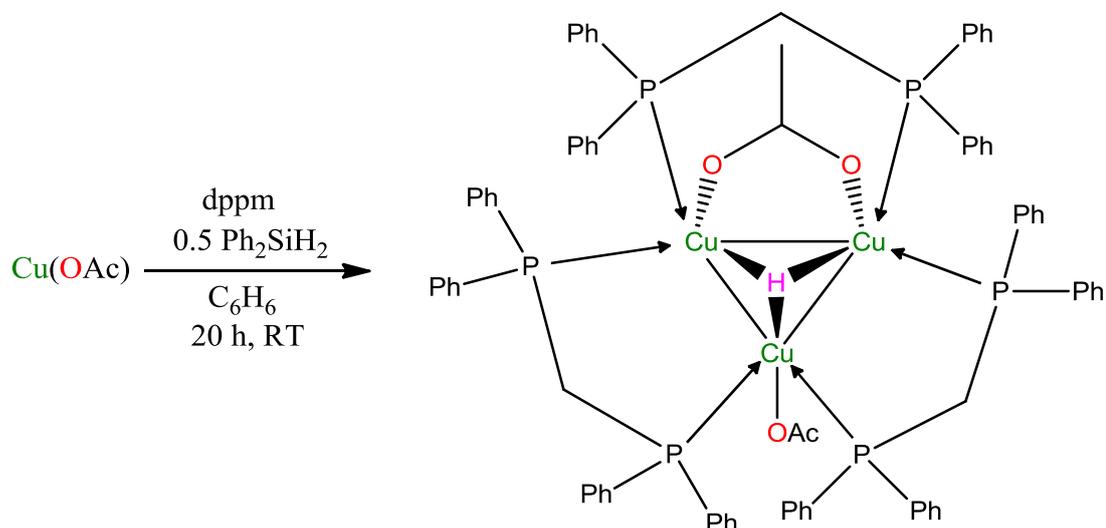
Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 µm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein vario MICRO cube von der Firma elemetar.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}_3\text{H}(\text{dppm})_3(\text{OAc})_2]$ (**1**)^[19]

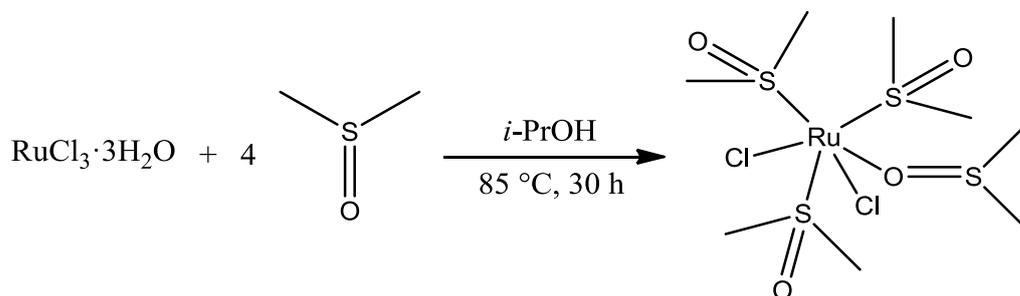


Beim Rühren einer tiefgrünen Suspension aus $\text{Cu}(\text{OAc})$ (450.0 mg, 3.6708 mmol) und 1,1-bis(diphenylphosphino)methan (1.425 g, 3.7071 mmol) in Benzol (18 mL) wird Diphenylsilan (345 μL , 1.859 mmol) mit einer Spritze hinzugegeben. Nach 10 min Rühren löst sich ein signifikanter Teil des tiefgrünen Feststoffes und die Lösung färbt sich (schwach) gelb. Außerdem scheidet sich ein weißer Feststoff ab. Bei RT wird die gelbe Lösung für 20 h gerührt. Anschließend wird die Suspension über eine Fritte gefiltert. Das gelbe Filtrat wird auf ca. 9 mL eingengt und mit Hexan (12 mL) überschichtet. Für 36 h wird die Lösung bei Raumtemperatur gelagert, dabei bilden sich farblose Kristalle. Der Überstand (Lösung) wird abdekantiert und der Feststoff wird einige Male mit Hexan (je 4.5 mL) gewaschen, bis der Rückstand farblos wird. Dabei wird das Hexan rückkondensiert. Zuletzt wird der Feststoff (**1**) im Vakuum getrocknet.

EA % ber. (gef.): C 67.54 (69.60); H 5.29 (4.96). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 2.43$ (s, 6H, OAc), 3.35 (s, 6H, CH_2), 6.83 - 6.88 (m, 36H, *m*-Ph überlappt mit *p*-Ph), 7.48(d, 24H, *o*-Ph). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298.2 K, C_6D_6 , 75.47 MHz): $\delta = 26.17$ (s, CH_3), 128.82 (s, *m*-Ph), 128.48 (s, *p*-Ph), 133.66 (s, *o*-Ph), 137.07 (m, *ipso*-C), 176.54 (s, O_2CMe). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = -9.99$ (s, $\text{P-CH}_3\text{-P}$)₃.

Aufgrund der großen Abweichung von der Elementaranalyse wurde umkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren war nur noch eine sehr kleine Menge vom Produkt (**1.2**) vorhanden. Daher wurde lediglich die Kristallstruktur bestimmt.

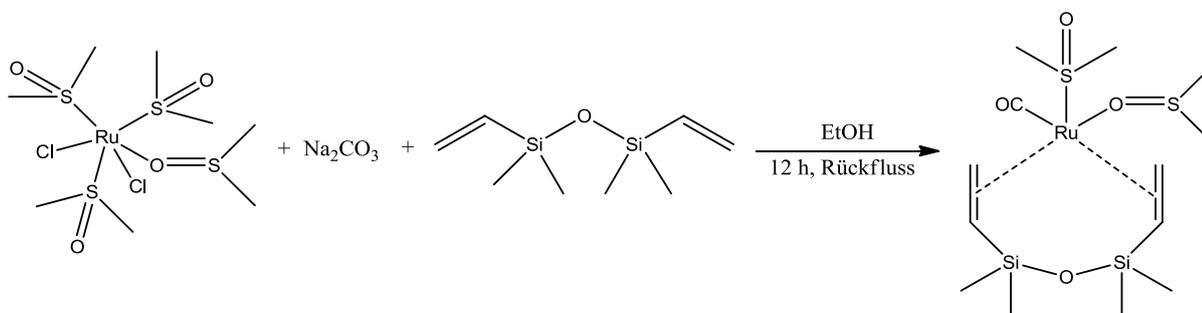
5.3.2 Darstellung von *cis, fac*-RuCl₂(DMSO-S)₃(DMSO-O) (2)^[23]



RuCl₃·3H₂O (1.623 g, 6.209 mmol) wird unter Rühren zu entgastem DMSO (5 mL) hinzugegeben. Sobald es sich gelöst hat wird entgastes Isopropanol (17.5 mL) hinzugegeben. Die leicht orange Lösung wird für 30 min auf 85 °C erhitzt. Während des Erhitzens fällt das Produkt (2) aus. Nach dem Abkühlen auf RT wird der feste gelbe Niederschlag von der Kolbenwand abgelöst und zerkleinert. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit reichlich Aceton gewaschen, großzügig mit Toluol gespült und zuletzt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.71 g (89.5 %).

EA % ber. (gef.): C 19.83 (20.00); H 4.99 (4.37); S 26.47 (26.10). **¹H-NMR** (299.1 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 3.53, 3.49, 3.43, 3.32 (m, 18H, Ru-S-(CH₃)₂), 2.73 (s, 6H, Ru-O-S-(CH₃)₂), 2.62 (s, 6H, S-(CH₃)₂). **¹³C-NMR** (299.1 K, CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 47.7, 46.7, 44.5, 44.3 (m, Ru-S-(CH₃)₂), 38.8 (s, Ru-O-S-(CH₃)₂). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3020 (w), 2997 (w), 2931 (w), 2916 (w), 1425 (w), 1390 (w), 1296 (w), 1105 (m), 1082 (s), 1024 (m), 1012 (m), 987 (m), 970 (m), 922 (s), 719 (m), 681 (m).

5.3.3 Darstellung von Ru(CO)(κ-O-DMSO)(κ-S-DMSO)(η₄-Vi₂Me₄Si₂O) (3)^[20]



Eine Mischung von *cis, fac*-RuCl₂(DMSO-S)₃(DMSO-O) (2.140 g, 4.417 mmol), Na₂CO₃ (1.31 g, 12.4 mmol) und 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan (10.6 mL) wird in Ethanol (80 mL)

unter Rückfluss für 12 h auf Siedetemperatur erhitzt. Es entsteht eine gelb-orange Suspension, welche im Vakuum trocken gezogen wird, so dass alle flüchtigen Bestandteile entfernt werden. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird viermal mit Hexan (35 mL) je bei 40 °C für 30 min gerührt und über eine vorgeheizte Fritte abfiltriert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingengt, bis ein braunes Öl mit einigem beigen wachsartigen Feststoff zurückbleibt. Das Rohprodukt wird mit 2 mL Pentan vermischt und für einige Stunden bei -20 °C stehen gelassen. Die Lösung wird in der Kälte abgetrennt und nach Aufwärmen auf RT im Vakuum getrocknet.

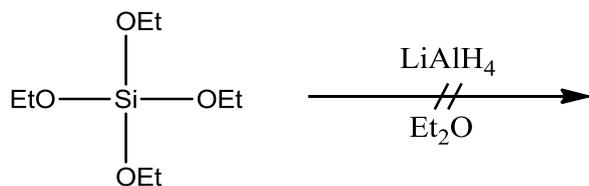
(3) konnte mit dieser Vorschrift nicht eindeutig hergestellt werden. Im Rahmen der Arbeit konnte (3) kein weiteres Mal hergestellt werden.

EA % ber. (gef.): C 33.10 (30.21); H 6.41 (5.07); S 13.59 (10.70).
IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3381 (m), 3009 (w), 2958 (w), 2924 (w), 1986 (m), 1948 (m), 1890 (s), 1595 (w), 1566 (m), 1408 (m), 1315 (m), 1298 (m), 1252 (m), 1200 (w), 1182 (w), 1042 (s), 1011 (s), 974 (m), 955 (m), 926 (m), 912 (m), 835 (s), 781 (s), 727 (m), 683 (s), 625 (m), 602 (m), 590 (m).

Laut dem Patent^[20] ist ein Produkt mit einer Ausbeute von 51 % und folgenden analytischen Daten zu erwarten:

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 2.96 (d, J = 11.4 Hz, 2 H, CH₂=CH-Si), 2.81 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, CH₂=CH-Si), 2.80 (s, 6 H, (CH₃)₂S=O, RuS), 1.79 (dd, J = 13.4 Hz, J = 11.4 Hz, 2 H, CH₂=CH-Si), 1.41 (s, 6 H, (CH₃)₂S=O, Ru-O), 0.72 (s, 6 H, (CH₃)₂Si), 0.41 (s, 6 H, (CH₃)₂Si). **¹³C{¹H}-NMR** (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 202.43 (s, CO), 50.46, 47.58, 43.25, 38.92 (4s, CH₂=CH-Si + (CH₃)₂S=O), 3.47 (CH₃Si), -0.98 (CH₃Si). **²⁹Si{¹H}-NMR** (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = 1.60 (s). **IR** (cm⁻¹): 1896, 1885 cm⁻¹ (vs, CO).

5.3.4 Funktionalisierung der Ethoxyfunktionen des TEOS zu Hydridofunktionen

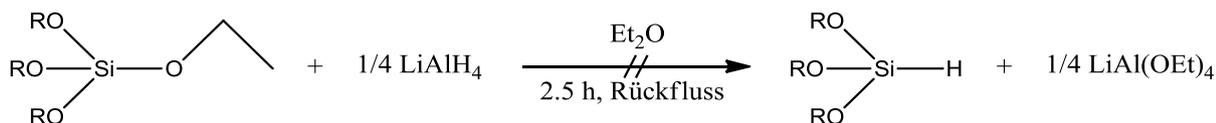


Zwei Ansätze mit verschiedenen LiAlH₄/TEOS-Verhältnissen:

1:1 LiAlH₄/TEOS-Verhältnis: Zu LiAlH₄ (300 mg, 7.905 mmol) wird Diethylether (20 mL) hinzugegeben. Diethylether (10 mL) wird zu TEOS (1.75 mL, 1.647 g, 7.905 mmol) hinzugefügt und vollständig durchmischt. Unter Eiskühlung wird die Et₂O-TEOS-Lösung vorsichtig zu der Et₂O- LiAlH₄-Suspension hinzuge tropft. Die daraus ergebene Suspension wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Diethylether wird weitestgehend im Vakuum abgezogen und der Feststoff wird abfiltriert.

1:4 LiAlH₄/TEOS-Verhältnis: LiAlH₄ (415 mg, 10.94 mmol) + Diethylether (20 mL) und TEOS (9.69 mL, 9.112 g, 43.74 mmol) + Diethylether (15 mL) werden nach der gleichen Vorgehensweise umgesetzt.

5.3.5 Funktionalisierung der Alkoxyfunktionen des Siliconharzes zu Hydridofunktionen



Auf LiAlH₄ (0.390 g, 10.3 mmol) wird Et₂O (15 mL) gegeben. Das (nicht getrocknete) Siliconharz MQ-Resin Powder 803 TF^[27] (MQR) (1.5 g) wird fünfmal bei 100 °C sekuriert und anschließend in Et₂O (5 mL) gelöst. Das gelöste Siliconharz wird über 3 min zu der LiAlH₄- Gemisch hinzugegeben. Es wird für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Verschiedene Aufarbeitungen:

(H1): (Ab hier nicht mehr unter Schlenkbedingungen:) Zu dem Gemisch wird vorsichtig und langsam unter Eiskühlung eine 5%ige wässrige Schwefelsäurelösung hinzugegeben, bis das gesamte überschüssige LiAlH₄ vernichtet ist. Mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (NaHCO₃) wird die organische Phase drei Mal gewaschen. Die organische Phase wird von der Wässrigen getrennt und unter Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird für 2 h bei RT und weitere 2 h bei 100°C unter Vakuum getrocknet.

(**H2**): LiAlH₄ (0.0188 g, 0.495 mmol) + Et₂O (10 mL), (**MQR**) (2.297 g) + Et₂O (10 mL)

Es wird Dichlormethan hinzugegeben (0.2 mL, 3.132 mmol). Anschließend werden die flüchtigen Komponenten im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende Feststoff wird trocken gezogen. Dann wird *n*-Hexan (10 mL) und Benzol (10 mL) hinzugegeben. Bei 50 °C wird abfiltriert, wobei ein etwas Hydrogelartiges als Filterkuchen übrig bleibt. Filtrat und Filterkuchen werden im Vakuum trocken gezogen.

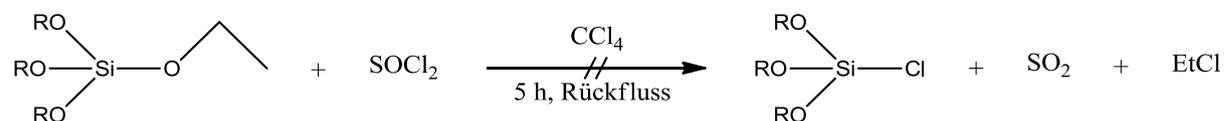
(**H3**): LiAlH₄ (0.330 g, 8.696 mmol) + Et₂O (10 mL), (**MQR**) (2.014 g) + Et₂O (10 mL)

(**H4**): LiAlH₄ (0.330 g, 8.696 mmol) + THF (10 mL), (**MQR**) (1.993 g) + THF (10 mL)

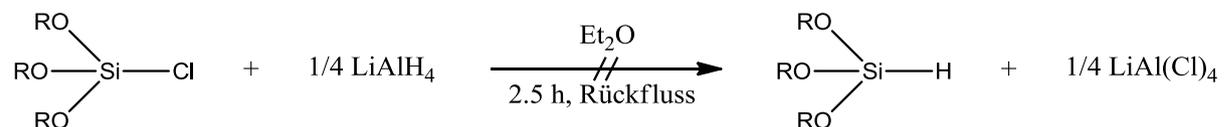
Bei (**H3**) und (**H4**) wird keine Hydridvernichtung durchgeführt. Unter Vakuum wird das Lösungsmittel abgezogen und das Pulver für 2 h bei 100 °C getrocknet.

5.3.6 Funktionalisierung der Alkoxyfunktionen des Siliconharzes über Chloridfunktion zu Hydridfunktionen

Die Funktionalisierung soll in zwei Schritten geschehen.



Zur Chlorierung wird (**MQR**) (2.044 g) in Tetrachlormethan (20 mL) gelöst und es wird DMF (10 µL) hinzugegeben. Unter Eiskühlung wird über 3 min SOCl₂ (0.669 mL, 1.080 g, 9.078 mmol) hinzuge tropft. Für 5 h wird die Lösung refluxiert. Alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum abgezogen und der Feststoff (**C1**) wird im Vakuum getrocknet.



Zur Hydrierung wird der Feststoff von der Chlorierung (**C1**) (1.077 g) in Et₂O (10 mL) gelöst. Zu LiAlH₄ (0.176 g, 4.442 mmol) wird Et₂O (10 mL) hinzugegeben. Zu der LiAlH₄-Suspension wird über 3 min die Siliconharz-Lösung hinzuge tropft. Die erhaltene Suspension wird über 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff (**H5**) wird im Vakuum trocken gezogen.

5.5 Raman-Spektren und Mikroskopaufnahmen von den Siliconharzen

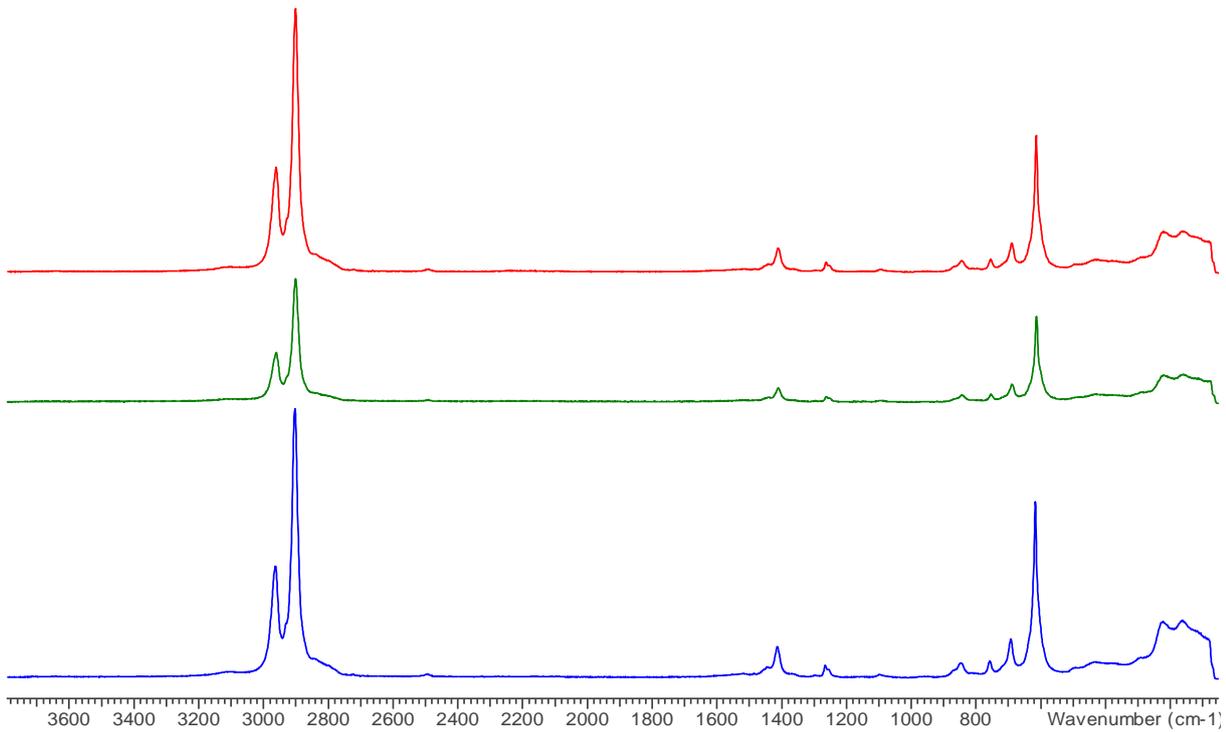


Abbildung 21. Raman-Spektrum von (MQR) (blau), (H2-F) (grün) und (H2-K) (rot) mit Anregungswellenlänge von 633 nm gemessen.

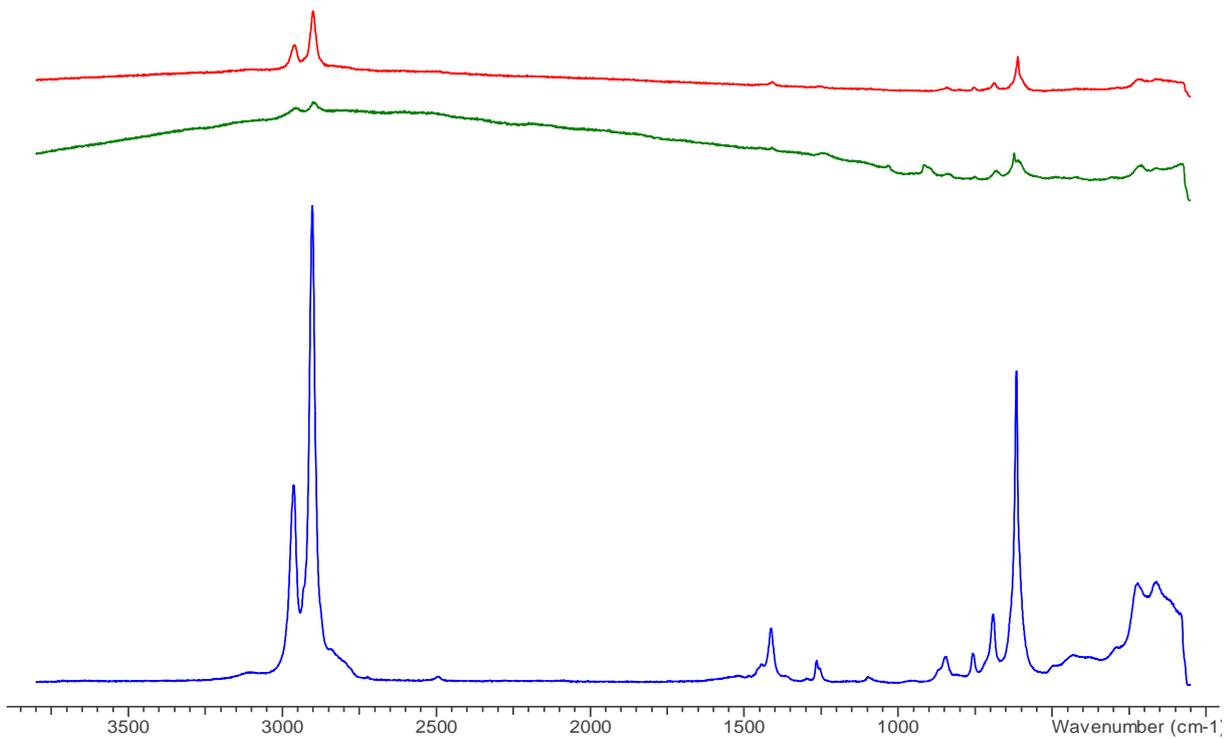


Abbildung 22. Raman-Spektrum von (MQR) (blau), (H4) (grün) und (C1) (rot) mit Anregungswellenlänge von 633 nm gemessen.

Allgemein sind die Intensitäten der Raman-Banden von den vermessenen Siliconharzen sehr schwach gewesen. Von (H1), (H3) und (H5) ließen sich keine Raman-Spektren bestimmen. Bei den Messungen von (H4) und (C1) werden die Signale von dem Glas der Schmelzrohre, in denen die Proben gemessen wurden, überdeckt.

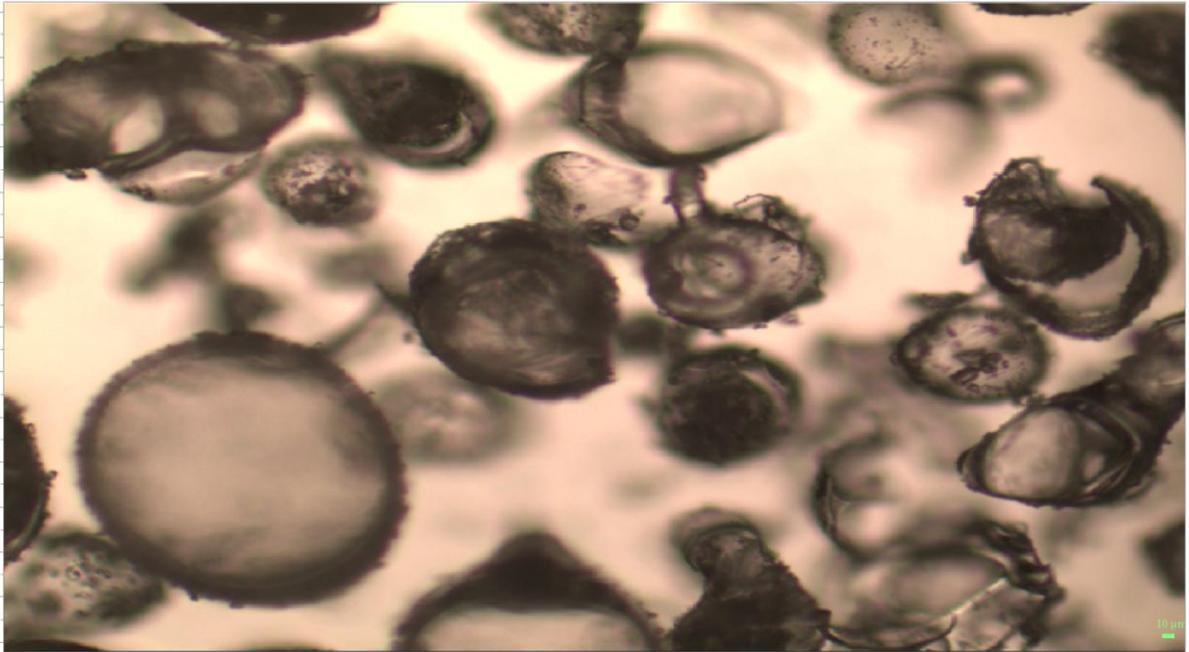


Abbildung 23. Aufnahme des (MQR)-Siliconharzes mit 1000facher Vergrößerung.

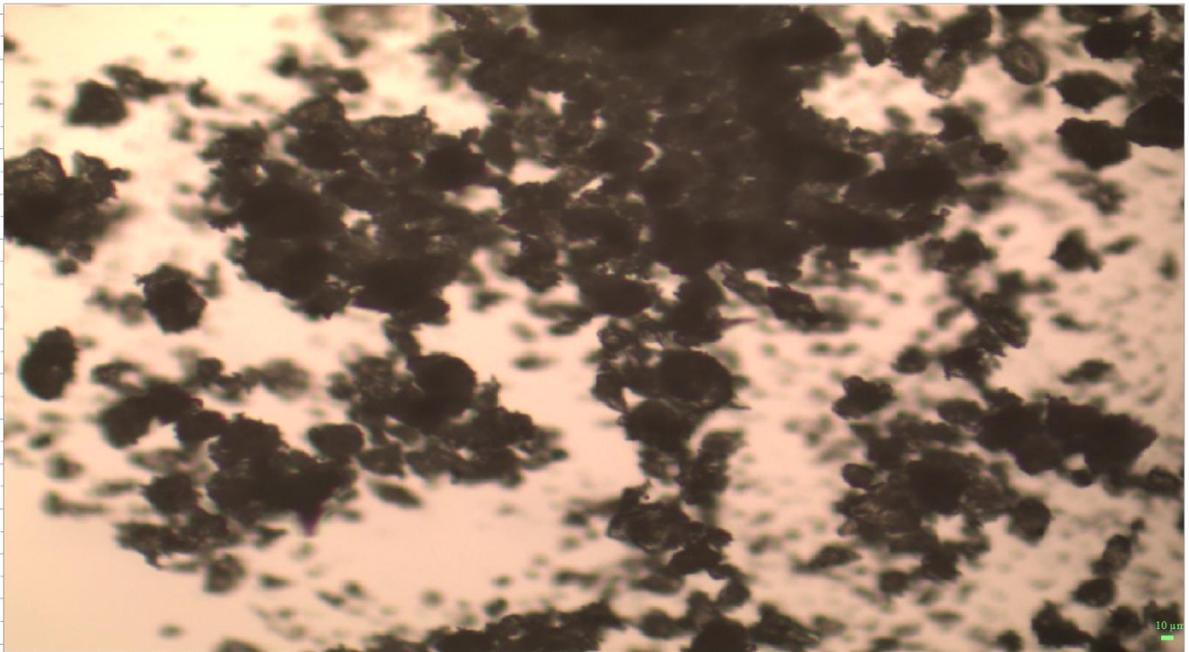


Abbildung 24. Aufnahme des (H1)-Siliconharzes mit 1000facher Vergrößerung.

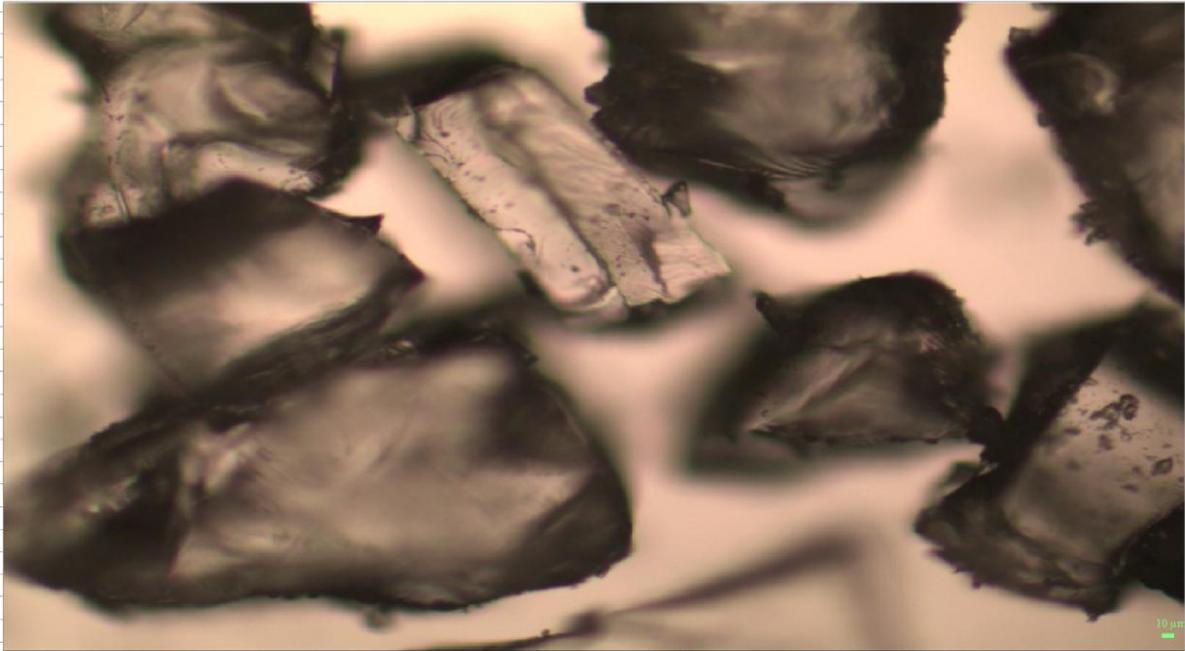


Abbildung 25. Aufnahme des (H2-F)-Siliconharzes mit 1000facher Vergrößerung.

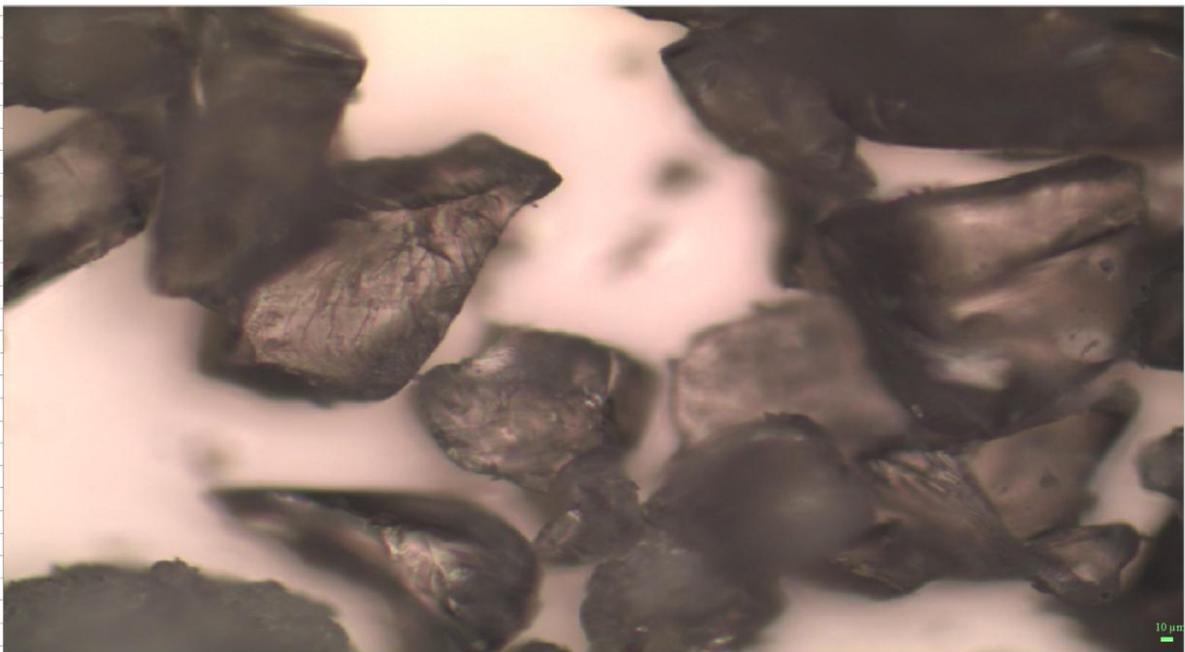


Abbildung 26. Aufnahme des (H2-K)-Siliconharzes mit 1000facher Vergrößerung.

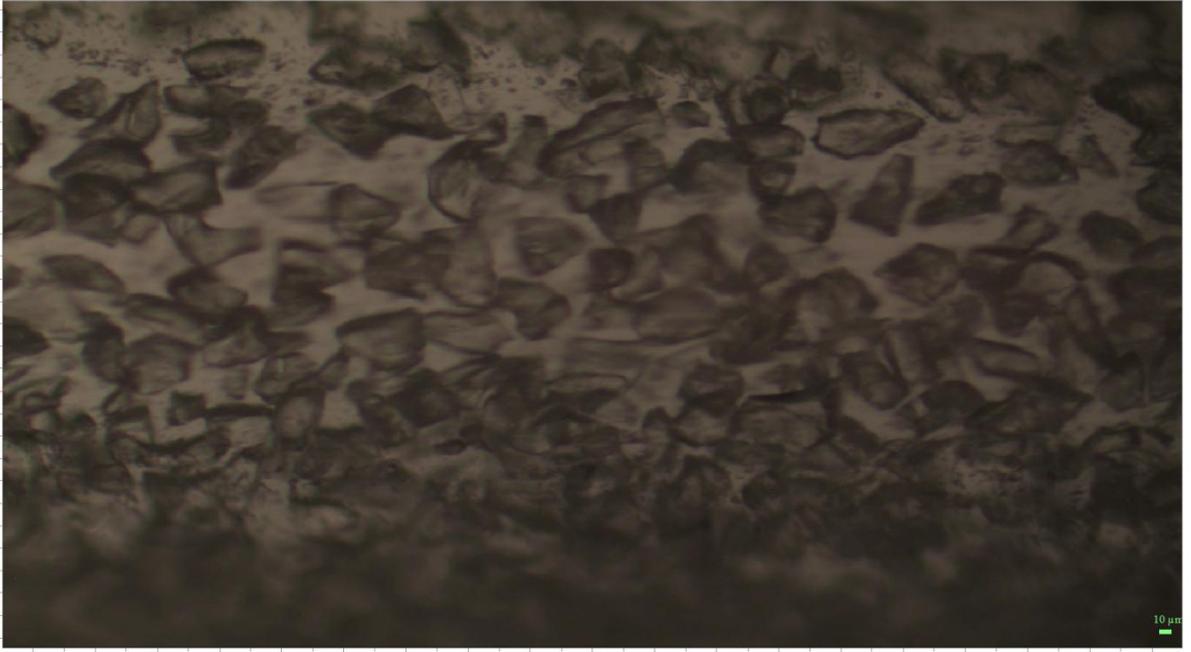


Abbildung 27. Aufnahme des (H5)-Siliconharzes mit 1000facher Vergrößerung.

5.6 Aufnahme von Proben

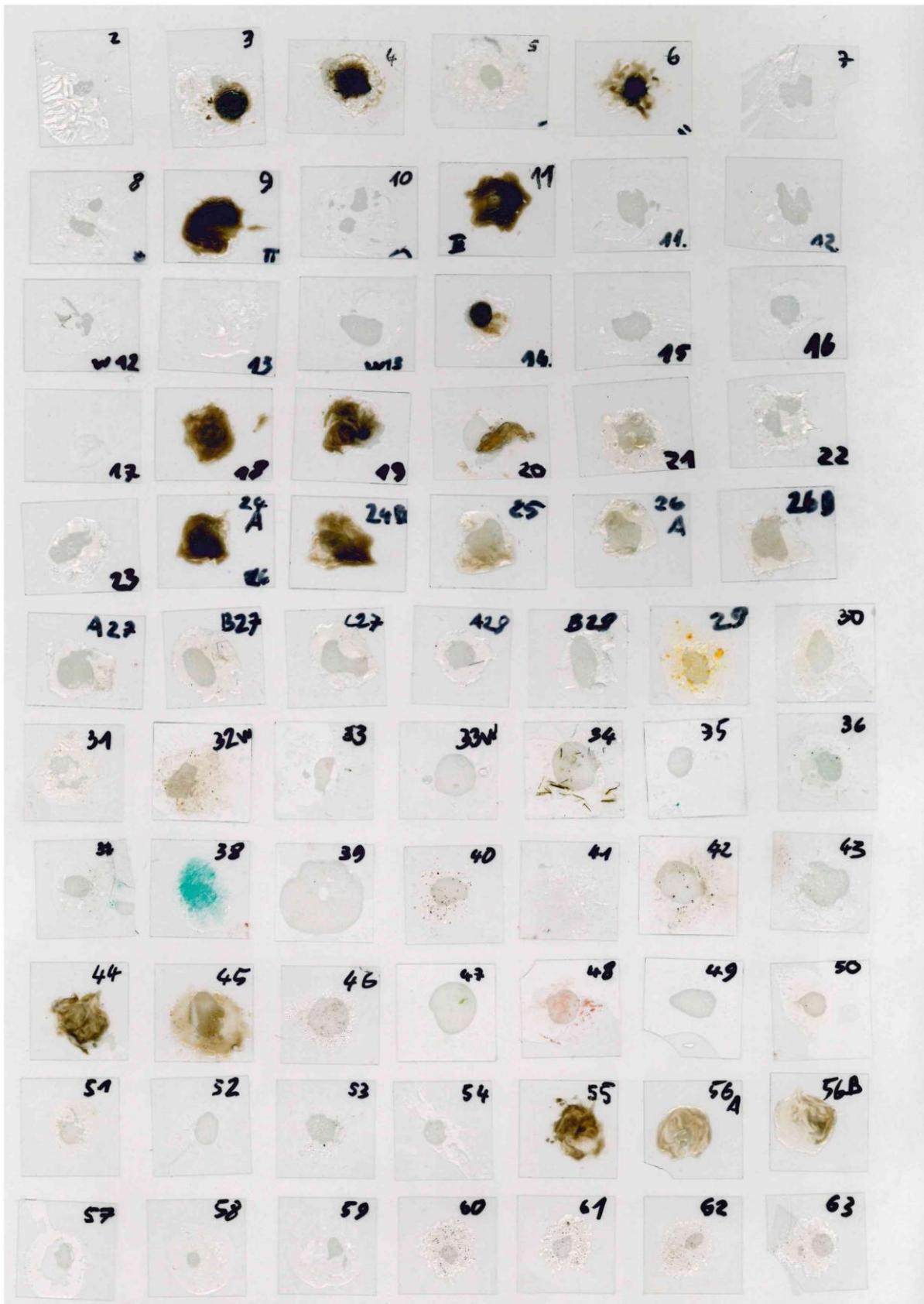


Abbildung 28. Aufnahme von Probe 2 - 63.

5.7 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 10: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1.1** und **1.2**.

	1.1	1.2
Chem. Formel	$C_{48}H_{40}O_4Si_4C_{25}H_{22}P_2$	$C_{100}H_{87}Cu_5P_8 \cdot 3.85(C_6H_6)$
M [g mol ⁻¹]	1177.52	2154.96
Farbe	farblos	gelblich
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$I\bar{4}$	Pn
a [Å]	17.5390(11)	15.9143(9)
b [Å]	17.5390(11)	14.8114(8)
c [Å]	10.0317(6)	44.038(2)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	97.005(1)
γ [°]	90.0	90.0
V [Å ³]	3085.9(4)	10302.8(10)
Z	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.267	1.389
μ [mm ⁻¹]	0.20	1.19
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	123	123
Gesammelte Reflexe	40472	269293
Unabhängige Reflexe	4285	72315
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3638	52998
$R_{\text{int.}}$	0.080	0.089
$F(000)$	1236	4455
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.040	0.069
wR_2 (F^2)	0.086	0.136
GooF	1.07	1.07
Parameter	232	2521

Tabelle 11: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **2.1**, **2.2** und **2.3**.

	2.1	2.2	2.3
Chem. Formel	C ₉ H ₂₅ Cl ₅ O ₄ RuS ₄	C ₈ H ₂₄ Cl ₂ O ₄ RuS ₄	C ₈ H ₂₄ Cl ₂ O ₄ RuS ₄
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	603.85	484.48	484.48
Farbe	gelb	orange	grün
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	$\bar{I}4$	<i>P2₁</i>
<i>a</i> [Å]	35.3672(17)	9.0536(4)	8.3345(3)
<i>b</i> [Å]	10.8475(5)	9.0536(4)	27.6623(11)
<i>c</i> [Å]	11.6458(6)	11.0929(5)	8.5598(3)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0	117.046(1)
γ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	4467.9 (4)	909.26 (9)	1757.66(11)
<i>Z</i>	8	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.795	1.770	1.831
μ [mm ⁻¹]	1.68	1.62	1.68
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gesammelte Reflexe	93380	14523	59287
Unabhängige Reflexe	8064	1788	12693
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7604	1689	12203
<i>R</i> _{int.}	0.031	0.031	0.035
<i>F</i> (000)	2432	492	984
<i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.050	0.015	0.035
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.102	0.038	0.069
GooF	1.33	1.10	1.20
Parameter	217	74	360

5.8 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

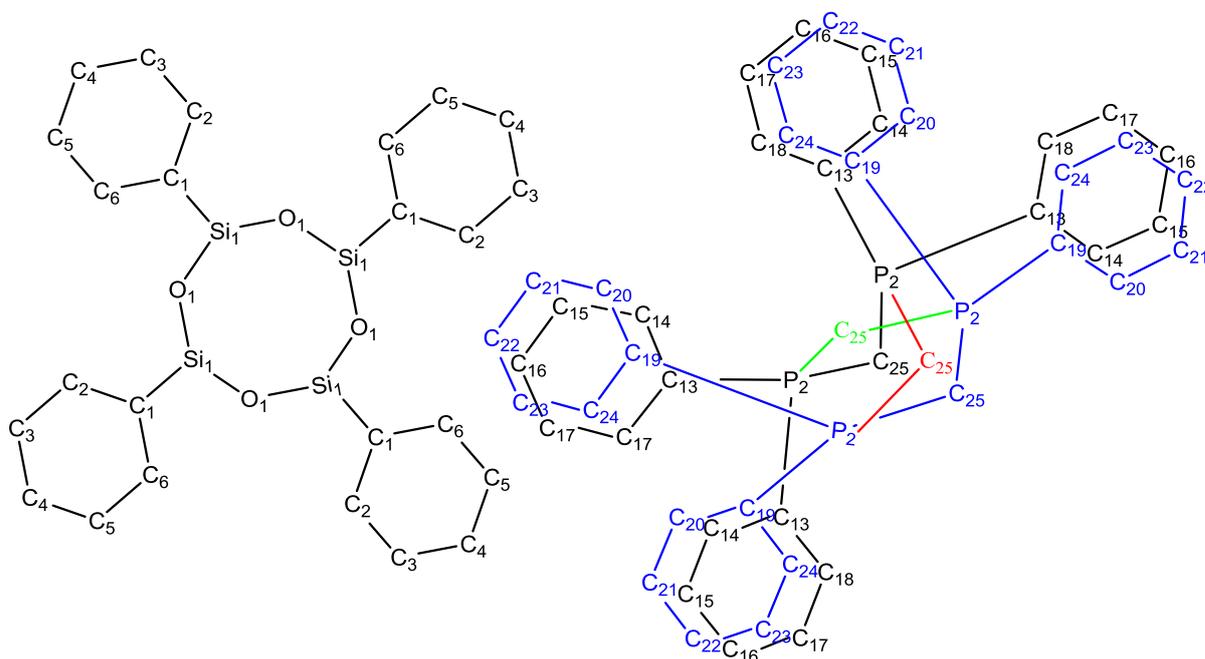


Abbildung 29. Nummerierungsschema von (1.1).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (1.1).

Si1–O1	1.6343 (16)	Si1 ⁱⁱ –O1–Si1	138.68 (11)	C19–P2–C25 ^v	111.3 (10)
Si1–C1	1.850 (2)	C2–C1–C6	117.5 (2)	C13–P2–C25	110.2 (10)
O1–Si1 ⁱⁱ	1.6299 (16)	C2–C1–Si1	122.23 (18)	C19–P2–C25	93.1 (6)
C1–C2	1.394 (3)	C6–C1–Si1	120.25 (18)	C25 ^v –P2–C25	22.6 (4)
P2–C25 ⁱⁱⁱ	1.46 (2)	C3–C2–C1	121.5 (2)	C25 ^{iv} –P2–C19 ⁱⁱⁱ	113.4 (6)
P2–C25 ^{iv}	1.50 (2)	C25 ⁱⁱⁱ –P2–C25 ^{iv}	28.6 (7)	P2 ⁱⁱⁱ –P2–C19 ⁱⁱⁱ	55.07 (15)
P2–P2 ⁱⁱⁱ	1.804 (3)	C25 ⁱⁱⁱ –P2–P2 ⁱⁱⁱ	69.7 (7)	C13–P2–C19 ⁱⁱⁱ	18.45 (16)
P2–C13	1.824 (4)	C25 ^{iv} –P2–P2 ⁱⁱⁱ	68.0 (11)	C19–P2–C19 ⁱⁱⁱ	91.7 (3)
P2–C19	1.847 (4)	C25 ⁱⁱⁱ –P2–C13	103.9 (13)	C25 ^v –P2–C19 ⁱⁱⁱ	80.6 (4)
P2–C25 ^v	1.87 (2)	C25 ^{iv} –P2–C13	127.0 (5)	C25–P2–C19 ⁱⁱⁱ	94.2 (10)
P2–C25	1.888 (15)	P2 ⁱⁱⁱ –P2–C13	73.5 (2)	C25 ⁱⁱⁱ –P2–C13 ⁱⁱⁱ	112.3 (4)
P2–C19 ⁱⁱⁱ	2.140 (5)	C25 ⁱⁱⁱ –P2–C19	126.0 (6)	P2 ⁱⁱⁱ –P2–C13 ⁱⁱⁱ	53.67 (15)
P2–C13 ⁱⁱⁱ	2.170 (5)	C25 ^{iv} –P2–C19	101.3 (11)	C19–P2–C13 ⁱⁱⁱ	18.10 (17)
C25–P2 ^{iv}	1.87 (2)	P2 ⁱⁱⁱ –P2–C19	71.8 (2)	C25 ^v –P2–C13 ⁱⁱⁱ	94.9 (10)
O1 ⁱ –Si1–O1	110.34 (11)	C13–P2–C19	99.7 (2)	C25–P2–C13 ⁱⁱⁱ	79.3 (5)
O1 ⁱ –Si1–C1	110.58 (10)	C25 ⁱⁱⁱ –P2–C25 ^v	21.4 (7)	C19 ⁱⁱⁱ –P2–C13 ⁱⁱⁱ	81.20 (16)
O1–Si1–C1	106.60 (10)	C25 ^{iv} –P2–C25 ^v	33.8 (6)	C14–C13–P2	123.8 (4)
O1–Si1–C7	109.42 (10)	P2 ⁱⁱⁱ –P2–C25 ^v	48.3 (9)	C18–C13–P2	116.1 (4)
C1–Si1–C7	112.98 (10)	C13–P2–C25 ^v	93.2 (4)	P2 ^{iv} –C25–P2	103.9 (6)
Si1–O1	1.6343 (16)	Si1 ⁱⁱ –O1–Si1	138.68 (11)	C19–P2–C25 ^v	111.3 (10)

Symmetrie-code: (i) $-y+1/2, x-1/2, -z+1/2$; (ii) $y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+2, -y, z$; (iv) $y+1, -x+1, -z$; (v) $-y+1, x-1, -z$.

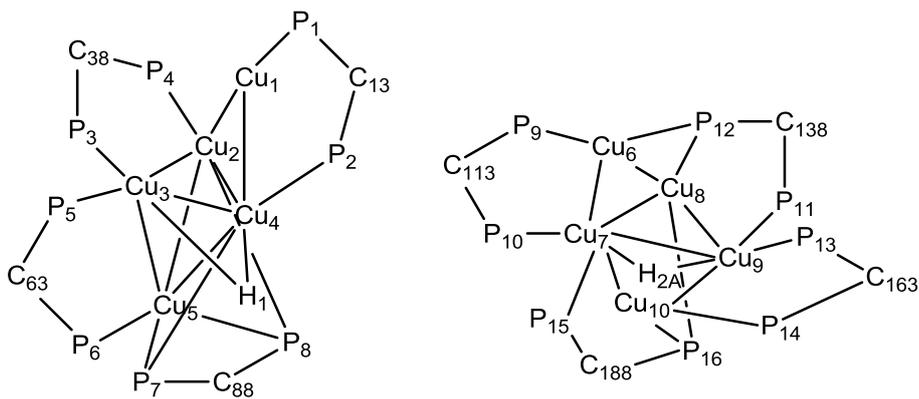
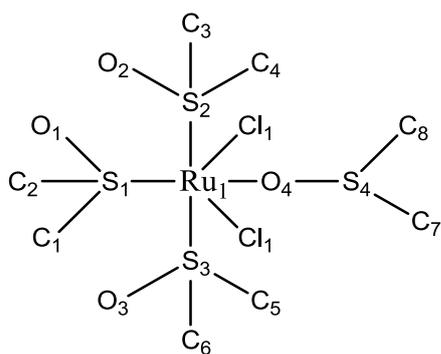


Abbildung 30. Nummerierungsschema von (1.2) (Phenylgruppen wurden nicht aufgeführt).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (1.2).

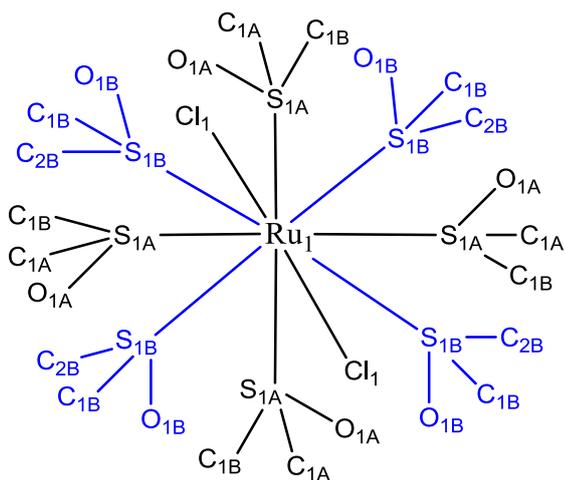
Cu1—C38	2.087 (6)	P1—C1	1.834 (7)	Cu1—P1—C13—P2	46.9 (4)
Cu1—P1	2.2144 (17)	P3—C38	1.761 (6)	Cu4—P2—C13—P1	-42.9 (4)
Cu1—Cu4	2.6811 (10)	Cu6—Cu7	2.6919 (10)	Cu3—P3—C38—Cu1	-51.3 (2)
Cu1—P4	2.7010 (17)	Cu6—P12	2.7056 (17)	Cu1—P4—C38—P3	-93.1 (3)
Cu1—Cu2	2.7558 (10)	Cu6—Cu8	2.7600 (10)	Cu2—P4—C38—Cu1	43.3 (2)
Cu1—P3	2.8122 (17)	Cu6—P11	2.7934 (17)	Cu5—P6—C63—P5	41.0 (3)
Cu2—P4	2.2451 (16)	Cu7—P10	2.2664 (17)	Cu2—P8—C88—P7	-48.8 (4)
Cu2—Cu3	2.6799 (10)	Cu7—P15	2.2991 (16)	Cu5—P8—C88—P7	-91.3 (4)
Cu2—Cu4	2.6935 (11)	Cu7—Cu8	2.6845 (10)	Cu2—P8—C88—Cu5	42.5 (2)
Cu2—Cu5	2.7244 (10)	Cu7—Cu9	2.7069 (9)	Cu6—P9—C113—P10	-46.0 (3)
Cu3—P5	2.2773 (16)	Cu7—H2A	1.58 (9)	Cu9—P11—C138—P12	-38.0 (4)
Cu3—P3	2.3167 (15)	Cu8—P12	2.2349 (15)	Cu6—P11—C138—P12	-88.9 (3)
Cu3—Cu5	2.7094 (10)	Cu8—P16	2.2433 (16)	Cu9—P11—C138—Cu6	51.0 (2)
Cu3—Cu4	2.7108 (10)	Cu8—Cu9	2.6932 (10)	Cu8—P12—C138—P11	48.7 (3)
Cu3—H1	1.61 (9)	Cu8—Cu10	2.6946 (10)	Cu6—P12—C138—P11	91.5 (3)
Cu4—P2	2.2723 (18)	Cu9—P13	2.2853 (17)	Cu9—P13—C163—P14	42.5 (3)
Cu4—P7	2.2988 (16)	Cu9—P11	2.3106 (15)	Cu7—P15—C188—P16	-38.4 (4)
Cu4—H1	1.79 (9)	Cu9—Cu10	2.6920 (10)	Cu7—P15—C188—Cu10	50.8 (2)
Cu5—P6	2.2096 (17)	Cu10—C188	2.085 (6)	Cu8—P16—C188—P15	50.4 (3)
Cu5—P8	2.7034 (18)	Cu10—P14	2.2118 (17)	Cu8—P16—C188—Cu10	-39.90 (19)
Cu5—P7	2.7922 (17)	Cu10—P16	2.7157 (17)		



Schema 16. Nummerierungsschema von (2.1).

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (2.1).

Ru1-O4	2.146 (2)	O4-Ru1-Cl2	87.42 (7)	C3-S2-C4	99.79 (19)
Ru1-S3	2.2493 (8)	S3-Ru1-Cl2	92.66 (3)	O2-S2-Ru1	119.93 (11)
Ru1-S1	2.2541 (8)	S1-Ru1-Cl2	91.17 (3)	C3-S2-Ru1	112.98 (14)
Ru1-S2	2.2721 (8)	S2-Ru1-Cl2	173.07 (3)	C4-S2-Ru1	109.47 (12)
Ru1-Cl2	2.4190 (8)	O4-Ru1-Cl1	87.16 (7)	O3-S3-C5	106.22 (19)
Ru1-Cl1	2.4302 (8)	S3-Ru1-Cl1	173.96 (3)	O3-S3-C6	105.92 (19)
S1-O1	1.480 (3)	S1-Ru1-Cl1	94.32 (3)	C5-S3-C6	99.3 (2)
S1-C1	1.779 (4)	S2-Ru1-Cl1	87.12 (3)	O3-S3-Ru1	118.74 (12)
S2-O2	1.484 (3)	Cl2-Ru1-Cl1	87.72 (3)	C5-S3-Ru1	110.99 (14)
S4-O4	1.535 (2)	O1-S1-C2	106.4 (2)	C6-S3-Ru1	113.71 (15)
S4-C8	1.782 (4)	O1-S1-C1	106.67 (19)	O4-S4-C8	104.93 (16)
O4-Ru1-S3	86.84 (7)	C2-S1-C1	98.7 (2)	O4-S4-C7	102.30 (17)
O4-Ru1-S1	177.92 (7)	O1-S1-Ru1	119.39 (12)	C8-S4-C7	97.8 (2)
S3-Ru1-S1	91.70 (3)	C2-S1-Ru1	110.69 (14)	S4-O4-Ru1	122.42 (13)
O4-Ru1-S2	87.71 (7)	C1-S1-Ru1	112.84 (14)	C8-S4-O4-Ru1	-118.4 (2)
S3-Ru1-S2	91.98 (3)	O2-S2-C3	106.44 (17)	C7-S4-O4-Ru1	139.92 (19)
S1-Ru1-S2	93.83 (3)	O2-S2-C4	106.16 (17)		



Schema 17. Nummerierungsschema von (2.2).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (2.2).

Ru1-S1A	2.3481 (4)	S1Bⁱ-Ru1-S1B	90.002 (4)	O1A-S1A-C2A	106.4 (4)
Ru1-S1B	2.3519 (19)	S1Bⁱⁱⁱ-Ru1-S1B	179.6 (6)	O1A-S1A-C1A	104.3 (4)
Ru1-Cl1	2.4044 (4)	S1A-Ru1-Cl1ⁱⁱ	90.19 (9)	C2A-S1A-C1A	100.54 (13)
S1A-O1A	1.486 (2)	S1Aⁱ-Ru1-Cl1ⁱⁱ	89.81 (9)	O1A-S1A-Ru1	113.49 (9)
S1A-C2A	1.772 (12)	S1Bⁱ-Ru1-Cl1ⁱⁱ	90.2 (3)	C2A-S1A-Ru1	114.7 (4)
S1A-C1A	1.786 (11)	S1Bⁱⁱⁱ-Ru1-Cl1ⁱⁱ	89.8 (3)	C1A-S1A-Ru1	116.0 (4)
S1B-O1B	1.486 (2)	S1B-Ru1-Cl1ⁱⁱ	89.8 (3)	O1B-S1B-C2B	106.3 (4)
S1B-C2B	1.772 (12)	S1A-Ru1-Cl1	89.81 (9)	O1B-S1B-C1B	104.3 (4)
S1B-C1B	1.786 (11)	S1Aⁱ-Ru1-Cl1	90.19 (9)	C2B-S1B-C1B	100.54 (19)
S1A-Ru1-S1Aⁱ	90.001 (1)	S1Aⁱⁱⁱ-Ru1-Cl1	89.81 (9)	O1B-S1B-Ru1	112.3 (5)
S1Aⁱ-Ru1-S1Aⁱⁱ	179.61 (18)	S1Bⁱ-Ru1-Cl1	89.8 (3)	C2B-S1B-Ru1	117.3 (14)
S1Aⁱ-Ru1-S1Aⁱⁱⁱ	90.001 (1)	S1Bⁱⁱⁱ-Ru1-Cl1	90.2 (3)	C1B-S1B-Ru1	114.6 (15)
S1Bⁱ-Ru1-S1Bⁱⁱ	179.6 (6)	Cl1ⁱⁱ-Ru1-Cl1	180.0		

Symmetriecode: (i) $-y+1/2, x+1/2, -z+3/2$; (ii) $y-1/2, -x+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x, -y+1, z$.

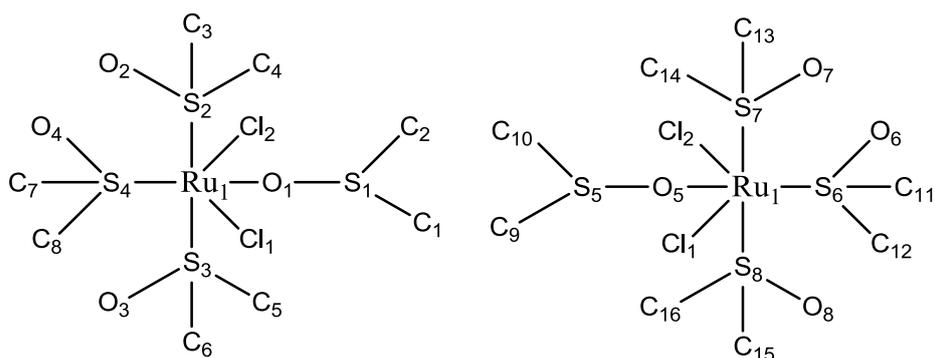


Abbildung 31. Nummerierungsschema von (2.3).

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (2.3).

Ru1–O1	2.140 (4)	O1–Ru1–S3	88.85 (11)	O1–S1–C2	102.1 (2)
Ru1–S4	2.2497 (12)	S4–Ru1–S3	94.36 (4)	O1–S1–C1	103.8 (2)
Ru1–S2	2.2692 (12)	S2–Ru1–S3	90.38 (4)	C2–S1–C1	99.1 (3)
Ru1–S3	2.2832 (12)	O1–Ru1–Cl1	87.67 (10)	O1–Ru1–S4	175.18 (10)
Ru1–Cl1	2.4245 (12)	S4–Ru1–Cl1	88.78 (5)	O2–S2–C4	105.8 (3)
Ru1–Cl2	2.4251 (12)	S2–Ru1–Cl1	173.56 (5)	C4–S2–C3	98.5 (3)
S1–O1	1.545 (4)	S3–Ru1–Cl1	89.12 (5)	O2–S2–Ru1	119.12 (18)
S1–C1	1.789 (5)	O1–Ru1–Cl2	86.76 (11)	C4–S2–Ru1	114.7 (2)
S2–O2	1.485 (4)	S4–Ru1–Cl2	89.89 (5)	C3–S2–Ru1	110.65 (19)
Ru1–O1	2.140 (4)	S2–Ru1–Cl2	91.43 (4)	O3–S3–Ru1	115.43 (18)
O1–Ru1–S4	175.18 (10)	S3–Ru1–Cl2	175.12 (5)	C8–S4–Ru1	111.2 (2)
O1–Ru1–S2	85.90 (10)	Cl1–Ru1–Cl2	88.57 (4)	S1–O1–Ru1	118.2 (2)
S4–Ru1–S2	97.66 (5)				

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, in *Anorg. Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2011**, S. 548–549.
- [3] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, in *Polym. Synth. Eig. und Anwendungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 498.
- [4] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, in *Makromol. Chemie: Ein Lehrb. für Chem. Phys. Mater. und Verfahrenstechniker*, **2010**, S. 344, 435.
- [5] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, in *Makromol. Chemie: Ein Lehrb. für Chem. Phys. Mater. und Verfahrenstechniker*, **2010**, S. 49.
- [6] H.-G. Elias, in *Makromoleküle Chem. Strukt. und Synth.*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 417.
- [7] Wacker Chemie AG, *RTV Siliconkautschuke - Kleben, Abdichten, Vergiessen und Beschichten.*, **2017**.
- [8] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, *Platin. Metals Rev.* **1997**, *41*, 66–75.
- [9] B. D. Karstedt, *Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes*, **1973**, US3775452.
- [10] S. Dierick, E. Vercruysse, G. Berthon-Gelloz, I. E. Markó, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 17073–17078.
- [11] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *1*, 16–21.
- [12] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 3693–3703.
- [13] D. Steinborn, in *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2010**, S.267–268.
- [14] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, in *Makromol. Chemie: Ein Lehrb. für Chem. Phys. Mater. und Verfahrenstechniker*, **2010**, S. 72–89.
- [15] J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, *23*, 86–99.
- [16] P. Fastermann, in *3D-Drucken*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**, S. 11.
- [17] S. Schicht, *FEATURE-SERVICE Drucken mit Silicon Schicht für Schicht zum 3D-Objekt*, **2015**.
- [18] P. Fastermann, in *3D-Drucken*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**, S. 28, 36, 41.
- [19] A. W. Cook, T. A. D. Nguyen, W. R. Buratto, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12435–12440.
- [20] M. Hofmann, H.-J. Eberle, *Ru-Sulfoxide, deren Herstellung und Verwendung*, **2009**, WO2009150033A1.
- [21] „Rutheniumpreis“, kann auf der Internetseite wallstreet-online.de unter: <https://www.wallstreet-online.de/rohstoffe/rutheniumpreis> gefunden werden, **02.08.2017**.
- [22] „Platinpreis“, kann auf der Internetseite wallstreet-online.de unter: <https://www.wallstreet-online.de/rohstoffe/platinpreis> gefunden werden, **02.08.2017**.
- [23] J. R. Alston, S. Kobayashi, T. J. Younts, J. C. Poler, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2696–2702.

- [24] E. Dulire, M. Devillers, J. Marchand-brynaert, E. Dulie, M. Devillers, J. Marchand-brynaert, *Organometallics* **2003**, 22, 804–811.
- [25] B. Y. W. M. Atria, M. Calligaris, **1987**, 43836, 2–3.
- [26] E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzets, **1988**, 4099–4106.
- [27] Wacker Chemie AG, *Wacker® MQ 803 TF*, **2014**.
- [28] M. T. Whited, A. M. Deetz, T. M. Donnell, D. E. Janzen, *Dalt. Trans.* **2016**, 2–5.
- [29] V. G. Engelhardt, H. Kriegsmann, D. Ir-, R. D. V. Hexaathyldisiloxan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 330, 155–163.
- [30] S. J. Brijlal, V. M. Patel, *Method for preparing di-organo-dialkoxysilanes*, **2014**, WO2014206876A1.
- [31] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [32] S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, **2006**.
- [33] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 5779–5784.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [35] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [36] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.