



Zitierweise:

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202011696

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202011696

# Isolierbare Silicium-basierte Polykationen mit Lewis-Superacidität

André Hermannsdorfer und Matthias Driess\*

Professor Helmut Schwarz gewidmet

**Abstract:** Molekulare Silicium-Polykationen des Typs  $R_2Si^{2+}$  und  $RSi^{3+}$  ( $R = H$ , organische Gruppe) sind Lewis-Supersäuren und bisher in kondensierter Phase unbekannt. Wir berichten über die Synthese einer Reihe isolierbarer Terpyridinkomplexe von  $R_2Si^{2+}$  und  $RSi^{3+}$ ,  $[R_2Si(terpy)]^{2+}$  ( $R = Ph$   $1^{2+}$ ;  $R_2 = C_{12}H_8$   $2^{2+}$ ,  $(CH_2)_3$   $3^{2+}$ ) und  $[RSi(terpy)]^{3+}$  ( $R = Ph$   $4^{3+}$ ,  $C_6H_{11}$   $5^{3+}$ , *m*-Xylyl  $6^{3+}$ ) in Form ihrer Triflat-Salze. Die Stabilisierung dieser Spezies wird durch höhere Koordination erreicht, was aber niedrigere Fluoridionenaffinitäten (FIA) zur Folge hat. Trotzdem bleibt ein signifikantes Maß an Lewis-Superacidität erhalten, wie durch Berechnungen und Experimente bestätigt wird. Die Komplexe aktivieren  $C(sp^3)$ -F-Bindungen, was anhand der Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan (AdF) und der katalytischen Hydrodefluorierung von AdF demonstriert wird. Weiterhin veranschaulicht die Bildung der kristallinen Addukte  $[2(F)]^+$  und  $[5(H)]^{2+}$  die hohe Reaktivität gegenüber Fluorid- und Hydridendonoren.

**H**auptgruppenelement-Lewis-Säuren haben in den letzten zwei Dekaden großes Forschungsinteresse erfahren, wobei das neu entstandene Konzept der frustrierten Lewis-Paare deutlich zu dieser Entwicklung beigetragen hat.<sup>[1–3]</sup> Die Suche nach geeigneten Lewis-Säuren (LA) fokussiert sich oft auf Lewis-Supersäuren (LSA), welche laut Krossing definiert sind als “molekulare LA, die in der Gasphase stärker Lewis-sauer sind als monomeres  $SbF_5$ ”.<sup>[4]</sup> Jüngste Berichte über Lewis-supersaure perhalogenierte Bis(catechol)germane<sup>[5]</sup> und -silane<sup>[6]</sup> verdeutlichen das Potential molekularer Hauptgruppenelement-LA. Dabei sind Silicium-basierte LA aufgrund der großen Häufigkeit und geringen Toxizität dieses Elements besonders attraktiv. In diesem Kontext sind Silyliumionen,  $R_3Si^+$ , bereits als Katalysatoren in der organischen Synthese etabliert<sup>[7,8]</sup> und wegen ihrer hohen Fluoridionenaffinitäten (FIA) als LSA einzuordnen.<sup>[3,9]</sup> Erwartungsgemäß

stellen  $Si^{IV}$ -Dikationen des Typs  $R_2Si^{2+}$  stärkere LA dar (FIA( $SiF_2^{2+}$ ) = 2167 kJ mol<sup>-1</sup>),<sup>[10]</sup> aber solche Spezies sind bisher in kondensierter Phase unbekannt. Lediglich  $SiH_2^{2+}$  und  $SiF_2^{2+}$  wurden in massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet.<sup>[11]</sup> Ein gesicherter experimenteller Nachweis für  $RSi^{3+}$ -Spezies steht noch aus, wobei die Potentialkurve von  $SiH^{3+}$  laut Berechnungen repulsiv ist.<sup>[12]</sup> Um solche Gasphasenmoleküle in kondensierter Phase zugänglich zu machen, müssen diese zusätzlich stabilisiert werden. Die Komplexbildung mit neutralen Lewis-Basen stellt dabei einen vielversprechenden Ansatz zur Bildung isolierbarer Si-basierter Polykationen dar (Abbildung 1). Allerdings geht die erhöhte Stabilität auf Kosten von erniedrigter Elektrophilie und Lewis-Acidität. Dementsprechend sind zahlreiche di- und tetrakationische Silicium-Komplexe mit hexakoordinierten  $Si^{IV}$ -Atomen sogar wasserstabil.<sup>[13]</sup>

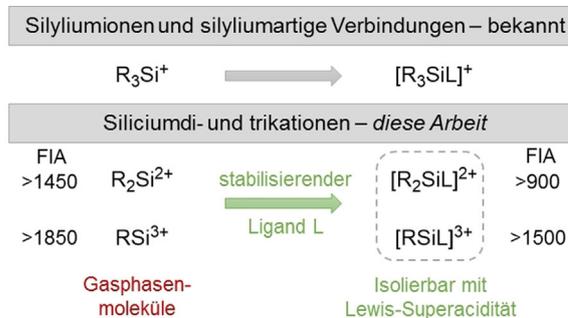
Wir zeigen hier, dass Lewis-supersaure Eigenschaften von siliciumbasierten Polykationen bei der Stabilisierung durch einen Terpyridinliganden (terpy) und in Gegenwart von Triflat-Gegenionen ( $CF_3SO_3 = OTf$ ) erhalten bleiben. Berechnungen (FIA >  $SbF_5$ ) und Experimente (Fluoridabstraktion von  $SbF_6^-$ ) bestätigen die Lewis-Superacidität, und Reaktivitätsuntersuchungen verdeutlichen, dass die Polykationen zu den stärksten bisher bekannten siliciumbasierten LA gehören.

Die Lewis-Acidität der Dikationen  $R_2Si^{2+}$  und ihrer Komplexe  $[R_2Si(terpy)]^{2+}$  wurde durch Berechnung isodesmischer FIA mithilfe des TMS-Referenzsystems<sup>[14]</sup> quantifiziert (Tabelle 1, für Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen (SI)). Wie erwartet sind dikationische  $R_2Si^{2+}$  (FIA > 1450 kJ mol<sup>-1</sup>) stärkere LA als  $R_3Si^+$  (700–950 kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[3,15]</sup> Zwar führt die Koordination des terpy-Liganden in  $[R_2Si(terpy)]^{2+}$  zu um 35–40 % niedrigeren FIA

[\*] M. Sc. A. Hermannsdorfer, Prof. Dr. M. Driess  
Institut für Chemie, Metallorganische Chemie und anorganische Materialien, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 115, Sekr. C2, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202011696> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



**Abbildung 1.** Bisher untersuchte Si-basierte Monokationen und Polykationen (L = Terpyridin; diese Arbeit) mit Fluoridionenaffinitäten (FIA [kJ mol<sup>-1</sup>]).

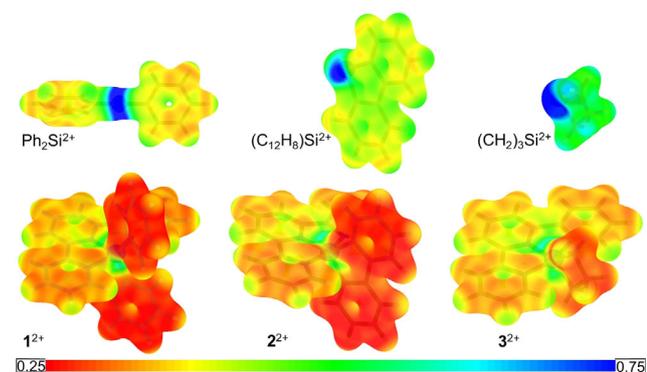
**Tabelle 1:** Berechnete Fluoridionenaffinitäten (FIA) und solvationskorrigierte FIA<sub>solv</sub> der Kationen R<sub>2</sub>Si<sup>2+</sup> und ihrer Terpyridinkomplexe in kJ mol<sup>-1</sup>.

	Ph <sub>2</sub> Si <sup>2+</sup>	1 <sup>2+</sup>	(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )Si <sup>2+</sup>	2 <sup>2+</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>2+</sup>	3 <sup>2+</sup>
FIA <sup>[a]</sup>	1459	934	1541	982	1622	1000
FIA <sub>solv</sub> <sup>[b]</sup>	673	263	767	306	691	296

[a] B3LYP-D3B]/def2svp//PW6B95-D3B]/def2qzvpp [b] B3LYP-D3B]/def2svp, C-PCM in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

im Vergleich zu den “freien” R<sub>2</sub>Si<sup>2+</sup>, jedoch liegen diese Werte immer noch deutlich über den vom SbF<sub>5</sub> vorgegebenen Grenzwert von 500 kJ mol<sup>-1</sup>. Da FIA von Kationen in der Gasphase oft große Beiträge von Ladungsneutralisation und elektrostatischer Anziehung enthalten, wurde eine Abschätzung der Solvationskorrektur in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mithilfe von C-PCM<sup>[16]</sup> durchgeführt.<sup>[3,17]</sup> Daraus resultiert eine ausgeprägte Abschwächung der FIA<sub>solv</sub> von R<sub>2</sub>Si<sup>2+</sup> und [R<sub>2</sub>Si(terpy)]<sup>2+</sup>. Die verringerte positive Teilladung um die Si-Zentren in den terpy-ligierten R<sub>2</sub>Si<sup>2+</sup>-Einheiten lässt sich durch die Darstellung der elektrostatischen Potentiale auf einer bei 0.025 e<sup>-</sup> Bohr<sup>-3</sup> begrenzten Isolektronendichte-Oberfläche visualisieren (Abbildung 2). Blaue Bereiche stellen Regionen der Ionenoberfläche mit hohem Potential (hohe positive Teilladung) dar, wohingegen die Delokalisierung der positiven Ladungen in [R<sub>2</sub>Si(terpy)]<sup>2+</sup> zu Bereichen mit niedrigerem Potential (rote Farbgebung = geringere positive Teilladung) führt. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt um die Siliciumzentren.

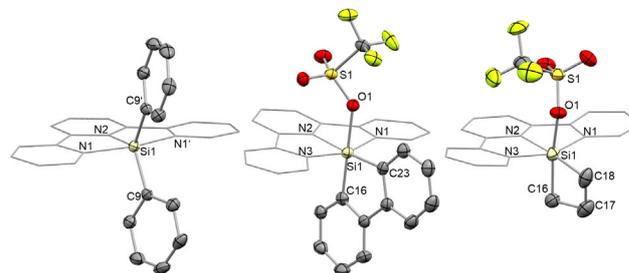
Im Gegensatz zur Synthese des Phosphordikations [PhP(terpy)]<sup>2+</sup> aus PhPCl<sub>2</sub><sup>[18]</sup> schlugen Versuche fehl, entsprechenden Silicium-Komplexe aus Dichlorsilanen darzustellen. Allerdings wurden die stabilen Komplexsalze 1[OTf]<sub>2</sub>, 2[OTf]<sub>2</sub> und 3[OTf]<sub>2</sub> durch die Reaktion der Silylditriflate R<sub>2</sub>Si(OTf)<sub>2</sub> (R<sub>2</sub> = Ph<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) mit terpy in 73 bis 93 % Ausbeute erhalten (Schema 1) und vollständig charakterisiert. In den Festkörperstrukturen sind die Si-Zentren penta- (1<sup>2+</sup>) bzw. hexakoordiniert (2<sup>2+</sup> und 3<sup>2+</sup>, Abbildung 3), aber <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren lassen erkennen, dass die Si-OTf-Wechselwirkungen in Lösungen labil sind.



**Abbildung 2.** Projektion der berechneten elektrostatischen Potentiale (B3LYP-D3B]/def2svp) auf die bei 0.025 e<sup>-</sup> Bohr<sup>-3</sup> begrenzte Isodichte-Oberfläche der Kationen R<sub>2</sub>Si<sup>2+</sup> (oben) und ihrer terpy-Komplexe [R<sub>2</sub>Si(terpy)]<sup>2+</sup> (unten).

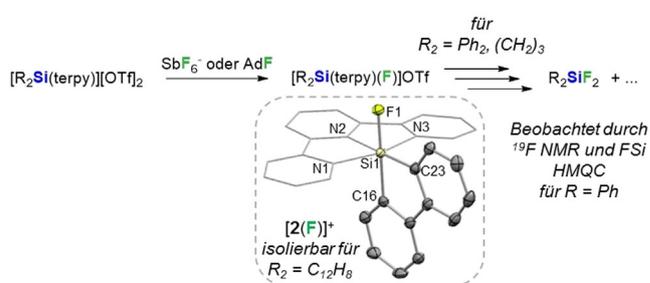


**Schema 1.** Bildung der Triflatsalze der Dikationen 1<sup>2+</sup>, 2<sup>2+</sup> und 3<sup>2+</sup>.



**Abbildung 3.** Molekülstrukturen von 1<sup>2+</sup>, [2(OTf)]<sup>+</sup> und [3(OTf)]<sup>+</sup> (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit).

Die Lewis-Superacidität von 1[OTf]<sub>2</sub>, 2[OTf]<sub>2</sub>, und 3[OTf]<sub>2</sub> wurde durch Reaktionen mit [PPh<sub>4</sub>][SbF<sub>6</sub>] in CD<sub>3</sub>CN bestätigt. In allen Fällen wurde durch <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie die Fluoridabstraktion von SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> und Bildung von “SiF”-Spezies beobachtet (Abbildung 4). Kation 1<sup>2+</sup> reagierte dabei zu Ph<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> (δ<sup>19</sup>F –142.9 ppm, <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 291 Hz),<sup>[19]</sup> während die Produkte der Reaktionen mit 2<sup>2+</sup> und 3<sup>2+</sup> nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Um Ligandenaustausch- und andere Nebenreaktionen zu vermeiden wurde 1-Fluoradamantan (AdF) als F<sup>-</sup>-Quelle eingesetzt. Außerdem ist die C(sp<sup>3</sup>)-F-Bindungsaktivierung ein fundamentaler Schritt bei katalytischen Hydrodefluorierungen (HDF) und Silyliumionen abstrahieren nachweislich F<sup>-</sup> von Fluoralkanen.<sup>[2,7,20]</sup> <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Reaktionen von 1<sup>2+</sup>, 2<sup>2+</sup> und 3<sup>2+</sup> mit AdF zeigten die vollständige Umsetzung von AdF in weniger als 1 h. Ähnlich zu den Ergebnissen mit SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> wurde dabei mit 1<sup>2+</sup> die Bildung von Ph<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> beobachtet. Mit 2<sup>2+</sup> bildete sich ausschließlich das Addukt [2(F)]<sup>+</sup> (δ<sup>29</sup>Si –135.9 ppm, δ<sup>19</sup>F –112.5 ppm, <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 224 Hz), welches in einer Ausbeute von 42 % isoliert wurde und ein hexakoordiniertes Siliciumzentrum enthält (Abbildung 4). Dieselbe Spezies wurde auch im Reaktionsgemisch von 2[OTf]<sub>2</sub> und [PPh<sub>4</sub>][SbF<sub>6</sub>] detektiert. Mit 3[OTf]<sub>2</sub> und AdF wurde ein komplexes Produktgemisch



**Abbildung 4.** Reaktion von [R<sub>2</sub>Si(terpy)][OTf]<sub>2</sub> mit [PPh<sub>4</sub>][SbF<sub>6</sub>] oder 1-Fluoradamantan (AdF) mit Molekülstruktur von [2(F)]<sup>+</sup> (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; Si-F 1.6693(14) Å).

erhalten, da die gespannte Silacyclobutaneinheit bei diesen Bedingungen wohl nicht stabil ist. Tatsächlich wird von Ringspaltungsreaktionen bei der Umsetzung von 1,1-Difluorsilacyclobutan mit KF berichtet.<sup>[21]</sup>

Im Vergleich zu  $R_2Si^{2+}$  deuten die ermittelten FIA für  $RSi^{3+}$  eine deutlich gesteigerte Lewis-Acidität an und erreichen fast  $2000 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabelle 2). Der Übergang zu den tetrakoordinierten  $[RSi(terpy)]^{3+}$  resultiert in einer Abnahme um nur ca. 20 % ( $> 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), womit die FIA die des dikoordinierten Boreniumkations  $[(catechol)B]^+$  ( $1210 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) übersteigen.<sup>[3,22]</sup> Die Solvationsverringernung ist für  $4^{3+}$ ,  $5^{3+}$  und  $6^{3+}$  sehr ausgeprägt, aber die  $FIA_{\text{solv}}$  liegen dennoch mehr als  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  über der  $FIA_{\text{solv}}$  von  $SbF_5$ . Die Abbildung der elektrostatischen Potentiale auf der Isolektronendichte-Oberfläche illustriert das "Verschmieren" der positiven Teilladungen über die Komplexkationen beim Vergleich von  $RSi^{3+}$  und  $[RSi(terpy)]^{3+}$  (Abbildung 5). Allerdings bleiben auch für  $[RSi(terpy)]^{3+}$  Bereiche mit hohem Potential um die Si-Atome erhalten (blaue Farbgebung), was mit den hohen FIA trotz der erhöhten Koordinationszahl in Einklang ist.

Die Triflatsalze  $4[OTf]_3$ ,  $5[OTf]_3$  und  $6[OTf]_3$  wurden aus den  $RSi(OTf)_3$ -Vorläufern in 83 bis 91 % Ausbeute erhalten (Schema 2) und zeigen nach Monaten unter inerter Atmosphäre keine Zersetzung. Aus den Kristallstrukturen von  $4[OTf]_3$  und  $6[OTf]_3$  wird deutlich, dass es durch Wechselwirkung mit den Anionen zur weiteren Stabilisierung der Si-Zentren kommt (Abbildung 6 A). NMR-spektroskopische Daten zeigen den dynamischen Austausch von koordinierenden und "freien" Triflat-Anionen für Lösungen von



Schema 2. Bildung der Triflatsalze der Triokationen  $4^{3+}$ ,  $5^{3+}$  und  $6^{3+}$ .

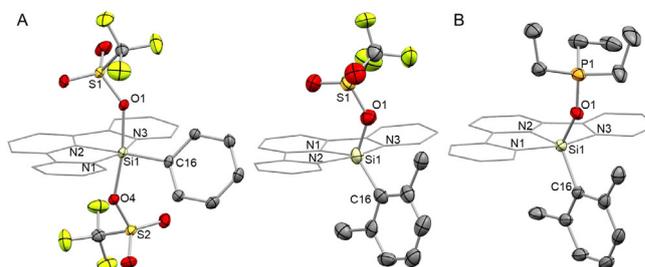


Abbildung 6. Molekülstruktur von  $[4(OTf)_2]^+$ ,  $[6(OTf)_2]^{2+}$  (A) und  $[6(OPET_3)_3]^{3+}$  (B) (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit).

$5[OTf]_3$  und  $6[OTf]_3$ , während zwei Singulets im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von  $4[OTf]_3$  in  $CD_2Cl_2$  zu beobachten sind (Si-OTf und OTf<sup>-</sup>).

Die Fluoridabstraktion von  $SbF_6^-$  durch  $4[OTf]_3$ ,  $5[OTf]_3$  und  $6[OTf]_3$  qualifiziert die Triokationen als LSA. Nach Vereinigung der Komplexsalze mit  $[PPh_4][SbF_6]$  in  $CD_3CN$  wurde die Bildung von Spezies mit SiF-Bindungen NMR-spektroskopisch belegt. F<sup>-</sup>-Abstraktion von AdF ergab jeweils zwei nicht-identifizierte Produkte mit  $4[OTf]_3$  und  $6[OTf]_3$  und ein einziges Produkt mit  $5[OTf]_3$  (wahrscheinlich  $[5(F)][OTf]_2$ , siehe SI). Die Bildung der entsprechenden SiF-Spezies wurde ebenso in den jeweiligen Reaktionen mit  $[PPh_4][SbF_6]$  beobachtet.

Die Lewis-Aciditätsbestimmung nach Gutmann und Beckett (GB), welche auf der Veränderung des  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungen ( $\Delta^{31}P$ ) von  $OPET_3$  bei Koordination einer LA beruht,<sup>[23]</sup> ergab das niedrigste  $\Delta^{31}P$  für  $1^{2+} \cdot OPET_3$  (23.5 ppm, vgl. Abbildung S26). Dies stimmt gut mit der niedrigeren FIA im Vergleich zu den gespannten Silafluoren- und Silacyclobutanderivaten  $2^{2+}$  und  $3^{2+}$  ( $\Delta^{31}P = 28.6, 27.7 \text{ ppm}$ ) überein, deren  $\Delta^{31}P$  den Wert für  $B(C_6F_5)_3 \cdot OPET_3$  in  $CH_2Cl_2$  (26 ppm) übersteigen.<sup>[24]</sup> Kristallstrukturanalysen belegen die Bildung von oktaedrischem  $[2(OPET_3)_2]^{2+}$  und  $[3(OPET_3)_2]^{2+}$  (Abbildung S101 und S102). Für  $4[OTf]_3$  und  $5[OTf]_3$  wurde die Bildung von Bisaddukten und nicht-identifizierten Spezies beobachtet ( $\Delta^{31}P$  35.5–48.9 ppm), was eine aussagekräftige Bestimmung mit der GB-Methode erschwerte (siehe SI). Bemerkenswerterweise bildet  $6[OTf]_3$  mit  $OPET_3$  das Monoaddukt  $[6(OPET_3)_3]^{3+}$ , in dem, wie NMR-spektroskopisch ( $\delta^{29}Si$   $-92.0 \text{ ppm}$ ) und röntgenkristallographisch bestätigt werden konnte, ein pentakoordiniertes Si-Zentrum vorliegt (Abbildung 6B). Das resultierende  $\Delta^{31}P$  (61.1 ppm) für  $[6(OPET_3)_3]^{3+}$  übersteigt nicht nur  $\Delta^{31}P$  von  $OPET_3$ -Silylium-Addukten ( $43.9 \pm 2.7 \text{ ppm}$ ),<sup>[9,22,25]</sup> sondern auch den  $\Delta^{31}P$ -Wert des Boreniumadduktes  $[(catechol)B(OPET_3)]^+$  (60.7 ppm).<sup>[9,22]</sup> Wegen des großen Einflusses von sterischen und HSAB-Effekten auf die GB-Methode sind Vergleiche zwischen verschiedenen Verbindungsklassen mit Vorsicht zu

Tabelle 2: Berechnete Fluoridionenaffinitäten (FIA) und solvationskorrigierte  $FIA_{\text{solv}}$  der Kationen  $RSi^{3+}$  und ihrer Terpyridinkomplexe in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

	$PhSi^{3+}$	$4^{3+}$	$CySi^{3+}$	$5^{3+}$	$m\text{-Xyl}Si^{3+}$	$6^{3+}$
$FIA^{[a]}$	1951	1522	– <sup>[c]</sup>	1542	1890	1519
$FIA_{\text{solv}}^{[b]}$	764	563	–	566	767	564

[a] B3LYP-D3BJ/def2svp//PW6B95-D3BJ/def2qzvpp [b] B3LYP-D3BJ/def2svp, C-PCM in  $CH_2Cl_2$ . [c] Für  $CySi^{3+}$  wurde kein globales Minimum gefunden.

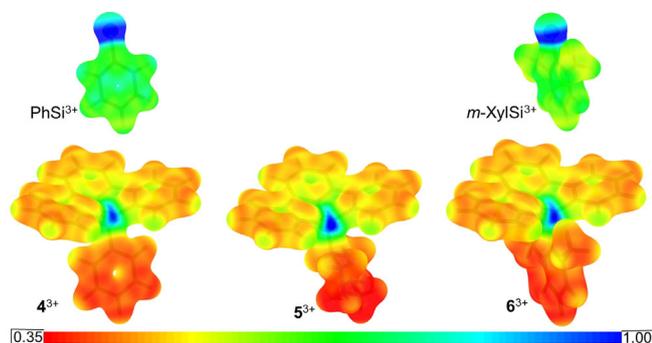


Abbildung 5. Projektion der berechneten elektrostatischen Potentiale (B3LYP-D3BJ/def2svp) auf die bei  $0.025 e^- \text{ Bohr}^{-3}$  begrenzte Isodichte-Oberfläche der Kationen  $RSi^{3+}$  (oben) und ihrer terpy-Komplexe  $[RSi(terpy)]^{3+}$  (unten). Für  $CySi^{3+}$  wurde keine Minimumgeometrie gefunden.

betrachten,<sup>[26]</sup> jedoch wird die Einordnung von  $6^{3+}$  unter den stärksten bisher bekannten Silicium-LA bestätigt.

$5[\text{OTf}]_3$  und  $6[\text{OTf}]_3$  reagieren mit Triethylsilan unter Hydridabstraktion (Abbildung 7), wobei in beiden Fällen  $\text{Et}_3\text{SiOTf}$  ( $\delta^{29}\text{Si}$  46–47 ppm)<sup>[27]</sup> gebildet wird. Die Bildung von  $[\text{5(H)}][\text{OTf}]_2$  verläuft langsam und wurde durch die unabhängige Synthese aus  $\text{CySi(H)(OTf)}_2$  und terpy belegt. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte die Konnektivität des pentakoordinierten Dikations. Dagegen reagiert  $6[\text{OTf}]_3$  mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  innerhalb weniger Stunden mit eindeutigen NMR-spektroskopischen Hinweisen für die Aktivierung des terpy-Liganden in *para*-Position (Abbildung 7,  $\delta^{29}\text{Si}$  –94.8 ppm, siehe SI). Von ähnlicher Lewis-Acidität an Kohlenstoffzentren wurde kürzlich für *N*-Heterocyclus-ligierte Borkationen<sup>[28]</sup> und terpy-stabilisierte  $\text{P}^{\text{V}}$ -Dikationen<sup>[29]</sup> berichtet. Außerdem beinhaltet der katalytische Zyklus der Hydrosilylierung von Pyridinen vermutlich einen Hydridtransfer zu *N*-Silylpyridiniumkationen.<sup>[30]</sup> Wir schreiben die Aktivierung des terpy-Rückgrats der verringerten räumlichen Zugänglichkeit des Si-Zentrums in  $6^{3+}$  zu.

Schließlich wurde die Anwendung der Siliciumkationen in der katalytischen HDF von AdF bei einer Katalysatorbeladung von 10 Mol-% gezeigt (Tabelle 3). Die geringen Ausbeuten an  $\text{Et}_3\text{SiF}$  lassen sich auf die Bildung stabiler Fluoridaddukte und Fluorsilane zurückführen (siehe oben). Die

katalytische Effizienz korreliert dabei gut mit der Lewis-Acidität ( $1^{2+} < 2^{2+}$ ,  $3^{2+} < 4^{3+}$ ,  $5^{3+}$ ) mit Ausnahme von  $6[\text{OTf}]_3$ , für welches die konkurrierende Nebenreaktion mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  vermutlich zur Deaktivierung führt.

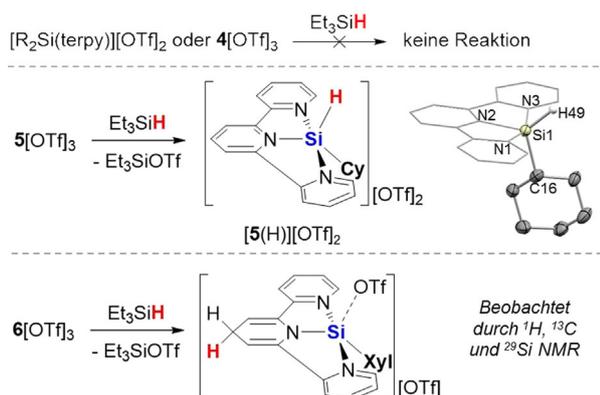
Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Stabilisierung von  $\text{R}_2\text{Si}^{2+}$ - und  $\text{RSi}^{3+}$ -Spezies mit dem Chelatliganden Terpyridin zu stabilen Komplexkationen führt, bei welchen es sich trotzdem um Lewis-Supersäuren handelt. Theoretische und experimentelle Lewis-Aciditätsbestimmungen belegen, dass terpy-ligierte Siliciumtrikationen zu den stärksten bisher bekannten Silicium-LA gehören. Die  $\text{H}^-$ -Abstraktion von  $\text{Et}_3\text{SiH}$  deutet auf hohe Hydridionenaffinitäten für  $5^{3+}$  und  $6^{3+}$  hin und stellt einen vielversprechenden Ausgangspunkt für Untersuchungen von E-H-Bindungsaktivierungen dar.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Exzellenzcluster EXC 2008–390540038 UniSysCat) für finanzielle Hilfe. A.H. dankt der Einstein Stiftung Berlin für ein Doktorandenstipendium. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.



**Abbildung 7.** Reaktivität von  $5[\text{OTf}]_3$  und  $6[\text{OTf}]_3$  gegenüber  $\text{Et}_3\text{SiH}$  mit Molekülstruktur von  $[\text{5(H)}]^{2+}$ .

**Tabelle 3:** Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan.<sup>[a]</sup>

Katalysator	Ausbeute ( $\text{Et}_3\text{SiF}$ ) [%]	Umsatz (C-F) [%]
$1[\text{OTf}]_2$	8	23
$2[\text{OTf}]_2$	31	48
$3[\text{OTf}]_2$	30	51
$4[\text{OTf}]_3$	54	> 99
$5[\text{OTf}]_3$	56	> 99
$6[\text{OTf}]_3$	40	83

[a] Reaktionsbedingungen:  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen, 10 mol% Katalysator, 0.13 M AdF, 2 Äq. Silan. Umsatz und Ausbeute nach 26 h bei Raumtemperatur durch Integration von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren mit internem Standard (PhF).

- [1] a) O. Sereda, S. Tabassum, R. Wilhelm in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: B. List), Springer, Heidelberg, **2009**, S. 349–393; b) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016; c) E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297–298*, 91–126; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.
- [2] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578–1587.
- [3] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17881–17896.
- [4] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772–7776.
- [5] D. Roth, H. Wadepohl, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, DOI: 10.1002/anie.202009736; *Angew. Chem.* **2020**, DOI: 10.1002/ange.202009736.
- [6] a) R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1717–1720; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1733–1736; b) D. Hartmann, M. Schädler, L. Greb, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7379–7388.
- [7] H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184.
- [8] J. C. L. Walker, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 54–62.
- [9] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.
- [10] M. O’Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4341–4343.
- [11] a) W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 757–760; b) J. Roithová, H. Schwarz, D. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9995–9999.

- [12] Experimentelle Untersuchungen von Kollisionen von  $\text{Si}^{3+}$  mit H in Ionenstrahlen lieferten keine Hinweise auf die Bildung des Quasimoleküls  $\text{SiH}^{3+}$ . a) C. H. Liu, L. Liu, J. G. Wang, *Phys. Rev. A* **2014**, *90*, 012708; b) H. Bruhns, H. Kreckel, D. W. Savin, D. G. Seely, C. C. Havener, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 064702.
- [13] a) J. Henker, J. Wirmer-Bartoschek, L. E. Bendel, Y. Xiang, C. Fu, K. Harms, H. Schwalbe, E. Meggers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5161–5170; b) D. M. Peloquin, T. A. Schmedake, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 107–119.
- [14] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.
- [15] K. Mütter, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594.
- [16] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [17] I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531–1534; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1569–1572.
- [18] S. S. Chitnis, F. Krischer, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6543–6546.
- [19] R. Damrauer, R. A. Simon, B. Kanner, *Organometallics* **1988**, *7*, 1161–1164.
- [20] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546–1548; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1575–1577.
- [21] S. E. Johnson, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3182–3189.
- [22] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, *29*, 241–249.
- [23] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631.
- [24] J. J. Jennings, B. W. Wigman, B. M. Armstrong, A. K. Franz, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15845–15853.
- [25] a) E. L. Myers, C. P. Butts, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2006**, 4434–4436; b) A. R. Nödling, K. Mütter, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302–308.
- [26] a) R. J. Blagg, T. R. Simmons, G. R. Hatton, J. M. Courtney, E. L. Bennett, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6032–6043; b) A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Krämer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727–14740.
- [27] G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *Organometallics* **1984**, *3*, 1337–1340.
- [28] J. E. Radcliffe, J. J. Dunsford, J. Cid, V. Fasano, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2017**, *36*, 4952–4960.
- [29] A. E. Waked, S. S. Chitnis, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8971–8974.
- [30] a) S. Bähr, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5613–5622; b) C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10076–10079; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10260–10263; c) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423.
- [31] Die Hinterlegungsnummern 2023615, 2023616, 2023617, 2023618, 2023619, 2023620, 2023625 und 2023626 (Triflatsalze von  $\mathbf{1}^{2+}$ ,  $\mathbf{3}^{2+}$ ,  $\mathbf{2}^{2+}$ ,  $[\mathbf{2}(\text{F})]^+$ ,  $\mathbf{4}^{3+}$ ,  $\mathbf{6}^{3+}$ ,  $[\mathbf{6}(\text{OPEt}_3)]^{3+}$  und  $[\mathbf{5}(\text{H})]^{2+}$ ) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Manuscript received: August 26, 2020

Accepted manuscript online: September 16, 2020

Version of record online: ■■■■■, ■■■■■

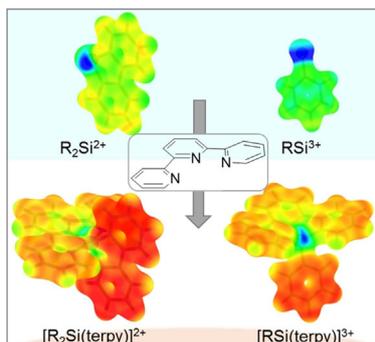
## Zuschriften



## Silane

A. Hermannsdorfer,  
M. Driess\* ————— ■■■■-■■■■

Isolierbare Silicium-basierte Polykationen  
mit Lewis-Superacidität



Durch Koordination eines Terpyridinliganden an die Gasphasenspezies  $R_2Si^{2+}$  und  $RSi^{3+}$  werden isolierbare polykationische Komplexe erhalten, bei denen es sich dennoch um Lewis-Supersäuren handelt. Umfassende Lewis-Aciditätsbestimmungen und Reaktivitätsuntersuchungen belegen für einen trikationischen Siliciumkomplex die höchste bisher für Silicium-basierte Kationen bekannte Lewis-Acidität.