

Beiträge zur Chemie siliciumbasierter Lewis-Säuren

**Synthese und Untersuchung kationischer
sowie neutraler Verbindungen des Siliciums
im Kontext der Lewis-Superacidität**

vorgelegt von
M. Sc.
André Hermannsdorfer

an der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. Maria Andrea Mroginski

Gutachter: Prof. Dr. Matthias Drieß

Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.05.2021

Berlin 2021

Zusammenfassung

Verbindungen des Siliciums stellen vor dem Hintergrund der guten Verfügbarkeit und geringen Toxizität dieses Elements attraktive Forschungsobjekte dar. Während monokationische Lewis-Säuren des Siliciums in der Literatur eingehend beschrieben wurden, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit molekularen siliciumbasierten Polykationen und der Betrachtung ihrer Lewis-sauren Eigenschaften. Es wurde untersucht, inwiefern die in kondensierter Phase nötige Stabilisierung der Polykationen durch höhere Koordination die Lewis-Acidität beeinflusst. Außerdem wurde in diesem Kontext anhand von Silicium(IV)tetrakis(trifluormethansulfonat), $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ($\text{OTf} = \text{Triflat}$), gezeigt, dass sich mit den stark elektronenziehenden OTf -Substituenten ein hohes Maß an Lewis-Superacidität für ein neutrales Silan induzieren lässt.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung eines Ph_2Si -Dikations, das durch einen chelatisierenden Liganden mit zwei Carben-Donoreinheiten stabilisiert wird. Mit dieser für ein elektrophiles Siliciumzentrum neuartigen Koordinationsumgebung wurde eine einzigartige Reaktivität gegenüber dem nukleophilen Phosphaethynolat-Anion, PCO^- , beobachtet. Hierdurch wurde die Synthese eines Komplexkations mit einem siebengliedrigen Heterocyclus aus C-, N-, P- und Si-Atomen ermöglicht. Außerdem ließen sich die Ph_2Si -Einheiten aus den jeweiligen Verbindungen durch Desilylierung mit Dichlorphosphanen verdrängen, sodass die entsprechenden phosphorhaltigen Kationen erhalten wurden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden isolierbare Salze von Siliciumkomplexkationen mit dem Terpyridin-Liganden (terpy) mithilfe von experimentellen und quantenchemischen Methoden untersucht. Die Fluoridionenaffinitäten (FIA) der terpy-stabilisierten Polykationen sind zwar niedriger als die FIA ihrer Stammverbindungen, die in kondensierter Phase unbekannten Spezies R_2Si^{2+} und RSi_3^+ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$), dennoch gehören die Komplexkationen zu den stärksten bisher bekannten siliciumbasierten Lewis-Supersäuren. Die Aktivierung von C–F-Bindungen wurde anhand der Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan (AdF) und der katalytischen Hydrodefluorierung von AdF belegt. Die Isolierung kristalliner F^- - und H^- -Addukte veranschaulicht die hohe Reaktivität gegenüber Fluorid- sowie Hydridendonoren.

Schließlich wird im letzten Teil dieser Arbeit die Synthese von donorfremem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ sowie die Betrachtung der Lewis-Acidität und Reaktivität dieses Silans beschrieben. Anhand von Berechnungen und Experimenten zeigte sich, dass es sich um die erste neutrale Silicium-Lewis-Supersäure gegenüber harten *und* weichen Lewis-Basen handelt. Demgemäß ließen sich mit weichen Liganden neuartige Komplexe des Typs $[\text{L}_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ ($\text{L} = \text{Isocyanid-, Thioether- und Carbonylverbindung}$) isolieren. Im Gegensatz dazu wurden mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$ bei der Aktivierung von C–X-Bindungen ($\text{X} = \text{F, Cl}$) harter organischer Lewis-Basen Halogenid-Triflat-Austauschreaktionen beobachtet. Dabei erwies sich $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ebenfalls als starker Triflat-Akzeptor und Vorläufer für das schwach koordinierende Dianion $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$. Die Kombination dieser Eigenschaften ermöglichte die vollständige Oxydefluorierung von Bis(trifluormethyl)benzolen und die Stabilisierung resultierender Aroyliumkationen durch $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$.

Abstract

Silicon compounds are attractive research objects due to the high abundance and low toxicity of this element. While monocationic silicon Lewis acids have been studied extensively in the literature previously, this thesis describes the synthesis of silicon-based polycations and the investigation of their Lewis acidic properties. The effect of the higher coordination, necessary for the stabilization of the polycations in the condensed phase, was evaluated with respect to the Lewis acidity. In this context, it was demonstrated for silicon(IV)tetrakis(trifluoromethanesulfonate), $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (OTf = triflate), that an unprecedented level of Lewis acidity for a yet overall neutral silane is induced by the strongly electron withdrawing OTf substituents.

The first chapter describes the synthesis and characterization of a dication with a Ph_2Si moiety that is stabilized by a chelating ligand with two carbene donor sites. With this novel coordination environment for an electrophilic Si^{IV} site, a unique reactivity towards the nucleophilic phosphaehtynolate anion, PCO^- , was observed, allowing for the synthesis of a complex cation with a seven-membered heterocycle that consists of C, N, P and Si atoms. Elimination of the Ph_2Si fragments upon desilylation of the compounds with dichlorophosphines afforded the respective phosphorus based cations.

In the second chapter, isolable salts of silicon complex cations with the terpyridine ligand (terpy) were investigated by a combination of quantum chemical and experimental methods. The stabilization with terpy is to the expense of lowered fluoride ion affinities (FIA) compared to the parent cations R_2Si^{2+} and RSi_3^+ (R = alkyl, aryl), which are unknown in condensed phase, but the complex cations nevertheless rank with the strongest silicon Lewis superacids known to date. The activation of C–F bonds with the complexes was showcased by fluoride abstraction from 1-Fluoroadamantane (AdF), and the catalytic hydrodefluorination of AdF. In this regard, the isolation of stable adducts with F^- and H^- anions illustrates the high affinity towards fluoride and hydride donors.

In the third chapter, the isolation of pristine $\text{Si}(\text{OTf})_4$ is reported, together with an extensive investigation of the Lewis acidity and reactivity of this silane. It was shown experimentally, and supported by DFT calculations, that $\text{Si}(\text{OTf})_4$ is the first neutral silicon compound having the capacity to act as a Lewis acid towards both hard *and* soft Lewis bases. Accordingly, unprecedented complexes of the type $[\text{L}_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ were obtained with soft ligands L (L = isocyanide, thioether, or carbonyl compound). In contrast, upon activation of the C–X bonds (X = F, Cl) of hard organic Lewis bases, halide triflate exchange reactions were observed. Furthermore, $\text{Si}(\text{OTf})_4$ acts as a strong triflate acceptor and precursor for the weakly coordinating dianion $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$. The combination of these properties enabled the full oxydefluorination of bis(trifluoromethyl)benzenes with concurrent stabilization of emerging aroylium cations by $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$.

Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Driess im Zeitraum vom April 2016 bis Februar 2021 angefertigt. Aus dieser Arbeit sind in dieser Zeit folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Isolierbare Silicium-basierte Polykationen mit Lewis-Superacidität A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 23332–23336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23132–23136.

Taming a silyldiium cation and its reactivity towards sodium phosphoethynolate A. Hermannsdorfer, D. W. Stephan, M. Driess, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13523–13526.

Die Verwendung von Teilen der oben genannten Manuskripte in Form von Text und Bild in dieser Dissertation erfolgte mit freundlicher Genehmigung des Verlags John Wiley and Sons im Rahmen der Lizenznummern 5007800689968 und 5007800878381 sowie von der Royal Society of Chemistry.

Synthesis and oxidation of phosphine cations M. Mehta, T. C. Johnstone, J. Lam, B. Bagh, A. Hermannsdorfer, M. Driess, D. W. Stephan, *Dalton. Trans.* **2017**, 46, 14149–14157.

Danksagung

Zuallererst bedanke ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Drieß für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe ein so spannendes und anspruchsvolles Forschungsgebiet bearbeiten zu können. Ich danke ihm für sein Vertrauen in mich und die gewährte Unterstützung. Der konstruktive Austausch hat mir sehr geholfen meine Kompetenzen weiterzuentwickeln. Ferner bin ich dankbar für das angenehme sowie gleichzeitig motivierende und produktive Arbeitsumfeld, das er mir zur Verfügung gestellt hat.

Ich danke Prof. Dr. Christian Müller für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Bei Prof. Dr. Maria Andrea Mroginski bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Douglas Stephan für die wertvolle und bereichernde Kooperation.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeiter*innen der Service-Einrichtungen, Werkstätten und Material- sowie Chemikalienausgabe bedanken. Dr. Jan Dirk Epping, Dr. Johannes Kempfer und Samantha Voges (NMR); Paula Nixdorf für viele anspruchsvolle Messungen, Luise Spreer und Dr. Elisabeth Irran (XRD); Dr. Maria Schlangen und Marc Griffel (MS); Juana Krone und Franziska Meißner (Messzentrum); Pascal Husemann, Erik Neumann, Ralf Reichert, Alexander Billig und Barbara-Cornelia Fischer (Chemikalien- und Materialausgabe); Alexander White und Andreas Aichholz (Werkstatt); Ralf Reichert und Wiebke Matthes (Glasbläserei); Andreas Eckert und Andrea Hollmann (Abfallentsorgung).

Bei dieser Gelegenheit sei Dr. Julia und Dr. Stephan Kohl für ihre große Hilfsbereitschaft bei praktischen Problemen und ihre nette Art dabei gedankt.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern unseres Arbeitskreises möchte ich mich für die fachliche Unterstützung und die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders dankbar bin ich Andrea Rahmel und Stefan Schutte, die mir mit großem Engagement und ihrer herzlichen Art bei zahllosen administrativen und technischen Vorgängen halfen. Dr. Carsten Walter danke ich dafür, dass er mir stets mit Tat und Rat zur Seite stand. Außerdem danke ich Dr. Prashanth Menezes für anregende Diskussionen und Hilfestellungen. Meinen Laborpartnern Frank Czerny und Rodrigo Beltrán-Suito bin ich dankbar für die gute Zusammenarbeit. Dr. Terrance Hadlington, Dr. Arseni Kostenko, Dr. Ernesto Ballester-Martinez und Dr. Massimo Rigo danke ich für viele praktische und theoretische Hilfestellungen.

Ich bedanke mich bei der Einstein Stiftung Berlin für ein Doktorandenstipendium.

Für die Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit danke ich Dr. Terrance Hadlington, Dr. Carsten Walter, Dr. Clemens Blasius, Dr. Sebastian Intorp und Dr. Felix Hild.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, besonders meiner Frau und meinen Eltern, für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und alles, was sie mir mit auf den Weg gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
1. Lewis-Säuren	2
1.1. Siliciumverbindungen als Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren	2
1.2. Lewis-Supersäuren	5
1.3. Methoden zur Lewis-Aciditätsbestimmung	8
1.3.1. Die Fluoridionenaffinität und andere Ionenaffinitäten	9
1.3.2. Experimentelle Methoden	11
1.4. Schwach koordinierende Anionen	14
2. Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen im Kontext der Lewis-Acidität	16
2.1. Bindungssituation und Elektronendichteverteilung	16
2.2. Dissoziation zu ionischen Spezies	18
II. Aufgabenstellung	19
III. Diskussion der Ergebnisse	23
3. Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität eines Bis- Carben-stabilisierten Siliciumdikations	23
3.1. Einleitung	23
3.2. Synthese und Charakterisierung des siliciumbasierten Kations 1^{2+}	26
3.3. Desilylierung von 1^{2+} – Synthese und Charakterisierung des phosphorbasierten Kations 2^{2+}	28
3.3.1. Versuche zur Oxidation zur dikationischen Phosphor(V)-Spezies	31
3.3.2. Untersuchungen zur Lewis-Acidität	32
3.4. Reaktivität von Kation 1^{2+} gegenüber dem Phosphaethynolat-Anion	33
3.4.1. Synthese und Charakterisierung des P^- -Insertionsproduktes 3^+	33
3.4.2. Abgrenzung von der Reaktivität eines NHC-Silyl-Adduktes	36
3.5. Desilylierung von 3^+ – Synthese und Charakterisierung der phosphorhaltigen Kationen $[4a-4c]^+$	37
3.5.1. Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren	38
3.5.2. Molekülstrukturen von $4a^+$ und $4c^+$	39
3.5.3. Zwei-Elektronen-Reduktion von $4b[OTf]$	40
3.6. Fazit	43
4. Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Lewis-Acidität von siliciumbasierten Polykationen	45
4.1. Einleitung	45
4.1.1. Stabilisierung von siliciumbasierten Polykationen durch externe Donoren	46
4.2. Quantenchemische Untersuchungen zur Lewis-Acidität der Kationen R_2Si^{2+} und ihrer Terpyridinkomplexe	48
4.2.1. Fluoridionenaffinitäten	48
4.2.2. Vergleich mit Tris(pyridin)-Modellkomplexen	50

4.3. Experimentelle Untersuchung der Komplexsalze 7–9 [OTf] ₂	51
4.3.1. Silanbis(triflate) als Vorläuferverbindungen	51
4.3.2. Synthese und Charakterisierung	52
4.3.3. Experimentelle Lewis-Aciditätsbestimmung	54
4.4. Quantenchemische Untersuchungen zur Lewis-Acidität der Kationen RSi ³⁺ und ihrer Terpyridinkomplexe	57
4.4.1. Fluoridionenaffinitäten	57
4.4.2. Vergleich mit Tris(pyridin)-Modellkomplexen	58
4.5. Experimentelle Untersuchung der Komplexsalze 10–12 [OTf] ₃	61
4.5.1. Silantris(triflate) als Vorläuferverbindungen	61
4.5.2. Synthese und Charakterisierung	61
4.5.3. Experimentelle Lewis-Aciditätsbestimmung	63
4.6. Reaktivitätsuntersuchungen und Katalyse	68
4.6.1. Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit	68
4.6.2. Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan	69
4.6.3. Hydridabstraktion von Triethylsilan	72
4.6.4. Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan	76
4.7. Fazit	77
5. Untersuchungen zur Reaktivität und Lewis-Acidität von Siliciumtetrakis(triflat)	79
5.1. Einleitung	79
5.2. Synthese und Charakterisierung des Silans Si(OTf) ₄	80
5.3. Bestimmung der Lewis-Acidität von Si(OTf) ₄	81
5.3.1. Berechnung von Ionenaffinitäten	82
5.3.2. Gutmann-Beckett-Methode	83
5.3.3. Childs-Methode	86
5.3.4. Die FBN-Methode	87
5.4. Synthese und Charakterisierung neuartiger Silicium(IV)komplexe mit weichen Lewis-Basen	89
5.4.1. Der Benzophenonkomplex [(Ph ₂ CO) ₂ Si(OTf) ₄]	90
5.4.2. Der Benzaldehydkomplex [(PhCHO) ₂ Si(OTf) ₄]	91
5.4.3. Der Isocyanidkomplex [(XylNC) ₂ Si(OTf) ₄]	92
5.4.4. Der Tetrahydrothiophenkomplex [(THT) ₂ Si(OTf) ₄]	94
5.4.5. Der 9,10-Phenanthrenchinonkomplex [(PQ) ₂ Si(OTf) ₄]	95
5.4.6. Untersuchung der Thermochemie der Komplexbildungsreaktionen	96
5.5. Reaktivität von Si(OTf) ₄ gegenüber Halogenid-Quellen	99
5.5.1. Chloridabstraktion von Tritylchlorid	100
5.5.2. Reaktion mit Tetrabutylammoniumhalogeniden	101
5.5.3. Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan	102
5.5.4. Oxdyfluorierung von Mono(trifluormethyl)benzolen	103
5.5.5. Oxdyfluorierung von Bis(trifluormethyl)benzolen	105
5.6. Reaktivität von Si(OTf) ₄ gegenüber Hydrid-Quellen	112
5.6.1. Hydridabstraktion von Organosilanen	113
5.6.2. Versuche zur C–H-Bindungsaktivierung	114
IV. Zusammenfassung	117
V. Experimenteller Teil	123

6. Generelle Vorbemerkungen	123
6.1. Allgemeine Arbeitstechniken	123
6.1.1. Verwendete Chemikalien	123
6.1.2. Synthese von literaturbekannten Vorläuferverbindungen	123
6.2. Analytische Methoden	124
6.3. DFT-Berechnungen	125
6.3.1. Fluorid- und Hydridionenaffinitäten (FIA und HIA)	125
6.3.2. Triflationenaffinitäten (TIA)	125
6.3.3. Untersuchung der Thermochemie der $[L_2SiX_4]$ -Komplexbildung	126
7. Experimentelle Daten zu Kapitel 3	128
7.1. Darstellung neuer Verbindungen	128
7.1.1. $[Ph_2Si(bNHC)][OTf]_2$ 1 $[OTf]_2$	128
7.1.2. $[Ph_2SiP(bNHC)][OTf]$ 3 $[OTf]$	128
7.1.3. $[CyPP(bNHC)][OTf]$ 4a $[OTf]$	129
7.1.4. $[PhPP(bNHC)][OTf]$ 4c $[OTf]$	130
7.1.5. $[ClPP(bNHC)][OTf]$ 4b $[OTf]$	131
7.1.6. $[Ph_3Si(IPr)][OTf]$	131
7.1.7. $[PhP(bNHC)][OTf]_2$ 2 $[OTf]_2$	132
7.1.8. $[PhP(bNHC)][B(C_6F_5)_4]_2$ 2 $[B(C_6F_5)_4]_2$	132
7.1.9. Azadiphosphol 5	133
7.2. Lewis-Aciditätsbestimmung nach Gutmann-Beckett	134
7.3. Reaktivität von $[Ph_3Si(IPr)]OTf$ gegenüber NaPCO	135
8. Experimentelle Daten zu Kapitel 4	136
8.1. Darstellung neuer Verbindungen	136
8.1.1. 9-Silafluorenylbis(triflat) $C_{12}H_8Si(OTf)_2$	136
8.1.2. CyclohexylSi(OTf) ₃ CySi(OTf) ₃	136
8.1.3. (2,6-Dimethylphenyl)Si(OTf) ₃ XylSi(OTf) ₃	137
8.1.4. CyclohexylSiH(OTf) ₂ CySiH(OTf) ₂	137
8.1.5. $[Ph_2Si(terpy)][OTf]_2$ 7 $[OTf]_2$	138
8.1.6. $[C_{12}H_8Si(terpy)][OTf]_2$ 8 $[OTf]_2$	139
8.1.7. $[(CH_2)_3Si(terpy)][OTf]_2$ 9 $[OTf]_2$	140
8.1.8. $[PhSi(terpy)][OTf]_3$ 10 $[OTf]_3$	141
8.1.9. $[PhSi(H)(terpy)][OTf]_2$ [10(H)] $[OTf]_2$	142
8.1.10. $[CySi(terpy)][OTf]_3$ 11 $[OTf]_3$	143
8.1.11. $[CySi(H)(terpy)][OTf]_2$ [11(H)] $[OTf]_2$	144
8.1.12. $[XylSi(terpy)][OTf]_3$ 12 $[OTf]_3$	145
8.1.13. $[XylSi(terpy)(OH)][OTf]_2$ [12(OH)] $[OTf]_2$	146
8.2. Lewis-Aciditätsbestimmung: Gutmann-Beckett-Methode	147
8.2.1. Reaktion von 7 $[OTf]_2$ mit OPET ₃	147
8.2.2. Reaktion von 8 $[OTf]_2$ mit OPET ₃	147
8.2.3. Reaktion von 9 $[OTf]_2$ mit OPET ₃	148
8.2.4. Reaktion von 10 $[OTf]_3$ mit OPET ₃	149
8.2.5. Reaktion von 11 $[OTf]_3$ mit OPET ₃	149
8.2.6. Reaktion von 12 $[OTf]_3$ mit OPET ₃	150
8.3. Reaktivitätsuntersuchung	151
8.3.1. Reaktivität gegenüber $[PPh_4][SbF_6]$	151
8.3.2. Reaktivität gegenüber 1-Fluoradamantan (AdF)	151

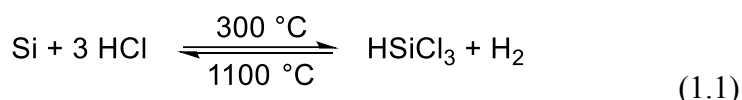
8.3.3. Reaktivität gegenüber Triethylsilan	153
8.4. Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan	153
9. Experimentelle Daten zu Kapitel 5	155
9.1. Darstellung neuer Verbindungen	155
9.1.1. Silicium(IV)tetrakis(trifluormethansulfonat), Si(OTf) ₄	155
9.1.2. [(OPe ₃) ₂ Si(OTf) ₄]	155
9.1.3. [(Ph ₂ CO) ₂ Si(OTf) ₄]	156
9.1.4. [(PhCHO) ₂ SiOTf ₄]	156
9.1.5. [(XylNC) ₂ Si(OTf) ₄]	157
9.1.6. [(PQ)Si(OTf) ₄]	158
9.1.7. [(THT) ₂ Si(OTf) ₄]	158
9.1.8. [PhCO] ₂ [Si(OTf) ₆]	159
9.1.9. <i>m</i> -(COOTf) ₂ C ₆ H ₄	159
9.2. Lewis-Aciditätsbestimmung	160
9.2.1. Gutmann-Beckett-Methode (OPe ₃)	160
9.2.2. Childs-Methode (Crotonaldehyd)	160
9.2.3. FBN-Methode (<i>p</i> -Fluorbenzonitril)	161
9.3. Reaktivitätsuntersuchungen	162
9.3.1. Reaktivität gegenüber [PPh ₄][SbF ₆]	162
9.3.2. Reaktivität gegenüber [HPMe ₃][HB(C ₆ F ₅) ₃]	162
9.3.3. Fluoridabstraktion von Perfluortoluol	162
9.3.4. Oxydefluorierung von Benzotrifluorid	162
9.3.5. Oxydefluorierung von <i>p</i> -Bis(trifluormethyl)benzol	163
9.3.6. Oxydefluorierung von <i>m</i> -Bis(trifluormethyl)benzol	163
9.3.7. Reaktion mit <i>m</i> -(COOTf) ₂ C ₆ H ₄	164
9.3.8. Reaktion mit Triethylsilan	165
9.3.9. Reaktion mit Phenylsilan	165
9.3.10. Chloridabstraktion von Tritylchlorid	165
9.3.11. Reaktion mit [NBu ₄] ₂ X (X = Cl, Br, I)	166
9.3.12. Versuche zur C–H-Bindungsaktivierung	166
VI. Literaturverzeichnis	169
VII. Anhang	181
10. Anhang zu Kapitel 3	181
11. Anhang zu Kapitel 4	182
12. Anhang zu Kapitel 5	190
13. Röntgenkristallographische Daten	205

Abkürzungsverzeichnis

ATR	<i>attenuated total reflection</i>
Äq.	Äquivalent
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CPCM	<i>conductor-like polarizable continuum model</i>
Cy	Cyclohexyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
<i>Dipp</i>	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
ESI	<i>electrospray ionization</i>
Et ₂ O	Diethylether
FIA	Fluoridionenaffinität
FT	Fourier-Transformation
HIA	Hydridionenaffinität
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HR	<i>high resolution</i>
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
LA	<i>Lewis acid</i>
LB	Lewis-Base
LSA	<i>Lewis superacid</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
ppm	<i>parts per million</i>
RT	Raumtemperatur
sLSA	<i>soft Lewis superacid</i>
THF	Tetrahydrofuran
TIA	Triflationenaffinität
TON	<i>turnover number</i>
VT	<i>variable temperature</i>
XRD	<i>X-Ray diffraction</i>
Xyl	<i>m</i> -Xyl (2,6-Dimethylphenyl)
δ	Chemische Verschiebung

I. Einleitung

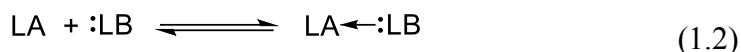
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung von siliciumbasierten, Lewis-sauren Systemen und ihren potentiellen Anwendungen zur Aktivierung inerter Bindungen. Derartige Materialien sind besonders attraktiv, da Silicium und seine Verbindungen im Allgemeinen von geringer Toxizität sind.^[1] Außerdem ist es nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste und kommt reichlich in Form von Siliciumdioxid (z.B. Quarzsand) und zahlreichen Silicat-Mineralien vor.^[2] Für den Einsatz in der Metallurgie sowie Photovoltaik- und Halbleitertechnik werden jährlich große Mengen elementaren Siliciums in verschiedenen Reinheitsgraden gewonnen. Erwähnenswert ist im Kontext dieser Arbeit der Siemens-Prozess, ein CVD-basiertes Verfahren (engl. *chemical vapor deposition*, chemische Gasphasenabscheidung) zur Reinigung von elementarem Silicium. Nach Gleichung 1.1 wird aus metallischem Silicium mit Chlorwasserstoff Trichlorsilan, HSiCl_3 , gebildet, welches destillativ gereinigt werden kann. Anschließend wird das entstandene HSiCl_3 bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Wasserstoff wieder zu elementarem Silicium höherer Reinheit umgesetzt.^[3] Bei diesem Prozess entsteht unter anderem auch Tetrachlorsilan, SiCl_4 , als Nebenprodukt. Sowohl HSiCl_3 als auch SiCl_4 sind Lewis-Säuren (siehe folgende Kapitel) und können als Vorläufer für stärkere siliciumbasierte Lewis-Säuren oder Addukte mit verschiedenen Donormolekülen dienen.^[4,5]



Erste Arbeiten zu Organosiliciumverbindungen gehen auf Friedel und Crafts zurück, die im Jahr 1863 Tetraethylsilan aus Diethylzink und Tetrachlorsilan synthetisierten.^[6] Eine der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet stellt die Entwicklung des „Direktverfahrens“ zur Synthese von Organosiliciumverbindungen aus elementarem Silicium dar, welches nach seinen Entdeckern auch Müller-Rochow-Synthese genannt wird.^[7] Dabei wird Methylchlorid, CH_3Cl , über ein Gemisch aus Silicium und Kupfer geleitet, wobei Chlormethylsilane, $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$, entstehen und Dichlordimethylsilan als Hauptprodukt anfällt. Durch Hydrolyse der damit in großem Maßstab zugänglichen Alkylchlorsilane werden lineare und cyclische Organosiloxan-Oligomere erhalten. In nachfolgenden Polykondensations- oder Ringöffnungspolymerisationsreaktionen entstehen polymere Siloxane, welche als Silikone bezeichnet werden. Organosiloxane und Silikone haben vielfältige Anwendungsgebiete und Schätzungen zufolge werden weltweit jährlich mehrere Megatonnen dieser Materialien produziert.^[8]

1. Lewis-Säuren

Im Jahr 1923 legten Brønsted und Lowry unabhängig voneinander ein Konzept zur Säure-Base-Theorie vor, welches Säuren als Protonen-Donoren und Basen als Protonen-Akzeptoren definiert.^[9] Im selben Jahr präsentierte Lewis eine allgemeinere, von Protonen unabhängige Theorie, wobei eine Lewis-Säure (engl. *Lewis acid*, LA) als Elektronenpaar-Akzeptor und eine Lewis-Base (engl. *Lewis base*, LB) als Elektronenpaar-Donor einen Säure-Base-Komplex bilden (Gleichung 1.2).^[10] Dieses Konzept erweitert die Theorie von Brønsted und Lowry und lässt sich auf Koordinationsverbindungen, die Bildung von Addukten und Solvatationsvorgänge anwenden. Somit lassen sich auch Reaktionen beschreiben, die ohne Ionentransfer oder die Bildung ionischer Spezies ablaufen.^[11]



Lewis-Säuren sind bedeutend in vielen Bereichen der Chemie, von der organischen Synthese^[12] bis hin zu industriellen Anwendungen beispielsweise in der Petrochemie.^[13] Viele experimentelle Beobachtungen für die Bildung von Lewis-Paaren lassen sich mit dem 1963 von Pearson vorgestellten Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (engl. *hard and soft acids and bases*, HSAB-Konzept) erklären.^[14] Demnach reagieren harte Lewis-Säuren bevorzugt mit harten Lewis-Basen und weiche Säuren mit weichen Basen. Ob eine Säure als hart oder weich zu klassifizieren ist, hängt dabei unter anderem von der Ladung, Größe und Polarisierbarkeit ab. Entsprechend lassen sich starke Wechselwirkungen als vorwiegend elektrostatisch (*hart-hart*) oder kovalent (*weich-weich*) beschreiben, was auch anhand eines von Drago vorgestellten, empirischen Modells quantifiziert werden kann (Gleichung 1.3).^[15]

$$-\Delta H = E_{\text{LA}}E_{\text{LB}} + C_{\text{LA}}C_{\text{LB}} \quad (1.3)$$

Dabei ist ΔH die Enthalpie der Adduktbildung, die Indizes LA und LB beziehen sich auf Lewis-Säure bzw. -Base und die empirischen Parameter E und C beschreiben die Neigung zu elektrostatischen bzw. kovalenten Wechselwirkungen. Letztlich ist die Affinität einer Lewis-Säure zu einer bestimmten Lewis-Base abhängig von der Summe attraktiver (kovalent, elektrostatisch, Dispersion) und repulsiver Wechselwirkungen (Pauli-Abstoßung).^[11] Eine theoretische Studie hat gezeigt, dass auch Dispersionswechselwirkungen einen erheblichen Beitrag zur Bildung von Lewis-Addukten leisten können.^[16]

1.1. Siliciumverbindungen als Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren

Elektronenmangelverbindungen der Elemente der 13. Hauptgruppe stellen typische Vertreter von Lewis-Säuren dar. So ist wasserfreies Aluminiumtrichlorid bereits seit 1877 als Katalysator für Friedel-Crafts-Reaktionen bekannt.^[17] Die Entwicklung des noch relativ junge Konzeptes der frustrierten Lewis-Paare (FLP) trug maßgeblich zur Entwicklung von neuen

Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren für die moderne Chemie bei.^[18] Dabei kommt Pentafluorphenyl-substituierten Boranen eine große Bedeutung zu, da diese Verbindungen in den letzten drei Jahrzehnten nicht nur eingehend untersucht wurden, sondern auch zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese fanden. Insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, $B(C_6F_5)_3$, wurde unter anderem für Borylierungen, Hydrosilylierungen und Hydrierungen verwendet.^[19]

Die zu Boranen isostrukturellen und isolobalen Verbindungen der 14. Hauptgruppe R_3E^+ ($E = C, Si$) sind als Sechs-Valenzelektronen-Spezies ebenfalls starke Lewis-Säuren. Carbeniumionen des Typs R_3C^+ treten häufig als Intermediate in chemischen Reaktionen auf und standen schon während des letzten Jahrhunderts im Fokus zahlreicher Untersuchungen.^[20] Im Gegensatz dazu wurde ein freies Silyliumion (R_3Si^+) in kondensierter Phase erst 1997 eindeutig nachgewiesen.^[21] Aufgrund ihrer extremen Elektrophilie sind Silyliumionen höchst reaktiv gegenüber Nukleophilen, was die Isolierung dieser Spezies erschwert. Die erste kristallographische Untersuchung eines freien Silyliumions gelang Lambert et al. im Jahr 2002 anhand von Mes_3Si^+ ($Mes = 2,4,6$ -Trimethylphenyl).^[22] Mit Donoren bilden Silyliumionen stabilisierte, „silylium-artige“ Spezies, welche in den meisten Fällen als silylierte Oniumkationen aufzufassen sind.^[23] So werden bei der Bildung von Silyliumionen in aromatischen Lösungsmitteln Silylium-Aren-Addukte erhalten, welche häufig als synthetische Quelle für Silyliumionen dienen.^[24]

Im Gegensatz zu Kohlenstoffverbindungen sind auch vierfachkoordinierte Siliciumverbindungen Lewis-sauer, da Silicium zur Erweiterung seiner Koordinationszahl auf fünf oder sechs neigt (vgl. Kapitel 2). Siliciumtetrachlorid wurde als Lewis-Säure häufig als Katalysator oder Mediator für organische Reaktionen verwendet. Die Reaktivität von $SiCl_4$ (und anderen siliciumbasierten Lewis-Säuren) lässt sich durch Zugabe geeigneter Lewis-Basen unter Bildung transienter, hyperkoordinierter Spezies steigern.^[4,25] Dies stellt eine Strategie zur Erhöhung der Lewis-Acidität von Silanen dar (Abbildung 1.1). Allerdings sind Si-Cl-Bindungen relativ labil gegenüber nukleophilen Angriffen. Diese Problematik kann umgangen werden, wenn Organosilane mit stabileren Kohlenstoff-Silicium-Bindungen eingesetzt werden. Ferner können zur Erhöhung der Lewis-Acidität stark elektronenziehende Substituenten wie perhalogenierte Alkyl- oder Arylgruppen eingeführt werden. In der Tat stellen Pentafluorethyl- und Pentafluorphenyl-substituierte Silane starke Lewis-Säuren dar^[26,27] und das erste dokumentierte FLP auf der Basis eines neutralen Silans besteht aus einem über eine Methylenbrücke mit einem Phosphindonor verknüpften Tris(pentafluorethyl)silyl-Fragment (Abbildung 1.2).^[28]

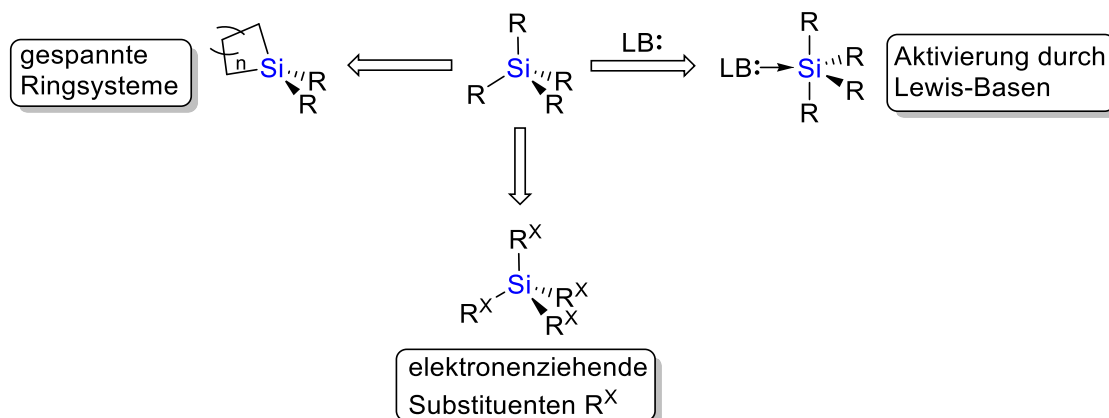


Abbildung 1.1: Strategien zur Steigerung der Lewis-Acidität tetravalenter Lewis-Säuren des Siliciums.

Eine weitere Strategie für gesteigerte Lewis-Acidität an Si-Zentren ist die Eingliederung von Siliciumatomen in gespannte Ringsysteme wie in Silacyclobutanen.^[29–31] Vielfach untersucht wurde in diesem Kontext Bis(α,α -bis(trifluormethyl)benzolphosphonato-(-2) C^2,O)silan („Martins Spirosilan“) und auf diesem Grundgerüst basierende Systeme, wobei mit Lewis-Basen zahlreiche hyperkoordinierte Spezies erhalten wurden.^[32] Außerdem fanden dieses Spirosilan und davon abgeleitete Verbindungen vor kurzem auch in FLPs Anwendung.^[33]

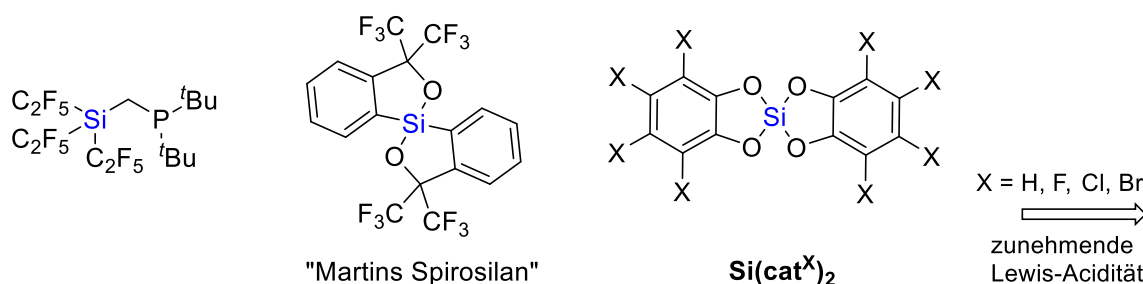


Abbildung 1.2: Strukturen ausgewählter neutraler Silicium(IV)-Lewis-Säuren: das erste Silan-basierte FLP (links), Bis(α,α -bis(trifluormethyl)benzolphosphonato-(-2) C^2,O)silan („Martins Spirosilan“, Mitte) und halogenierte Bis(catecholato)silane (rechts).

Zahlreiche Siliciumverbindungen mit bidentaten Sauerstoff-Chelatliganden sind seit geraumer Zeit in der Literatur bekannt,^[34] aber der hohen Lewis-Acidität von Bis(catecholato)silanen $Si(cat^X)_2$ wurde erst vor einigen Jahren Beachtung geschenkt (Abbildung 1.2). Mit den perhalogenierten Derivaten wurden katalytische Anwendungen in der Hydrosilylierung von Aldehyden sowie der Hydrodefluorierung von Fluoralkanen gefunden und die perchlorierten und -bromierten Bis(catecholato)silane haben sich als die ersten neutralen Silicium-Lewis-Supersäuren erwiesen (siehe auch Kapitel 1.2).^[35–37]

Silane der allgemeinen Form R_3SiX (R = Alkyl, Aryl) mit einer elektronenziehenden Abgangsgruppe X werden häufig als Silylierungsreagenzien in der organischen Synthese verwendet und agieren dabei ebenfalls als Lewis-Säuren. Zumeist finden dabei Trimethylsilyl-Derivate, insbesondere Trimethylsilyltriflat (TMSOTf), Verwendung, unter anderem in Aldol-

artigen Reaktionen, Allylierungen und Umlagerungsreaktionen.^[38] Die Aktivierung eines Substrates lässt sich beispielhaft für ein Aldehyd (RCHO) unter Bildung eines hyperkoordinierten Komplexes beschreiben (Abbildung 1.3). Dieser Komplex steht je nach Stärke des Donors, Polarität des Lösungsmittels und anderen Faktoren im Gleichgewicht mit der dissoziierten ionischen Form (siehe auch Kapitel 2.2).

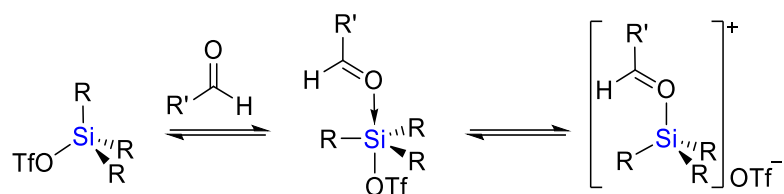


Abbildung 1.3: Aktivierung eines Aldehyds durch ein Lewis-saures Trialkylsilyltriflat (R, R' = Alkyl).

Die Darstellung von TMSOTf wurde im Jahr 1970 zum ersten Mal beschrieben und die Verbindung ist mittlerweile kommerziell erhältlich.^[39] Durch Kombination mit einer weiteren Lewis-Säure wie BF₃ oder B(OTf)₃ kann TMSOTf aktiviert und eine höhere Lewis-Acidität als die der Einzelkomponenten erreicht werden.^[40,41] Letztlich kann TMSOTf daher als kovalentes Triflat-Addukt des Trimethylsilyliumions aufgefasst werden. Eine ganze Reihe weiterer Silyltriflate der allgemeinen Form R_nSi(OTf)_{4-n} (R = H, Cl, Alkyl, Aryl, etc.) ist bekannt. Die Verbindungen dienen allerdings hauptsächlich zur Synthese oligomerer oder polymerer (Organo)silane und wurden nicht genauer auf ihre Lewis-sauren Eigenschaften hin untersucht.^[42–45] Hervorzuheben ist jedoch die Verwendung von R₃Si(OTf) (R = Me, Et) oder Ph₂Si(OTf)₂ als Lewis-Säure-Komponente in FLPs zur Aktivierung von Boran-Addukten oder CO₂.^[46,47] Außerdem stellen Silyltriflate wertvolle Vorläufer für siliciumbasierte Kationen dar, da das Triflat-Anion eine hervorragende Abgangsgruppe ist (siehe auch Kapitel 2.2).^[48]

1.2. Lewis-Supersäuren

Brønsted-Supersäuren wurden als Säuren mit höherer Acidität als reine Schwefelsäure beschrieben.^[49] Dagegen wurde der Begriff der Lewis-Supersäure (*engl. Lewis superacid, LSA*) in der Literatur in verschiedenen Kontexten verwendet, oft ohne eine eindeutige Definition.^[11] Olah bezeichnete Lewis-Säuren, die stärker Lewis-sauer als wasserfreies Aluminiumchlorid sind, als Lewis-Supersäuren.^[50] Die nach momentanem Stand schlüssigste Definition stammt von Krossing und fasst Lewis-Supersäuren als „molekulare Lewis-Säuren, die in der Gasphase stärker Lewis-sauer sind als monomeres SbF₅“ auf.^[11,51] Die Klassifizierung von LSA erfolgt im Allgemeinen durch den Vergleich der Fluoridionenaffinität (FIA) mit dem durch SbF₅ vorgegebenen Grenzwert (vgl. Kapitel 1.3.1). SbF₅ galt tatsächlich für lange Zeit als stärkste Lewis-Säure in kondensierter Phase,^[52] ist allerdings schwer handzuhaben, da es korrosiv und giftig ist.^[53] In den letzten Jahren wurden einige Lewis-Supersäuren beschrieben, die größtenteils auf Elementen der 13., 14. und 15. Hauptgruppe

basieren.^[11] Eine wegweisende Arbeit war in diesem Zusammenhang die Darstellung von $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3$, wodurch zum ersten Mal eine nicht-oxidierende und einfach handzuhabende Lewis-Supersäure in kondensierter Phase zugänglich wurde (Abbildung 1.4).^[51] Allerdings erwies sich die niedrige thermische Stabilität und die Isolierung der donorfreen Lewis-Säure als problematisch. Diese Schwierigkeiten ließen sich in diesem Fall durch die Einführung perfluorierter aromatischer Reste umgehen, wie anhand der Entwicklung der thermisch stabilen LSA $\text{Al}(\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3$ gezeigt wurde.^[54] Auch $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ weist eine hohe FIA ($> \text{SbF}_5$) auf, wohingegen das leichtere Homologe $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gemäß der Definition nicht als LSA zu betrachten ist. Allerdings besitzt $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eine höhere Hydridionenaffinität (HIA) als $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[55] Die Lewis-Superacidität ist also eindimensional gegenüber dem harten Donor F^- definiert, weswegen vorgeschlagen wurde, Lewis-Säuren mit einer HIA $> \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als weiche Lewis-Supersäuren (engl. *soft Lewis superacid*, sLSA) zu bezeichnen.^[11] Beispielsweise ist eine Reihe fluorierter Borane aufgrund ihrer HIA und FIA nur als sLSA und nicht als LSA zu klassifizieren.^[56] Die umfassendere Betrachtung der weichen Lewis-Superacidität ist potentiell vor allem für orbitalkontrollierte Reaktionen von Interesse.^[11]

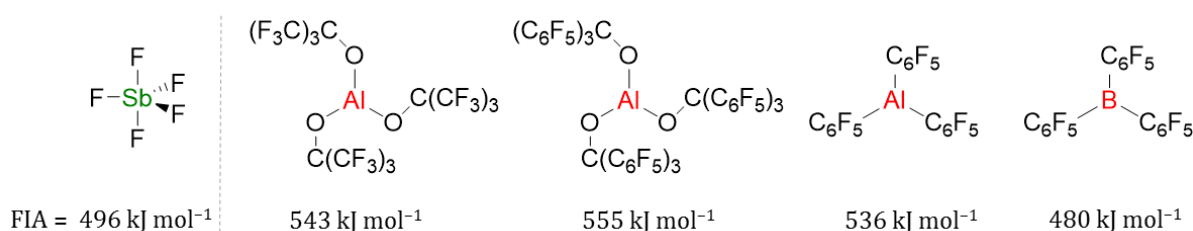


Abbildung 1.4: Strukturformeln von SbF_5 und ausgewählten Lewis-supersauren Alanen sowie Tris(pentafluorphenyl)boran mit berechneten Fluoridionenaffinitäten (FIA).^[11,54,57]

Kationische Lewis-Säuren sind bei alleiniger Betrachtung der FIA nicht eindeutig als LSA einzuordnen, da die FIA von Kationen in der Gasphase große Beiträge von Ladungsneutralisation und elektrostatischer Anziehung enthält.^[11,58] So wurden für Carbeniumionen wie das Tritylkation Ph_3C^+ zwar größere FIA bestimmt als für SbF_5 ,^[58–60] allerdings lassen sich solche Spezies experimentell durch Fluoridabstraktion von R_3CF mit SbF_5 erhalten.^[61] Trotzdem sind einige kationische Lewis-Säuren durchaus als Lewis-supersauer zu bezeichnen, was z.B. durch Konkurrenzexperimente mit $[\text{SbF}_6]^-$ -Ionen in Lösung bestätigt werden kann. Dazu gehören Boreniumionen^[62] und Silyliumionen,^[63] wobei letztere bereits als Katalysatoren in der organischen Synthese etabliert sind.^[64–66] Hingegen sind neutrale siliciumbasierte LSA erst seit wenigen Jahren bekannt. Die Lewis-Superacidität der perhalogenierten Bis(catecholato)silane $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2$ und $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Br}})_2$ wurde durch eine umfassende experimentelle und theoretische Lewis-Aciditätsbestimmung bewiesen (Abbildung 1.5).^[36,37] Das perfluorierte $\text{Si}(\text{cat}^{\text{F}})_2$ ist zwar aufgrund der größeren Hammett-Parameter der Cl- und Br-Substituenten weniger Lewis-sauer, erwies sich aber trotzdem als aktiver Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen.^[35] Interessanterweise stellte sich das

schwerere Homologe $\text{Ge}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2$ zusätzlich als sLSA heraus und bietet aufgrund seiner Stabilität in Wasser Potential für katalytische Anwendungen.^[67]

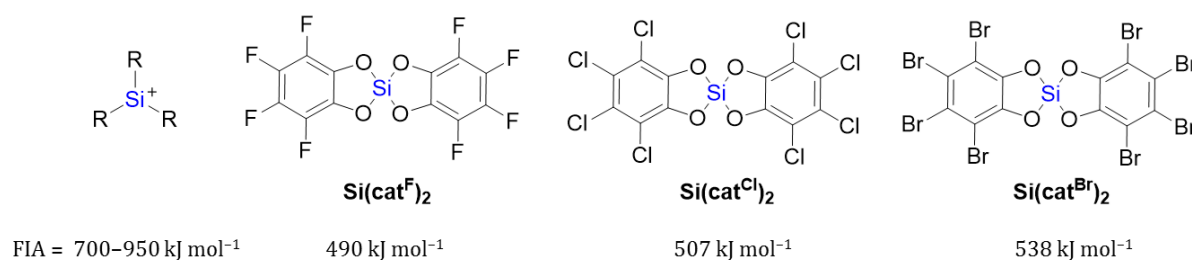


Abbildung 1.5: Siliciumbasierte Lewis-Supersäuren und das Lewis-saure Silan $\text{Si}(\text{cat}^{\text{F}})_2$ mit berechneten FIA.^[11,36,37,68]

Die Anwendungsgebiete von Lewis-supersauren Verbindungen sind bisher begrenzt.^[11] Zum einen dienen LSA als Vorläufer für schwach-koordinierende Anionen (engl. *weakly coordinating anions*, WCA, Abbildung 1.6). Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Hexafluoroantimonat-Anion, welches sich als Fluorid-Addukt von SbF_5 auffassen lässt. Durch die Fluoridabstraktion von Fluorkohlenwasserstoffen sowie die Protonierung mit $\text{H}[\text{SbF}_6]$ oder verwandten supersauren Systemen konnten so im Laufe des letzten Jahrhunderts zahlreiche $[\text{SbF}_6]^-$ -Salze von Carbokationen erzeugt werden.^[52] In ähnlicher Weise wurden von Krossing et al. aus dem Lewis-supersauren Alan $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3$ unter anderem die WCAs $[\text{XAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) dargestellt.^[51,69] Mit Lewis-Supersäuren lassen sich also stark elektrophile Spezies generieren und unter Umständen durch die Bildung von (transienten) WCA stabilisieren. Eine Übersicht über moderne WCAs und ihre Anwendungen wird in Kapitel 1.4 gegeben.

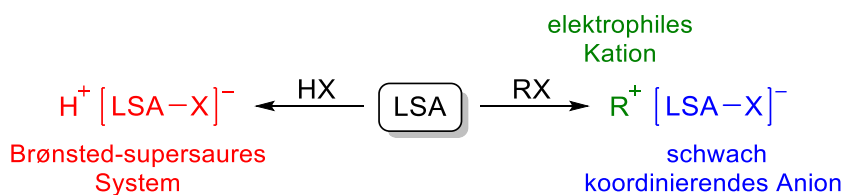


Abbildung 1.6: Anwendung von Lewis-Supersäuren (LSA) zur Erzeugung von Brønsted-Supersäuren und schwach koordinierenden Anionen (WCA).

Viele Brønsted-supersaure Systeme werden durch Kombination von protischen Lewis-Basen (HX) mit Lewis-Supersäuren erzeugt (Abbildung 1.6).^[52,70] Ein populäres Beispiel ist die sogenannte „magische Säure“, die aus einer äquimolaren Mischung von Fluorsulfonsäure und SbF_5 gebildet wird und Kerzenwachs unter Bildung von *tert*-Butylkationen aufzulösen vermag.^[71]

Im Gegensatz zu molekularen Lewis-Supersäuren finden feste Materialien mit Lewis-supersauren Eigenschaften bereits häufiger Anwendung in industriellen Prozessen und der

Petrochemie.^[13,72,73] Bei solchen Materialien handelt es sich zumeist um (aktivierte) Metallhalogenide oder -oxide. Ob dabei letztlich Brønsted- oder Lewis-saure Zentren für die Reaktivität verantwortlich sind, ist oft nur schwierig festzustellen. Relativ gut untersucht wurden oberflächenreiches Aluminiumfluorid (engl. *high-surface*-AlF₃, HS-AlF₃) und Aluminiumchlorofluorid (AlCl_xF_{3-x}, x = 0.05–0.3), wobei unter anderem über Anwendungen als Katalysatoren in Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen zwischen Alkanen, Hydrodefluorierungen von Fluoralkanen und Hydroarylierungen von Alkenen berichtet wurde.^[73]

1.3. Methoden zur Lewis-Aciditätsbestimmung

Als Lewis-Acidität wird „die thermodynamische Neigung eines Substates als Lewis-Säure zu agieren“ aufgefasst, wobei mit einer Lewis-Base ein Lewis-Säure-Base-Addukt gebildet wird.^[74] Dieses Gleichgewicht wird bei höherer Lewis-Acidität stärker zur Seite des Adduktes verschoben. Entsprechend wird aber auch deutlich, dass die Gleichgewichtskonstante ebenso von der gewählten Lewis-Base abhängig ist. Aus diesem Grund ist es schwierig eine einheitliche Lewis-Aciditätsskala zu definieren, wie sie für Brønsted-Säuren aus pH- und pK_s-Wert gebildet werden kann.^[11]

Laut Greb lassen sich die Methoden zur Lewis-Aciditätsbestimmung in drei Klassen einteilen, nämlich globale, effektive und intrinsische. Bei globalen Methoden wird der gesamte Vorgang der Addukt-Bildung betrachtet und als Ergebnis werden thermodynamische Größen (ΔH oder ΔG) erhalten. Beispiele hierfür sind kalometrische Messungen oder die Fluoridionenaffinität. Die Änderungen zwischen dem Ausgangszustand (ungestörte Lewis-Säure) und dem Endzustand (relaxiertes Lewis-Addukt) werden betrachtet. Daher werden Präorganisations- und Deformationsenergien, sowie mögliche Stabilisierungen durch intramolekulare Koordination in der ursprünglichen Lewis-Säure berücksichtigt.^[11]

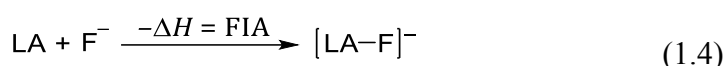
Bei effektiven Methoden wird die zu messende Lewis-Acidität in Form von spektroskopischen Observablen (z.B. chemische Verschiebungen in NMR-Spektren, IR-Schwingungsbanden) für ein Addukt der Lewis-Säure mit einer Lewis-Base, die als Sondenmolekül dient, gemessen. Somit stellt hier die Geometrie der Lewis-Säure im Addukt den Referenzzustand dar, weswegen die intramolekulare Stabilisierung der Lewis-Säure im Allgemeinen nicht und Präorganisationseffekte nur teilweise erfasst werden. Aus diesem Grund sind effektive Methoden nicht optimal für eine allgemeine Quantifizierung der Lewis-Acidität, sondern vielmehr für die gezielte Untersuchung eines bestimmten Vorgangs geeignet.^[11,75]

Die dritte Klasse von Methoden betrachtet intrinsische Eigenschaften der Lewis-Säure, was mithilfe quantenchemischer Rechnungen oder spektroskopisch geschehen kann.^[11] Beispielsweise kann im Falle einer spektroskopischen Analyse von Silyliumionen prinzipiell aufgrund der großen chemischen Verschiebungsdispersion auf die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie

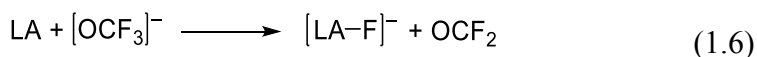
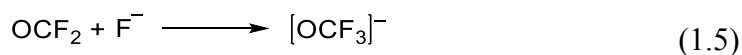
zurückgegriffen werden. Allerdings hat sich herausgestellt, dass die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen mit der Lewis-Acidität nicht oder nur sehr begrenzt korrelierbar sind.^[68,76] Bei einer quantenmechanischen Betrachtung sind dagegen insbesondere die Energieniveaus der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) von Interesse. Die Untersuchungen einer Reihe von Lewis-Säuren haben gezeigt, dass ein energetisch niedrig liegendes LUMO häufig mit erhöhten Ionenaffinitäten verknüpft ist. Dieser allgemeine Zusammenhang war für die ermittelten Hydridionenaffinitäten (HIA) relativ häufig gegeben, wohingegen für die FIA wegen der größeren Pearson-Härte von F^- größere Abweichungen konstatiert wurden.^[56] Als zuverlässiger hat sich der globale Elektrophilie-Index (engl. *global electrophilicity index*, GEI) erwiesen, wie Vergleiche mit FIA und experimentellen Daten zur Lewis-Acidität zahlreicher Hauptgruppenelement-Verbindungen gezeigt haben. Dabei lässt sich der GEI aus den Energieniveaus des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und des LUMO einer Verbindung berechnen.^[77] Vor allem innerhalb einer Substanzklasse lassen sich so rasch und mit geringem rechnerischen Aufwand relative Lewis-Aciditäten voraussagen.

1.3.1. Die Fluoridionenaffinität und andere Ionenaffinitäten

Wie bereits erwähnt, findet die Bestimmung von Ionenaffinitäten, insbesondere die FIA, häufig Anwendung zur Quantifizierung der Lewis-Acidität von Verbindungen. Per Konvention ist die FIA definiert als der negative Wert der Enthalpieänderung bei der Adduktbildung einer Lewis-Säure mit einem Fluorid-Ion in der Gasphase (Gleichung 1.4). Aufgrund der hohen Basizität sowie geringen Größe des Fluorid-Ions sind sterische Effekte meist vernachlässigbar und in Anbetracht der Pearson-Härte der Lewis-Base F^- stellt die FIA vor allem ein Maß für harte Lewis-Acidität dar.^[11]



Da die Messtechniken zur experimentellen Bestimmung von FIA aufwendig sind,^[11,78] werden hauptsächlich theoretische Methoden für ihre Berechnung verwendet. Dabei haben sich quantenchemische Methoden bewährt, wobei die Elektronenaffinität eines ungebundenen Fluoridions allerdings schwer präzise zu bestimmen ist. Dies lässt sich durch Betrachtung isodesmischer Reaktionen und anschließende Referenzierung auf ein Referenzsystem vermeiden. Christe et al. führten als Referenz die experimentell bestimmte FIA von Carbonylfluorid ein (209 kJ mol^{-1}), sodass lediglich die Lewis-Säure LA, das Addukt $[\text{LA-F}]^-$, sowie COF_2 und $[\text{COF}_3]^-$ quantenchemisch untersucht werden müssen (Gleichungen 1.5 und 1.6).^[79]



Krossing et al. bestimmten mithilfe der CBS/G3-Methode Referenzpunkte für die Dissoziation von Me_3SiX ($\text{X} = \text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) und ermittelten damit eine ganze Reihe von Ionenaffinitäten (Tabelle 1.1).^[56] Die quantenchemische Beschreibung und Berechnung kompakter Anionen wie COF_3^- ist anspruchsvoller und damit fehleranfälliger, als es für neutrale oder kationische Spezies der Fall ist und lässt sich so umgehen.^[57] In den letzten Jahren wurden die FIA einer Vielzahl von p-Block-Elementen mithilfe genauer quantenchemischer Methoden ermittelt und so eine große Datenbank mit vergleichbaren Werten geschaffen.^[11,57]

Tabelle 1.1: Mit der CBS/G3-Methode bestimmte Dissoziationsenthalpien von Krossing und Mitarbeitern.

$\text{Me}_3\text{Si}^+ + \text{X}^- \longrightarrow \text{Me}_3\text{SiX}$	
Referenzsystem	$-\Delta_r H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]
X = F	958
X = Cl	759
X = H	959
X = Me	1000

1.3.2. Experimentelle Methoden

Wie schon zu Beginn von Kapitel 1.3 angedeutet, sind einige experimentelle Methoden zur Lewis-Aciditätsbestimmung bekannt. Es wurden mehrere Methoden entwickelt, die auf der Veränderung von NMR-chemischen Verschiebungen für verschiedene Lewis-Basen bei Koordination einer Lewis-Säure beruhen (Abbildung 1.7). Als Lewis-Basen wurden hierzu unter anderem Pyridin- d_5 , Triethylphosphanoxid (OPEt₃), *trans*-Crotonaldehyd (CA) oder *p*-Fluorbenzonitril verwendet.^[80–84] Dabei sind die Methoden nach Gutmann und Beckett (GB-Methode, OPEt₃) und nach Childs (CA) hervorzuheben, da sie nicht zuletzt wegen ihrer einfachen Durchführbarkeit häufig in der Literatur Verwendung fanden.

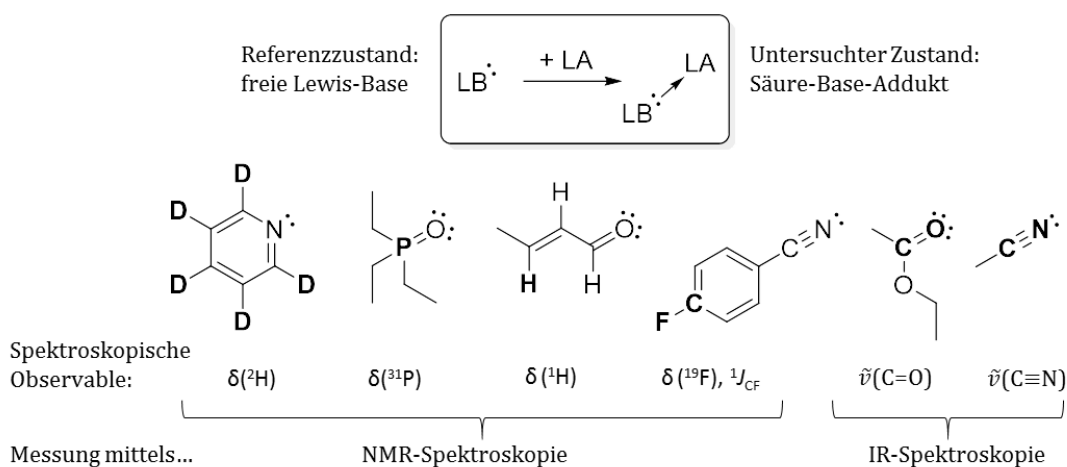


Abbildung 1.7: Überblick über ausgewählte Methoden zur experimentellen Lewis-Aciditätsbestimmung. Die freien Elektronenpaare der koordinierenden Donoratome sind zur Verdeutlichung eingezeichnet. Die Atome (oder Atomgruppen) deren spektroskopische Eigenschaften untersucht werden sind fett hervorgehoben.

Interessanterweise sind die Ergebnisse mit dem harten OPEt₃ und der weicheren Lewis-Base CA für eine Reihe von Lewis-Säuren gegenläufig, was sich gut anhand von Resultaten mit den perfluorierten Boranen B(C₆F₅)_n(OC₆F₅)_{3-n} (n = 0–3) veranschaulichen lässt (Abbildung 1.8).^[85,86] Während das weiche B(C₆F₅)₃ am stärksten mit CA wechselwirkt (größtes $\Delta\delta(^1\text{H})$), nimmt die Stärke der Wechselwirkung mit OPEt₃ mit zunehmender Substitution von C₆F₅- durch OC₆F₅-Gruppen zu, bis für B(OC₆F₅)₃ das Maximum erreicht wird (größtes $\Delta\delta(^{31}\text{P})$). Dies lässt sich einfach mit Pearsons HSAB-Konzept erklären und verdeutlicht die Abhängigkeit der experimentellen Lewis-Aciditätsskalen gegenüber der eingesetzten Lewis-Base.^[14]

Anhand einer Reihe von intramolekular stabilisierten Silyliumkationen zeigte sich, dass deren Lewis-Acidität mit der GB-Methode nicht korrekt bestimmt werden kann.^[63,76] Dies begründet sich in der Aufhebung der Wechselwirkungen zwischen dem intramolekularen Donor und dem Silyl-Fragment durch die viel stärkere intermolekulare Wechselwirkung mit dem Phosphanoxid.

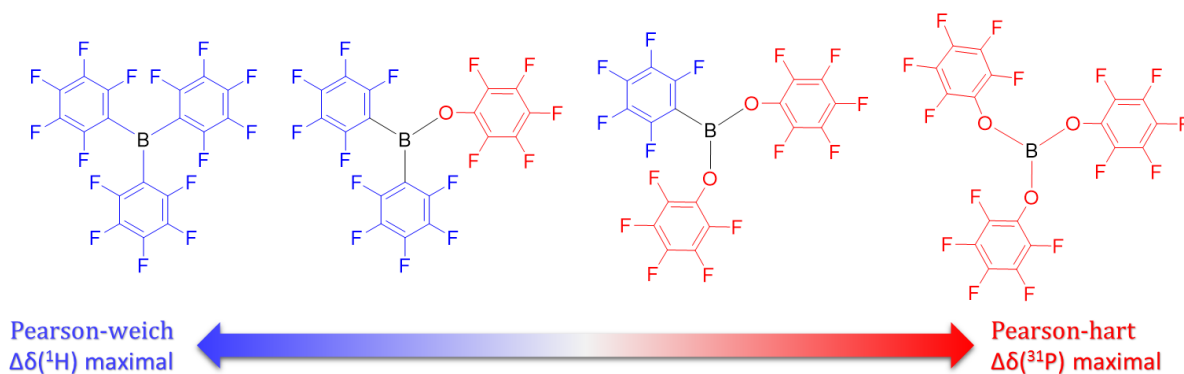


Abbildung 1.8: Gegenläufige Trends bei der Bestimmung der Lewis-Acidität der Borane $B(C_6F_5)_n(OC_6F_5)_{3-n}$ ($n = 0-3$) mithilfe der GB-Methode ($\Delta\delta(^{31}P)$) und der Childs-Methode ($\Delta\delta(^1H)$).

Durch die Einführung der schwächeren Lewis-Base *p*-Fluorbenzonitril (FBN) als Sondenmolekül konnten die unterschiedlichen Aciditäten verschiedener Silyliumionen von Müller et al. korrekt ermittelt werden, wobei die chemische Verschiebung des ^{19}F -Kerns und die Kopplungskonstante $^1J_{CF}$ im Vergleich zu freiem FBN analysiert wurden (Abbildung 1.9).^[84] Jüngst wurde diese Methode auch auf einen Titan-Komplex und damit auf ein Übergangsmetallsystem angewendet.^[87]

Gutmann-Beckett	
$\Delta\delta^{31}P = 39.2 \text{ ppm}$	$\Delta\delta^{31}P = 40.2 \text{ ppm}$
FBN	
$\delta^{19}F = -87.3 \text{ ppm}$	$\delta^{19}F = -98.5 \text{ ppm}$
$^1J_{CF} = 270 \text{ Hz}$	$^1J_{CF} = 260 \text{ Hz}$

Abbildung 1.9: Vergleich der Ergebnisse der Lewis-Aciditätsbestimmung eines Silyliumions und eines Donor-stabilisierten Sililiumions mit der GB- sowie der FBN-Methode. Abbildung basierend auf Referenz ^[84].

Eine weitere Möglichkeit zur Lewis-Aciditätsbestimmung besteht in der Analyse der Verschiebung von IR-Schwingungsbanden in einem Lewis-Addukt im Vergleich zur freien Lewis-Base. So wurde in Ethylacetat-Addukten mit verschiedenen Lewis-Säuren eine Rotverschiebung der Carbonyl-Bande beobachtet, wobei sich ein linearer Zusammenhang mit der Bildungsenthalpie des jeweiligen Lewis-Adduktes ergab.^[75,88] Dagegen resultierte für Acetonitril-Addukte von Lewis-Säuren eine Verschiebung der $C\equiv N$ -Bande zu höheren Wellenzahlen ($\Delta\nu(CN)$).^[89] Aufgrund der hohen Symmetrie und der charakteristischen Lage der CN-Schwingungsbande hat Acetonitril als IR-Sonde relativ häufig Verwendung gefunden, unter anderem für kationische Metallkomplexe oder $B(C_6F_5)_3$.^[90,91] Innerhalb mancher

Substanzklassen, wie den Bortrihalogeniden, wurden zufriedenstellende Zusammenhänge zwischen $\Delta\nu(\text{CN})$ und der zu erwartenden Lewis-Acidität festgestellt,^[92] allerdings wurde für fluorierte Arylborane keine Übereinstimmung mit anderen experimentellen Ergebnissen erhalten.^[93] Außerdem ist die für $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{SbF}_5]$ bestimmte $\Delta\nu(\text{CN}) = 65 \text{ cm}^{-1}$ trotz der höheren Lewis-Acidität im Vergleich zu den Borhalogeniden kleiner.^[90] Folglich bietet sich die Verwendung dieser Methode hauptsächlich für qualitative Untersuchungen innerhalb einer Gruppe strukturell verwandter Lewis-Säuren an.^[11]

Insgesamt wird deutlich, dass eine Methode zur Bestimmung Lewis-Acidität immer eindimensional in Bezug auf die verwendete Lewis-Base ist. Oben erwähnte intrinsische Methoden bilden dabei eine Ausnahme. Für eine umfassende Betrachtung der Lewis-Säure-Stärke gegenüber harten und weichen Lewis-Basen bietet es sich daher an, mehrere Methoden zu kombinieren. Außerdem wird auf diesem Gebiet weiterhin an neuen Verfahren geforscht. So wurde vor kurzem eine fluoreszenzbasierte Methode zur Lewis-Aciditätsbestimmung unter Verwendung von Dithienophospholoxid-Systemen vorgestellt.^[94]

1.4. Schwach koordinierende Anionen

Die Eigenschaften von vielen kationischen Lewis-Säuren hängen häufig stark vom zugehörigen Gegenion ab. Im 20. Jahrhundert dienten schwach koordinierende Anionen (WCA) vor allem zur Synthese, Isolierung und Charakterisierung von hochreaktiven Kationen, wodurch sich die Struktur und Bindungszustände dieser Spezies untersuchen ließen.^[95] Es stellte sich jedoch mit zunehmend häufigeren röntgendiffraktometrischen Untersuchungen heraus, dass ein „nicht-koordinierendes Anion“ in kondensierter Phase eine zu starke Vereinfachung ist und dass auch $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ und ähnliche Anionen dazu fähig sind, an Kationen zu koordinieren.^[96] Mit der Verfügbarkeit leistungsfähigerer WCAs wurde neben Anwendungen als Komponenten in ionischen Flüssigkeiten oder Elektrolyten auch der Einsatz in der Homogenkatalyse weiterentwickelt,^[97] wobei der Verwendung von WCAs besonders im Bereich der Oligomerisierung und Polymerisierung von Olefinen große Aufmerksamkeit gewidmet wurde.^[98] Ein modernes WCA sollte unter anderem folgende Eigenschaften besitzen:^[98]

Die möglichst geringe elektrische Ladung sollte gleichmäßig über das ganze Anion delokalisiert sein, wobei große Ionen von Vorteil sind. Das WCA sollte nur schwer polarisierbar sein und am besten aus chemisch widerstandsfähigen Gruppen bestehen.

So werden Coulomb-Wechselwirkungen minimiert, hohe Stabilitäten gegenüber reaktiven Kationen erreicht und ebenfalls erhöhte Löslichkeiten in wenig polaren Lösungsmitteln begünstigt.^[99] Allerdings ist nicht jedes WCA in gleichem Maße für die Stabilisierung eines bestimmten Kations geeignet und die Wahl des WCAs hängt dabei viel mehr davon ab, welche Eigenschaften das zu stabilisierende Kation besitzt. Das Zusammenspiel der „Koordinationsfähigkeit“, „Stabilität gegenüber Elektrophilen“ und „Stabilität gegenüber Oxidation“^[99,100] des Anions sollte an die nötigen Anforderungen des jeweiligen Einzelfalls angepasst sein.

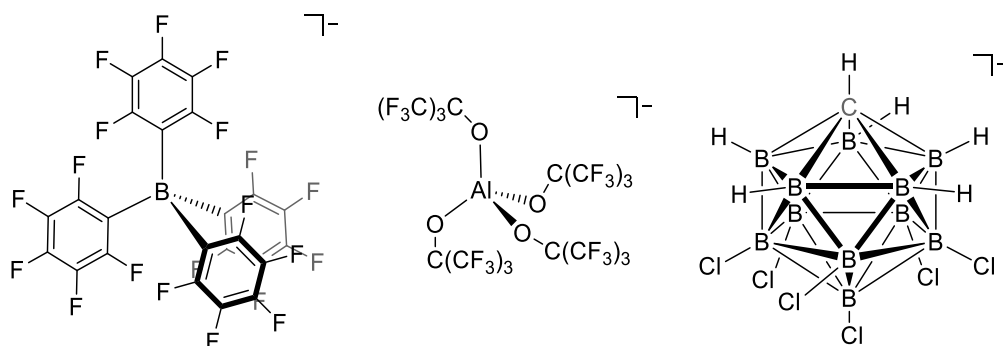


Abbildung 1.10: Ausgewählte Beispiele häufig verwendeter schwach koordinierender Anionen (WCA) aus den Gruppen der Borate, Alkoxyaluminate und Carborate (von links nach rechts).

Häufig werden günstige Eigenschaften mit fluorierten Baugruppen erreicht, welche in vielen modernen WCAs Verwendung finden (Abbildung 1.10). Eine wichtige Klasse dieser WCAs sind fluorierte Borate wie $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$, die mittlerweile oft in Polymerisierungsreaktionen und der homogenen Katalyse eingesetzt werden.^[101] Die strukturell verwandten Alkoxyaluminate der allgemeinen Form $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ (z.B. mit $\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) haben sich aufgrund ihrer einfachen und kostengünstigen Darstellung aus LiAlH_4 und den entsprechenden Alkoholen sowie der geringen Koordinationsfähigkeit als äußerst nützlich erwiesen.^[102] Dabei ist das perfluorierte $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion als der wohl prominenteste Vertreter dieser Klasse von WCAs hervorzuheben, ist aber gegenüber den meisten Silyliumionen nicht ausreichend stabil, weil Zersetzung durch Fluoridabstraktion eintritt.^[103] Besser kompatibel mit den stark elektrophilen Silyliumionen sind Carborat-basierte WCAs, mit denen die Isolierung von Salzen der Kationen $[\text{Si}(i\text{Pr})_3]^+$ und $[\text{Si}(\text{Mes})_3]^+$ ($\text{Mes} = 1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) gelang.^[22,104] Die meisten Carborat-WCA sind Derivate des 12-vertex-*closo*-Carborats $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und können unter anderem durch dessen Halogenierung erhalten werden (Abbildung 1.10).^[105]

Der Einfluss des Gegenions auf die Reaktivität von Silyliumionen wurde mehrfach untersucht.^[64,65] Ein Beispiel ist die Hydrodefluorierung (HDF) von Perfluortoluol mit Triethylsilan, bei der mit Tritylsalzen $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{WCA}]$ die Bildung von katalytisch aktiven Silyliumionen initiiert wird. Während mit $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wegen der Zersetzung des Borat-Anions nur eine geringe katalytische Produktaktivität (engl. *turnover number*, TON) beobachtet wurde, bleiben die Carborat-Anionen $[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$ bei der Reaktion intakt und es resultiert eine höhere TON (Abbildung 1.11).^[106] Der Übergang zu für Silyliumionen stark koordinierenden Anionen wird bei der HDF des weniger desaktivierten Trifluormethylbenzols mit $\text{Et}_3\text{Si}[\text{X}]$ deutlich. Hier konnte mit dem perfluorierten Borat der vollständige Umsatz der $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindungen erreicht werden. Hingegen liegt „ Et_3Si^+ “ mit einem kovalent gebundenen Triflat (OTf) als das Silyltriflat Et_3SiOTf vor, mit dem auch bei erhöhten Temperaturen kein Umsatz beobachtet wurde.^[64,107]

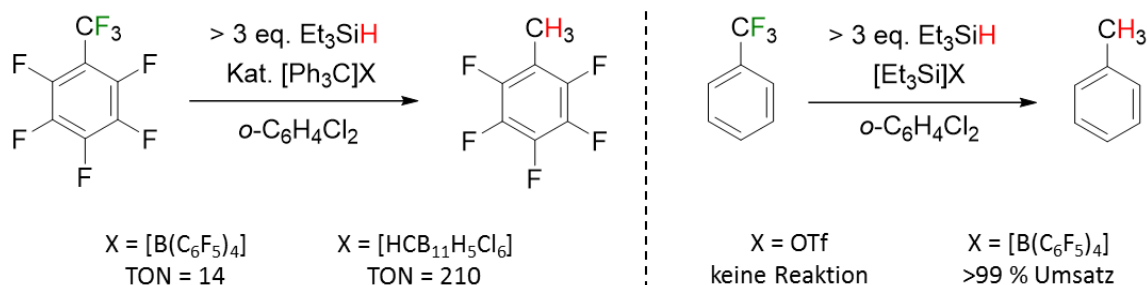


Abbildung 1.11: Einfluss des Gegenions bei der Hydrodefluorierung von Perfluortoluol (links) und Trifluormethylbenzol (rechts) mit Silyliumionen bzw Silylium-artigen Spezies.^[64,106,107]

2. Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen im Kontext der Lewis-Acidität

Hyperkoordinierte Verbindungen mit fünf- oder sechsfach koordinierten Siliciumzentren sind seit langem bekannt und werden häufig auch als hypervalent bezeichnet. Bereits im Jahr 1812 berichtete Davy über das Bis-Ammoniak-Addukt von SiF_4 .^[108] Im Gegensatz zu Kohlenstoffverbindungen ist auch die Reaktivität von vielen Organosilicium(IV)-verbindungen geprägt von der Neigung des Siliciums, seine Koordinationszahl von vier auf fünf oder sogar sechs zu erweitern.

2.1. Bindungssituation und Elektronendichteverteilung

Zur Erklärung der Bindungssituation an hyperkoordinierten Siliciumzentren wurde bis vor einiger Zeit die Beteiligung von d-Orbitalen und damit einhergehend die Bildung von sp^3d - bzw. sp^3d^2 -Hybridorbitalen diskutiert („Hypervalenz“).^[109] Die Beteiligung der d-Orbitale wird mittlerweile aber als vernachlässigbar eingeschätzt,^[110] woraus sich ergibt, dass die Beschreibung mit üblichen 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (2c2e) für derartige Verbindungen nicht geeignet ist.^[111] Ein besser geeigneter Ansatz ist die Beschreibung mithilfe von 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen (3c4e), weswegen der Begriff hyperkoordiniert der Bezeichnung hypervalent vorzuziehen ist. Für ein lineares X–Si–X-Fragment lassen sich durch Kombination von einem p-Orbital des zentralen Si-Atoms mit jeweils einem gefüllten Orbital der X-Atome drei Molekülorbitale erhalten: ein bindendes, ein nicht-bindendes und ein antibindendes (Abbildung 2.1). Die vier vorhandenen Elektronen besetzen dabei das bindende und das nicht-bindende Orbital.^[112] Mithilfe der mesomeren Grenzstrukturen **Ia** und **Ib** lässt sich die Bindungssituation auch mit Lewis-Formeln darstellen, ohne die Oktettregel zu verletzen. Mit beiden Modellen wird die verminderte Bindungsordnung und die Beteiligung ionischer Bindungsanteile für die Si–X-Bindungen impliziert.

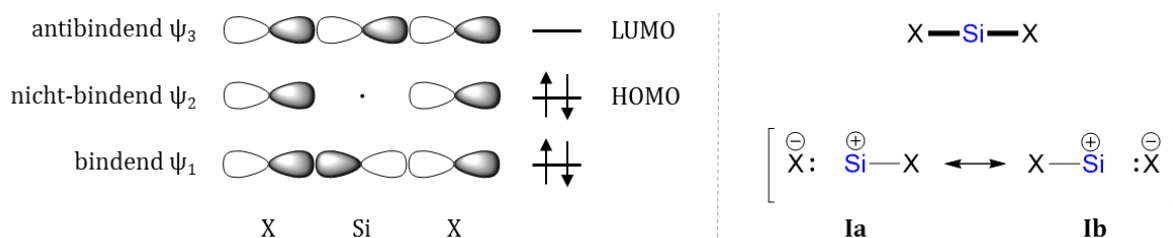


Abbildung 2.1: Beschreibung der 3c4e-Bindung einer X–Si–X-Einheit mithilfe der Molekülorbital-Theorie (links, eigene Darstellung in Anlehnung an Referenz ^[112]) und durch mesomere Grenzstrukturen in Form von Lewis-Formeln (rechts).

Die Molekülorbitale für trigonal-bipyramidale Siliciumverbindungen (R_3SiX_2) lassen sich also durch Kombination von drei sp^2 -Hybridorbitalen sowie dem p_z -Orbital des Siliciumatoms mit je einem gefüllten Orbital der fünf Donoratome erzeugen. Entsprechend ergeben sich dafür drei $2c2e$ - (R_3Si -Fragment) und eine $3c4e$ -Bindung ($X-Si-X$). Handelt es sich in dieser Einheit hingegen um zwei unterschiedliche Substituenten ($X-Si-Y$), kann dieses Modell durch eine Polarisierung der Orbitale angepasst werden. Für den Fall einer dominanten $X-Si$ -Bindung ergibt sich damit, dass das bindende Orbital zu X polarisiert ist und das antibindende (leere) Orbital zu Si polarisiert ist. Die Wechselwirkung mit Y lässt sich dann auch als Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares von Y mit dem $\sigma^*(Si-X)$ -Orbital auffassen. Tatsächlich lassen sich die beiden Bindungsmodelle gut in Einklang bringen.^[113] Ein hexakoordinierter Komplex kann somit durch zwei $2c2e$ -Bindungen und zwei $3c4e$ -Bindungen beschrieben werden (sp-hybridisiertes Si-Zentralatom).

Aus diesem Bindungsmodell resultiert, dass die verschiedenen Positionen der Liganden in fünf- oder sechsfach koordinierten Verbindungen nicht äquivalent sind. Mit starken σ -Donor-Liganden werden bevorzugt kovalente Bindungen unter Beteiligung der sp^2 - (Pentakoordination) bzw. der sp -Hybridorbitale (Hexakoordination) gebildet. Dagegen bevorzugen σ -Akzeptor-Liganden die $3c4e$ -Bindungen. Beeinflussende Faktoren sind hier unter anderem die Elektronegativität des Donoratoms und induktive Effekte.^[114] Mit diesem Modell ließen sich experimentell bestimmte Apikophilizitäten von 10-P-5-Phosphoranen mit hyperkoordinierten Phosphoratomen erklären.^[115]

Zwar führt die Hyperkoordination des Siliciumzentrums zur Erhöhung der Gesamtelektronendichte des Moleküls, hat aber entgegen der chemischen Intuition dabei auch die Erniedrigung der Elektronendichte am Si-Atom zur Folge, da durch die $3c4e$ -Bindungen mehr Elektronendichte auf den Liganden lokalisiert wird (Abbildung 2.2).

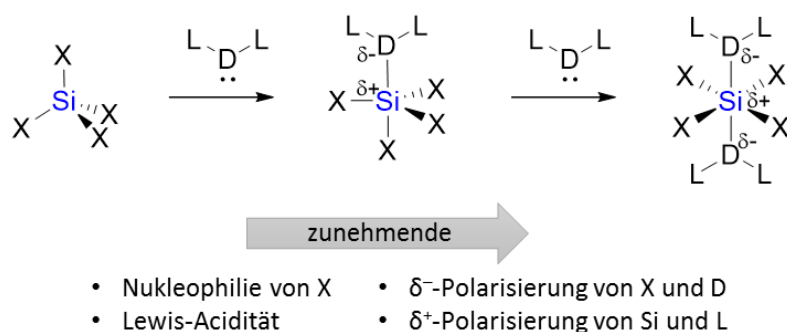


Abbildung 2.2: Bildung hyperkoordinierter Siliciumkomplexe und induzierte Umverteilung der Elektronendichte an den Donoratomen D und dem Siliciumzentrum. Eigene Darstellung basierend auf den Referenzen ^[112,116].

Gleichzeitig nimmt die Nukleophilie der Substituenten am Silicium entsprechend zu. Hexakoordinierte Si-Zentren sind allerdings nicht Lewis-sauer, da es üblicherweise nicht zu einer Erhöhung der Koordinationszahl auf sieben kommt.^[117] Experimentelle Beobachtungen

bestätigen diese Annahmen. Bei Zugabe substöchiometrischer Mengen von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) zu SiCl_4 wurde in diesem Zusammenhang ausschließlich die Bildung der Bisaddukte $[(\text{HMPA})_2\text{SiCl}_4]$ beobachtet. Offensichtlich ist das pentakoordinierte Monoaddukt $[(\text{HMPA})\text{SiCl}_4]$ stärker Lewis-sauer als SiCl_4 , sodass das Monoaddukt nicht oder nur in geringen Konzentrationen gebildet wird.^[118]

2.2. Dissoziation zu ionischen Spezies

Befinden sich Abgangsgruppen am Silicium, stellt sich gegebenenfalls ein Gleichgewicht zwischen dem hyperkoordinierten Komplex und dissoziierten Ionenpaaren ein (Abbildung 2.3). Dieses Gleichgewicht ist neben sterischen Faktoren abhängig von der Güte der Abgangsgruppe X und der Fähigkeit des Liganden L die kationische Ladung zu stabilisieren.

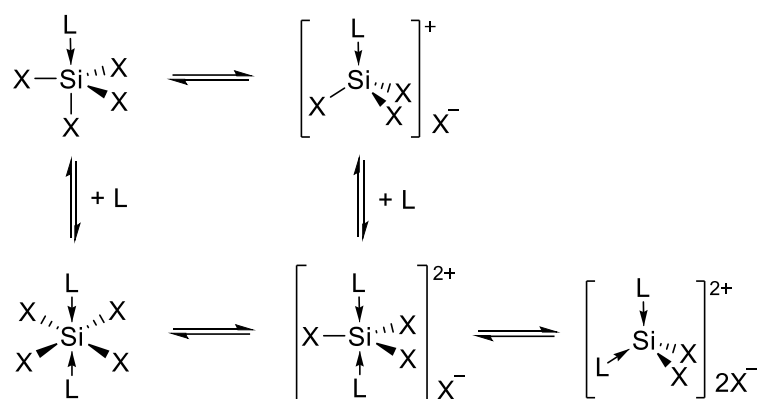


Abbildung 2.3: Dissoziationsgleichgewichte zwischen hyperkoordinierten Siliciumkomplexen $[\text{LSiX}_4]$ sowie $[\text{L}_2\text{SiX}_4]$ und den dissoziierten, ionischen Spezies.

Kost und Stalke haben derartige Dissoziationsgleichgewichte hexakoordinierter Siliciumkomplexe mit *N,O*-Chelatliganden ausführlich untersucht.^[119–121] Sie stellten fest, dass für diese Systeme mit Triflat- und Bromid-Gegenionen bereits bei Raumtemperatur dissoziierte Komplexe vorliegen, während die Dissoziation mit Chlorid-Substituenten zumeist erst bei niedrigeren Temperaturen eintrat. Dagegen lagen Fluoridokomplexe im gesamten untersuchten Temperaturbereich neutral und hexakoordiniert vor.^[119–121] Daraus lässt sich folgende Reihenfolge für die Dissoziationsneigung ableiten: OTf^- , $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, was vor allem für die gezielte Synthese kationischer Komplexe von Bedeutung ist.

II. Aufgabenstellung

Vor dem Hintergrund der guten Verfügbarkeit und geringen Toxizität von Silicium stellen Lewis-saure Verbindungen dieses Elements attraktive Forschungsobjekte dar. Wie einleitend beschrieben, konnte gezeigt werden, dass mit derartigen Verbindungen auch Lewis-Superacidität erreicht werden kann.^[11] Während einfach positiv geladene Silyliumionen bereits intensiv erforscht wurden,^[59,63–66] steht die experimentelle Betrachtung der Lewis-Acidität von Silicium-basierten Polykationen noch aus. Der Leitgedanke zur molekularen Gestaltung der Zielverbindungen dieser Arbeit war daher, isolierbare Moleküle zu schaffen, die sich als Derivate von Siliciumkationen des Typs R_2Si^{2+} , RSi^{3+} oder Si^{4+} ($R = H, F, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) auffassen lassen. Für derartige Polykationen ist mit extremer Lewis-Acidität zu rechnen,^[122] jedoch sind diese Spezies aufgrund ihrer hohen Reaktivität bisher in kondensierter Phase unbekannt.^[123,124]

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Stabilisierung von R_2Si^{2+} - und RSi^{3+} -Fragmenten isolierbare Polykationen zu erzeugen und ihre Eigenschaften als Lewis-Säuren näher zu untersuchen ($R = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$, Abbildung 2.4). Unter Verwendung von polydentaten Liganden sollen Salze derartiger Komplexe aus geeigneten Vorläuferverbindungen synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Liganden dienen dabei zur Stabilisierung der Siliciumzentren und der positiven Ladungen, weshalb ein besonderes Augenmerk auf die hierdurch möglicherweise induzierte Aktivierung des Ligandenrückgrats gelegt wird.

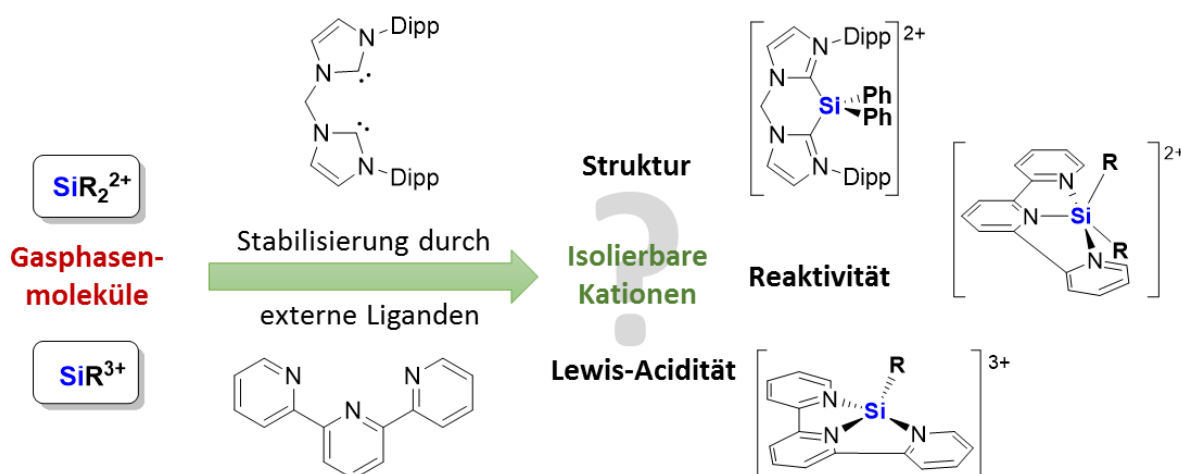


Abbildung 2.4: Schematische Übersicht der Aufgabenstellung für die ersten beiden Kapitel dieser Arbeit.

In diesem Kontext stellt sich im ersten Teil der Arbeit die Frage, ob mit einem Bis-Carben-Liganden ein Ph_2Si^{2+} -Fragment in besonderer Koordinationsumgebung stabilisiert werden

kann. Im Hinblick auf den hohen sterischen Anspruch des Bis-Carbens soll überprüft werden, ob mit dem sterisch wenig gehinderten Phosphaethynolat-Anion, PCO^- , als nukleophilem Reaktionspartner die Synthese neuartiger Reaktionsprodukte ermöglicht wird. Dabei soll der besondere Einfluss des elektrophilen Silicium(IV)-Zentrums im Vergleich zu anderen monokationischen, siliciumbasierten Systemen untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit soll überprüft werden, ob sich der Terpyridin-Ligand (terpy) besser für die Stabilisierung von hochreaktiven Kationen des Typs R_2Si^{2+} und RSi^{3+} eignet. Durch die höhere Zähigkeit dieses Liganden sollen auch trikationische Siliciumzentren ausreichend stabilisiert werden, aber wegen der geringeren sterischen Abschirmung als reaktive Zentren räumlich gut zugänglich bleiben. Mithilfe theoretischer und experimenteller Methoden soll ermittelt werden, inwiefern sich die Lewis-Superacidität der Kationen R_2Si^{2+} und RSi^{3+} durch die Koordination des Terpyridin-Liganden verringert. Die Möglichkeit zur Variation der organischen Reste R am Silicium stellt dabei ein Instrument zur Beeinflussung der Molekülstrukturen der Komplexkationen dar. Ob sich dieses Konzept auch auf die Feineinstellung der Lewis-sauren Eigenschaften anwenden lässt, sollte hier genauer überprüft werden. Ferner soll anschließend die Anwendbarkeit der Komplexkationen für stöchiometrische sowie katalytische $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindungsaktivierungen untersucht und mögliche Reaktivitätsunterschiede mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse erklärt werden.

Als nächster logischer Schritt zur Steigerung der Lewis-Acidität der Zielverbindungen soll der Übergang zu Lewis-supersauren Komplexen des Si^{4+} angestrebt werden. Dazu soll als Ansatz verfolgt werden, eine insgesamt neutrale Lewis-Säure SiY_4 zu erzeugen, die sich formal als Komplex eines Si^{4+} mit anionischen Liganden Y^- auffassen lässt. Ein geeignetes Zielmolekül stellt Siliciumtetrakis(trifluormethansulfonat), $\text{Si}(\text{OTf})_4$, dar, da Triflate gute Abgangsgruppen darstellen und es sich bei diesem Silan quantenchemischen Berechnungen zufolge um eine Lewis-Supersäure handeln sollte (Abbildung 2.5, $\text{OTf} = \text{Triflat}$).^[48,57] Das Ziel des dritten Teils der Arbeit ist daher die Synthese und Charakterisierung von donorfreiem $\text{Si}(\text{OTf})_4$.

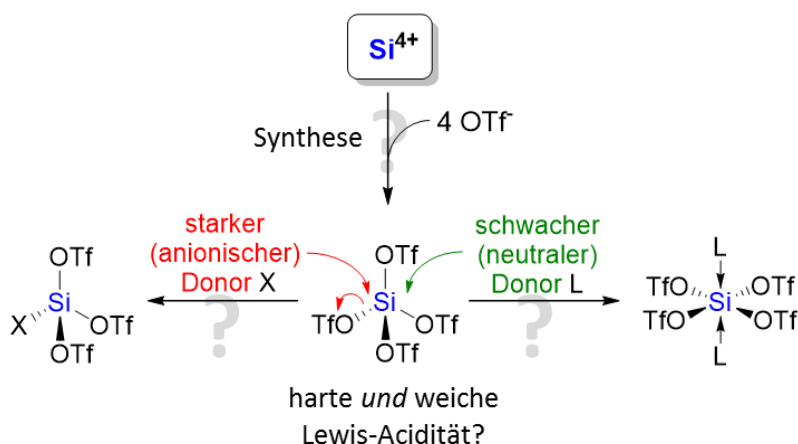


Abbildung 2.5: Schematische Illustration des Arbeitsvorhabens zum dritten Teil dieser Arbeit.

Im Fokus steht die Lewis-Aciditätsbestimmung der Verbindung mithilfe einer Vielzahl theoretischer und experimenteller Methoden, besonders im Hinblick auf die Labilität der OTf-Substituenten und die Wechselwirkungen mit weichen Lewis-Basen. Im Kontext der davon abgeleiteten, besonderen Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ stellt sich die Frage, ob bisher unbekannte Komplexe mit weichen Donoren isoliert werden können. Hierdurch würde sich die Zielverbindung von bislang bekannten, vorwiegend harten Silan-Lewis-Säuren deutlich abheben, was zum genaueren Verständnis durch DFT-Berechnungen gestützt werden soll.

Schließlich soll die Eignung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zur Halogenidabstraktion von Halogenkohlenwasserstoffen erprobt und die Identifizierung der daraus resultierenden elektrophilen Spezies angestrebt werden. Besonderes Augenmerk wird in diesem Zusammenhang auf die Koordination von zusätzlichen Triflaten an $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gelegt, da sich damit *in situ* schwach-koordinierende Anionen des Typs $[\text{Si}(\text{OTf})_{4+n}]^{n-}$ (mit $n = 1-2$) erzeugen lassen könnten.

III. Diskussion der Ergebnisse

Meine eigenen Forschungsarbeiten sind in drei Teile gegliedert, denen gemeinsam ist, dass mithilfe verschiedener Strategien neuartige siliciumbasierte Lewis-Säuren synthetisiert und untersucht wurden. Der Leitgedanke war es, isolierbare Moleküle zu schaffen, die Derivate von molekularen Silicium-Polykationen des Typs R_2Si^{2+} , RSi^{3+} oder Si^{4+} ($R = H, F, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) sind. Im ersten und zweiten Teil dieser Arbeit werden polykationische Spezies beschrieben, zu deren Stabilisierung bi- und tridentate Chelatliganden dienten. Mit einem sterisch anspruchsvollen bis-Carben-Liganden wurde für ein molekulares Siliciumdication eine einzigartige Reaktivität gegenüber Natriumphosphaethynolat ($NaOCP$) beobachtet (Kapitel 3). Allerdings erwies sich die induzierte Brønsted-Acidität am Ligandenrückgrat in diesen Systemen als hinderlich für die tiefergehende Untersuchung der Lewis-Acidität. Im zweiten Teil der Arbeit wurde diese Problematik durch die Verwendung des Terpyridin-Liganden (terpy) umgangen (Kapitel 4). Durch Stabilisierung der in kondensierter Phase unbekannten Spezies R_2Si^{2+} und RSi^{3+} ($R = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) mit einem terpy-Liganden wurden isolierbare Komplexkationen des Typs $[R_2Si(\text{terpy})]^{2+}$ und $[RSi(\text{terpy})]^{3+}$ erhalten, für die ein signifikantes Maß an Lewis-Superacidität erhalten bleibt. Schließlich wird im letzten Teil der Arbeit die ausführliche Untersuchung der Lewis-Acidität und Reaktivität von Silicium(IV)tetrakis(trifluormethansulfonat) ($Si(OTf)_4$) beschrieben, das sich als die erste neutrale isolierbare Siliciumverbindung mit Lewis-Superacidität gegenüber weichen und harten Lewis-Basen herausstellt (Kapitel 5).

3. Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität eines Bis-Carben-stabilisierten Siliciumdikations

3.1. Einleitung

Seit der Isolierung des ersten stabilen Imidazol-2-ylidens durch Arduengo im Jahr 1991^[125] haben sich *N*-heterocyclische Carbene (NHC) zu einer wichtigen Klasse von Liganden für Übergangsmetallkomplexe entwickelt.^[126] Daneben zeigte sich aber auch, dass NHC nützlich für die Stabilisierung von Hauptgruppenelementverbindungen sind.^[127] Die elektronische Struktur von Imidazol- und Imidazolin-basierten NHC wird stark durch die benachbarten Stickstoffatome beeinflusst, welche starke σ -Akzeptoren ($-I$ -Effekt) und π -Donoren ($+M$ -Effekt) sind (Abbildung 3.1). Hieraus resultiert eine Senkung des Energieniveaus für das HOMO (sp^2 -hybridisiertes Orbital am Kohlenstoff mit freiem Elektronenpaar) und eine Erhöhung für das LUMO (vakantes p_z -Orbital am Kohlenstoff). Aufgrund des großen

energetischen Unterschieds zwischen HOMO und LUMO ist der elektronische Grundzustand ein Singulett-Zustand und NHCs sind starke σ -Donoren.^[128] Neben der thermodynamischen Stabilisierung können NHCs durch sterisch anspruchsvolle Substituenten R an den Stickstoffatomen kinetisch stabilisiert werden. Üblicherweise werden hierzu Alkyl- (*iso*-Propyl, *tert*-Butyl) oder Aryl-Gruppen (Mesityl, 2,6-Di(isopropyl)phenyl) verwendet (Abbildung 3.1). Damit lässt sich auch einfach der sterische Anspruch des NHC-Liganden variieren.^[129]

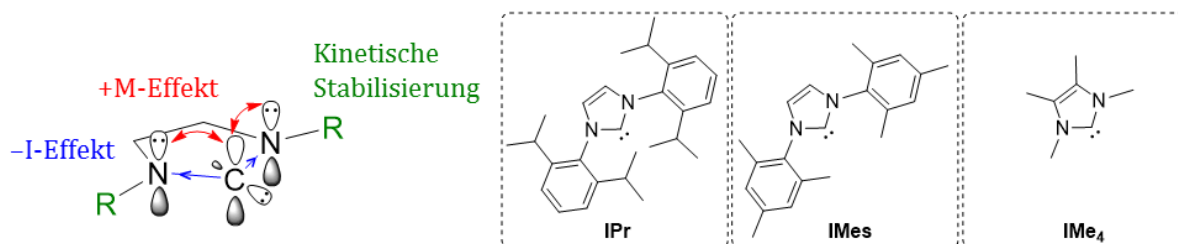


Abbildung 3.1: Thermodynamische und kinetische Stabilisierung von *N*-heterocyclischen Carbenen (links) und Strukturformeln ausgewählter NHCs mit in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen (rechts).

Die Entdeckung zahlreicher niedervalenter Hauptgruppenverbindungen wurde durch die Verwendung von NHC-Ligandensystemen ermöglicht. Unter anderem wurde in diesem Kontext über die Synthese von NHC-stabilisierten Verbindungen mit E_2 -Fragmenten ($E = B, Si, P, As$) in der formalen Oxidationsstufe 0 berichtet.^[130,131] Das Dichlorsilylen-Addukt [(IPr)SiCl₂] (IPr = 1,3-Bis(*Dipp*)imidazol-2-yliden, *Dipp* = 2,6-Di(isopropyl)phenyl) hat sich dabei als geeigneter Vorläufer für andere Silicium-Spezies in der Oxidationsstufe +2 oder 0 erwiesen.^[132]

Doch auch in Lewis-sauren Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit hoher Oxidationsstufe fanden NHCs zur Stabilisierung von positiven Ladungen Anwendung. Ein Beispiel dafür sind elektrophile Phosphoniumkationen (engl. *electrophilic phosphonium cations*, EPC), für die als Phosphor(V)-Lewis-Säuren zahlreiche Anwendungsgebiete als homogene Katalysatoren in der organischen Synthese gefunden wurden.^[133] Als besonders reaktiv haben sich Fluorphosphoniumkationen des Typs $[R_3PF]^+$ herausgestellt,^[134] wobei Stephan et al. durch die Einführung elektronenziehender Perfluorphenyl-Substituenten sehr starke Lewis-Säuren erzeugen konnten.^[135] Ein ähnlich hohes Maß an Lewis-Acidität wurde in Abwesenheit von perfluorierten Gruppen erreicht, indem dikationische Phosphonium-Spezies synthetisiert wurden.^[136] Das NHC 1,3-Bis-(Mesityl)imidazol-2-yliden (IMes) erwies sich hierbei als geeignet um die zusätzliche positive Ladung in $[Ph_2P(IMes)(F)]^{2+}$ zu stabilisieren, wobei sich diese Spezies am besten als Imidazolium-substituiertes Phosphoniumkation beschreiben lässt. Die Tetrakis(perfluorphenyl)borat-Salze derartiger Fluorphosphoniumkationen wurden unter anderem als Katalysatoren für Hydrosilylierungen von Alkinen und Alkenen, sowie die Reduktion von Phosphanoxiden eingesetzt.^[136,137]

Isoelektronisch zu $[\text{R}_3\text{P}(\text{NHC})]^{2+}$ sind monokationische Si(IV)-Verbindungen des Typs $[\text{R}_3\text{Si}(\text{NHC})]^+$, welche primär nicht wegen ihrer Lewis-sauren Eigenschaften untersucht wurden, sondern als Reagenzien zur Übertragung von NHCs dienten.^[138,139] Dabei wird das Silyl-Fragment als Abgangsgruppe im Laufe der Reaktion entfernt (Desilylierung). Auf diesem Weg lässt sich die Verwendung des „freien“ Carbens vermeiden, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen wie die Überreduktion der P(III)-Zentren zu P(I) unterdrückt werden können.^[138,140] Es wurde bisher lediglich ein Si(IV)-Dikation mit zwei NHC-Donoren in Form eines 1*H*-Silol-Derivats kristallographisch untersucht.^[141] Allerdings sind die Molekülstrukturen verschiedener neutraler oder monokationischer Siliciumkomplexe der Lewis-Säuren SiX_4 (X = F, Cl), H_2SiY_2 (Y = Cl, OTf) und H_3SiOTf mit zwei NHC-Liganden bekannt.^[142,143]

Während die im vorangegangenen Absatz beschriebenen Komplexe zwar teilweise zwei Carben-Donoren enthalten, bringt die Verbrückung von zwei Carben-Einheiten in einem Bis-NHC-Chelatliganden einige Vorteile mit sich. So ergibt sich durch den Chelateffekt für Komplexe eine erhöhte entropische Stabilität und geometrische Eigenschaften wie Bisswinkel und sterischer Anspruch können relativ einfach modifiziert werden.^[144,145] Eine ganze Reihe von Bis-NHCs wurde im Laufe der letzten Jahrzehnte synthetisiert und als Liganden für d- und f-Block-Elemente eingesetzt.^[144,145,146] Im Gegensatz dazu sind die Beispiele für die Verwendung mit p-Block-Elementen weniger zahlreich.^[147]

In diesem Kontext hat sich der in dieser Arbeit verwendete Bis-NHC-Ligand $[\text{CH}_2(\text{NC}_3\text{H}_2\text{NDipp})_2]$ (bNHC) als geeignet zur Stabilisierung verschiedener Elemente der 13. bis 15. Hauptgruppe in niedriger Oxidationsstufe erwiesen. So wurden durch die Reaktion des freien Liganden bNHC mit AlBr_3 und GaCl_3 die kationischen Komplexe $[(\text{bNHC})\text{AlBr}_2]^+$ und $[(\text{bNHC})\text{GaCl}_2]^+$ erhalten, welche durch die Reaktion mit $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ zu den entsprechenden Triel(I)-Verbindungen reduziert wurden.^[148] Entsprechend ließen sich aus geeigneten Silicium(II)- und Germanium(II)-Vorläufern durch Ligandenaustausch gegen den bNHC-Chelatliganden die Tetrel(II)-Verbindungen („Tetrylene“) erhalten (Abbildung 3.2).

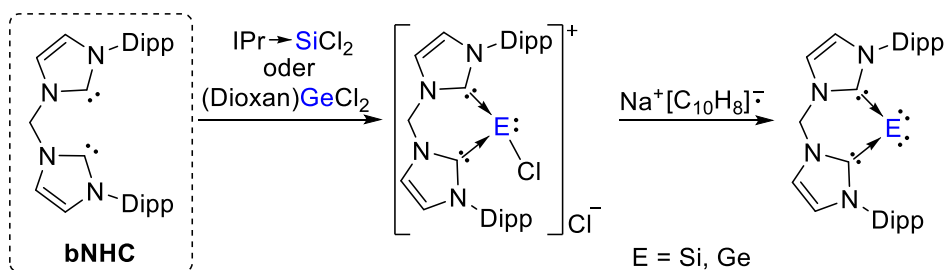


Abbildung 3.2: Synthese von Tetrylenen und Tetrylonen mit dem Bis-NHC-Liganden bNHC (E = Si, Ge).

Dabei wird ein Chlorid-Ligand am Zentralatom verdrängt, sodass die kationischen Komplexe $[(\text{bNHC})\text{ECI}]^+$ (E = Si, Ge) mit einem Chlorid-Gegenion gebildet werden. Nach anschließender

Reduktion mit Natriumnaphthalenid ($\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$) wurden die bNHC-stabilisierten Silicium(0)- und Germanium(0)-Spezies isoliert, welche Berechnungen zufolge am besten als „Tetrylone“ beschrieben werden.^[149] Unter der Verwendung von strukturell verwandten Bis-NHC-Liganden mit anderen Substituenten R an den Stickstoffatomen ($\text{R} = \text{Benzyl, Methyl}$) wurden ebenfalls Phosphor(I)-verbindungen beschrieben. Diese ließen sich leicht aus dem P(I)-Vorläufer $[(\text{dppe})\text{P}]\text{Br}$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}$) erhalten und erwiesen sich als erstaunlich stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit.^[150]

3.2. Synthese und Charakterisierung des siliciumbasierten Kations 1^{2+}

Verbindung $1[\text{OTf}]_2$ wurde durch die Reaktion des freien Bis-Carben-Liganden bNHC mit einem Äquivalent des Silans $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ in Diethylether in 84 % Ausbeute erhalten (Abbildung 3.3). Dabei zeigte sich, dass tiefere Temperaturen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu Reaktionsbeginn für die Reinheit des erhaltenen Produktes zuträglich waren, da so vermutlich Nebenreaktionen unterdrückt werden. Die Reaktion kann ebenfalls mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt werden, jedoch ist das vollständige Entfernen von Toluol-Rückständen im Unterdruck auch nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan nur schwer zu erreichen. Das Triflat-Salz des Kations 1^{2+} wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

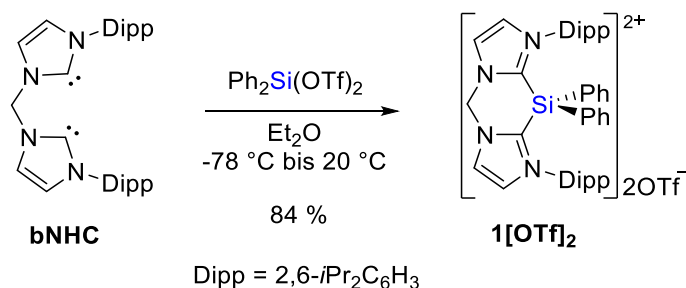


Abbildung 3.3: Synthese von Verbindung $1[\text{OTf}]_2$ aus $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ und dem Liganden bNHC in Diethylether.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurden NMR-Spektren in Acetonitril- d_3 (CD_3CN) aufgenommen. Die Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde dabei mithilfe von 2D-NMR-Experimenten erreicht. Es zeigte sich, dass die beiden NHC-Fragmente sowie die beiden Phenyl-Substituenten am Silicium in Lösung jeweils chemisch äquivalent sind. Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei $\delta(^1\text{H}) = 7.21\text{ ppm}$ ein Singulett mit einem Integral, das zwei Protonen entspricht, zu beobachten und lässt sich den Protonen der Methylen-Brücke zuordnen. Die beiden CH_2 -Protonen sind NMR-spektroskopisch isochron wegen der hohen Symmetrie des cyclischen Systems. Entsprechend wurden für die aliphatischen Protonen der *Dipp*-Gruppen nur ein Septett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.24\text{ ppm}$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) und zwei Dubletts bei $\delta(^1\text{H}) = 0.91$ und 0.77 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) beobachtet. Im Vergleich zum freien bNHC erscheint die Resonanz für die Silicium-koordinierten Carben-Kohlenstoffatome

wie erwartet deutlich hochfeldverschoben bei $\delta(^{13}\text{C}) = 144.1 \text{ ppm}$.^[151] Eine ähnliche Verschiebung wurde für das NHC-Silyl-Addukt $[\text{Me}_3\text{Si}-(\text{IPr})]^+$ beschrieben.^[152] Die beobachtete Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -36.7 \text{ ppm}$ liegt im typischen Bereich für vierfachkoordinierte Silicium(IV)-Spezies.^[153] Im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum wird neben dem Basissignal bei m/z 235.1713, das sich dem protonierten Liganden $[\text{bNHC}+2\text{H}]^{2+}$ zuordnen lässt, auch das Signal für das Molekülion $\mathbf{1}^{2+}$ bei m/z 325.1895 beobachtet (berechnet für $[\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Si}]^{2+}$: 325.1897).

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von $\mathbf{1}[\text{OTf}]_2$ wurden durch Kristallisation in Acetonitril (CH_3CN) erhalten. Das Komplexsalz kristallisiert in Form farbloser Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 3.4). In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten in Lösung liegt das Siliciumzentrum in der Festkörperstruktur vierfach koordiniert und ohne enge Kontakte mit den Triflat-Anionen vor. Der kürzeste Si–O-Abstand beträgt 3.64 Å und ist damit größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium und Sauerstoff (3.63 Å)^[154].

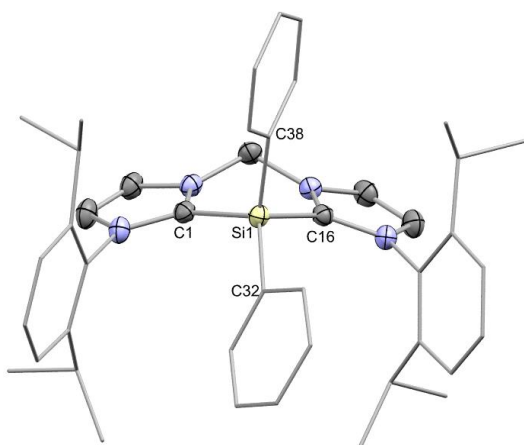


Abbildung 3.4: Molekülstruktur des Dikations $\mathbf{1}^{2+}$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Die C–N-Abstände in den NCN-Einheiten der Imidazoliumyl-Fragmente betragen gemittelt 1.35 Å und sind vergleichbar mit denen für das Imidazolium-Salz $[\text{IPr}-\text{H}]\text{Cl}$.^[155] Dies deutet auf einen hohen C–N-Doppelbindungscharakter hin und ist ein deutlicher Hinweis auf die Delokalisierung der positiven Ladungen über die beiden NHC-Einheiten. Die Abstände zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen C1 sowie C16 und dem Siliciumatom betragen 1.9033(15) Å sowie 1.8919(15) Å und sind damit etwas länger als die Bindungen zu den *ipso*-Phenyl-Kohlenstoffatomen C32 und C38 (1.8535(16) und 1.8471(15) Å). Dies lässt dennoch auf einen gewissen dativen Charakter der NHC–Si-Bindungen schließen.

Die Untersuchung der Lewis-Acidität von $\mathbf{1}[\text{OTf}]_2$ mithilfe der Gutmann-Beckett-Methode ließ keine weiteren Rückschlüsse zu, da im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines äquimolaren

Gemisches des Komplexsalzes und OPET_3 in Dichlormethan- d_2 (CD_2Cl_2) keine Resonanzsignale beobachtet wurden. Vermutlich bildet sich kein stabiles OPET_3 -Addukt und es kommt im weiteren Reaktionsverlauf zur Zersetzung des Dikations $\mathbf{1}^{2+}$.

3.3. Desilylierung von $\mathbf{1}^{2+}$ – Synthese und Charakterisierung des phosphorbasierten Kations $\mathbf{2}^{2+}$

Das Kation $\mathbf{1}^{2+}$ stellt potentiell eine Vorläuferverbindung zur Synthese anderer kationischer Lewis-Säuren dar. Dementsprechend ließ sich $\mathbf{1}^{2+}$ in Gegenwart von Dichlorphenylphosphan (PhPCl_2) in 1,2-Difluorbenzol ($o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$) bei 55 °C im Laufe von drei Tagen desilylieren. Hierdurch wurde unter Abspaltung von Ph_2SiCl_2 das phosphorbasierte Dikation $\mathbf{2}^{2+}$ in Form seines Triflat-Salzes mit einer Ausbeute von 83 % erhalten (Abbildung 3.5). Die gleiche Verbindung wurde auch aus der direkten Reaktion des freien Liganden bNHC mit PhPCl_2 und zwei Moläquivalenten Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) in Toluol mit einer Ausbeute von 94 % isoliert.

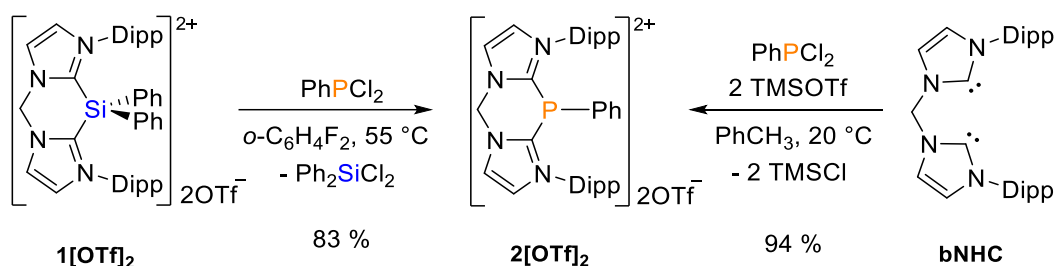


Abbildung 3.5: Synthese von $\mathbf{2}[\text{OTf}]_2$ durch Desilylierung von $\mathbf{1}^{2+}$ (links) oder aus dem freien Carben bNHC (rechts).

$\mathbf{2}[\text{OTf}]_2$ wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenkristallographie charakterisiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in CD_2Cl_2 wurde ein Singulett bei $\delta(^{31}\text{P}) = -55.6$ ppm beobachtet. Diese chemische Verschiebung liegt in einem ähnlichen Bereich wie für ein dikationisches Phosphin mit Phenylen-verbrücktem bis-NHC-Liganden (-76.2 ppm).^[156] Die Resonanzen, die den vier Protonen des Imidazol-Rückgrates zuzuordnen sind, erscheinen stark tieffeldverschoben bei $\delta(^1\text{H}) = 8.43$ ppm und in Überlagerung mit den beiden Protonen der Methylen-Brücke bei $\delta(^1\text{H}) = 7.58\text{--}7.77$ ppm. Den Carben- ^{13}C -Atomen lässt sich eine Dublett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 140.7$ ppm mit einer relativ kleinen Kopplungskonstante $^1J_{\text{CP}} = 21$ Hz zuordnen. Dagegen wird für den phosphorgebundenen *ipso*-Phenyl-Kohlenstoff eine Dublett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 146.7$ ppm mit $^1J_{\text{CP}} = 45$ Hz beobachtet. Im Vergleich zu $\mathbf{1}^{2+}$ werden wegen der geringeren Symmetrie von $\mathbf{2}^{2+}$ vier Dublett-Resonanzen für die Methyl-Protonen der *Dipp*-Gruppen erhalten, da diese nicht frei rotieren können. Das Basissignal im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum bei m/z 725.2889 lässt sich dem Molekülionenpeak $[\text{M-OTf}]^+$ zuordnen (berechnet für

$[\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}]^+$: 725.2897). Daneben wurden auch Signale für das Dikation $[\text{M}-2\text{OTf}]^{2+}$ (m/z 288.1682; berechnet für $[\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{P}]^{2+}$: 288.1685) und die Addukte $[\text{3M}-2\text{OTf}]^{2+}$, $[\text{2M}-\text{OTf}]^+$ und $[\text{4M}-2\text{OTf}]^{2+}$ beobachtet. Verglichen mit Kation **1**²⁺ weist das Phosphankation **2**²⁺ unter massenspektrometrischen Bedingungen damit eine deutlich geringere Neigung zur Fragmentierung auf. Dies lässt auf die höhere Stabilität von **2**²⁺ schließen.

Unter Verwendung von *in situ* hergestelltem Toluol-Silylium-Addukt $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{PhCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Chlorid-Abstraktionsmittel wurde auch das Tetrakis-(perfluorphenyl)borat-Salz **2** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ mit einer Ausbeute von 85 % erhalten (Abbildung 3.6).

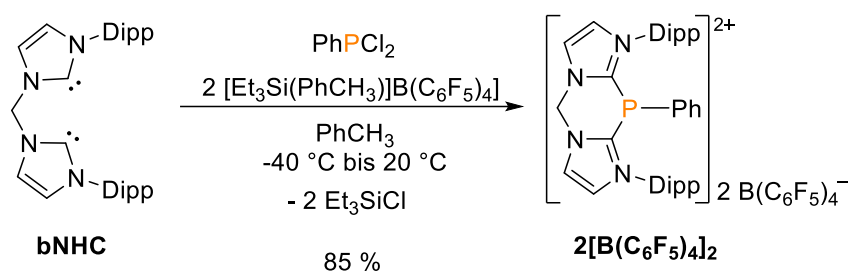


Abbildung 3.6: Synthese von **2** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ aus Dichlorphenylphosphan und dem bNHC-Liganden.

Die Singulett-Resonanz bei $\delta(^{31}\text{P}) = -56.5$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum ist im Vergleich zum Triflat-Salz nur leicht hochfeldverschoben. Dagegen lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum deutliche Unterschiede konstatieren. So erscheinen die Resonanzen für die CH_2 -Brücke zwischen 6.96–7.06 ppm und für die NCH -Protonen der Imidazol-Einheiten bei 8.03 und 7.84 ppm mit Integralen, die jeweils zwei Protonen entsprechen. Dies lässt sich durch den Übergang zu den schwächer koordinierenden Borat-Gegenionen auf die verringerten Wechselwirkungen zwischen den stark positiv polarisierten Teilen des Dikations und den Anionen zurückführen. Für die Protonen der Methyl-Gruppen spielen solche Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle, da die positiven Ladungen nur wenig auf die *Dipp*-Substituenten delocalisiert werden. Demzufolge liegen die vier Dublett-Resonanzen der CH_3 -Gruppen von **2** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen im Bereich von 0–1.3 ppm wie die entsprechenden Signale im Spektrum von **2** $[\text{OTf}]_2$.

Diese Annahme wird durch die beobachteten Anordnungen von **2** $[\text{X}]_2$ in den durch Röntgendiffraktometrie ermittelten Festkörperstrukturen gestützt (Abbildung 3.7). Geeignete Einkristalle wurden in konzentrierten Lösungen von CH_2Cl_2 und Acetonitril ($\text{X} = \text{OTf}$) bzw. *n*-Hexan und *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ($\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) erhalten. Die P-Atome und ihre Substituenten nehmen wegen eines stereochemisch aktiven Elektronenpaars an den Phosphor(III)-Zentren eine pseudo-trigonal-pyramidale Geometrie ein. Es lassen sich Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Triflat-Anionen und den NCH - und CH_2 -Wasserstoffatomen konstatieren, die mit 2.51 und 2.40 Å kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien

(2.64 Å,^[154] Abbildung 3.7B). Außerdem belegt ein Phosphor-Sauerstoff-Abstand von 3.12 Å, dass sich ein Triflat-Anion in räumlicher Nähe zum Phosphorzentrum befindet.

In der Festkörperstruktur von **2**[B(C₆F₅)₄]₂ liegt hingegen kein Abstand zwischen den Anionen und dem P-Atom vor, der geringer ist als die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien (Abbildung 3.7C). Betrachtet man lediglich die Struktur der isolierten Kationen in **2**[X]₂, finden sich nur geringfügige Abweichungen, die im Rahmen der Messgenauigkeit für die Bindungslängen nicht signifikant sind (Tabelle 3.1). Allerdings bestehen gewisse Unterschiede für die Bindungswinkel um das Phosphorzentrum, was sich durch den Einfluss der P–OTf-Wechselwirkung in **2**[OTf]₂ erklären lässt. Die P–C-Bindungslängen zwischen dem Phosphorzentrum und den NHC-Fragmenten sowie den Phenyl-Substituenten sind sehr ähnlich, was dafür spricht, dass sich das Kation **2**²⁺ am besten als Bis(imidazolium)-substituiertes Phosphan beschreiben lässt. Dementsprechend weisen die gemittelten C–N-Bindungslängen in den NCN-Einheiten (1.345 Å) auf einen hohen Doppelbindungscharakter hin. Beim Vergleich der charakteristischen Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **2**[X]₂ (X = OTf, B(C₆F₅)₄) und **1**[OTf]₂ in Tabelle 3.1 wird deutlich, dass die angenommene Geometrie des bNHC-Liganden mit Bisswinkeln (C_{NCN}–E–C'_{NCN}) zwischen 91.9° und 94.8° jeweils relativ ähnlich ist. Demgemäß unterscheiden sich auch die N–CH₂–N-Bindungswinkel am Ligandenrückgrat nur geringfügig.

Tabelle 3.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **1**[OTf]₂ und **2**[X]₂ (X = OTf, B(C₆F₅)₄).

Verbindung	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]			
	E–C _{NCN}	E–C' _{NCN}	E–C _{Ph}	C _{NCN} –E–C' _{NCN}	C _{NCN} –E–C _{Ph}	C' _{NCN} –E–C _{Ph}	N–CH ₂ –N
1 [OTf] ₂ E = Si	1.892(2)	1.903(2)	1.854(2) 1.847(2)	94.8(1)	115.7(1) 110.7(1)	113.5(1) 106.4(1)	111.3(2)
2 [OTf] ₂ E = P	1.822(3)	1.826(3)	1.828(3)	93.0(2)	102.3(2)	103.6(2)	110.4(2)
2 [B(C ₆ F ₅) ₄] ₂ E = P	1.825(4)	1.830(3)	1.821(4)	91.9(2)	105.7(2)	101.0(2)	109.9(3)

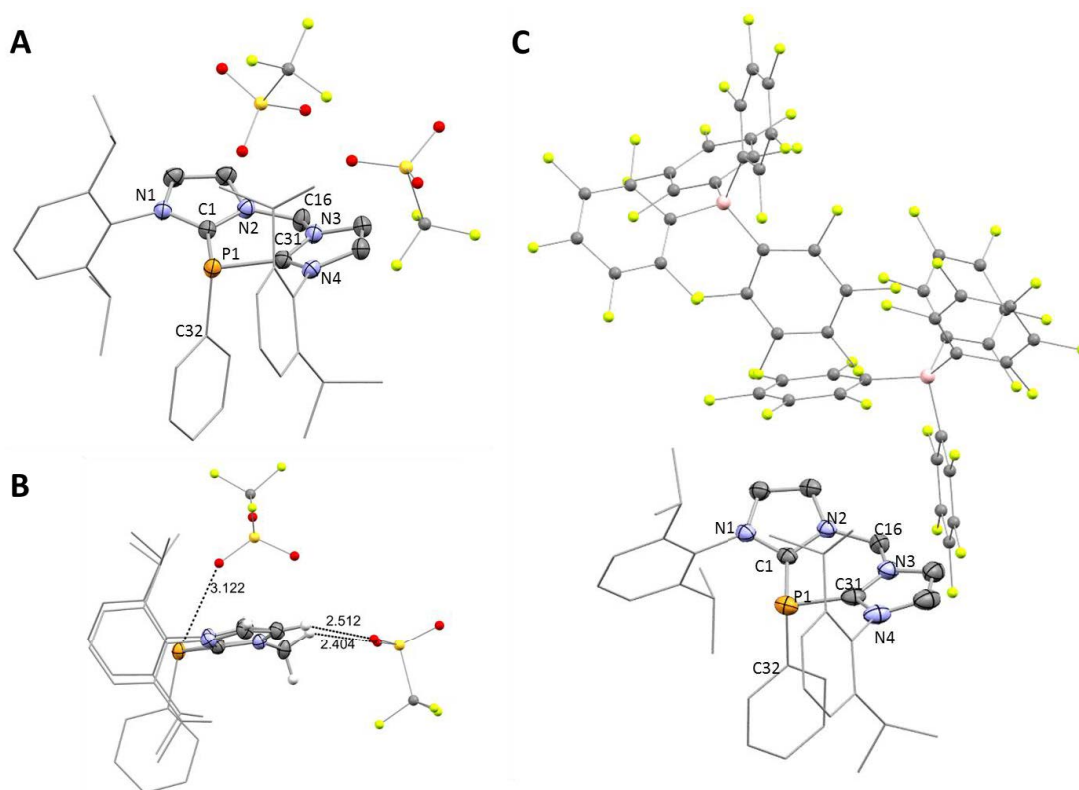


Abbildung 3.7: A) Molekülstruktur von $2[\text{OTf}]_2$ im Kristall. B) In der Seitenansicht sind ausgewählte P–OTf- und H–OTf-Kontakte zur Verdeutlichung der Kation-Anion-Wechselwirkungen hervorgehoben (Abstände in Å). C) Molekülstruktur von $2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

3.3.1. Versuche zur Oxidation zur dikationischen Phosphor(V)-Spezies

Wie in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, sind Fluorphosphoniumkationen mit elektronenziehenden Substituenten oder einer zusätzlichen positiven Ladung, wie in $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{IMes})(\text{F})]^{2+}$, sehr starke Lewis-Säuren. Üblicherweise werden diese Verbindungen in zwei Schritten aus Phosphanen synthetisiert: 1) Oxidation zu σ^5, λ^5 -Difluorphosphanen und 2) Fluoridabstraktion und Einführung eines schwach-kordinierenden Anions (Abbildung 3.8).^[157]



Abbildung 3.8: Darstellung von Fluorphosphoniumkationen durch Oxidation von Phosphanen und anschließende Fluoridabstraktion.

Tri-kationische Fluorphosphonium-Spezies sind bisher nicht bekannt. Vor diesem Hintergrund stellt das dikationische Phosphan 2^{2+} potentiell einen Vorläufer für das Fluorphosphoniumkation $[\text{2}(\text{F})]^{3+}$ dar. Allerdings waren Versuche das kationische

Difluorphosphoran $[2(\text{F})_2]^{2+}$ durch Oxidation von $2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ mit Xenondifluorid in CD_3CN zu erhalten erfolglos.^[158] In ^{31}P -NMR-Spektren wurde auch nach längeren Reaktionszeiten nur die Singulett-Resonanz für die Ausgangsverbindung und kein charakteristisches Triplett für Difluorphosphoran-Spezies beobachtet. In Übereinstimmung dazu waren in ^{19}F -NMR-Spektren Resonanzen erkennbar, die sich den perfluorierten Borat-Anionen und XeF_2 (Singulett bei $\delta(^{19}\text{F}) = -174.8$ ppm mit ^{129}Xe -Satelliten $^1J_{\text{XeF}} = 5598$ Hz)^[159] zuordnen lassen. Die ^1H -NMR-Spektren deuteten lediglich auf eine langsame Zersetzung des Lösungsmittels hin. Während CH_2Cl_2 mit XeF_2 relativ schnell unter Fluor-Chlor- und Fluor-Wasserstoff-Austausch reagiert, ist XeF_2 in Acetonitril jedoch deutlich stabiler.^[160] In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen berichteten Chauvin et al. über erfolglose Versuche, das verwandte dikationische Phosphan $[\text{PhP}(\text{bisNHC})]^{2+}$ ($\text{bisNHC} = (\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_4$) mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum entsprechenden Phosphanoxiddikation zu oxidieren. Interessanterweise konnten die Autoren auf diesem Weg aber aus dem *tert*-Butyl-substituierten Phosphan $[\text{tBuP}(\text{bisNHC})]^{2+}$ das Phosphanoxid erhalten.^[161] Das Oxidationspotential von 2^{2+} wird durch die zweifach positive Ladung und den schwach-elektronenziehenden Effekt der Phenyl-Substituenten vermutlich so stark beeinflusst, dass es selbst mit dem starken Oxidationsmittel XeF_2 nicht zur Oxidation kommt.

3.3.2. Untersuchungen zur Lewis-Acidität

Obwohl Phosphane aufgrund des freien Elektronenpaares am P-Atom typischerweise gute Lewis-Basen sind, haben sich einige Liganden-stabilisierte Phosphor(III)kationen als Lewis-sauer herausgestellt. So wurde von Stephan et al. gezeigt, dass die Bipyridin- und Terpyridin-stabilisierten Dikationen $[\text{PhP}(\text{bipy})]^{2+}$ und $[\text{PhP}(\text{terpy})]^{2+}$ aktive Katalysatoren für Hydrodefluorierungen und Allylierungen von Fluoralkanen sind.^[162,163] In diesem Kontext wurde die Lewis-Acidität des in dieser Arbeit synthetisierten Phosphorkations 2^{2+} mithilfe der Gutmann-Beckett-Methode evaluiert (Abbildung 3.9).

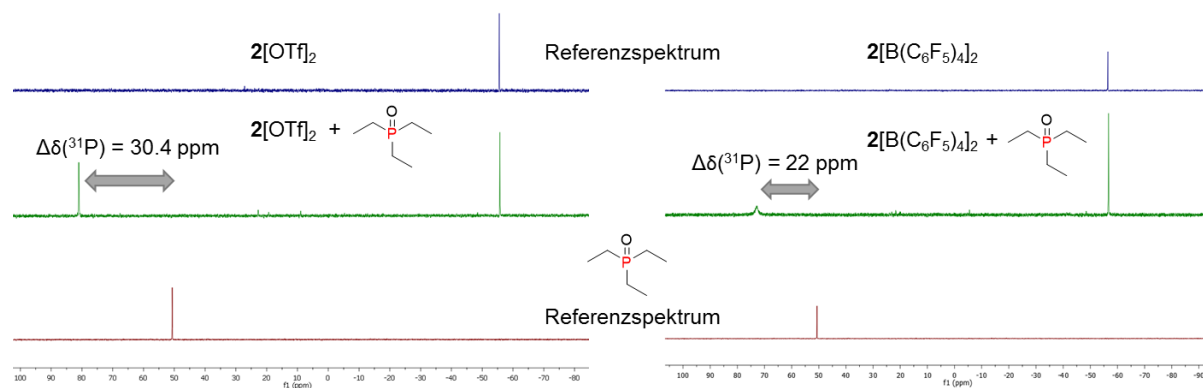


Abbildung 3.9: Untersuchung der Lewis-Acidität von $2[\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{OTf}, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) mithilfe der Gutmann-Beckett-Methode.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen äquimolarer Gemische von $2[X]_2$ und OPe_3 in CD_2Cl_2 zeigten eine deutliche Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanzen im Vergleich zu freiem OPe_3 um $\delta\Delta(^{31}P) = 30.4$ ppm ($X = OTf$) und 22.0 ppm ($X = B(C_6F_5)_4$). Somit wurde für $2[OTf]_2$ ein deutlich höheres $\delta\Delta(^{31}P)$ ermittelt, das den Literaturwert für das OPe_3 -Addukt der starken Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ übersteigt ($\delta\Delta(^{31}P) = 26$ ppm)^[164]. Dies ist auf den ersten Blick ungewöhnlich, da 2^{2+} in Gegenwart der schwächer koordinierenden Borat-Anionen stärker Lewis-sauer reagieren sollte. Wahrscheinlich kommt es mit $2[B(C_6F_5)_4]_2$ allerdings zur Deprotonierung des Ligandenrückgrats und damit zur Bildung des protonierten Phosphanoxids $[HOPe_3]^+$ ($\delta(^{31}P) = 72.5$ ppm). Im Gegensatz dazu wird die Deprotonierung durch die stärkere Wechselwirkung der Triflat-Anionen mit dem Phosphorzentrum und dem Ligandenrückgrat in $2[OTf]_2$ gehemmt. Stephan et al. beobachteten mit OPe_3 ebenfalls die Deprotonierung der Methylen-Brücke eines Bis(fluorophosphonium)dikations und beschrieben dabei eine ähnliche chemische Verschiebung für $[HOPe_3]^+$ ($\delta(^{31}P) = 74$ ppm).^[165] Versuche 2^{2+} als Lewis-Säure-Komponente in frustrierten Lewis-Paaren einzusetzen, scheiterten ebenfalls aufgrund der induzierten Brønsted-Acidität des Ligandenrückgrats. So wurde nach Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin oder basischen Phosphanen PR_3 ($R = \text{Cyclohexyl, } tert\text{-Butyl}$) zu Lösungen von $2[X]_2$ mithilfe der NMR-Spektroskopie die Protonierung der Basen beobachtet.

3.4. Reaktivität von Kation 1^{2+} gegenüber dem Phosphaethynolat-Anion

Aufgrund der bei den Reaktionen mit Lewis-Basen beobachteten Aktivierung des Ligandenrückgrats von 1^{2+} und 2^{2+} wurde die Reaktivität der Silicium-Spezies 1^{2+} gegenüber dem Phosphaethynolat-Anion, PCO^- , untersucht. Es wurde darauf abgezielt, dass mit diesem sterisch wenig gehinderten Nukleophil keine Brønsted-Säure-Base-Reaktion stattfinden sollte, sondern stattdessen der nukleophile Angriff am elektrophilen Siliciumzentrum.

3.4.1. Synthese und Charakterisierung des P^- -Insertionsproduktes 3^+

Während die $SiPh_2$ -Einheit in $1[OTf]_2$ für die Synthese von Verbindung $2[OTf]_2$ lediglich als Abgangsgruppe dient, induziert das elektrophile Siliciumzentrum auch eine erhöhte Reaktivität gegenüber Nukleophilen ohne Verdrängung des $SiPh_2$ -Fragments. Die Reaktion von 1^{2+} mit einem Äquivalent des Phosphaethynolat-Anions, PCO^- , in Form des Salzes $[Na(\text{Dioxan})_n][PCO]$ führte unter P^- -Transfer zur Bildung des heterocyclischen Phosphinidinkations 3^+ (Abbildung 3.10). Dabei ließ sich eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches, starke Gasentwicklung (CO) und die Bildung eines farblosen Niederschlags ($NaOTf$) konstatieren. Nach Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und mehrfachem Waschen mit *n*-Hexan wurde das Produkt als gelber Feststoff in 85 % Ausbeute erhalten. Die Phosphorverbindung $2[OTf]_2$ reagierte unter denselben Reaktionsbedingungen nicht mit $NaPCO$. Verbindung $3[OTf]$

schmilzt unzersetzt bei 138 °C und wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

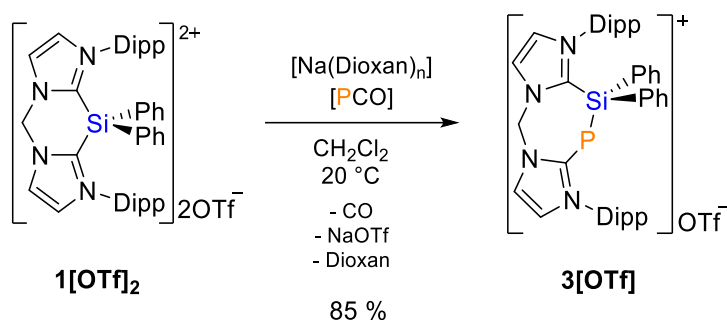


Abbildung 3.10: Synthese von Verbindung **3[OTf]** durch einen P-Transfer von PCO^- auf 1^{2+} .

Die charakteristische Singulett-Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3[OTf]** bei $\delta(^{31}\text{P}) = -161.0$ ppm liegt im selben Bereich wie die Verschiebungen verwandter Carben-stabilsierter Phosphinidin-Addukte.^[166–168] Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1[OTf]₂** ist die beobachtete ^{29}Si -Resonanz tieffeldverschoben und erscheint als Dublett bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -16.1$ ppm ($^1J_{\text{SiP}} = 85$ Hz). Die ^1H -, ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren spiegeln die Präsenz von zwei chemisch unterschiedlichen Imidazoliumyl-Fragmenten wider (Abbildung 3.11B) und bestätigen die Decarbonylierung im Laufe der Reaktion. Dem phosphorgebundenen Carbenkohlenstoff ($\text{N}_2\text{C-P}$) lässt sich eine Dublett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 170.8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 103$ Hz zuordnen, wohingegen die Resonanz für $\text{N}_2\text{C-Si}$ als Singulett bei $\delta(^{13}\text{C}) = 151.8$ ppm erscheint. Aufgrund der verringerten Symmetrie und der geringeren Flexibilität des heterocyclischen Siebenrings werden für die diastereotopen Protonen der Methylen-Brücke zwei Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 6.31$ und 6.88 ppm mit einer typischen geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 14.7 Hz beobachtet. Diese Resonanzen wurden mithilfe eines HC-HSQC-Spektrums eindeutig dem CH_2 -Kohlenstoffkern ($\delta(^{13}\text{C}) = 59.9$ ppm) zugeordnet (Abbildung 3.11A).

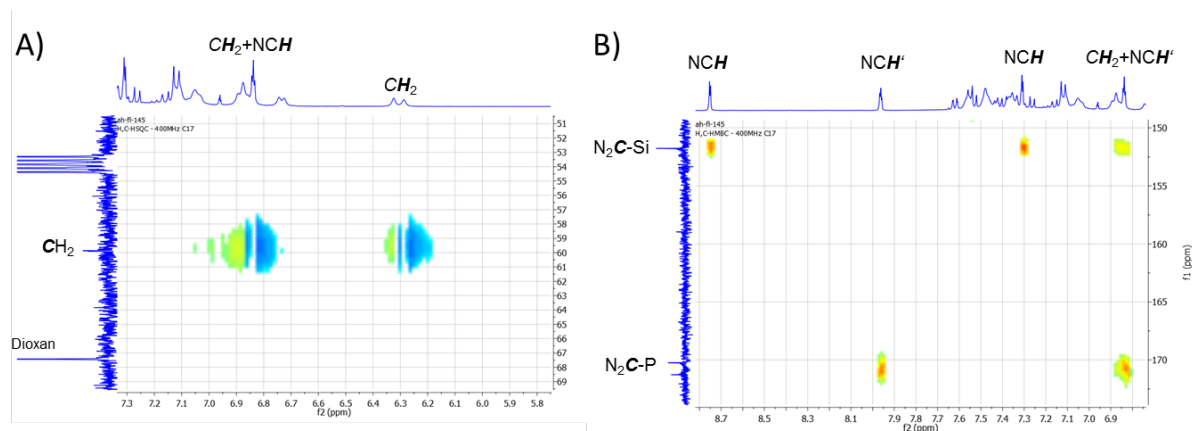


Abbildung 3.11: Ausschnitt aus dem H,C -HSQC- (A) und H,C -HMBC-Spektrum (B) von *in situ* erzeugtem **3[OTf]** in CD_2Cl_2 zur Verdeutlichung der Konnektivität der beiden Imidazoliumyl-Einheiten in **3⁺**.

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von **3**[OTf] wurden in einer konzentrierten Acetonitril-Lösung erhalten und damit durch eine Kristallstrukturanalyse der Konnektivitätsbeweis für die Struktur von Kation **3**⁺ erbracht (Abbildung 3.12). Die Molekülstruktur beinhaltet einen siebengliedrigen Heterocyclus mit einer Si–P-Einheit und einer Si–P-Bindungslänge von 2.1987(7) Å. Der Si–P-Abstand ist damit leicht verkürzt im Vergleich zur verwandten Verbindung [Me₃Si–P(IPr)],^[166] was zwei Ursachen haben könnte. Zum einen ist das Siliciumzentrum in **3**⁺ wegen der positiven Ladung stärker elektrophil, zum anderen können Ringspannungseffekte für diesen Unterschied verantwortlich sein. Hingegen liegt die beobachtete C_{NHC}–P Bindungslänge von 1.770(2) Å in einem für NHC-Phosphinidin-Addukte typischen Bereich.^[166,167]

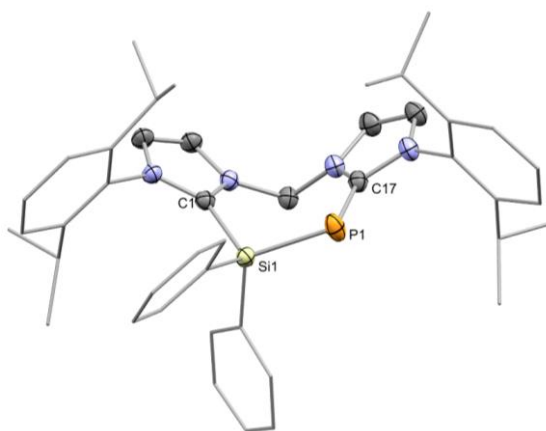


Abbildung 3.12: Molekülstruktur des Kations **3**⁺ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Die Anordnung der Atome in einem siebengliedrigen Ring hat eine starke Verzerrung des Ligandenrückgrats zur Folge. Dies lässt sich gut anhand des Neigungswinkels α zwischen den beiden Ebenen, die durch die Imidazoliumyl-Ringe definiert werden, beschreiben. Während α für **1**²⁺ 31.4° beträgt, ergibt sich für **3**⁺ mit $\alpha = 55.3^\circ$ eine deutlich stärkere Neigung. Außerdem unterscheidet sich als Folge der P-Insertion in eine der Si–NHC-Bindungen die Bindungssituation in den NCN-Einheiten der beiden Imidazoliumyl-Ringe. Die mittleren C–N-Bindungslängen im Silicium-gebundenen Ring sind mit 1.35 Å gut vergleichbar mit den C–N-Abständen in **1**²⁺ und **2**²⁺, wohingegen die mittleren d(C–N) im phosphorgebundenen Ring mit 1.37 Å etwas vergrößert sind. Dies ist möglicherweise ein Ausdruck der Beiträge der mesomeren Grenzstrukturen **3B**⁺ und **3C**⁺ zum Grundzustand von **3**⁺ (Abbildung 3.13). Diese Annahme wird ebenfalls durch die deutlichen Unterschiede zwischen den chemischen ¹³C-NMR-Verschiebungen der N₂C–P-Kohlenstoffkerne und den Kopplungskonstanten ¹J_{CP} in **3**⁺ und **2**²⁺ gestützt.

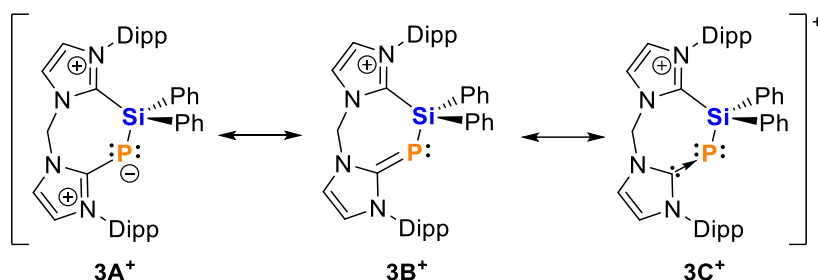


Abbildung 3.13: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen von Kation 3^+ zur Verdeutlichung möglicher Beiträge zur Bindungssituation.^[169]

3.4.2. Abgrenzung von der Reaktivität eines NHC-Silyl-Adduktes

Wie die Synthese des Kations 3^+ aus der Silicium-Spezies 1^{2+} zeigt, ist das Natrium-Salz des Phosphaethynolat-Anions ein äußerst nützliches P^- -Transferreagenz, da als Nebenprodukte lediglich ein Äquivalent eines entsprechenden Natriumsalzes sowie gasförmiges Kohlenmonoxid entstehen. Auf diesem Wege wurde von Kato et al. auch ein Amino(phosphanylidenephosphoran)-stabilisiertes Germylen erzeugt.^[170] Außerdem wurden so die NHC-Phosphinidin-Addukte $[E-P(IPr)]$ ($E = H, GePh_3, SnPh_3$) erhalten.^[167,171] Im Gegensatz dazu beobachteten Grützmacher et al. bei der Reaktion von *in situ* erzeugtem Triphenylsilylphosphaketen ($Ph_3Si-PCO$) mit dem Carben IPr nicht die Bildung von $[Ph_3Si-P(IPr)]$ wie mit den schwereren Homologen Ph_3E-PCO ($E = Ge, Sn$). Stattdessen wurde das CPO-Umlagerungsprodukt $[Ph_3Si-OPC(IPr)]$ erhalten, welches ein charakteristisches Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta(^{31}P) = 170.3$ ppm aufweist.^[167] Interessanterweise scheint also durch die Anwesenheit eines oxophilen Siliciumzentrums eine andere Reaktivität gegenüber PCO^- induziert zu werden.

In diesem Kontext ist die Übertragung von monoanionischem Phosphor von PCO^- auf das siliciumbasierte 1^{2+} besonders bemerkenswert. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde auch das Silyl-Addukt $[Ph_3Si(IPr)]OTf$ aus Ph_3SiOTf und IPr synthetisiert (Abbildung 3.14). Das Produkt wurde durch NMR-Spektroskopie und hochaufgelöste Massenspektrometrie charakterisiert und liegt in Lösung höchstwahrscheinlich mit tetrakoordinierten Siliciumzentrum vor ($\delta(^{29}Si) = -22.2$ ppm).

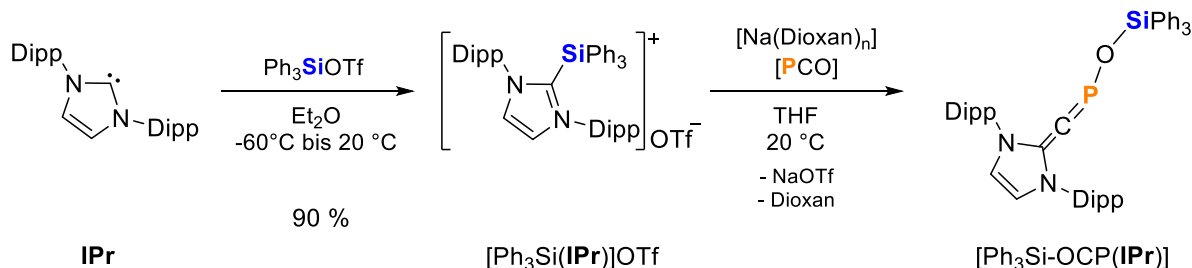


Abbildung 3.14: Synthese von $[Ph_3Si(IPr)]OTf$ und Reaktion dieser Verbindung mit $[Na(Dioxan)_n][PCO]$.

Anschließend wurde $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{IPr})]\text{OTf}$ mit NaPCO in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt und das erhaltene Produkt nach Entfernen des Lösemittels und Filtration NMR-spektroskopisch in Benzol- d_6 untersucht. Dabei wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren erhalten, die in Übereinstimmung mit der Literatur^[167] die Bildung von $[\text{SiPh}_3\text{--OPC}(\text{IPr})]$ belegten. Diese Beobachtung hebt die besonderen Eigenschaften von $\mathbf{1}^{2+}$ hervor, welche wahrscheinlich auf die Anordnung in einem cyclischen System und die zusätzliche positive Ladung zurückzuführen sind. Des Weiteren könnte der Chelateffekt mit dem bidentaten Liganden bNHC insofern eine Rolle spielen, dass eine Dissoziation von $\mathbf{1}^{2+}$ zu bNHC und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ sehr unwahrscheinlich ist. Im Gegensatz dazu ist nicht auszuschließen, dass das Addukt $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{IPr})]\text{OTf}$ in Lösung teilweise dissoziiert vorliegt, sodass die in diesem Fall beobachtete Reaktion mit PCO^- letztlich über *in situ* erzeugtes $\text{Ph}_3\text{Si--PCO}$ ablaufen könnte. Tamm et al. haben derartige Dissoziationsgleichgewichte für Lösungen von NHC-Trimethylsilyl-Addukten beschrieben, was diese Annahme stützt.^[172]

3.5. Desilylierung von $\mathbf{3}^+$ – Synthese und Charakterisierung der phosphorhaltigen Kationen $[\mathbf{4a}\text{--}\mathbf{4c}]^+$

Das Kation $\mathbf{3}^+$ kann formal als silylierter Chelatligand mit einer NHC- und einer NHC-Phosphinidin-Donor-Einheit angesehen werden. Unter der Annahme, dass wie für das Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ das Ph_2Si -Fragment unter Bildung von Dihalogendiphenylsilanen entfernt werden kann, wurde daher die Desilylierung von $\mathbf{3}^+$ mit Dichlorphosphanen untersucht. Dabei wurde unter Verwendung der Phosphane RPCl_2 ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}, \text{Cl}$) die vollständige Umwandlung von $\mathbf{3}^+$ zu neuen Spezies mit PP-Einheiten festgestellt, wie in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren durch das Verschwinden der Singulett-Resonanz für $\mathbf{3}^+$ und Erscheinen von jeweils zwei neuen Dublett-Resonanzen deutlich wurde (Abbildung 3.15). Interessanterweise ließ sich Verbindung $\mathbf{4c}[\text{OTf}]$ nicht aus $\mathbf{2}[\text{OTf}]_2$ und NaPCO erhalten, da in diesem Falle keine Reaktion beobachtet wurde. Dies ist wiederum ein Hinweis auf die höhere Elektrophilie des Siliciumzentrums in $\mathbf{1}^{2+}$.

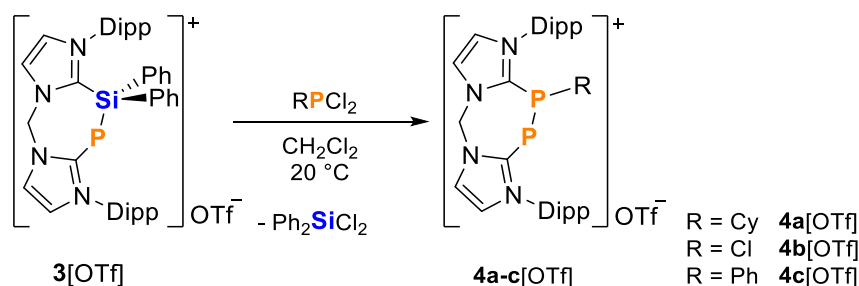


Abbildung 3.15: Desilylierung von $\mathbf{3}[\text{OTf}]$ durch die Phosphane RPCl_2 ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Cy}, \text{Ph}$) unter Bildung von $\mathbf{4a-c}[\text{OTf}]$.

Verbindung **4a**⁺ wurde mit einer Ausbeute von 85 % isoliert und mithilfe der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Im Gegensatz dazu waren Proben von **4b**⁺ und **4c**⁺ stets mit protoniertem Liganden [bNHC·2HOTf] verunreinigt. Es konnten jedoch geeignete Einkristalle von **4c**[OTf] für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Salze **4b**[OTf] und **4c**[OTf] zersetzen sich langsam in CH₂Cl₂ bzw. CD₂Cl₂ und auch nach Umkristallisation wurden Gemische von **4b-c**[OTf] und [bNHC·2HOTf] erhalten. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **4a**[OTf] diskutiert. Die Bildung der Kationen [**4a–4c**]⁺ wurde durch hochaufgelöste ESI-Massenspektrometrie belegt, wobei sich für **4a**[OTf] und **4c**[OTf] die Basissignale den Molekülionenpeaks [M-OTf]⁺ zuordnen ließen (**4c**⁺: *m/z* 607.3107, berechnet für C₃₇H₄₅N₄P₂: 607.3114; **4a**⁺: *m/z* 613.3574, berechnet für C₃₇H₅₁N₄P₂: 613.3583). Für **4b**[OTf] wurde der Molekülionenpeak [M-OTf]⁺ bei *m/z* 656.2420 (berechnet für C₃₁H₄₀N₄P₂Cl: 656.2411) mit einer relativen Intensität von ca. 20 % beobachtet. Darin deutet sich die geringere Stabilität des Chlor-substituierten **4b**⁺ an.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **4a**[OTf] in CD₂Cl₂ belegen die chemische Inäquivalenz der beiden Imidazoliumyl-Einheiten. Den Carben-¹³C-Kernen lässt sich jeweils eine Dublett von Dublett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 169.2$ ppm (*J*_{CP} = 145.2 Hz, 10.6 Hz, N₂C-P) und 151.5 ppm (*J*_{CP} = 76.2 Hz, 7.4 Hz, N₂C-PCy) zuordnen. Eine Dublett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 45.1$ ppm mit einer deutlich kleineren Kopplungskonstante ¹*J*_{CP} = 22.5 Hz kann dem phosphorgebundenen Methin-Kohlenstoffkern der Cyclohexyl-Gruppe zugeordnet werden. Für die diastereopen Protonen der Methylen-Brücke des bNHC-Liganden werden zwei deutlich getrennte Resonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 6.49$ ppm (d, ²*J*_{HH} = 14.5 Hz) und 7.25–7.31 ppm (mit anderen Signalen überlagertes Multiplett) beobachtet.

3.5.1. Diskussion der ³¹P-NMR-Spektren

Die in den ³¹P-NMR-Spektren von [**4a–4c**][OTf] beobachteten Resonanzen bei tieferem Feld sind den trikoordinierten Phosphorzentren zuzuordnen, während die Resonanzen für die zweifach-koordinierten Phosphinidinyll-Zentren bei höherem Feld erscheinen (Abbildung 3.16). Damit liegen die Signale für **4a**⁺ und **4c**⁺ bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie die Resonanzen für die drei- und zweifachkoordinierten Phosphorzentren der verwandten Spezies [(^{Cl}IPr)P–P(*Dipp*)(PMe₃)]⁺ ($\delta(^{31}\text{P}) = -62.1, -108.1$ ppm, ^{Cl}IPr = 4,5-Dichlor-IPr).^[173] Die Lage der ³¹P-Resonanzen für **4b**⁺ ist besser vergleichbar mit den Verschiebungen für das ebenfalls Chlor-substituierte P–P-Kation [(IPr)P–P(Cl)(IMes)]⁺ (138.0, –22.1 ppm).^[174] Deutliche Unterschiede sind allerdings beim Vergleich der P–P-Kopplungskonstanten von **4a–c**⁺ (¹*J*_{PP} = 454–492 Hz) mit strukturell verwandten Systemen mit P–P-Einfachbindungen festzustellen, für die deutlich kleinere ¹*J*_{PP} Werte ermittelt wurden (¹*J*_{PP} = 235–391 Hz).^[152,173–175,176] Dies könnte auf die Anordnung der P–P-Einheiten in einem starren,

cyclischen System in $[4a-4c]^+$ zurückzuführen sein, da der Betrag von $^1J_{PP}$ stark durch die interne Rotation um die P–P-Bindung beeinflusst wird.^[177]

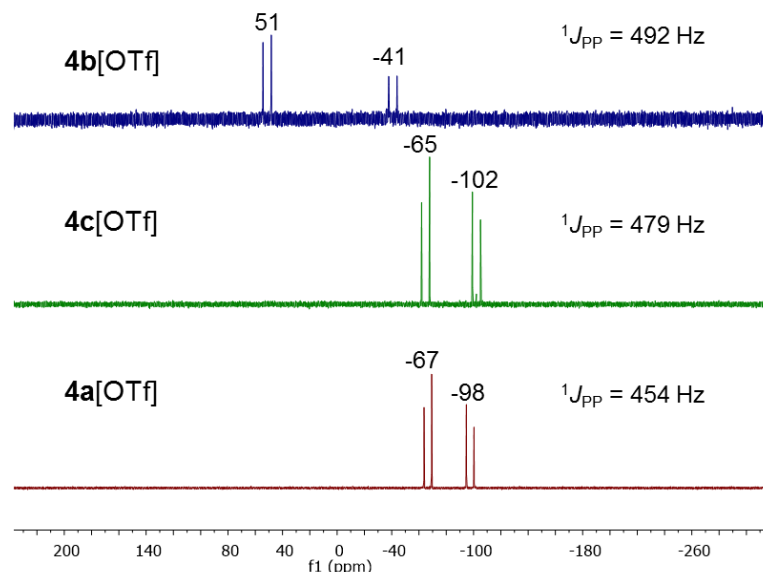


Abbildung 3.16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[4a-4c][\text{OTf}]$ mit ^{31}P -chemischen Verschiebungen in ppm.

Die für $[4a-4c]^+$ beobachteten $|^1J_{PP}|$ liegen sogar fast in der gleichen Größenordnung wie die Werte für kationische Diphosphene des Typs $[\text{RP}=\text{P}(\text{NHC})]^n+$ ($\text{R} = \text{Aryl}$, NHC^+ und $n = 1-2$) mit $|^1J_{PP}| = 543-578 \text{ Hz}$.^[173,174,178] In dieser Hinsicht könnten die Beträge der $^1J_{PP}$ von $[4a-4c]^+$ als Hinweise für partiellen Doppelbindungscharakter durch Beiträge der mesomeren Grenzstruktur $4B^+$ interpretiert werden (Abbildung 3.17). Jedoch wurden die ^{31}P -chemischen Verschiebungen für Diphosphen-Kationen des Typs $[(\text{NHC})\text{P}=\text{PR}]^n+$ bei $\delta(^{31}\text{P}) = 398-452 \text{ ppm}$ und damit bei erheblich tieferem Feld beobachtet,^[173,174,178] was dafür spricht, dass der Doppelbindungscharakter in $[4a-4c]^+$ nicht sehr ausgeprägt ist.

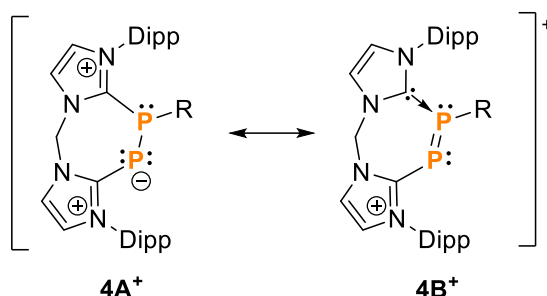


Abbildung 3.17: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen $4A^+$ und $4B^+$ der Kationen $[4a-4c]^+$.

3.5.2. Molekülstrukturen von $4a^+$ und $4c^+$

Geeignete Einkristalle von $4a[\text{OTf}]$ und $4c[\text{OTf}]$ für die Röntgendiffraktometrie wurden in konzentrierten Lösungen von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ - bzw. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ -Gemischen erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in Form gelber Stäbchen, wobei für $4a[\text{OTf}]$ die monokline

Raumgruppe $I2/a$ und für $4c[OTf]$ die triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ bestimmt wurde. Die ermittelten Molekülstrukturen der Kationen $4a^+$ und $4c^+$ bestätigen ausgehend von 3^+ den Austausch der Ph_2Si -Fragmente durch die RP-Einheiten (Abbildung 3.18). Verglichen mit der Struktur des Kations 3^+ führt die Anordnung in einem siebengliedrigen Ring mit P–P-Fragmenten in $4a^+$ und $4c^+$ zu einer noch stärkeren Verzerrung des Ligandenrückgrats. Entsprechend beläuft sich der Neigungswinkel α zwischen den beiden Imidazoliumyl-Ringen auf 57.1° für $4a^+$ und auf 70.4° für $4c^+$. Wegen des chelatisierenden bNHC-Liganden ergeben sich außerdem deutlich andere Torsionswinkel $\varphi(C_{NHC}-P2-P1-C_{NHC})$ für $4a^+$ ($\varphi = -52^\circ$) und $4c^+$ ($\varphi = -46^\circ$) als in den Molekülstrukturen von $[(IPr)P-P(Cl)(IMes)]^+$ ($\varphi = 156^\circ$)^[174] und $[(IPr)P-P(Br)(IPr)]^+$ ($\varphi = 161^\circ, 177^\circ$, zwei kristallographisch unabhängige Moleküle)^[175].

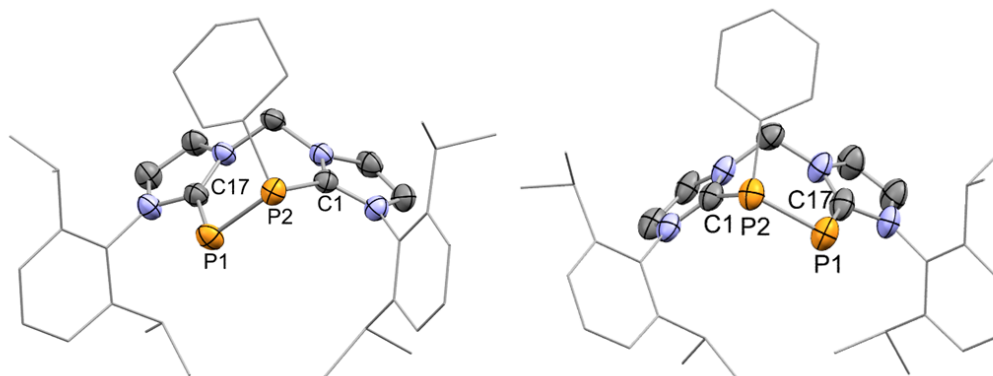


Abbildung 3.18: Molekülstruktur der Kationen $4a^+$ (links) und $4c^+$ (rechts) im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Die P–P-Bindungslängen von $2.1527(10)$ Å ($4a^+$) und $2.1561(18)$ Å ($4c^+$) liegen sehr nahe an dem ermittelten Wert für das strukturell verwandte Kation $[(^ClIPr)P-P(Dipp)(PMe_3)]^+$ ($2.151(1)$ Å).^[173] Im Gegensatz dazu implizieren die P–P-Bindungslängen in $4a^+$ und $4c^+$ hauptsächlich P–P-Einfachbindungscharakter gegenüber NHC-stabilisierten Diphosphenen mit P–P-Abständen zwischen $2.038(1)$ Å und $2.083(2)$ Å.^[173,174,178] Dies deckt sich mit den beobachteten ^{31}P -chemischen Verschiebungen in Lösung.

3.5.3. Zwei-Elektronen-Reduktion von $4b[OTf]$

Zwar konnte Verbindung $4b[OTf]$ nicht ohne Verunreinigungen in Form des protonierten Bis-Carbens $[bNHC \cdot 2HOTf]$ isoliert werden, jedoch ließen sich auch mit diesem Gemisch Untersuchungen zur Zwei-Elektronen-Reduktion von $4b^+$ vornehmen. Dies geschah in Anlehnung an die Arbeit von Schleyer und Robinson et al., in der die Synthese der neutralen Verbindungen $[(NHC)P-P(NHC)]$ (mit NHC = IPr, IMes) beschrieben wurde.^[131] In diesem Zusammenhang stellt das Kation $4b^+$ potentiell einen Vorläufer für die cyclische Spezies $[P-P(bNHC)]$ dar. Daher wurde Verbindung $4b[OTf]$ mit zwei Moläquivalenten des Reduktionsmittels KC_8 in Benzol oder 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt, wobei bereits nach

wenigen Minuten ein Farbumschlag von gelb nach tiefrot beobachtet wurde. Allerdings deutete sich bereits durch *in situ* ^1H - und ^{31}P -NMR-Messungen von Reaktionslösungen in C_6D_6 an, dass als resultierende Spezies das Umlagerungsprodukt **5** erhalten würde (Abbildung 3.19).

Nach Filtration und Kristallisation bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Reduktionsprodukt in 30 % Ausbeute als gelber Feststoff erhalten und mithilfe von NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie eindeutig als **5** identifiziert. Dieselbe Verbindung wurde aus der Reaktion des freien bNHC-Liganden mit weißem Phosphor in Toluol in 35 % Ausbeute erhalten, was ein Indiz dafür ist, dass die Reaktion tatsächlich unter Bildung der transienten Diphosphor-Spezies $[\text{P}-\text{P}(\text{bNHC})]$ ablaufen könnte. Die Versuche, dieses Intermediat bei tieferen Temperaturen abzufangen oder in Gegenwart von 1,3-Butadien zu Cycloadditionsprodukten umzusetzen, schlugen fehl und es wurde auch anhand von *in situ* NMR-spektroskopischen Messungen lediglich die Bildung von **5** beobachtet. Die Ringkontraktion und Bildung einer 4-Azadiphosphol-Einheit ist offenbar deutlich begünstigt, was wiederum die Eigenschaft des bNHC-Liganden illustriert, unter Aktivierung des Ligandenrückgrats zu reagieren.

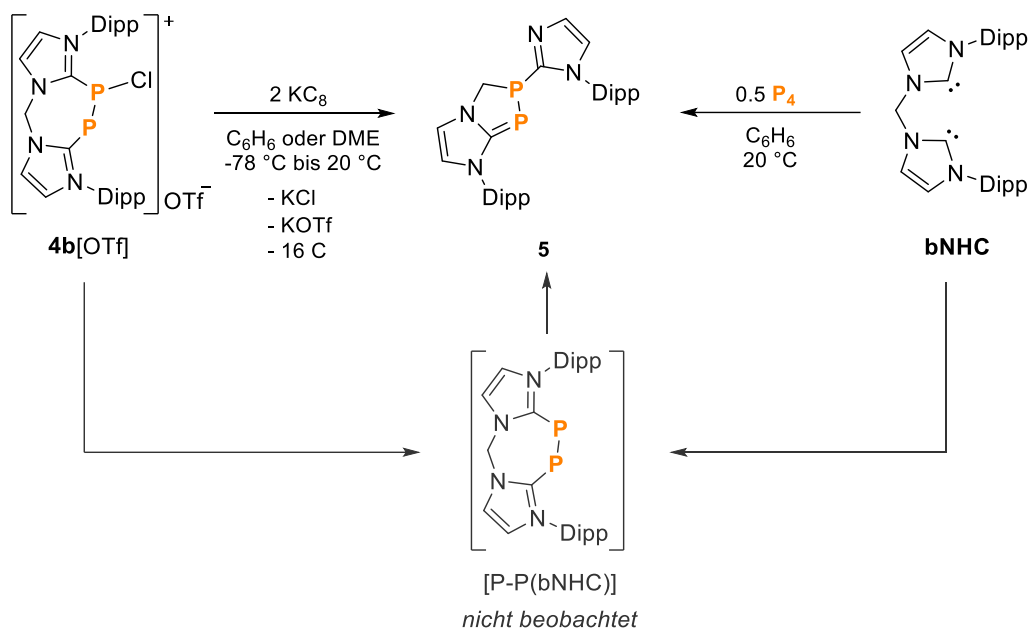
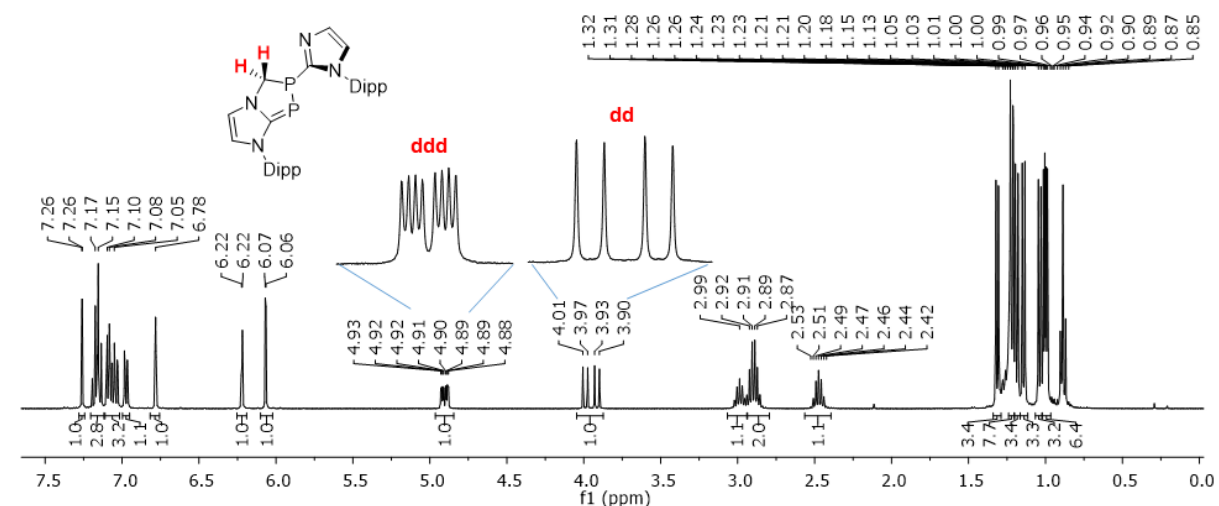


Abbildung 3.19: Synthese von Verbindung **5** durch Reduktion von **4b**[OTf] (links) oder Reaktion von **bNHC** mit weißem Phosphor (rechts). Das mögliche Intermediat $[\text{P}-\text{P}(\text{bNHC})]$ konnte nicht beobachtet oder isoliert werden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** in C_6D_6 lassen sich den drei- und zweifach-koordinierten Phosphorzentren zwei Dublett-Resonanzen bei $\delta = -12.9$ und -95.4 ppm zuordnen. Die zugehörige Kopplungskonstante $|^1J_{\text{PP}}|$ von 303 Hz liegt in einem typischen Bereich für P–P-Einfachbindungen von ähnlichen Verbindungen.^[173,174,178] Für die diastereotopen Protonen der CH_2 -Gruppe im Heterocyclus werden wegen der verschiedenen 2J - und 3J -Kopplungen mit den Phosphorkernen sowie der geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwei charakteristische Multipllett-Resonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 4.90$ und 3.95 ppm beobachtet (Abbildung 3.20).



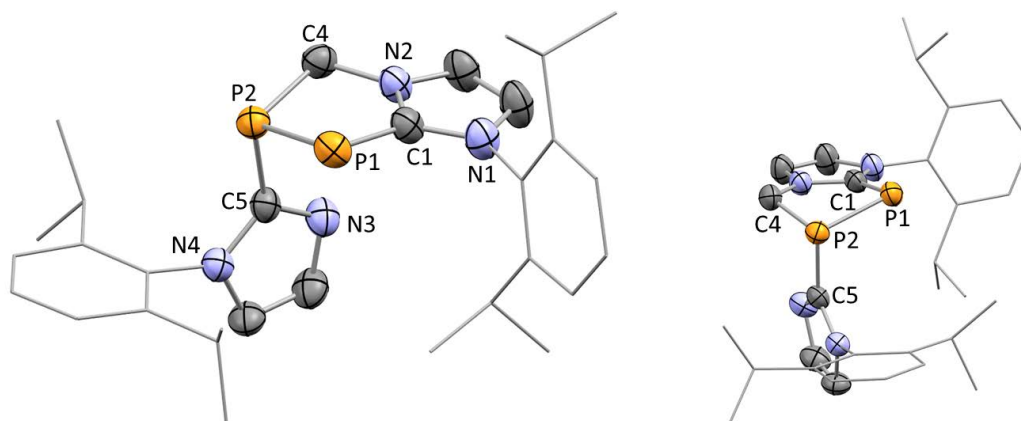


Abbildung 3.21: Molekülstruktur von **5** im Kristall (rechts: Seitenansicht). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

3.6. Fazit

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieses Kapitels, dass der Bis-Carben-Ligand bNHC erfolgreich zur Stabilisierung eines Dikations mit Ph_2Si -Fragment eingesetzt werden konnte. Anhand der selektiven P^- -Insertionsreaktion mit dem Phosphaethynolat-Anion, PCO^- , lässt sich der elektrophile Charakter des kationischen Systems belegen. Der Vergleich mit der Reaktivität eines Mono-NHC-stabilisierten Silylkations verdeutlicht dabei die besonderen Eigenschaften von $\mathbf{1}^{2+}$. Außerdem erweisen sich die siliciumhaltigen Spezies $\mathbf{1}^{2+}$ und $\mathbf{3}^+$ aufgrund der gegebenen Möglichkeit zur Desilylierung als geeignete Vorläufer für neuartige heterocyclische Verbindungen. Die Beobachtung der hohen Neigung der bNHC-basierten Systeme unter Aktivierung des Ligandenrückgrats zu reagieren legt allerdings nahe, dass der bNHC-Ligand nicht optimal zur Erzeugung starker, kationischer Lewis-Säuren geeignet ist.

4. Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Lewis-Acidität von siliciumbasierten Polykationen

4.1. Einleitung

Silyliumionen der allgemeinen Form R_3Si^+ (R = Alkyl, Aryl) sind als Lewis-Supersäuren und Katalysatoren in der organischen Synthese bereits etabliert.^[64–66] Berechnungen zufolge sind Si^{IV} -Dikationen der allgemeinen Form R_2Si^{2+} deutlich stärkere Lewis-Säuren ($FIA(F_2Si^{2+}) = 2167 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[122] jedoch sind solche Dikationen in kondensierter Phase unbekannt. Einzig in massenspektrometrischen Untersuchungen konnten bisher H_2Si^{2+} und F_2Si^{2+} erzeugt und nachgewiesen werden.^[123,124] Als noch stärkere Lewis-Säuren sind die trikationischen Spezies R_3Si^{3+} einzuordnen ($FIA(FSi^{3+}) = 3274 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[122] wobei es bisher keinerlei experimentelle Nachweise für solche Triationen gibt. Tatsächlich sind die berechneten Potentialkurven für das Quasimolekül HSi^{3+} repulsiv und auch Untersuchungen von Kollisionen von Si^{3+} und Wasserstoffatomen in Ionenstrahlen ergaben keine Hinweise für die Bildung von HSi^{3+} .^[180]

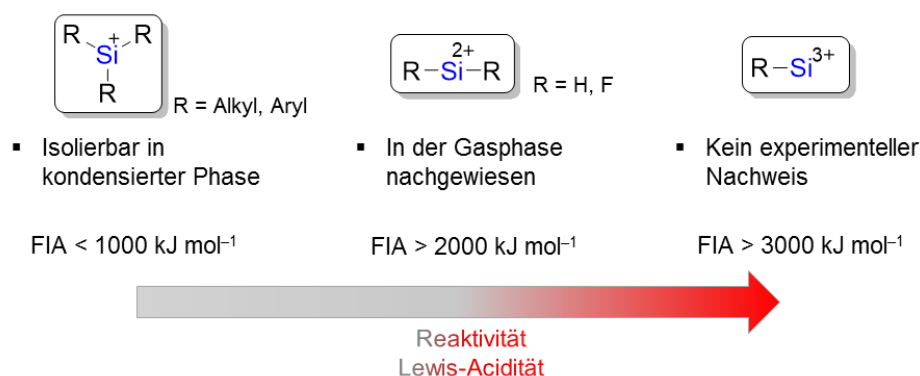


Abbildung 4.1: Übersicht über ausgewählte Forschungsergebnisse zu molekularen siliciumbasierten Polykationen im Kontext der Lewis-Acidität mit berechneten Fluoridionenaffinitäten (FIA).

Zwar stellt die Erhöhung der positiven Ladung von molekularen Siliciumkationen eine naheliegende Strategie zur Steigerung der Lewis-Acidität dar, allerdings müssen diese hochreaktiven Spezies offensichtlich in kondensierter Phase zusätzlich stabilisiert werden. In diesem Kapitel wird die Frage beantwortet, ob durch die Stabilisierung von siliciumbasierten Polykationen mit einem Terpyridin-Liganden neuartige Lewis-Supersäuren synthetisch zugänglich sind (Abbildung 4.2). Ferner wird untersucht, welche Auswirkungen die höhere Koordination der Siliciumzentren auf die Lewis-sauren Eigenschaften dieser kationischen Spezies hat.

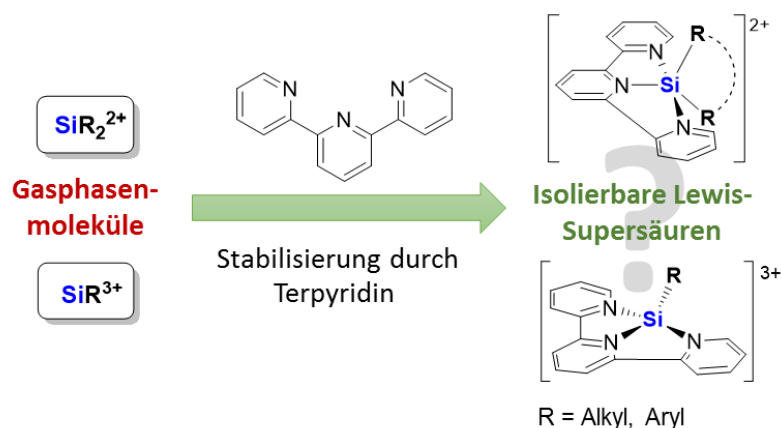


Abbildung 4.2: Schematische Übersicht zur Stabilisierung von siliciumbasierten Polykationen mit einem Terpyridin-Liganden.

4.1.1. Stabilisierung von siliciumbasierten Polykationen durch externe Donoren

Die extreme Zunahme der Reaktivität und der Lewis-Acidität beim Übergang von R_4Si über R_3Si^+ und R_2Si^{2+} zu RSi^{3+} lässt sich auf die Abnahme der Koordinationszahl, die steigende positive Ladung und den zunehmenden Elektronenmangel am Silicium (nur ein Valenzelektronenpaar in RSi^{3+}) zurückführen. Diesem Trend kann durch die Stabilisierung mithilfe von externen Donoren entgegengewirkt werden, wodurch allerdings die Elektrophilie und Lewis-Acidität sinken. Während die Isolierung freier Silyliumkationen in kondensierter Phase aufgrund der hohen Lewis-Acidität dieser trivalenten Spezies bereits eine Herausforderung darstellt, wurden zahlreiche stabile Silylium-Addukte mit neutralen Donoren beschrieben, unter anderem mit Phosphanen, Phosphanoxiden und Pyridinen.^[48,181] Insbesondere Pyridin- und Polypyridyl-Liganden eignen sich auch zur Stabilisierung von Silicium-Polykationen und bereits 1973 wurde das Bromid-Salz des 2,2'-Bipyridin-stabilisierten Tetrakations $[Si(bipy)_3]^{4+}$ isoliert.^[182] Seitdem wurden zahlreiche homo- und heteroleptische Siliciumkomplexe mit Bipyridin-, Phenanthrolin- oder Terpyridin-Liganden beschrieben, wobei es sich hauptsächlich um hexakoordinierte und di- oder tetrakationische Spezies handelt.^[183,184] Aufgrund ihrer hohen Stabilität, auch gegenüber Wasser, eignen sich manche dieser Verbindungen sogar für biologische Studien. Darin äußert sich jedoch auch die reduzierte Lewis-Acidität – die Koordinationssphäre des Siliciums in den hexakoordinierten Komplexen ist „gesättigt“.

In der Literatur finden sich hingegen nur wenige Beispiele für polykationische, aber nur vier- oder fünffach koordinierte Komplexe des Siliciums. Durch Austausch der zwei Iod-Substituenten eines 1,1-Diiodo-1*H*-silols gegen NHCs gelang Filippou et al. die Synthese des bis(NHC)-stabilisierten Dikations 6^{2+} (Abbildung 4.3).^[141] Burford et al. beschrieben die Bildung des dikationischen Komplexes $[Me_2Si(DMAP)_2]^{2+}$ ausgehend von $Me_2Si(OTf)_2$ und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP).^[185]

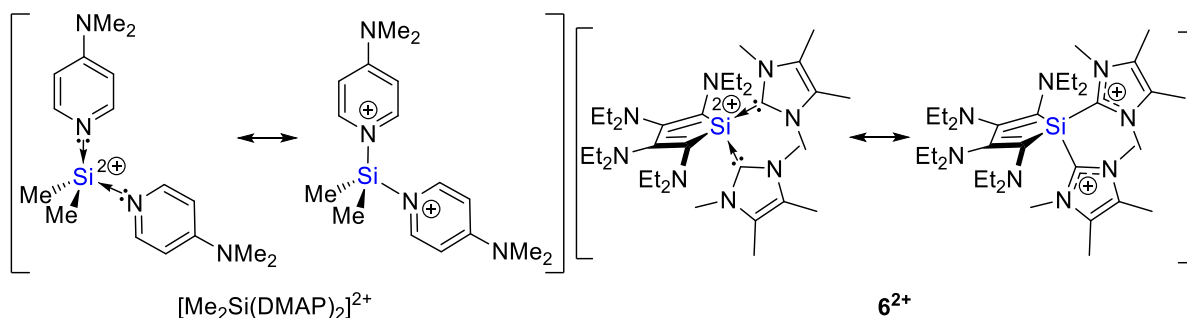


Abbildung 4.3: Strukturformeln literaturbekannter Dikationen, die vierfach koordinierte Silicium(IV)atome enthalten, mit ausgewählten mesomeren Grenzstrukturen zur Verdeutlichung der Delokalisierung der positiven Ladungen auf die Liganden.

Die in Abbildung 4.3 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen verdeutlichen die Delokalisierung der positiven Ladungen über die Liganden. Die Verbindungen lassen sich somit auch als silylierte Bis(pyridinium)- bzw. Bis(imidazolium)-Derivate auffassen, was die Verringerung des elektrophilen Charakters der Si-Zentren durch die Koordination andeutet. Tatsächlich ist die Beschreibung der Bindungssituation für viele Donor-stabilisierte Hauptgruppenelement-Verbindungen Gegenstand von Diskussionen, wobei vor allem über die Verwendung dativer Bindungen debattiert wurde.^[186]

Die Verwendung von Terpyridin (terpy) als Ligand für Silicium(IV) wurde bisher für das homoleptische Komplexkation $[\text{Si}(\text{terpy})_2]^{4+}$ dokumentiert (Abbildung 4.4).^[184] Der hexakoordinierte Komplex ist trotz der hohen positiven Ladung wasserstabil, was wiederum auf die gesättigte Koordinationssphäre des Siliciums zurückzuführen ist. Allerdings wurden mit dem terpy-Liganden auch Lewis-saure p-Block-Verbindungen synthetisiert. So hat sich das vierfach koordinierte Phosphor(III)kation $[\text{PhP}(\text{terpy})]^{2+}$ als relativ starke Lewis-Säure und als aktiver Katalysator für Hydrodefluorierungen und Allylierungen von C–F-Bindungen herausgestellt.^[162,163]

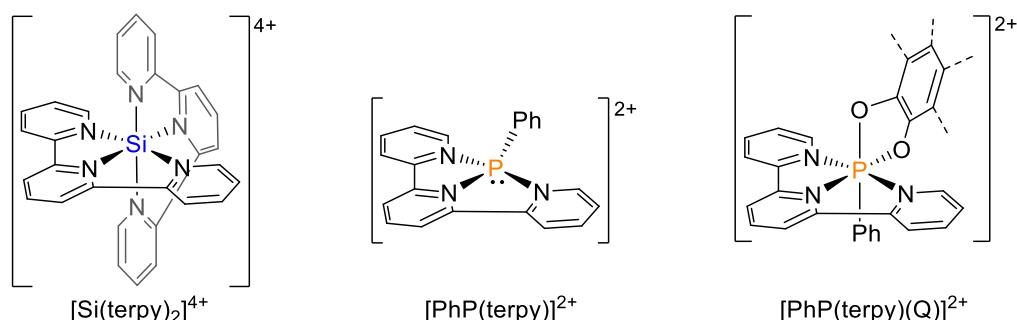


Abbildung 4.4: Ausgewählte kationische Komplexe des Terpyridin-Liganden mit p-Block-Elementen.

Durch Oxidation mit *o*-Benzochinon-Derivaten zu den P(V)-Spezies $[\text{PhP}(\text{terpy})(\text{Q})]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$) wurden hexakoordinierte Komplexe mit koordinativ gesättigten Phosphorzentren erhalten (Abbildung 4.4).^[187] Für diese Komplexkationen wird daher

angenommen, dass ihre Lewis-Acidität auf den elektrophilen Kohlenstoffzentren des terpy-Ligandenrückgrats beruht.

4.2. Quantenchemische Untersuchungen zur Lewis-Acidität der Kationen R_2Si^{2+} und ihrer Terpyridinkomplexe

Eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten dikationischen Systeme ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Neben dem Kation Ph_2Si^{2+} wurden auch die Silafluoren- und Silacyclobutan-basierten Spezies $C_{12}H_8Si^{2+}$ und $(CH_2)_3Si^{2+}$ für die Untersuchungen ausgewählt, da die Eingliederung der Siliciumatome in den gespannten Ringsystemen eine zusätzliche Steigerung der Lewis-Acidität induzieren kann.^[29–31]

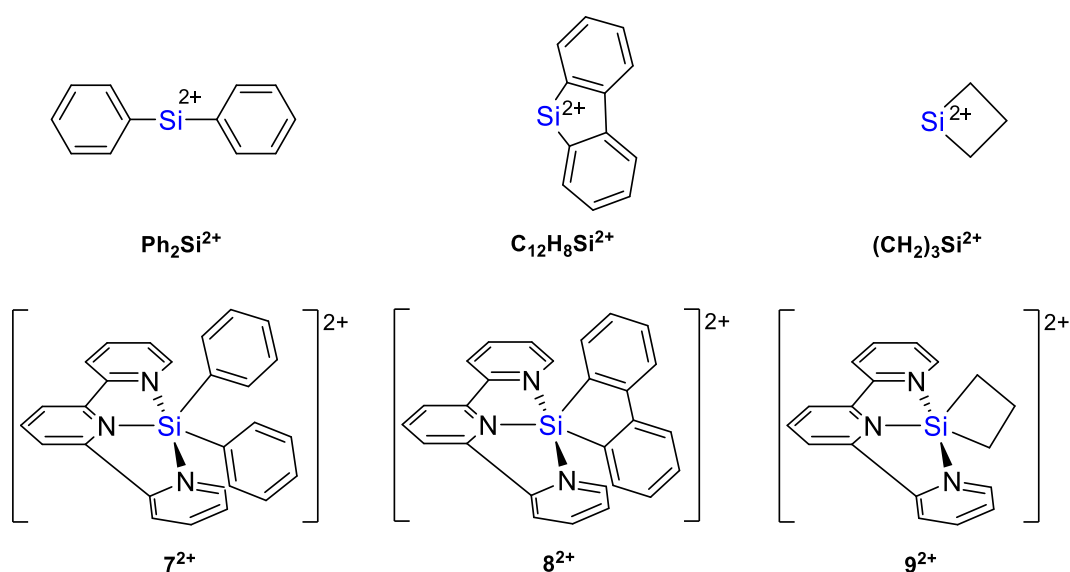


Abbildung 4.5: Strukturformeln der Kationen R_2Si^{2+} (oben) und ihrer Terpyridinkomplexe $[R_2Si(terpy)]^{2+}$ (unten), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

4.2.1. Fluoridionenaffinitäten

Um den Einfluss der Koordination eines terpy-Liganden an die Dikationen R_2Si^{2+} auf die Lewis-Acidität zu untersuchen, wurden die Fluoridionenaffinitäten dieser Spezies berechnet. In Anlehnung an die Arbeiten von Greb et al.^[57] geschah dies mithilfe von DFT-basierten Methoden und unter Verwendung des TMS-Referenzsystems^[56,57] (vgl. Tabelle 1.1). Die detaillierte Vorgehensweise wird im experimentellen Teil in Kapitel 6.3.1 beschrieben.

Tabelle 4.1: Berechnete Fluoridionenaffinitäten (FIA) und solvatationskorrigierte FIA_{solv} der Kationen R_2Si^{2+} und ihrer Terpyridinkomplexe in $kJ\ mol^{-1}$.

	Ph_2Si^{2+}	7^{2+}	$C_{12}H_8Si^{2+}$	8^{2+}	$(CH_2)_3Si^{2+}$	9^{2+}
FIA ^[a]	1459	934	1541	982	1622	1000
FIA_{solv} ^[b]	673	263	767	306	691	296

[a] B3LYP-D3BJ/def2svp//PW6B95-D3BJ/def2qzvpp [b] B3LYP-D3BJ/def2svp, C-PCM in CH_2Cl_2 .

Erwartungsgemäß zeigte sich, dass die Dikationen R_2Si^{2+} ($FIA > 1450 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich stärkere Lewis-Säuren darstellen als die Silyliumionen R_3Si^+ ($700\text{--}950 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $R = \text{Alkyl, Aryl}$)^[11,68]. Gegenüber der FIA von Ph_2Si^{2+} sind die Werte für $C_{12}H_8Si^{2+}$ und $(CH_2)_3Si^{2+}$ erhöht, was auf die in den Strukturen enthaltenen gespannten Silacyclen zurückgeführt werden kann. Mit dem Übergang zu den terpy-ligierten R_2Si^{2+} -Spezies sinken die FIA zwar um 35–40 % verglichen mit den „freien“ R_2Si^{2+} , allerdings liegen die FIA trotzdem noch deutlich über dem durch SbF_5 vorgegebenen Grenzwert von 500 kJ mol^{-1} (Tabelle 4.1). Für die FIA von Kationen in der Gasphase sind große Beiträge von elektrostatischer Anziehung und Ladungsneutralisation zu erwarten,^[11] weswegen auch solvatationskorrigierte FIA (FIA_{solv}) in CH_2Cl_2 mithilfe von CPCM^[188,189] (engl. *conductor-like polarizable continuum model*) ermittelt wurden. Sowohl für R_2Si^{2+} als auch $[R_2Si(terpy)]^{2+}$ wurde dabei eine deutliche Dämpfung der FIA_{solv} konstatiert. Eine Möglichkeit zur Visualisierung der verringerten positiven Teilladung um die Siliciumzentren in den Terpyridinkomplexen ist die Projektion der elektrostatischen Potentiale auf die bei $0.025 \text{ e}^- \text{ Bohr}^{-3}$ begrenzte Isoelektronendichte-Oberfläche (Abbildung 4.6). Dabei werden Regionen der Ionenoberfläche mit hohem Potential (hohe positive Teilladung) blau dargestellt, während die Delokalisierung der positiven Ladungen durch die terpy-Liganden Bereiche mit niedrigem Potential (geringere positive Teilladung) zur Folge hat. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt um die Siliciumzentren.

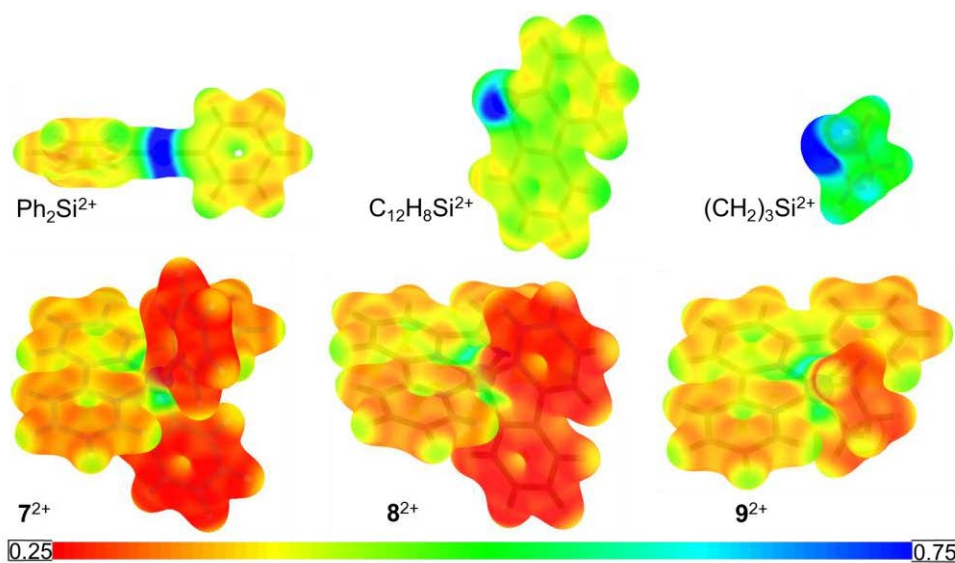


Abbildung 4.6: Projektion der berechneten elektrostatischen Potentiale (B3LYP-D3BJ/def2svp) auf die bei $0.025 \text{ e}^- \text{ Bohr}^{-3}$ begrenzte Isoelektronendichte-Oberfläche der Kationen R_2Si^{2+} (oben) und ihrer terpy-Komplexe $[R_2Si(terpy)]^{2+}$ (unten). Blaue Farbgebung für hohes positives Potential, rote Farbgebung für geringeres Potential.^[190,191]

4.2.2. Vergleich mit Tris(pyridin)-Modellkomplexen

Um abzuschätzen, inwiefern die geometrischen Einschränkungen durch den relativ starren Chelatliganden Terpyridin die Lewis-Acidität der Dikationen $[\text{R}_2\text{Si}(\text{terpy})]^{2+}$ beeinflussen, wurden auch die Minimumsgeometrien und FIA der entsprechenden Tris(pyridin)komplexe 7_{py}^{2+} , 8_{py}^{2+} und 9_{py}^{2+} ermittelt (Abbildung 4.7). Offensichtlich bestehen nur relativ geringe geometrische Unterschiede zwischen den berechneten Molekülstrukturen der Terpyridin- und Tris(pyridin)-Spezies. Entsprechend wurden auch vergleichbare Werte für die Fluoridionenaffinitäten erhalten. Dies lässt sich durch die Analyse der zugrundeliegenden Geometrien begründen: Das Strukturmotiv für die pentakoordinierten Komplexkationen $[\text{R}_2\text{SiL}_3]^{2+}$ ist die trigonale Bipyramide, wohingegen die hexakoordinierten Fluoridaddukte $[\text{R}_2\text{SiL}_3\text{F}]^+$ eine (pseudo)oktaedrische Geometrie einnehmen. Beide Anordnungen lassen sich ohne eine starke Verzerrung mit den Terpyridin-Liganden realisieren, weswegen ähnliche Ergebnisse wie mit drei Pyridin-Liganden erhalten werden (vgl. Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8).

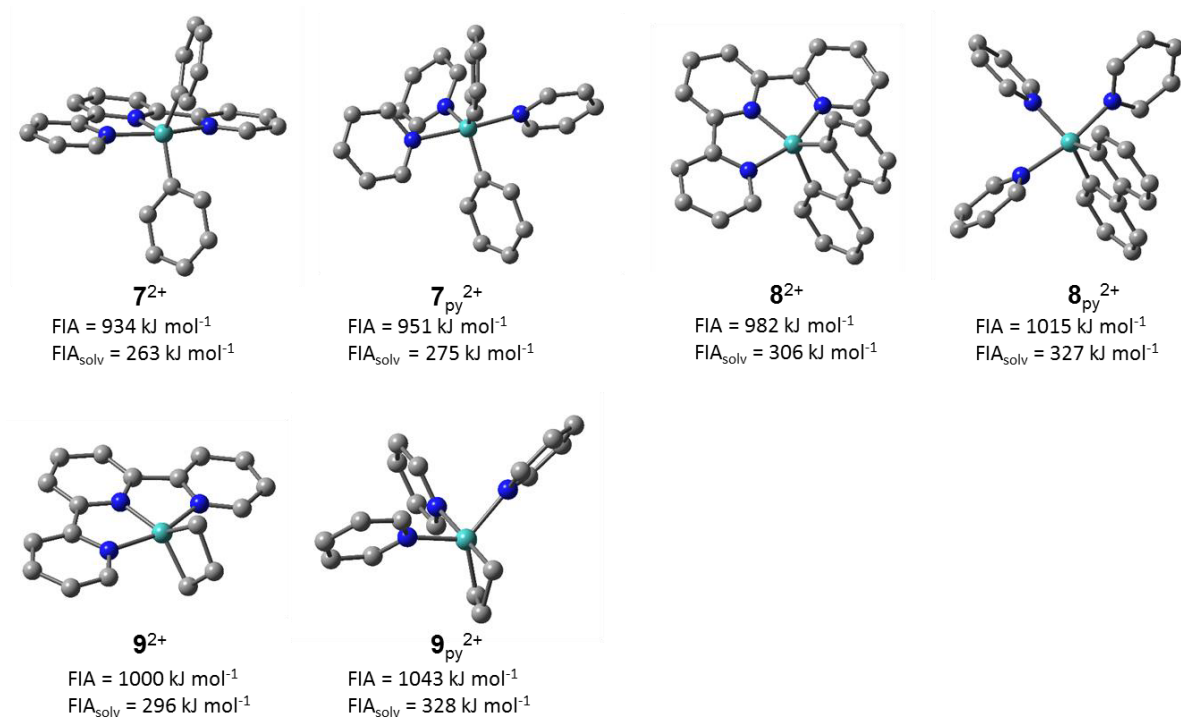


Abbildung 4.7: Geometrie-optimierte Molekülstrukturen der Komplexe $[\text{R}_2\text{Si}(\text{terpy})]^{2+}$ und der Tris(pyridin)komplexe $[\text{R}_2\text{Si}(\text{py})_3]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Ph}$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3$, C_{12}H_8) (B3LYP-D3BJ/def2-SVP) mit berechneten FIA und FIA_{solv}.

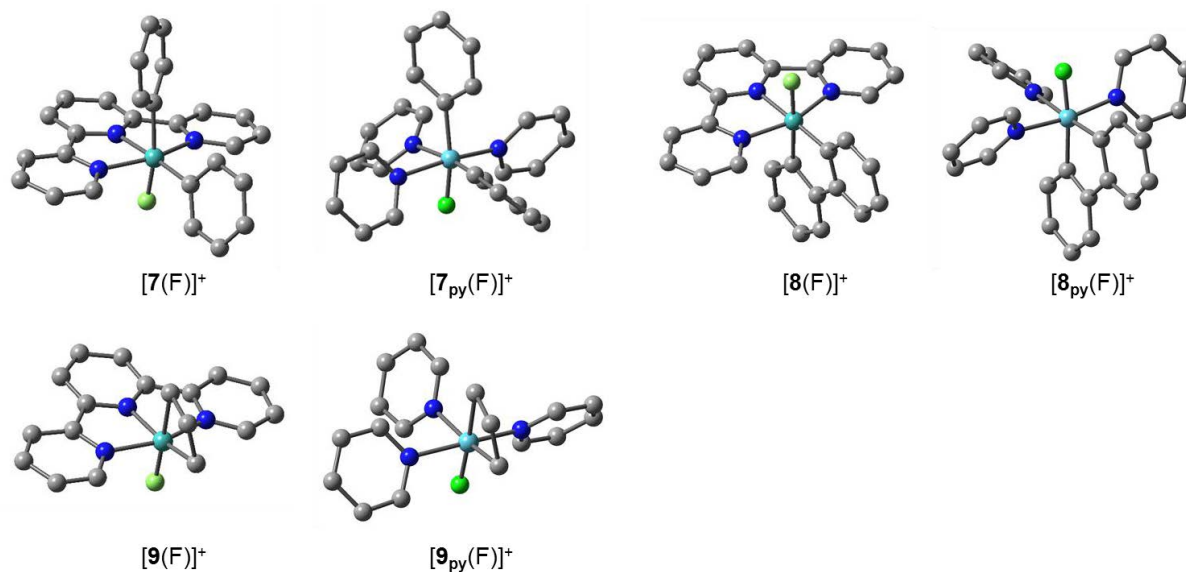


Abbildung 4.8: Geometrie-optimierte Molekülstrukturen der Fluoridaddukte $[\text{R}_2\text{Si}(\text{terpy})(\text{F})]^+$ und $[\text{R}_2\text{Si}(\text{py})_3(\text{F})]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3$, C_{12}H_8) (B3LYP-D3BJ/def2-SVP).

4.3. Experimentelle Untersuchung der Komplexsalze 7–9[OTf]₂

Motiviert durch die hohen Fluoridionenaffinitäten der Komplexkationen 7^{2+} , 8^{2+} und 9^{2+} wurde die Entwicklung einer Synthesevorschrift zur Isolierung von Salzen dieser Spezies angestrebt.

4.3.1. Silanbis(triflate) als Vorläuferverbindungen

Das Triflat-Salz des Phosphordikations $[\text{PhP}(\text{terpy})]^{2+}$ wurde erst vor kurzem von Stephan et al. aus Dichlorphenylphosphan (PhPCl_2) und terpy in Gegenwart von TMSOTf als Chloridakzeptor synthetisiert.^[162] Versuche im Rahmen dieser Arbeit auf entsprechendem Wege terpy-stabilisierte Siliciumkomplexe zu isolieren schlugen fehl. Womöglich lässt sich Cl^- aufgrund der hohen Lewis-Acidität entstehender kationischer Spezies nicht vollständig mithilfe von TMSOTf abstrahieren. Daher wurden Silanbis(triflate) als mögliche Vorläuferverbindungen synthetisiert. Silantriflate lassen sich durch Spaltung von Silicium–Element-Bindungen mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf) generieren, wobei sich vor allem Phenylsilane als hervorragende Ausgangsmaterialien herausgestellt haben.^[42,43] Um für kleine Ansatzgrößen das Risiko einer Kontamination durch Feuchtigkeit zu minimieren, bietet sich eine andere Syntheseroute, bestehend aus der Reaktion von Chlorsilanen mit Silbertriflat (AgOTf) an. Dabei wird schwerlösliches AgCl gebildet, das einfach von der flüssigen Phase abgetrennt werden kann. Daher wurden die Vorläuferverbindungen $\text{R}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ in dieser Arbeit durch die Reaktion der entsprechenden Dichlorsilane R_2SiCl_2 mit zwei Äquivalenten AgOTf unter Lichtausschluss synthetisiert (Abbildung 4.9).

Durch Filtration und Entfernung des Lösungsmittels ließen sich die Organosilanbis(triflate) isolieren. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ ^[46] und $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OTf})_2$ ^[31] wurden so nach Literaturvorschriften

dargestellt und die Reinheit NMR-spektroskopisch überprüft. 9-Silafluorenylbis(triflat) ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Si}(\text{OTf})_2$) wurde hingegen noch nicht in der Literatur beschrieben und daher mithilfe der NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die Verbindung wurde in 85 % Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert und besitzt einen Schmelzpunkt von 72–74 °C. Den Triflat-Substituenten lässt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Singulett-Resonanz bei $\delta(^{19}\text{F}) = -75.9$ ppm zuordnen und im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -17.9$ ppm beobachtet.

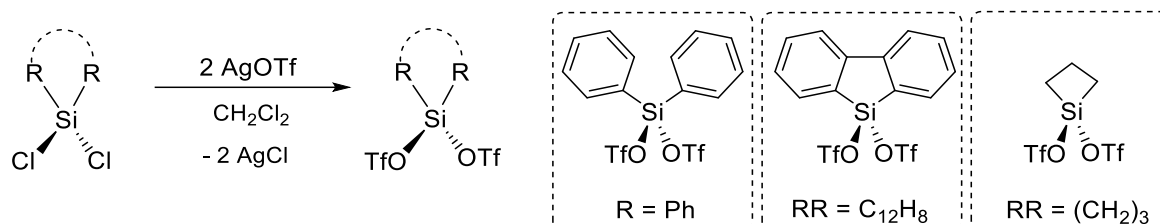


Abbildung 4.9: Synthese der Silanbis(triflate), die in dieser Arbeit als Vorläufer für Terpyridin-stabilisierte Dikationen dienen, aus Dichlorsilanen und Silber(I)triflat.

Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer *n*-Hexan-Lösung bei –20 °C erhalten, wobei die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form farbloser Stäbchen kristallisiert. In der Molekülstruktur besitzt das Siliciumzentrum wegen der starren Silafluorenyl-Einheit eine verzerrt tetraedrisch Umgebung ($\text{C1-Si-C1}' = 96.21(14)^\circ$ und $\text{O1-Si-C1} = 118.61(8)^\circ$, Abbildung 4.10). Die Bindungsabstände zu den Kohlenstoffatomen und jeweils einem der Sauerstoffatome der Triflate betragen $d(\text{Si-C}) = 1.827(2)$ Å und $d(\text{Si-O}) = 1.6786(16)$ Å.

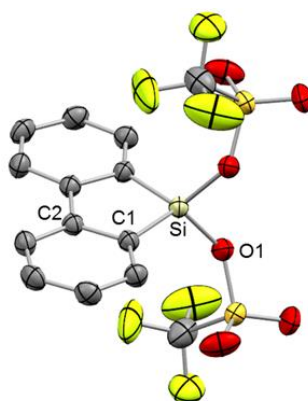


Abbildung 4.10: Molekülstruktur von 9-Silafluorenylbis(triflat) ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Si}(\text{OTf})_2$) im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

4.3.2. Synthese und Charakterisierung

Aus den $\text{R}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ -Vorläufern wurden die Komplexsalze $7[\text{OTf}]_2$, $8[\text{OTf}]_2$ und $9[\text{OTf}]_2$ durch die Reaktion mit Terpyridin in Et_2O ($\text{R} = \text{Ph}$) bzw. CH_2Cl_2 ($\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3$, C_{12}H_8) mit

Ausbeuten von 73–93% erhalten (Abbildung 4.11). Die Verbindungen sind in CH_3CN löslich, während lediglich $8[\text{OTf}]_2$ ebenfalls in CH_2Cl_2 löslich ist. Die Charakterisierung geschah mithilfe der NMR- und IR-Spektralanalyse, Elementaranalyse sowie Röntgendiffraktometrie.

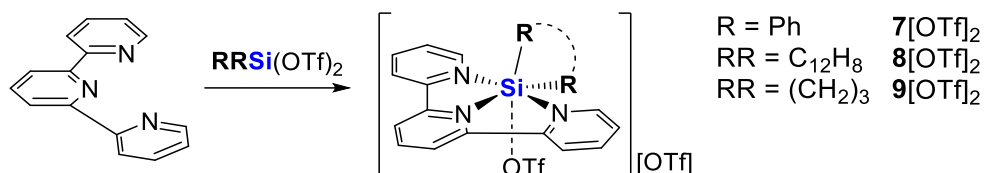


Abbildung 4.11: Synthese der Komplexsalze $7[\text{OTf}]_2$, $8[\text{OTf}]_2$ und $9[\text{OTf}]_2$ aus Silanbistriflaten und Terpyridin.

Die gemessenen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in CD_3CN deuten darauf hin, dass das Siliciumzentrum in 7^{2+} pentakoordiniert ist, während 8^{2+} und 9^{2+} durch Wechselwirkungen mit den Triflat-Anionen hexakoordiniert vorliegen (Tabelle 4.2).^[192] Allerdings lassen ^{19}F -NMR-Spektren erkennen, dass die Si–OTf-Wechselwirkungen in Lösung labil sind und es werden Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -78.8$ bis -79.6 ppm beobachtet. Entsprechend besitzen die Dikationen laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Lösung eine hohe Symmetrie.

Tabelle 4.2: ^{29}Si - und ^{19}F -NMR chemische Verschiebungen der Komplexsalze in CD_3CN (δ in ppm).

Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{19}\text{F})$
$7[\text{OTf}]_2$	–69.1	–79.2
$8[\text{OTf}]_2$	–131.2	–78.8
$9[\text{OTf}]_2$	–124.3	–79.6

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ - ($7[\text{OTf}]_2$, $9[\text{OTf}]_2$) und CH_2Cl_2 -Lösungen ($8[\text{OTf}]_2$) erhalten. In Übereinstimmung mit den NMR-Daten in Lösung sind die Siliciumzentren in den Festkörperstrukturen penta- (7^{2+}) bzw. hexakoordiniert ($[8(\text{OTf})]^+$, $[9(\text{OTf})]^+$, Abbildung 4.12). Die Si–OTf-Abstände von 1.9598(16) Å ($8[\text{OTf}]_2$) und 1.865(5) Å ($9[\text{OTf}]_2$) deuten auf die relativ starke Wechselwirkung mit den Anionen in diesen Fällen hin. Dies lässt sich durch die Einbindung der Siliciumatome in die gespannten Silafluoren- und Silacyclobutan-Ringsysteme in 8^{2+} und 9^{2+} erklären, wodurch der sterische Anspruch der Substituenten gesenkt und die Lewis-Acidität am Silicium gesteigert wird. Eine derartige „Ringspannungs-induzierte“ Lewis-Acidität wurde in der Literatur für einige Silacyclobutan-Derivate konstatiert und diskutiert.^[193] Tatsächlich verringern sich die C–Si–C-Bindungswinkel beim Übergang von 7^{2+} ($122.51(17)^\circ$) über 8^{2+} ($89.71(10)^\circ$) zu 9^{2+} ($76.4(3)^\circ$) deutlich. Die mittleren Stickstoff-Donoratome N2 der Terpyridin-Liganden weisen kürzere Abstände zu den Silicium-Zentralatomen auf (1.845–1.901 Å), wohingegen die N–Si-Abstände für die äußeren Pyridyl-Einheiten zwischen 1.958 und 1.992 Å betragen. Die Geometrie der starren Terpyridin-Liganden wird durch die

unterschiedlichen Koordinationsgeometrien nur schwach verzerrt, was sich in der geringen Variationsbreite der N–Si–N-Winkel (80–81.5° bzw. 158–163°) äußert.

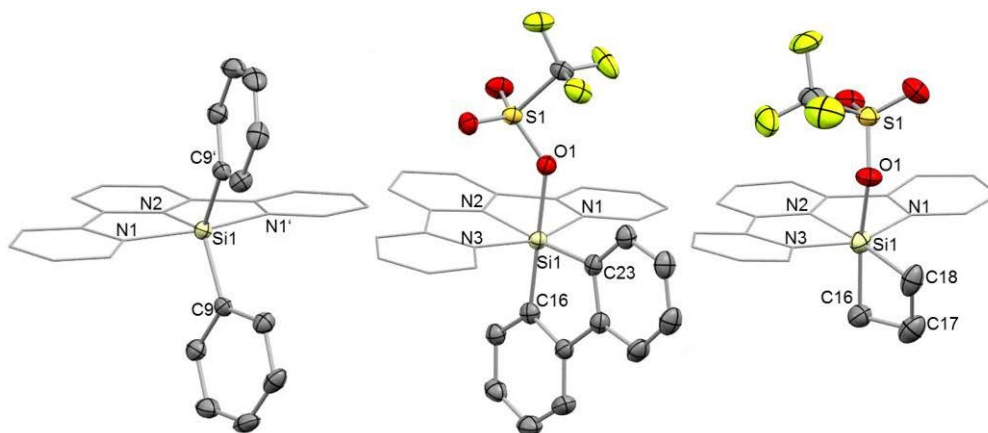


Abbildung 4.12: Molekülstrukturen der Kationen 7^{2+} , $[8(OTf)]^+$, $[9(OTf)]^+$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

4.3.3. Experimentelle Lewis-Aciditätsbestimmung

Konkurrenzexperimente mit SbF_6^-

Die Lewis-Superacidität der Dikationen 7^{2+} , 8^{2+} und 9^{2+} wurde experimentell durch Konkurrenzexperimente mit SbF_6^- bestätigt. Dazu wurden Gemische der entsprechenden Triflatsalze und $[PPh_4][SbF_6]$ in CD_3CN gelöst und die Reaktionen NMR-spektroskopisch verfolgt. ^{19}F -NMR-Spektren bewiesen in allen Fällen die Fluoridabstraktion von SbF_6^- und die Bildung von Spezies mit SiF-Einheiten (Abbildung 4.13).

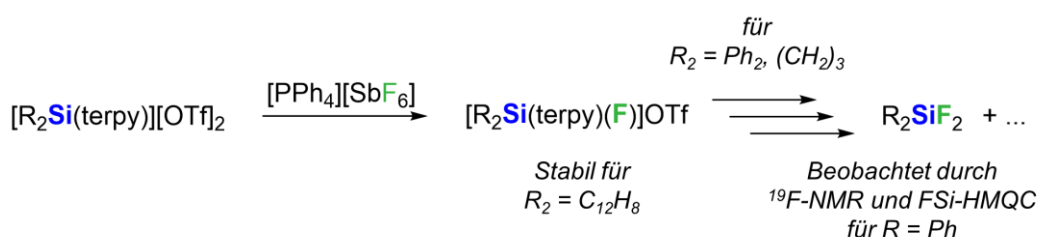


Abbildung 4.13: Experimente zur Fluoridabstraktion von SbF_6^- durch die Triflatsalze der Kationen 7^{2+} , 8^{2+} und 9^{2+} zur experimentellen Bestätigung der Lewis-Superacidität.

Mit $7[OTf]_2$ wurde dabei die Bildung von Ph_2SiF_2 beobachtet ($\delta(^{19}F)$ –142.9 ppm, $^1J_{SiF} = 291$ Hz).^[194] Diese Beobachtung ist analog zur Reaktion des Phosphorkations $[PhP(terpy)]^{2+}$ mit F^- -Quellen unter Bildung von $PhPF_2$.^[162] Hingegen konnten die Produkte der Reaktion von $9[OTf]_2$ nicht eindeutig identifiziert werden. In der Literatur wurde über Ringspaltungsreaktionen bei der Umsetzung von 1,1-Difluorsilacyclobutan mit Kaliumfluorid berichtet.^[195] Aus diesem Grund ist die gespannte Silacyclobutaneinheit unter den

Reaktionsbedingungen wahrscheinlich nicht stabil. Bei der Reaktion von $\mathbf{8}[\text{OTf}]_2$ mit SbF_6^- entsteht unter anderem das stabile Kation $[\mathbf{8}(\text{F})]^+$ ($\delta(^{29}\text{Si}) -135.9$ ppm, $\delta(^{19}\text{F}) -112.5$ ppm, $^1J_{\text{SiF}} = 224$ Hz), welches unter Verwendung von 1-Fluoradamantan als Fluoridquelle isoliert werden konnte und daher in Kapitel 4.6.2 beschrieben wird.

Lewis-Aciditätsbestimmung mit der Gutmann-Beckett-Methode

Mit dieser Methode lässt sich die Lewis-Acidität experimentell anhand der Veränderung der ^{31}P -NMR-Verschiebungen ($\Delta\delta(^{31}\text{P})$) von Triethylphosphanoxid (OPEt_3) bei der Koordination an die zu untersuchende Lewis-Säure bestimmen.^[81,82] Daher wurden jeweils äquimolare Gemische der Verbindungen $\mathbf{7}[\text{OTf}]_2$, $\mathbf{8}[\text{OTf}]_2$ und $\mathbf{9}[\text{OTf}]_2$ mit OPEt_3 in CD_3CN hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht. In Übereinstimmung mit den berechneten FIA wurde das niedrigste $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 23.5$ ppm für $\mathbf{7}[\text{OTf}]_2$ erhalten. Für die gespannten Silafluoren- und Silacyclobutanderivate $\mathbf{8}[\text{OTf}]_2$ und $\mathbf{9}[\text{OTf}]_2$ ergaben sich mit $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 28.6$ und 27.7 ppm höhere Verschiebungen als für das OPEt_3 -Addukt der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CH_2Cl_2 (26 ppm).^[164]

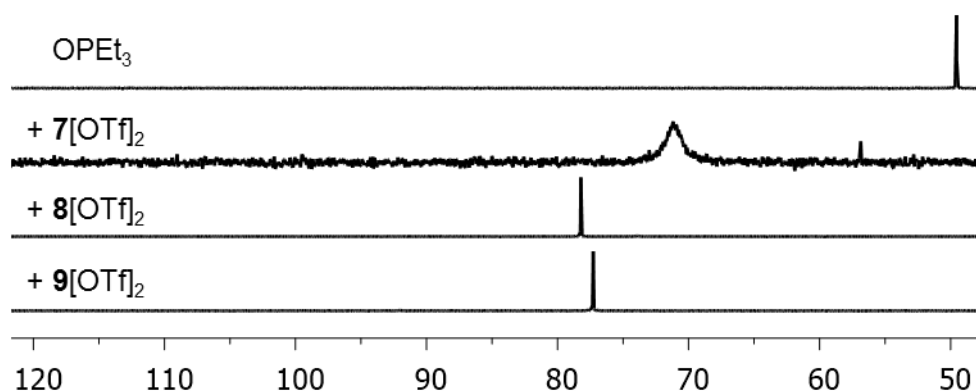


Abbildung 4.14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Referenzprobe von OPEt_3 sowie von äquimolaren Gemischen aus OPEt_3 und $\mathbf{7}[\text{OTf}]_2$, $\mathbf{8}[\text{OTf}]_2$ oder $\mathbf{9}[\text{OTf}]_2$ in CD_3CN (von oben nach unten).

Die Bildung der Monoaddukte $[\mathbf{8}(\text{OPEt}_3)]^{2+}$ und $[\mathbf{9}(\text{OPEt}_3)]^{2+}$ wurde durch Kristallstrukturanalysen belegt. Geeignete Einkristalle wurden für diesen Zweck durch Überschichten der Reaktionslösungen mit Et_2O erhalten. Die Addukte $[\mathbf{8}(\text{OPEt}_3)][\text{OTf}]_2$ und $[\mathbf{9}(\text{OPEt}_3)][\text{OTf}]_2$ kristallisieren in Form farbloser Stäbchen bzw. gelber Plättchen in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1/n$ (Abbildung 4.15). Die Molekülstrukturen der Addukte bestätigen, dass die Phosphanoxid-Donoren an die Si-Zentren koordiniert sind ($d(\text{Si}-\text{O}) = 1.7940(17)$ Å und $1.7989(11)$ Å). In Übereinstimmung mit den tieffeldverschobenen $\delta(^{31}\text{P})$ in Lösung sind die beobachteten P–O-Bindungsabstände von $1.5338(17)$ Å und $1.5339(11)$ Å im Vergleich zu freien Phosphanoxiden deutlich verlängert.^[196]

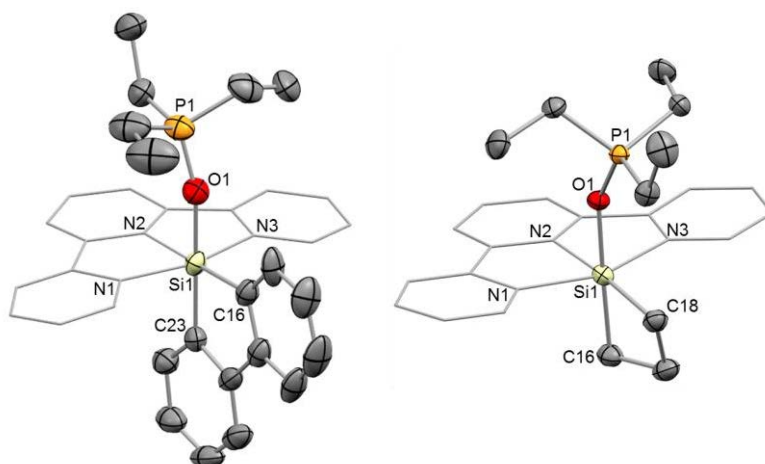


Abbildung 4.15: Molekülstrukturen der Kationen $[8(\text{OPEt}_3)]^{2+}$ und $[9(\text{OPEt}_3)]^{2+}$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

Interessanterweise war das ^{31}P -Resonanzsignal im Falle von $7[\text{OTf}]_2$ deutlich verbreitert und im Laufe der ersten zwei Tage nach Zugabe von OPEt_3 zu $7[\text{OTf}]_2$ wurde eine stetige Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P})$ zu tieferem Feld konstatiert (s. Anhang, Abbildung 11.1). Entsprechend ließen auch deutliche Veränderungen in den ^1H -NMR-Spektren auf die Umwandlung zu neuen Spezies schließen, was sich möglicherweise mit der Dissoziation des entstehenden Adduktes $[7(\text{OPEt}_3)]^{2+}$ unter Freisetzung von Terpyridin erklären lässt (Abbildung 4.16). Dies würde die Labilität des terpy-Liganden in Gegenwart der harten Lewis-Base OPEt_3 implizieren, die Produkte dieser Reaktion konnten aber nicht eindeutig identifiziert werden.

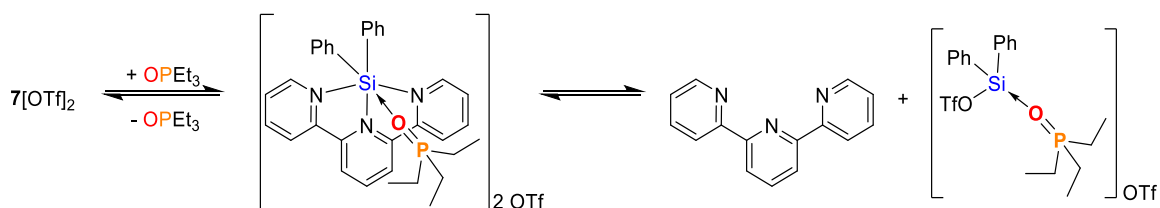


Abbildung 4.16: Mögliches Dissoziationsgleichgewicht zwischen $[7(\text{OPEt}_3)]^{2+}$, dem freiem terpy-Liganden und einem kationischen OPEt_3 -Addukt von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$.

4.4. Quantenchemische Untersuchungen zur Lewis-Acidität der Kationen RSi^{3+} und ihrer Terpyridinkomplexe

Vor dem Hintergrund der angestrebten Isolierung von trikationischen Organosiliciumspezies wurden die trikationischen Modellsysteme mit RSi -Fragmenten, für die in Form der Trichlorsilane RSiCl_3 bereits potentielle Vorläuferverbindungen bekannt waren, ausgewählt. Außerdem wurden die Substituenten R so gewählt, dass ein unterschiedlicher sterischer Einfluss induziert werden sollte. Daher wurden neben dem Phenyl-substituierten PhSi^{3+} die Cyclohexyl- und *m*-Xylyl-Derivate, CySi^{3+} und XylSi^{3+} , in die Betrachtung miteinbezogen (Abbildung 4.17). In dieser Reihenfolge nimmt der sterische Anspruch von R zu, was besonders für die Eigenschaften der tetrakoordinierten $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ -Komplexe **10** $^{3+}$, **11** $^{3+}$ und **12** $^{3+}$ größere Auswirkungen haben könnte.

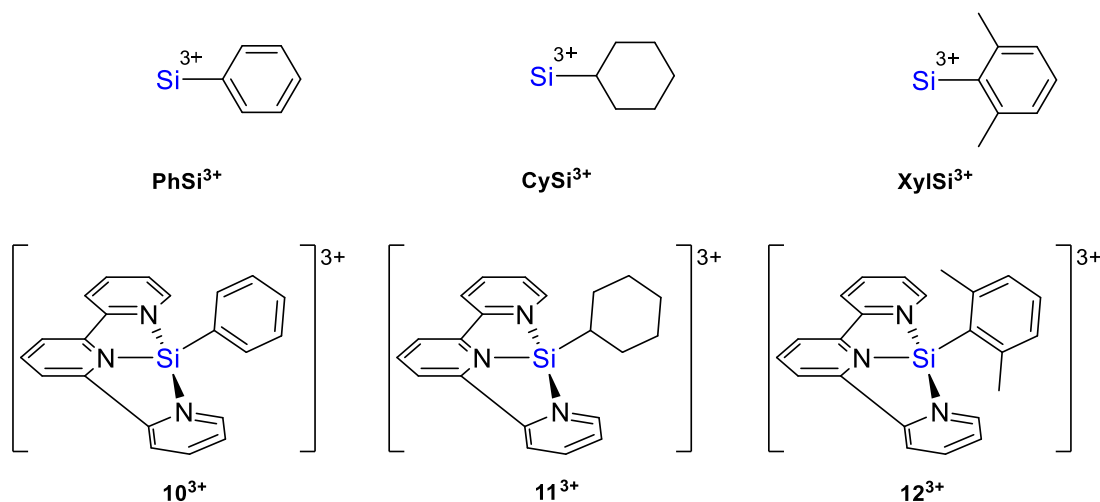


Abbildung 4.17: Strukturformeln der Kationen RSi^{3+} (oben) und ihrer Terpyridinkomplexe $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ (unten), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

4.4.1. Fluoridionenaffinitäten

Zur Einordnung der Lewis-Acidität der Trikationen RSi^{3+} ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{Xyl}$) und ihrer Terpyridinkomplexe wurden die Fluoridionenaffinitäten mithilfe von DFT-Methoden berechnet (Tabelle 4.3). Die FIA der RSi^{3+} -Kationen erreichen fast 2000 kJ mol^{-1} , womit sich diese Spezies erwartungsgemäß als stärkere Lewis-Säuren als die Mono- und Dikationen R_3Si^+ und R_2Si^{2+} herausstellen.^[11,68] Für das Kation CySi^{3+} wurde keine Minimumsstruktur gefunden, da Geometrieoptimierungen stets unter Ringöffnung zu Strukturen mit Carbenium- und Silyliumion-Fragmenten konvergierten. Die Assoziation von RSi^{3+} und einem terpy-Liganden zu $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ -Komplexen mit tetrakoordinierten Si-Zentren resultiert in einer Absenkung der FIA um nur ungefähr 20 % ($> 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$). Damit übersteigen die FIA der terpy-Komplexe den Wert für das stark Lewis-saure Boreniumkation $[(\text{catechol})\text{B}]^+$ (1210 kJ mol^{-1}).^[11,197] Unter Einbeziehung des C-PCM-Modells^[188,189] zur Abschätzung der

Solvatationskorrektur in CH_2Cl_2 wurde eine ausgeprägte Verringerung der FIA ermittelt (FIA_{solv}), wie es für polykationische Verbindungen zu erwarten ist. Allerdings liegen die FIA_{solv} trotzdem mehr als 200 kJ mol^{-1} über der FIA_{solv} von SbF_5 (338 kJ mol^{-1}).

Tabelle 4.3: Berechnete Fluoridionenaffinitäten (FIA) und solvationskorrigierte FIA_{solv} der Kationen RSi^{3+} und ihrer Terpyridinkomplexe in kJ mol^{-1} .

	PhSi^{3+}	$\mathbf{10}^{3+}$	CySi^{3+}	$\mathbf{11}^{3+}$	XylSi^{3+}	$\mathbf{12}^{3+}$
$\text{FIA}^{[a]}$	1951	1522	– ^[c]	1542	1890	1519
$\text{FIA}_{\text{solv}}^{[b]}$	764	563	– ^[c]	566	767	564

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

Anhand der Projektion der elektrostatischen Potentiale auf die bei $0.025 \text{ e}^- \text{ Bohr}^{-3}$ begrenzte Isolektronendichte-Oberfläche lässt sich die stärkere Verteilung der positiven Teilladungen in den Komplexkationen $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ im Vergleich zu den RSi^{3+} -Kationen illustrieren (Abbildung 4.18). Entsprechend werden Bereiche mit niedrigerem positivem Potential erhalten (rot gefärbt). Jedoch wird auch deutlich, dass in den Bereichen um die zentralen Siliciumatome Bereiche hoher positiver Potentiale erhalten bleiben (blaue Farbgebung), was in guter Übereinstimmung mit den beachtlichen FIA trotz der erhöhten Koordinationszahl der Si-Zentren ist.

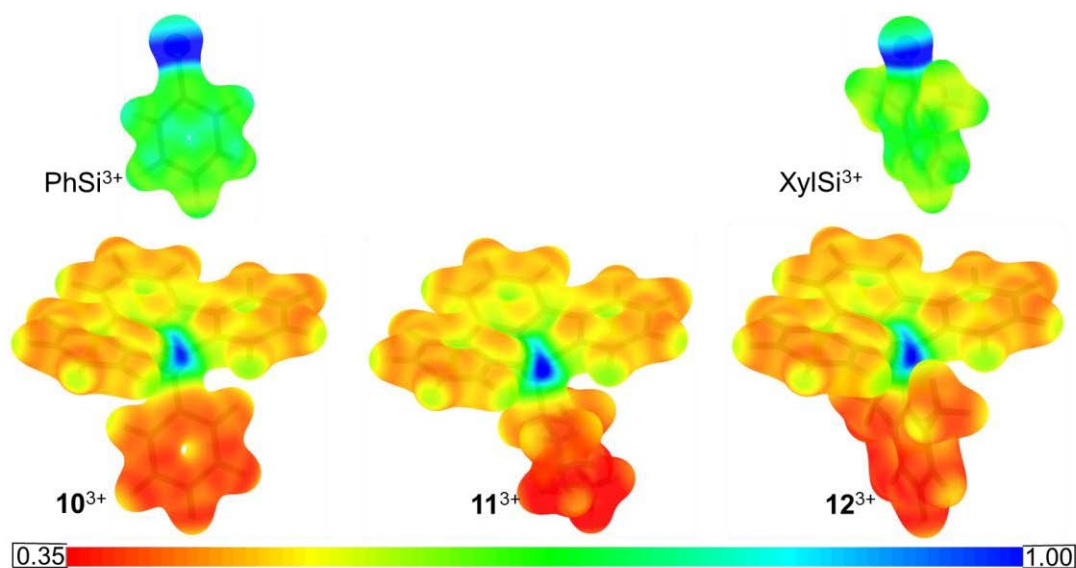


Abbildung 4.18: Projektion der berechneten elektrostatischen Potentiale (B3LYP-D3BJ/def2svp) auf die bei $0.025 \text{ e}^- \text{ Bohr}^{-3}$ begrenzte Isolektronendichte-Oberfläche der Kationen RSi^{3+} (oben) und ihrer terpy-Komplexe $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ (unten).^[190,191]

4.4.2. Vergleich mit Tris(pyridin)-Modellkomplexen

Während der Einfluss des chelatisierenden Terpyridin-Liganden im Vergleich zu den entsprechenden Tris(pyridin)-Spezies für die Komplexkationen $[\text{R}_2\text{SiL}_3]^{2+}$ vernachlässigbar ist (vgl. Kapitel 4.2.2), ergaben sich bei der Untersuchung der trikationischen, tetrakoordinierten

Komplexe $[\text{RSiL}_3]^{3+}$ (mit $\text{L}_3 = \text{terpy}$ oder $(\text{py})_3$) deutliche Unterschiede. Dazu wurden die Geometrien der Komplexe $[\text{RSi}(\text{py})_3]^{3+}$ in quantenmechanischen Rechnungen optimiert und ebenfalls die FIA dieser Spezies bestimmt (Abbildung 4.19). Die geometrischen Einschränkungen durch die starren Terpyridin-Chelatliganden haben für $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ eine starke Verzerrung der tetraedrischen Koordination der Si-Zentren zur Folge. Eine quadratisch-planare Anordnung wird wegen der Beweglichkeit der Substituenten R nicht erreicht. Im Gegensatz dazu lassen sich mit den frei beweglichen Pyridin-Liganden in den $[\text{RSi}(\text{py})_3]^{3+}$ -Komplexen Anordnungen realisieren, die nur wenig von einer tetraedrischen Geometrie abweichen.

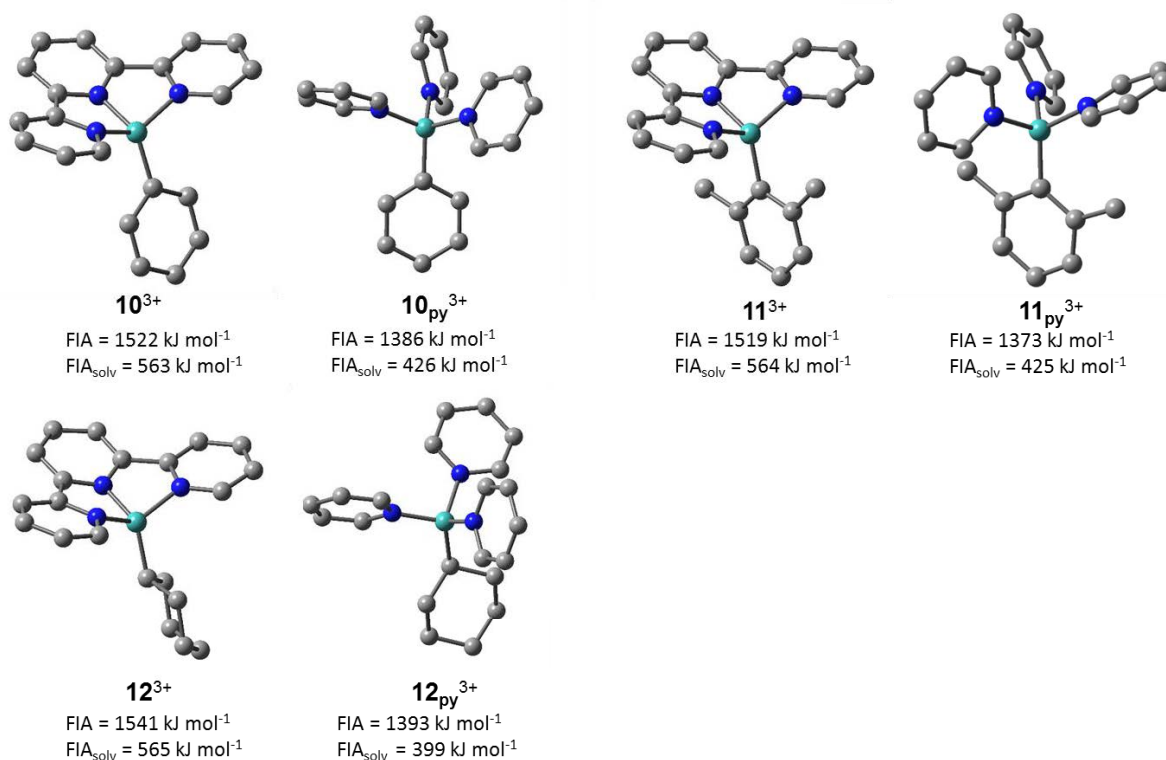


Abbildung 4.19: Geometrieoptimierte Molekülstrukturen der Terpyridinkomplexe $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ und der Tris(pyridin)komplexe $[\text{RSi}(\text{py})_3]^{3+}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{m-Xyl}$) (B3LYP-D3BJ/def2-SVP) mit berechneten FIA und FIA_{solv}.

Für die pentakoordinierten Fluoridaddukte $[\text{RSiL}_3(\text{F})]^{2+}$ sind die Unterschiede weniger ausgeprägt, da die Geometrie des Terpyridins die Anordnung in einer trigonalen Bipyramide ohne deutliche Verzerrungen zulässt (Abbildung 4.20). Entsprechend resultieren aus der Destabilisierung der Komplexe $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ um ca. 150 kJ mol⁻¹ erhöhte FIA im Vergleich zu $[\text{RSi}(\text{py})_3]^{3+}$. Ein ähnlich starker Einfluss geometrischer Einschränkungen auf die Lewis-Acidität eines Silans wurde erst vor kurzem für Calix[4]pyrrolsilan dokumentiert, das ein planar tetrakoordiniertes Siliciumzentrum enthält.^[198]

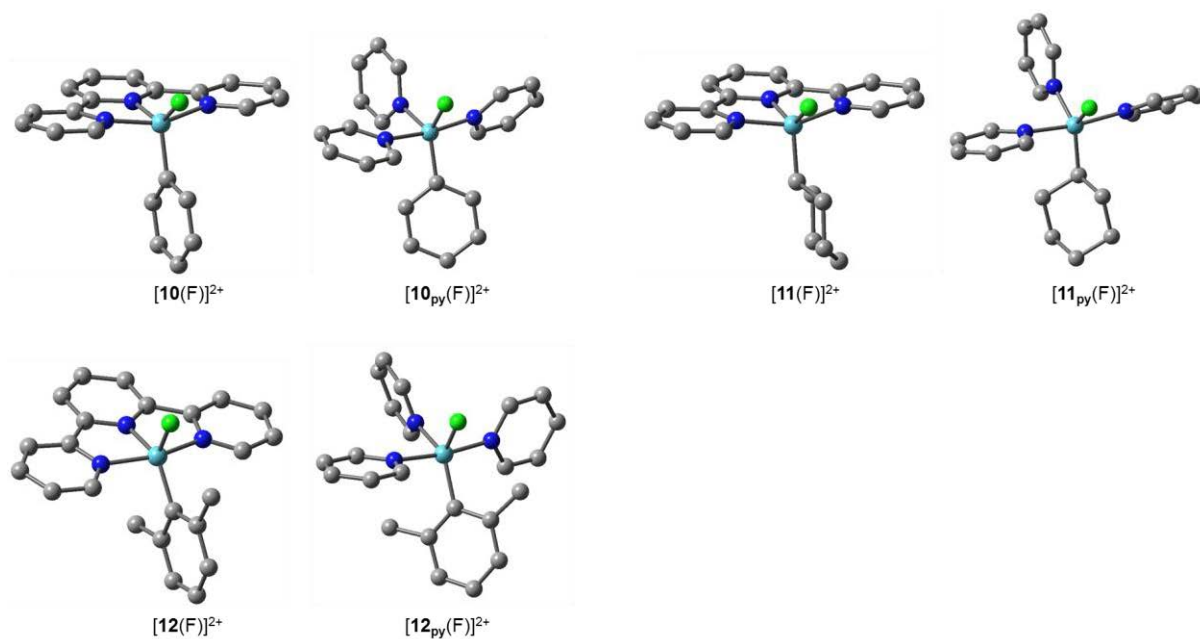


Abbildung 4.20: Optimierte Geometrien der Fluoridaddukte $[RSi(terpy)(F)]^{2+}$ und $[RSi(py)_3(F)]^{2+}$ ($R = Ph$; $R_2 = (CH_2)_3, C_{12}H_8$) (B3LYP-D3BJ/def2-SVP).

4.5. Experimentelle Untersuchung der Komplexsalze 10–12[OTf]₃

4.5.1. Silantris(triflate) als Vorläuferverbindungen

Analog zu den Dikationen **7**²⁺, **8**²⁺ und **9**²⁺ wurden die Silantris(triflate) RSi(OTf)₃ (R = Ph, Cy, Xyl) erfolgreich als Vorläuferverbindungen für Trikationen der Form [RSi(terpy)]³⁺ eingesetzt, da sich Chlorsilane als ungeeignete Ausgangsmaterialien für die Synthese der Komplexkationen herausstellten. Das Silantriflat PhSi(OTf)₃ wurde entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert,^[39] die für die Verbindungen CySi(OTf)₃ und XylSi(OTf)₃ angepasst wurde. Die Produkte wurden als farblose Flüssigkeiten mit 89 % (R = Cy) und 80 % (R = Xyl) Ausbeute aus den Reaktionen von RSiCl₃ mit AgOTf in CH₂Cl₂ erhalten (Abbildung 4.21).

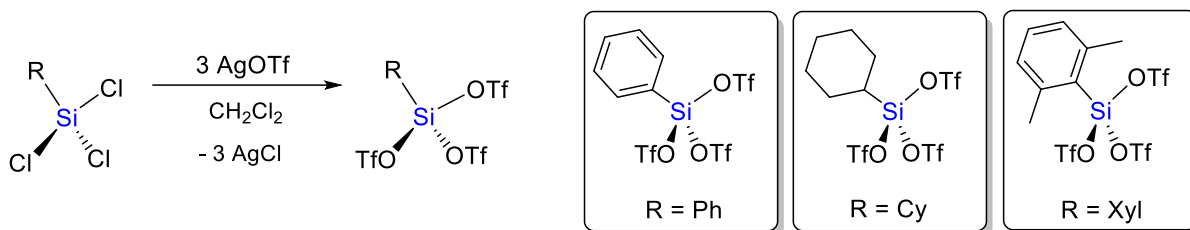


Abbildung 4.21: Synthese der Silantris(triflate), die in dieser Arbeit als Vorläufer für siliciumbasierte Trikationen dienen.

Die Verbindungen wurden mithilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei in ¹⁹F-NMR-Spektren Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -75.4$ (R = Cy) bzw. -75.3 ppm (R = Xyl) zu beobachten sind. Die Resonanzen, die sich den ²⁹Si-Kernen zuordnen lassen, erscheinen bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -61.0$ (R = Cy) bzw. -73.9 ppm (R = Xyl).

4.5.2. Synthese und Charakterisierung

Die Umsetzung der RSi(OTf)₃-Vorläuferverbindungen mit Terpyridin in CH₂Cl₂ ergab die Triflatsalze **10**[OTf]₃, **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ in 83–91 % Ausbeuten (Abbildung 4.22). Während **10**[OTf]₃ auch in CH₂Cl₂ löslich ist und daher bei der Aufarbeitung durch Übersichten mit *n*-Hexan ausgefällt wurde, konnten die CH₂Cl₂-unlöslichen **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ direkt durch Filtration von der flüssigen Phase abgetrennt werden. Die Verbindungen wurden mithilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert und zeigten auch nach Lagerung über mehrere Monate unter inerter Atmosphäre keine Anzeichen von Zersetzung. Allerdings sind die Komplexsalze äußerst hydrolyseempfindlich und reagieren bereits mit geringsten Spuren von Feuchtigkeit (siehe Kapitel 4.6.1).

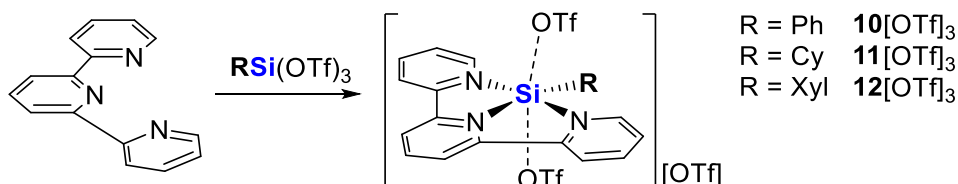


Abbildung 4.22: Synthese der Komplexsalze **10**[OTf]₃, **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ aus RSi(OTf)₃ und Terpyridin.

Die chemischen Verschiebungen der ²⁹Si-Kerne in den NMR-Spektren deuten auf fünf- (**12**[OTf]₃) und sechsfach (**10**[OTf]₃, **11**[OTf]₃) koordinierte Si-Atome hin (Tabelle 4.4). In den ¹⁹F-NMR-Spektren von **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ in CD₃CN werden allerdings lediglich einzelne Singulett-Resonanzen für die CF₃-Gruppen der Triflat-Anionen beobachtet, was auf den dynamischen Austausch von koordinierenden und freien Triflat-Anionen in Lösung schließen lässt. Entsprechend wird im ¹H-NMR-Spektrum von **12**[OTf]₃ für die Protonen der Methylgruppen des Xylyl-Substituenten lediglich eine verbreiterte Singulett-Resonanz bei δ(¹H) = 2.40 ppm erhalten. Im Gegensatz dazu sind zwei Singulett-Resonanzen im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **10**[OTf]₃ in CD₂Cl₂ den Si-gebundenen Triflaten und den freien Triflaten zuzuordnen. Vermutlich lässt der geringere sterische Anspruch der Phenyl-Gruppe im Vergleich zu den Cyclohexyl- und Xylyl-Substituenten stärkere Wechselwirkungen mit den Triflaten zu.

Tabelle 4.4: ²⁹Si- und ¹⁹F-NMR chemische Verschiebungen der Verbindungen **10**[OTf]₃ in CD₂Cl₂ sowie **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ in CD₃CN (δ in ppm).

Verbindung	δ(²⁹ Si)	δ(¹⁹ F)
10 [OTf] ₃	-155.8	-78.2, -78.8
11 [OTf] ₃	-147.6	-78.8
12 [OTf] ₃	-91.3	-78.5

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden von **10**[OTf]₃ in CH₂Cl₂/*n*-Pentan und von **12**[OTf]₃ in *o*-C₆H₄F₂ erhalten. Das Komplexsalz **10**[OTf]₃ kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$, während das gelbe stäbchenförmige **12**[OTf]₃ in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* kristallisiert. Kristallstrukturanalysen bestätigten die Konnektivität der Komplexe und die Koordinationszahlen der Siliciumatome (Abbildung 4.23). In der Molekülstruktur von **10**[OTf]₃ befinden sich zwei koordinierende Triflat-Anionen mit Silicium-Sauerstoff-Abständen von 1.826(2) und 1.840(2) Å in axialen Positionen mit Bezug zur durch den terpy-Liganden vorgegebenen Ebene. Dagegen besetzen in der Struktur von **12**[OTf]₃ die Xylyl-Gruppe und ein koordinierendes Triflat äquatoriale Positionen einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Si-C_{Aryl}-Abstände in [**10**(OTf)₂]⁺ (1.887(2) Å) und [**12**(OTf)]²⁺ (1.878(8) Å) gleich, während der Si-OTf-Abstand von 1.679(5) Å in [**12**(OTf)]²⁺ deutlich kürzer ist. Tatsächlich ist dieser Si-OTf-Abstand praktisch identisch mit den Si-OTf-Abständen des neutralen Silans

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (1.679(5), 1.693(5) Å)^[46], in Einklang mit der hohen Lewis-Acidität von $\mathbf{12}^{3+}$. Durch die räumliche Anordnung des Xylyl-Substituenten orthogonal zum terpy-Liganden wird die zusätzliche Stabilisierung durch die Koordination eines zweiten Triflats verhindert. Daraus folgen für $[\mathbf{12}(\text{OTf})]^{2+}$ im Vergleich zu $[\mathbf{10}(\text{OTf})_2]^+$ auch deutlich verkürzte Si–N-Abstände, insbesondere in der zentralen Pyridin-Einheit ($d(\text{Si}–\text{N}2) = 1.835(6)$ Å gegenüber 1.9004(15) Å).

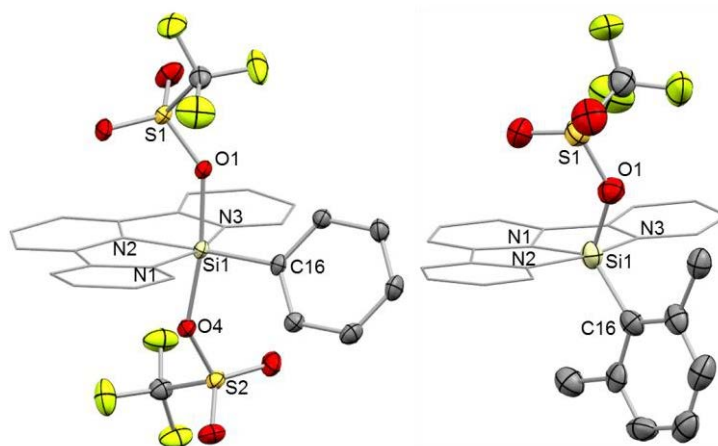


Abbildung 4.23: Molekülstrukturen der Kationen $[\mathbf{10}(\text{OTf})_2]^+$ (links) und $[\mathbf{12}(\text{OTf})]^{2+}$ (rechts) im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

4.5.3. Experimentelle Lewis-Aciditätsbestimmung

Zur experimentellen Bestätigung der Lewis-Superacidität wurden die Komplexsalze $\mathbf{10}[\text{OTf}]_3$, $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ und $\mathbf{12}[\text{OTf}]_3$ jeweils mit einer äquimolaren Menge von $[\text{PPh}_4][\text{SbF}_6]$ in CD_3CN vereinigt und die Proben NMR-spektroskopisch untersucht. In allen Fällen wurde in Übereinstimmung mit den hohen FIA die Bildung von Spezies mit SiF-Bindungen durch Fluoridabstraktion von SbF_6^- konstatiert. Während die Produkte der Reaktionen mit $\mathbf{10}[\text{OTf}]_3$ und $\mathbf{12}[\text{OTf}]_3$ nicht näher identifiziert werden konnten, legten die NMR-spektroskopischen Daten für $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ die Bildung von $[\mathbf{11}(\text{OTf})(\text{F})]^+$ nahe ($\delta(^{29}\text{Si}) = -127.7$ ppm, $\delta(^{19}\text{F}) = -130.9$ ppm). Diese Spezies ließ sich ebenfalls als einziges Reaktionsprodukt mit der Fluoridquelle 1-Fluoradamantan erzeugen und wird daher in Kapitel 4.6.2 beschrieben.

Die Lewis-Acidität der Triationen $\mathbf{10}^{3+}$, $\mathbf{11}^{3+}$ und $\mathbf{12}^{3+}$ wurde mithilfe von Triethylphosphanoxid als NMR-Sonde untersucht (Gutmann-Beckett-Methode). Dazu wurden zunächst äquimolare Gemische des jeweiligen Komplexsalzes mit OPe_3 in CD_3N NMR-spektroskopisch untersucht. Mit $\mathbf{12}^{3+}$ wurde dabei die Bildung des pentakoordinierten Monoadduktes $[\mathbf{12}(\text{OPe}_3)]^{3+}$ beobachtet, welchem sich ein ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -92.0$ ppm zuordnen ließ (Abbildung 4.24). Für die Protonen der beiden Methylgruppen des Xylyl-Substituenten wurden zwei Singulets bei $\delta(^1\text{H}) = 3.07$ und

1.55 ppm beobachtet, was darauf hindeutet, dass $[\mathbf{12}(\text{OPeEt}_3)]^{3+}$ in Lösung nicht dissoziiert. Durch die Koordination an das Si-Zentrum kommt es zu einer starken Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz für OPeEt_3 um $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 61.1$ ppm zu $\delta(^{31}\text{P}) = 110.7$ ppm. Damit werden nicht nur bei weitem die bekannten $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ von Silylium- OPeEt_3 -Addukten (43.9 ± 2.7 ppm)^[40,63,76,197] überstiegen, sondern auch das $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ für das Boreniumaddukt $[(\text{catechol})\text{B}(\text{OPeEt}_3)]^+$ (60.7 ppm)^[63,197], was in Übereinstimmung mit der hohen, für $\mathbf{12}^{3+}$ ermittelten, FIA ist. Dies bestätigt die Einordnung von $\mathbf{12}^{3+}$ als eine der stärksten bisher bekannten siliciumbasierten Lewis-Säuren. Quantitative Vergleiche zwischen Ergebnissen der Gutmann-Beckett-Methode für verschiedene Substanzklassen sollten allerdings aufgrund der möglichen Auswirkungen von HSAB-Effekten und sterischen Einflüssen mit Vorsicht betrachtet werden.^[199]

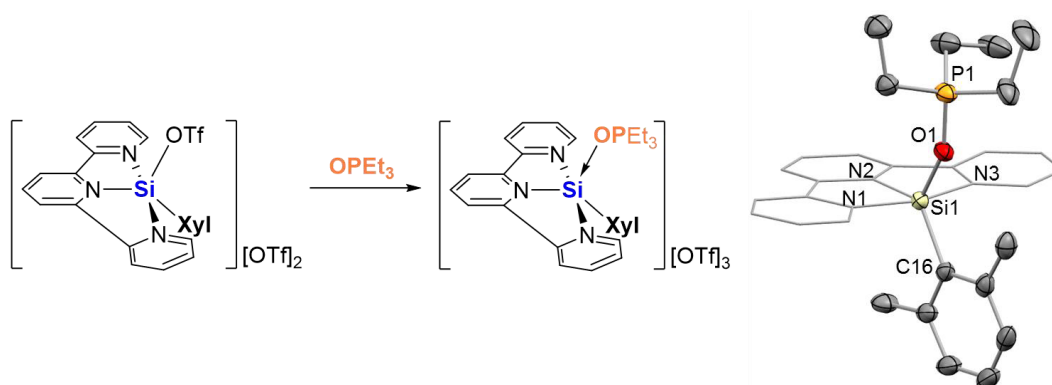


Abbildung 4.24: Adduktbildung zwischen $\mathbf{12}[\text{OTf}]_3$ und OPeEt_3 mit Molekülstruktur von $[\mathbf{12}(\text{OPeEt}_3)]^{3+}$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

Einkristalle von $[\mathbf{12}(\text{OPeEt}_3)][\text{OTf}]_3$ wurden aus einer konzentrierten $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten und die Konnektivität des Monoadduktes röntgenkristallographisch bestätigt (Abbildung 4.24). Das Triflatsalz des Adduktes kristallisiert in Form gelber Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Molekülstruktur besetzen das Phosphanoxid und der Xylyl-Substituent äquatoriale Positionen einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide (O1-Si1-N2 $115.73(7)^\circ$ und N2-Si1-C16 $125.24(8)^\circ$), was unter anderem auf den sterischen Anspruch der Xylyl-Gruppe zurückzuführen ist. Der kurze Si-O-Abstand von $1.6478(13)$ Å ist ein Hinweis für die starke Bindung von OPeEt_3 an das Siliciumzentrum und damit in Einklang mit der beachtlichen ^{31}P -Tieffeldverschiebung in Lösung. Tatsächlich ist der beobachtete Si-O-Abstand kürzer als für die OPeEt_3 -Monoaddukte anderer Lewis-Supersäuren, wie $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Br}})_2$ ($1.709(2)$ Å)^[36] oder $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ ($1.674(4)$ Å)^[200].

Die deutliche Verlängerung der P-O-Bindung auf $1.5679(13)$ Å kann auf die starke Delokalisierung von positiver Ladung auf das Phosphanoxid zurückgeführt werden. Eine

mögliche Erklärung dafür sind Beiträge der Resonanzstruktur $[\mathbf{12}(\text{OPEt}_3)]^{3+}_\text{B}$ mit einem Phosphonium-Fragment zum Grundzustand von $[\mathbf{12}(\text{OPEt}_3)]^{3+}$ (Abbildung 4.25).

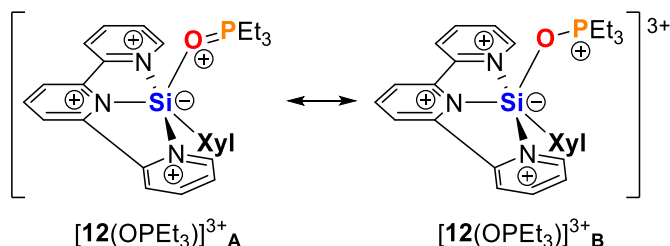


Abbildung 4.25: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen **A** und **B** von $[\mathbf{12}(\text{OPEt}_3)]^{3+}$ zur Verdeutlichung der Delokalisierung von positiver Ladung auf den OPEt₃-Liganden.

Die Untersuchung von $\mathbf{10}^{3+}$ und $\mathbf{11}^{3+}$ mithilfe der Gutmann-Beckett-Methode erwies sich als weniger eindeutig, da mit OPEt₃ anhand von ^{31}P -NMR-Spektren die Bildung von Bisaddukten und anderen, nicht-identifizierten Spezies beobachtet wurde (Abbildung 4.26). Es wurden daher zusätzlich NMR-Experimente mit 0.5 und zwei Moläquivalenten OPEt₃ durchgeführt, um genauere Aussagen über die gebildeten Spezies treffen zu können. Zusätzlich wurden für die OPEt₃-Addukte von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ Untersuchungen mithilfe von H,Si -HMQC-NMR-Messungen angestellt. Demnach lagen nach Zugabe von 0.5 molaren Äquivalenten OPEt₃ hauptsächlich das Ausgangsmaterial $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ ($\delta(^{29}\text{Si}) = -147.7$ ppm) sowie eine höchstwahrscheinlich pentakoordinierte Spezies ($\delta(^{29}\text{Si}) = -86.0$ ppm) vor. Mit einem Moläquivalent OPEt₃ ließ sich eine Spezies mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -115.3$ ppm beobachten, bevor nach Zugabe eines weiteren Äquivalents eine hexakoordinierte Spezies ($\delta(^{29}\text{Si}) = -155.2$ ppm) detektiert wurde, bei der es sich höchstwahrscheinlich um das Bisaddukt $[\mathbf{11}(\text{OPEt}_3)_2]^{3+}$ handelt.

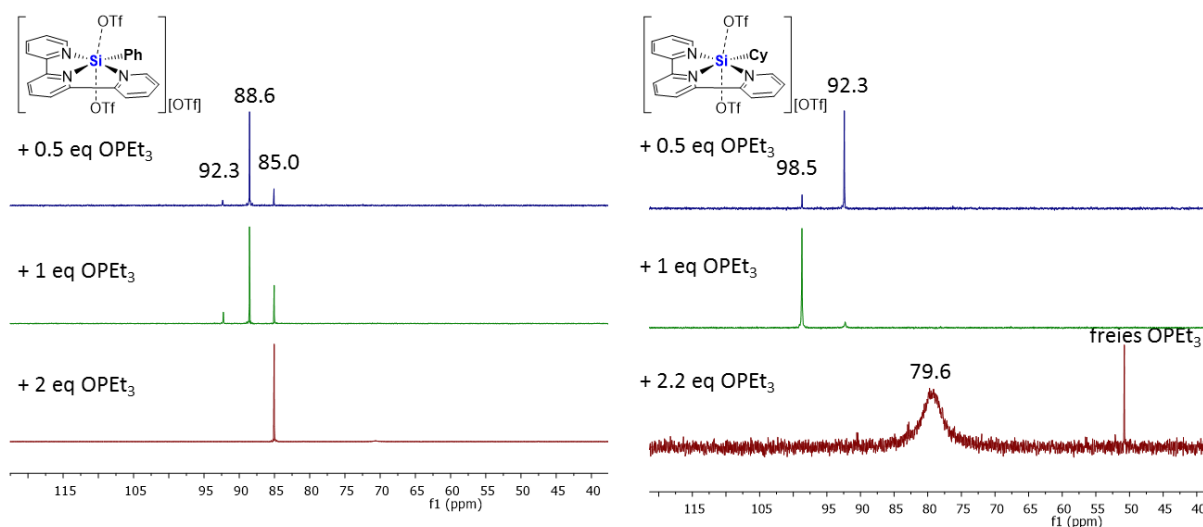


Abbildung 4.26: ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Gemischen aus $\mathbf{10}[\text{OTf}]_3$ (links) bzw. $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ (rechts) und OPEt₃ in verschiedenen molaren Verhältnissen.

Hingegen wurde die Bildung des Bisadduktes $[\mathbf{10}(\text{OPeEt}_3)_2]^{3+}$ mit zwei Äquivalenten OPeEt_3 eindeutig durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen ($\delta(^{29}\text{Si}) -160.1$ ppm) in Kombination mit einer Kristallstrukturanalyse nachgewiesen. Außerdem wurde im entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektrum ausschließlich die Resonanz für diese Spezies bei $\delta(^{31}\text{P}) = 85.0$ ppm beobachtet.

Das *trans*-Bisaddukt $[\mathbf{10}(\text{OPeEt}_3)_2][\text{OTf}]_3$ kristallisierte nach Überschichten der Reaktionslösung mit Et_2O in Form von farblosen Rhomben in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 4.27). In der Festkörperstruktur mit einem hexakoordiniertem Siliciumzentren sind zwei relativ große Si–O-Abstände von 1.781(2) und 1.772(2) Å zu beobachten. Die Phosphanoxid-Donoren befinden sich in axialen Positionen bezogen auf die Anordnung des Terpyridin-Liganden und des Phenyl-Substituenten.

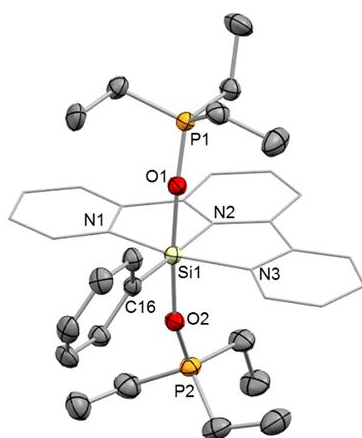


Abbildung 4.27: Molekülstruktur von $[\mathbf{10}(\text{OPeEt}_3)_2]^{3+}$ im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpy-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

Mit den erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten lässt sich davon ausgehen, dass es mit $\mathbf{10}[\text{OTf}]_3$ und $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ bei der Zugabe von weniger als zwei molaren Äquivalenten OPeEt_3 zur Ausbildung dynamischer Gleichgewichte kommt, in denen verschiedene OPeEt_3 -verbrückte Komplexe und die OPeEt_3 -Monoaddukte vorliegen könnten (Abbildung 4.28). Wegen der möglichen Wechselwirkungen mit Triflat-Anionen ist für die Siliciumzentren von den Koordinationszahlen fünf oder sechs auszugehen. Allerdings ließ sich eine zweifelsfreie Zuordnung nicht bewerkstelligen und Versuche, kristalline Proben der nicht identifizierten Spezies zu erhalten, misslangen. Mit der GB-Methode waren daher keine eindeutigen Aussagen über die Lewis-Acidität der Komplexsalze $\mathbf{10}[\text{OTf}]_3$ und $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ möglich.

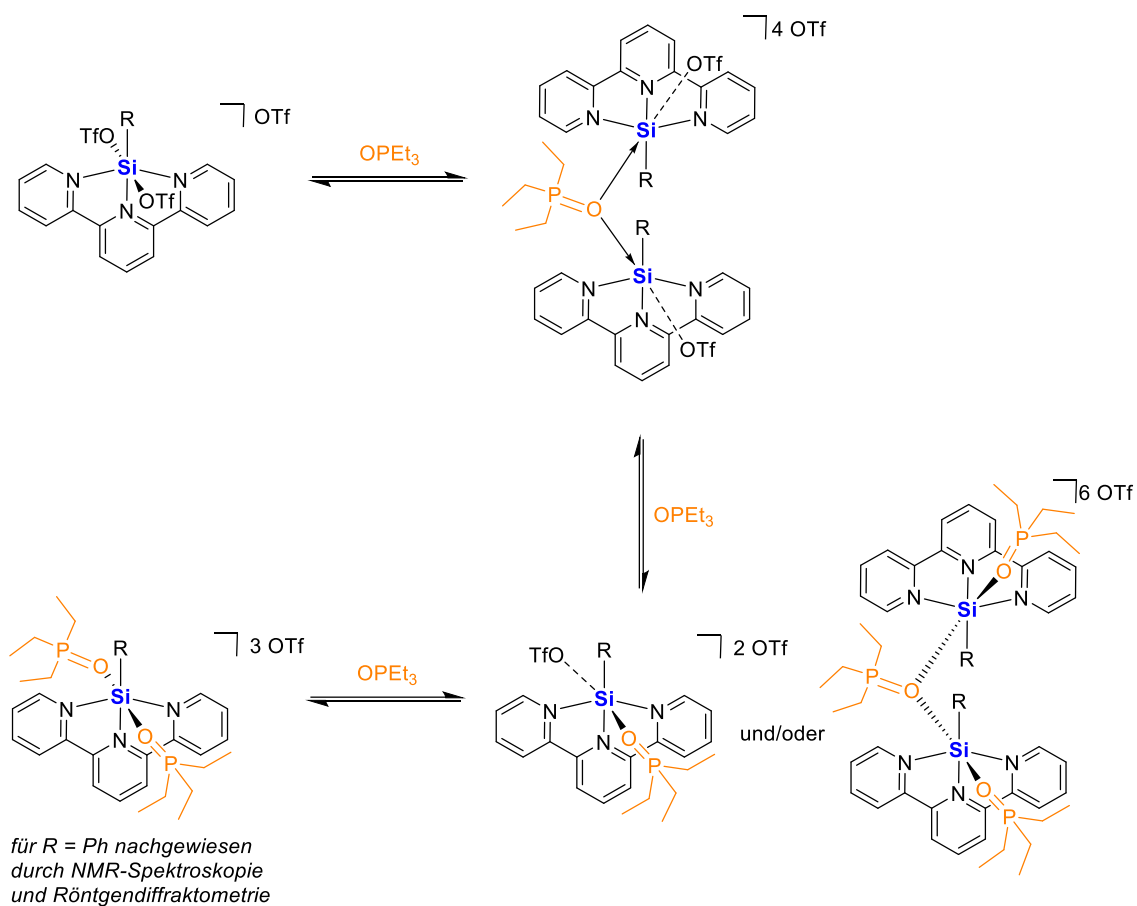


Abbildung 4.28: Mögliche chemische Gleichgewichte zwischen verschiedenen OPEt_3 -Addukten von $[\text{RSi}(\text{terpy})][\text{OTf}]_3$ ($R = \text{Ph}, \text{Cy}$) basierend auf Beobachtungen in NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

4.6. Reaktivitätsuntersuchungen und Katalyse

4.6.1. Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit

Trotz der stabilisierenden Wechselwirkungen mit den Triflat-Anionen erwiesen sich die Komplexsalze der Polykationen 7^{2+} , 8^{2+} und 9^{2+} sowie 10^{3+} , 11^{3+} und 12^{3+} als äußerst feuchtigkeitsempfindlich. So wurde bei Verwendung von feuchten Lösemitteln oder Einwirkung von Luftfeuchte die Bildung von protoniertem Terpyridin $[\text{terpy}(\text{H})]^+$ und nicht näher identifizierten, unlöslichen Nebenprodukten beobachtet. Allerdings konnte mit Verbindung $12[\text{OTf}]_3$ das Monohydrolyseprodukt $[12(\text{OH})][\text{OTf}]_2$ durch Reaktion mit Wasser in einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch mit 45 % Ausbeute erhalten und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 4.29). Das IR-Spektrum des kationischen Silanols weist eine breite Bande bei $\tilde{\nu} = 3190 \text{ cm}^{-1}$ für die Si-OH-Gruppen auf, deren Anwesenheit ebenfalls durch eine breite Singulett-Resonanz bei $\delta^1\text{H} = 7.64 \text{ ppm}$ im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt wird. Dem Dikation $[12(\text{OH})]^{2+}$ ließ sich ebenfalls der Basispeak im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum bei m/z 191.5725 zuordnen (berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OSi}$: 191.5722). Außerdem wurden in einer konzentrierten Lösung in einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch geeignete Einkristalle von $[12(\text{OH})][\text{OTf}]_2$ für die Röntgendiffraktometrie erhalten. Das Komplexsalz kristallisiert in Form farbloser Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Konnektivität der zentralen Silanol-Einheit wird durch die Molekülstruktur bestätigt (Abbildung 4.29), wobei die Silicium-Sauerstoff-Bindungslänge von $1.6011(16) \text{ \AA}$ in derselben Größenordnung ist wie für das ebenfalls pentakoordinierte Silanol $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NCH}(\text{CF}_3)_2)]\text{SiCl}_2(\text{OH})$.^[201]

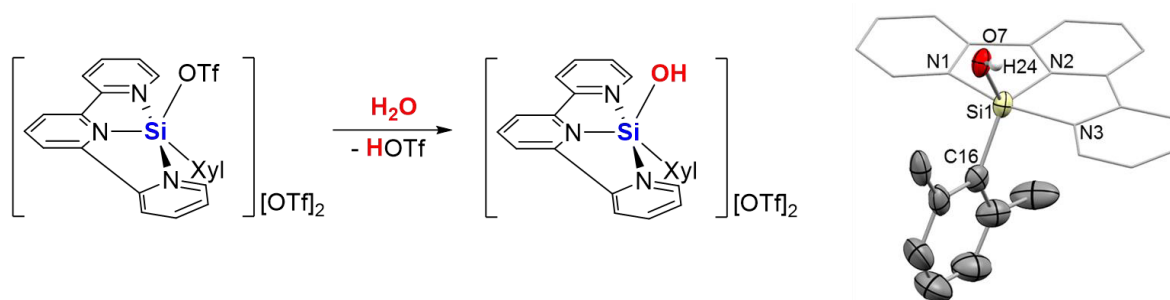


Abbildung 4.29: Synthese des Silanols $[12(\text{OH})][\text{OTf}]_2$ zusammen mit der Molekülstruktur des Kations $[12(\text{OH})]^{2+}$ im Kristall (rechts). Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der SiOH-Einheit nicht abgebildet. Der Terpyridin-Ligand ist als Drahtmodell dargestellt.

Mit den anderen Terpyridinkomplexkationen konnten keine Monohydrolyseprodukte isoliert werden. Vermutlich wird das Siliciumzentrum am effektivsten durch die sterisch anspruchsvollen Xylyl-Substituenten abgeschirmt, wodurch der nukleophile Angriff weiterer Wassermoleküle oder die Kondensation von zwei Silanolen verhindert wird.

4.6.2. Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan

Die Aktivierung von C(sp³)-F-Bindungen ist ein essentieller Schritt bei katalytischen Hydrodefluorierungen und es ist bekannt, dass Silyliumkationen mit Fluoralkanen unter Fluoridabstraktion reagieren.^[64,202] Daher wurde die Eignung der terpy-Komplexe kationen zur C-F-Aktivierung anhand der Reaktion mit 1-Fluoradamantan (AdF) untersucht. Im Vergleich zu Reaktionen mit SbF₆⁻-Salzen als Fluoridquelle lassen sich dabei gebildete F⁻-Addukte außerdem leichter analysieren, da mögliche Ligandenaustausch- und andere Nebenreaktionen deutlich unwahrscheinlicher sind.

In den Reaktionsgemischen der Komplexsalze **7-9**[OTf]₂ sowie **10-12**[OTf]₃ mit AdF wurden stets Signale für 1-Adamantyltriflat (AdOTf) in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren detektiert (δ(¹³C) = 64.1 (s, C_q), 41.4 (s, CH₂), 29.6 ppm (s, CH₂)). Die C(sp³)-F-Bindung von AdF wurde bei stöchiometrischen Reaktionen mit den Dikationen **7-9**[OTf]₂ in weniger als einer Stunde bei Raumtemperatur vollständig gespalten. Ähnlich wie bei der Fluoridabstraktion mit [PPh₄][SbF₆] wurde die Bildung von Spezies mit Si-F-Bindungen beobachtet (vgl. Kapitel 4.3.3). Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wurde so für **7**[OTf]₂ als einziges fluorhaltiges Produkt Ph₂SiF₂ detektiert (δ(¹⁹F) = -142.9 ppm, ¹J_{SiF} = 291 Hz)^[194]. Die Fluoridaddukte des Silacyclobutanderivates **9**[OTf]₂ zersetzten sich wahrscheinlich unter Ringöffnung und im ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches mit AdF waren nach 20 h Resonanzen für mehr als vier verschiedene fluorhaltige Spezies zu beobachten. Das komplexe Produktgemisch wurde daher nicht näher untersucht.

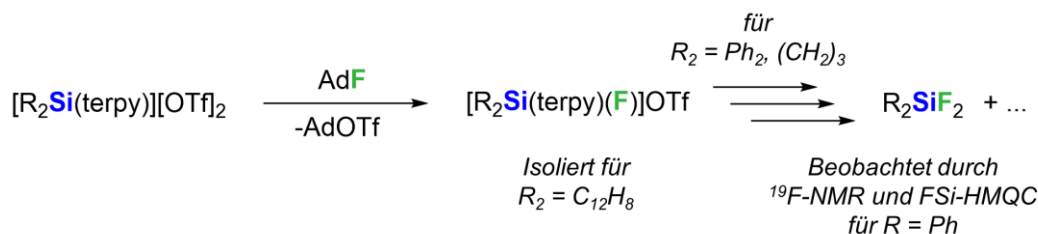


Abbildung 4.30: Reaktivität der terpy-stabilisierten Dikationen [R₂Si(terpy)]²⁺ gegenüber 1-Fluoradamantan (AdF).

Im Gegensatz dazu bildete sich aus Kation **8**²⁺ ausschließlich das F⁻-Addukt [**8**(F)]⁺, welches mit einer Ausbeute von 42 % isoliert und auch im Reaktionsgemisch von **8**[OTf]₂ und [PPh₄][SbF₆] detektiert wurde. An das hexakoordinierte Siliciumzentrum (δ(²⁹Si) = -135.9 ppm) ist eindeutig ein Fluorsubstituent gebunden, wie aus einer F,Si-HMQC-Messungen hervorging (δ(¹⁹F) = -112.5 ppm, ¹J_{SiF} = 224 Hz, Abbildung 4.31A). Das Triflatsalz des Fluoridadduktes wurde mithilfe der NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Aufgrund der Symmetrieverringerung durch die Bindung des Fluorids an das Siliciumatom wurden in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren unterschiedliche Resonanzen für die Protonen und Kohlenstoffkerne

der beiden C₆-Ringe der Silafluoren-Einheit beobachtet. Einkristalle von **[8(F)]OTf** wurden aus einer konzentrierten Lösung in CD₃CN erhalten, wobei die Verbindung in Form gelber Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ kristallisierte. Die Konnektivität des F⁻-Addukts wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt und eine Si–F-Bindungslänge von 1.6693(14) Å bestimmt (Abbildung 4.31B). Aufgrund des *trans*-Einflusses des Fluorid-Liganden ist die Kohlenstoff-Silicium-Bindungslänge d(C16–Si1) = 1.947(2) Å gegenüber d(C23–Si1) = 1.891(2) Å deutlich verlängert.

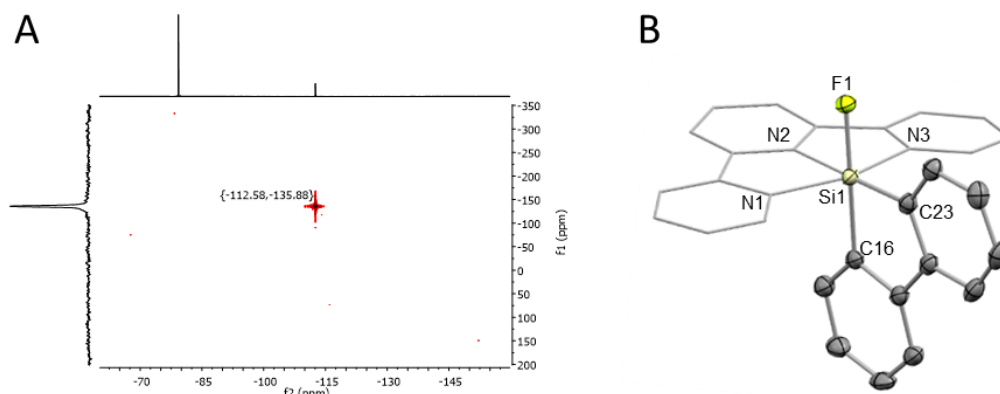


Abbildung 4.31: A) *F*,*Si*-HMQC-Spektrum eines äquimolaren Gemisches von **8**[OTf]₂ und AdF in CD₃CN. B) Molekülstruktur von **[8(F)]⁺** im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt).

Zur Erklärung der für die Fluoridaddukte der Dikationen beobachteten Stabilitätsunterschiede wurde mithilfe von DFT-Berechnungen die Hemilabilität der Terpyridin-Liganden in den Komplexen untersucht. Dazu wurden lokale Minimumsgeometrien bestimmt, bei denen einer oder zwei der Pyridin-Donoren des Terpyridin-Liganden vom Siliciumzentrum dissoziiert sind (Abbildung 4.32). Beim Vergleich mit den globalen Minima (hexakoordinierte Komplexe) zeigt sich, dass der terpy-Ligand in **[7(F)]⁺** labiler ist als in den Fluoridaddukten **[8(F)]⁺** und **[9(F)]⁺**. Dies deckt sich mit der experimentell beobachteten Dissoziation zu Ph₂SiF₂ im Fall von **7**[OTf]₂.

Ähnlich wie mit den Komplexsalzen der Dikationen wurde nach Zugabe von AdF zu Lösungen von **10**[OTf]₃, **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ in CD₃CN die vollständige Umsetzung des Fluoralkans und die Bildung von SiF₄-haltigen Spezies anhand von ¹⁹F-NMR-Spektren deutlich (Abbildung 4.33). Aus **10**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ bildeten sich jeweils mindestens zwei verschiedene fluorhaltige Reaktionsprodukte, wobei keine eindeutige Zuordnung der beobachteten ¹⁹F-Resonanzen erreicht werden konnte.

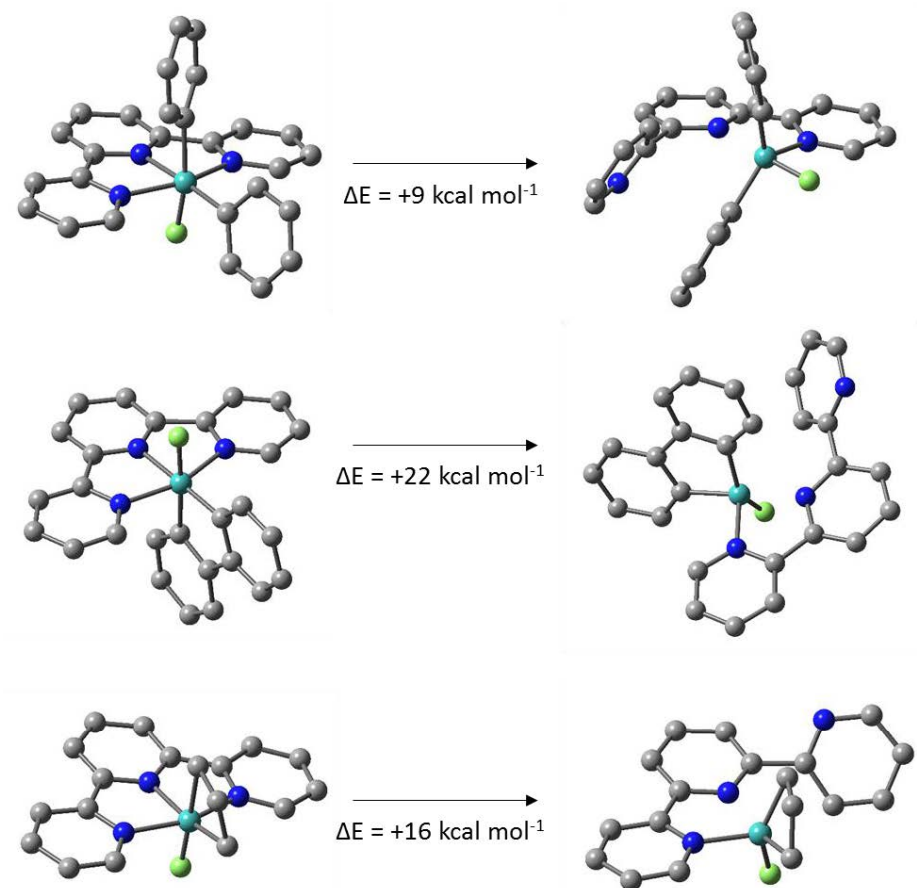


Abbildung 4.32: DFT-gestützte Untersuchungen zur Hemilabilität der terpy-Liganden in den Fluoridaddukten $[R_2Si(terpy)(F)]^+$: Energieunterschiede zwischen globalen Minima (links) und lokalen Minima (rechts).

Demgegenüber reagierte **11**[OTf]₃ mit AdF zu lediglich einem Fluoridaddukt, bei welchem es sich höchstwahrscheinlich um das hexakoordinierte $[11(F)(OTf)]^+$ handelt. Darauf lassen ein *F*,*Si*-HMQC- ($\delta(^{19}F) = -130.9$ ppm, $\delta(^{29}Si) = -127.7$ ppm), sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren schließen. Da keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, lässt sich nicht eindeutig entscheiden, welches der möglichen Isomere von $[11(F)(OTf)]^+$ tatsächlich vorliegt.



Abbildung 4.33: Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan mit den Verbindungen **10**[OTf]₃, **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃.

Die Ergebnisse von DFT-Berechnungen legen aber nahe, dass eine Anordnung mit dem Fluorid-Liganden in äquatorialer Position bezogen zum Terpyridin etwas stabiler ist, als die anderen beiden möglichen Isomere (Abbildung 4.34).

Derselbe Rückschluss lässt sich aus den im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\mathbf{11}(\text{F})(\text{OTf})]^+$ beobachteten Kopplungskonstanten $^3J(^{19}\text{F}-\text{Si}-\text{N}-^{13}\text{C})$ ziehen. In hexakoordinierten SiF-Komplexen mit 1,1-Dimethyl-2-acylhydrazin-basierten Liganden zeigten derartige $^3J_{\text{CF}}$ eine Abhängigkeit von den jeweiligen Diederwinkeln ($\phi_{\text{F-Si-N-C}}$) im Sinne einer Karplus-Beziehung. Somit ergaben sich große $^3J_{\text{CF}}$ für ϕ um 0° oder 180° und kleine $^3J_{\text{CF}}$ für ϕ um 90° .^[203] Diese Abhängigkeit scheint auch für die hier untersuchten Fluoridaddukte zu gelten. Entsprechend sind im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\mathbf{8}(\text{F})]^+$ keine $^3J_{\text{CF}}$ zu beobachten (vgl. Molekülstruktur in Abbildung 4.31B mit $|\phi| = 85\text{--}97^\circ$), wohingegen die für $[\mathbf{11}(\text{F})(\text{OTf})]^+$ beobachtete Kopplungskonstante $^3J_{\text{CF}} = 6.7\text{ Hz}$ auf ein ϕ um 0° oder 180° schließen lässt. Diese Diederwinkel lassen sich nur durch die Anordnung des Fluorids in äquatorialer Position zum Terpyridin realisieren ($|\phi| = 2.5^\circ$ und 3.8° in der berechneten Struktur).

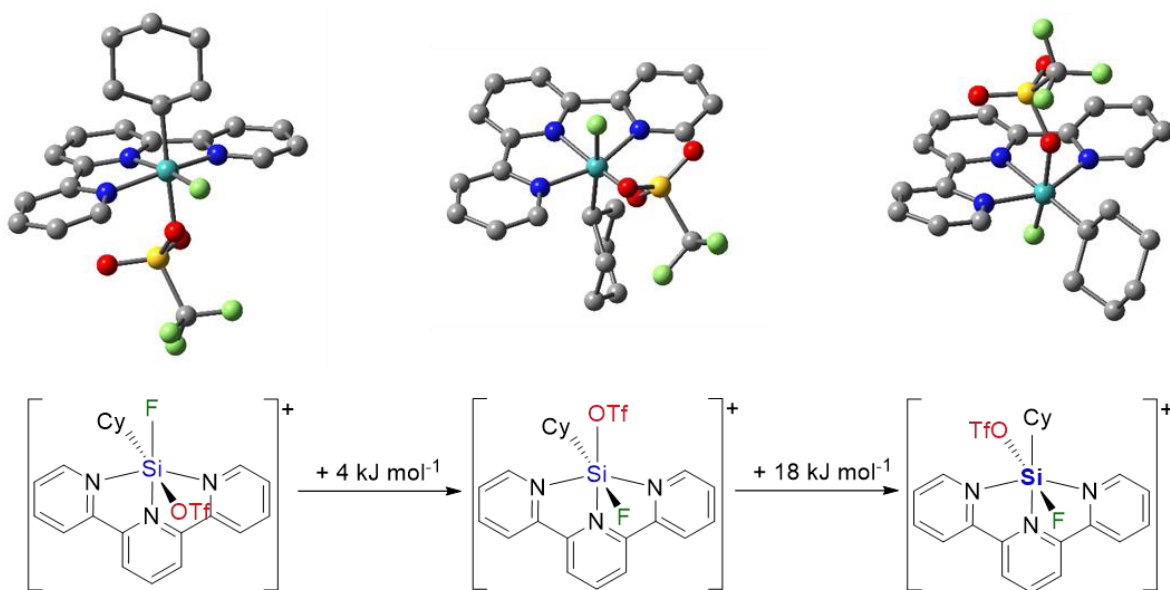


Abbildung 4.34: Mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelte Strukturen der drei möglichen Isomere für $[\mathbf{11}(\text{F})(\text{OTf})]^+$.

4.6.3. Hydridabstraktion von Triethylsilan

Nach Zugabe von stöchiometrischen Mengen des Hydriddonors Triethylsilan (Et_3SiH) zu Lösungen der Komplexsalze in CD_3CN wurde für $\mathbf{7-9}[\text{OTf}]_2$ und $\mathbf{10}[\text{OTf}]_3$ auch nach erhöhten Reaktionszeiten keine Veränderung der ^1H -NMR-Spektren beobachtet. Jedoch reagierten sowohl $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ als auch $\mathbf{12}[\text{OTf}]_3$ unter Hydridabstraktion mit Et_3SiH , wobei es in beiden Fällen zur Bildung von Et_3SiOTf kam ($\delta(^{29}\text{Si}) = 46\text{--}47\text{ ppm}$)^[204]. Die Reaktion von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ lief bei Raumtemperatur relativ langsam ab, sodass nach acht Tagen ein Gemisch aus dem Hydridaddukt $[\mathbf{11}(\text{H})]^{2+}$, Et_3SiOTf und den Edukten erhalten wurde. Die Bildung von

$[\mathbf{11}(\text{H})][\text{OTf}]_2$ wurde durch eine unabhängige Synthese aus dem Silyltriflat $\text{CySiH}(\text{OTf})_2$ und Terpyridin bestätigt, wobei die Verbindung mit 83 % Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert wurde (Abbildung 4.35). Das Komplexkation $[\mathbf{11}(\text{H})]^{2+}$ besitzt charakteristische NMR-spektroskopische Eigenschaften ($\delta(^{29}\text{Si}) = -65.8 \text{ ppm}$, $\delta(^1\text{H}, \text{SiH}) = 6.03 \text{ ppm}$) und das Komplexsalz wurde zusätzlich mithilfe der Röntgendiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

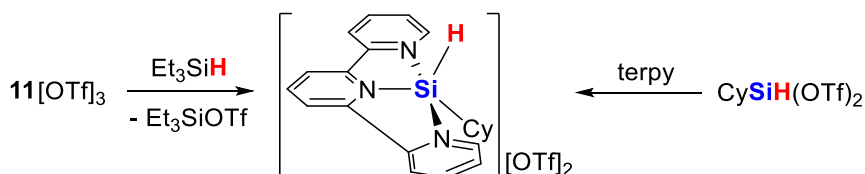


Abbildung 4.35: Synthese von $[\mathbf{11}(\text{H})][\text{OTf}]_2$ durch Hydridabstraktion von Et_3SiH (links) und aus Terpyridin und $\text{CySiH}(\text{OTf})_2$ (rechts).

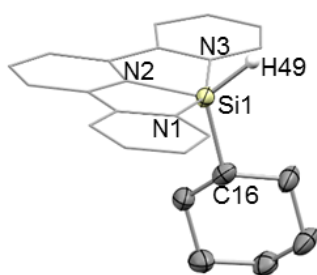


Abbildung 4.36: Molekülstruktur von $[\mathbf{11}(\text{H})]^{2+}$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H49) und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ in Form farbloser, sechseckiger Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die durch Röntgendiffraktion bestimmte Molekülstruktur beinhaltet das pentakoordinierte Kation $[\mathbf{11}(\text{H})]^{2+}$, in dem die Substituenten des Siliciumzentrums Positionen auf einer verzerrten trigonalen Bipyramide einnehmen (Abbildung 4.36). Es besteht ein Kontakt zu einem Triflat-Sauerstoffatom von $3.32 \text{ \AA}$, der kürzer ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Silicium und Sauerstoff ($3.63 \text{ \AA}$)^[154].

Im Gegensatz zur Reaktion von Et_3SiH mit $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ war die Hydridabstraktion mit $\mathbf{12}[\text{OTf}]_3$ innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuteten dabei eindeutig auf die Aktivierung des Terpyridin-Liganden in *para*-Position ohne die Bildung einer SiH-Spezies hin (Abbildung 4.37A). Entsprechend wurde die Bildung einer neuen, pentakoordinierten Silicium-Spezies mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -94.8 \text{ ppm}$ beobachtet, welche ein 4-Hydro-pyridyl-Fragment enthält, wie anhand von zweidimensionalen NMR-Spektren belegt wurde (Abbildung 4.37B). Von ähnlicher Reaktivität an Lewis-sauren Kohlenstoff-Zentren wurde kürzlich für terpy-stabilisierte P^{V} -Dikationen^[187] und *N*-Heterocyclus-ligierte Borkationen^[205] berichtet. Zudem wurde postuliert, dass der katalytische Zyklus der Hydrosilylierung von Pyridinen einen H^- -Transfer zu *N*-Silylpyridiniumkationen

beinhaltet.^[206] Möglicherweise kommt es mit $12[\text{OTf}]_3$ zur Aktivierung des Ligandenrückgrats, da das elektrophile Siliciumzentrum wegen des Xylyl-Substituenten räumlich nur schwer zugänglich ist.

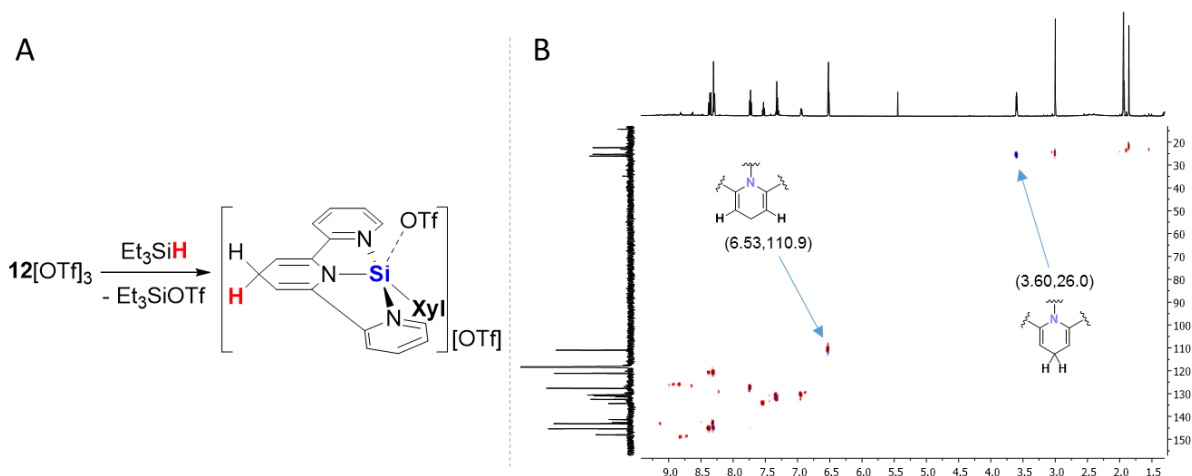


Abbildung 4.37: A) Aktivierung des terpy-Ligandenrückgrats durch Hydridabstraktion von Et_3SiH mit $12[\text{OTf}]_3$. B) $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum mit Hervorhebung der Kreuzsignale für das 4-Hydro-pyridyl-Fragment (Kreuzsignale $\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$ in ppm).

Dass $10[\text{OTf}]_3$ gegenüber Et_3SiH inert ist, hängt womöglich mit der stärkeren Koordination der Triflate im Komplexbatung $[10(\text{OTf})_2]^+$ zusammen (vgl. Kapitel 4.5.2). Diese Annahme wurde durch quantenchemische Untersuchungen zur Thermochemie der isodesmischen Reaktion von $[10(\text{OTf})_2]^+$ und $[11(\text{OTf})_2]^+$ mit Et_3SiH in CH_3CN gestützt (Abbildung 4.38). Dabei stellte sich die Reaktion für $[10(\text{OTf})_2]^+$ in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen als endergonisch heraus. Interessanterweise bedeutet das auch, dass die Rückreaktion, also der Hydridtransfer von $[10(\text{OTf})(\text{H})]^+$ zu Et_3SiOTf , bei Raumtemperatur ablaufen sollte, falls keine kinetische Hemmung vorliegt.

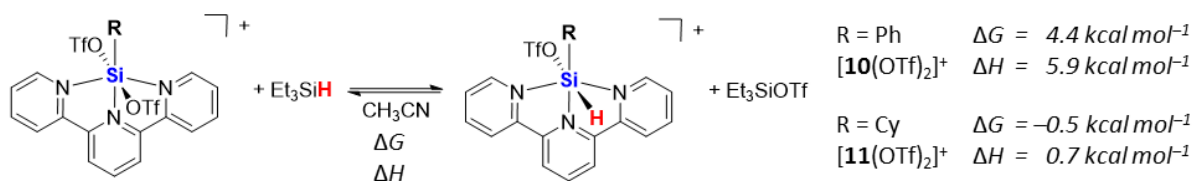


Abbildung 4.38: Isodesmische Reaktion von $[\text{RSi}(\text{terpy})(\text{OTf})_2]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) mit Et_3SiH und mithilfe von DFT-Methoden berechnete Änderung der Enthalpie und freien Enthalpie (B3LYP-D3/def2-SVP).

Um dies zu überprüfen, wurde das Hydrid-Addukt $[10(\text{H})][\text{OTf}]_2$ aus $\text{PhSiH}(\text{OTf})_2$ und Terpyridin synthetisiert (Abbildung 4.39). Die in CH_2Cl_2 unlösliche Verbindung wurde mit einer Ausbeute von 79 % als farbloser Feststoff erhalten und vollständig charakterisiert. Die Resonanz des Siliciumkerns erscheint im NMR-Spektrum bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -96.7 \text{ ppm}$ als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiH}} = 329 \text{ Hz}$.

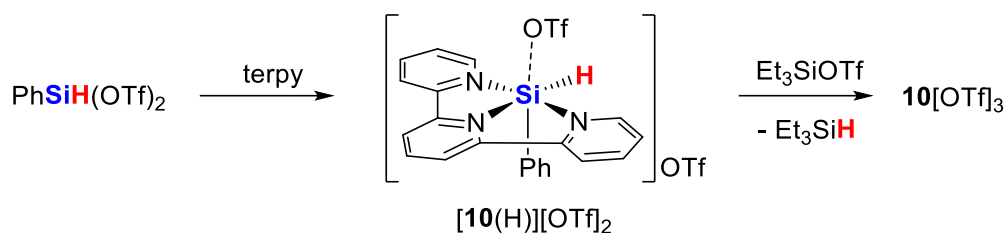


Abbildung 4.39: Synthese von $[\mathbf{10(H)}][\text{OTf}]_2$ aus Terpyridin und PhSiH(OTf)_2 und die Reaktion mit Et_3SiOTf (rechts).

Durch langsames Eindiffundieren von Et_2O in eine CH_3CN -Lösung des Komplexsalzes wurden geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten. Die Molekülstruktur enthält ein koordinierendes Triflat-Anion und daher ein hexakoordiniertes Siliciumzentrum ($d(\text{Si}-\text{O}) = 2.066(2) \text{ \AA}$, Abbildung 4.40). Verglichen mit $[\mathbf{11(H)}][\text{OTf}]_2$ bestehen also stärkere Wechselwirkungen mit den Triflat-Anionen sowohl in Lösung als auch im Festkörper. In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen wurde nach Zugabe von Et_3SiOTf zu einer Lösung von $[\mathbf{10(H)}][\text{OTf}]_2$ in CD_3CN die Bildung von Et_3SiH anhand von ^1H -NMR-Spektren beobachtet ($\delta(^1\text{H}) = 3.59 \text{ ppm}$ für HSiEt_3). Allerdings kam es nicht zur vollständigen Umsetzung, da nach längeren Reaktionszeiten in zunehmendem Maße nicht identifizierte Nebenprodukte gebildet wurden.

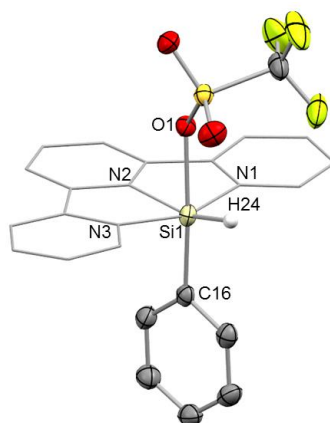


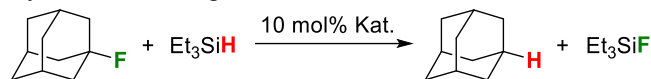
Abbildung 4.40: Molekülstruktur von $[\mathbf{10(H)(OTf)}]^+$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H24) und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Terpyridin-Liganden sind als Drahtmodell dargestellt.

Offensichtlich beeinflusst die Stärke der Wechselwirkungen mit den Triflat-Gegenionen also nicht nur die Elektrophilie der Siliciumzentren, sondern auch die Reaktivität der Hydrid-Liganden. Dies lässt sich mit der Zunahme der Nukleophilie der Liganden in hyperkoordinierten Siliciumverbindungen mit steigender Koordinationszahl begründen (vgl. Kapitel 2.1).

4.6.4. Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan

Die erfolgreiche stöchiometrische Aktivierung der C–F-Bindung von AdF legte nahe, dass die Komplexkationen **7-9**[OTf]₂ und **10-12**[OTf]₃ auch geeignete Katalysatoren für Hydrodefluorierungsreaktionen (HDF) sein könnten. Ihre Anwendbarkeit wurde mit einer jeweiligen Katalysatorbeladung von 10 mol% in der HDF von AdF untersucht, wobei Triethylsilan als Reduktionsmittel diente (Tabelle 4.5). Als interner Standard wurde Fluorbenzol verwendet, sodass Umsatz und Ausbeute durch Integration von ¹⁹F-NMR-Signalen bestimmt werden konnten. Die relativ niedrigen Ausbeuten an Et₃SiF sind wahrscheinlich auf die Bildung stabiler Fluoridaddukte und Fluorsilane aus den terpy-Komplexkationen zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.6.2). Dementsprechend wurde in den ¹⁹F-NMR-Spektren der Reaktion mit dem Katalysator **8**[OTf]₂ das Signal für [**8**(F)]⁺ detektiert, welches auch im Laufe der Reaktion nicht verschwand. Der niedrige Umsatz mit **7**[OTf]₂ legt nahe, dass es größtenteils zur stöchiometrischen Umsetzung des Komplexkations zum katalytisch inaktiven Difluorsilan Ph₂SiF₂ kommt, dessen ¹⁹F-Resonanz auch im NMR-Spektrum nachgewiesen wurde. Mit Ausnahme von **12**[OTf]₃ lässt sich die katalytische Effizienz gut mit der ermittelten Lewis-Acidität korrelieren (**7**²⁺ < **8**²⁺, **9**²⁺ < **10**³⁺, **11**³⁺). Die relativ rasch ablaufende stöchiometrische Reaktion von **12**[OTf]₃ mit Et₃SiH führt vermutlich zur Deaktivierung des Katalysators, womit sich die niedrigere Aktivität von **12**[OTf]₃ erklären lässt.

Tabelle 4.5: Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan.^[a]



Katalysator	Ausbeute (Et ₃ SiF) [%]	Umsatz (C-F) [%]
7 [OTf] ₂	8	23
8 [OTf] ₂	31	48
9 [OTf] ₂	30	51
10 [OTf] ₃	54	>99
11 [OTf] ₃	56	>99
12 [OTf] ₃	40	83

[a] Reaktionsbedingungen: CH₃CN-Lösungen, 10 mol% Katalysator, 0.13 M AdF, zwei Äquivalente Silan. Umsatz und Ausbeute wurden nach 26 h bei Raumtemperatur durch Integration von ¹⁹F-NMR-Signalen mit internem Standard (PhF) ermittelt.

Aufgrund der Anwesenheit von Triflat-Anionen in den Reaktionsgemischen ist es unwahrscheinlich, dass aus Triethylsilan Silylium-artige Spezies gebildet werden, welche als eigentliche Katalysatoren fungieren könnten. Derartige Spezies sollten, wie in den stöchiometrischen Experimenten beobachtet, unter Bildung von Et₃SiOTf deaktiviert werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Siliciumkomplexkationen nicht nur als Initiatoren, sondern tatsächlich als HDF-Katalysatoren dienen. Im Gegensatz dazu wurde darüber berichtet, dass

hexakoordinierte terpy-P(V)-Komplekkationen mit den schwächer koordinierenden $[B(C_6F_5)_4]$ -Gegenionen vielmehr als Initiatoren für die Erzeugung von katalytisch aktiven Silylium-Spezies dienen.^[187]

4.7. Fazit

Der Terpyridin-Ligand erweist sich gegenüber dem in Kapitel 3 verwendeten Bis-Carben-Liganden bNHC als besser geeignet zur Erzeugung von stark Lewis-sauren Polykationen mit Siliciumzentren. Aufgrund der deutlich geringeren Neigung, mit Lewis-Basen unter Aktivierung des Ligandenrückgrats zu reagieren, ließ sich die Lewis-Acidität der terpy-Komplekkationen mithilfe der Gutmann-Beckett-Methode auch experimentell untersuchen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Fluoridionenaffinitäten, die die Lewis-Superacidität von **7**-**9**²⁺ und **10**-**12**³⁺ belegen. Dabei zeigt sich anhand des Vergleichs mit den Tris(pyridin)-Modellkomplexen, dass die Verwendung des Terpyridin-Liganden in tetrakoordinierten Komplexe einen besonderen Vorteil mit sich bringt: Da die wenig flexible molekulare Gestalt des Terpyridins eine tetraedrische Koordinationsumgebung destabilisiert, resultiert im Vergleich zu geometrisch nicht eingeschränkten Systemen eine signifikant erhöhte Lewis-Acidität.

In ähnlicher Weise wird deutlich, dass die Wahl der Substituenten am Silicium zwei Möglichkeiten zur Feineinstellung der Eigenschaften der Lewis-sauren Komplekkationen bietet:

Erstens lässt sich durch die Eingliederung der Siliciumzentren in gespannte cyclische Systeme ein erhöhtes Maß an Lewis-Acidität erreichen, wie die unterschiedlichen FIA und $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ für die Dikationen **7**²⁺ und **8**²⁺ sowie **9**²⁺ belegen.

Zweitens lassen sich durch die sterische Abschirmung der Siliciumzentren nicht nur gezielt die Wechselwirkungen mit den Gegenionen beeinflussen, sondern damit auch die Reaktivität gegenüber anderen Lewis-Basen. Dies äußert sich besonders deutlich im unterschiedlichen Reaktionsverhalten von **10**[OTf]₃, **11**[OTf]₃ und **12**[OTf]₃ gegenüber Triethylsilan.

Schließlich demonstriert die stöchiometrische und katalytische Aktivierung von C–F-Bindungen mit den Komplekkationen, dass derartige Lewis-supersaure Systeme möglicherweise Potential für synthetische Anwendungen haben.

5. Untersuchungen zur Reaktivität und Lewis-Acidität von Siliciumtetrakis(triflat)

Im Kontext der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen di- und trikationischen Silicium-Lewis-Supersäuren besteht der nächste logische Schritt zur Steigerung der Lewis-Acidität in der weiteren Erhöhung der positiven Ladung auf +4. Für ein „freies“ Si^{4+} wurde in der Tat eine extrem hohe FIA berechnet (4302 kJ mol^{-1}).^[122] Allerdings deutet sich damit ebenfalls an, dass die Stabilisierung einer derartigen Spezies unter Beibehaltung Lewis-saurer Eigenschaften schwer zu realisieren ist. Tatsächlich sind bisher ausnahmslos koordinativ-gesättigte, hexakoordinierte Komplexe des Typs $[\text{SiL}_6]^{4+}$ bekannt, für die keine Silicium-zentrierte Lewis-Acidität gegeben ist.^[184,207] Daher wird in diesem Kapitel der Ansatz verfolgt, eine insgesamt neutrale Lewis-Säure, SiY_4 , zu erzeugen, die sich formal als Komplex eines Si^{4+} mit vier anionischen Liganden Y^- auffassen lässt. Somit werden weder Gegenionen noch externe Liganden zur Stabilisierung von positiven Ladungen benötigt. Triflate dienen in den beiden vorangegangenen Kapiteln lediglich als Gegenionen für Komplexkationen, erweisen sich aber als geeignete Liganden Y^- , da sie am Silicium nicht nur gute Abgangsgruppen sondern auch stark elektronenziehende Substituenten darstellen. Daher wurde eine Synthese des neutralen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ Silans entwickelt und untersucht, ob gegebenenfalls eine gesteigerte Lewis-Acidität wie für kationische Silicium-Spezies erreicht wird. Dabei liegt der Fokus auf der unterschiedlichen Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber harten und weichen Lewis-Basen.

5.1. Einleitung

Während der letzten Jahre wurden große Fortschritte bei der Erforschung neutraler Silicium-Lewis-Säuren gemacht. Durch die Synthese von Silanen mit perfluorierten elektronenziehenden Gruppen wurden starke Lewis-Säuren wie $\text{FSi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{FSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten.^[27,143,208] Die ersten Lewis-supersauren Silane $\text{Si}(\text{cat}^X)_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden von Greb et al. beschrieben und zeichnen sich durch beachtliche FIA von 507 und 538 kJ mol^{-1} aus (Abbildung 5.1).^[36,37]

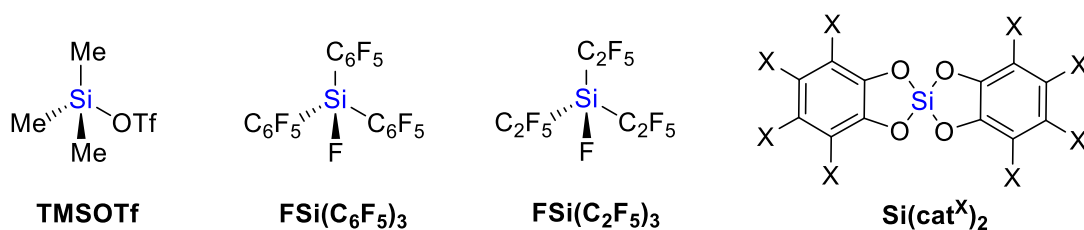


Abbildung 5.1: Ausgewählte Lewis-saure Silane mit verschiedenen elektronenziehenden Substituenten.

Zudem werden vierwertige Silicium-Lewis-Säuren in der organischen Synthese mittlerweile routinemäßig eingesetzt, wobei wohl Trimethylsilyltriflat, TMSOTf, am häufigsten Verwendung findet.^[209] Der elektronenziehende Triflat-Substituent induziert ein hohes Maß an Lewis-Acidität, auch wenn TMSOTf keine Lewis-Superacidität erreicht ($FIA = 346 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[210].^[11] Silanbis- und tris(triflate) stellen daher potentiell stärkere Lewis-Säuren dar, wurden bisher aber hauptsächlich als Bausteine für die Synthese von Polysilanen und als Vorläufer für Siliciumkationen eingesetzt.^[42–44,185] Unter Bruch der Si–OTf-Bindungen dienen die Triflate dabei vor allem als Abgangsgruppen. Untersuchungen der Lewis-sauren Eigenschaften von Silanpolytriflaten wurden dagegen nur selten durchgeführt. Lediglich das Bistriflat $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ fand Verwendung in FLP-Systemen zur Aktivierung von CO_2 ^[46] und das Silacyclobutan-Derivat $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OTf})_2$ wurde als Lewis-Säure-Komponente in Aldol-Reaktionen eingesetzt.^[31]

Vor kurzem berechneten Greb et al. die FIA von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (519 kJ mol^{-1}) mithilfe theoretischer Methoden und sagten damit die Lewis-Superacidität dieser Verbindung voraus.^[57] Damit stellt dieses Silan eine vielversprechende Zielverbindung für experimentelle Studien dar. Erste Versuche $\text{Si}(\text{OTf})_4$ aus SiCl_4 und Trifluormethansulfonsäure (HOTf) herzustellen gehen auf Arbeiten von Schmeißer et al. im Jahr 1970 zurück. Allerdings konnte nur das Dichlorsilan $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ isoliert werden, welches sich bei Raumtemperatur langsam zu $\text{ClSi}(\text{OTf})_3$, Cl_3SiOTf und SiCl_4 zersetzte. Bei der Reaktion von SiCl_4 und Silber(I)triflat (AgOTf) wurde zwar ein Niederschlag von AgCl erhalten, aber ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gefunden.^[39] Erst mehr als 20 Jahre später berichtete Uhlig von der Erzeugung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CH_2Cl_2 (Abbildung 5.2). Zuerst wurde dazu Ph_2SiCl_2 mit HOTf zu $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ umgesetzt, aus welchem anschließend mit AgOTf eine Lösung der Zielverbindung in CH_2Cl_2 erhalten wurde.^[42] Für diese Reaktionslösung wurde mithilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -118.2 \text{ ppm}$ bestimmt und $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zugeordnet. Im Anschluss ließ sich die Verbindung mit einem Überschuss von Dimethylamin zum Aminosilan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ umsetzen. Es wurde beschrieben, dass sich $\text{Si}(\text{OTf})_4$ „bei längerem Stehen zersetzt“, weitere Eigenschaften des Silans sind bisher nicht bekannt.^[42]

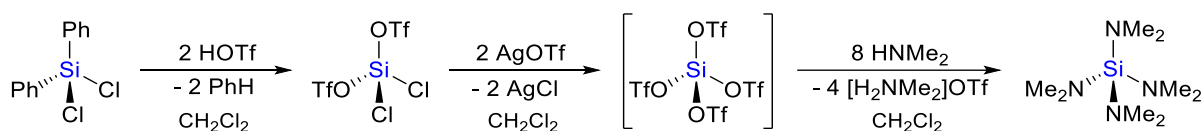


Abbildung 5.2: Von Uhlig beschriebene *in situ* Erzeugung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CH_2Cl_2 und anschließende Umsetzung mit Dimethylamin.^[42]

5.2. Synthese und Charakterisierung des Silans $\text{Si}(\text{OTf})_4$

Versuche, im Rahmen dieser Arbeit $\text{Si}(\text{OTf})_4$ aus SiCl_4 oder SiBr_4 durch Halogenidabstraktion mit Silbertriflat zu erzeugen, schlugen fehl, was im Einklang mit den oben erwähnten Berichten

von Schmeißer ist.^[39] Allerdings konnte eine einfache Einstufensynthese basierend auf der Reaktion von SiI_4 mit AgOTf entwickelt werden, wodurch $\text{Si}(\text{OTf})_4$ im Gramm-Maßstab mit einer Ausbeute von 81 % zugänglich ist (Abbildung 5.3). Dazu wurde ein Gemisch der beiden Feststoffe mit CH_2Cl_2 versetzt und drei Tage lang unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels wurde das donorfreie $\text{Si}(\text{OTf})_4$ als farblose Flüssigkeit erhalten, die unterhalb von ungefähr 0°C gefriert. Die Substanz kann ohne Anzeichen von Zersetzung bei -30°C unter inerter Atmosphäre für mehr als sechs Monate gelagert werden. Die Eignung von Silicium(IV)iodid als Vorläuferverbindung für $\text{Si}(\text{OTf})_4$ lässt sich mit der hohen Triebkraft für die Bildung von Silberiodid und der Schwäche der Silicium-Iod-Bindungen begründen.

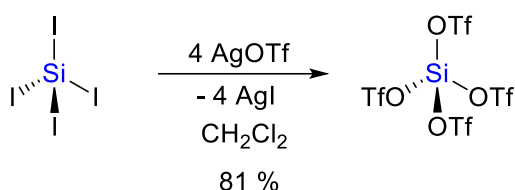


Abbildung 5.3: In dieser Arbeit entwickelte Synthese zur Isolierung von donorfreiem $\text{Si}(\text{OTf})_4$.

Die Charakterisierung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ erfolgte mithilfe der NMR-Spektroskopie. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ist eine Singulett Resonanz bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -121.7$ ppm zu beobachten, was in guter Übereinstimmung mit dem von Uhlig in CH_2Cl_2 bestimmten Wert von -118.2 ppm ist.^[42] Den CF_3 -Gruppen der Triflat-Substituenten ist eine Singulett-Resonanz bei $\delta(^{19}\text{F}) = -74.1$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum und eine Quartett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 118.5$ ppm ($^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz) im ^{13}C -NMR-Spektrum zuzuordnen. In Übereinstimmung mit der Abwesenheit externer Donoren wurden im ^1H -NMR-Spektrum einer konzentrierten Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 keine anderen Signale beobachtet.

5.3. Bestimmung der Lewis-Acidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$

Die Lewis-Acidität vieler literaturbekannter Silicium-Lewis-Säuren wurde vorwiegend mithilfe von Methoden quantifiziert, die eine harte Lewis-Acidität reflektieren. Am häufigsten fanden dazu die Berechnung von Fluoridionenaffinitäten und die Gutmann-Beckett-Methode Verwendung (vgl. Kapitel 1.3).^[11,35,36,63,210] Es ist erwähnenswert, dass die Lewis-Acidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ im Rahmen dieser Arbeit durch eine Kombination verschiedener theoretischer und experimenteller Methoden mit unterschiedlichen Lewis-Basen untersucht wurde. Hierdurch wurde eine Quantifizierung der Lewis-Acidität gegenüber weichen und harten Lewis-Basen ermöglicht, woraus sich zweifelsfrei ergab, dass $\text{Si}(\text{OTf})_4$ als erstes isolierbares Silan eine harte *und* weiche Lewis-Supersäure darstellt.

5.3.1. Berechnung von Ionenaffinitäten

Die isodesmischen Fluorid- und Hydridionenaffinitäten (FIA und HIA) von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und einigen Referenzverbindungen wurden mithilfe von DFT-basierten Methoden berechnet. Die detaillierte Vorgehensweise wird im experimentellen Teil in Kapitel 6.3.1 beschrieben. Die Ermittlung der absoluten Ionenaffinitäten geschah mithilfe des TMS-Referenzsystems^[56,57] (vgl. Tabelle 1.1). Die für $\text{Si}(\text{OTf})_4$ berechnete FIA von 521 kJ mol^{-1} ist in guter Übereinstimmung mit dem von Greb bestimmten Wert (519 kJ mol^{-1})^[57] und übersteigt den durch SbF_5 vorgegebenen Grenzwert von 500 kJ mol^{-1} (Tabelle 5.1). Gleichzeitig liegt auch die HIA von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (547 kJ mol^{-1}) über dem Wert für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (514 kJ mol^{-1}). Damit stellt $\text{Si}(\text{OTf})_4$ die erste neutrale Siliciumverbindung dar, die eine harte und weiche Lewis-Supersäure ist. Interessanterweise sind auch die zweiten Ionenaffinitäten von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ besonders hoch und liegen ungefähr 400 kJ mol^{-1} über den für $[\text{XSiF}_4]^-/[\text{X}_2\text{SiF}_4]^{2-}$ ermittelten Werten (mit $\text{X} = \text{F}, \text{H}$). Auch die zweiten Ionenaffinitäten der Lewis-Supersäure $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Br}})_2$ werden deutlich übertroffen, woraus sich für $\text{Si}(\text{OTf})_4$ eine hohe Neigung zur Bildung von hexakoordinierten Spezies ableiten lässt. Damit hebt sich $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ebenfalls vom Boran $\text{B}(\text{OTf})_3$ ab. Letzteres stellt zwar den Berechnungen zufolge eine noch stärkere Lewis-Säure als $\text{Si}(\text{OTf})_4$ dar, jedoch weist das Boran keine zweiten Ionenaffinitäten auf, da das tetrakoordinierte Boratom in den Boraten $[\text{XB}(\text{OTf})_3]^-$ nicht Lewis-sauer ist. Die Berücksichtigung von Solvatationseffekten in CH_2Cl_2 mithilfe von CPCM^[188,189] ergab die zu erwartende Absenkung der FIA_{solv} und HIA_{solv} für alle untersuchten Lewis-Säuren.

Tabelle 5.1: Erste und zweite Ionenaffinitäten von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und ausgewählten Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren (Fluorid: FIA, Hydrid: HIA)^[a] mit solvatationskorrigierten FIA_{solv} und HIA_{solv} ^[b] in kJ mol^{-1} .

Verbindung	FIA (solv)		HIA (solv)	
	1.	2.	1.	2.
SiF_4	324 (191)	-180 (91)	315 (161)	-258 (-1)
$\text{Si}(\text{cat}^{\text{Br}})_2$	497 (283)	79 (123)	492 (251)	32 (41)
$\text{Si}(\text{OTf})_4$	521 (305)	216 (259)	547 (306)	212 (220)
SbF_5	500 (338)	-	-	-
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	443 (227)	-	514 (268)	-
$\text{B}(\text{OTf})_3$	564 (351)	-	587 (354)	-

[a] PW6B95-D3BJ/def2-QZVPP//B3LYP-D3BJ/def2-SVP. [b] B3LYP-D3BJ/def2-SVP, Gasphasengeometrie mit CPCM in CH_2Cl_2 .

Die harte und weiche Lewis-Superacidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ wurde experimentell durch Konkurrenzexperimente mit SbF_6^- bzw. $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ bestätigt. Bei der Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit $[\text{PPh}_4][\text{SbF}_6]$ in CD_2Cl_2 wurde die Fluoridabstraktion und Bildung von $(\text{TfO})\text{SiF}_3$ ($\delta(^{19}\text{F}) = -152.6 \text{ ppm}$)^[211] und SiF_4 ($\delta(^{19}\text{F}) = -162.1 \text{ ppm}$) sowie anderen nicht-identifizierten Spezies mithilfe der ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie beobachtet.

Mit dem Hydridoboratsalz $[\text{Mes}_3\text{PH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ reagiert $\text{Si}(\text{OTf})_4$ unter Hydridabstraktion und Bildung von $[\text{HSi}(\text{OTf})_4]^-$ ($\delta(^1\text{H}) = 5.6 \text{ ppm}$, $\delta(^{29}\text{Si}) = -114.8 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{SiH}} = 442 \text{ Hz}$) sowie $[\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_3]^-$ ($\delta(^1\text{H}) = 5.3 \text{ ppm}$, $\delta(^{29}\text{Si}) = -83.3 \text{ ppm}$), wie durch H,Si -HMQC-Messungen belegt wurde (Abbildung 5.4). Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnte kein Signal für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ausgemacht werden. Womöglich ist die Resonanz deutlich verbreitert, da es zu einer dynamischen Wechselwirkung mit Triflat-Anionen kommt (Gleichung 5.1). Das hochfeldverschobene $\delta(^{29}\text{Si})$ und die große Kopplungskonstante $^1J_{\text{SiH}}$ für $[\text{HSi}(\text{OTf})_4]^-$ deuten aber an, dass das Gleichgewicht auf der Seite des pentakoordinierten Hydridosilicats liegt. Über ähnliche Auswirkungen auf $\delta(^{29}\text{Si})$ und $^1J_{\text{SiH}}$ wurde in der Literatur für die Koordination eines Triflats an das Silantriflat $\text{Me}(\text{H})\text{Si}(\text{OTf})_2$ berichtet.^[212]

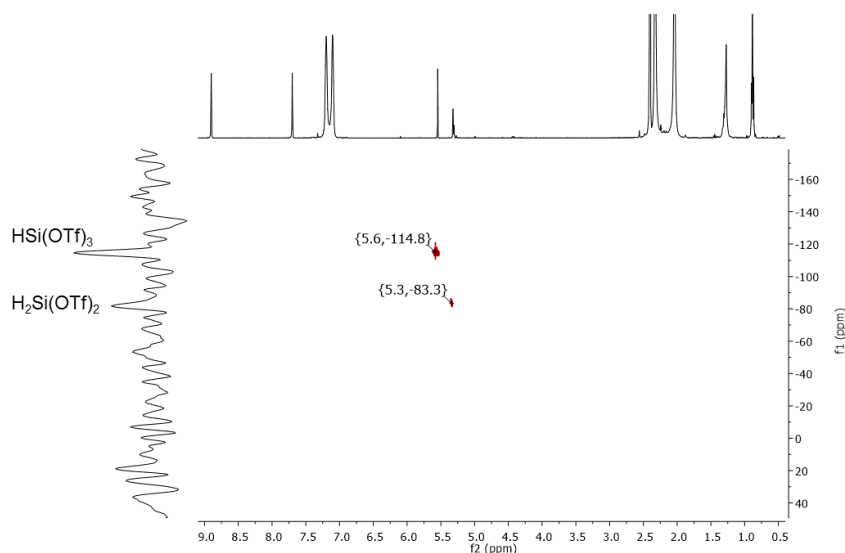
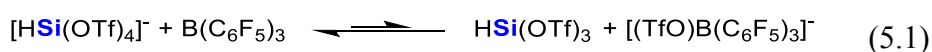


Abbildung 5.4: H,Si -HMQC-Spektrum einer äquimolaren Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $[\text{Mes}_3\text{PH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.

5.3.2. Gutmann-Beckett-Methode

Die Methode nach Gutmann und Beckett (GB-Methode) beruht auf der Veränderung der ^{31}P -chemischen Verschiebung ($\Delta\delta(^{31}\text{P})$) von Triethylphosphanoxid (OPeT_3) bei der Koordination einer Lewis-Säure.^[81,82] Für ein äquimolares Gemisch aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und OPeT_3 in CD_2Cl_2 wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta(^{31}\text{P}) = 101.2 \text{ ppm}$ beobachtet, was referenziert auf die freie Lewis-Base einer Verschiebung um $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 51.2 \text{ ppm}$ entspricht (Abbildung 5.5). Dieses $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ liegt deutlich über den ermittelten Werten für das Lewis-supersaure Silan $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Br}})_2$ (33.2 ppm)^[36] und eine Reihe von Silyliumionen des Typs R_3Si^+ ($43.9 \pm 2.7 \text{ ppm}$, $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$)^[40,63,76,197].

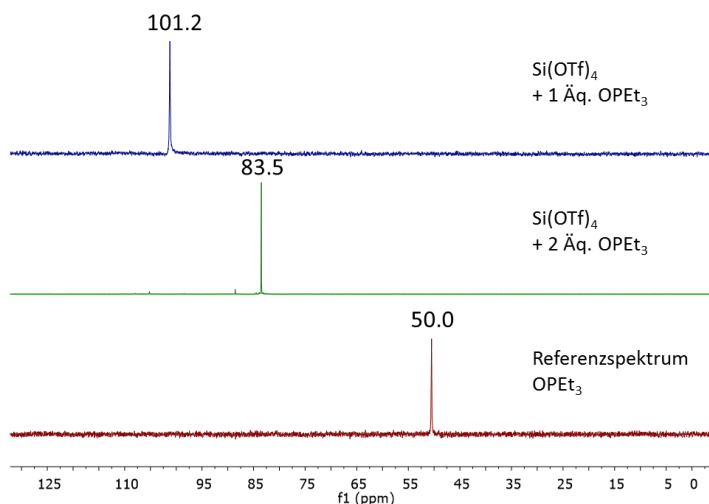


Abbildung 5.5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit einem Moläquivalent OPeT_3 (oben) bzw. zwei Äquivalenten (Mitte) in CD_2Cl_2 . Unten: Referenzspektrum von OPeT_3 in CD_2Cl_2 .

Lediglich für andere kationische Lewis-Säuren wie das zweifach-koordinierte Boreniumkation $[\text{catB}]^+$ ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 60.7 \text{ ppm}$)^[197] und das in dieser Arbeit beschriebene Komplexkation $\mathbf{12}^{3+}$ ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 61.1$, Kapitel 4) wurden höhere Werte bestimmt, was die Lewis-Superacidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber harten Lewis-Basen bestätigt.

Durch Kühlung des Reaktionsgemisches wurden Einkristalle des Ionenpaares $[(\text{OPeT}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2][\text{Si}(\text{OTf})_6]$ erhalten, was die Labilität der Si–OTf-Bindungen in Gegenwart starker Donoren verdeutlicht. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 5.6A). In der Molekülstruktur liegt $[(\text{OPeT}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2][\text{Si}(\text{OTf})_6]$ als Kontakt-Ionenpaar vor. Es ist ein Abstand von $3.488 \text{ \AA}$ zwischen einem Sauerstoffatom des Anions $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$ und dem Siliciumzentrum des Kations $[(\text{OPeT}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2]^{2+}$ zu beobachten, der kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Radien von O und Si ($3.63 \text{ \AA}$)^[154].

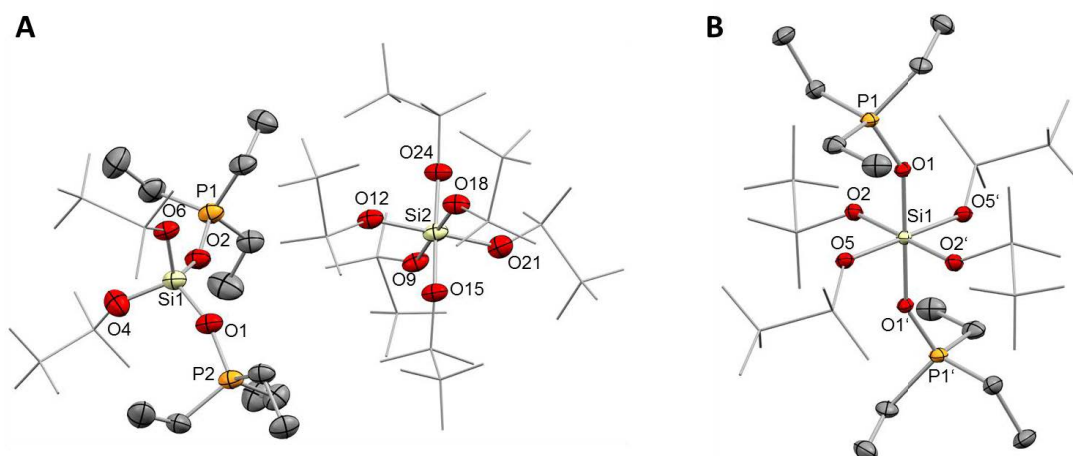


Abbildung 5.6: Molekülstrukturen von $[(\text{OPeT}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2][\text{Si}(\text{OTf})_6]$ (links) und $[(\text{OPeT}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ (rechts, nur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen ist dargestellt) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

Mit zwei Moläquivalenten OPEt_3 wurde das *trans*-Bisaddukt $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ gebildet und in 40 % Ausbeute isoliert. Für diese Verbindung wurde $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 33.5 \text{ ppm}$ bestimmt ($\delta(^{31}\text{P}) = 83.5 \text{ ppm}$), was verglichen mit den Werten für die OPEt_3 -Bisaddukte von $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Br}})_2$ und $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2$ (jeweils $\delta(^{31}\text{P}) = 73.1 \text{ ppm}$)^[36] ebenfalls auf die höhere Lewis-Acidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ hindeutet.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 lässt sich dem hexakoordinierten $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ eine Triplett-Resonanz bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -210.8 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{SiP}} = 5.8 \text{ Hz}$ zuordnen. Für die Resonanzen der CF_3 -Gruppen der Triflate ist im Vergleich zu $\text{Si}(\text{OTf})_4$ eine Hochfeldverschiebung zu $\delta(^{19}\text{F}) = -77.7 \text{ ppm}$ zu verzeichnen. In einer konzentrierten CD_2Cl_2 -Lösung konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten werden. Der $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ -Komplex kristallisiert in Form farbloser Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur bestätigt die Konnektivität des Komplexes mit der Anordnung der beiden Phosphanoxide in *trans*-Stellung zueinander (Abbildung 5.6B). Die OPEt_3 -Liganden binden stark an das Si-Zentrum, was sich im Vergleich zu den mittleren Si–OTf-Abständen ($1.798 \pm 0.006 \text{ \AA}$) in kurzen Si– OPEt_3 -Bindungslängen äußert ($1.7184(15)$ und $1.7138(16) \text{ \AA}$).

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wird angenommen, dass die Adduktbildung zwischen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und OPEt_3 wie in Abbildung 5.7 gezeigt erfolgt. Ob bei Raumtemperatur tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen dem pentakoordinierten Monoaddukt $[(\text{OPEt}_3)\text{Si}(\text{OTf})_4]$ und dem ionischen $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2]^{2+}$ vorliegt, ließ sich nicht eindeutig nachweisen. Es wurden keine Signale in ^{29}Si -NMR-Spektren beobachtet, was sich durch die Signalverbreiterung aufgrund des angenommenen dynamischen Gleichgewichtes erklären lassen könnte. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen bei variabler Temperatur (VT-NMR) deuten dies ebenfalls an (s. Anhang, Abbildung 12.8).

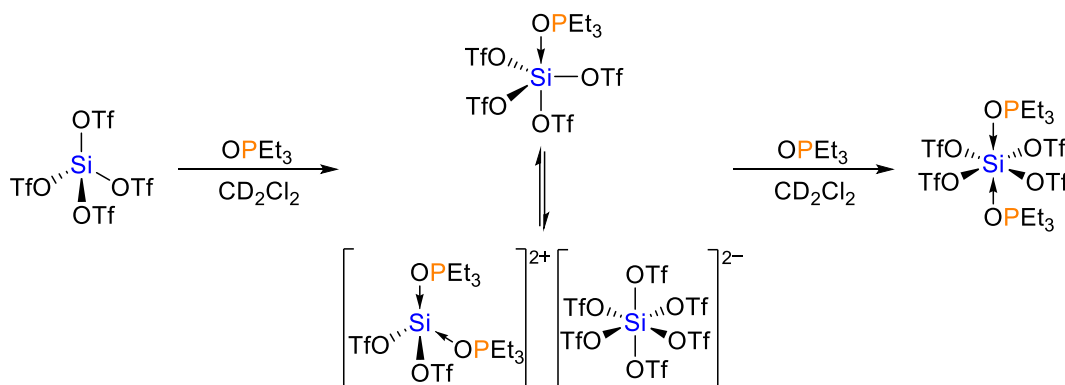


Abbildung 5.7: Die Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber Triethylphosphanoxid: Mögliches Gleichgewicht zwischen $[(\text{OPEt}_3)\text{Si}(\text{OTf})_4]$ und $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2][\text{Si}(\text{OTf})_6]$ sowie Bildung des Bisaddukts $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ mit einem zweiten Moläquivalent OPEt_3 .

Während im ^{19}F -NMR-Spektrum bei 25 °C zwei stark verbreiterte Hauptsignale zwischen –73 und –77.5 ppm zu beobachten waren, fand bei tieferen Temperaturen eine deutliche Aufspaltung zu einem verbreiterten Signal bei –74 ppm und einem schärferen Signal bei –77 ppm statt. Diese chemischen Verschiebungen liegen in den Bereichen, die ungefähr für eine tetraevalente Si–OTf-Spezies und das hexakoordinierte $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$ zu erwarten sind. In den ^{31}P -VT-NMR-Spektren ist mit sinkender Temperatur eine Verbreiterung der Singulett-Resonanz und eine geringfügige Verschiebung zu tieferem Feld zu konstatieren. Es ist daher möglich, dass $[(\text{OPeEt}_3)\text{Si}(\text{OTf})_4]$ und $[(\text{OPeEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2]^{2+}$ im Gleichgewicht vorliegen und dabei für die ^{31}P -Kerne nur ähnliche chemische Verschiebungen beobachtet werden.

5.3.3. Childs-Methode

Im Gegensatz zur GB-Methode basiert das von Childs et al. entwickelte Verfahren auf der Veränderung der ^1H -chemischen Verschiebung der H_3 -Protonen ($\Delta\delta(^1\text{H}_{H_3})$) der weichen Lewis-Base *trans*-Crotonaldehyd (CA) bei der Koordination einer Lewis-Säure.^[83] Die Zugabe von einem molaren Äquivalent CA zu in CD_2Cl_2 gelöstem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ führte zu einer Braunfärbung des Gemisches, wobei die isomeren Bisaddukte *trans*- und *cis*- $[(\text{CA})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ anhand von NMR-spektroskopischen Messungen detektiert wurden (Abbildung 5.8).

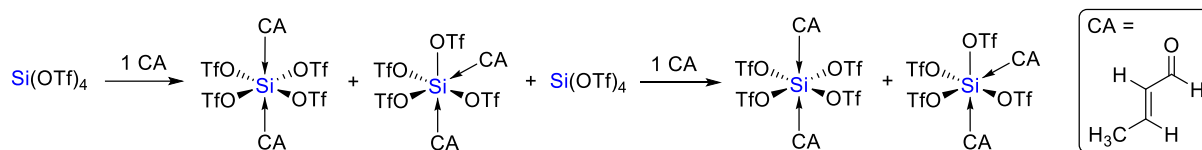


Abbildung 5.8: Beobachtete Adduktbildung zwischen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und Crotonaldehyd (CA) in CD_2Cl_2 im Rahmen der Lewis-Aciditätsbestimmung mit der Childs-Methode.

Die Bildung eines pentakoordinierten Monoadduktes wurde nicht beobachtet und entsprechend ließ sich ein breites Signal bei $\delta(^{19}\text{F}) = -74$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum überschüssigem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zuordnen. Dieses Signal verschwand demgemäß nach Zugabe eines zweiten Moläquivalentes CA, während sich die Lage der übrigen Signale in ^1H , ^{13}C und ^{19}F -NMR-Spektren nicht signifikant veränderte (Abbildung 5.9 und Anhang, Abbildung 12.15). Die Bildung der hexakoordinierten Bisaddukte scheint gegenüber dem Monoaddukt also bevorzugt zu sein. Übereinstimmend wurde in Literatur mithilfe von DFT-Berechnungen für die verwandten Siliciumtetrahalogenide ermittelt, dass pentakoordinierte Komplexe mit einem Phosphinliganden weniger stabil sind als die entsprechenden Bisaddukte mit zwei Phosphinen.^[213]

Zwei Kreuzsignale im H,Si -HMQC-Spektrum des Reaktionsgemisches bei $\delta(^1\text{H})/\delta(^{29}\text{Si}) = 9.2/-202.9$ ppm und $9.3/-203.2$ ppm belegen die Anwesenheit von zwei hexakoordinierten, Aldehyd-kordinierten Silicium-Spezies. Die Resonanzen für die H_3 -Protonen von CA in den $[(\text{CA})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ -Addukten sind im Vergleich zu ungebundenem CA

um $\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{H3}}) = 1.52$ ppm zu tieferem Feld verschoben. In Übereinstimmung mit der weichen Lewis-Superacidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ übersteigt dieser Wert die Verschiebung $\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{H3}}) = 1.05$ ppm für das Addukt $[(\text{CA})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.^[85,86] Andere Studien haben gezeigt, dass für TMSOTf mit der Childs-Methode keine messbare Verschiebung erhalten wird ($\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{H3}}) \approx 0$ ppm),^[214] was die besonderen Lewis-sauren Eigenschaften von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ verglichen mit anderen Silantriflaten illustriert. Für ein äquimolares Gemisch der Brønsted-Supersäure HOTf mit CA wurde von Ghosez et al. $\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{H3}}) = 1.28$ ppm bestimmt.^[214] Daher können Verunreinigungen mit HOTf, welche durch die Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ entstehen könnten, als Ursprung des hohen $\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{H3}})$ ausgeschlossen werden.

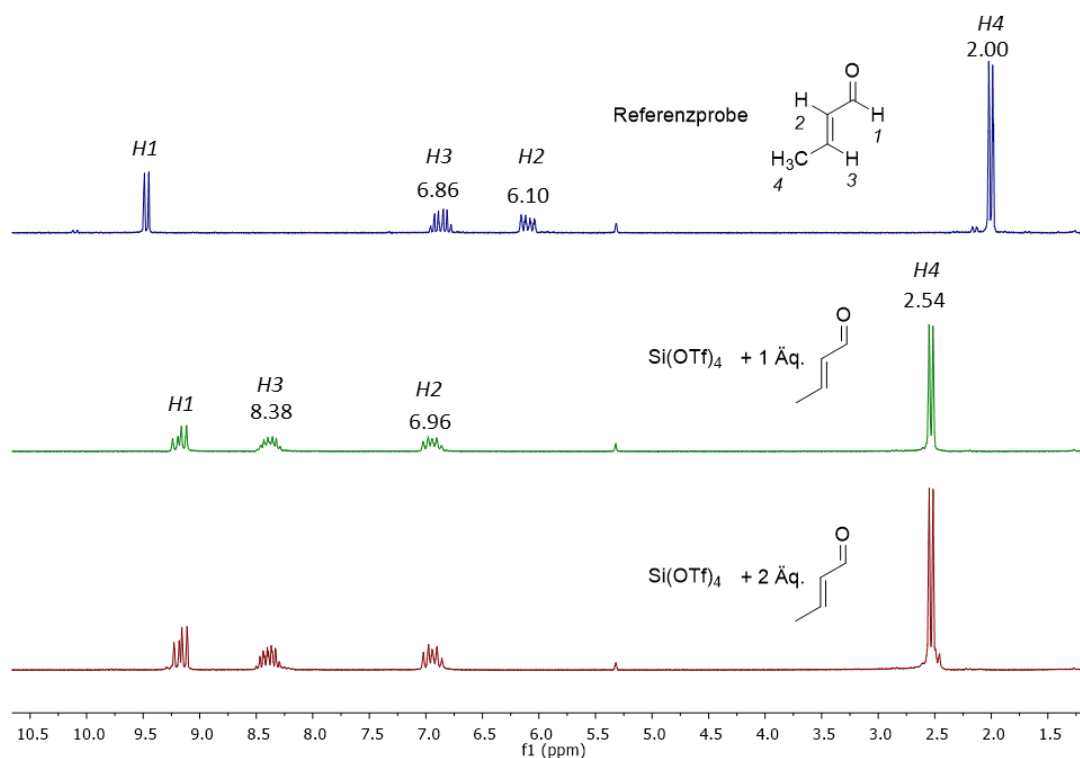


Abbildung 5.9: ^1H -NMR-Spektren einer Referenzprobe von *trans*-Crotonaldehyd (CA, oben) und von Gemischen aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit einem (Mitte) bzw. zwei (unten) Moläquivalenten CA in CD_2Cl_2 . Die Zuordnung der Wasserstoffatome in CA ist im oberen Spektrum dargestellt. Zahlenwerte für $\delta(^1\text{H})$ in ppm.

5.3.4. Die FBN-Methode

Die Verwendung von *p*-Fluorbenzonitril (FBN) als NMR-Sonde zur Lewis-Aciditätsbestimmung wurde erst vor kurzem von Müller et al. für die Untersuchung von intramolekular stabilisierten Silyliumionen eingeführt.^[84] Ein Vorteil besteht darin, dass auch schwache stabilisierende Wechselwirkungen im Referenzzustand der Lewis-Säure berücksichtigt werden können, da es sich bei FBN um einen relativ schwachen Donor handelt. Nach Zugabe von FBN zu in CD_2Cl_2 gelöstem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ wurde ausschließlich die Bildung der Bisaddukte *cis*- und *trans*- $[(\text{FBN})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ mithilfe der NMR-Spektroskopie beobachtet (Abbildung 5.10). Mit einem Moläquivalent von FBN wurde daher nicht umgesetztes $\text{Si}(\text{OTf})_4$

detektiert ($\delta(^{19}\text{F}) = -74$ ppm), wobei das entsprechende Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum nach Zugabe eines zweiten Moläquivalents FBN verschwand. Den beiden Isomeren von $[(\text{FBN})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ ließen sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zwei Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -226.4$ und -221.2 ppm zuordnen.

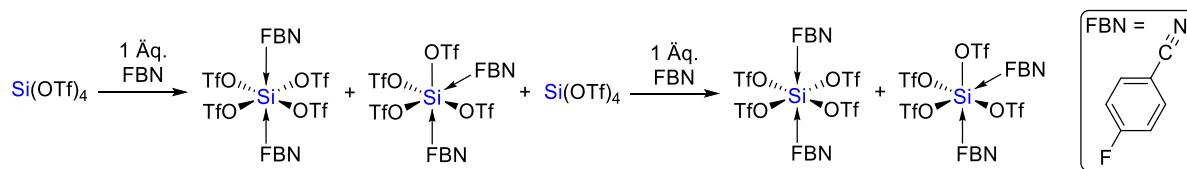


Abbildung 5.10: Adduktbildung zwischen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und *p*-Fluorbenzonitril (FBN).

Aus der Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum ergab sich, dass das *cis*- und das *trans*-Isomer von $[(\text{FBN})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ in einem molaren Verhältnis von ungefähr 1:1 gebildet wurden (Abbildung 5.11). Außerdem ließen sich auch die Signale der CF_3 -Gruppen der Triflate zuordnen, da für den *trans*-Komplex aufgrund der Äquivalenz der Positionen nur eine Singulett-Resonanz resultiert, während für den *cis*-Komplex zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:1 vorhanden sind. Die im Vergleich zum freien Liganden induzierten Veränderungen der Resonanzsignale für FBN sind in den *cis*- und *trans*-Komplexen sehr ähnlich ($\delta(^{19}\text{F}) = -89.7, -90.1$ ppm; $^1J_{\text{CF}} = 267, 267$ Hz). Für ein schwach intramolekular Iod-stabilisiertes Silyliumion wurden von Müller et al. Werte in einem ähnlichen Bereich bestimmt.^[84] Dieses Ergebnis unterstreicht, dass das neutrale Silan $\text{Si}(\text{OTf})_4$ auch ohne Bruch der Si–OTf-Bindungen eine mit kationischen Spezies vergleichbare Lewis-Acidität aufweist.

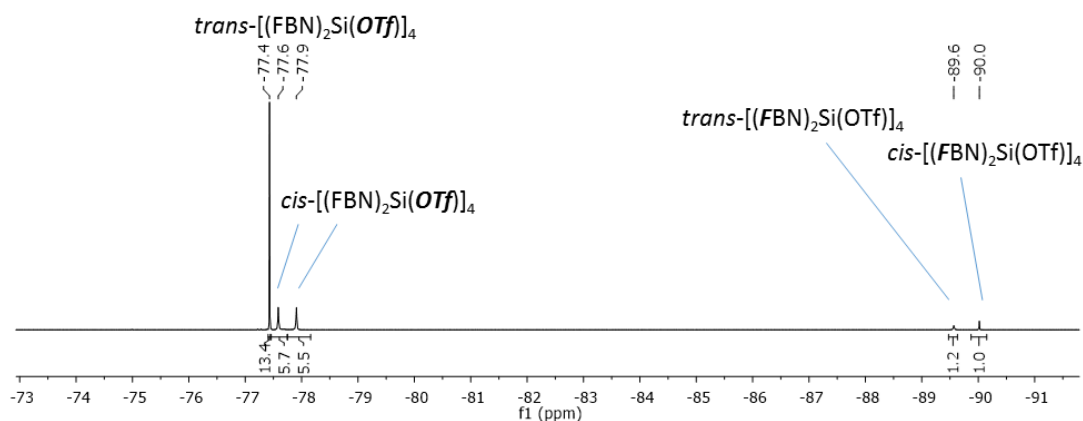


Abbildung 5.11: ^{19}F -NMR-Spektrum einer Probe von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit zwei Äquivalenten *p*-Fluorbenzonitril (FBN) in CD_2Cl_2 mit Zuordnung der Signale zu den *trans*- und *cis*-Isomeren von $[(\text{FBN})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$.

Die Bildung von *trans*- $[(\text{FBN})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ wurde mithilfe der Röntgendiffraktometrie bestätigt (Abbildung 5.12). Hierzu wurden geeignete Einkristalle in einer gesättigten Lösung in CD_2Cl_2 erhalten, wobei die Verbindung in Form farbloser Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* kristallisierte. In der Molekülstruktur besitzt das Siliciumzentrum die erwartete oktaedrische Koordinationsumgebung mit Si–N-Abständen von 1.866(2) Å und einer F1–C5-

Bindungslänge von 1.347(3) Å. Die Si–OTf-Abstände (1.7415(16) und 1.7468(16) Å) sind deutlich kürzer als die entsprechenden Si–OTf-Abstände in der Molekülstruktur von [(OPEt₃)₂Si(OTf)₄], da FBN verglichen mit dem Phosphanoxid eine relativ schwache Lewis-Base darstellt.

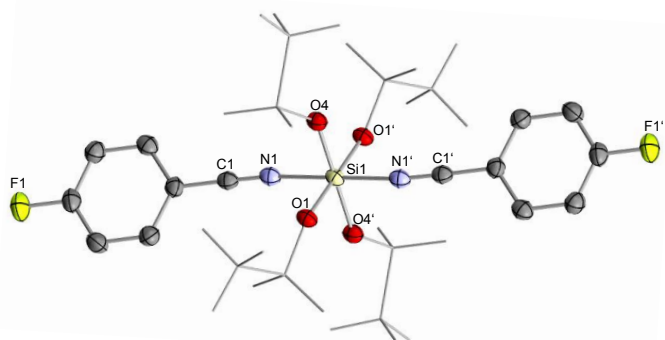


Abbildung 5.12: Molekülstruktur von [(FBN)₂Si(OTf)₄]. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet und Triflate als Drahtmodell dargestellt.

5.4. Synthese und Charakterisierung neuartiger Silicium(IV)komplexe mit weichen Lewis-Basen

Motiviert durch die weiche Lewis-Superacidität von Si(OTf)₄ wurde die Bildung von neuartigen Si(IV)-Komplexen mit weichen Donor-Liganden L untersucht. Damit sollte überprüft werden, in wiefern sich Si(OTf)₄ zur Aktivierung von Substraten eignet, von denen bisher keine isolierbaren Si(IV)-Addukte bekannt sind. Dabei wurden stabile Komplexe der allgemeinen Form [L₂Si(OTf)₄] synthetisiert (L = Isocyanid-, Thioether- oder Carbonylverbindung, Abbildung 5.13). Die Verbindungen wurden mit Ausbeuten von 56–91 % isoliert und vollständig charakterisiert (siehe folgende Kapitel). Mit Ausnahme des zweizähligen Liganden 9,10-Phenanthrenchinon (PQ), dessen starre Geometrie lediglich die Anordnung in einem *cis*-Komplex zulässt, wurde mit allen anderen Liganden die Bildung von *trans*-Komplexen festgestellt.

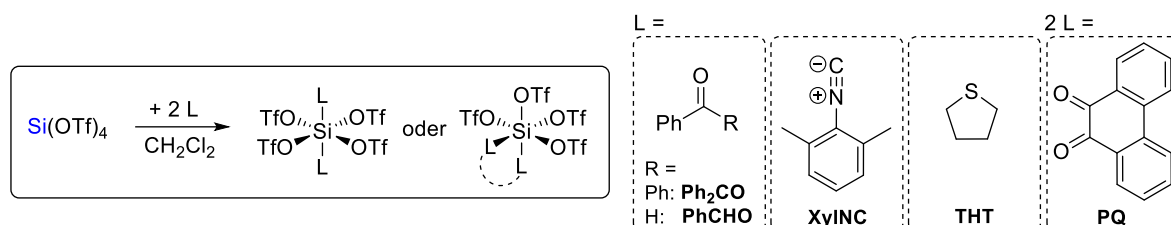


Abbildung 5.13: Übersicht über die Bildung der [L₂Si(OTf)₄]-Komplexe aus Si(OTf)₄ mit verschiedenen weichen Liganden L. Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen sind fett dargestellt.

Mithilfe von DFT-Berechnungen wurde die Thermodynamik der Bildungsreaktion der [L₂Si(OTf)₄]-Komplexe untersucht und mit den entsprechenden SiF₄-Komplexen [L₂SiF₄]

verglichen (Kapitel 5.4.6). In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wird dabei die besonders hohe Lewis-Acidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber weichen Lewis-Basen deutlich, welche durch die stark elektronenziehenden Triflat-Substituenten induziert wird.

5.4.1. Der Benzophenonkomplex $[(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$

Das Silan $\text{Si}(\text{OTf})_4$ wurde mit Benzophenon (Ph_2CO) in CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht, wobei das Reaktionsprodukt als kristalliner Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfiel (Abbildung 5.14). Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Unterdruck wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 83 % als farbloser Feststoff erhalten. Die Verbindung wurde mithilfe der NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie charakterisiert und als *trans*- $[(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ identifiziert.

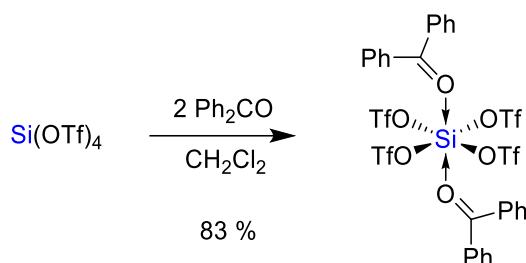


Abbildung 5.14: Synthese des Komplexes *trans*- $[(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und Benzophenon (Ph_2CO).

Die eindeutige Zuordnung einer verbreiterten Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum zu den Carbonyl-Kohlenstoffkernen ($\delta(^{13}\text{C})_{\text{CO}} = 208.4$ ppm) gelang mithilfe eines *H,C*-HMBC-Spektrums. Verglichen mit der chemischen Verschiebung für freies Benzophenon ($\delta(^{13}\text{C})_{\text{CO}} = 196.8$ ppm)^[215] kommt es also zu einer starken Tieffeldverschiebung, was die starke Wechselwirkung des Ketons mit dem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ -Fragment verdeutlicht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ist ein Signal bei $\delta(^{19}\text{F}) = -77.1$ ppm für die Trifluormethylgruppen der OTf-Substituenten zu beobachten. Die Koordination von Benzophenon führt also verglichen mit donorfreiem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zu einer Hochfeldverschiebung von $\delta(^{19}\text{F})$.

Aus einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 kristallisierte der Komplex in Form farbloser Stäbchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 5.15). In der mithilfe einer Kristallstrukturanalyse ermittelten Molekülstruktur ist das Siliciumzentrum oktaedrisch koordiniert, wobei die Bindungsabstände zu den Sauerstoffatomen der neutralen Ph_2CO -Liganden (1.796(2) Å) nur geringfügig länger sind als zu den OTf-Liganden (1.769(2) Å). Die C–O-Abstände im Komplex (1.275(4) Å) sind gegenüber freiem Ph_2CO (1.2229(17) Å)^[216] stark verlängert, was sich mit der deutlichen, für $\delta(^{13}\text{C})_{\text{CO}}$ beobachteten, Tieffeldverschiebung in Lösung deckt. Nach momentanem Kenntnisstand stellt dies die erste kristallographische Untersuchung eines Ketonkomplexes mit einer neutralen Si(IV)-Verbindung dar.

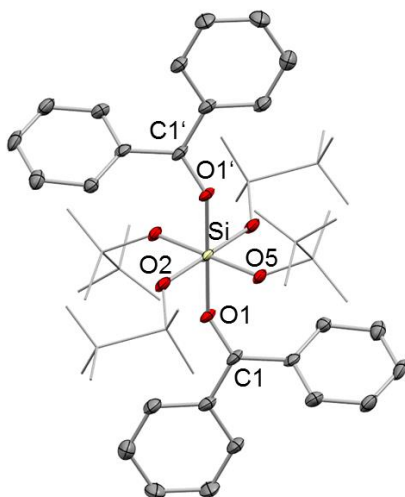


Abbildung 5.15: Molekülstruktur von *trans*-[(Ph₂CO)₂Si(OTf)₄] im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

5.4.2. Der Benzaldehydkomplex [(PhCHO)₂Si(OTf)₄]

Bei der Reaktion von Benzaldehyd (PhCHO) mit Si(OTf)₄ in CH₂Cl₂ fiel das Reaktionsprodukt als Niederschlag aus der Reaktionslösung aus (Abbildung 5.16). Nach Filtration und Trocknung im Unterdruck wurde das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 82 % isoliert. Die Verbindung wurde mithilfe der IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie charakterisiert und als das Bisaddukt [(PhCHO)₂Si(OTf)₄] identifiziert.

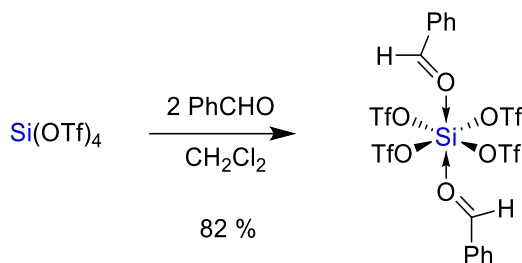


Abbildung 5.16: Synthese von *trans*-[(PhCHO)₂Si(OTf)₄] aus Si(OTf)₄ und Benzaldehyd (PhCHO).

Der Komplex ist schwerlöslich in CD₂Cl₂ und NMR-Spektren des löslichen Anteils der Substanz in diesem Lösemittel deuteten stets auf die Anwesenheit von zwei Spezies mit hexakoordinierten Siliciumzentren hin ($\delta(^{29}\text{Si}) = -202.0$ und -202.6 ppm, wahrscheinlich *trans*- und *cis*-[(PhCHO)₂Si(OTf)₄]) sowie auf eine nicht identifizierte Spezies mit einer Aldehydgruppe. Es ist daher anzunehmen, dass [(PhCHO)₂Si(OTf)₄] teilweise in Lösung dissoziiert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch im Festkörper sowohl das *cis*- und *trans*-Isomer vorliegen.

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von [(PhCHO)₂Si(OTf)₄] wurden aus einer konzentrierten Lösung in CH₂Cl₂ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser

Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Ähnlich wie bei dem Benzophenonkomplex $[(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ sind die Abstände zwischen dem Siliciumzentrum und den Sauerstoffatomen des Benzaldehyd-Liganden (1.7816(12) Å) nur wenig größer als zu den Triflat-Liganden (1.7653(12) und 1.7575(12) Å, Abbildung 5.17).

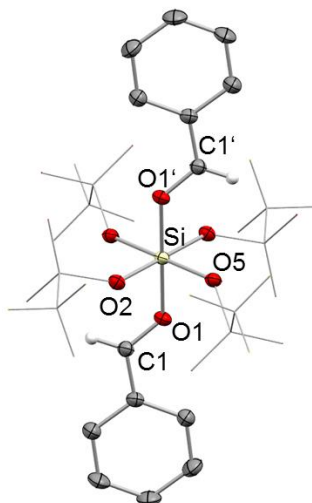


Abbildung 5.17: Molekülstruktur von $[(\text{PhCHO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der Aldehydgruppen nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

Der C–O-Bindungsabstand von 1.263(2) Å ist im Vergleich zum C–O-Abstand in der Molekülstruktur von *p*-Phenylbenzaldehyd (1.187(6) Å) deutlich vergrößert.^[217] Dieses Aldehyd wurde als Referenzverbindung ausgewählt, da die C–O-Bindungslänge für Benzaldehyd im Festkörper nicht bekannt ist. Der einzige bisher kristallographisch untersuchte Si^{IV} -Komplex mit einem Aldehyd-Liganden ist das Silylium-Addukt $[(\text{PhCHO})\text{SiEt}_3]^+$.^[218] Damit stellt der Benzaldehydkomplex $[(\text{PhCHO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ das erste isolierbare Addukt eines neutralen Silans mit einem Aldehyd dar.

5.4.3. Der Isocyanidkomplex $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$

Der Bis(isocyanid)komplex *trans*- $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ wurde durch Übersichten von in CH_2Cl_2 gelöstem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit einer Toluol-Lösung des Liganden 2,6-Dimethylphenylisocyanid (XylNC) in 64 % Ausbeute erhalten (Abbildung 5.18). Die Charakterisierung des farblosen, kristallinen Feststoffs geschah mithilfe der NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie.

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum ließen sich den aromatischen Protonen der *m*-Xylyl-Gruppen ($\delta(^1\text{H}) = 7.49$ und 7.27 ppm) sowie der CH_3 -Gruppen ($\delta(^1\text{H}) = 2.53$) zuordnen. Anhand der Kreuzsignale im ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum ließ sich auch eine verbreiterte Singulett-Resonanz bei $\delta(^{13}\text{C}) = 193.2$ ppm den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Kohlenstoffkernen zuordnen. Die stark hochfeldverschobene Resonanz für das hexakoordinierte Siliciumzentrum wurde im zu

erwartenden Bereich beobachtet ($\delta(^{29}\text{Si}) = -222.7$ ppm). Gleichmaßen ist den Fluorkernen der Triflate eine Singulett-Resonanz zuzuordnen, die verglichen mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zu hohem Feld verschoben ist ($\delta(^{19}\text{F}) = -77.2$ ppm).

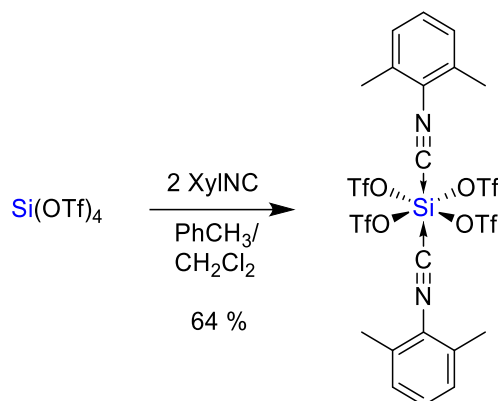


Abbildung 5.18: Synthese von *trans*- $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und 2,6-Dimethylphenylisocyanid (XylNC).

Aus einer Lösung der Verbindung in einem Gemisch aus Toluol und CH_2Cl_2 wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die Komplexverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die ermittelte Kristallstruktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle des Komplexes *trans*- $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ mit sehr ähnlichen geometrischen Eigenschaften (Abbildung 5.19). Die Isocyanid-Liganden sind über die Kohlenstoffatome der annähernd linearen Isonitril-Funktionen ($\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Winkel = $177.95(18)$ und $177.18(18)^\circ$) an das hexakoordinierte Si-Zentrum gebunden. Dabei betragen die Kohlenstoff-Silicium-Abstände $1.9631(17)$ und $1.9602(18)$ Å.

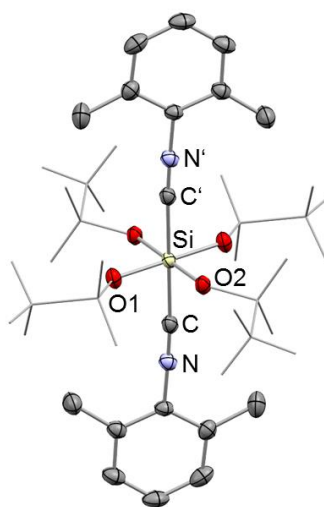


Abbildung 5.19: Molekülstruktur von $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ im Kristall. Nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

Auch die N–C–Si-Bindungswinkel weichen mit $176.30(16)^\circ$ und $178.92(17)^\circ$ nur geringfügig von einer linearen Anordnung ab. Die N–C-Bindungsabstände im Bisaddukt $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ ($1.145(3) \text{ \AA}$) sind gegenüber dem freien Liganden XylNC ($1.160(3) \text{ \AA}$)^[219] verkürzt. Im Gegensatz dazu führen Rückbindungseffekte in Si^{II} -Isocyanidkomplexen zu einer Verlängerung der N–C-Bindung.^[220] Andere isolierbare Komplexe mit Silicium(IV)-Zentralatomen und Isocyanid-Liganden sind bisher hingegen nicht bekannt.

5.4.4. Der Tetrahydrothiophenkomplex $[(\text{THT})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$

Die Zugabe von zwei Moläquivalenten des Thioethers Tetrahydrothiophen (THT) zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CH_2Cl_2 führte augenblicklich zur Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags, der durch Filtration von der flüssigen Phase abgetrennt wurde. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 91 % Ausbeute erhalten und mithilfe von IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie als der Komplex $[(\text{THT})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ identifiziert (Abbildung 5.20).

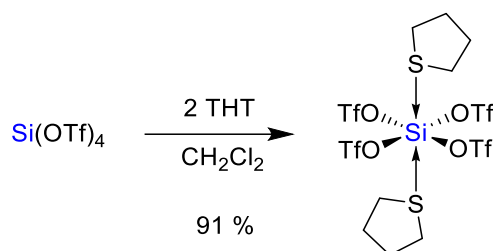


Abbildung 5.20: Synthese von *trans*- $[(\text{THT})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und Tetrahydrothiophen (THT).

Aufgrund der geringen Löslichkeit in CD_2Cl_2 konnten keine NMR-Spektren erhalten werden. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von $[(\text{THT})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ bildeten sich aus einem Reaktionsgemisch von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und THT in CD_2Cl_2 . Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser, hexagonaler Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 5.21). Das Siliciumatom befindet sich in der Kristallstruktur auf einem Inversionszentrum. Durch die Koordination der beiden THT-Liganden ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Umgebung für das Siliciumzentrum, da die Abstände zu den weichen S-Donoren ($2.3593(4) \text{ \AA}$) deutlich größer sind als zu den härteren Sauerstoff-Donoren O1 und O2 der Triflat-Liganden ($1.7634(12)$ und $1.7539(12) \text{ \AA}$). Die Tetrahydrothiophene nehmen gegenüber dem quadratisch-planaren SiO_4 -Fragment eine gewinkelte Anordnung an. Dies äußert sich im Winkel von 31.7° zwischen der SiO_4 -Ebene und der durch die C–S–C-Einheit der THT-Liganden definierten Ebene. Andere Komplexe von $\text{Si}(\text{IV})$ -Verbindungen mit externen Thioether-Liganden, die für einen Vergleich herangezogen werden könnten, wurden bisher nicht beschrieben. Für eine Reihe von intramolekular Thioether-stabilisierten Silyliumionen wurden jedoch deutlich

größere Si–S-Abstände von 2.44–2.50 Å^[221] beobachtet, was die hohe Affinität des Lewis-sauren Siliciumzentrums in Si(OTf)₄ zu den Schwefel-Donoren verdeutlicht.

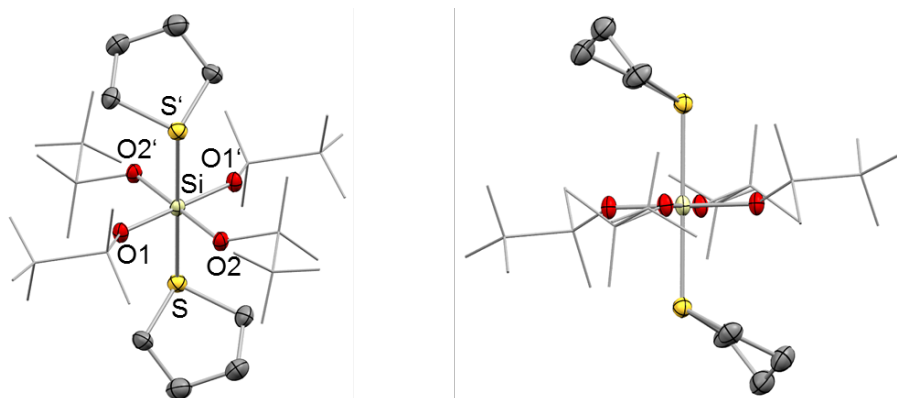


Abbildung 5.21: Molekülstruktur von [(THT)₂Si(OTf)₄] im Kristall (links) mit Seitenansicht (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

5.4.5. Der 9,10-Phenanthrenchinonkomplex [(PQ)₂Si(OTf)₄]

9,10-Phenanthrenchinon (PQ) wurde mit Si(OTf)₄ in CH₂Cl₂ zur Reaktion gebracht, wobei sich im Laufe von wenigen Stunden tiefrote Kristalle aus dem dunkelroten Reaktionsgemisch absetzten (Abbildung 5.22). Das feste Produkt wurde durch Filtration abgetrennt und nach Trocknung im Unterdruck als tiefroter Feststoff in 56 % Ausbeute erhalten. Anhand von NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie wurde das Reaktionsprodukt als der Komplex [(PQ)Si(OTf)₄] identifiziert.

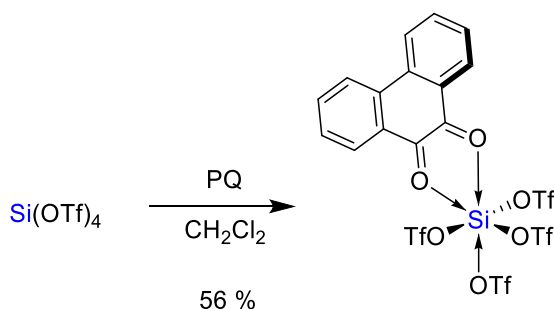


Abbildung 5.22: Synthese von [(PQ)Si(OTf)₄] aus Si(OTf)₄ und 9,10-Phenanthrenchinon (PQ).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von [(PQ)Si(OTf)₄] in CD₂Cl₂ und der beobachteten Zersetzung in CD₃CN konnten lediglich ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren erhalten werden. Den aromatischen Protonen des PQ-Ligandenrückgrats ließen sich stark verbreiterte Signale bei δ(¹H) = 10.48 und 8.31 ppm zuordnen. Für die Fluorkerne der Triflat-Substituenten wurde eine verbreiterte Singulett-Resonanz bei δ(¹⁹F) = –77.5 ppm beobachtet. Die Untersuchung geeigneter Einkristalle mithilfe der Röntgendiffraktometrie ergab, dass [(PQ)Si(OTf)₄] in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ kristallisiert (Abbildung 5.23). In der durch eine

Kristallstrukturanalyse ermittelten Molekülstruktur ist das zentrale Siliciumatom oktaedrisch koordiniert. Bedingt durch die starre Geometrie des PQ-Chelatliganden befinden sich die koordinierenden Sauerstoffatome von zwei der Triflaten in einer Ebene mit dem PQ-Liganden, während die beiden anderen Triflate zu dieser Ebene axiale Positionen einnehmen. Daraus resultieren unterschiedliche Abstände zwischen dem Siliciumzentrum und den Sauerstoffatomen des Phenanthrenchinons ($\text{Si}-\text{O1} = 1.828(2) \text{ \AA}$, $\text{Si}-\text{O2} = 1.845(2) \text{ \AA}$). Gleichmaßen sind die Sauerstoff-Silicium-Abstände zu den Triflat-Liganden nicht äquivalent und liegen zwischen $1.702(7)$ und $1.792(3) \text{ \AA}$. Die C–O-Abstände in $[(\text{PQ})\text{Si}(\text{OTf})_4]$ ($1.266(4)$ und $1.256(4) \text{ \AA}$) sind verglichen mit freiem 9,10-Phenanthrenchinon etwas vergrößert,^[222] was auf die Wechselwirkung mit dem Lewis-sauren Siliciumzentrum zurückzuführen ist. Mit dem elektronenarmen PQ-Liganden wurde bisher lediglich das Boran-Addukt $[(\text{PQ})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ als isolierbarer Hauptgruppenelementkomplex kristallographisch untersucht.^[223] Dabei koordiniert der PQ-Ligand aber nur mit einer der Carbonyl-Gruppen an das Bor-Zentrum, für das dadurch die Koordinationszahl vier erreicht wird.

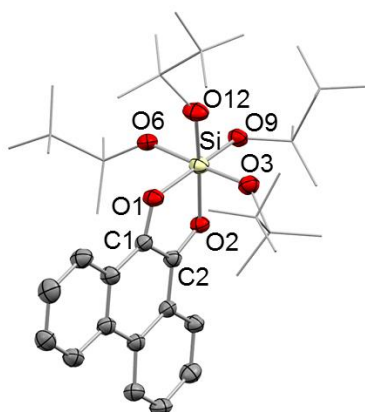


Abbildung 5.23: Molekülstruktur von $[(\text{PQ})\text{Si}(\text{OTf})_4]$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

5.4.6. Untersuchung der Thermochemie der Komplexbildungsreaktionen

Zum tieferen Verständnis der Stabilität der synthetisierten $[\text{L}_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ -Komplexe wurden thermodynamische Kenngrößen für die Komplexbildungsreaktionen mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelt. Dabei wurde neben den in diesem Abschnitt diskutierten Liganden auch Triethylphosphanoxid als sehr harte Lewis-Base miteinbezogen (Abbildung 5.24). Im Fokus stand die Frage, aus welchen Gründen sich die beobachtete Lewis-Acidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ so deutlich von der des Tetrafluorsilans (SiF_4) unterscheidet. Deswegen wurden auch die entsprechenden $[\text{L}_2\text{SiF}_4]$ -Komplexe in die Untersuchung miteinbezogen. Die Pyridinkomplexe der Siliciumtetrahalogenide wurden bereits ausführlich mithilfe von quantenchemischen Methoden in der Literatur untersucht.^[224–227]

Um die Vergleichbarkeit mit diesen Referenzwerten zu überprüfen, wurden zusätzlich die thermodynamischen Kenngrößen für die Assoziation der Pyridinkomplexe von SiX_4 ($\text{X} = \text{OTf}$, F , Cl , Br) ermittelt. Für Geometrieoptimierungen und thermodynamische Korrekturen wurde das B3LYP-Funktional^[228–231] in Kombination mit der D3(BJ)-Dispersionskorrektur^[232,233] und dem def2-SVP-Basissatz^[234] verwendet. Mit den so ermittelten Geometrien wurden dann genauere Einzelpunktrechnungen durchgeführt (PW6B95D3/def2-QZVPP)^[234–236]. Die detaillierte Vorgehensweise wird im experimentellen Teil in Abschnitt 6.3.3 beschrieben.

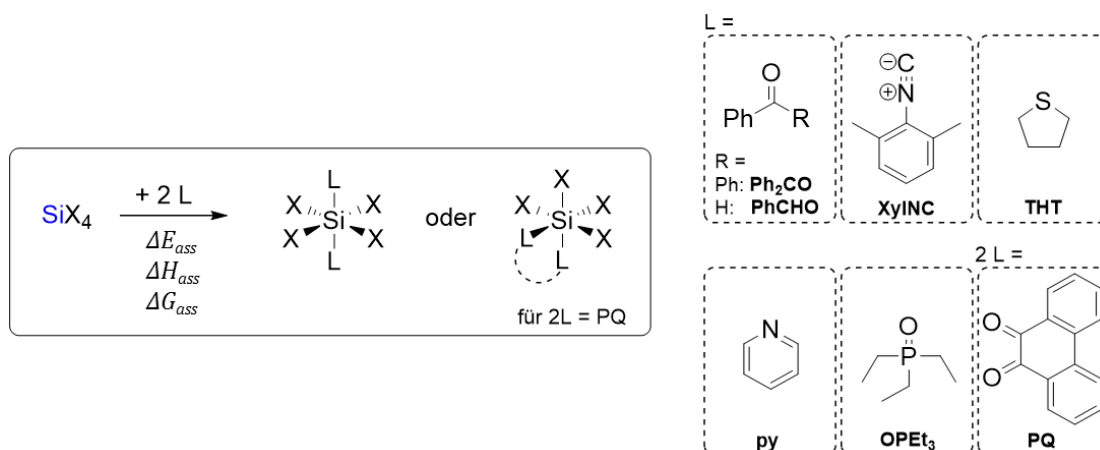


Abbildung 5.24: DFT-gestützte Untersuchung der Thermochemie für die Bildungsreaktion von Komplexen des Typs $[\text{L}_2\text{SiX}_4]$ ($\text{X} = \text{OTf}$, F) mit Auflistung der betrachteten Ligandensysteme.

Die so ermittelten Werte werden in Tabelle 5.2 wiedergegeben. Die Assoziationsenergie ΔE_{ass} beschreibt dabei die Energieänderung bei der Komplexbildung aus den *relaxierten* Monomeren SiX_4 und 2 L . Entsprechendes gilt für die Änderung der Enthalpie ΔH_{ass} und der freien Enthalpie ΔG_{ass} . Aus ΔG_{ass} lässt sich also ermessen, ob die Komplexbildung in der Gasphase exergonisch oder endergonisch ist. Die Bindungsenergie der *präorganisierten* Monomere SiX_4 und 2 L in der Geometrie, die im Komplex $[\text{L}_2\text{SiX}_4]$ angenommen wird, wird durch E_{int} wiedergegeben. E_{int} stellt somit ein Maß für die Stärke der Bindung der Liganden L an das SiX_4 -Fragment dar. Der dabei auftretende Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE) wurde für die Fragmente SiX_4 und L_2 mithilfe der Counterpoise-Methode^[237,238] bestimmt. Da der BSSE mit dieser Methode überschätzt wird, wird hier ein Bereich für E_{int} angegeben, bei dem der BSSE-korrigierte Wert als unterer Grenzwert und der unkorrigierte Wert als oberer Grenzwert dienen. Zur Deformation der Fragmente SiX_4 und L_2 aus dem relaxierten in den präorganisierten Zustand muss die Energie E_{reorg} aufgebracht werden. Der Zusammenhang der verschiedenen Größen wird in Gleichung 5.2 wiedergegeben.

$$-\Delta E_{\text{ass}} = E_{\text{int}} - (E_{\text{reorg}}^{\text{SiX}_4} + E_{\text{reorg}}^{2\text{L}}) \quad (5.2)$$

Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen für die Pyridinkomplexe $[(\text{py})_2\text{SiX}_4]$ ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Br) sind qualitativ in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen in der Literatur.^[224–226] Der beobachtete Trend, dass die Reorganisationsenergien für SiX_4 in der

Reihenfolge $\text{SiF}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiBr}_4$ abnehmen, wird korrekt wiedergegeben.^[224–226] Allerdings liegen die in dieser Arbeit für $[(\text{py})_2\text{SiX}_4]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ermittelten $E_{\text{reorg}}^{\text{SiX}_4}$ ungefähr 10 % über den von Frenking et al. berechneten Werten.^[226] Gleichzeitig sind die hier ermittelten E_{int} für $[(\text{py})_2\text{SiX}_4]$ um 103 kJ mol^{-1} ($\text{X} = \text{Cl}$) und 126 kJ mol^{-1} ($\text{X} = \text{Br}$) größer.^[226] Dies lässt auf eine stärkere Wechselwirkung der Liganden mit den SiX_4 -Fragmenten schließen, woraus ebenfalls eine stärkere Deformation der SiX_4 -Einheiten resultiert.

Tabelle 5.2: Mithilfe von DFT-Methoden berechnete thermodynamische Kenngrößen für die Assoziation von Komplexen des Typs $[\text{L}_2\text{SiX}_4]$ (in kJ mol^{-1} , für Erläuterungen zu den einzelnen Variablen siehe Text).

$[\text{L}_2\text{SiX}_4]$	$\text{L} =$	$E_{\text{reorg}}^{\text{SiX}_4}$	$E_{\text{reorg}}^{\text{L}_2}$	E_{int}	$-\Delta E_{\text{ass}}$	$-\Delta H_{\text{ass}}$	$-\Delta G_{\text{ass}}$
X = OTf	OPEt ₃	372	52	846 ± 2	424	404	264
	PhCHO	290	26	540 ± 2	226	208	99
	Ph ₂ CO	309	30	569 ± 2	232	217	82
	XylNC	288	3	509 ± 2	219	203	95
	THT	292	3	466 ± 2	172	156	14
	PQ	329	33	527 ± 1	166	158	78
	py	297	5	617 ± 2	317	297	176
X = F	OPEt ₃	324	17	507 ± 1	151	136	19
	PhCHO	291	9	329 ± 1	29	15	–80
	Ph ₂ CO	298	15	324 ± 1	11	–1	–111
	XylNC	304	7	315 ± 1	4	–9	–108
	THT	298	1	315 ± 1	16	4	–104
	PQ	121	3	128 ± 1	3	–3	–54
	py	307	5	432 ± 1	120	105	1
X = Cl	py	303	3	397 ± 1	91	75	–36
X = Br	py	290	3	381 ± 2	89	74	–37

Da für die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit eine empirische Dispersionskorrektur^[232,233] miteinbezogen wurde, könnten diese Unterschiede auf die Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen zurückzuführen sein. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Abweichungen für die $[\text{L}_2\text{SiX}_4]$ -Komplexe beim Übergang zu den schwereren Halogenen zunehmen, da die Dispersionskoeffizienten für Fluor deutlich kleiner sind als für die schwereren Halogene.^[232,233] Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, dass Dispersionswechselwirkungen tatsächlich nicht nur in FLPs sondern auch in vielen klassischen Lewis-Addukten mit großen Beiträgen an den bindenden Wechselwirkungen beteiligt sind.^[16]

Für die $[\text{L}_2\text{SiF}_4]$ -Komplexe ergibt sich laut den Ergebnissen der DFT-Berechnungen ein relativ eindeutiges Bild. Lediglich die Bildung der Komplexe $[(\text{py})_2\text{SiF}_4]$ und $[(\text{OPEt}_3)_2\text{SiF}_4]$ ist exergonisch. Mit den anderen Liganden sind die Bindungsenergien E_{int} nicht ausreichend, um

die hohen Reorganisationsenergien $E_{\text{reorg}}^{\text{SiF}_4}$ zu kompensieren. Diese Ergebnisse decken sich mit experimentellen Beobachtungen in der Literatur: Bisher konnten lediglich Addukte von SiF_4 mit Pyridin und OPEt_3 isoliert werden, wohingegen mit Thioether-Liganden keine Komplexbildung beobachtet wurde.^[239]

Im Gegensatz zu den $[\text{L}_2\text{SiF}_4]$ -Komplexen ist die Bildung der untersuchten $\text{Si}(\text{OTf})_4$ -Addukte exotherm und exergonisch, was sich mit den experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit deckt. Die außerordentliche Lewis-Acidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ im Vergleich zu SiF_4 ist nicht auf verringerte $E_{\text{reorg}}^{\text{SiX}_4}$ zurückzuführen, da die Reorganisationsenergien für beide SiX_4 -Fragmente in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Vielmehr binden die Liganden deutlich stärker an $\text{Si}(\text{OTf})_4$, wie aus den höheren Bindungsenergien E_{int} deutlich wird. Hieraus resultiert für die $[\text{L}_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ -Komplexe auch eine stärkere Deformation der Ligandengeometrien und damit höhere $E_{\text{reorg}}^{\text{L}_2}$. Im Einklang mit der Lewis-Superacidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ liegen somit die E_{int} von $[\text{L}_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ 150–400 kJ mol⁻¹ über den E_{int} von $[\text{L}_2\text{SiF}_4]$. Besonders deutlich wird dies für die 9,10-Phenanthrenchinonkomplexe. Während die hohe $E_{\text{reorg}}^{\text{Si}(\text{OTf})_4}$ für den C_{2v} -symmetrischen $[(\text{PQ})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ -Komplex (329 kJ mol⁻¹) deutlich durch die starke Bindung der Liganden kompensiert wird ($E_{\text{int}} = 527 \pm 1$ kJ mol⁻¹), gleichen sich die niedrigen $E_{\text{reorg}}^{\text{SiF}_4}$ und E_{int} für $[(\text{PQ})_2\text{SiF}_4]$ praktisch aus (121 kJ mol⁻¹ und 128 ± 1 kJ mol⁻¹).

5.5. Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber Halogenid-Quellen

Aufgrund der hohen Fluoridionenaffinität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ist es naheliegend, dass sich diese Verbindung zur Aktivierung von Halogen–Kohlenstoff-Bindungen organischer Substrate eignet. Da es sich bei der C–F-Bindung um die stärkste Kohlenstoff-Element-Einfachbindung handelt,^[240] sind besonders CF_3 -Gruppen chemisch vergleichsweise inert und die Aktivierung ihrer C–F-Bindungen stellt eine Herausforderung dar. Allerdings werden Trifluormethylgruppen in vielen pharmazeutische Chemikalien verwendet um gezielt Eigenschaften von Wirkstoffmolekülen zu beeinflussen.^[241] Auch enthalten einige klimaschädliche Gase wie HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan) diese funktionelle Gruppe und werden aufgrund von Anwendungen als Treib- und Kältemittel in beträchtlichen Mengen in die Umwelt freigesetzt.^[242] Vor diesem Hintergrund ist die Umwandlung von CF_3 -Einheiten zu anderen funktionellen Gruppen von großer Relevanz. Viele Arbeiten dazu beruhen dabei auf der Verwendung starker, Aluminium-basierter Lewis-Säuren.^[243] Nach ersten Berichten von Ozerov et al. im Jahr 2005 über die Verwendung von Silyliumionen als Katalysatoren für die Hydrodefluorierung (HDF) von Trifluormethylbenzolen wurden die Katalysatorsysteme durch die Einführung stabilerer WCAs optimiert, sodass auch perfluorierte Substrate vollständig umgesetzt werden konnten.^[64,106,107] Die stöchiometrische Defluorierung von *p*-Fluor(trifluormethyl)benzol (*p*-F-C₆H₄CF₃) mit dem Silylium-Carboran $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{I}_{11}]$ wurde ebenfalls beschrieben, wobei nach Friedel-Crafts-Arylierung durch das Lösungsmittel

Fluorbenzol das Carboran-Salz des Kations $(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{CF}^+$ isoliert wurde.^[244] Die Aktivierung von CF_3 -Gruppen mit einer neutralen Silicium-Lewis-Säure wurde hingegen noch nicht dokumentiert.

In diesem Kontext wurde die Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber verschiedenen Trifluormethylbenzol-Derivaten sowie anderen Halogenid-Quellen wie Chlorkohlenwasserstoffen und Ammoniumhalogeniden untersucht. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Labilität der Si–OTf-Bindungen und die dadurch möglichen Halogenid-Triflat-Austauschreaktionen gelegt. Entsprechend wurde eine hohe Neigung für die Bildung der Siliciumtetrahalogenide SiX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) konstatiert. Außerdem zeigte sich, dass $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ein starker Triflat-Akzeptor ist, was sich in der Bildung des Dianions $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$ äußert. Diese besonderen Eigenschaften ermöglichte nicht nur die Erzeugung von reaktiven kationischen Elektrophilen, sondern auch deren Stabilisierung durch das *in situ* gebildete, schwach koordinierende Anion $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$.

5.5.1. Chloridabstraktion von Tritylchlorid

Die Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit zwei Moläquivalenten Triphenylmethylchlorid (Tritylchlorid, Ph_3CCl) in CD_2Cl_2 wurde anhand von NMR-spektroskopischen Messungen verfolgt (Abbildung 5.25). ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegten die Bildung des Triphenylcarbeniumions (Tritylkation, Ph_3C^+), dem unter anderem charakteristische Resonanzen bei $\delta(^{13}\text{C}) = 211.1 \text{ ppm}$ (Ph_3C^+) und $\delta(^1\text{H}) = 8.29, 7.92$ und 7.70 ppm im Integralverhältnis 1:2:2 zugeordnet werden können.^[245]

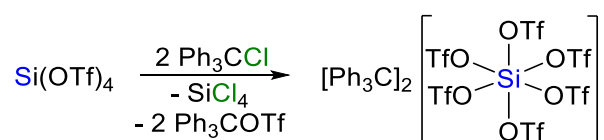


Abbildung 5.25: Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit Tritylchlorid unter Bildung von Bis(triphenylcarbenium)-hexakis(trifluormethansulfonato)silicat(IV).

Zwei Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -77.7$ und -78.7 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum deuten die Bildung von zwei verschiedenen Spezies mit OTf-Einheiten an, bei denen es sich wahrscheinlich um das Hexakis(trifluormethansulfonato)silicat(IV)-Anion, $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$, und $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{OTf}$ handelt. Letzteres liegt in polaren Lösemitteln dissoziiert vor.^[245,246] Weiterhin wurde SiCl_4 im Reaktionsgemisch nachgewiesen ($\delta(^{29}\text{Si}) = -18.8 \text{ ppm}$)^[247] und eine weitere ^{29}Si -Resonanz bei hohem Feld ließ sich $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$ zuordnen ($\delta(^{29}\text{Si}) = -215.6 \text{ ppm}$).

Die Bildung des Ionenpaares $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ wurde außerdem mithilfe der Röntgendiffraktometrie bestätigt. Geeignete Einkristalle wurden durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan erhalten. Das Tritylsalz kristallisiert in Form gelber Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 5.26). Wie für ein Carbeniumion zu erwarten

ist, sind die Substituenten des Kohlenstoffatoms C1 planar um dieses angeordnet und die Summe der Bindungswinkel um C1 weicht mit 359.88° nur geringfügig von 360° ab. Das zentrale Siliciumatom des $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Dianions befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert ($d(\text{Si}-\text{O}) = 1.7571(11), 1.7709(12), 1.7819(12) \text{ \AA}$). Die Abweichungen der O–Si–O-Winkel von 90° betragen dabei aber maximal 2.6° . Der kürzeste Abstand des Carbenium-Kohlenstoffatoms C1 zu einem Sauerstoffatom beträgt $3.299 \text{ \AA}$ und ist damit größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von C und O ($3.14 \text{ \AA}$),^[154] was darauf hindeutet, dass sich $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$ als schwach koordinierendes Anion verhält. Im Gegensatz dazu beträgt der kürzeste C1–O-Abstand in der Festkörperstruktur von $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{OTf}$ $2.992 \text{ \AA}$,^[248] was ein Indiz dafür ist, dass Triflat-Anionen stärker koordinierend sind als $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$.

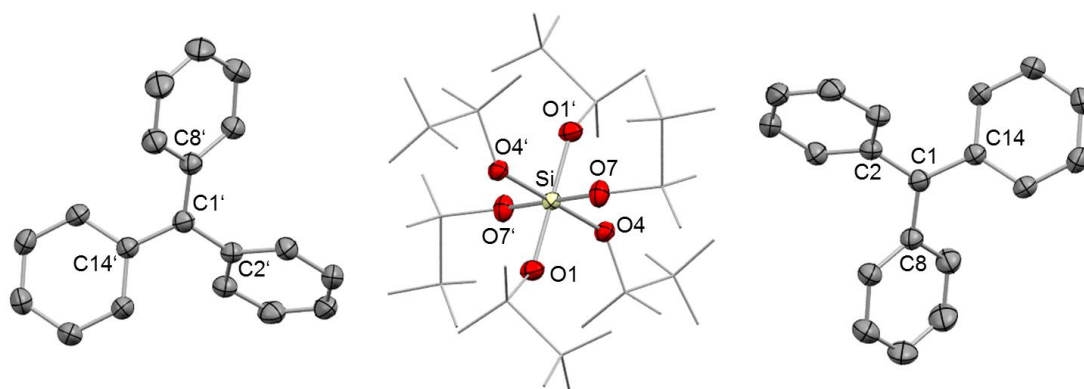


Abbildung 5.26: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

5.5.2. Reaktion mit Tetrabutylammoniumhalogeniden

Zur Untersuchung der Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber den Tetrabutylammoniumhalogeniden $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden Lösungen aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und zwei Moläquivalenten $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ in CD_2Cl_2 hergestellt und NMR-spektroskopischen Messungen unterzogen (Abbildung 5.27). In den ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsgemische waren jeweils zwei Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -77.7$ und -78.7 ppm zu beobachten, was in guter Übereinstimmung mit der angenommenen Bildung von $\text{Si}(\text{OTf})_6^{2-}$ und freien OTf-Anionen ist.

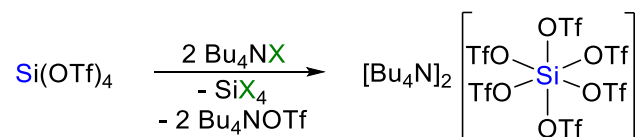


Abbildung 5.27: Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit den Tetrabutylammoniumhalogeniden $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Entsprechend sind in den ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen auch jeweils zwei Quartett-Resonanzen mit $^1J_{\text{CF}}$ Kopplungskonstanten von ungefähr 320 Hz bei

$\delta(^{13}\text{C}) = 119.0$ ppm und 120.6 ± 0.7 ppm diesen beiden OTf-Spezies zuzuordnen. In den ^{29}Si -NMR-Spektren waren jeweils zwei Signale mit charakteristischen chemischen Verschiebungen zu beobachten (Abbildung 5.28). Mit den drei unterschiedlichen Halogenidsalzen wurde in allen Fällen das hexakoordinierte $\text{Si}(\text{OTf})_6^{2-}$ ($\delta(^{29}\text{Si}) = -215.9$ ppm) gebildet. Außerdem entstanden die jeweiligen Tetrahalogensilane SiX_4 , wie die mit den Literaturwerten übereinstimmenden ^{29}Si -chemischen Verschiebungen zeigen ($\text{X} = \text{Cl}$: -18.8 ppm,^[247] $\text{X} = \text{Br}$: -90.1 ppm,^[249] $\text{X} = \text{I}$: -347.7 ppm)^[250]. Anhand der Bildung von SiI_4 aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ deutet sich an, dass die Verwendung von Silbertriflat bei der Synthese von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ aus SiI_4 zum Abfangen der Iodid-Ionen entscheidend ist.

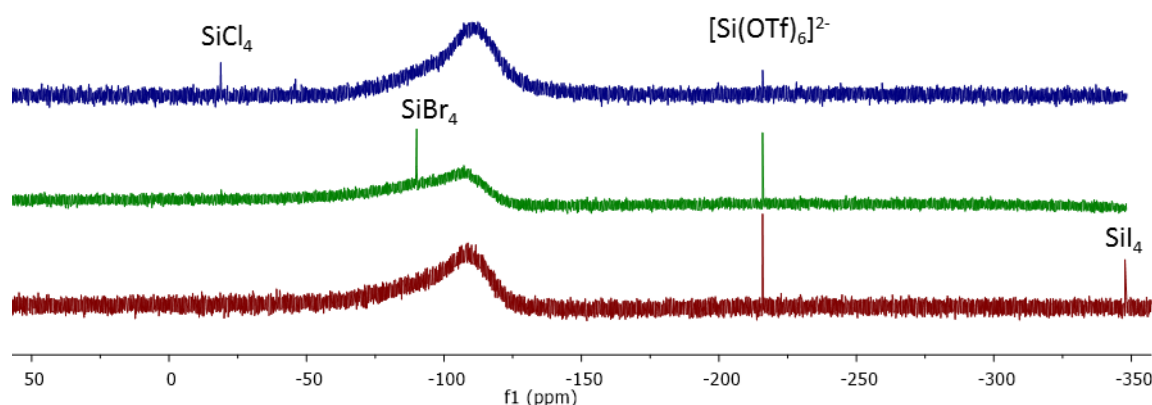


Abbildung 5.28: ^{29}Si -IG-NMR-Spektren der Reaktionsgemische von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ in CD_2Cl_2 (von oben nach unten: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Die Produkte dieser Reaktionen erwiesen sich als in CD_2Cl_2 gut löslich. Auch das Überschichten der Reaktionslösungen mit *n*-Hexan führte nicht zur Niederschlagsbildung, sondern zur Entstehung zweiphasiger Gemische. Vermutlich bestand dabei die dichtere Phase aus einer hochkonzentrierten Lösung der ionischen Komponenten.

5.5.3. Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan

Bereits während der Zugabe von 1-Fluoradamantan (AdF) zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 nahm das Reaktionsgemisch eine gelbe Färbung an. Durch anschließende ^{19}F -NMR-spektroskopische Messungen konnten die Fluorsilane $\text{F}_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ (für $n = 1-4$: $\delta(^{19}\text{F}) = -137.2, -144.6, -152.8, -162.2$ ppm) detektiert werden, deren Bildung auf die Fluoridabstraktion von AdF durch die Lewis-Säure $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zurückzuführen ist (Abbildung 5.29). Der Hauptspezies $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ ist auch eine Triplet-Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum zuzuordnen ($\delta(^{29}\text{Si}) = -115.6$ ppm, $^1J_{\text{CF}} = 210$ Hz), was durch ein Kreuzsignal im F, Si -HMQC-Spektrum bestätigt wurde. Die aus AdF entstehenden Reaktionsprodukte konnten dagegen nicht identifiziert werden. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren deuteten nach einer Reaktionszeit von 20 h auf die Anwesenheit einer Vielzahl organischer Spezies hin. In einem

ersten Schritt bildet sich wahrscheinlich AdOTf. Anschließend kommt es vermutlich unter Triflat-Abstraktion durch die vorhandenen Lewis-sauren Silane $F_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ zur Bildung von Adamantylkationen, die unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und sich weiter zersetzen. Die Zersetzung von AdOTf in verschiedenen Lösemitteln wurde übereinstimmend in der Literatur beschrieben.^[251]

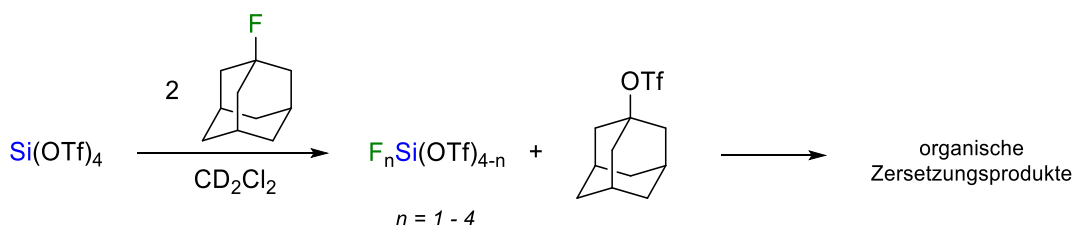


Abbildung 5.29: Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan (AdF) durch $\text{Si}(\text{OTf})_4$.

5.5.4. Oxydefluorierung von Mono(trifluormethyl)benzolen

Bei der stöchiometrischen Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit Trifluormethylbenzol (PhCF_3) in CD_2Cl_2 ließ ein ^{19}F -NMR-Spektrum bereits nach 1 h den vollständigen Umsatz der CF_3 -Einheit erkennen (Abbildung 5.30). Unter Fluorid-Triflat-Austausch wurde dabei $\text{PhCF}_2(\text{OTf})$ und $F_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ ($n = 1-3$, $\delta(^{19}\text{F}) = -137.7, -144.9, -153.0$ ppm) gebildet. Für das Benzyltriflat $\text{PhCF}_2(\text{OTf})$ wurden aufgrund von $^5J_{\text{FF}}$ -Kopplungen charakteristische Quartett- und Triplett-Resonanzen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -62.4$ und -72.9 ppm mit dem passenden Integralverhältnis von 2:3 beobachtet. Im folgenden Reaktionsverlauf wurde die Bildung von zunehmenden Mengen von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf_2O , $\delta(^{19}\text{F}) = -72.1$ ppm) und SiF_4 ($\delta(^{19}\text{F}) = -162.3$ ppm) konstatiert, was sich durch die Oxydefluorierung (ODF) von PhCF_3 erklären ließ. Dementsprechend setzte sich nach einer Woche ein kristalliner Niederschlag ab, der mithilfe von IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie als das $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Salz des Benzoylkations PhCO^+ identifiziert wurde. Die Verbindung $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ wurde bezogen auf PhCF_3 in einer Ausbeute von 30 % isoliert.

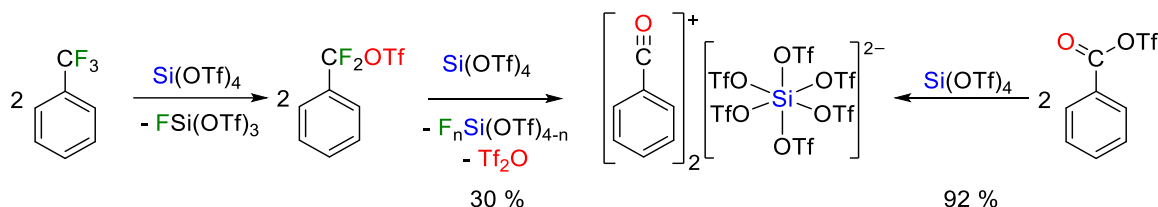


Abbildung 5.30: Oxydefluorierung von Trifluormethylbenzol (links) und unabhängige Synthese von $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ aus Benzoyltriflat und $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (rechts).

Im IR-Spektrum des Benzoylkations-Salzes lässt sich der C–O-Streckschwingung in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten eine charakteristische Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2224 \text{ cm}^{-1}$ zuordnen.^[252] Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten aus der Reaktionsmischung entnommen werden. Das Ionenpaar kristallisiert in der monoklinen

Raumgruppe $C2/c$ in Form farbloser Plättchen (Abbildung 5.31). Der kurze C–O-Abstand von 1.124(5) Å in der Molekülstruktur ist charakteristisch für Aroyliumkationen.^[252] Zwischen dem C4-Kohlenstoffatom des Benzoyliumkations und je einem Sauerstoffatom von drei benachbarten $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Gegenionen bestehen Abstände von 2.88 ± 0.08 Å, die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von C und O (3.14 Å).^[154]

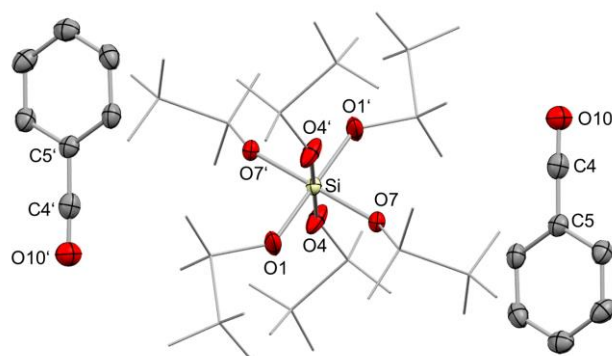


Abbildung 5.31: Molekülstruktur von $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten sind als Drahtmodell dargestellt.

Die Bildung von $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ wurde durch eine unabhängige Synthese aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und Benzoyltriflat ($\text{PhCO}(\text{OTf})$) bestätigt (Abbildung 5.30). Dabei fiel das unlösliche Produkt innerhalb von wenigen Minuten aus einer Lösung der Reaktanden in CH_2Cl_2 als farbloser Niederschlag aus und wurde in 92 % Ausbeute isoliert. Benzoyltriflat ist eine hochsiedende Flüssigkeit und liegt, in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ gelöst, assoziiert vor.^[253] Damit unterscheidet sich diese Verbindung deutlich vom getrennten Ionenpaar $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$, was die schwach koordinierenden Eigenschaften des $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Dianions im Vergleich zu Triflaten hervorhebt. Für die Oxydefluorierung von PhCF_3 mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$ wird anhand der beobachteten Intermediate der in Abbildung 5.32 gezeigte Mechanismus vorgeschlagen.

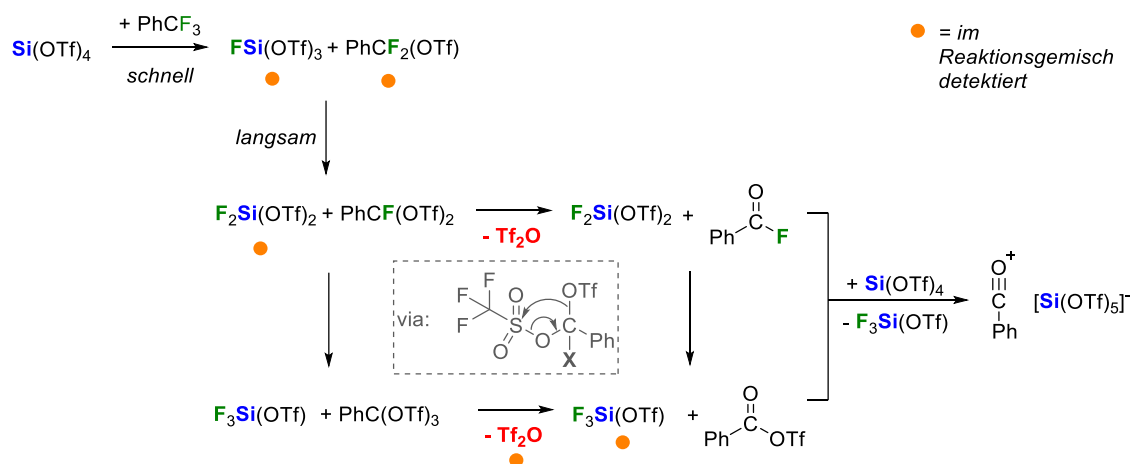


Abbildung 5.32: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von PhCO^+ aus PhCF_3 und $\text{Si}(\text{OTf})_4$. Mit einem orangen Kreis markierte Spezies wurden im Reaktionsgemisch detektiert.

Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Oxydefluorierung von Trifluormethylbenzolen mit gekoppelter Friedel-Crafts-Arylierung unter Verwendung der Brønsted-Supersäure TfOH aufgestellt.^[254] Letztlich lässt sich nicht ohne Weiteres entscheiden, über welche PhC(OTf)_3 -, PhCO(F) - und PhCO(OTf) -Zwischenstufen die Reaktion verläuft. Im Gegensatz zu den Literaturergebnissen konnte mit der Isolierung von $[\text{PhCO}]_2[\text{Si(OTf)}_6]$ aber das elektrophile Oxydefluorierungsprodukt der Reaktion zweifelsfrei ermittelt werden.^[254,255]

Reaktion mit Perfluortoluol

Verglichen mit PhCF_3 verläuft die Reaktion von Perfluortoluol ($\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$) mit Si(OTf)_4 in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur deutlich langsamer. Erst nach 14 Tagen wurde ein Gemisch der Ausgangsverbindungen und der Produkte des Fluorid-Triflat-Austauschs, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2(\text{OTf})$ und FSi(OTf)_3 , im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet (Abbildung 5.33).

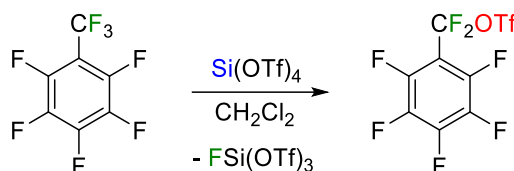


Abbildung 5.33: Fluorid-Triflat-Austauschreaktion zwischen Perfluortoluol und Si(OTf)_4 . Für die Reaktion wurde nach 14 Tagen kein vollständiger Umsatz beobachtet.

Die ^{19}F -Resonanzen waren dabei in guter Übereinstimmung mit den von Petrov angegebenen Werten, der die gleiche Reaktion mit der Lewis-Supersäure B(OTf)_3 dokumentiert hat.^[256] Durch Signalintegration wurde am Ende des Beobachtungszeitraums ein molares Verhältnis von $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2(\text{OTf})$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ zu 2:1 bestimmt und keine Anzeichen für die Oxydefluorierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ beobachtet. Offensichtlich ist $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2(\text{OTf})$ so stark deaktiviert, dass es mit Si(OTf)_4 unter den Reaktionsbedingungen nicht zur Abstraktion eines weiteren Fluorid-Ions kommt.

5.5.5. Oxydefluorierung von Bis(trifluormethyl)benzolen

Im Kontext der Fluoridabstraktion sind Bis(trifluormethyl)benzole, $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, wegen des deaktivierenden $-I$ -Effektes der CF_3 -Gruppen weniger reaktiv als PhCF_3 , stellen aber verglichen mit Perfluortoluol weniger deaktivierte Substrate dar. Trotzdem wurde in der Literatur mit einem Überschuss von TfOH lediglich die Defluorierung und ODF von *einer* der CF_3 -Gruppen in *m*-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ beobachtet, sodass nach anschließender Reaktion mit Wasser *m*-Trifluormethylbenzoesäure erhalten wurde.^[254]

Hingegen wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass *m*- oder *p*-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ unter Verwendung von Si(OTf)_4 vollständig oxydefluoriert werden können (Abbildung 5.34). Mithilfe der NMR-Spektroskopie konnte der jeweilige Reaktionsverlauf nachvollzogen und

die Intermediate identifiziert werden. Außerdem wurde die Bildung des Oxydefluorierungsproduktes für das *m*-Isomer durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

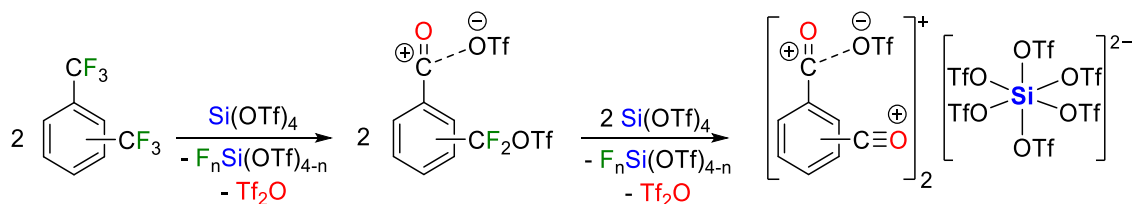


Abbildung 5.34: Oxydefluorierung von Bis(trifluormethyl)benzolen (*m*- oder *p*-Isomer) mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$.

Oxydefluorierung von *m*-Bis(trifluormethyl)benzol

Nach Zugabe von *m*-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ zu einer Lösung von zwei Moläquivalenten $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 5.35 und 5.36). Dabei wurde das resultierende Gemisch nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur auf 40 °C erwärmt und für NMR-Messungen bei 25 °C vermessen. Nach einer Woche Reaktionszeit bei dieser Temperatur wurde ein weiteres Moläquivalent $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zum Reaktionsgemisch gegeben, um die Oxydefluorierungsreaktion zu vervollständigen.

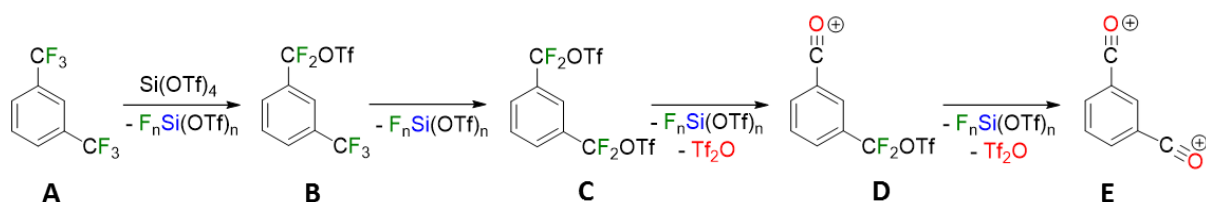


Abbildung 5.35: Beobachtete Intermediate der schrittweisen Oxydefluorierung von *m*-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$.

Für die Detektion der fluorhaltigen Intermediate erwies sich die ^{19}F -NMR-Spektroskopie als besonders hilfreich. Dabei wurden Singulett-Resonanzen für Aryl- CF_3 -Gruppen und jeweils eine Quartett- und eine Triplet-Resonanz für Aryl $\text{CF}_2(\text{OTf})$ -Gruppen beobachtet (Abbildung 5.36). Für Silicium-gebundene Triflate wurden verbreiterte Signale erhalten, was vermutlich auf dynamische Triflat-Triflat-Austauschgleichgewichte zwischen den unterschiedlichen $\text{F}_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ -Spezies zurückzuführen ist. Neben dem an Intensität zunehmenden Signal für Tf_2O ($\delta(^{19}\text{F}) = -72.1$ ppm) wurden ansonsten nur Signale beobachtet, die sich den Silicium-gebundenen Fluorkernen in $\text{F}_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ zuordnen lassen. Bereits innerhalb der ersten 20 h bei Raumtemperatur wurde die vollständige Umsetzung der Spezies **A** und **B** mit CF_3 -Gruppen beobachtet. Dementsprechend wurde die Bildung von Intermediat **C** festgestellt, welches dann deutlich langsamer unter Freisetzung von Tf_2O zur gemischten CF_2OTf -Benzoylium-Spezies **D** weiterreagiert. Es ist anzunehmen, dass die Intermediate beim Übergang von **B** über **C** zu **D** zunehmend deaktiviert werden. Auch am Ende des Beobachtungszeitraums ließen sich im ^{19}F -NMR-Spektrum noch geringe Mengen von **D** nachweisen.

Nach sieben Tagen bei 40 °C sowie am Ende des Untersuchungszeitraums wurden hochaufgelöste ^1H -, ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren aufgenommen, die den angenommenen

Reaktionsverlauf bestätigen. Im ^1H -NMR-Spektrum nach sieben Tagen ließ sich erkennen, dass **D** und **E** ungefähr in einem Verhältnis von 1:1 vorlagen und daneben nur geringe Mengen anderer Spezies vorhanden waren (s. Anhang, Abbildung 12.15). Demgemäß ließen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{13}\text{C}) = 156.0$ und 155.8 ppm den ArylCO-Kohlenstoffen der Intermediate **D** und **E** zuordnen.

Am Ende des Untersuchungszeitraums lagen laut den Integralverhältnissen im ^1H -NMR-Spektrum das Produkt **E** und das Intermediat **D** in einem Verhältnis von 10:1 vor. In Übereinstimmung damit wurden im entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektrum fast ausschließlich die Signale für **E** beobachtet (Abbildung 5.37). Ob die Aroylium-Spezies in der Reaktionslösung tatsächlich als ArylCO^+ oder assoziiert mit einem Triflat als $\text{ArylCO}(\text{OTf})$ vorlagen, lässt sich anhand der ^{13}C -NMR-Daten nicht entscheiden, da die Resonanzen für eide Spezies bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen zu erwarten sind (vgl. $\delta(^{13}\text{C}) = 152.8$ ppm für PhCO^+ und 155.7 ppm für $\text{PhCO}(\text{OTf})$)^[257].

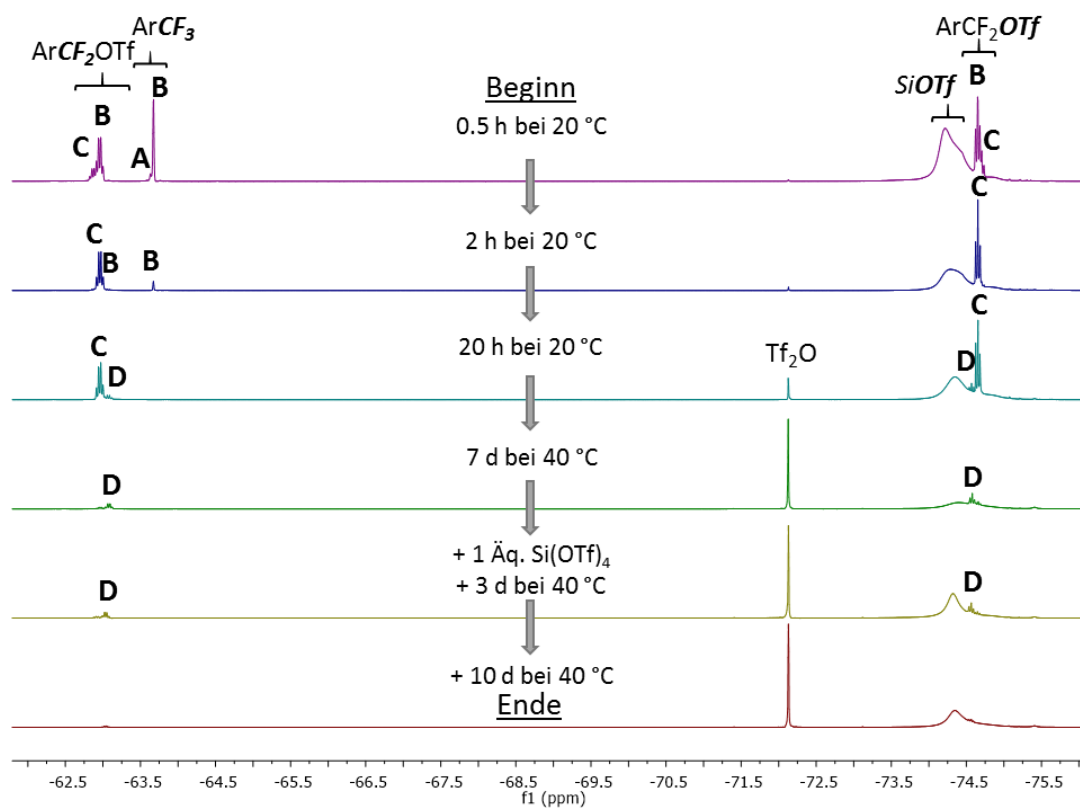


Abbildung 5.36: Ausschnitt von ^{19}F -NMR-Spektren eines Gemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach den angegebenen Reaktionszeiten.

Von den Fluorsilyltriflats $\text{F}_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ lagen zu diesem Zeitpunkt hauptsächlich $\text{FSi}(\text{OTf})_3$ und $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ vor, wie im ^{29}Si -NMR-Spektrum anhand einer Triplet-Resonanz bei $\delta = -115.4$ ppm ($^1J_{\text{SiF}} = 210$ Hz) und einer Dublett-Resonanz bei $\delta = -117.7$ ppm ($^1J_{\text{SiF}} = 230$ Hz) belegt wurde.

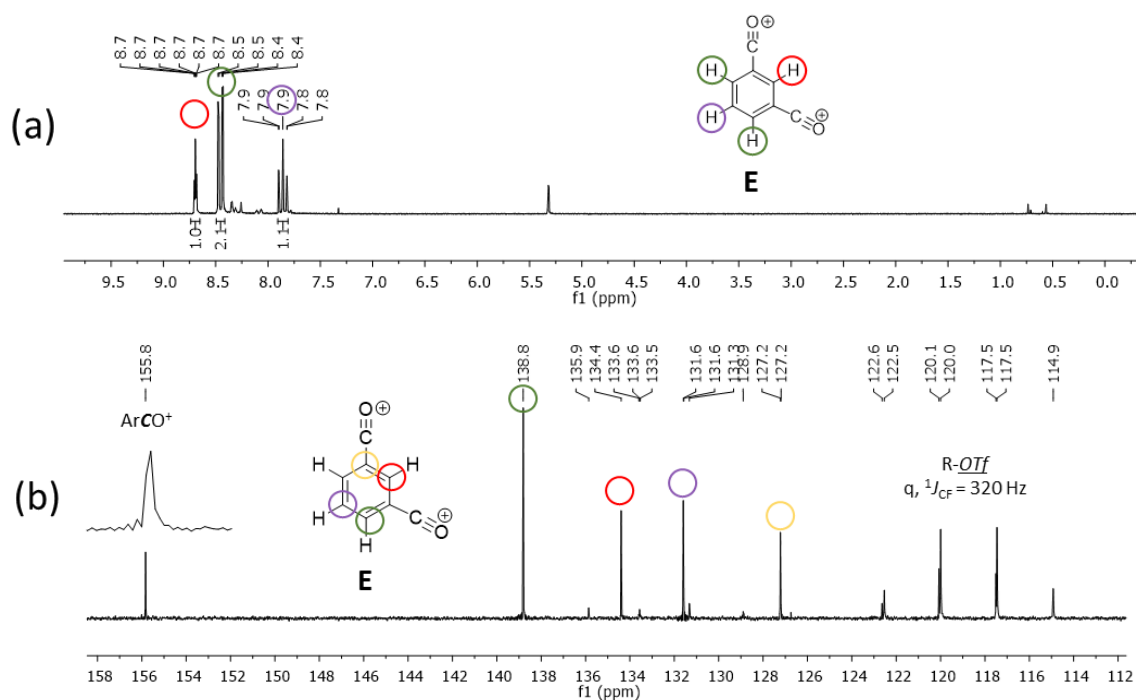


Abbildung 5.37: (a) ^1H - und (b) ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit Si(OTf)_4 nach 21 Tagen mit Zuordnung der Signale zum oxydefluorierten Produkt $[m\text{-(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2+}$.

Durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf $-4\text{ }^\circ\text{C}$ am Ende des Untersuchungszeitraums (21 Tage) wurden geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten. Durch eine Kristallstrukturanalyse ließ sich die Oxydefluorierung von $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ bestätigen. In der Molekülstruktur liegt die Bis(acylium)-Spezies $[m\text{-(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2+}$ mit einem Triflat assoziiert als $[(\text{CO})(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]^+$ vor (Abbildung 5.38).

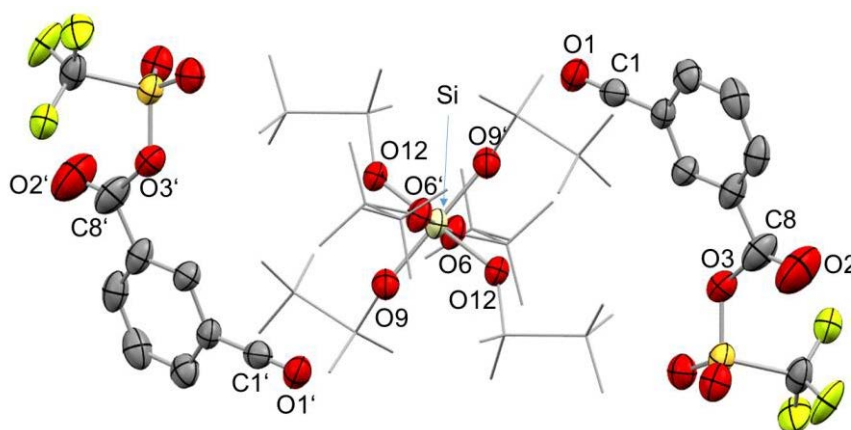


Abbildung 5.38: Molekülstruktur von $[m\text{-(CO)(COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]_2[\text{Si(OTf)}_6]$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Triflat-Substituenten am Silicium sind als Drahtmodell dargestellt.

Dementsprechend weist die C8–O2-Carbonyl-Einheit eine C=O-Bindung ($1.20(2)\text{ \AA}$) auf, während die lineare C1–O1-Einheit mit dem kürzeren C–O-Abstand von $1.119(6)\text{ \AA}$ einen C–O-Dreifachbindungscharakter besitzt. Als Gegenion für die beiden $[(\text{CO})(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]^+$ -Kationen ist das schwach koordinierende $[\text{Si(OTf)}_6]^{2-}$ zugegen.

Für ein äquimolares Gemisch von auf unabhängigem Wege synthetisiertem m -(COOTf) $_2$ C $_6$ H $_4$ und Si(OTf) $_4$ in CD $_2$ Cl $_2$ wurden dieselben 1 H- und 13 C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen beobachtet wie für das Reaktionsgemisch von m -(CF $_3$) $_2$ C $_6$ H $_4$ und Si(OTf) $_4$ nach 21 Tagen (Anhang, Abbildung 12.22). Dies ist ein weiterer Beweis für die vollständige Oxydefluorierung von m -(CF $_3$) $_2$ C $_6$ H $_4$ mit Si(OTf) $_4$. Nach Kühlen des Reaktionsgemisches von m -(COOTf) $_2$ C $_6$ H $_4$ und Si(OTf) $_4$ auf +4 °C fiel $[m\text{-(CO)(COOTf)C}_6\text{H}_4]_2[\text{Si(OTf)}_6]$ als kristalliner Feststoff aus und konnte in 62 % Ausbeute isoliert werden. Im IR-Spektrum der Verbindung sind zwei charakteristische Absorptionsbanden den Streckschwingungen der C $\equiv$ O-Einheit ($\tilde{\nu}$ = 1807 cm $^{-1}$) und der (TfO)C=O-Einheit ($\tilde{\nu}$ = 2250 cm $^{-1}$) zuzuordnen.

Bestimmung von Triflationenaffinitäten (TIA) der beteiligten Spezies

Da NMR-spektroskopisch keine Unterschiedung zwischen ArylCO $^+$ und den Aroyliumtriflaten ArylCO(OTf) möglich war, wurden mithilfe von DFT-Berechnungen die Triflationenaffinitäten der beteiligten Spezies in der Gasphase (TIA) und nach Solvatationskorrektur in CH $_2$ Cl $_2$ (TIA $_{\text{solv}}$) bestimmt (Tabelle 5.3). Damit sollte eine fundierte Aussage über die Lage möglicher OTf-Austauschgleichgewichte möglich sein. Die Ergebnisse untermauern, dass in Anwesenheit von $[\text{Si(OTf)}_6]^{2-}$ kein freies $m\text{-[}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2+}$ sondern das Triflat-gebundene $m\text{-[}(\text{CO})(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]^+$ bevorzugt ist. Die detaillierte Vorgehensweise bei den quantenchemischen Berechnungen wird im experimentellen Teil in Abschnitt 6.3.2 beschrieben.

Tabelle 5.3: Berechnete Triflationenaffinitäten (TIA) von Si(OTf) $_4$, $[\text{Si(OTf)}_5]^-$ und ausgewählten Aroyliumkationen mit solvatationskorrigierten TIA $_{\text{solv}}$ in kJ mol $^{-1}$.

Verbindung	TIA ^[a]	TIA $_{\text{solv}}$ ^[b]
Si(OTf) $_4$	194	106
$[\text{Si(OTf)}_5]^-$	−44	92
$[(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5]^+$	480	106
$m\text{-[}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2+}$	901	200
$m\text{-[}(\text{CO})(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]^+$	516	142
$p\text{-[}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2+}$	899	205
$p\text{-[}(\text{CO})(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]^+$	514	134

[a] B3LYP-D3BJ/def2svp//PW6B95-D3BJ/def2qzvpp [b] B3LYP-D3BJ/def2svp, C-PCM in CH $_2$ Cl $_2$.

Der Vergleich der Gasphasen-Werte der TIA ist aufgrund der unterschiedlichen Ladungen der beteiligten Moleküle (neutral, einfach positiv, zweifach positiv) nicht sinnvoll, da für die kationischen Spezies in der Gasphase viel größere Beiträge von Ladungsneutralisierung und elektrostatischer Anziehung zu erwarten sind.^[11,57] In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen liegt die TIA $_{\text{solv}}$ von Si(OTf) $_4$ (106 kJ mol $^{-1}$) in einem ähnlichen Bereich wie die TIA $_{\text{solv}}$ der Monokationen PhCO $^+$ und $[(\text{CO})(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]^+$ (106–142 kJ mol $^{-1}$). Hingegen erweisen sich die TIA $_{\text{solv}}$ für die dikationischen $[(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2+}$ als

deutlich größer (200 und 205 kJ mol⁻¹). Bemerkenswerterweise erreicht die TIA_{solv} von [Si(OTf)₅]⁻ fast den Wert der TIA_{solv} des neutralen Si(OTf)₄ was die hohe Stabilität des [Si(OTf)₆]-Dianions verdeutlicht.

Oxydefluorierung von *p*-Bis(trifluormethyl)benzol

In Analogie zur Reaktion mit dem *m*-Isomer wurde auch die ODF von *p*-(CF₃)₂C₆H₄ mit Si(OTf)₄ mit derselben Reaktionsführung untersucht. Dabei wurden die entsprechenden Intermediate **B'**–**E'** beobachtet, jedoch lief die Reaktion insgesamt langsamer ab (Abbildung 5.39).

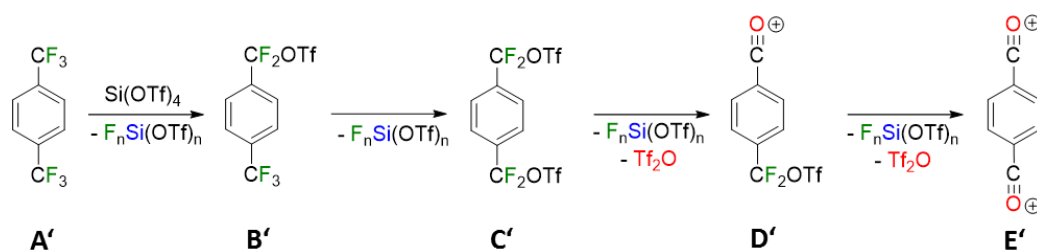


Abbildung 5.39: Beobachtete Intermediate der schrittweisen Oxydefluorierung von *p*-(CF₃)₂C₆H₄.

Aus den ¹⁹F-NMR-Spektren wurde deutlich, dass auch nach einer Reaktionszeit von einer Woche bei 40 °C neben **D'** noch signifikante Mengen der zweifach defluorierten Spezies **C'** vorhanden waren (Abbildung 5.40).

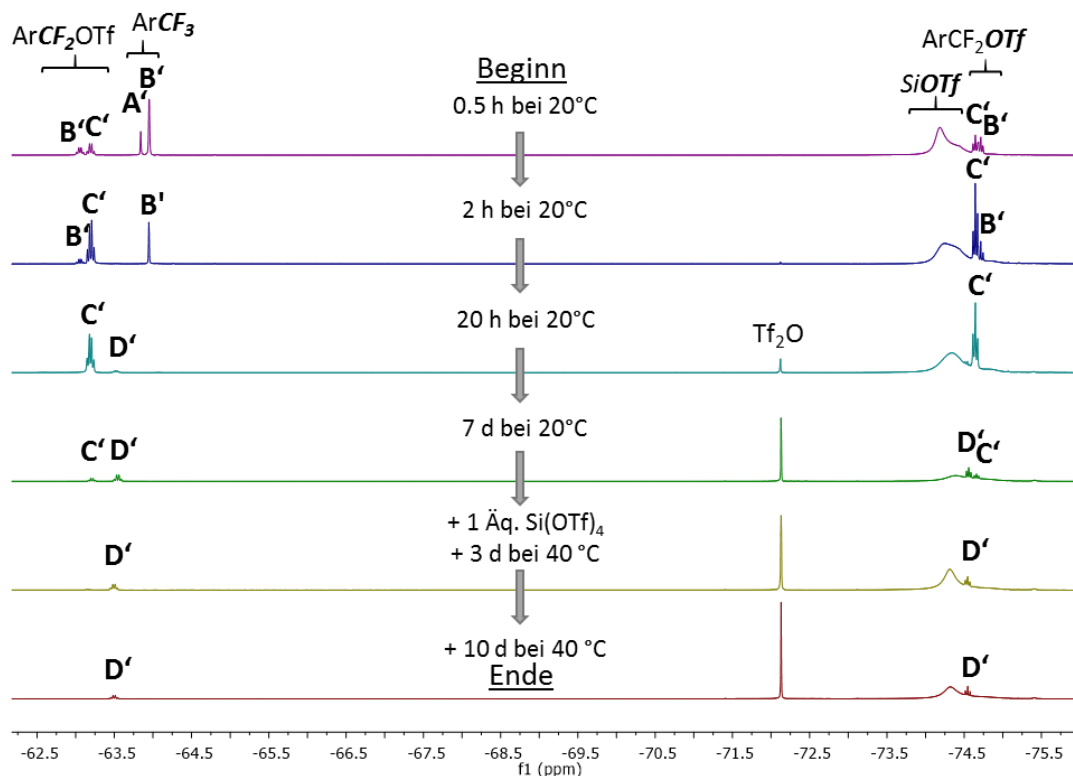


Abbildung 5.40: Ausschnitt von ¹⁹F NMR-Spektren eines Gemisches aus Si(OTf)₄ und *p*-(CF₃)₂C₆H₄ in CD₂Cl₂ zu den angegebenen Reaktionszeiten.

Dies wurde anhand des ^1H -NMR-Spektrum zu diesem Zeitpunkt belegt, das zusätzlich erkennen ließ, dass bereits das vollständig oxydefluorierte **E'** im Reaktionsgemisch vorlag (s. Anhang, Abbildung 12.16). Damit deckt sich die Beobachtung eines intensiven Signals für Tf_2O bei -72.1 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum sowie von zwei Resonanzen für ArylCO^+ -Spezies bei $\delta(^{13}\text{C}) = 156.1$ und 156.0 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Anhang, Abbildung 12.17). Am Ende des Untersuchungszeitraums wurde durch ^1H -NMR-Signalintegration für das erhaltene Gemisch aus **D'** und **E'** ein molares Verhältnis von 1:1.6 ermittelt (Abbildung 5.41). Die anderen Reaktionsprodukte, Tf_2O und $\text{F}_n\text{Si}(\text{OTf})_{4-n}$ ($n = 1-4$), wurden anhand von ^{19}F -, ^{29}Si - und F, Si -HMQC-NMR-Spektren nachgewiesen.

Im Vergleich zur Reaktion mit dem *meta*-Isomer von $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ lässt sich annehmen, dass vor allem die Umwandlung von **D'** zu **E'** deutlich langsamer abläuft als der entsprechende Übergang von **D** zu **E**. Möglicherweise gibt es aber auch thermodynamische Gründe für die beobachteten Unterschiede. Es könnte ein chemisches Gleichgewicht zwischen diesen Spezies bestehen, dass für das *p*-Isomer stärker zu Seiten von **D'** verschoben ist. Insgesamt ist eine hohe Deaktivierung durch den $-\text{M}$ -Effekt der CO^+ -Substituenten (bzw. $\text{CO}(\text{OTf})$ -Substituenten) in *para*-Stellung vermutlich stärker ausgeprägt.

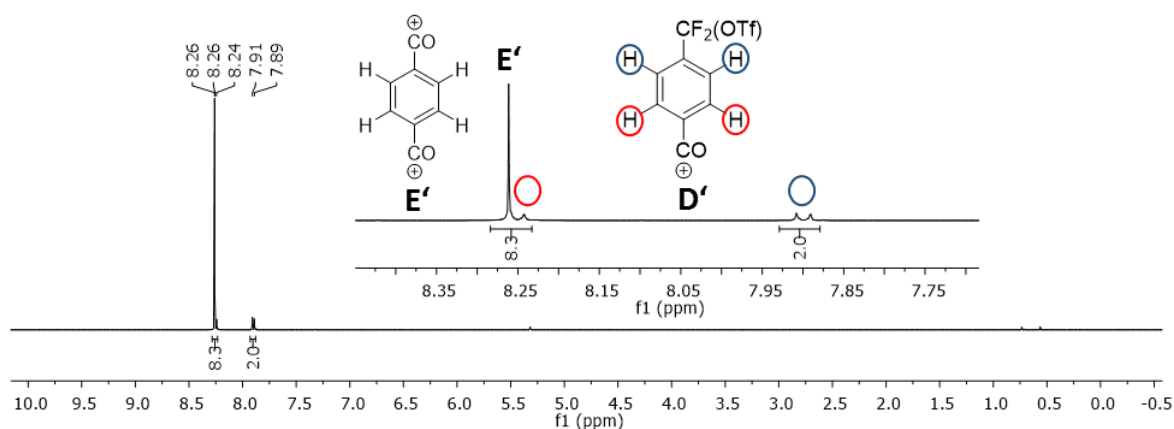


Abbildung 5.41: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $p\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach 21 Tagen.

Fazit

Zusammenfassend konnte anhand der stöchiometrischen Reaktionen mit Halogenid-Quellen gezeigt werden, dass die Verwendung der Lewis-Supersäure $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ein Potential für die organische Synthese besitzt. Unter milden Reaktionsbedingungen lassen sich auch stark deaktivierte Substrate wie Bis(trifluormethyl)benzole aktivieren und die Oxydefluorierung solcher Spezies stellt eine nützliche Umwandlung von Trifluormethyl-Gruppen in andere funktionelle Gruppen dar. Bemerkenswert ist vor allem die Möglichkeit zur Stabilisierung von elektrophilen Intermediaten durch das *in situ* gebildete $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Dianion. Hierdurch lassen

sich Elektrophile wie $[\text{PhCO}]^+$ in kristalliner Form isolieren, so dass diese im Anschluss gezielt mit nukleophilen Reaktionspartnern umgesetzt werden könnten.

Die Fluoridabstraktion von den verschiedenen Trifluormethylbenzol-Derivaten mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$ stellt das erste Beispiel einer Aktivierung von CF_3 -Gruppen mit einer neutralen Silicium(IV)-Lewis-Säure dar.

5.6. Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber Hydrid-Quellen

Während die Halogenidabstraktion von Halogenkohlenwasserstoffen durch elektrophile Siliciumverbindungen aufgrund der hohen Fluoridionenaffinitäten dieser Spezies naheliegend ist, stellt die Aktivierung von Element-Wasserstoffbindungen (E-H) mit harten Si-Lewis-Säuren eine größere Herausforderung dar. Nach dem HSAB-Konzept hat das weiche Hydrid-Ion eine hohe Tendenz zur Adduktbildung mit weichen Lewis-Säuren und entsprechend sind die Hydridionenaffinitäten von Silanen im Allgemeinen vergleichsweise niedrig. Im Umkehrschluss stellen pentakoordinierte Hydridosilicate dagegen starke Hydridendonoren dar.^[258] Das erste wasserstabile Hydridosilicat wurde erst im Jahr 2018 in Form des Hydrid-Adduktes des Calix[4]pyrrolsilans beschrieben.^[198] Die planare Koordinationsumgebung des Siliciumzentrums des Silans induziert eine hohe HIA, allerdings wurde das freie Silan bisher nicht beobachtet oder isoliert. Erwartungsgemäß weisen die dreifach koordinierten Silyliumkationen R_3Si^+ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) höhere HIA auf und ermöglichen die Aktivierung von Si-H -Bindungen.^[59] Beispielsweise werden die R_3Si^+ -Kationen in den Komplexen $[\text{R}_3\text{Si}(\text{HSiR}_3)]^+$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) durch eine Si-H-Si -Dreizentren-Zweielektronenbindung stabilisiert, was durch Kristallstrukturanalysen belegt ist.^[259]

Aufgrund der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber Silicium besitzen $\text{C}(\text{sp}^3)$ -gebundene Wasserstoffatome im Allgemeinen keinen hydridischen Charakter. Entsprechend ist die Hydridabstraktion von Kohlenwasserstoffen durch Silyliumionen thermodynamisch ungünstig.^[59] Im Gegensatz dazu wird die Umkehrreaktion, die Hydridübertragung von Silanen auf Carbeniumionen, sehr häufig zur Erzeugung von Silyliumionen verwendet und als Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransferreaktion bezeichnet.^[23,260] Am häufigsten finden dabei Salze des gut zugänglichen Tritylkations Ph_3C^+ Verwendung (Abbildung 5.42).

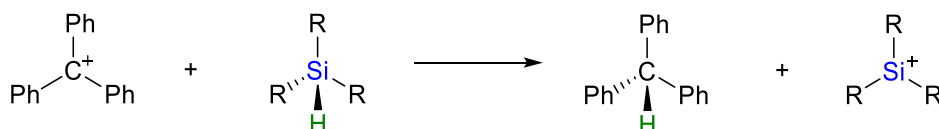


Abbildung 5.42: Bildung eines Silyliumions durch Hydridtransfer von einem Silan auf ein Tritylkation.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft, ob die Kopplung von Hydrid-Abstraktion und Triflatübertragung die Aktivierung von E-H -Bindungen ($\text{E} = \text{C, Si}$)

mit der neutralen Lewis-Supersäure $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ermöglicht. Während der angestrebte Hydrid-Triflat-Austausch in Reaktionen von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit Organosilanen beobachtet wurde, fanden sich keine Hinweise für die Abstraktion von H^- von verschiedenen Kohlenstoff-basierten Hydridendonoren. Die beobachtete Reaktivität gegenüber diesen Kohlenwasserstoffen deutete vielmehr auf durch $\text{Si}(\text{OTf})_4$ induzierte Dimerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen hin.

5.6.1. Hydridabstraktion von Organosilanen

Nach Zugabe von zwei Moläquivalenten Triethylsilan (Et_3SiH) zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie ein Hydrid-Triflat-Austausch zwischen den beiden Reaktanden festgestellt (Abbildung 5.43). Dabei ließen sich bereits nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden in den ^1H -NMR- und H,Si -HMQC-Spektren die Resonanzsignale von $\text{HSi}(\text{OTf})_3$ ($\delta(^1\text{H}) = 5.6$ ppm, $\delta(^{29}\text{Si}) = -77.0$ ppm, $^1J_{\text{SiH}} = 420$ Hz)^[212] und Et_3SiOTf ($\delta(^{29}\text{Si}) = 45$ ppm)^[204] zuordnen. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur wurde neben Et_3SiOTf das Silan $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ ($\delta(^1\text{H}) = 5.3$ ppm, $\delta(^{29}\text{Si}) = -33.7$ ppm) als Hauptprodukt der Reaktion detektiert.

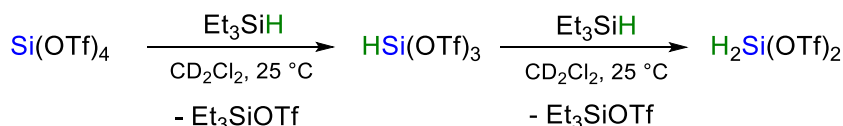


Abbildung 5.43: Schrittweise Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit zwei Moläquivalenten Triethylsilan.

Verglichen mit Triethylsilan ist Phenylsilan (PhSiH_3) ein deutlich schwächerer Hydrid-Donor.^[59,70,261] Trotzdem erwies sich $\text{Si}(\text{OTf})_4$ als ausreichend starker Hydrid-Akzeptor, so dass vier Tage nach Zugabe eines Moläquivalents PhSiH_3 ein Gemisch von $\text{HSi}(\text{OTf})_3$ und $\text{PhSiH}_2(\text{OTf})$ ($\delta(^{29}\text{Si}) = -8.5$ ppm)^[42] erhalten wurde.

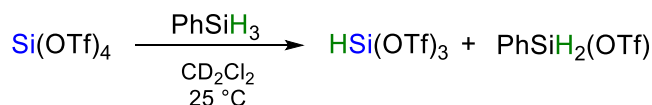


Abbildung 5.44: Hydrid-Triflat-Austauschreaktion zwischen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und PhSiH_3 .

Die Produktbildung wurde anhand von ^1H -, ^{19}F - und H,Si -HMQC-NMR-Spektren verfolgt und eindeutig nachgewiesen. Nach vollständiger Umsetzung ließen sich die Silane $\text{HSi}(\text{OTf})_3$ und $\text{PhSiH}_2(\text{OTf})$ im ^{19}F -NMR-Spektrum als Singulett-Resonanzen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -75.1$ und -76.8 ppm im passenden Integralverhältnis von 9:3 nachweisen.

Es wird angenommen, dass der Hydrid-Triflat-Austausch zwischen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und einem Silan des Typs R_3SiH ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) konzertiert über den Übergangszustand **TS** abläuft (Abbildung 5.45). Aufgrund der hohen Ionenaffinitäten von Silyliumionen ist es unwahrscheinlich, dass das dissoziierte Ionenpaar $[\text{HSi}(\text{OTf})_4][\text{SiR}_3]$ gebildet wird. Im Gegensatz dazu entstand bei der Reaktion von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ mit $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ das pentakoordinierte

Hydridosilicat $[\text{HSi}(\text{OTf})_4]^-$, was durch das hochfeldverschobene Resonanzsignal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -114.8$ ppm belegt ist (vgl. Kapitel 5.3.1).

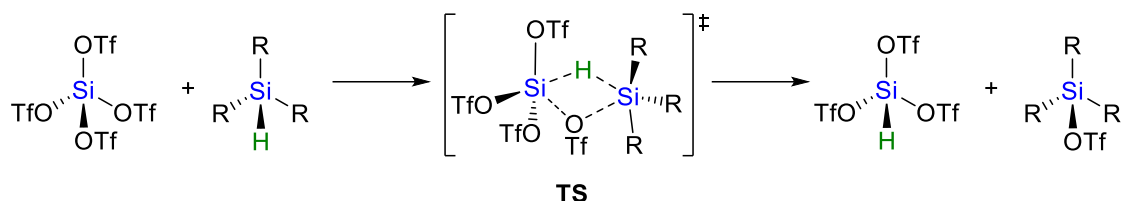


Abbildung 5.45: Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydrid-Triflat-Austauschreaktion zwischen $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und einem Silan des Typs R_3SiH ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) mit dem Übergangszustand **TS**.

5.6.2. Versuche zur C–H-Bindungsaktivierung

Da das Lewis-supersaure $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen reaktiv ist (vgl. Kapitel 5.4 und 5.5), wurden als kohlenstoffbasierte Hydridquellen möglichst einfache, ungesättigte Kohlenwasserstoffe **HR** ausgewählt, die dennoch nachgewiesenermaßen relativ starke Hydrid-Donoren darstellen (Abbildung 5.46).^[70,262] Für die Untersuchungen wurden äquimolare Gemische von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und dem jeweiligen **HR** in CD_2Cl_2 hergestellt. Die Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die mögliche Bildung von $[\text{HSi}(\text{OTf})_4]^-$ oder $\text{HSi}(\text{OTf})_3$ gelegt wurde.

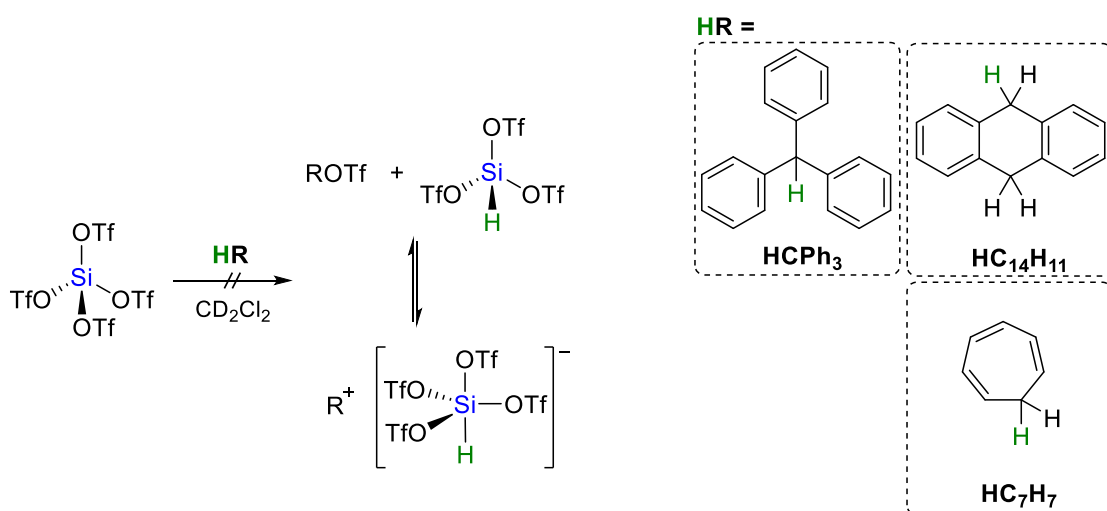


Abbildung 5.46: Versuche zur Hydrid-Abstraktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen **HR** mit der Lewis-Supersäure $\text{Si}(\text{OTf})_4$.

Allerdings wurden in den unterschiedlichen ^1H - und H,Si -HMQC-NMR-Spektren keine Hinweise auf die Bildung von SiH-haltigen Spezies gefunden, was nahelegt, dass es vermutlich nicht zum Hydrid-Transfer zwischen **HR** und $\text{Si}(\text{OTf})_4$ kommt. Entsprechend wurde in den jeweiligen ^{19}F -NMR-Spektren keine signifikante Verschiebung der Resonanz für $\text{Si}(\text{OTf})_4$ beobachtet und erst nach verlängerten Reaktionszeiten eine Signalverbreiterung beobachtet. Bei den Reaktionen mit Triphenylmethan (HCPH_3) und 9,10-Dihydroanthracen ($\text{HC}_{14}\text{H}_{11}$) deuteten ^1H -NMR-Spektren auf die Bildung geringer Mengen von Dimerisierungs- bzw.

Oligomeringsprodukten aus Friedel-Crafts-artigen Reaktionen hin. Tatsächlich ließen sich für HCPH_3 auch geringe Mengen ($< 5\%$ basierend auf Integralverhältnissen) des Tritylkations Ph_3C^+ nachweisen ($\delta(^1\text{H}) = 8.30, 7.91, 7.69$ ppm). Die Bildung von Ph_3C^+ ist aber höchstwahrscheinlich auf die Hydrid-Übertragung von HCPH_3 auf *in situ* gebildete, Kohlenstoff-basierte Elektrophile zurückzuführen.

Ähnliche Beobachtungen wurden für die Reaktion mit 1,3,5-Cycloheptatrien (HC_7H_7) gemacht. Im ^1H -NMR-Spektrum ließ sich bereits nach weniger als 1 h eine charakteristische Resonanz für das Tropyliumkation, C_7H_7^+ , beobachten ($< 5\%$, $\delta(^1\text{H}) = 9.32$ ppm). Dies ist in guter Übereinstimmung zum Literaturwert in CD_3CN (9.25 ppm)^[263] und wurde durch ein Kreuzsignal im H,C -HSQC-Spektrum bestätigt ($\delta(^{13}\text{C}) = 155.2$ ppm). Außerdem kristallisierten aus der Reaktionslösung nach mehreren Wochen wenige Kristalle, die sich als geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen und als das $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Salz des Tropyliumkations, $[\text{C}_7\text{H}_7]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$, herausstellten (Abbildung 5.47). Dieses kristallisiert in Form farbloser, hexagonaler Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Molekülstruktur mit planarer C_7H_7 -Einheit und gleichmäßigen C–C-Bindungslängen ($1.380(4)$ – $1.387(4)$ Å) befindet sich das Siliciumatom des $\text{Si}(\text{OTf})_6$ -Oktaeders auf einem Inversionszentrum.

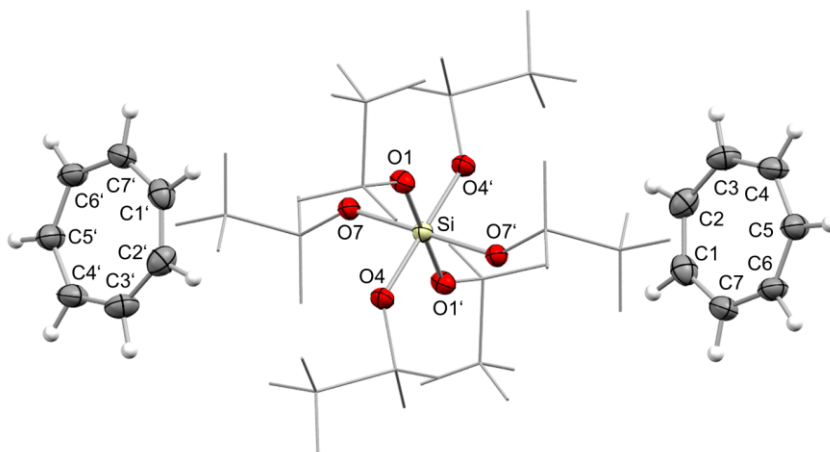


Abbildung 5.47: Molekülstruktur von $[\text{C}_7\text{H}_7]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Triflat-Substituenten am Silicium sind als Drahtmodell dargestellt.

In den ^1H -NMR-Spektren sind sehr breite Resonanzen zwischen 0.5 – 3 ppm und 5.5 – 6.5 ppm vorhanden, deren Intensität mit steigender Reaktionsdauer zunahm. Dies ist ein starker Hinweis auf die voranschreitende Polymerisierung von HC_7H_7 . Basierend auf der Integration von Signalen im ^1H -NMR-Spektrum war der Hauptbestandteil der Reaktionsmischung allerdings auch nach mehrere Wochen nicht umgesetztes Cycloheptatrien. Da außerdem kein Hinweis auf die Bildung von SiH-haltigen Spezies gefunden wurde, lässt sich die Entstehung von C_7H_7^+ wahrscheinlich mit der Lewis-Säure-induzierte Polymerisierung von Cycloheptatrien begründen (Abbildung 5.48). Das Silan $\text{Si}(\text{OTf})_4$ besitzt anscheinend eine höhere Neigung zur

Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem von Cycloheptatrien als zur Hydridabstraktion von diesem Kohlenwasserstoff. Die Entstehung von $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$ könnte sich durch die Triflat-Übertragung von $[(\text{OTf})_4\text{Si}-(\text{C}_7\text{H}_8)_n]$ auf $\text{Si}(\text{OTf})_4$ unter Bildung von alkylierten Spezies des Typs $[(\text{OTf})_3\text{Si}-(\text{C}_7\text{H}_8)_n]^+$ erklären lassen.

In ähnlicher Weise wurde in der Literatur die Bildung polymerer Produkte aus der Reaktion von HC_7H_7 mit der Brønsted-Säure HClO_4 in Essigsäure beschrieben, wobei außerdem kristallines $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{ClO}_4]$ gebildet wurde.^[264] Mit den Bortrihalogeniden BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ließ sich Cycloheptatrien ebenfalls zu Tropyliumtetrahalogenidboraten oxidieren, wobei in den meisten Fällen auch polymere Nebenprodukte beobachtet wurden.^[265]

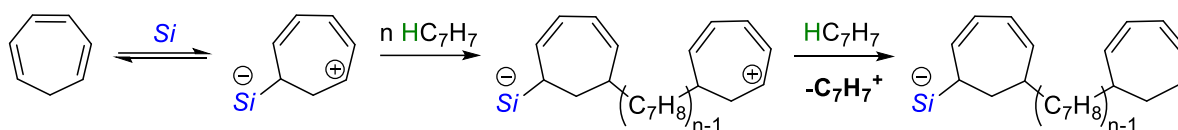


Abbildung 5.48: Reaktionsvorschlag für eine $\text{Si}(\text{OTf})_4$ -induzierte Polymerisierung von Cycloheptatrien und anschließende Bildung von Tropyliumkationen durch Hydridtransfer zwischen zwei Kohlenstoffzentren ($\text{Si} = \text{Si}(\text{OTf})_4$).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien mit Hydrid-Donoren, dass die Aktivierung der Si–H-Bindungen von Organosilanen mit $\text{Si}(\text{OTf})_4$ möglich ist und unter Hydrid-Triflat-Austausch abläuft. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der weichen Lewis-Superacidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$. Im Gegensatz dazu erwies sich $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber ungesättigten Kohlenstoffwasserstoffen als nicht in dieser Weise reaktiv. Allerdings deuten die Ergebnisse an, dass $\text{Si}(\text{OTf})_4$ als Initiator oder Katalysator in Polymerisationsreaktionen dienen könnte.

IV. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden molekulare Verbindungen des Siliciums synthetisiert, charakterisiert und im Hinblick auf ihre Lewis-sauren Eigenschaften untersucht. Die Zielverbindungen stellten isolierbare Moleküle dar, die sich als Derivate von molekularen Silicium-Polykationen des Typs R_2Si^{2+} , RSi^{3+} oder Si^{4+} ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) auffassen lassen. Die Synthese der stark Lewis-sauren Zielverbindungen wurde mithilfe von zwei Strategien bewerkstelligt: A) Die Stabilisierung von siliciumbasierten Polykationen durch neutrale Liganden und B) Die Einführung von vier Trifluormethansulfonat-Substituenten (Triflaten, OTf) in $\text{Si}(\text{OTf})_4$, das formal den neutralen Komplex eines Si^{4+} -Kations mit vier anionischen OTf-Liganden darstellt. Beide Strategien erwiesen sich als äußerst effektiv. Für das Komplexkation $\mathbf{12}^{3+}$ wurde die bisher höchste für kationische Siliciumverbindungen bekannte Lewis-Acidität ermittelt, und das Silan $\text{Si}(\text{OTf})_4$ erwies sich als die erste neutrale Silicium-Lewis-Supersäure gegenüber harten *und* weichen Lewis-Basen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese und Reaktivität des Kations $\mathbf{1}^{2+}$ beschrieben, das durch zwei NHC-Donoren (*N*-heterocyclisches Carben) des Chelatliganden bNHC stabilisiert wird (Kapitel 3, Abbildung 5.49).

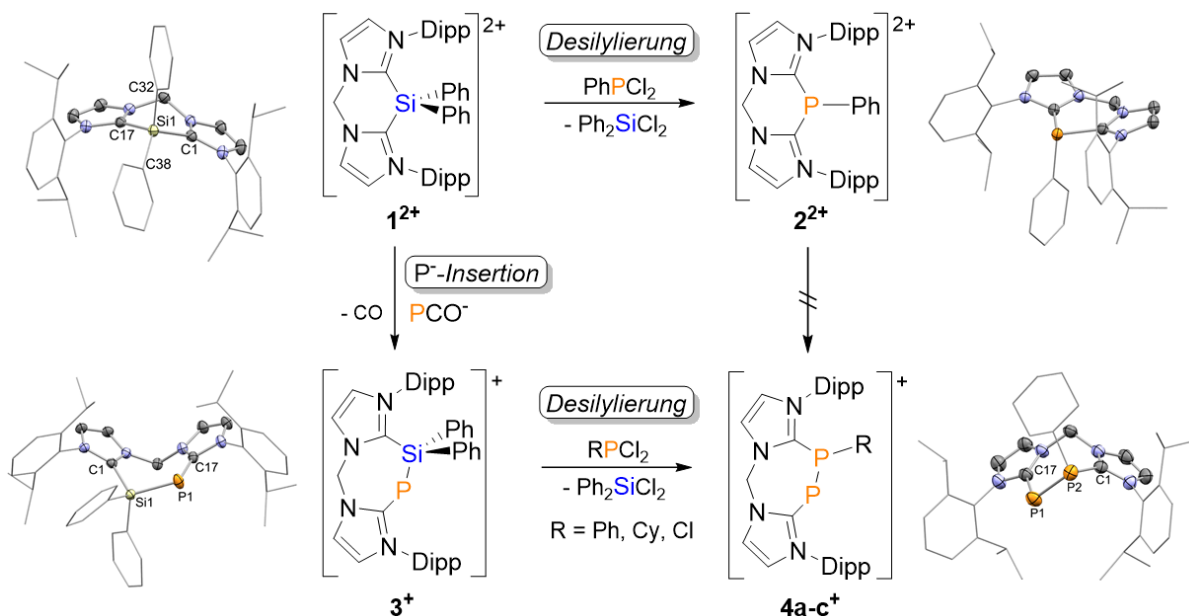


Abbildung 5.49: Reaktivität des Komplexations $\mathbf{1}^{2+}$ mit Molekülstrukturen der entsprechenden Kationen im Kristall (Kapitel 3). Die abgebildeten kationischen Spezies wurden in Form ihrer Triflat-Salze isoliert.

Mit dieser für ein elektrophiles Silicium(IV)zentrum neuartigen Koordinationsumgebung wurde eine einzigartige Reaktivität gegenüber dem nukleophilen Phosphaethynolat-Anion (PCO^-) als Quelle für monoanionischen Phosphor beobachtet. Dies ermöglichte die Synthese

des Komplexkations 3^+ mit einem siebengliedrigen Heterocyclus aus C-, N-, P- und Si-Atomen. Hingegen würde für das Mono-NHC-stabilisierte Kation $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{IPr})]^+$ mit PCO^- keine P^- -Insertion beobachtet. Die Ph_2Si -Fragmente der bNHC-Addukte 1^{2+} und 3^+ ließen sich durch Desilylierung mit Dichlorphosphanen aus den jeweiligen Verbindungen verdrängen, so dass unter anderem die Kationen $4a-c^+$ mit P–P-Einheiten isoliert werden konnten. Die erhaltenen Daten aus Röntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopischen Messungen ließen Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Bindungssituationen in den Imidazol-Fragmenten zu. Dabei ließ sich die starke Delokalisierung der positiven Ladungen auf die bNHC-Liganden erkennen. Die hierdurch induzierte Brønsted-Acidität am Ligandenrückgrat der Kationen 1^{2+} und 2^{2+} erwies sich als hinderlich für weitere Studien zur Lewis-Acidität und Reaktivität dieser Verbindungen.

Diese Problematik wurde im zweiten Teil dieser Arbeit durch Verwendung eines anderen Ligandensystems umgangen. Dazu wurden Salze molekularer Siliciumkationen aus geeigneten Silantriflat-Vorläufern und dem Terpyridin-Liganden (terpy) synthetisiert und mithilfe einer Kombination experimenteller und theoretischer Methoden untersucht (Kapitel 4, Abbildung 5.50).

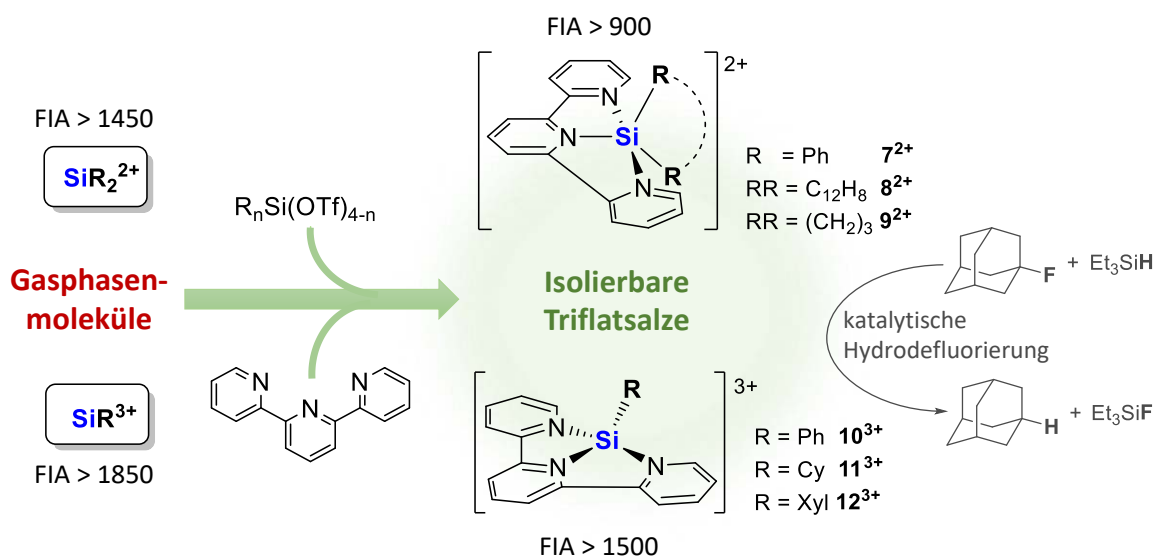


Abbildung 5.50: Ergebnisse des zweiten Teils dieser Arbeit (Kapitel 4) mit berechneten Fluoridionenaffinitäten (FIA) der kationischen Spezies in kJ mol^{-1} .

Verglichen mit ihren Stammverbindungen, den in kondensierter Phase unbekannten Spezies R_2Si^{2+} und RSi^{3+} ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$), besitzen die terpy-stabilisierten Komplexkationen wegen der höheren Koordination zwar niedrigere Fluoridionenaffinitäten (FIA), aber dennoch bleibt ein signifikantes Maß an Lewis-Superacidität erhalten. Es stellte sich durch Berechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) heraus, dass die FIA der Trikationen $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ höher sind als für die entsprechenden Modellsysteme $[\text{RSi}(\text{py})_3]^{3+}$ mit einzähnigen Pyridin-Liganden (py), da die tetraedrische Koordinationsumgebung mit dem starren terpy-Liganden

destabilisiert wird. Die hohe Lewis-Acidität der Siliciumkomplekkationen wurde außerdem durch NMR-spektroskopische Untersuchungen mit der Lewis-Base Triethylphosphinoxid (Gutmann-Beckett-Methode) bestätigt. Die Triflatsalze der Kationen $[\text{R}_2\text{Si}(\text{terpy})]^{2+}$ und $[\text{RSi}(\text{terpy})]^{3+}$ wurden erfolgreich zur Aktivierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindungen eingesetzt, wie anhand der stöchiometrischen Fluoridabstraktion von 1-Fluoradamantan (AdF) und der katalytischen Hydrodefluorierung von AdF demonstriert wurde. Dabei konnte das stabile Fluoridaddukt $[\mathbf{8}(\text{F})]\text{OTf}$ isoliert und vollständig charakterisiert werden. Mit den Salzen $\mathbf{11}[\text{OTf}]_3$ und $\mathbf{12}[\text{OTf}]_3$ wurde außerdem die Hydridabstraktion von Triethylsilan beobachtet, wobei das kristalline H^- -Addukt $[\mathbf{11}(\text{H})][\text{OTf}]_2$ isoliert werden konnte. Mit den sterisch anspruchsvolleren Xylyl-Substituenten in $\mathbf{12}^{3+}$ wurde hingegen die Aktivierung des Terpyridin-Ligandenrückgrats festgestellt. Darin äußerte sich, in welchem Maße die Eigenschaften und die Reaktivität der verschiedenen Komplekkationen durch die Variation der Substituenten R am Silicium beeinflusst werden konnten. Insgesamt belegen die Ergebnisse für $\mathbf{12}^{3+}$ die bisher höchste für eine kationische Silicium-Lewis-Säure ermittelte Lewis-Acidität.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die ausführliche Untersuchung der Lewis-Acidität und Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ beschrieben (Kapitel 5). Dazu wurde eine Synthesevorschrift zur Isolierung von donorfreiem $\text{Si}(\text{OTf})_4$ aus Tetraiodsilan und Silber(I)triflat im Gramm-Maßstab entwickelt (Abbildung 5.51).

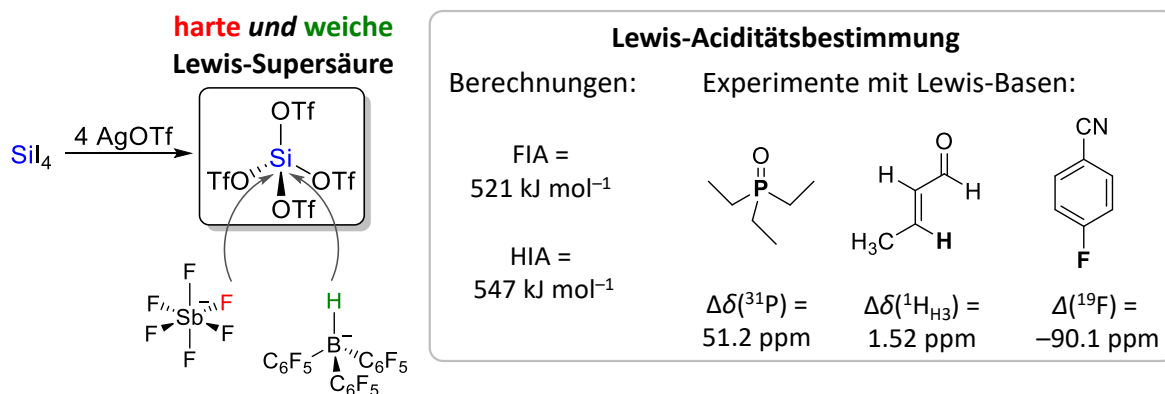


Abbildung 5.51: Synthese von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ sowie die Bestimmung seiner Lewis-Acidität gegenüber harten und weichen Lewis-Basen.

Anhand von quantenchemisch berechneten Fluorid- und Hydridionenaffinitäten zeigte sich, dass es sich um das erste neutrale Silan handelt, das sich als Lewis-Supersäure gegenüber harten *und* weichen Lewis-Basen verhält. Dies wurde durch Konkurrenzexperimente mit SbF_6^- und $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ bestätigt und mithilfe von verschiedenen NMR-basierten Lewis-Aciditätsskalen unter Verwendung von harten, weichen und schwachen Lewis-Basen untermauert (Abbildung 5.51).

Dementsprechend ließen sich durch Reaktion mit weichen Donoren neuartige Komplexe der Form $[L_2Si(OTf)_4]$ (L = Isocyanid-, Thioether- oder Carbonylverbindung) mit intakten Si–OTf-Bindungen isolieren und vollständig charakterisieren (Abbildung 5.52). Damit konnten erstmalig stabile Addukte einer neutralen Silicium(IV)-verbindung mit diesen Ligandentypen nachgewiesen und kristallographisch untersucht werden. Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der $[L_2Si(OTf)_4]$ -Komplexe in Lösung und ihre Molekülstrukturen im Festkörper belegen eine relativ starke Wechselwirkung der Lewis-Supersäure mit den weichen Lewis-Basen. DFT-Berechnungen zur Thermochemie der Komplexbildungsreaktionen bestätigten die experimentellen Beobachtungen und ergaben deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Tetrafluorsilankomplexen $[L_2SiF_4]$. Diese sind nicht auf die unterschiedlichen Reorganisationsenergien der SiX_4 -Fragmente ($X = OTf, F$) bei der Komplexbildung, sondern auf die stärkeren Wechselwirkungen von $Si(OTf)_4$ mit den Liganden L zurückzuführen.

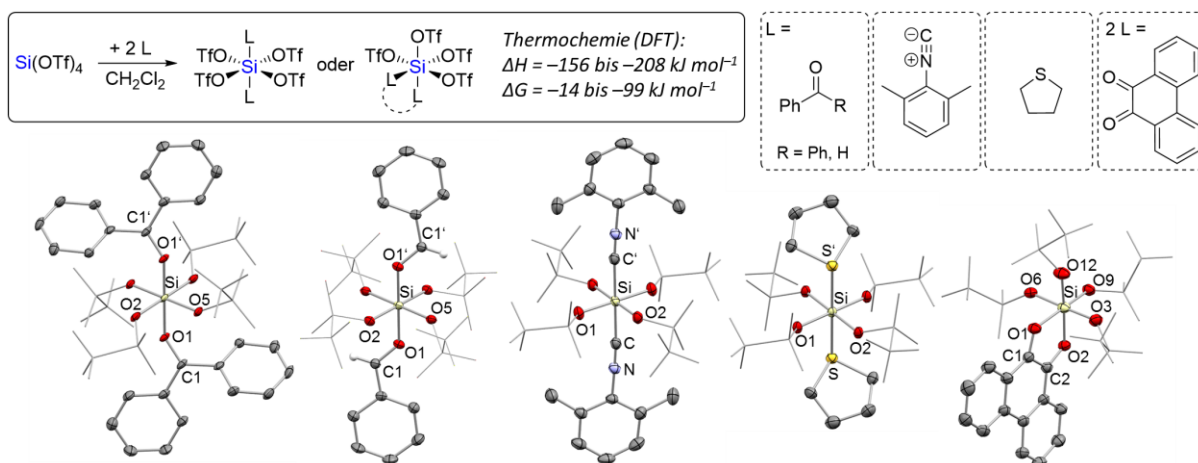
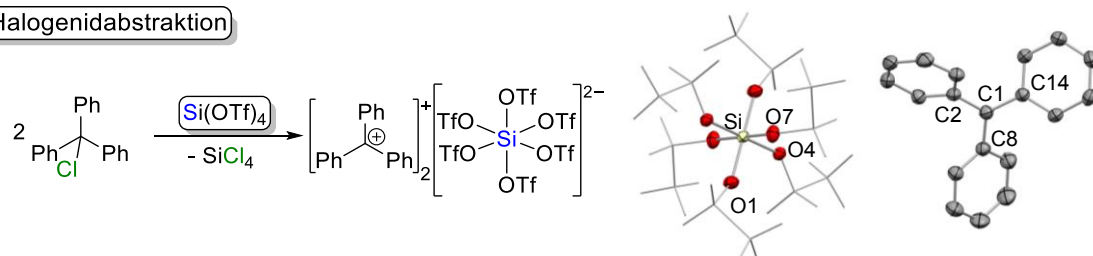


Abbildung 5.52: Allgemeine Komplexbildungsreaktion für $[L_2Si(OTf)_4]$ aus $Si(OTf)_4$ und den weichen Liganden L und deren Molekülstrukturen im Kristall.

Im Gegensatz zur Reaktivität gegenüber weichen Donoren kam es mit $Si(OTf)_4$ bei der Aktivierung der C–X-Bindungen ($X = F, Cl$) von harten organischen Lewis-Basen zum Bruch der Si–OTf-Bindungen. Dabei wurde eine hohe Neigung zur Bildung von SiX_4 ($X = F, Cl$) durch Halogenid-Triflat-Austauschreaktionen nachgewiesen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass $Si(OTf)_4$ gleichzeitig ein starker Triflat-Akzeptor ist und daher als Vorläufer für das schwach koordinierende Anion (WCA) $[Si(OTf)_6]^{2-}$ dienen kann. Die Kombination dieser Eigenschaften ermöglichte die Erzeugung elektrophiler Spezies und ihre Stabilisierung durch das WCA $[Si(OTf)_6]^{2-}$, wie anhand der Umsetzung von Tritylchlorid zu $[Ph_3C][Si(OTf)_6]$ gezeigt wurde (Abbildung 5.53). Bemerkenswert ist die Oxydefluorierung (ODF) von Trifluormethylbenzolen, die in Gegenwart von $Si(OTf)_4$ unter milden Reaktionsbedingungen beobachtet wurde. Die Intermediate dieser Reaktionen konnten NMR-spektroskopisch detektiert werden und entstehende Aroyliumkationen $[ArylCO]^+$ wurden durch $[Si(OTf)_6]^{2-}$

stabilisiert. In diesem Zusammenhang wurde das Benzoylium-Salz $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ isoliert, vollständig charakterisiert und auch durch eine unabhängige Synthese aus Benzoyltriflat und $\text{Si}(\text{OTf})_4$ dargestellt. Die beobachtete Oxydefluorierung beider CF_3 -Gruppen von *meta*- und *para*-Bis(trifluormethyl)benzol zeugt von der hohen Lewis-Superacidität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und hebt sich von der Reaktivität der ebenfalls Triflat-basierten Brønsted-Supersäure HOTf ab.

Halogenidabstraktion



Oxydefluorierung

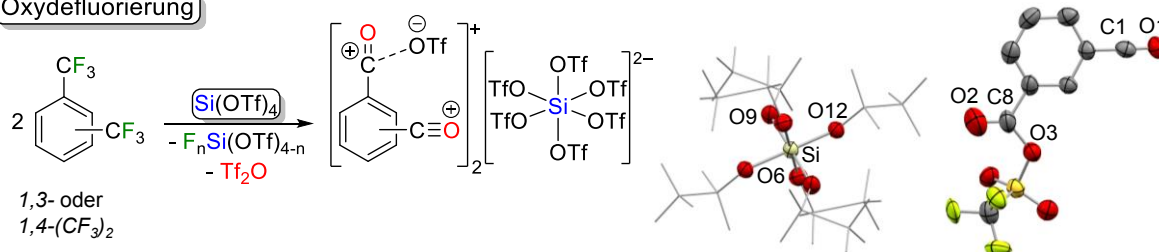


Abbildung 5.53: Die Reaktivität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ gegenüber Halogenkohlenwasserstoffen: Halogenidabstraktion von Tritylchlorid und Oxydefluorierung von Bis(trifluormethyl)benzolen mit Molekülstrukturen der $[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ -Salze der elektrophilen Produkte (nur jeweils eines der Kationen ist abgebildet).

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation zeigen, dass sich mit geeigneten Strategien isolierbare Moleküle mit Lewis-Superacidität von hochreaktiven Siliciumpolykationen ableiten lassen. Dies ließ sich sowohl für Chelatligand-stabilisierte Komplexkationen als auch für das insgesamt neutrale Silan $\text{Si}(\text{OTf})_4$ ausführlich darstellen. Die hohe Affinität von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ zu sowohl harten als auch weichen Lewis-Basen verdeutlicht das Potential siliciumbasierter Lewis-Supersäuren für die Aktivierung ungewöhnlicher Substrate.

V. Experimenteller Teil

6. Generelle Vorbemerkungen

6.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten unter Luftausschluss in einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff in einer Glovebox der Firma MBraun oder mithilfe von Schlenk-Techniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden getrocknet, vor der Verwendung destilliert und über Molsieb (3 Å oder 4 Å) gelagert.

6.1.1. Verwendete Chemikalien

Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen wurden bei Sigma Aldrich, Alfa-Aesar, abcr und TCI Chemicals gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Flüssigkeiten wurden destilliert, entgast und unter einer Stickstoffatmosphäre über Molsieb gelagert. $[\text{PPh}_4][\text{SbF}_6]$ wurde zweifach aus trockenem Acetonitril umkristallisiert. Deuterierte Lösemittel wurden von EurisoTop bezogen.

6.1.2. Synthese von literaturbekannten Vorläuferverbindungen

Kapitel 3:

Die Verbindungen bNHC ,^[266] Ph_3SiOTf ,^[46] $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$,^[46] $[(\text{Dioxan})_n\text{NaOCP}]$ ^[267] und IPr ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$)^[268] wurden entsprechend der bekannten Synthesevorschriften hergestellt.

Kapitel 4:

Die Ausgangsverbindungen $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$,^[46] CyclohexylSiHCl_2 ,^[269] 9-Silafluorenyldichlorid,^[270] $\text{PhSi}(\text{OTf})_3$,^[39] $\text{PhSiH}(\text{OTf})_2$,^[42] $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OTf})_2$,^[31] und $(2,6\text{-Dimethylphenyl})\text{SiCl}_3$ ^[271] wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt.

Kapitel 5:

$[\text{HPMe}_3][\text{H}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ^[272] und Benzoyltriflat^[253] wurden nach bereits veröffentlichten Synthesevorschriften hergestellt.

6.2. Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P - NMR-Spektren wurden entweder mit einem Bruker Avance II 200, Avance II 400, Avance III 500 oder Avance III 700 Spektrometer aufgenommen. Die Lösemittelsignale dienten für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als interner Standard. Die Daten für ^1H -NMR-Spektren wurden wie folgt angegeben: chemische Verschiebung (δ in ppm), Integral, Multiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dm = Dublett von Multiplett, b = breit, sept = Septett), Kopplungskonstanten (Hz), Zuordnung. Daten für ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren werden als chemische Verschiebung (δ in ppm) angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf folgende Standards: $\delta((\text{CH}_3)_4\text{Si}) = 0.00$ ppm (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), $\delta(85\% \text{ige } \text{H}_3\text{PO}_4) = 0.00$ ppm (^{31}P) und $\delta(\text{CFCl}_3) = 0.00$ ppm (^{19}F). Die Zuordnung einzelner Resonanzen geschah mithilfe von 2D-NMR-Spektren.

Massenspektrometrie

Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden am Messzentrum des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin mit einem Gerät LTQ Orbitrap XL gemessen.

Elementaranalytik

Elementaranalysen wurden am Messzentrum des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin mit einem Thermo FlashEA 1112 Organic Elemental Analyzer durchgeführt.

IR-Spektroskopie

ATR-IR-Spektren wurden mit einem iS5 IR-Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific in einer Stickstoff-gefüllten Glovebox gemessen. Schwingungsmoden werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) mit Präzisierung der Signalintensität angegeben (stark (s), mittel (m), schwach (w)).

Schmelzpunktbestimmung

Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren unter einer Stickstoffatmosphäre präpariert. Für Schmelzpunktmessungen wurde ein Gerät SMP30 der Firma Stuart verwendet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle wurden in perfluoriertem Öl auf einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf aufgebracht und die Messungen in einem kalten Stickstoffstrom (150 K) durchgeführt. Dazu wurde ein Oxford Diffraction SuperNova ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) verwendet. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden oder unter Verwendung des SHELXT Programms^[273] und wurde mit dem SHELX-2014^[274] Software Paket gegen F^2 verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung von Wasserstoffatomen erfolgte isotrop nach dem Reitermodell.

6.3. DFT-Berechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian 09^[275] oder Gaussian 16^[276] Programmpaket durchgeführt.

6.3.1. Fluorid- und Hydridionenaffinitäten (FIA und HIA)

Die FIA wurden in Anlehnung an die von Greb et al. und Krossing et al. vorgeschlagenen Verfahren berechnet.^[57] Als Referenzsystem diente $\text{Me}_3\text{SiX}/\text{Me}_3\text{Si}^+$ für die Berechnung absoluter Werte für die FIA ($\text{FIA}[\text{Me}_3\text{Si}^+] = 952.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[57] und die HIA ($\text{HIA}[\text{Me}_3\text{Si}^+] = 959 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[56]. Im ersten Schritt wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt (B3LYP^[228–231]-D3BJ^[233]/def-SVP^[234]). Minimumsgeometrien wurden durch eine Frequenzanalyse überprüft (keine negativen Eigenwerte). Thermische Korrekturen bei 298.15 K erfolgten unter Verwendung dieser Methode. Für mehrere mögliche Isomere wurde das stabilste Isomer (niedrigste Energie) bestimmt und Folgerechnungen nur mit diesem Isomer durchgeführt. Im zweiten Schritt wurden Einzelpunktberechnungen (PW6B95^[235]-D3BJ^[233]/def2-QZVPP^[234,236]) vorgenommen. Damit erhaltene elektronische Energien wurden mit den thermischen Korrekturen aus dem ersten Schritt kombiniert, um die Enthalpien für die Lewis-Säure und das Fluorid-/Hydrid-Addukt zu erhalten.

Mit diesen Werten wurde die Reaktionsenthalpie für Gleichung S1 bestimmt und daraus nach Subtraktion der FIA bzw. HIA von Me_3Si^+ die Gasphasen FIA/HIA der Lewis-Säure erhalten.



Zur Bestimmung der Verringerung der Ionenaffinitäten bei Solvation wurden die Solvatationsenthalpien (ΔH_{solv}) für F^- und H^- sowie die jeweilige Lewis-Säure und ihre X^- -Addukte ($\text{X} = \text{F}, \text{H}$) in CH_2Cl_2 näherungsweise ermittelt. Dazu wurde in Einzelpunktberechnungen (B3LYP/def2-SVP) mit Frequenzanalyse basierend auf den Gasphasen-Geometrien (B3LYP/def2-SVP) das Solvatationsmodell C-PCM^[188,189] verwendet. Die jeweiligen ΔH_{solv} wurden nach Subtraktion der so erhaltenen Enthalpien von den Gasphasen-Enthalpien erhalten. Die Kombination dieser ΔH_{solv} mit den Gasphasen-Ionenaffinitäten ergab die Werte für $\text{FIA}_{\text{solv}}/\text{HIA}_{\text{solv}}$. Diese sind aufgrund der nur genäherten Solvation nicht als absolute Werte zu betrachten.

6.3.2. Triflationenaffinitäten (TIA)

Die TIA für eine Reihe von Aroylumkationen und $\text{Si}(\text{OTf})_4$ wurden mangels eines geeigneten Referenzwertes ohne isodesmische Referenzierung berechnet und sollten daher nicht als

absolute Werte betrachtet werden. Die Berechnungen wurden mit denselben Methoden vorgenommen wie für die FIA. Die TIA und TIA_{solv} wurde aus den ermittelten Enthalpien für die Reaktionspartner in Gleichung S4 berechnet (Tabelle 12.3).



Weiterhin wurden ebenfalls die Reaktionsenthalpien für die Triflatabstraktion von TMSOTf ermittelt (Gleichung S5, TIA_{TMSOTf} , Tabelle 12.4). Damit ließen sich zukünftig, falls ein genauer Wert für die Dissoziationsenthalpie von TMSOTf verfügbar wird (ΔH_{TMSOTf} , Gleichung S6), die absoluten TIA' berechnen (Gleichung S7).



6.3.3. Untersuchung der Thermochemie der $[L_2SiX_4]$ -Komplexbildung

Die Berechnungen wurden mit dem Gaussian 16 Programmpaket durchgeführt.^[276] Im ersten Schritt wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt (B3LYP^[228–231]-D3BJ^[233]/def-SVP^[234]). Minimumsgeometrien wurden durch eine Frequenzanalyse überprüft (keine negativen Eigenwerte). Thermische Korrekturen bei 298.15 K erfolgten unter Verwendung dieser Methode. Für mehrere mögliche Isomere wurde das stabilste Isomer (niedrigste Energie) bestimmt und Folgerechnungen nur mit diesem Isomer durchgeführt. Im zweiten Schritt wurden Einzelpunktberechnungen (PW6B95^[235]-D3BJ^[233]/def2-QZVPP^[234,236]) vorgenommen.

Die Assoziationsenergie ΔE_{ass} beschreibt dabei die Energieänderung bei der Komplexbildung aus den *relaxierten* Monomeren SiX_4 und 2 L (entsprechendes gilt für die Änderung der Enthalpie ΔH_{ass} und der freien Enthalpie ΔG_{ass}). Die Bindungsenergie der *präorganisierten* Monomere SiX_4 und 2 L in der Geometrie, die im Komplex $[L_2SiX_4]$ angenommen wird, wird durch E_{int} beschrieben.

Der dabei auftretende Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE) wurde für die beiden Fragmente SiX_4 und L_2 mithilfe der Counterpoise-Methode^[237,238] bestimmt. Hierzu wurde der BSSE für $[L_2SiX_4]$ zwischen dem zentralen SiX_4 -Fragment (X= Br, Cl, F oder OTf) und dem L_2 -Fragment, bestehend aus den beiden Liganden, ermittelt. Mit dem def2-SVP-Basissatz wurden BSSE zwischen 40 und 170 kJ mol⁻¹ erhalten. Hingegen ergaben sich mit dem größeren Basissatz def2-QZVPP Werte für den BSSE zwischen 0.7 und 3.2 kJ mol⁻¹, welche im Vergleich zu E_{int} klein sind (< 1 %).

Da der BSSE mit dieser Methode überschätzt wird, ist ein Fehlerbereich für E_{int} angegeben, bei dem der BSSE-korrigierte Wert als unterer Grenzwert und der unkorrigierte Wert als oberer Grenzwert dienen. Die zur Deformation der Fragmente SiX_4 und L_2 aus dem relaxierten in den

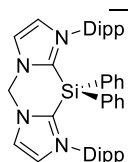
präorganisierten Zustand nötige Energie wird durch E_{reorg} wiedergegeben. Der Abzug der Präorganisationsenergien von der Bindungsenergie der Fragmente ergibt wiederum die negative Assoziationsenergie (Gleichung S8).

Gleichung S8:
$$-\Delta E_{\text{ass}} = E_{\text{int}} - (E_{\text{reorg}}^{\text{SiX}_4} + E_{\text{reorg}}^{2L})$$

7. Experimentelle Daten zu Kapitel 3

7.1. Darstellung neuer Verbindungen

7.1.1. $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{bNHC})][\text{OTf}]_2$ **1** $[\text{OTf}]_2$



Zu einem festen Gemisch von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (3.60 g, 7.49 mmol, 1.00 Äq.) und bNHC (3.51 g, 7.49 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei -78°C Et_2O (150 mL) gegeben und die resultierende Suspension 30 min lang gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde für weitere 30 min gerührt.

Anschließend wurde die flüssige Phase abdekantiert und der feste Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Unterdruck wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten (5.95 g, 84 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH_3CN erhalten.

Schmelzpunkt: 230°C (Zersetzung).

^1H -NMR (500 MHz; CD_3CN) δ 8.37 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CHNCH_2), 7.92 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CHNDipp), 7.51 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *p*-Ph), 7.34 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *p*-Dipp), 7.28 (4H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-Ph), 7.21 (2H, s, CH_2), 7.17 (4H, d, $J = 7.1$ Hz, *o*-Ph), 7.08 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, *m*-Dipp), 2.24 (4H, sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.91 (12H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (12H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

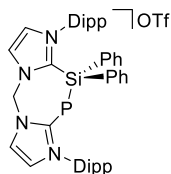
^{13}C -NMR (101 MHz; CD_3CN) δ 146.1 (s, *o*-Dipp), 144.1 (s, NCN), 137.7 (s, *o*-Ph), 134.5 (s, *p*-Ph), 133.4 (s, *p*-Dipp), 132.3 (s, *i*-Dipp), 130.8 (s, $\text{CHNC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$), 130.2 (s, *m*-Ph), 128.1 (s, CHNCH_2), 125.6 (s, *m*-Dipp), 122.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz, CF_3), 118.9 (s, *i*-Ph), 64.2 (s, CH_2), 29.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{19}F -NMR (188 MHz; CD_3CN) δ -79.2 (s).

^{29}Si -NMR (79 MHz; CD_3CN) δ -36.7 (s).

HRMS (ESI⁺): m/z 325.1895 (berechnet für $[\text{M}-2\text{OTf}]^{2+}$: 325.1897).

7.1.2. $[\text{Ph}_2\text{SiP}(\text{bNHC})][\text{OTf}]$ **3** $[\text{OTf}]$



Zu einem gerührten Gemisch der Feststoffe **1** $[\text{OTf}]_2$ (4.50 g, 4.74 mmol, 1.00 Äq.) und $[\text{Na}(\text{OCP})(\text{Dioxan})_{4.0}]$ (2.06 g, 4.74 mmol, 1.00 Äq.) wurde CH_2Cl_2 gegeben (150 mL), woraufhin sich das Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung braun färbte. Nach einer Stunde wurde filtriert und das Filtrat im Unterdruck konzentriert. Das Produkt wurde durch Zugabe von *n*-Hexan

(60 mL) ausgefällt, durch Filtration abgetrennt und im Unterdruck getrocknet. So wurden 3.35 g eines gelben Feststoffs erhalten (85 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH_3CN bei -25°C erhalten.

Schmelzpunkt: 138 °C.

¹H-NMR (500 MHz; CD₂Cl₂) δ 8.73 (1H, d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, CHN), 7.95 (1H, s, CHN), 7.55 – 7.63 (2H, m, Ar-H), 7.48 (3H, m, Ar-H), 7.40 – 7.33 (3H, m, Ar-H), 7.31 (1H, d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, CHN), 7.26 (1H, d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, Ar-H), 7.12 (3H, m, Ar-H), 7.05 (2H, m, Ar-H), 6.86 – 6.89 (2H, m, Ar-H + CH₂), 6.84 (1H, d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, CHN), 6.73 (1H, d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, Ar-H), 6.31 (1H, d, ²J_{HH} = 14.7 Hz, CH₂), 2.34 – 2.54 (4H, m, CH(CH₃)₂), 1.38 (3H, d br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃), 1.33 (3H, d br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃), 1.29 (3H, d br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃), 1.12 – 1.15 (6H, m, CH₃), 1.06 – 1.09 (6H, m, CH₃), 0.88 – 0.90 (3H, d br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃).

¹³C-NMR (125.79 MHz; CD₂Cl₂) δ 170.8 (d, ¹J_{CP} = 103.1 Hz, N₂C–P), 151.8 (s, N₂C–Si), 147.7 (s, Ar), 147.0 (s, Ar), 146.6 (s, Ar), 145.1 (s, Ar), 138.8 (s, Ar), 136.7 (s, Ar), 134.6 (s, Ar), 132.7 (s, Ar), 132.0 (s, Ar), 131.6 (s, Ar), 131.2 (s, Ar), 131.0 (s, Ar), 129.6 (s, Ar), 129.5 (s, CHN), 128.2 (s, Ar), 128.0 (s, Ar), 127.8 (s, CHN), 125.3 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 124.1 (s, Ar), 122.1 (s, CHN), 122.0 (s, CHN), 121.2 (q, ¹J_{CF} = 320 Hz, CF₃), 59.9 (s, CH₂), 29.0 (s, CH(CH₃)₂), 28.5 (s, CH(CH₃)₂), 26.7 (s, CH(CH₃)₂), 26.2 (s, CH(CH₃)₂), 25.1 (s, CH₃), 24.7 (s, CH₃), 24.6 (s, CH₃), 24.2 (s, CH₃), 23.2 (s, CH₃), 22.3 (s, CH₃), 21.5 (s, CH₃).

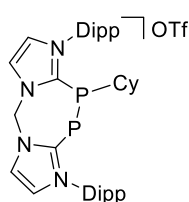
¹⁹F-NMR (188 MHz; CD₂Cl₂) δ –79.2 (s).

²⁹Si-NMR (79 MHz; CD₂Cl₂) δ –16.0 (d, ¹J_{SiP} = 85 Hz).

³¹P-NMR (79 MHz; CD₂Cl₂) δ –161.4 (s).

HRMS (ESI+): m/z 681.3523 (berechnet für [M-OTf]⁺: 681.3537).

7.1.3. [CyPP(bNHC)][OTf] 4a[OTf]



Unter Rühren wurde CyPCL₂ (56 µL, 0.36 mmol, 1.0 Äq.) zu einer Lösung von 3[OTf] (300 mg, 0.361 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (10 mL) gegeben. Nach 30 min wurde das resultierende Gemisch im Unterdruck konzentriert (ca. 1 mL) und *n*-Pentan (10 mL) hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde durch Dekantieren von der flüssigen Phase getrennt und mit *n*-Pentan (2 x 7 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Unterdruck wurden 235 mg des Produktes als gelber Feststoff erhalten (85%). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und Toluol erhalten.

Schmelzpunkt: 200 °C.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.59 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, NCH), 7.94 (s, 1H, NCH), 7.55 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, *p*-Dipp), 7.49 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, *p*-Dipp), 7.33 (dd, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} 1.3 Hz, 1H, *m*-Dipp), 7.31 – 7.25 (m, 5H, 3 x *m*-Dipp + 1 x N₂CH₂ + 1 x NCH), 6.86 (d, ³J_{HH} = 2.0, 1H, NCH), 6.49 (d, ²J_{HH} = 14.5 Hz, 1H, N₂CH₂), 2.53 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.41 (m, 2H, 2 x CH(CH₃)₂), 2.19 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.16 – 2.10 (m, 2H, P-CH + Cy-CH₂), 1.81 – 1.58 (m, 4H, 2 x Cy-CH₂), 1.32 – 1.27 (m, 5H, CH₃ + Cy-CH₂), 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.21 – 1.16 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.14 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H,

CH₃), 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 0.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 0.93 – 0.90 (m, 1H, Cy-CH₂).

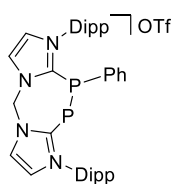
¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 169.21 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 145.2$, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, N₂C-P), 151.46 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 76.2$, $^2J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, N₂C-PCy), 147.17 (s, *o*-Dipp), 146.98 (s, *o*-Dipp), 146.96 (s, *o*-Dipp), 145.40 (s, *o*-Dipp), 132.06 (s, *p*-Dipp), 131.72 (s, *i*-Dipp), 131.50 (s, *i*-Dipp), 131.31 (s, *p*-Dipp), 125.91 (CH, d, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, NCH), 125.85 (s, *m*-Dipp), 125.21 (s, *m*-Dipp), 125.08 (s, NCH), 124.80 (s, *m*-Dipp), 122.91 (CH, d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, NCH), 121.79 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, NCH), 121.17 (quart, $^1J_{\text{CF}} = 320.1$ Hz, CF₃), 59.53 (s, N₂CH₂), 45.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.5$ Hz, PCH), 32.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, Cy-CH₂), 29.05 (s, CH(CH₃)₂), 29.01 (s, CH(CH₃)₂), 28.98 (s, CH(CH₃)₂), 28.83 (s, Cy-CH₂), 27.10 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, Cy-CH₂), 26.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.6$ Hz, Cy-CH₂), 26.45 (s, CH₃), 26.25 (s, Cy-CH₂), 25.65 (s, CH₃), 25.01 (s, CH₃), 24.74 (s, CH₃), 23.88 (d, $J = 2.9$ Hz, CH₃), 23.09 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, CH₃), 22.88 (d, $J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, CH₃), 22.78 (s, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ -78.9 (s).

³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂) δ -66.5 (d, $^1J_{\text{PP}} = 453.5$ Hz), -97.5 (d, $^1J_{\text{PP}} = 453.5$ Hz).

HRMS (ESI⁺): m/z 613.3577 (berechnet für [M-OTf]⁺: 613.3583).

7.1.4. [PhPP(bNHC)][OTf] 4c[OTf]



Unter Rühren wurde PhPCl₂ (33 μL, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) zu einer Lösung von **3**[OTf] (200 mg, 0.241 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (7 mL) gegeben. Nach 30 min wurde das resultierende Gemisch im Unterdruck konzentriert (ca. 1 mL) und *n*-Pentan (8 mL) hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde durch Dekantieren von der flüssigen Phase getrennt und mit *n*-Pentan (2 x 7 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Unterdruck wurden 150 mg des Produktes als gelber Feststoff erhalten (82%). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und *n*-Pentan erhalten.

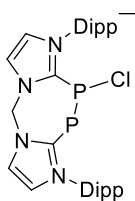
Anmerkung: Verbindung **4c**[OTf] zersetzte sich langsam in CH₂Cl₂ sowie CD₂Cl₂ und ¹H-NMR-Spektren belegten die Bildung des protonierten Liganden [bNHC·2HOTf]. Die Verbindung wurde ohne zusätzliche Reinigung verwendet, um Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten und für die Analyse von ³¹P-chemischen Verschiebungen. Versuche **4c**[OTf] durch Umkristallisation zu reinigen, ergaben jeweils Gemische aus **4c**[OTf] und [bNHC·2HOTf].

¹H-NMR (200 MHz; CD₂Cl₂) δ 8.67 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHN), 7.90 (1H, s, CHN), 7.51 – 7.67 (4H, m, Ph + Dipp), 7.32 – 7.46 (15H, m, Ph + Dipp + CHN), 6.82 – 6.90 (2H, m, CHN + CH₂), 5.92 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, CH₂), 2.39 – 2.51 (3H, m, CH(CH₃)₂), 2.21 – 2.32 (1H, sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.23 – 1.29 (12H, m, CH₃), 1.05 – 1.17 (12H, m, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz; CD₂Cl₂) δ -79.2 (s).

³¹P-NMR (81 MHz; CD₂Cl₂) δ -65.0 (d, $^1J_{\text{PP}} = 478.8$ Hz), -102.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 478.8$ Hz).

HRMS (ESI⁺): m/z 607.3109 (berechnet für [M-OTf]⁺: 607.3114).

7.1.5. [CIPP(bNHC)][OTf] **4b**[OTf]

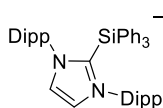
Unter Rühren wurde PCl_3 (184 μL , 2.11 mmol, 1.0 Äq.) zu einer Lösung von **3**[OTf] (1.75 mg, 2.11 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (25 mL) gegeben. Nach 30 min wurde das resultierende Gemisch im Unterdruck konzentriert (ca. 5 mL) und *n*-Pentan (20 mL) hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde durch Dekantieren von der flüssigen Phase getrennt und mit *n*-Pentan (2 x 25 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Unterdruck wurden 1.40 g des Produktes als gelber Feststoff erhalten (93%).

Anmerkung: Verbindung **4b**[OTf] zersetzte sich langsam in CH_2Cl_2 sowie CD_2Cl_2 und ^1H -NMR-Spektren belegten die Bildung des protonierten Liganden [bNHC·2HOTf]. Die Verbindung wurde ohne zusätzliche Reinigung für Folgereaktionen und für die Analyse von ^{31}P -chemischen Verschiebungen verwendet. Versuche **4b**[OTf] durch Umkristallisation zu reinigen, ergaben jeweils Gemische aus **4b**[OTf] und [bNHC·2HOTf].

^{19}F -NMR (188 MHz; CD_2Cl_2) δ -79.3 (s).

^{31}P -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2) δ -51.3 (d, $^1J_{\text{PP}}$ = 492.6 Hz), -40.9 (d, $^1J_{\text{PP}}$ = 492.7 Hz).

HRMS (ESI+): m/z 565.2420 (berechnet für $[\text{M-OTf}]^+$: 565.2411).

7.1.6. [$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{IPr})$][OTf]

Bei -60 °C wurde Et_2O (7 mL) zu einem festen Gemisch von Ph_3SiOTf (252 mg, 0.617 mmol, 1.00 Äq.) und IPr (240 mg, 0.617 mmol, 1.00 Äq.) gegeben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der feste Rückstand mit Et_2O gewaschen (2 x 10 mL). Nach Trocknung im Unterdruck wurden das Produkt als weißer, feinkristalliner Feststoff erhalten (445 mg, 90 %).

Schmelzpunkt: 205 °C.

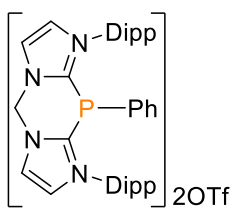
^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.91 (s, 2H, NCH), 7.43 – 7.29 (m, 5H, *p*-Ph + *p*-Dipp), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 6H, *m*-Ph), 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 4H, *m*-Dipp), 7.02 – 7.00 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 6H, *o*-Ph), 2.54 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 0.86 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 12H, CH_3).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.95 (s, N_2C), 145.41 (s, *o*-Dipp), 136.88 (s, *o*-Ph), 132.92 (s, *p*-Dipp), 132.86 (s, *i*-Dipp), 131.52 (s, *p*-Ph), 131.12 (s, NCH), 128.78 (s, *m*-Ph), 127.31 (s, *i*-Ph), 125.29 (s, *m*-Dipp), 121.39 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 321.3 Hz, CF_3), 29.83 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.77 (s, CH_3), 21.63 (s, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ -78.92 (s).

^{29}Si -NMR (139 MHz, CD_2Cl_2) δ -22.24 (s).

HRMS (ESI+): m/z 647.3802 (berechnet für $[\text{M-OTf}]^+$: 647.3816).

7.1.7. [PhP(bNHC)][OTf]₂ 2[OTf]₂

Methode A: Eine Lösung von **1**[OTf]₂ (85 mg, 0.089 mmol, 1.0 Äq.) und PhPCl₂ (12 µL, 0.089 mmol, 1.0 equiv) in *o*-C₆H₄F₂ wurde für drei Tage bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung im Unterdruck konzentriert und mit *n*-Pentan (5 mL) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Dekantieren von der flüssigen Phase getrennt und mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Unterdruck wurden so 64 mg des Produktes als gelblicher Feststoff erhalten (83 %).

Methode B:

Ein Gemisch aus Ph₂PCl (57 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äq.) und bNHC (150 mg, 0.320 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit Toluol (7 mL) versetzt, die resultierende Suspension 30 min lang gerührt und anschließend auf –40 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde TMSOTf (142 mg, 0.640 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach Zugabe von *n*-Hexan (5 mL) entstand ein farbloser Niederschlag, der abgetrennt und mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen wurde. Nach Trocknung im Unterdruck wurde das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten (262 mg, 94 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH₂Cl₂ erhalten.

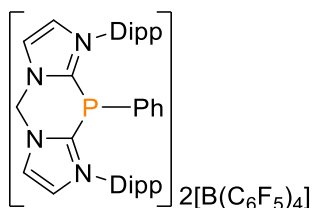
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.43 (s, 2H), 7.68-7.76 (m, 2H, CH₂), 7.65 (s, 2H), 7.50 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.36 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H), 6.99 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 2.65 (sept, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH), 1.61 (sept, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH), 1.28 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.02 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 0.88 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 0.08 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ 146.90 (s, Cq), 146.58 (s, Cq), 140.74 (s, Cq), 140.53 (s, Cq), 137.14, 136.86, 134.96, 133.31, 128.83 (s, Cq), 128.63, 126.40 (s, NCH), 125.55, 125.17, 124.72 (s, NCH), 66.08 (s, Cq), 64.40 (s, CH₂), 29.02 (s, CH), 28.55 (s, CH), 26.72, 26.00, 24.30, 22.70, 20.69, Resonanzen für O₃SCF₃ wurden nicht beobachtet.

³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ –55.72 (s, 1P, *P*-C₆H₅).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂): δ –78.82 (s, 3F, CF₃).

HRMS (ESI-QTOF+): *m/z* 288.1682 (berechnet für M²⁺: 288.1685).

7.1.8. [PhP(bNHC)][B(C₆F₅)₄]₂ 2[B(C₆F₅)₄]₂

Ein Gemisch aus Ph₂PCl (30 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) und bNHC (80 mg, 0.17 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit Toluol (3 mL) versetzt, die resultierende Suspension 30 min lang gerührt und anschließend auf –40 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde frisch hergestelltes

[Et₃Si(PhCH₃)] [B(C₆F₅)₄] (270 mg, 0.280 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach Zugabe von *n*-Hexan (5 mL) entstand ein farbloser Niederschlag, der abgetrennt und mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen wurde. Nach Trocknung im Unterdruck wurde das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten (84 mg, 85 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH₂Cl₂ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.03 (d, 2H, ³J_{HH} = 1.8 Hz, NCH), 7.84 (t, 2H, ³J_{HH} = 1.8 Hz, NCH), 7.71-7.75 (m, 1H, *p*-C₆H₅), 7.62 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, *p*-C₆H₃(iPr)₂), 7.41-7.47 (m, 4H, *m*-C₆H₃(iPr)₂ and *m*-C₆H₅), 7.12 (d, J = 7.7 Hz, 2H, *m*-C₆H₃(iPr)₂), 6.96-7.06 (m, 2H, CH₂), 6.92 (dd, ³J_{PH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 2H, *o*-C₆H₅), 2.09 (*pseudo sept*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.25-1.34 (m, 8H, CH(CH₃)₂ and CH₃), 1.03 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 0.88 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 0.11 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ 148.55 (d(br), ¹J_{CF} = 240 Hz, 16C, C₆F₅), 145.86 (s, 2C, *o*-C₆H₃(iPr)₂), 145.1 (d, ²J_{PC} = 89.8 Hz, 1C, *i*-C₆H₅), 144.51 (s, 2C, *o*-C₆H₃(iPr)₂), 141.40 (d, ¹J_{CP} = 26.4 Hz, 2C, N₂C-P), 138.66 (d(br), ¹J_{CF} = 241 Hz, 16C, C₆F₅), 137.03 (s, 1C, *p*-C₆H₅), 136.34 (d, ³J_{CP} = 28.6 Hz, 2C, *o*-C₆H₅), 136.74 (d(br), ¹J_{CF} = 240 Hz, 16C, C₆F₅), 134.90 (s, 2C, *p*-C₆H₃(iPr)₂), 132.73 (d, ⁴J_{CP} = 11.2 Hz, 2C, *m*-C₆H₅), 131.00 (s, 2C, NCH), 127.55 (s, 2C, *i*-C₆H₃(iPr)₂), 126.22 (s, 2C, *m*-C₆H₃(iPr)₂), 125.93 (s, 2C, *m*-C₆H₃(iPr)₂), 124.93 (s, 2C, Im-H an CH₂), 62.93 (s, 1C, CH₂), 30.07 (s, 2C, CH(CH₃)₂), 29.72 (s, 2C, CH(CH₃)₂), 26.44 (s, 2C, CH₃), 25.67 (s, 2C, CH₃), 22.69 (s, 2C, CH₃), 20.52 (s, 2C, CH₃), Resonanzen für *i*-B(C₆F₅)₄ wurden nicht beobachtet.

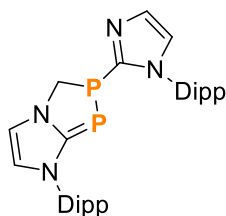
¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ -16.6 (s).

³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ -56.5 (s).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂): δ -133.0 (m(br), 16F, B(*o*-C₆F₅)₄), -163.2 (t, ³J_{FF} = 21 Hz, 16F, B(*m*-C₆F₅)₄), -167.3 (m(br), 8F, B(*p*-C₆F₅)₄).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 288.1682 (berechnet für M²⁺: 288.1685).

7.1.9. Azadiphosphol 5



Methode A: Ein festes Gemisch aus Verbindung **4b**[OTf] (130 mg, 182 μmol, 1.00 Äq.) und KC₈ (49 mg, 0.36 mmol, 2.0 Äq.) wurde auf -78 °C gekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren mit C₆D₆ (1 mL) oder 1,2-Dimethoxyethan (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auftauen gelassen und am nächsten Tag filtriert. Nach

Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Unterdruck wurde der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und bei -20 °C umkristallisiert. Es wurden 30 mg (31 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden bei -20 °C in einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan erhalten.

Methode B: Ein festes Gemisch aus Verbindung bNHC (100 mg, 213 μmol , 1.00 Äq.) und P_4 (13 mg, 0.11 mmol, 0.5 Äq.) wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren mit Toluol (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auftauen gelassen und am nächsten Tag filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Unterdruck wurde der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Es wurden 40 mg (35 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 7.26 (d, $J = 0.9\text{ Hz}$, 1H), 7.20 – 7.13 (m, 3H), 7.11 – 7.02 (m, 3H), 6.97 (dd, $J = 7.6, 1.6\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (t, $J = 1.2\text{ Hz}$, 1H), 6.22 (d, $J = 2.0\text{ Hz}$, 1H), 6.07 (d, $J = 2.1\text{ Hz}$, 1H), 4.90 (ddd, $J = 12.4, 5.1, 2.6\text{ Hz}$, 1H, CH_2), 3.95 (dd, $J = 30.5, 12.4\text{ Hz}$, 1H, CH_2), 3.06 – 2.94 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (td, $J = 13.5, 6.7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.47 (sept, $J = 6.8\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.22 (dd, $J = 6.8, 0.9\text{ Hz}$, 6H), 1.19 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 1.14 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 1.04 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 1.00 (dd, $J = 6.9, 3.7\text{ Hz}$, 6H).

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 180.67 (d, $J = 110.9\text{ Hz}$, $\text{N}_2\text{C}=\text{P}$), 154.99 (d, $J = 42.1\text{ Hz}$, $\text{N}_2\text{C}-\text{P}$), 147.39 (s, Ar), 147.08 (s, Ar), 146.91 (s, Ar), 146.56 (s, Ar), 134.91 (s, Ar), 134.32 (s, Ar), 130.34 (d, $J = 3.3\text{ Hz}$, Ar), 130.05 (s, Ar), 124.65 (s, Ar), 124.25 (s, Ar), 124.18 (s, Ar), 123.77 (s, Ar), 122.76 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, Ar), 118.13 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, Ar), 49.67 (dd, $J_{\text{CP}} = 26.9, 2.8\text{ Hz}$, CH_2), 28.71 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.52 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.49 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.35 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.15 (s, CH_3), 25.52 (s, CH_3), 24.62 (s, CH_3), 24.43 (s, CH_3), 24.02 (s, CH_3), 23.70 (s, CH_3), 23.39 (s, CH_3), 23.30 (s, CH_3).

^{31}P -NMR (81 MHz, C_6D_6) δ -12.90 (d, $^1J_{\text{PP}} = 303.3\text{ Hz}$), -95.41 (d, $^1J_{\text{PP}} = 303.1\text{ Hz}$).

HRMS (ESI⁺): m/z 531.2831 (berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$: 531.2801).

7.2. Lewis-Aciditätsbestimmung nach Gutmann-Beckett

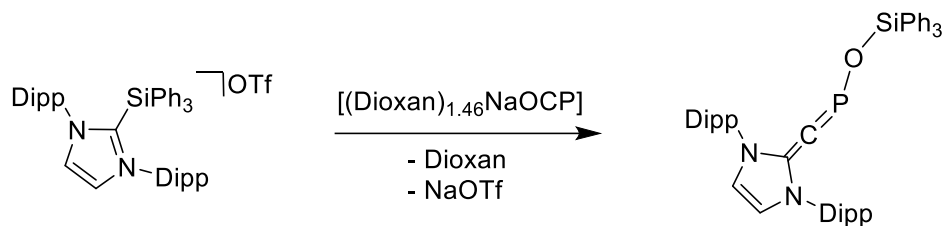
Eine Lösung der zu untersuchenden Verbindung (36 μmol , 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) wurde zu OPeEt_3 (4.8 mg, 36 μmol , 1.0 Äq.) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung **1**[OTf]₂: Es wurden keine Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert.

Verbindung **2**[OTf]₂: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2) δ 80.9 (s).

Verbindung **2**[B(C₆F₅)₄]₂: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2) δ 72.4 (s).

7.3. Reaktivität von $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{IPr})]\text{OTf}$ gegenüber NaPCO



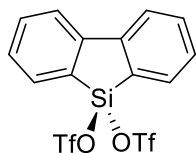
Ein Gemisch aus $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{IPr})][\text{OTf}]$ (25mg, 0.031 mmol, 1.0 Äq.) und $[(\text{Dioxan})_{1.46}\text{NaOCP}]$ (6.6 mg, 0.031 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit THF (0.5 mL) versetzt und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile im Unterdruck entfernt und der Rückstand mit C_6D_6 (0.5 mL) extrahiert und diese Lösung in ein NMR-Röhrchen filtriert.

Die Lage der Resonanzen in den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren war in Übereinstimmung mit den Literaturwerten für $[(\text{IPr})\text{--CPO--SiPh}_3]$.^[167]

8. Experimentelle Daten zu Kapitel 4

8.1. Darstellung neuer Verbindungen

8.1.1. 9-Silafluorenylbis(triflat) $C_{12}H_8Si(OTf)_2$



Unter Lichtausschluss wurde eine Lösung von (1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl)SiCl₂ (700 mg, 2.79 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (5 mL) zu einer gerührten Suspension von AgOTf (1.44 g, 5.59 mmol, 2.05 Äq.) in CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Produkt aus dem Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels im Unterdruck als farbloser Feststoff erhalten (1.14 g, 85 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden bei 4 °C in einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan erhalten.

Schmelzpunkt: 72 – 74 °C

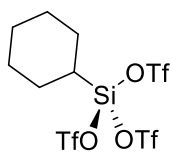
¹H-NMR (700 MHz, C₆D₆) δ 7.51 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.98 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H).

¹³C-NMR (176 MHz, C₆D₆) δ 147.26 (s, Cq), 135.25 (s, Ar), 134.73 (s, Ar), 129.80 (s, Ar), 121.84 (s, Ar), 120.42 (s, Cq), 118.8 (q, ¹*J*_{CF} = 319 Hz, CF₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆) δ –75.93 (s, CF₃).

²⁹Si-NMR (139 MHz, C₆D₆) δ –17.93 (s).

8.1.2. CyclohexylSi(OTf)₃ CySi(OTf)₃



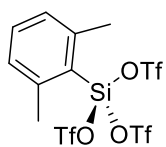
Unter Lichtausschluss wurde CyclohexylSiCl₃ (811 µL, 4.59 mmol, 1.00 Äq.) zu einer gerührten Suspension von AgOTf (3.54 g, 13.8 mmol, 3.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Feststoffe wurden durch Filtration abgetrennt und das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels im Unterdruck aus dem Filtrat als farbloses Öl erhalten (2.3 g, 89 %).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 1.63 – 1.58 (m, 2H, CH₂), 1.27 – 1.07 (m, 6H, CH₂ + CH), 0.80 – 0.66 (m, 3H, CH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆) δ 118.64 (q, ¹*J*_{CF} = 318.7 Hz, CF₃), 25.90 (s, CH₂), 25.19 (s, SiCH), 23.77 (s, CH₂), 22.43 (s, CH₂).

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆) δ –75.38 (s, CF₃).

²⁹Si-NMR (139 MHz, C₆D₆) δ –61.00 (s).

8.1.3. (2,6-Dimethylphenyl)Si(OTf)₃ XylSi(OTf)₃

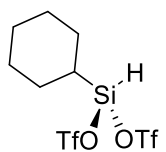
Unter Lichtausschluss wurde (2,6-Dimethylphenyl)SiCl₃ (1.00 g, 4.17 mmol, 1.00 Äq.) zu einer gerührten Suspension von AgOTf (3.32 g, 12.9 mmol, 3.05 Äq.) in CH₂Cl₂ (7 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Feststoffe wurden durch Filtration abgetrennt und das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels im Unterdruck aus dem Filtrat als farbloses Öl erhalten (1.94 g, 80 %).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 6.83 (td, *J* = 7.9, 3.5 Hz, 2H, *m*-Ph), 6.51 (dd, *J* = 7.7, 2.1 Hz, 2H, *p*-Ph), 2.31 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆) δ 147.08 (s, *o*-Ph), 135.53 (s, *p*-Ph), 129.83 (s, *m*-Ph), 118.58 (q, ¹*J*_{CF} = 319.5 Hz, CF₃), 115.56 (s, *i*-Ph), 23.46 (s, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆) δ -75.27 (s, CF₃).

¹H²⁹Si-HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, C₆D₆) δ(²⁹Si) -73.94 (s).

8.1.4. CyclohexylSiH(OTf)₂ CySiH(OTf)₂

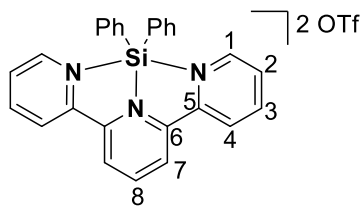
Unter Lichtausschluss wurde eine Lösung von CyclohexylSiHCl₂ (838 mg, 4.58 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (7 mL) zu einer gerührten Suspension von AgOTf (2.41 g, 9.38 mmol, 2.05 Äq.) in CH₂Cl₂ (7 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Feststoffe wurde durch Filtration abgetrennt und das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels im Unterdruck aus dem Filtrat als farbloses Öl erhalten (1.52 g, 80 %).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 4.66 (s, 1H, SiH), 1.30 (d, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.89 - 0.55 (m, 5H).

¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆) δ 26.20 (s), 25.63 (s), 23.47 (s), 23.19 (s). Resonanzen für CF₃ wurden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆) δ -76.12 (s, CF₃).

²⁹Si-DEPT-NMR (39.76 MHz, C₆D₆) δ -15.08 (s).

8.1.5. $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{terpy})][\text{OTf}]_2$ **7 $[\text{OTf}]_2$** 

Zu einem auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Gemisch aus $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (309 mg, 0.643 mmol, 1.00 Äq.) und Terpyridin (150 mg, 0.643 mmol, 1.00 Äq.) wurde Et_2O (15 mL) gegeben und anschließend für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Unterdruck entfernt und so das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (0.428 g, 93 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von Et_2O in eine CH_3CN -Lösung von **7** $[\text{OTf}]_2$ erhalten.

Schmelzpunkt: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung).

^1H -NMR (700 MHz, CD_3CN) δ 9.24 (dd, $J = 8.5, 7.5\text{ Hz}$, 1H, C8), 9.16 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 2H, C7), 8.90 (dd, $J = 8.1, 0.8\text{ Hz}$, 2H, C4), 8.71 – 8.69 (m, 2H, C1), 8.61 (td, $J = 7.9, 1.4\text{ Hz}$, 2H, C3), 7.97 (ddd, $J = 7.6, 5.7, J = 1.1\text{ Hz}$, 2H, C2), 7.73 (dd, $J = 8.3, 1.2\text{ Hz}$, 4H, *o*-Ph), 7.60 – 7.54 (m, 2H, *p*-Ph), 7.46 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 4H, *m*-Ph).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_3CN) δ 153.84 (s, C8), 149.21 (s, C6), 147.45 (s, C1), 147.39 (s, C3), 143.30 (s, C5), 134.55 (s, *o*-Ph), 133.27 (s, *p*-Ph), 131.89 (s, C2), 130.46 (s, *m*-Ph), 129.20 (s, *i*-Ph), 127.69 (s, C7), 125.92 (s, C4), 122.11 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.8\text{ Hz}$).

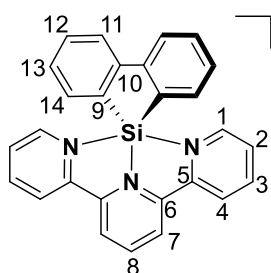
^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3CN) δ -79.24 (s, CF_3).

^{29}Si -NMR (139 MHz, CD_3CN) δ -69.17 (s).

HRMS (ESI⁺): m/z 234.1020 (berechnet für $[\text{M}-2\text{CF}_3\text{SO}_3-\text{SiPh}_2+\text{H}]^+$: 234.1026).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (48.80/48.84), N(5.89/5.51), H(2.97/2.82).

FT-IR (ATR): 563 (w), 573 (m), 634 (vs), 664 (m), 696 (m), 719 (w), 737 (s), 755 (w), 791 (m), 838 (w), 1028 (vs), 1054 (w), 1109 (m), 1122 (m), 1142 (m), 1155 (s), 1165 (s), 1192 (m), 1122 (m), 1258 (vs), 1323 (w), 1432 (w), 1449 (w), 1458 (w), 1490 (m), 1522 (w), 1563 (w), 1613 (w), 3101 (w).

8.1.6. [C₁₂H₈Si(terpy)][OTf]₂ 8[OTf]₂

2 OTf Eine Lösung von Terpyridin (90mg, 0.39 mmol, 1.00 Äq) in CH₂Cl₂ (4 mL) wurde zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von C₁₂H₈Si(OTf)₂ (185 mg, 0.385 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (4 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurde die Lösung im Unterdruck auf ungefähr das halbe Volumen eingeeengt und mit *n*-Pentan (4 mL) versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (2 x 4 mL) gewaschen und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.24 g des Produkts als farbloser Feststoffs erhalten (87 %). Einkristalle von [8(OTf)]NTf₂ für die Röntgendiffraktometrie wurden nach Zugabe von 1 Äq. TMSNTf₂ zu einer Suspension von 8[OTf]₂ in CH₂Cl₂ erhalten.

Schmelzpunkt: 205 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H7), 9.09 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H8), 8.98 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.48 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, biphenyl), 7.66 (ddd, *J* = 7.4, 5.7, 1.0 Hz, 2H), 7.47 (bs, 2H, biphenyl), 7.22 (bs, 2H, biphenyl), 6.85 (bs, 2H, biphenyl).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ 148.77 (s, CH, C8), 145.81 (s, CH), 145.75 (bs, Cq-biphenyl), 143.75 (s, CH), 143.52 (s, C6), 143.23 (s, Cq), 132.06 (bs, CH, biphenyl), 129.79 (s, CH, biphenyl), 129.61 (s, CH), 125.53 (s, C7), 125.29 (s, CH), 122.10 (s, CH, biphenyl). Signale für CF₃-Kohlenstoffe wurden nicht beobachtet. Aufgrund der starken Verbreiterung einiger Signale war eine eindeutige Zuordnung in einigen Fällen nicht möglich.

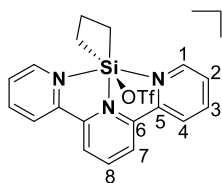
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ –78.78 (s, CF₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂) δ –131.23 (s).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 430.1366 (berechnet für [M–2CF₃SO₃[–]+OH]⁺: 430.1370).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (48.94/47.37), N (5.90/5.90).

FT-IR (ATR): 556 (w), 573 (w), 634 (vs), 668 (s), 682 (m), 710 (m), 727 (s), 735 (s), 749 (m), 761 (m), 787 (s), 803 (m), 834 (w), 987 (s), 1028 (s), 1059 (m), 1075 (m), 1168 (s), 1208 (s), 1263 (s), 1326 (m), 1343 (w), 1432 (w), 1459 (m), 1483 (w), 1514 (w), 1576 (w), 1614 (w), 3065 (w).

8.1.7. $[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{terpy})][\text{OTf}]_2$ **9 $[\text{OTf}]_2$** 

Eine Lösung von Terpyridin (90 mg, 0.39 mmol, 1.0 Äq) in CH_2Cl_2 (4 mL) wurde zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OTf})_2$ (142 mg, 0.388 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (4 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach

weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit CH_2Cl_2 (2 x 4 mL) gewaschen und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.17 g des Produkts als gelber Feststoffs erhalten (73 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von Et_2O in eine CH_3CN -Lösung von **9** $[\text{OTf}]_2$ erhalten.

Schmelzpunkt: 180°C (Zersetzung).

^1H -NMR (700 MHz, CD_3CN) δ 9.42 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H1), 8.89 – 8.85 (m, 4H, H7 + H4), 8.82 (dd, $J = 9.0, 6.7$ Hz, 1H, H8), 8.66 (td, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 2H, H3), 8.23 – 8.14 (m, 2H, H2), 1.90 (t, $J = 8.4$ Hz, 4H, CH_2), 1.79 – 1.73 (m, 2H, CH_2).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_3CN) δ 147.59 (s, C8), 146.80 (s, C1), 145.67 (s, C3), 143.02 (s, C5), 142.89 (s, C6), 130.33 (s, C2), 125.72 (s, C4), 125.52 (s, C7), 121.83 (q, $^1J_{\text{CF}} = 319.6$ Hz, CF_3), 31.99 (s, Si- CH_2), 11.90 (s, CH_2).

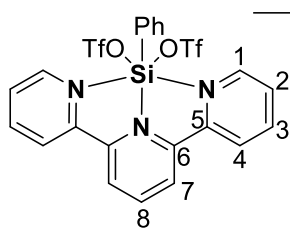
^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3CN) δ -79.59 (s, CF_3).

^{29}Si -NMR (139 MHz, CD_3CN) δ -124.29 (s).

HRMS (ESI⁺): m/z 320.1211 (berechnet für $[\text{M}-2\text{CF}_3\text{SO}_3^- + \text{OH}^-]^+$: 320.1214).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (39.93/41.18), N (6.99/6.86).

FT-IR (ATR): 564 (w), 575 (w), 593 (w), 635 (s), 656 (w), 704 (w), 735 (s), 757 (w), 779 (s), 836 (m), 849 (w), 905 (w), 941 (w), 990 (s), 1027 (s), 1046 (w), 1064 (w), 1076 (w), 1104 (w), 1155 (s), 1190 (s), 1204 (s), 1225 (m), 1240 (s), 1255 (s), 1265 (s), 1316 (w), 1339 (w), 1352 (m), 1414 (w), 1457 (m), 1486 (m), 1515 (w), 1580 (w), 1616 (w), 2919 (w), 3087 (w).

8.1.8. [PhSi(terpy)][OTf]₃ 10[OTf]₃

Eine Lösung von Terpyridin (94 mg, 0.40 mmol, 1.00 Äq) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von PhSi(OTf)₃ (222 mg, 0.401 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurde die Lösung im Unterdruck auf ein Volumen von ungefähr 3 mL eingengt und mit Toluol (1 mL) und *n*-Hexan (2.5 mL) überschichtet. Nach 20 Stunden wurde der resultierende kristalline Niederschlag abgetrennt und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.289 g des Produkts in Form von farblosen Kristallen erhalten (91 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine CH₂Cl₂-Lösung von 10[OTf]₂ erhalten.

Schmelzpunkt: 208 °C (Zersetzung während des Schmelzvorgangs).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H7), 9.13 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H1), 9.05 – 8.96 (m, 1H, H8), 8.73 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H2), 8.27 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H4), 8.15 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, *o*-Ph), 8.01 – 7.90 (m, 2H, H3), 7.79 (dd, *J* = 10.6, 4.0 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.74 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, *m*-Ph).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ 150.27 (s, C8), 147.98 (s, C3), 146.37 (s, C1), 142.88 (s, C6), 142.72 (s, C5), 137.96 (s, *o*-Ph), 132.87 (s, *p*-Ph), 130.94 (s, C2), 130.38 (s, *m*-Ph), 130.16 (s, *i*-Ph), 125.67 (s, C4), 125.56 (s, C7), 120.8 (q, ¹*J*_{CF} = 319.1 Hz, CF₃), 118.33 (q, ¹*J*_{CF} = 317.8 Hz, CF₃).

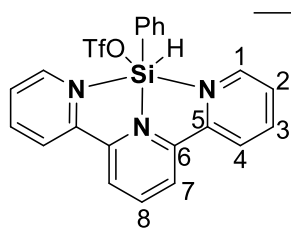
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –78.18 (s, 6F, Si-OSO₂CF₃), –78.88 (s, 3F, O₃SCF₃[–]).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂) δ –155.75 (s).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 234.1022 (berechnet für [*M*-3CF₃SO₃-SiPh+H]⁺: 234.1026).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (36.69/36.09), N (5.35/4.94), H (2.05/1.96).

FT-IR (ATR): 573 (w), 610 (s), 621 (s), 635 (s), 675 (m), 701 (m), 712 (m), 736 (s), 757 (w), 786 (m), 808 (w), 841 (w), 964 (s), 1029 (s), 1064 (m), 1108 (m), 1152 (s), 1191 (s), 1213 (s), 1242 (s), 1318 (w), 1362 (m), 1418 (w), 1432 (w), 1459 (w), 1488 (w), 1572 (w), 1618 (w), 3079 (w).

8.1.9. [PhSi(H)(terpy)][OTf]₂ [10(H)][OTf]₂

Eine Lösung von Terpyridin (250 mg, 1.07 mmol, 1.00 Äq) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von PhSi(H)(OTf)₂ (433 mg, 1.07 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit CH₂Cl₂ (2 x 15 mL) gewaschen und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.54 g des Produkts als farbloser Feststoff erhalten (79 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine CH₂Cl₂-Lösung von [10(H)][OTf]₂ erhalten.

Schmelzpunkt: 148 °C (Zersetzung während des Schmelzvorgangs).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.16 (m, 2H, C1), 9.09 (dd, *J* = 9.1, 6.7 Hz, 1H, C8), 9.02 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.1 Hz, 2H, C7), 8.86 (dd, *J* = 8.0 Hz, 0.7 Hz, 2H, C4), 8.68 (td, *J* = 7.9 Hz, 1.4 Hz, 2H, C3), 8.14 (ddd, *J* = 7.7, 5.6 Hz, 1.1 Hz, 2H, C2), 7.29 (m, 1H, *p*-Ph), 7.24 – 7.14 (m, 4H, *o*-Ph, *m*-Ph), 6.49 (s, 1H, SiH).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 151.15 (s, C8), 147.54 (s, C3), 145.33 (s, C1), 145.17 (s, C6), 142.71 (s, c5), 136.28 (s, *i*-Ph), 133.4 (s, *o*-Ph), 131.75 (s, *p*-Ph), 131.29 (s, C2), 129.92 (s, *m*-Ph), 126.74 (s, C7), 126.00 (s, C4).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.51 (s, CF₃).

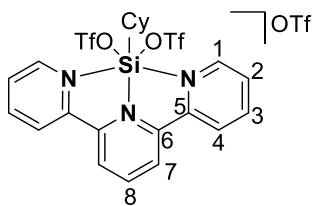
²⁹Si-DEPT-NMR (79 MHz, CD₃CN) δ –96.70.

²⁹Si-DEPT-NMR (nicht entkoppelt, 79 MHz, CD₃CN) δ –96.70 (d, ¹*J*_{SiH} = 329.4 Hz).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 234.1020 (berechnet für [*M*-2CF₃SO₃-SiPh]⁺: 234.1026).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (43.33/42.96), N(6.59/6.85).

FT-IR (ATR): 556 (w), 573 (m), 586 (m), 632 (vs), 677 (s), 699 (m), 735 (w), 764 (w), 786 (s), 798 (w), 835 (m), 904 (m), 964 (m), 1000 (m), 1029 (s), 1055 (w), 1063 (m), 1102 (m), 1157 (s), 1167 (s), 1186 (s), 1225 (m), 1238 (s), 1261 (vs), 1341 (m), 1431 (w), 1460 (m), 1485 (w), 1576 (w), 1614 (w), 3064 (w).

8.1.10. [CySi(terpy)][OTf]₃ 11[OTf]₃

Eine Lösung von Terpyridin (70 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äq) in CH₂Cl₂ (4 mL) wurde zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von CySi(OTf)₃ (168 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (4 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit CH₂Cl₂ (4 mL) gewaschen und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.21 g des Produkts als farbloser Feststoff erhalten (88 %).

Schmelzpunkt: 223 °C (Zersetzung während des Schmelzvorgangs).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN) δ 9.22 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, C1), 9.00 (dd, *J* = 9.6, 5.8 Hz, 1H, C8), 8.97 – 8.94 (m, 4H, C7 + C4), 8.79 (td, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 2H), 8.36 – 8.30 (m, 2H, C2), 1.34 (t, *J* = 13.0 Hz, 3H, CH₂), 0.94 (d, *J* = 12.6 Hz, 2H, CH₂), 0.89 – 0.78 (m, 2H, CH₂), 0.78 – 0.70 (m, 1H, CH₂), 0.66 (tt, *J* = 12.4, 2.8 Hz, 1H, Cy-CH), –0.08 (qd, *J* = 12.4, 2.8 Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 150.18 (s, C8), 147.67 (s, C3), 146.55 (s, C1), 143.56 (s; C6), 143.04 (s, C5), 131.38 (s, C2), 126.37 (s, C4), 126.04 (s, C7), 36.84 (s, Cy-CH), 29.85 (s, CH₂), 28.63 (s, CH₂), 26.47 (s, CH₂). Resonanzen für CF₃ wurden nicht beobachtet.

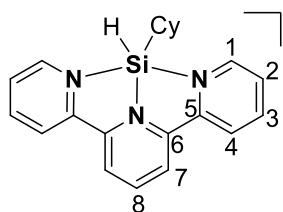
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –78.77 (s, CF₃).

¹H²⁹Si HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ(²⁹Si) –147.6 (s).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 234.1030 (berechnet für [M-SiCy-3CF₃SO₃[–]+H⁺]⁺: 234.1026).

Elementaranalyse: (berechnet/gefunden): C (36.41/36.51), N (5.31/4.98), H (2.80/2.97).

FT-IR (ATR): 552 (w), 574 (w), 625 (s), 639 (s), 657 (w), 676 (m), 698 (w), 712 (m), 737 (s), 758 (w), 785 (m), 821 (w), 852 (w), 888 (m), 933 (s), 986 (s), 1029 (s), 1064 (w), 1104 (w), 1149 (s), 1191 (s), 1209 (s), 1347 (m), 1386 (m), 1417 (w), 1460 (m), 1486 (w), 1515 (w), 1577 (w), 1616 (w), 2852 (w), 2927 (w), 3074 (w).

8.1.11. [CySi(H)(terpy)][OTf]₂ [11(H)][OTf]₂

Eine Lösung von Terpyridin (82 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq) in CH₂Cl₂ (4 mL) wurde zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von CySiH(OTf)₂ (144 mg, 0.351 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (4 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit CH₂Cl₂ (4 mL) gewaschen und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.188 g des Produkts als farbloser Feststoffs erhalten (83 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch Diffusion von Et₂O in eine CH₃CN-Lösung von [11(H)][OTf]₂ erhalten.

Schmelzpunkt: 170 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN) δ 9.13 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, C1), 9.05 (dd, *J* = 8.6, 7.2 Hz, 1H, C8), 8.97 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, C7), 8.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, C4), 8.77 (td, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 2H, C3), 8.28 (d, *J* = 7.6, 5.6 Hz, 2H, C2), 6.03 (s, 1H, SiH), 1.48 (d, *J* = 9.6 Hz, 3H, CH₂), 1.34 (d, *J* = 12.1 Hz, 2H, CH₂), 1.18 (tt, *J* = 12.8, 2.8 Hz, 1H, Cy-CH), 1.03 (dt, *J* = 12.3, 7.6 Hz, 2H, CH₂), 0.99 – 0.88 (m, 1H, CH₂), 0.55 (qd, *J* = 12.7, 2.6 Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 152.06 (s, C8), 147.79 (s, C3), 146.58 (s, C6), 145.77 (s, C1), 143.46 (s, C5), 131.39 (s, C2), 126.53 (s, C7), 125.82 (s, C4), 121.89 (q, ¹*J*_{CF} = 320.4 Hz), 27.87 (s, CH₂), 27.77 (s, CH₂), 26.86 (s, Cy-CH), 26.34 (s, CH₂).

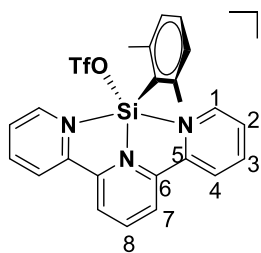
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.36 (s, CF₃).

²⁹Si DEPT-NMR (99 MHz, CD₃CN) δ –65.75 (s).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 346.1741 (berechnet für [M-2CF₃SO₃[–]+H]⁺: 346.1734).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (42.92/43.01), N (6.53/6.04), H (3.60/3.71).

FT-IR (ATR): 554 (w), 574 (m), 625 (s), 670 (m), 712 (w), 735 (m), 754 (w), 786 (m), 820 (w), 888 (w), 958 (m), 1028 (s), 1052 (w), 1103 (w), 1149 (s), 1192 (m), 1223 (s), 1258 (s), 1320 (w), 1349 (w), 1386 (w), 1417 (w), 1460 (m), 1489 (w), 1521 (w), 1576 (w), 1617 (m), 2855 (w), 2925 (w), 3073 (w).

8.1.12. [XylSi(terpy)][OTf]₃ **12[OTf]₃**

Eine Lösung von Terpyridin (100 mg, 0.429 mmol, 1.00 Äq) in CH₂Cl₂ (4 mL) wurde zu einer Lösung von XylSi(OTf)₃ (249 mg, 0.429 mmol, 1.00 equiv) in CH₂Cl₂ (3 mL) gegeben und das resultierende Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung im Unterdruck auf ein Volumen von ungefähr 3 mL eingengt, mit *n*-Pentan (7 mL) versetzt und der resultierende ölige Niederschlag durch Dekantieren von der flüssigen Phase abgetrennt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (4 mL) gewaschen und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 0.188 g des Produkts in Form eines gelblichen Feststoffs erhalten (83 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung von **10**[OTf]₂ in *o*-C₆H₄F₂ erhalten.

Schmelzpunkt: 125 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN) δ 9.33 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, *H*₈), 9.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *H*₇), 9.05 (dt, *J* = 7.9, 0.6 Hz, 2H, *H*₄), 8.85 (td, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 2H, *H*₃), 8.62 (dq, *J* = 5.7, 0.6 Hz, 2H, *H*₁), 8.22 (ddd, *J* = 7.7, 5.8, 1.1 Hz, 2H, *H*₂), 7.53 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, *p*-Xyl), 7.29 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, *m*-Xyl), 2.40 (bs, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 156.55 (s, C₈), 150.43 (s, C₃), 148.51 (s, C₁), 146.76 (s, C₆), 142.22 (s, *o*-Xyl), 142.05 (s, C₅), 134.31 (s, *p*-Xyl), 133.66 (s, C₂), 131.13 (s, *m*-Xyl), 128.65 (s, C₇), 128.07 (s, *i*-Xyl), 127.35 (s, C₄), 120.91 (q, ¹*J*_{CF} = 318.7 Hz, CF₃), 24.59 (s, CH₃).

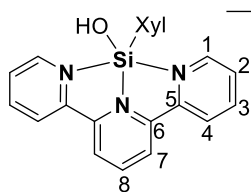
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ -78.52 (s, CF₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, CD₃CN) δ -91.2 (s).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 191.5720 (berechnet für [*M*-3CF₃SO₃⁻+OH]²⁺: 191.5721).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (38.38/37.43), N (5.16/4.94).

FT-IR (ATR): 553 (w), 572 (w), 598 (m), 635 (s), 674 (m), 703 (w), 728 (m), 737 (m), 756 (w), 778 (m), 839 (w), 929 (m), 1027 (s), 1050 (w), 1064 (w), 1104 (w), 1139 (s), 1221 (s), 1251 (s), 1319 (w), 1412 (w), 1458 (m), 1491 (w), 1526 (w), 1566 (w), 1616 (w), 3069 (w).

8.1.13. [XylSi(terpy)(OH)][OTf]₂ [12(OH)][OTf]₂

Verbindung **12**[OTf]₃ (150 mg, 0.184 mmol, 1.0 Äq.) wurde in nicht getrocknetem CH₃CN (10 mL, HPLC-Reinheitsgrad) aufgelöst. Diese Lösung wurde mit Et₂O (10 mL) überschichtet, woraufhin sich innerhalb von drei Tagen bei 4 °C farblose Kristalle bildeten. Nach Entfernen der flüssigen Phase durch Dekantieren, Waschen des Rückstands mit Et₂O (4 mL) und Trocknung im Unterdruck wurde das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten (56 mg, 44 %). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung von [12(OH)][OTf]₂ in einem CH₃CN-Et₂O-Gemisch erhalten.

Schmelzpunkt: 198 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN) δ 9.18 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, *H*8), 9.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, *H*7), 8.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *H*4), 8.69 (td, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 2H, *H*3), 8.65 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, *H*1), 8.11 (ddd, *J* = 7.7, 5.7, 0.9 Hz, 2H, *H*2), 7.64 (bs, 1H, OH), 7.41 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, *m*-Xyl), 7.36 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, *p*-Xyl), 6.90 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, *m*-Xyl), 3.21 (s, 3H, CH₃), 1.53 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 153.75 (s, C8), 147.79 (s, C3), 147.68 (s, C1), 147.42 (s, C6), 142.91 (s, *o*-Xyl), 142.33 (s, C5), 141.31 (s, *o*-Xyl), 132.60 (s, *p*-Xyl), 132.27 (s, C2), 131.37 (s, *m*-Xyl), 131.30 (s, *i*-Xyl), 129.87 (s, *m*-Xyl), 127.31 (s, C7), 125.86 (s, C4), 121.80 (q, ¹*J*_{CF} = 319.6 Hz, CF₃), 24.57 (s, CH₃), 23.58 (s, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ -79.3 (s, CF₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, CD₃CN) δ -83.6 (s).

HRMS (ESI⁺): *m/z* 532.0977 (berechnet für [*M*-CF₃SO₃]⁺: 532.0974).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (44.05/44.14), N (6.16/5.84), H (3.11/3.06).

FT-IR (ATR): 575 (m), 587, (m), 633 (s), 669 (m), 694 (w), 767 (m), 796 (m), 835 (w), 902 (w), 927 (m), 1023 (vs), 1029 (s), 1056 (w), 1065 (w), 1106 (w), 1140 (m), 1158 (m), 1187 (m), 1224 (s), 1240 (s), 1256 (s), 1285 (m), 1317 (w), 1347 (w), 1453 (m), 1490 (w), 1522 (w), 1566 (w), 1615 (w), 1628 (w), 3066 (w), 3190 (b).

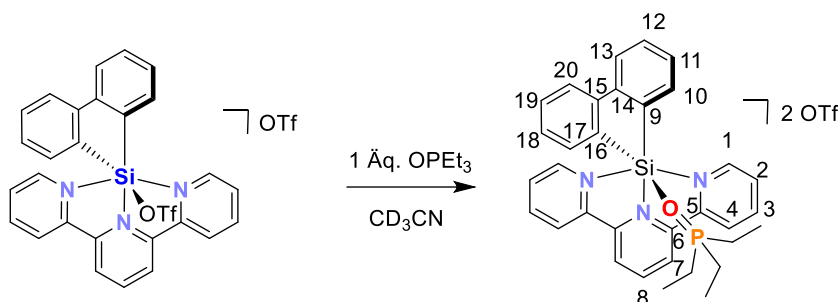
8.2. Lewis-Aciditätsbestimmung: Gutmann-Beckett-Methode

8.2.1. Reaktion von **7**[OTf]₂ mit OPET₃

Eine Lösung von **7**[OTf]₂ (23 mg, 36 µmol, 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) wurde zu OPET₃ (4.8 mg, 36 µmol, 1.0 Äq.) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 2 h bei Raumtemperatur: ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ = 73.00 (bs).

8.2.2. Reaktion von **8**[OTf]₂ mit OPET₃



Eine Lösung von **8**[OTf]₂ (20 mg, 28 µmol, 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) wurde zu OPET₃ (3.8 mg, 28 µmol, 1.0 Äq.) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in der Reaktionslösung durch Übersichten mit Et₂O erhalten.

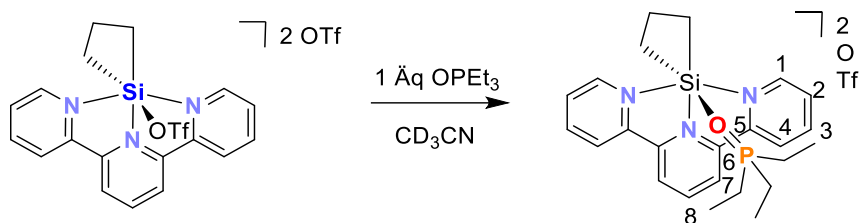
¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN) δ 9.24 – 8.99 (m, 3H, *H*7+*H*8), 8.99 – 8.79 (m, 2H, *H*1), 8.52 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2H, *H*2), 8.32 – 8.02 (m, 3H, *H*4+*H*10), 7.92 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, *H*13), 7.86 – 7.61 (m, 5H, *H*3+*H*11+*H*12+*H*20), 7.06 (dd, *J* = 10.8, 4.3 Hz, 1H, *H*19), 6.65 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, *H*18), 5.25 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, *H*17), 1.45 (dq, *J* = 12.1, 7.6 Hz, 6H), 0.61 (dt, *J* = 18.9, 7.6 Hz, 9H).

¹³C-NMR (50 MHz, CD₃CN) δ 149.40 (s, *C*15), 148.31 (s, *C*8), 147.51 (s, *C*14), 146.22 (s, *C*2), 144.44 (s, *C*9), 144.04 (s, *C*4), 142.89 (s, *C*5), 142.57 (s, *C*6), 137.12 (s, *C*13), 135.36 (d, ³*J*_{CP} = 6.7 Hz, *C*16), 133.42 (s, *C*12), 130.85 (s, *C*3), 130.52 (s, *C*19), 130.28 (s, *C*11), 129.46 (s, *C*18), 128.13 (s, *C*17), 127.16 (s, *C*7), 126.80 (s, *C*1), 122.74 (s, *C*10), 122.29 (q, ¹*J*_{CF} = 320.0 Hz, *CF*₃), 121.99 (s, *C*20), 17.30 (d, ¹*J*_{CP} = 64.6 Hz, *CH*₂), 5.27 (d, ²*J*_{CP} = 4.8 Hz, *CH*₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.21 (s, *CF*₃).

¹H²⁹Si HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ(²⁹Si) –141.3.

³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 78.22 (s).

8.2.3. Reaktion von **9**[OTf]₂ mit OPET₃

Eine Lösung von **9**[OTf]₂ (18 mg, 30 μ mol, 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) wurde zu OPET₃ (4.0 mg, 30 μ mol, 1.0 Äq.) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in der Reaktionslösung durch Überschichten mit Et₂O erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN) δ 9.40 (d, J = 5.4 Hz, 2H, *H*1), 8.97 – 8.84 (m, 4H, *H*7+*H*4), 8.77 (dd, J = 9.4, 6.1 Hz, 1H, *H*8), 8.66 (dd, J = 11.1, 4.7 Hz, 2H, *H*3), 8.26 – 8.12 (m, 2H, *H*2), 2.75 – 2.51 (m, 2H, CH₂), 1.79 – 1.42 (m, 8H, CH₂+PCH₂), 0.98 – 0.80 (m, 2H, CH₂), 0.53 (dt, J = 18.7, 7.6 Hz, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CD₃CN) δ 146.42 (s, C8), 145.97 (s, C1), 145.18 (s, C3), 142.90 (s, C5), 142.22 (s, C6), 130.62 (s, C2), 126.18 (s, C4), 125.79 (s, C7), 38.99 (s, CH₂), 29.93 (s, CH₂), 17.70 (d, $^1J_{CP}$ = 64.7 Hz, PCH₂), 11.93 (s, CH₂), 5.01 (d, $^2J_{CP}$ = 4.9 Hz, CH₃). Resonanzen für CF₃ wurden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.25 (s, CF₃).

²⁹Si-DEPT-NMR (40 MHz, CD₃CN) δ –131.12 (d, $^2J_{SiP}$ = 12.0 Hz).

³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 77.28 (s).

8.2.4. Reaktion von 10[OTf]₃ mit OPET₃

Eine Lösung von **10**[OTf]₃ (18 mg, 23 µmol, 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) wurde zur entsprechenden Menge von OPET₃ (0.5, 1.0 oder 2.0 Äq.) gegeben. Die resultierenden Gemische wurden in NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Aus der Reaktionslösung mit zwei Äquivalenten OPET₃ wurden durch Übersichten mit Et₂O Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten.

Mit 0.5 Äq. OPET₃: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –78.9 (bs), –79.3 (s). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 92.3 (s), 88.6 (s, Hauptsignal), 85.0 (s).

Mit 1.0 Äq. OPET₃: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –78.9 (bs), –79.3 (s). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 92.3 (s), 88.6 (s, Hauptsignal), 85.0 (s).

Mit 2.0 Äq. OPET₃: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.3 (s). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 85.0 (s, [**10**(OPET₃)₂]³⁺).

¹H-NMR (400.14 MHz, CD₃CN) δ 9.11 (dd, *J* = 20.3, 7.1 Hz, 5H, terpy), 8.85 – 8.73 (m, 2H, terpy), 8.53 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, terpy), 8.14 – 8.01 (m, 2H, terpy), 7.80 (s, 5H, Ph), 1.41 (td, *J* = 14.8, 7.3 Hz, 12H, CH₂), 0.52 (dt, *J* = 19.1, 7.4 Hz, 18H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 150.06 (s, terpy), 148.24 (s, terpy), 147.22 (s, terpy), 141.17 (s, terpy), 141.10 (s, terpy), 138.61 (s, Ph), 133.81 (s, Ph), 132.72 (s, terpy), 132.12 (s, Ph), 130.56 (s, Ph), 128.40 (s, terpy), 128.26 (s, terpy), 122.10 (q, ¹*J*_{CF} = 320.6 Hz, CF₃), 17.05 (d, ¹*J*_{CP} = 63.7 Hz, CH₂), 5.16 (d, ²*J*_{CP} = 4.7 Hz, CH₃).

¹H²⁹Si-HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ(²⁹Si) –160.1.

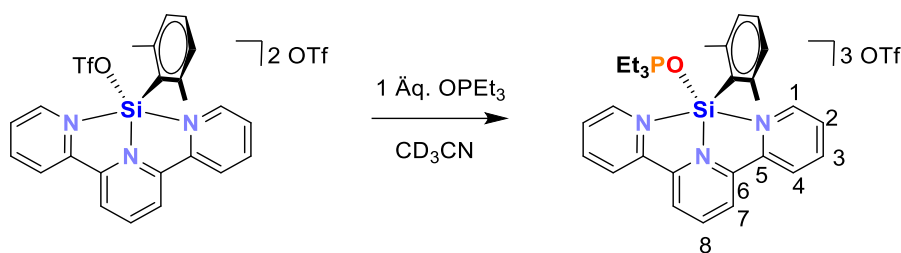
8.2.5. Reaktion von 11[OTf]₃ mit OPET₃

Eine Lösung von **11**[OTf]₃ (18 mg, 23 µmol, 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) wurde zur entsprechenden Menge von OPET₃ (0.5, 1.0 oder 2.2 Äq.) gegeben. Die resultierenden Gemische wurden in NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Mit 0.5 Äq. OPET₃: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.1 (s). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 98.5 (s), 92.3 (s, Hauptsignal). ¹H,²⁹Si-HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ(²⁹Si) –86.0, –147.7 ([**5**(OTf)₂]⁺).

Mit 01.0 Äq. OPET₃: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.1 (s). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 98.5 (s, Hauptsignal), 92.3 (s). ¹H,²⁹Si-HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ(²⁹Si) –115.3.

Mit 2.2 Äq. OPET₃: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ –79.2 (s). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 79.6 (s, br), 50.8 (s, OPET₃). ¹H,²⁹Si-HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ(²⁹Si) –155.2.

8.2.6. Reaktion von **12**[OTf]₃ mit OPET₃

Eine Lösung von **12**[OTf]₂ (27 mg, 33 μ mol, 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) wurde zu OPET₃ (4.5 mg, 33 μ mol, 1.0 Äq.) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in der Reaktionslösung durch Übersichten mit Et₂O erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN) δ 9.33 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, *H*8), 9.24 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *H*7), 9.05 (t, *J* = 9.6 Hz, 2H, *H*4), 8.84 (dd, *J* = 13.5, 5.8 Hz, 2H, *H*3), 8.69 – 8.62 (m, 2H, *H*1), 8.29 – 8.18 (m, 2H, *H*2), 7.53 – 7.41 (m, 2H, *m*-Ph), 7.02 – 6.91 (m, 1H, *p*-Ph), 3.07 (s, 3H, CH₃), 2.04 (dq, ²*J*_{PH} = 15.1, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 6H, PCH₂), 1.55 (s, 3H, CH₃), 0.86 (dt, ³*J*_{PH} = 21.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 9H, PCH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 156.32 (s, C8), 150.04 (s, C3), 147.95 (s, C1), 146.67 (s, C6), 141.64 (s, C5), 141.55 (s, *o*-Ph), 141.47 (s, *o*-Ph), 133.95 (s, C2), 133.86 (s, *m*-Ph), 131.61 (s, *m*-Ph), 130.69 (s, *p*-Ph), 129.44 (s, C7), 128.85 (s, *i*-Ph), 127.95 (s, C4), 122.00 (q, ¹*J*_{CF} = 320.7 Hz, CF₃), 25.59 (s, CH₃), 23.80 (s, CH₃), 17.71 (d, ¹*J*_{CP} = 57.1 Hz, PCH₂), 5.34 (d, ²*J*_{CP} = 3.9 Hz, PCH₂CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ -79.23 (s, CF₃).

¹H²⁹Si-HMQC (optimiert für *J* = 10 Hz, CD₃CN) δ (²⁹Si) -92.0.

³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN) δ 110.6 (s).

8.3. Reaktivitätsuntersuchung

8.3.1. Reaktivität gegenüber $[\text{PPh}_4][\text{SbF}_6]$

Allgemeine Versuchsvorschrift:

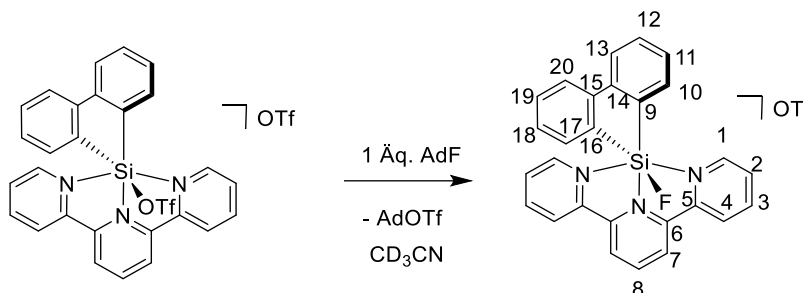
Ein festes Gemisch aus der zu untersuchenden Substanz (35 μmol , 1.0 equiv) und $[\text{PPh}_4][\text{SbF}_6]$ (20 mg, 35 μmol , 1.0 equiv) wurde in einem NMR-Röhrchen mit CD_3CN (0.5 mL) versetzt. Die Probe wurde gasdicht verschlossen und NMR-spektroskopisch untersucht.

8.3.2. Reaktivität gegenüber 1-Fluoradamantan (AdF)

Allgemeine Versuchsvorschrift:

Ein festes Gemisch aus der zu untersuchenden Substanz (32 μmol , 1.0 Äq.) und 1-Fluoradamantan (5.0 mg, 32 μmol , 1.0 Äq.) wurde in einem NMR-Röhrchen mit CD_3CN (0.5 mL) versetzt. Die Probe wurde gasdicht verschlossen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Detaillierte Vorschrift für Verbindung $\mathbf{8}[\text{OTf}]_2$:



Die Verbindung wurde in einem größeren Maßstab isoliert: Eine Lösung von $\mathbf{8}[\text{OTf}]_2$ (55 mg, 77 μmol , 1.0 Äq.) in CH_3CN (0.5 mL) wurde mit einer Lösung von AdF (12 mg, 77 μmol , 1.0 Äq.) in CH_3CN (0.5 mL) vereinigt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wurde das kristalline Produkt durch Dekantieren abgetrennt und im Unterdruck getrocknet. Es wurden 19 mg (42 %) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten CH_3CN -Lösung erhalten.

Schmelzpunkt: 210 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN) δ 8.95 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 2H, $H7$), 8.90 (dd, $J = 9.4, 6.2$ Hz, 1H, $H8$), 8.75 – 8.68 (m, 2H, $H1$), 8.38 (td, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 2H, $H2$), 8.11 (ddd, $J = 5.6, 1.5, 0.8$ Hz, 2H, $H4$), 8.09 (ddd, $J = 7.0, 1.4, 0.7$ Hz, 1H, $H10$), 8.06 – 7.99 (m, 1H, $H12$), 7.71 (m, 2H, $H11+H20$), 7.65 – 7.55 (m, 3H, $H13+H3$), 7.02 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H, $H19$), 6.62 (td, $J = 7.3, 1.0$ Hz, 1H, $H18$), 5.36 (dd, $J = 7.3, 0.4$ Hz, 1H, $H17$), 2.24 (d, $J = 2.8$ Hz, 6H, AdOTf- CH_2), 2.21 – 2.19 (m, 3H, AdOTf-CH), 1.73 (t, $J = 2.8$ Hz, 6H, AdOTf- CH_2).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 152.21 (d, $^2J_{\text{CF}} = 12.0$ Hz, C16), 147.57 (d, $^2J_{\text{CF}} = 6.0$ Hz, C9), 146.57 (s, C8), 144.97 (s, C14), 144.85 (s, C1), 144.02 (s, C4), 143.82 (s, C5), 143.81 (s, C6), 138.82 (s, C13), 138.41 (s, C15), 137.99 (s, C10), 132.54 (s, C12), 129.79 (s, C3), 129.69 (s, C19), 128.96 (s, C18), 128.07 (s, C17), 125.48 (s, C7), 125.30 (s, C2), 121.75 (s, C11), 121.72 (s, C20), 64.14 (s, AdOTf-C1), 41.40 (s, AdOTf-CH₂), 35.39 (s, AdOTf-CH₂), 29.58 (s, AdOTf-CH). Resonanzen für CF₃ wurden nicht beobachtet.

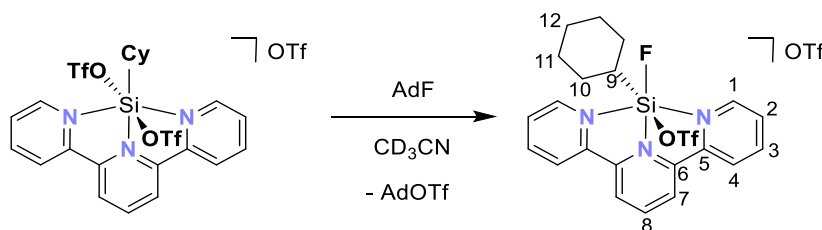
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ -79.3 (s, CF₃), -112.5 (s, SiF).

¹⁹F²⁹Si-HMQC (99.39 MHz, CD₃CN) $\delta(^{29}\text{Si})$ -135.9 (s).

Elementaranalyse (berechnet für [2(F)]OTf·CH₃CN/gefunden): C (57.87/58.49), N (9.00/8.16), H (3.56/3.82).

FT-IR (ATR): 552 (w), 573 (w), 635 (s), 662 (m), 703 (s), 730 (s), 740 (s), 762 (s), 781 (s), 797 (w), 831 (w), 900 (w), 1030 (s), 1059 (m), 1073 (w), 1098 (w), 1117 (w), 1145 (s), 1190 (w), 1224 (m), 1253 (s), 1266 (s), 1312 (w), 1339 (w), 1413 (w), 1431 (w), 1457 (m), 1480 (w), 1569 (w), 1580 (w), 1611 (w), 2249 (w, kokristallisierendes H₃CC≡N), 3061 (w).

Zuordnung der beobachteten Signale für Verbindung **11**[OTf]₂:



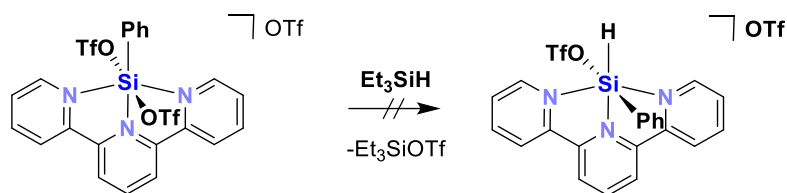
¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN) δ 9.22 – 9.17 (m, 2H, H1), 8.98 – 8.86 (m, 5H, H4+H7+H8), 8.76 (td, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 2H, H3), 8.25 (ddd, $J = 7.8, 5.6, 1.3$ Hz, 2H, H2), 2.23 (d, $J = 2.7$ Hz, 6H, AdOTf-CH₂), 2.20 (s, 3H, AdOTf-CH), 1.73 (s, 6H, AdOTf-CH₂), 1.45 – 1.31 (m, 3H, H11+H12), 1.03 (d, $J = 13.0$ Hz, 2H, H10), 0.90 – 0.76 (m, 3H, H11+H12), 0.60 – 0.50 (m, 1H, H9), 0.18 (qd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, 2H, H10).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 149.74 (s, C8), 147.79 (d, $^3J_{\text{CF}} = 6.7$ Hz, C1), 147.49 (s, C3), 143.26 (s, C6), 142.95 (s, C5), 130.95 (s, C2), 126.06 (s, C4 or C7), 125.95 (s, C4 or C7), 64.14 (s, AdOTf-C1), 41.40 (s, AdOTf-CH₂), 35.40 (s, AdOTf-CH), 31.97 (d, $^2J_{\text{CF}} = 25.8$ Hz, C9), 29.59 (s, AdOTf-CH₂), 29.04 (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz, C10), 28.41 (s, C11), 26.61 (s, C12).

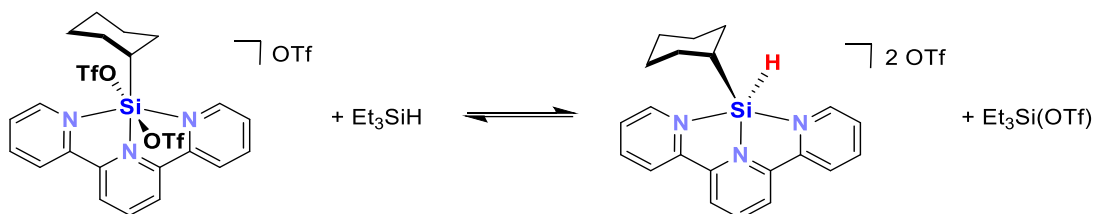
¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN) δ -79.4 (s, CF₃), -79.5 (s, CF₃), -130.9 (s, SiF).

¹⁹F²⁹Si-HMQC (99.39 MHz, CD₃CN) $\delta(^{29}\text{Si})$ -127.7 (s).

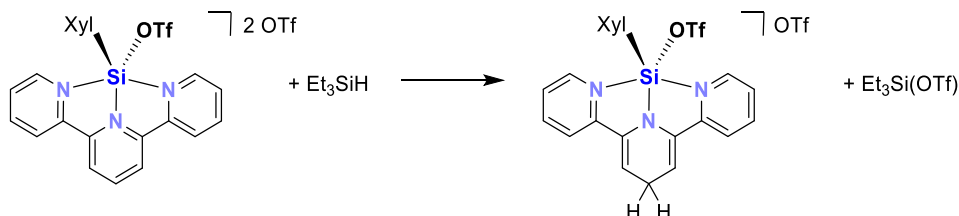
8.3.3. Reaktivität gegenüber Triethylsilan



Triethylsilan (4.03 μL , 25.3 μmol , 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von **10**[OTf]₃ (20 mg, 25 μmol , 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Die resultierende Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen beobachtet werden konnten.



Triethylsilan (4.03 μL , 25.3 μmol , 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von **11**[OTf]₃ (20 mg, 25 μmol , 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Die resultierende Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei sich ¹H- und *H*,*Si*-HMQC-NMR-Spektren zufolge nach acht Tagen bei Raumtemperatur ein Gemisch aus **11**[OTf]₃, [**11**(H)][OTf]₂, Et₃SiH and Et₃SiOTf bildete.



Triethylsilan (4.71 μL , 29.5 μmol , 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von **12**[OTf]₃ (24 mg, 30 μmol , 1.0 Äq.) in CD₃CN (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Die resultierende Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei ¹H-, ¹³C- und 2D-NMR-Spektren in Übereinstimmung mit der Bildung eines Produktes mit 4-Hydro-Pyridyl-Fragment waren ($\delta(^1\text{H}) = 6.51$ (2H, CH), 3.60 (2H, CH₂), $\delta(^{13}\text{C}) = 111.0$ (CH), 26.0 (CH₂)) und $\delta(^{29}\text{Si}) = -94.8$ ppm).

8.4. Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan

Allgemeine Versuchsvorschrift:

In einer Glovebox wurden 0.47 mL einer Stammlösung in CH₃CN (enthaltend AdF (10.4 mg, 67.4 μmol , 1.00 Äq.), Triethylsilan (21.5 mg, 135 μmol , 2.00 Äq.) und Fluorbenzol (9.53 μL)) in ein NMR-Röhrchen mit der entsprechenden Menge an festem Katalysatormaterial gefüllt.

Die Probe wurde gasdicht verschlossen und die Reaktion mithilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Umsätze wurde aus den Integralverhältnissen zum internen Standard Fluorbenzol ermittelt.

9. Experimentelle Daten zu Kapitel 5

9.1. Darstellung neuer Verbindungen

9.1.1. Silicium(IV)tetrakis(trifluormethansulfonat), $\text{Si}(\text{OTf})_4$

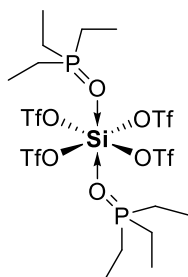
Unter Lichtausschluss wurde ein festes Gemisch aus Siliciumtetraiodid (4.84 g, 9.04 mmol, 1.00 Äq.) und AgOTf (9.29 g, 36.2 mmol, 4.00 Äq.) mit CH_2Cl_2 (25 mL) versetzt und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösemittel im Unterdruck aus dem Filtrat entfernt, wobei ein Unterdruck von bis zu $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht wurde. Es wurden 4.60 g (81 %) des Produktes als farblose Flüssigkeit erhalten.

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 118.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 319.8$ Hz).

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ -74.1 (s, CF_3).

^{29}Si -NMR (139 MHz, CD_2Cl_2) δ -121.7 (s).

9.1.2. $[(\text{OPEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$



Eine Lösung von Triethylphosphanoxid (28 mg, 0.21 mmol, 2.0 Äq.) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (65 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für drei Tage auf 4 °C gekühlt, wobei sich farblose Kristalle bildeten, die von der flüssigen Phase durch Dekantieren abgetrennt wurden. Nach Trocknung unter Vakuum wurden 45 mg (48 %) des Produktes erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden bei 4 °C in einer

konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 erhalten.

Schmelzpunkt: 208 – 210 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 2.31 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 12H, CH_2), 1.24 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 19.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 18H, CH_3).

^{13}C -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 118.91 (q, $^3J_{\text{CF}} = 317.4$ Hz, CF_3), 17.38 (d, $^1J_{\text{CP}} = 64.4$ Hz, CH_2), 5.72 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ -77.7 ppm.

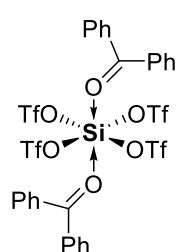
^{29}Si -NMR (139 MHz, CD_2Cl_2) δ -210.8 (t, $^2J_{\text{SiP}} = 5.8$ Hz).

^{31}P -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2) δ 83.5 (s).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (21.53/21.82), N (0.00/0.00), H (3.39/3.75).

FT-IR (ATR): 570 (w), 586 (m), 623 (s), 739 (w), 771 (m), 781 (s), 789 (m), 962 (vs), 1046 (m), 1081 (s), 1153 (s), 1191 (vs), 1245 (m), 1273 (w), 1361 (m), 1371 (m), 1392 (m), 1460 (w), 2957 (w), 2992 (w).

9.1.3. $[(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$



Eine Lösung von Benzophenon (Ph_2CO , 111 mg, 0.609 mmol, 2.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (2 mL) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (190 mg, 0.304 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (2 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch nach 15-minütigem Rühren für drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei fiel das kristalline Produkt aus und wurde anschließend von der flüssigen Phase durch Dekantieren getrennt. Nach Trocknung im Unterdruck wurden 0.25 g (83 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 erhalten.

Schmelzpunkt: 135 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.09 – 8.00 (m, 4H, *o*-Ph), 7.90 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, *p*-Ph), 7.67 – 7.56 (m, 4H, *m*-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 208.41 (s, $\text{C}=\text{O}$), 138.47 (s, *i*-Ph), 135.60 (s, *o*-Ph), 134.49 (s, *p*-Ph), 129.33 (s, *m*-Ph), 118.62 (q, $^1J_{\text{CF}} = 317.9$ Hz, CF_3). Die Zuordnung der verbreiterten Resonanz für $^{13}\text{C}=\text{O}$ war mithilfe von 2D-NMR-Spektren möglich.

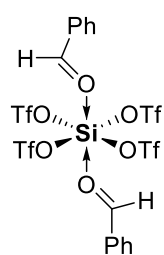
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CD_2Cl_2) δ -77.1 ppm.

HRMS (ESI+): m/z 872.1082 (berechnet für $[\text{M}-2\text{OTf}+\text{Ph}_2\text{CO}]^+$: 872.0999).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (36.44/36.49), H (2.05/2.46), N (0.00/0.00).

FT-IR (ATR): 573 (m), 592 (m), 624 (s), 671 (s), 682 (m), 729 (m), 769 (m), 856 (m), 952 (s), 999 (w), 1043 (m), 1100 (w), 1146 (vs), 1179 (s), 1194 (vs), 1245 (m), 1263 (w), 1332 (m), 1376 (s), 1389 (m), 1453 (w), 1495 (w), 1557 (m), 1583 (m), 2917 (w).

9.1.4. $[(\text{PhCHO})_2\text{SiOTf}_4]$



Eine Lösung von Benzaldehyd (PhCHO , 29.3 μL , 0.288 mmol, 2.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (90 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch nach 15-minütigem Rühren für drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei fiel das kristalline Produkt aus und wurde anschließend von der flüssigen Phase durch Dekantieren getrennt. Nach Trocknung im Unterdruck wurden 0.10 g (82 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 erhalten.

Schmelzpunkt: 95 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.81 (s, PhCHO), 9.75 (s, PhCHO-Si), 9.65 (s, PhCHO-Si), 8.44 – 8.45 (m, *Ph*), 8.25 – 8.21 (m, *Ph*), 8.16 – 8.15 (m, *Ph*), 7.87 – 7.82 (m, *Ph*), 7.72 – 7.68 (m, *Ph*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 202.9 (s, PhCHO), 202.4 (s, PhCHO-Si), 201.3 (s, PhCHO-Si), 146.0 (s, *Ph*), 145.9 (s, *Ph*), 134.2 (s, *Ph*), 131.6 (s, *Ph*), 131.1 (s, *Ph*), 130.5 (s, *Ph*), 118.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz, CF_3). Resonanzen für *iPh* wurden nicht beobachtet.

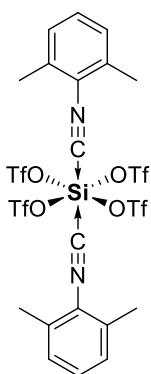
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CD_2Cl_2) δ -77.4 (s, CF_3), -77.6 (s, CF_3), -77.7 (s, CF_3).

HSi HMQC (optimiert für $J = 20$ Hz, CD_2Cl_2) δ -202.0 (s), -202.6 (s).

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (25.84/25.00), N (0.00/0.00), H (1.45/1.19).

FT-IR (ATR): 573 (m), 592 (m), 624 (s), 671 (m), 682 (m), 729 (m), 769 (m), 856 (m), 952 (s), 999 (w), 1043 (m), 110 (w), 1146 (s), 1179 (s), 1194 (s), 1245 (m), 1263 (w), 1332 (m), 1376 (s), 1389 (m), 1453 (w), 1495 (w), 1557 (m), 1582 (m), 2917 (w).

9.1.5. $[(\text{XylNC})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$



Eine Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (122 mg, 195 μmol , 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (2 mL) wurde mit einer Lösung von 2,6-Dimethylphenylisocyanid (XylNC, 51 mg, 0.39 mmol, 2.0 Äq.) in Toluol (3 mL) überschichtet. Nach drei Tagen bildeten sich farblose Kristalle, die von der flüssigen Phase durch Dekantieren getrennt wurden. Nach Trocknung im Unterdruck wurden 111 mg (64 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 und Toluol erhalten.

Schmelzpunkt: 140 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.49 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, *m-Ph*), 2.53 (s, 6H, CH_3).

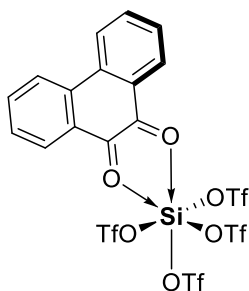
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 193.2 (s, $\text{Si-C}\equiv\text{N}$), 139.4 (s, *o-Ph*), 133.96 (s, *p-Ph*), 129.25 (s, *m-Ph*), 121.03 (s, *i-Ph*), 118.57 (q, $^3J_{\text{CF}} = 320.0$ Hz, CF_3), 18.14 (s). Die Zuordnung der verbreiterten Resonanz für $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ war mithilfe von 2D-NMR-Spektren möglich.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CD_2Cl_2) δ -77.2 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (139 MHz, CD_2Cl_2) δ -222.7 ppm.

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (29.80/28.92), H (2.05/1.71), N (3.16/2.68).

FT-IR (ATR): 572 (m), 630 (s), 685 (m), 714 (w), 774 (m), 783 (m), 813 (W), 925 (s), 1035 (w), 1144 (s), 1199 (s), 1246 (m), 1391 (s), 1479 (w), 1589 (w), 3000 (w).

9.1.6. [(PQ)Si(OTf)₄]

Eine Lösung von 9,10-Phenanthrenchinon (PQ, 33 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) in CH₂Cl₂ (1.5 mL) wurde zu einer Lösung von Si(OTf)₄ (100 mg, 0.160 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (1.5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch nach 15-minütigem Rühren für drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei fiel das kristalline Produkt aus und wurde anschließend von der flüssigen Phase durch Dekantieren getrennt. Nach Trocknung im Unterdruck wurden 75 mg (56 %) des Produktes als tiefroter Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden aus einer konzentrierten Lösung in CH₂Cl₂ erhalten.

Schmelzpunkt: 130 °C (Zersetzung).

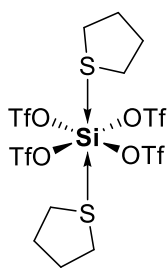
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 10.48 (bs, 2H), 8.31 (bs, 6H).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ -77.48 (bs).

Andere NMR-Spektren wurden wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht erhalten.

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (25.97/26.15), H (0.97/0.83), N (0.00 /0.00).

FT-IR (ATR): 576 (m), 612 (s), 675 (m), 691 (m), 780 (m), 791 (m), 929 (s), 1045 (s), 1149 (s), 1163 (s), 1195 (vs), 1323 (w), 1367 (s), 1392 (m), 1403 (m), 1458 (w), 1471 (w), 1552 (m), 1564 (m).

9.1.7. [(THT)₂Si(OTf)₄]

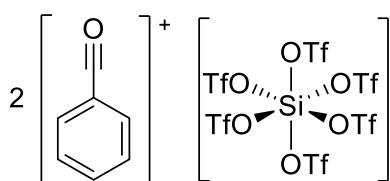
Eine Lösung von Tetrahydrothiophen (THT, 42.4 µL, 0.481 mmol, 2.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (0.65 mL) wurde zu einer Lösung von Si(OTf)₄ (150 mg, 0.240 mmol, 1.0 Äq.) in CH₂Cl₂ (0.65 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch nach 15-minütigem Rühren für drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei fiel das kristalline Produkt aus und wurde anschließend von der flüssigen Phase durch Dekantieren getrennt. Nach Trocknung im Unterdruck wurden 175 mg (91 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in einer Reaktionslösung in CH₂Cl₂ erhalten

Schmelzpunkt: 120 °C (Zersetzung).

NMR: Die Löslichkeit in CD₂Cl₂ ist sehr gering und der geringe Anteil der Verbindung in Lösung scheint teilweise dissoziiert vorzuliegen und sich langsam in Lösung zu zersetzen. Daher ließen sich keine NMR-Spektren erhalten.

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (18.00/16.21), H (2.01/1.72), N (0.00/0.00).

FT-IR (ATR): 568 (w), 626 (s), 674 (m), 773 (w), 910 (s), 974 (m), 1140 (s), 1197 (s), 1245 (m), 1383 (m), 2511 (vw).

9.1.8. $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ 

Methode A: Benzotrifluorid (17.7 μL , 0.144 mmol, 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (90 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Die Reaktion wurde mithilfe von NMR-spektroskopischen Messungen verfolgt. Nach sieben Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich Kristalle in der Reaktionsmischung, die durch Dekantieren von der flüssigen Phase getrennt wurden. Nach Trocknung im Unterdruck wurden 25 mg (30 % bezogen auf PhCF_3) des Produktes als bräunlicher Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in der konzentrierten Reaktionslösung in CD_2Cl_2 erhalten

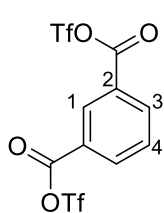
Methode B: Eine Lösung von Benzoyltriflat (204 mg, 0.801 mmol, 2.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) wurde unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (250 mg, 0.400 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (1 mL) gegeben, wobei sich unmittelbar ein farbloser Niederschlag bildete. Nach 30 Minuten wurde die flüssige Phase durch Filtration entfernt und der feste Rückstand im Unterdruck getrocknet. Es wurden 418 mg (92 %) des Produktes als gelblicher Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 135 °C (Zersetzung).

NMR: Die Verbindung ist unlöslich in CD_2Cl_2 und zersetzt sich beim Auflösen in CD_3CN .

Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C (21.21/21.72), H (0.89/0.76), N (0.00/0.00).

FT-IR (ATR): 571 (m), 585 (m), 625(s), 677 (m), 724 (w), 758 (m), 773 (m), 968 (s), 1069 (m), 1146 (vs), 1190 (vs), 1246 (m), 1369 (s), 1450 (w), 1483 (w), 1507 (m), 1547 (w), 1582 (m), 1630 (w), 2224 (m, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$), 3115 (w).

9.1.9. $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 

Ein festes Gemisch aus Isophthaloylchlorid ($m\text{-(COCl)}_2\text{C}_6\text{H}_4$) (427 mg, 2.10 mmol, 1.00 Äq.) und AgOTf (1.08 g, 4.21 mmol, 2.00 Äq.) wurde auf 105 °C (Ölbadtemperatur) erwärmt und für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Produkt im Unterdruck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) durch Destillation vom festen Rückstand abgetrennt. So wurden 850 mg (94 %) des Produktes als farbloses Öl erhalten, das bei Raumtemperatur erstarrt.

Schmelzpunkt: 47 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.68 (s, 1H, H_1), 8.45 (dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 2H, H_3), 7.86 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_4).

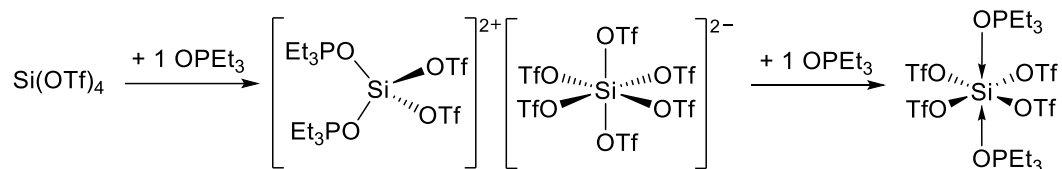
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 155.7 (s, C=O), 138.7 (s, C_3), 134.3 (s, C_1), 131.5 (s, C_4), 127.0 (s, C_2), 118.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.9$ Hz, CF_3).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ –73.8 (s).

FT-IR (ATR): 564 (m), 579 (s), 657 (s), 669 (s), 757 (s), 813 (s), 935 (w), 1004 (w), 1026 (s), 1121 (s), 1156 (s), 1204 (s), 1408 (m), 1427 (w), 1609 (w), 1801 (m, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$).

9.2. Lewis-Aciditätsbestimmung

9.2.1. Gutmann-Beckett-Methode (OPEt₃)



Reaktion mit einem Äquivalent von OPET₃:

Eine Lösung von Triethylphosphanoxid (13 mg, 96 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) und eine Lösung von Si(OTf)₄ (60 mg, 96 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) wurden in einem NMR-Röhrchen vereint. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für drei Tage auf –20 °C gekühlt, wobei sich wenige, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle von [(OPET₃)₂Si(OTf)₂][Si(OTf)₆] bildeten.

³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂) δ 101.2 (s).

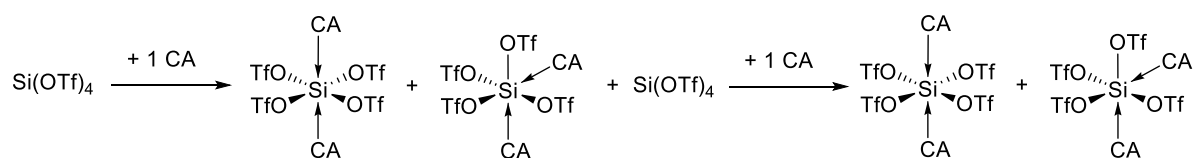
Reaktion mit zwei Äquivalenten von OPET₃:

Eine Lösung von Triethylphosphinoxid (26 mg, 0.19 µmol, 2.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) und eine Lösung von Si(OTf)₄ (60 mg, 96 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) wurden in einem NMR-Röhrchen vereint. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂) δ 83.5 (s).

²⁹Si-NMR (139 MHz, CD₂Cl₂) δ –210.8 (t, ²J_{SiP} = 5.8 Hz).

9.2.2. Childs-Methode (Crotonaldehyd)



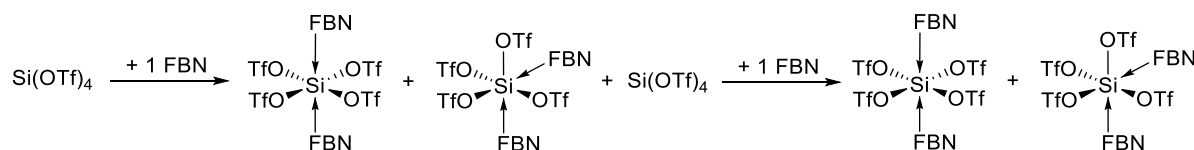
Trans-Crotonaldehyd (CA, 6.1 µL, 74 µmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von Si(OTf)₄ (46 mg, 74 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.45 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde ein

weiteres Moläquivalent von CA (6.1 µL) hinzugefügt und weitere NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Mit 1.0 Äq. CA: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) 9.24–9.12 (m), 8.43–8.32 (m), 7.03–6.90 (m), 2.55–2.52 (m). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ –74.0 (bs), –77.6 (s), –78.0 (s). H,Si -HMQC (optimiert für $J = 15$ Hz, CD_2Cl_2) $\delta^{29}\text{Si}$ –203.0, –203.8.

Mit 2.0 Äq. CA: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) 9.24–9.12 (m), 8.43–8.32 (m), 7.03–6.90 (m), 2.55–2.52 (m). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ –77.6 (s), –78.0 (s).

9.2.3. FBN-Methode (*p*-Fluorbenzonitril)



Eine Lösung von *p*-Fluorbenzonitril (FBN, 15.5 mg, 128 µmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (80 mg, 128 µmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.1 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde ein weiteres Moläquivalent FBN (15.5 mg) hinzugefügt und weitere NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden in der Reaktionslösung in CD_2Cl_2 erhalten

Mit 1.0 Äq. FBN: ^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) 8.20–8.18 (m, 2H), 8.16–8.14 (m, 2H), 7.03–6.90 (m), 7.47–7.45 (m, 4H). ^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) 169.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 267.4$ Hz, FBN), 169.4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 266.7$ Hz, FBN), 139.1 (d, $J_{\text{CF}} = 11.2$ Hz), 139.0 (d, $J_{\text{CF}} = 11.2$ Hz), 119.4 (d, $J_{\text{CF}} = 5.0$ Hz), 119.2 (d, $J_{\text{CF}} = 5.1$ Hz), 118.9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz, CF_3), 118.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz, CF_3), 99.5 (d, $J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz), 99.4 (d, $J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz). ^{19}F -NMR (659 MHz, CD_2Cl_2) δ –74.0 (bs, 12 F), –77.5 (s, 12 F), –77.6 (s, 6 F), –78.0 (s, 6 F), –89.7 (s, 1F, FBN), –90.1 (s, 1F, FBN).

Mit 2.0 Äq. FBN: ^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.19 (bs, 1H), 8.17–8.11 (m, 1H), 7.52–7.41 (m, 2H). ^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) 169.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 267.4$ Hz, FBN), 169.4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 266.7$ Hz, FBN), 139.1 (d, $J_{\text{CF}} = 11.2$ Hz), 139.0 (d, $J_{\text{CF}} = 11.2$ Hz), 119.4 (d, $J_{\text{CF}} = 5.0$ Hz), 119.2 (d, $J_{\text{CF}} = 5.1$ Hz), 118.9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz, CF_3), 99.5 (d, $J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz), 99.4 (d, $J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz). ^{19}F -NMR (659 MHz, CD_2Cl_2) δ –77.4 (s, 12 F), –77.6 (s, 6 F), –77.9 (s, 6 F), –89.6 (s, 1F, FBN), –90.0 (s, 1F, FBN). ^{29}Si -NMR (99 MHz, CD_2Cl_2) δ –221.2 (s), –226.4 (s).

9.3. Reaktivitätsuntersuchungen

9.3.1. Reaktivität gegenüber [PPh₄][SbF₆]

Eine Lösung von Si(OTf)₄ (40 mg, 64 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) wurde zu einer Lösung von [PPh₄][SbF₆] (37 mg, 64 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ -74.1 bis -78.0 (m), -84.8 bis -97.3 (bm), -100.1 bis -109.8 (bs), -145.6 bis -148.5 (m), -152.6 (s, F₃Si(OTf)), -156.0 (s), -156.4 (s), -162.1 (s, SiF₄).

9.3.2. Reaktivität gegenüber [HPMes₃][HB(C₆F₅)₃]

Eine Lösung von Si(OTf)₄ (52 mg, 83 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) wurde zu einer Lösung von [HPMes₃][HB(C₆F₅)₃] (75 mg, 83 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.30 (d, ¹J_{PH} = 480.1 Hz, 1H, PH), 7.15 (d, ⁴J_{PH} = 36.3 Hz, 6H, Mes), 5.55 (s, [HSi(OTf)₄]⁻), 5.30 (s, [H₂Si(OTf)₃]⁻), 2.40 (s, 9H, Mes), 2.33 (s, 9H, Mes), 2.04 (s, 9H, Mes). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ -76.7 (s, OTf), -128.4 (dt, J = 12.8, 5.9 Hz, BC₆F₅), -144.52 (tt, J = 20.0, 6.2 Hz, BC₆F₅), -160.58 bis -161.95 (m, BC₆F₅).

9.3.3. Fluoridabstraktion von Perfluortoluol

Perfluortoluol (13.6 µL, 0.0961 mmol, 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von Si(OTf)₄ (60 mg, 0.096 mmol, 1.0 Äq.) in CH₂Cl₂ (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Integration der ¹⁹F-NMR-Resonanzsignale für C₆F₅CF₃ (2.06 F) und C₆F₅CF₂(OTf)^[256] (2.66 F) ergab einen Umsatz von 66 % nach zwölf Tagen bei Raumtemperatur.

¹⁹F-NMR (188 MHz) δ -56.5 (t, J = 22.0 Hz, C₆F₅CF₃), -57.2 (t, J = 27.5 Hz, C₆F₅CF₂(OTf)), -74.5 (m, OTf), -137.8 (s, FSi(OTf)₃), -139.3 (dd, J = 46.0, 24.0 Hz, C₆F₅CF₂(OTf)), -134.0 bis -140.6 (m, C₆F₅CF₃), -144.7 (s, F₂Si(OTf)₂), -145.2 (t, J = 20.5 Hz, C₆F₅CF₂(OTf)), -147.4 (t, J = 20.2 Hz, C₆F₅CF₃), -159.3 (t, J = 18.1 Hz, C₆F₅CF₂(OTf)), -160.2 (t, J = 17.6 Hz, C₆F₅CF₃).

9.3.4. Oxydefluorierung von Benzotrifluorid

Benzotrifluorid (17.7 µL, 0.144 mmol, 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von Si(OTf)₄ (90 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Nach sieben Tagen bei Raumtemperatur bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der durch Dekantieren von der flüssigen Phase

abgetrennt wurde und als das Benzoylium-Salz $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ identifiziert wurde (vgl. Kapitel 9.1.8).

NMR-Spektren nach sieben Tagen: ^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 (dd, $J = 7.9, 0.6$ Hz, 2H, *o*-Ph), 7.70–7.67 (m, 1H, *p*-Ph), 7.60 (dd, $J = 8.0, 7.5$ Hz, 2H, *m*-Ph). ^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 133.30 (s), 129.57 (s), 125.87 (t, $J_{\text{CF}} = 4.6$ Hz), 124.6 (s, $^1J_{\text{CF}} = 281.3$ Hz, PhCF_2OTf), 118.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 322.7$ Hz, *OTf*), 118.6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321.3$ Hz, *OTf*). ^{19}F -NMR (659 MHz, CD_2Cl_2) δ -62.4 (q, $^5J_{\text{FF}} = 5$ Hz, PhCF_2OTf), -72.1 (s, Tf_2O), -74.8 (bs, SiOTf), -74.9 (t, $^5J_{\text{FF}} = 5$ Hz, PhCF_2OTf), -144.8 (s, $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$), -152.9 (s, F_3SiOTf), -162.4 (s, F_4Si).

9.3.5. Oxydefluorierung von *p*-Bis(trifluormethyl)benzol

p-Bis(trifluormethyl)benzol (9.93 μL , 64.1 μmol , 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (100 mg, 160 μmol , 2.50 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.45 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in regelmäßigen Abständen NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Gemisch für den weiteren Verlauf der Reaktion auf 40 °C erwärmt und nur NMR-spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Woche bei 40 °C wurde in einer Glovebox zusätzliches $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (50 mg, 80 μmol , 1.25 Äq.) zugegeben und das resultierende Gemisch anschließend für weitere 14 Tage auf 40 °C erwärmt.

Am Ende des Untersuchungszeitraums wurde basierend auf den Integralen von ^1H -NMR-Signalen ein Gemisch von **D'** und **E'** im Verhältnis von 1:1.6 beobachtet (vgl. Abbildung 5.39):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.29 – 8.22 (m, 8H, **D'**+**E'**), 7.90 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, **D'**). ^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.10 (s, C=O), 156.08 (s, C=O), 137.3 (t, $J_{\text{CF}} = 28.8$ Hz, **D'**), 132.7 (s), 132.6 (s), 132.0 (s), 129.4 (s), 127.2 (t, $J_{\text{CF}} = 4.6$ Hz, **D'**), 123.1 (t, $^1J_{\text{CF}} = 281.7$ Hz, CF_2OTf **D'**), 120.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321.4$ Hz, *OTf*), 118.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 319.4$ Hz, *OTf*). ^{19}F -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2) δ -63.51 (q, $^5J_{\text{FF}} = 5.7$ Hz, CF_2OTf **D'**), -72.1 (s, Tf_2O), -74.4 (bs, *OTf*), -74.6 (t, $^5J_{\text{FF}} = 5.5$ Hz, CF_2OTf **D'**), -74.9 (bs, *OTf*), -137.8 (s, $\text{FSi}(\text{OTf})_3$), -144.9 (s, $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$), -153.1 (s, F_3SiOTf), -162.6 (s, SiF_4). ^{29}Si -NMR (99 MHz, CD_2Cl_2) δ -115.4 (t, $^1J_{\text{SiF}} = 210.5$ Hz, $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$), -118.8 (d, $^1J_{\text{SiF}} = 228.2$ Hz, $\text{FSi}(\text{OTf})_3$).

9.3.6. Oxydefluorierung von *m*-Bis(trifluormethyl)benzol

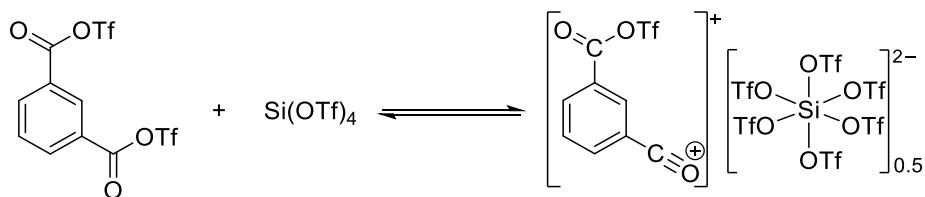
m-Bis(trifluormethyl)benzol (9.95 μL , 64.1 μmol , 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (100 mg, 160 μmol , 2.50 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.45 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde in regelmäßigen Abständen NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Gemisch für den weiteren Verlauf der Reaktion auf 40 °C erwärmt und nur NMR-spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Woche bei 40 °C wurde in einer Glovebox zusätzliches $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (50 mg, 80 μmol , 1.25 Äq.) zugegeben und das resultierende Gemisch

anschließend für weitere 14 Tage auf 40 °C erwärmt. Nach den letzten NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde das Reaktionsgemisch für drei Tage auf –4 °C gekühlt, wobei es zur Bildung von wenigen Kristallen von $[m\text{-(CO)}(\text{COOTf})\text{C}_6\text{H}_4]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ kam, die sich als geeignet für die Röntgendiffraktometrie erwiesen.

Am Ende des Untersuchungszeitraums wurde basierend auf den Integralen von ^1H -NMR-Signalen ein Gemisch von **D** und **E** im Verhältnis von 1:10 beobachtet (vgl. Abbildung 5.35):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.69 (td, $J = 1.8, 0.5$ Hz, 10H, **E**), 8.45 (dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, 20H, **E**), 8.35 – 8.31 (m, 2H, **D**), 8.10 – 8.07 (m, 1H, **D**), 7.86 (td, $J = 8.0, 0.5$ Hz, 10H, **E**), 7.82 (dd, $J = 7.9, 0.7$ Hz, 1H, **D**). ^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 155.8 (s, $\text{C}=\text{O}$, **E**), 138.8 (s, **E**), 135.9 (s, **D**), 134.4 (s, **E**), 133.6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4.1$ Hz, **D**), 131.6 (s, **E**), 131.3 (s, **D**), 128.9 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4.8$ Hz, **D**), 127.2 (s, **E**), 118.8 (d, $J = 322.3$ Hz, OTf), 118.7 (d, $J = 319.4$ Hz, OTf). ^{19}F -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2) δ –63.1 (q, $^5J_{\text{FF}} = 5.6$ Hz, CF_2OTf , **D**), –72.1 (s, Tf_2O), –74.6 (t, $^5J_{\text{FF}} = 5.6$ Hz, CF_2OTf , **D**), –137.8 (s, $\text{FSi}(\text{OTf})_3$), –144.9 (s, $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$), –153.1 (s, F_3SiOTf), –162.6 (s, SiF_4). ^{29}Si -NMR (99 MHz, CD_2Cl_2) δ –115.4 (t, $^1J_{\text{SiF}} = 210.6$ Hz, $\text{F}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$), –118.0 (d, $^1J_{\text{SiF}} = 228.0$ Hz, $\text{FSi}(\text{OTf})_3$).

9.3.7. Reaktion mit $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$



$m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (60 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (87 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einen Schlenkkolben überführt und auf 4 °C gekühlt. Nach drei Tagen bei dieser Temperatur wurde ein farbloser, kristalliner Niederschlag erhalten, der durch Dekantieren abgetrennt wurde. Nach Trocknen im Unterdruck wurden so 65 mg des Produktes erhalten (Ausbeute: 62 % bezogen auf $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$).

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stimmten mit den erhaltenen Spektren für das Reaktionsgemisch von $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ und $\text{Si}(\text{OTf})_4$ überein.

Schmelzpunkt: 93 °C.

FT-IR (ATR): 570 (m), 578 (s), 609 (s), 626 (s), 650 (m), 717 (m), 753 (m), 771 (m), 805 (s), 865 (m), 965 (ws), 1070 (w), 1129 (vs), 1153 (s), 1192 (vs), 1244 (w), 1366 (s), 1390 (m), 1422 (m), 1597 (w), 1807 (w, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$), 2251 (m, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$), 3125 (vw).

9.3.8. Reaktion mit Triethylsilan

Triethylsilan (25.6 μL , 0.160 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (50 mg, 0.08 mmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach 90 Minuten bei Raumtemperatur: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.56 (s, $\text{HSi}(\text{OTf})_3$), 3.62 (m, HSiEt_3), 1.14 – 0.85 (m, CH_2CH_3), 0.73 – 0.51 (m, CH_2CH_3). H,Si -HMQC-NMR (optimiert für $J = 300$ Hz): $\delta^1\text{H}/\delta^{29}\text{Si}$ 5.6/–77.0 ($\text{HSi}(\text{OTf})_3$), 3.7/0.1 (HSiEt_3). H,Si -HMQC-NMR (optimiert für $J = 12$ Hz): $\delta^1\text{H}/\delta^{29}\text{Si}$ 1.0/0.2 (HSiEt_3), 1.0/45.3 (Et_3SiOTf).

Nach einer Woche bei Raumtemperatur: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.56 (s, $\text{HSi}(\text{OTf})_3$), 5.29 (s, $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$), 1.15 – 0.84 (m, Et_3SiOTf). H,Si -HMQC-NMR (optimiert für $J = 300$ Hz): $\delta^1\text{H}/\delta^{29}\text{Si}$ 5.3/–33.7 ($\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$),

9.3.9. Reaktion mit Phenylsilan

Phenylsilan (9.6 μL , 0.08 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (50 mg, 0.08 mmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach vier Tagen bei Raumtemperatur: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.81 – 7.73 (m, 2H, Ph), 7.71 – 7.59 (m, 1H, Ph), 7.58 – 7.47 (m, 2H, Ph), 5.55 (s, 1H, $\text{HSi}(\text{OTf})_3$), 5.35 (s, 2H, $\text{PhSiH}_2(\text{OTf})$). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ –75.1 (s, 9F, $\text{HSi}(\text{OTf})_3$), –76.8 (s, 3F, $\text{PhSiH}_2(\text{OTf})$). ^{29}Si -DEPT-NMR (40 MHz, CD_2Cl_2) δ –8.3 (s, $\text{PhSiH}_2(\text{OTf})$), –76.8 (s, $\text{HSi}(\text{OTf})_3$). H,Si -HMQC-NMR (optimiert für $J = 300$ Hz): $\delta^1\text{H}/\delta^{29}\text{Si}$ 5.6/–77.0 ($\text{HSi}(\text{OTf})_3$), 5.4/–8.5 (HSiEt_3).

9.3.10. Chloridabstraktion von Tritylchlorid

Eine Lösung von Tritylchlorid (67 mg, 0.24 mmol, 2.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (75 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.1 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende, hellbraune Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet, wodurch nach wenigen Tagen für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ erhalten wurden.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, Ph_3C^+), 7.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H, Ph_3C^+), 7.70 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H, Ph_3C^+). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ –77.7 (s), –78.7 (s). ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 211.1 (s, Ph_3C^+), 145.4 (s), 143.8 (s), 143.0 (s), 140.2 (s), 130.9 (s), 129.8 (s), 128.2 (s), 128.0 (s), 118.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz, OTf). ^{29}Si -NMR (79 MHz, CD_2Cl_2) δ –18.8 (s, SiCl_4), –215.6 (s, $[\text{Si}(\text{OTf})_6]^{2-}$).

9.3.11. Reaktion mit [NBu₄]X (X = Cl, Br, I)

Eine Lösung des jeweiligen Tetrabutylammoniumhalogenids [NBu₄]X (0.24 mmol, 2.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.4 mL) wurde zu einer Lösung von Si(OTf)₄ (75 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.1 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde nach 20 Stunden bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht.

X = Cl:

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ 3.19 – 3.01 (m, 8H, NBu), 1.71 – 1.49 (m, 8H, NBu), 1.40 (dq, *J* = 14.1, 7.2 Hz, 8H, NBu), 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H, NBu). ¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ 119.8 (q, ¹*J*_{CF} = 317.9 Hz, OTf), 119.0 (q, ¹*J*_{CF} = 319.1 Hz, OTf), 59.1 (s, NBu), 24.1 (s, NBu), 19.9 (s, NBu), 13.5 (s, NBu). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ –77.8 (s, OTf), –78.5 (s, OTf). ²⁹Si-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂) δ –18.8 (s, SiCl₄), –215.9 (s, [Si(OTf)₆]^{2–}).

X = Br:

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ 3.09 (dd, *J* = 21.3, 12.4 Hz, 8H, NBu), 1.58 (dt, *J* = 10.9, 7.3 Hz, 8H, NBu), 1.40 (dq, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 8H, NBu), 0.98 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H, NBu). ¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ 121.3 (q, ¹*J*_{CF} = 320.1 Hz, OTf), 118.9 (q, ¹*J*_{CF} = 317.6 Hz, OTf), 58.9 (s, NBu), 24.1 (s, NBu), 19.8 (s, NBu), 13.6 (s, NBu). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ –75.8 (s, OTf), –76.8 (s, OTf). ²⁹Si-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂) δ –90.08 (s, SiBr₄), –215.9 (s, [Si(OTf)₆]^{2–}).

X = I:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 3.22 – 3.05 (m, 8H, NBu), 1.64 – 1.52 (m, 8H, NBu), 1.48 – 1.31 (m, 1H8H, NBu), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, NBu). ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂) δ 121.3 (q, ¹*J*_{CF} = 320.5 Hz, OTf), 118.9 (q, ¹*J*_{CF} = 317.7 Hz, OTf), 58.9 (s, NBu), 24.1 (s, NBu), 19.8 (s, NBu), 13.6 (s, NBu). ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ –77.7 (s, OTf), –78.7 (s, OTf). ²⁹Si-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂) δ –215.9 (s, [Si(OTf)₆]^{2–}), –347.7 (s, SiI₄).

9.3.12. Versuche zur C–H-Bindungsaktivierung**Reaktion mit Triphenylmethan HCPPh₃**

Eine Lösung von Si(OTf)₄ (50 mg, 80 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) wurde zu einer Lösung von Ph₃CH (20 mg, 80 µmol, 1.0 Äq.) in CD₂Cl₂ (0.25 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde nach fünf Tagen Reaktionszeit bei 40 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.34 (t, *J* = 7.5 Hz, <5%, Ph₃C⁺), 7.95 (t, *J* = 7.9 Hz, <5%, Ph₃C⁺), 7.76 – 7.70 (m, <5%, Ph₃C⁺), 7.35 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, Ph₃CH), 7.27 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Ph₃CH), 7.19 (d, *J* = 7.3 Hz, 6H, Ph₃CH), 5.61 (s, 1H, Ph₃CH), 4.03 (s, <5%, Ar₃CH). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂) δ –74.1 (s).

Reaktion mit 9,10-Dihydroanthracen $\text{HC}_{14}\text{H}_{11}$

Eine Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (50 mg, 80 μmol , 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.25 mL) wurde zu einer Lösung von 9,10-Dihydroanthracen (14 mg, 80 μmol , 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.25 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde nach 14 Tagen bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.01 (s, 1H), 7.72 (dd, $J = 6.3, 3.2$ Hz, 1H), 7.56 – 7.45 (m, 1H), 7.35 – 7.26 (m, 4H, $\text{HC}_{14}\text{H}_{11}$), 7.25 – 7.16 (m, 4H, $\text{HC}_{14}\text{H}_{11}$), 3.95 (s, 4H, $\text{HC}_{14}\text{H}_{11}$), 2.98 (s, 1H), 1.88 (ddd, $J = 4.9, 3.7, 3.0$ Hz, 1H). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ –74.1 (s).

Reaktion mit 1,3,5-Cycloheptatrien HC_7H_7

1,3,5-Cycloheptatrien (8.3 μL , 80 μmol , 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ (50 mg, 80 μmol , 1.0 Äq.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) in einem NMR-Röhrchen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde nach zwei Wochen Reaktionszeit bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von $[\text{C}_7\text{H}_7]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ wurden nach vier Wochen bei Raumtemperatur aus der Reaktionslösung erhalten.

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.17 (s, 0.5H, C_7H_7^+), 6.49 (dd, $J = 4.4, 1.8$ Hz, 2H, HC_7H_7), 6.16 – 5.99 (m, 2H, HC_7H_7), 5.62 (bs, 2H), 5.26 (dd, $J = 15.7, 6.1$ Hz, 2H, HC_7H_7), 2.14 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, HC_7H_7), 1.76 (bs, 10H). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2) δ –74.1 (s). H, C -HSQC-NMR $\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$ 9.29/156.0 (C_7H_7^+), 6.60/131.6 (HC_7H_7), 6.17/127.3 (HC_7H_7), 5.35/121.5 (HC_7H_7), 2.25/28.5 (HC_7H_7).

VI. Literaturverzeichnis

- [1] D. Meißner, T. Arndt in *Springer Reference Medizin* (Eds.: A. M. Gressner, T. Arndt), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2019**, pp. 2170–2171.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [3] E. Sirtl, K. Reuschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 332, 113–123.
- [4] S. E. Denmark, G. L. Beutner, T. Wynn, M. D. Eastgate, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3774–3789.
- [5] a) S. Rossi, S. E. Denmark in *Organosilicon Chemistry* (Eds.: T. Hiyama, M. Oestreich), Wiley, **2019**, pp. 333–415; b) G. W. Fester, J. Wagler, E. Brendler, U. Böhme, D. Gerlach, E. Kroke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6855–6864.
- [6] C. Friedl, J. M. Crafts, *Ann.* **1863**, 28.
- [7] a) E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963–965; b) R. Müller, *Chem. Tech.* **1950**, 41–50.
- [8] C. Rücker, K. Kümmerer, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 466–524.
- [9] a) J. N. Brönsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718–728; b) T. M. Lowry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1923**, 42, 43–47.
- [10] a) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, Book Department, New York, **1923**; b) G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.* **1938**, 226, 293–313.
- [11] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17881–17896.
- [12] a) H. Yamamoto, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) H. Yamamoto, *Lewis Acid Reagents: A Practical Approach*, Knovel, Norwich, **2007**.
- [13] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307–4365.
- [14] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [15] a) R. Drago, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 251–277; b) R. S. Drago, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2261–2274.
- [16] G. Bistoni, A. A. Auer, F. Neese, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 865–873.
- [17] C. Friedel, J. M. Crafts, *Compt. Rend.* **1877**, 1392–1395.
- [18] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76; b) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1003–1016; c) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 385–391.
- [19] a) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; c) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8627–8643.
- [20] G. A. Olah, G. K. S. Prakash (Ed.) *Carbocation Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2004**.
- [21] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 400–401; b) T. Müller, Y. Zhao, J. B. Lambert, *Organometallics* **1998**, 17, 278–280.
- [22] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825–827.
- [23] T. Müller in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 107–162.
- [24] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 21016–21027.

- [25] a) N. Azizi, R. Baghi, H. Ghafuri, M. Bolourtchian, M. Hashemi, *Synlett* **2010**, 2010, 379–382; b) S. E. Denmark, W.-J. Chung, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4582–4595.
- [26] H. J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 155–164.
- [27] M. Wiesemann, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 16457–16471.
- [28] B. Waerder, M. Pieper, L. A. Körte, T. A. Kinder, A. Mix, B. Neumann, H. G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13416–13419.
- [29] A. G. Myers, S. E. Kephart, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7922–7923.
- [30] J. W. A. Kinnaird, P. Y. Ng, K. Kubota, X. Wang, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7920–7921.
- [31] S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, M. E. Schnute, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7026–7043.
- [32] a) E. F. Perozzi, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1591–1593; b) H. Lenormand, V. Corcé, G. Sorin, C. Chhun, L.-M. Chamoiseau, L. Krim, E.-L. Zins, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 3280–3288; c) E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson, D. Dess, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1049–1053.
- [33] F. Medici, J. Maury, G. Lemièrre, L. Fensterbank, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 9438–9442.
- [34] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 175–241.
- [35] A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5328–5331.
- [36] D. Hartmann, M. Schädler, L. Greb, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7379–7388.
- [37] R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1717–1720.
- [38] a) M. Oishi in *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Ed.: H. Yamamoto), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 355–393; b) J. Sweeney, G. Perkins in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [39] M. Schmeißer, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 868–879.
- [40] E. L. Myers, C. P. Butts, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2006**, 4434–4436.
- [41] A. P. Davis, M. Jaspars, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 470–471.
- [42] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 47–53.
- [43] W. Uhlig, *Ber.* **1996**, 129, 733–739.
- [44] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 70–78.
- [45] C. J. Ritter, C. Hu, A. V. G. Chizmeshya, J. Tolle, D. Klewer, I. S. T. Tsong, J. Kouvetakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9855–9864.
- [46] S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13027–13034.
- [47] G. R. Whittell, E. I. Balmond, A. P. M. Robertson, S. K. Patra, M. F. Haddow, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3967–3975.
- [48] A. P. Robertson, S. S. Chitnis, S. Chhina, H. J. Cortes S., B. O. Patrick, H. A. Jenkins, N. Burford, *Can. J. Chem.* **2016**, 94, 424–429.
- [49] R. J. Gillespie, T. E. Peel in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Elsevier, **1971**, pp. 1–24.
- [50] G. A. Olah, G. K. Prakash, J. Sommer, *Science* **1979**, 206, 13–20.
- [51] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quinones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7659–7663.
- [52] G. A. Olah, *Superacid Chemistry*, Wiley-Blackwell, Oxford, **2009**.

- [53] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Q. Wang, X. Li in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [54] J. F. Kögel, A. Y. Timoshkin, A. Schröder, E. Lork, J. Beckmann, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8178–8183.
- [55] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371–380.
- [56] H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.
- [57] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.
- [58] I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531–1534.
- [59] D. G. Gusev, O. V. Ozerov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 634–640.
- [60] S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3902–3908.
- [61] C. G. Krespan, V. A. Petrov, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3269–3302.
- [62] S. A. Solomon, A. Del Grosso, E. R. Clark, V. Bagutski, J. J. W. McDouall, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2012**, *31*, 1908–1916.
- [63] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.
- [64] H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184.
- [65] J. C. L. Walker, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 54–62.
- [66] H. F. T. Klare, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6999–7002.
- [67] D. Roth, H. Wadepohl, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**.
- [68] K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594.
- [69] A. Kraft, J. Beck, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12975–12980.
- [70] A. P. Lathem, Z. M. Heiden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5976–5985.
- [71] a) G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, C. U. Pittman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2997–2998; b) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2413–2429.
- [72] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559–614.
- [73] T. Krah, E. Kemnitz, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 773–796.
- [74] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [75] D. G. Brown, R. S. Drago, T. F. Bolles, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5706–5712.
- [76] A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302–308.
- [77] a) A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7029–7035; b) A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14764–14771.
- [78] J. W. Larson, T. B. McMahon, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4018–4023.
- [79] K. O. Christe, D. a. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. a. Sheehy, J. a. Boat, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 151–153.
- [80] G. Hilt, A. Nödling, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 7071–7075.
- [81] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [82] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631.
- [83] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809–812.
- [84] S. Künzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15123–15130.

- [85] R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4285–4294.
- [86] G. J. P. Britovsek, J. Ugoletti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, 24, 1685–1691.
- [87] M. Fischer, M. C. Wolff, E. Del Horno, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2020**, 39, 3232–3239.
- [88] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1961**, 817.
- [89] a) I. R. Beattie, T. Gilson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2292; b) K. F. Purcell, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 919–924; c) B. Swanson, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1406–1416.
- [90] B. v. Ahsen, B. Bley, S. Proemmel, R. Wartchow, H. Willner, F. Aubke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1225–1234.
- [91] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 1724–1735.
- [92] D. F. Shriver, B. Swanson, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1354–1365.
- [93] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 2098–2105.
- [94] J. R. Gaffen, J. N. Bentley, L. C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Chem* **2019**, 5, 1567–1583.
- [95] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927–942.
- [96] a) F. A. Cotton, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4657–4658; b) F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* **1987**, 6, 1275–1280; c) A. A. G. Tomlinson, M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1671; d) A. P. Gaughan, Z. Dori, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1657–1667; e) K. Shelly, T. Bartczak, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4325–4330; f) U. Thewalt, F. Stollmaier, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 149–152; g) H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1637–1641.
- [97] a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508–3576; b) A. B. A. Rupp, I. Krossing, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2537–2546; c) V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14326–14346; d) K. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11503–11618; e) M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1328–1336; f) S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4685–4693; g) A. J. Rucklidge, D. S. McGuinness, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, J. D. A. Pelletier, M. J. Hanton, P. B. Webb, *Organometallics* **2007**, 26, 2782–2787; h) M. J. Hanton, K. Tenza, *Organometallics* **2008**, 27, 5712–5716.
- [98] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13982–14024.
- [99] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14178–14221.
- [100] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 789–899.
- [101] E.-X. Chen, S. J. Lancaster in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, pp. 707–754.
- [102] I. Krossing in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, pp. 681–705.

- [103] A. Martens, P. Weis, M. C. Krummer, M. Kreuzer, A. Meierhöfer, S. C. Meier, J. Bohnenberger, H. Scherer, I. Riddlestone, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7058–7068.
- [104] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404.
- [105] C. Knapp in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, pp. 651–679.
- [106] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.
- [107] V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853.
- [108] J. Davy, *Phil. Trans. R. Soc.* **1812**, *102*, 352–369.
- [109] K. Hafner, J.-M. Lehn, C. W. Rees, P. von Ragué Schleyer, B. M. Trost, R. Zahradnik, H. Kwart, K. King, *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1977**.
- [110] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev in *Topics in Current Chemistry* (Eds.: F. L. Boschke, M. J. S. Dewar, J. D. Dunitz, K. Hafner, E. Heilbronner, S. Ito, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, K. N. Raymond, C. W. Rees et al.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**, pp. 99–189.
- [111] J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke in *Structure and Bonding* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 29–105.
- [112] S. E. Denmark, G. L. Beutner in *Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis* (Eds.: E. Vedejs, S. E. Denmark), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, pp. 31–54.
- [113] a) G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3605–3613;
b) G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1887–1890.
- [114] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [115] S. Matsukawa, K. Kajiyama, S. Kojima, S. Furuta, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4718–4722.
- [116] S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, *2005*, 1727–1747.
- [117] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950.
- [118] S. E. Denmark, B. M. Eklov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 234–239.
- [119] I. Kalikhman, S. Krivonos, L. Lameyer, D. Stalke, D. Kost, *Organometallics* **2001**, *20*, 1053–1055.
- [120] V. Kingston, B. Gostevskii, I. Kalikhman, D. Kost, *Chem. Commun.* **2001**, 1272–1273.
- [121] D. Kost, V. Kingston, B. Gostevskii, A. Ellern, D. Stalke, B. Walfort, I. Kalikhman, *Organometallics* **2002**, *21*, 2293–2305.
- [122] M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4341–4343.
- [123] W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 757–760.
- [124] J. Roithová, H. Schwarz, D. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9995–9999.
- [125] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [126] S. Diez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [127] a) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842; b) D. P. Curran, A. Solovyeu, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- [128] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.

- [129] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841–861.
- [130] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420–1422; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. S. Iii, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069–1072; c) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 432–435.
- [131] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14970–14971.
- [132] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686.
- [133] a) M. Terada, M. Kouchi, *Tetrahedron* **2006**, 62, 401–409; b) R. Córdoba, J. Plumet, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6157–6159; c) T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1469–1481.
- [134] C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12256–12264.
- [135] a) C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, 341, 1374–1377; b) M. Pérez, L. J. Hounjet, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18308–18310.
- [136] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6538–6541.
- [137] M. Mehta, Garcia De La Arada, Isaac, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, 35, 1030–1035.
- [138] J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16321–16323.
- [139] F. D. Henne, A. T. Dickschat, F. Hennersdorf, K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 6849–6861.
- [140] B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965.
- [141] Y. N. Lebedev, U. Das, O. Chernov, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9280–9289.
- [142] a) A. P. Singh, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, J.-P. Demers, V. Chevelkov, A. Lange, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7574–7576; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Z. Naturforsch. B* **2013**, 68b, 445–452; c) R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, G. Tavcar, S. Merkel, D. Stalke, *Organometallics* **2009**, 28, 6374–6377; d) F. Uhlemann, R. Köppe, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1658–1664.
- [143] T. Böttcher, S. Steinhauer, L. C. Lewis-Alleyne, B. Neumann, H.-G. Stammeler, B. S. Bassil, G.-V. Rösenthaller, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 893–899.
- [144] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 841–859.
- [145] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239–2246.
- [146] a) M. E. Garner, S. Hohloch, L. Maron, J. Arnold, *Organometallics* **2016**, 35, 2915–2922; b) K. R. Meihaus, S. G. Minasian, W. W. Lukens, S. A. Kozimor, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6056–6068; c) M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2554–2563.
- [147] A. Röther, R. Kretschmer, *J. Organomet. Chem.* **2020**, 918, 121289.
- [148] G. Tan, T. Szilvási, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9732–9742.
- [149] a) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7147–7150; b) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5004–5007.

- [150] J. F. Binder, A. Swidan, M. Tang, J. H. Nguyen, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7741–7744.
- [151] A. Huffer, B. Jeffery, B. J. Waller, A. A. Danopoulos, *C. R. Chim.* **2013**, 16, 557–565.
- [152] F. D. Henne, E. M. Schnöckelborg, K. O. Feldmann, J. Grunenberg, R. Wolf, J. J. Weigand, *Organometallics* **2013**, 32, 6674–6680.
- [153] Y. Takeuchi, T. Takayama in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **1998**, pp. 267–354.
- [154] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [155] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.
- [156] C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 7705–7714.
- [157] J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 765–774.
- [158] M. Mehta, T. C. Johnstone, J. Lam, B. Bagh, A. Hermannsdorfer, M. Driess, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 14149–14157.
- [159] K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 331–337.
- [160] M. A. Tius, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6605–6634.
- [161] C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *RSC Adv.* **2013**, 3, 20391.
- [162] S. S. Chitnis, F. Krischer, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 6543–6546.
- [163] S. S. Chitnis, J. H. W. LaFortune, H. Cummings, L. L. Liu, R. Andrews, D. W. Stephan, *Organometallics* **2018**, 37, 4540–4544.
- [164] J. J. Jennings, B. W. Wigman, B. M. Armstrong, A. K. Franz, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 15845–15853.
- [165] M. H. Holthausen, R. R. Hiranandani, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2016–2021.
- [166] A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13568–13572.
- [167] Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Y. Su, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11343–11346.
- [168] M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 29, 4778.
- [169] A. Hermannsdorfer, D. W. Stephan, M. Driess, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13523–13526.
- [170] N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4753–4758.
- [171] A. M. Tondreau, Z. Benko, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1545–1554.
- [172] M. F. Silva Valverde, E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 9400–9408.
- [173] K. Schwedtmann, M. H. Holthausen, C. H. Sala, F. Hennersdorf, R. Frohlich, J. J. Weigand, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1409–1412.
- [174] A. Doddi, D. Bockfeld, M. K. Zaretske, C. Kleeberg, T. Bannenberg, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 15859–15864.
- [175] J. B. Waters, T. A. Everitt, W. K. Myers, J. M. Goicoechea, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6981–6987.

- [176] a) A. Beil, R. J. Gilliard, H. Grutzmacher, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2044–2052; b) Y. Wang, H. P. Hickox, Y. Xie, P. Wei, D. Cui, M. R. Walter, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5746–5748.
- [177] a) S. Burck, K. Götz, M. Kaupp, M. Nieger, J. Weber, Schmedt auf der Günne, Jörn, D. Gudat, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10763–10774; b) S. Duangthai, G. A. Webb, *Organ. Magnet. Res.* **1983**, 21, 199–202; c) A. H. Cowley, W. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1917–1921.
- [178] O. Back, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 369–373.
- [179] A. L. Spek, *Acta. Cryst. C* **2015**, 71, 9–18.
- [180] a) H. Bruhns, H. Kreckel, D. W. Savin, D. G. Seely, C. C. Havener, *Phys. Rev. A* **2008**, 77, 64702; b) C. H. Liu, L. Liu, J. G. Wang, *Phys. Rev. A* **2014**, 90.
- [181] J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 4034–4035.
- [182] D. Kummer, H. Köster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 402, 297–304.
- [183] a) T. Breiding, J. Henker, C. Fu, Y. Xiang, S. Glöckner, P. Hofmann, K. Harms, E. Meggers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 2924–2933; b) C. Fu, K. Harms, L. Zhang, E. Meggers, *Organometallics* **2014**, 33, 3219–3222; c) J. Henker, J. Wirmer-Bartoschek, L. E. Bendel, Y. Xiang, C. Fu, K. Harms, H. Schwalbe, E. Meggers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 5161–5170; d) D. M. Peloquin, T. A. Schmedake, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 323, 107–119.
- [184] B. Suthar, A. Aldongarov, I. S. Irgibaeva, M. Moazzen, B. T. Donovan-Merkert, J. W. Merkert, T. A. Schmedake, *Polyhedron* **2012**, 31, 754–758.
- [185] A. P. M. Robertson, J. N. Friedmann, H. A. Jenkins, N. Burford, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7979–7981.
- [186] a) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 370–374; b) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6047–6048; c) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6040–6046.
- [187] A. E. Waked, S. S. Chitnis, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 8971–8974.
- [188] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995–2001.
- [189] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669–681.
- [190] A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23132–23136.
- [191] A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 23332–23336.
- [192] A. Sekiguchi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1144–1146.
- [193] a) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2915–2927; b) E. Brendler, E. Wächter, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, 28, 5459–5465; c) R. Gericke, D. Gerlach, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, 28, 6831–6834.
- [194] R. Damrauer, R. A. Simon, B. Kanner, *Organometallics* **1988**, 7, 1161–1164.
- [195] S. E. Johnson, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3182–3189.
- [196] a) K. A. Al-Farhan, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, 22, 687–689; b) T. S. Cameron, B. Dahlén, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1737–1751.
- [197] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, 29, 241–249.
- [198] F. Ebner, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17409–17412.

- [199] 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.
- [200] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4324–4334.
- [201] H. H. Karsch, F. Bienlein, A. Sladek, M. Heckel, K. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5160–5161.
- [202] a) T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1578–1587; b) G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1546–1548.
- [203] a) I. Kalikhman, S. Krivonos, D. Stalke, T. Kottke, D. Kost, *Organometallics* **1997**, 16, 3255–3257; b) I. Kalikhman, B. Gostevskii, V. Kingston, S. Krivonos, D. Stalke, B. Walfort, T. Kottke, N. Kocher, D. Kost, *Organometallics* **2004**, 23, 4828–4835.
- [204] G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *Organometallics* **1984**, 3, 1337–1340.
- [205] J. E. Radcliffe, J. J. Dunsford, J. Cid, V. Fasano, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2017**, 36, 4952–4960.
- [206] 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; c) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1384–1387.
- [207] B. Deppisch, B. Gladrow, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 42–52.
- [208] A. D. Dilman, V. V. Levin, A. A. Korlyukov, P. A. Belyakov, M. I. Struchkova, M. Y. Antipin, V. A. Tartakovsky, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1005–1019.
- [209] J. Sweeney, G. Perkins, E. Aguilar, M. A. Fernández-Rodríguez in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [210] L. Ratjen, M. van Gemmeren, F. Pesciaoli, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8765–8769.
- [211] K. K. Johri, Y. Katsuhara, D. D. DesMarteau, *J. Fluor. Chem.* **1982**, 19, 227–242.
- [212] A. R. Bassindale, J. Jiang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, C3–C5.
- [213] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7657–7668.
- [214] B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8219–8226.
- [215] K. O. Jeon, J. H. Jun, J. S. Yu, C. K. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, 40, 763–771.
- [216] A. Matsumoto, S. Tsuchiya, Y. Hagiwara, K. Ishikawa, H. Koshima, T. Asahi, K. Soai, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 526–528.
- [217] P. D. Vaz, M. Nolasco, N. Fonseca, A. M. Amado, A. M. A. d. Costa, V. Félix, M. G. B. Drew, B. J. Goodfellow, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3027–3034.
- [218] L. Omann, Z.-W. Qu, E. Irran, H. F. T. Klare, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8301–8305.
- [219] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2001**, 1196–1200.
- [220] a) D. Reiter, R. Holzner, A. Porzelt, P. Frisch, S. Inoue, *Nat. Chem.* **2020**; b) T. Abe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4228–4229.
- [221] A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stammmler, H.-G. Stammmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1326–1334.

- [222] S. Y. Matsuzaki, M. Gotoh, A. Kuboyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *142*, 127–139.
- [223] L. E. Longobardi, L. Liu, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2500–2503.
- [224] H. Fleischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 393–404.
- [225] A. Y. Timoshkin, T. N. Sevast'yanova, E. I. Davydova, A. V. Suvorov, H. F. Schaefer, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 765–775.
- [226] E. I. Davydova, A. Y. Timoshkin, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, G. Frenking, *J. Mol. Struct.* **2006**, *767*, 103–111.
- [227] N. J. Hora, B. M. Wahl, C. Soares, S. A. Lara, J. R. Lanska, J. A. Phillips, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1157*, 679–692.
- [228] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [229] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [230] Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [231] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [232] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [233] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [234] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [235] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656–5667.
- [236] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [237] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [238] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024–11031.
- [239] a) K. George, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, G. Sanderson, M. Webster, W. Zhang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1584–1593; b) V. A. Bain, R. C. G. Killeen, M. Webster, *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 156–159.
- [240] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431; b) J. Burdeniuc, B. Jedicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154.
- [241] a) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320–330; b) E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315–8359; c) M. Bassetto, S. Ferla, F. Pertusati, *Future Med. Chem.* **2015**, *7*, 527–546.
- [242] K. P. Shine, W. T. Sturges, *Science* **2007**, *315*, 1804–1805.
- [243] J.-D. Hamel, J.-F. Paquin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10224–10239.
- [244] C. Douvris, E. S. Stoyanov, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2007**, 1145–1147.
- [245] D. A. Straus, C. Zhang, T. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C13–C17.
- [246] T. R. Forbus, S. L. Taylor, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4156–4159.
- [247] K. Thorshaug, O. Swang, I. M. Dahl, A. Olafsen, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9801–9804.
- [248] A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1641–1650.
- [249] H.-G. Horn, D. Kuczkowiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1083–1084.
- [250] U. Niemann, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 202–206.
- [251] K. Takeuchi, T. Moriyama, T. Kinoshita, H. Tachino, K. Okamoto, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1395–1398.
- [252] M. G. Davlieva, S. V. Lindeman, I. S. Neretin, J. K. Kochi, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1568.

- [253] F. Effenberger, G. Epple, J. K. Eberhard, U. Bühler, E. Sohn, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1183–1194.
- [254] A. Kethe, A. F. Tracy, D. A. Klumpp, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4545–4549.
- [255] F. WANG, J. HU, *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 93–98.
- [256] V. A. Petrov, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *73*, 17–19.
- [257] a) G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5801–5810; b) R. G. Kinney, B. A. Arndtsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5085–5089.
- [258] a) R. Damrauer, J. A. Hankin, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1137–1160; b) D. J. Hajdasz, Y. Ho, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10751–10760.
- [259] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
- [260] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238.
- [261] A. Alherz, C.-H. Lim, J. T. Hynes, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 1278–1288.
- [262] H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4076–4083.
- [263] S. L. Broman, S. L. Brand, C. R. Parker, M. Å. Petersen, C. G. Tortzen, A. Kadziola, K. Kilså, M. B. Nielsen, *Arkivoc* **2011**, *2011*, 51–67.
- [264] A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, *81*, 164–176.
- [265] a) K. M. Harmon, A. B. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 865–871; b) K. M. Harmon, A. B. Harmon, F. E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5511–5515; c) K. M. Harmon, F. E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 539–542.
- [266] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147–7150.
- [267] a) F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8420–8423; b) F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8570–8574.
- [268] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49–54.
- [269] M. Weidenbruch, K.-L. Thom, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 177–185.
- [270] a) S. J. Aspin, S. Taillemaud, P. Cyr, A. B. Charette, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13833–13837; b) S. J. Aspin, S. Taillemaud, P. Cyr, A. B. Charette, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14037–14041.
- [271] N. Hurkes, S. Spirk, F. Belaj, R. Pietschnig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2631–2636.
- [272] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [273] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [274] G. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [275] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K.

- Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09 Rev. A.02*, Wallingford CT, **2016**.
- [276] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji et al., *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, **2016**.
- [277] G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.

VII. Anhang

10. Anhang zu Kapitel 3

Die experimentellen Daten zu den Verbindungen **1**[OTf]₂, **3**[OTf], **4a**[OTf] und **4c**[OTf] wurden bereits einschließlich der NMR-Spektren in der Literatur veröffentlicht.^[169]

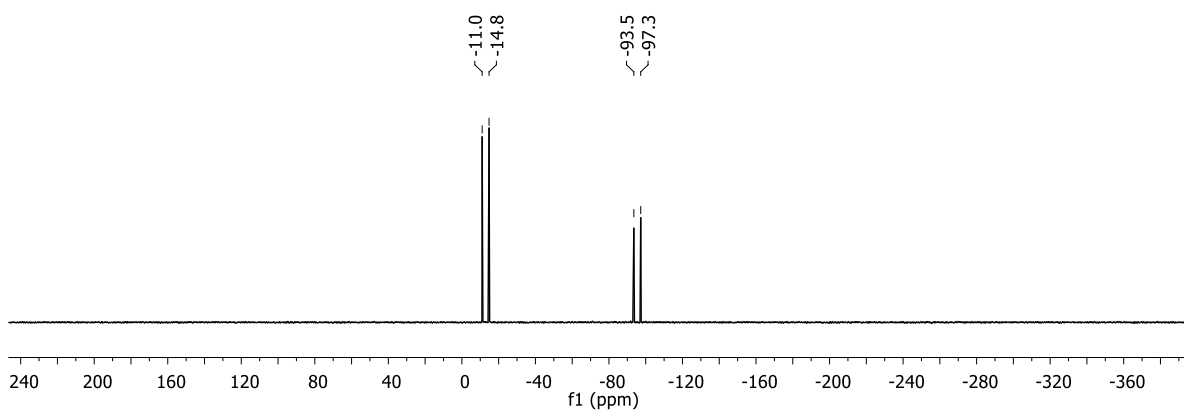


Abbildung 10.1: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **5** in C₆D₆.

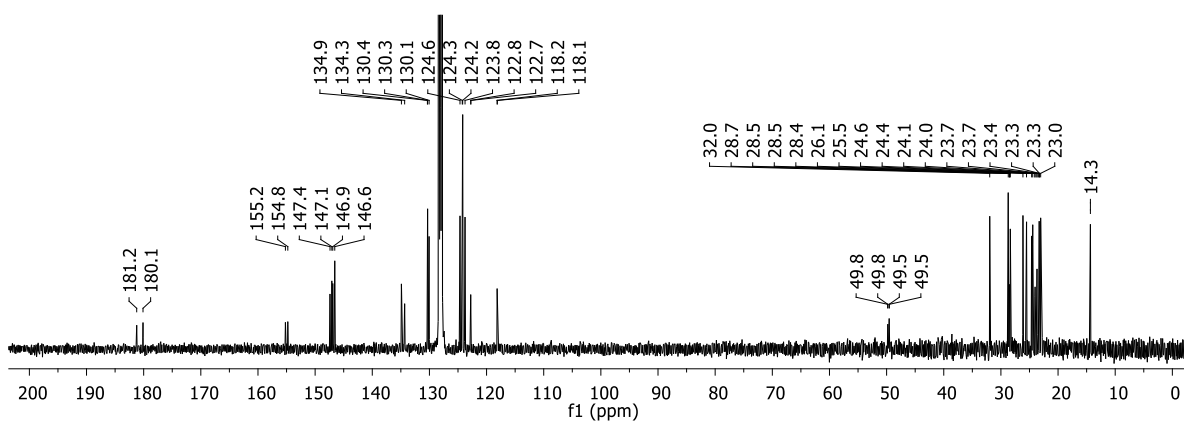


Abbildung 10.2: ¹³C-NMR-Spektrum von **5** in C₆D₆.

11. Anhang zu Kapitel 4

Die experimentellen Daten zu den Verbindungen $7[\text{OTf}]_2$, $8[\text{OTf}]_2$, $9[\text{OTf}]_2$, $10[\text{OTf}]_3$, $11[\text{OTf}]_3$ und $12[\text{OTf}]_3$ wurden bereits einschließlich der NMR-Spektren in der Literatur veröffentlicht.^[190,191]

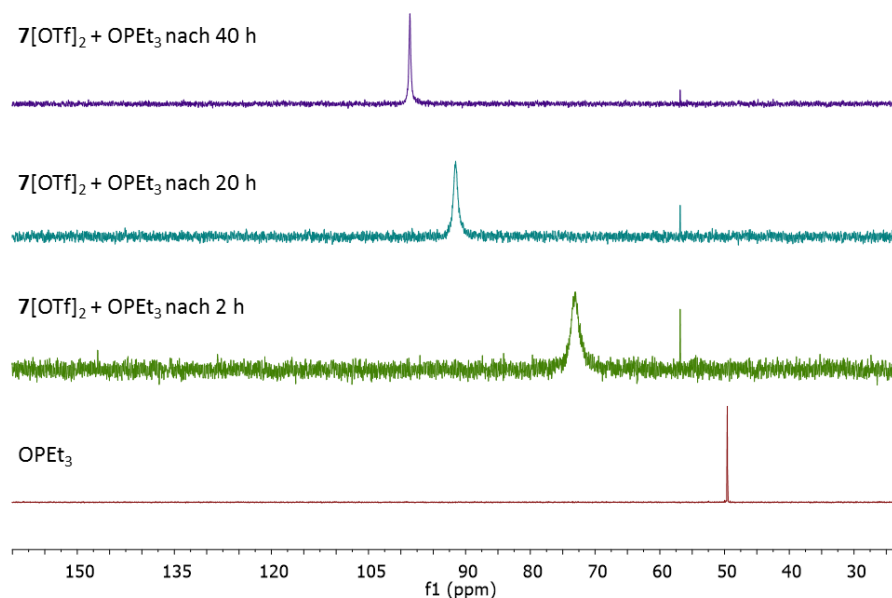


Abbildung 11.1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zum Verlauf der Reaktion von OPET_3 mit $7[\text{OTf}]_2$ und die Referenzprobe von OPET_3 in CD_3CN .

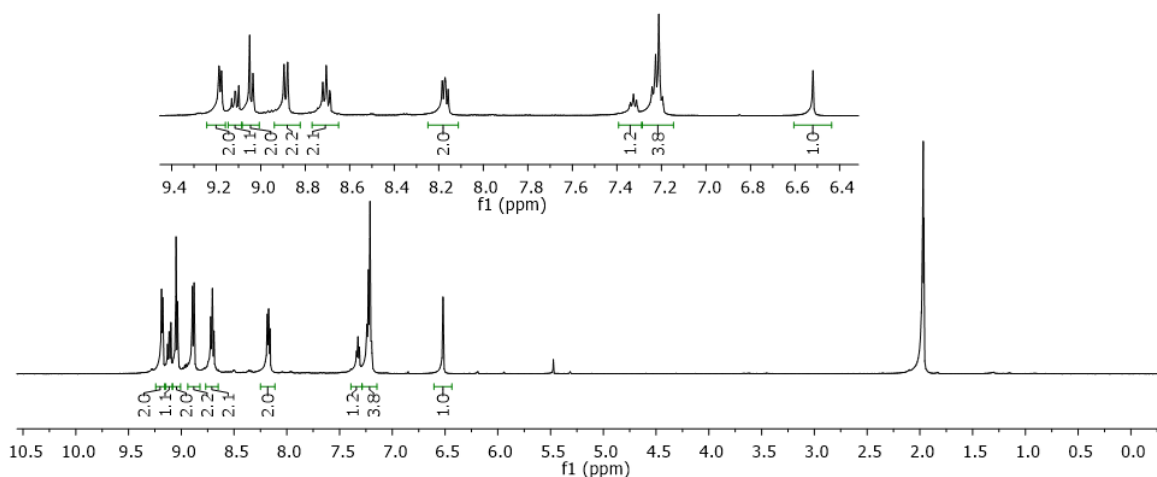


Abbildung 11.2: ^1H -NMR-Spektrum von $[10(\text{H})][\text{OTf}]_2$ in CD_3CN .

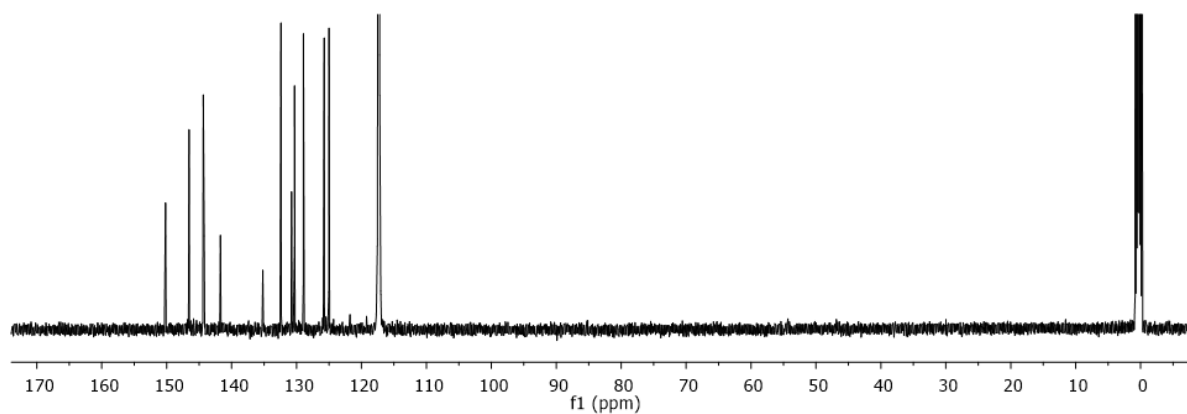


Abbildung 11.3: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\mathbf{10}(\text{H})][\text{OTf}]_2$ in CD_3CN .

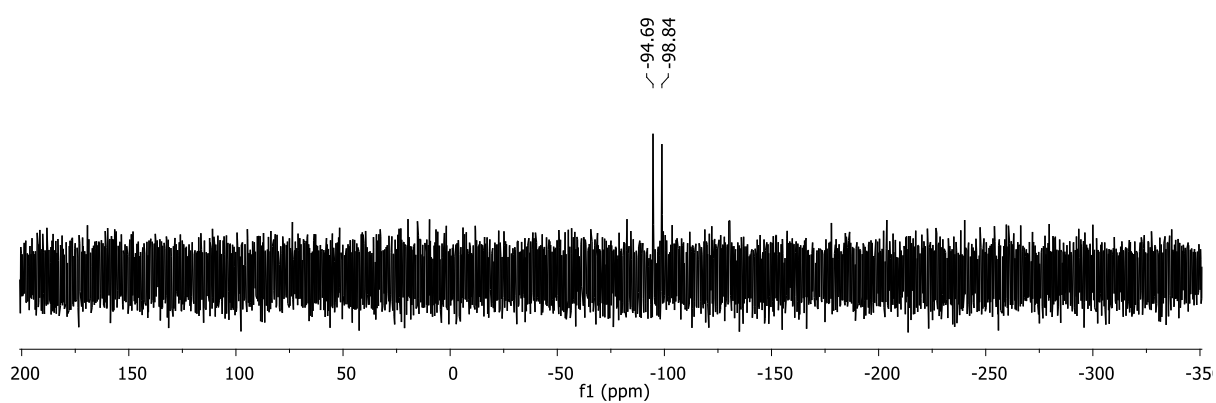


Abbildung 11.4: ^{29}Si -DEPT-NMR-Spektrum von $[\mathbf{10}(\text{H})][\text{OTf}]_2$ in CD_3CN (^1H -gekoppelt).

Tabelle 11.1: Ausführliche Auflistung der mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelten Größen zur Bestimmung der Fluoridionenaffinitäten (FIA) in Kapitel 4.

Me3Si+	307.2	-409.4691245	-1075061.2	-1074754.0				TMS-anchor	952.5	
								hartree to kj mol	2625.5	
Me3SiF	320.4	-509.827756	-1338552.8	-1338232.3			deltaH_solv [h]	deltaH_solv [kJ mol-1]	H (F- gas) H (F- DCM)	
						F- Anion	-0.126862	-333.076181	-99.68647 -99.81334	
Verbindung	total thermal correction [kJ mol-1]	electr. energy sp [hartree]	electr. energy sp [kJ mol-1]	electr. Energy + thermal correction	dH	FIA	H B3LYP/def2svp gas	H B3LYP/def2svp CPCM DCM	Diff_solv [kJ mol-1]	FIA_solv
Ph2Si_2+	508.1	-753.1469903	-1977387	-1976879	-506.1	1458.6	-751.506617	-751.740605	-614.3	672.8
Ph2SiF_+	523.2	-853.6991206	-2241387	-2240864			-851.811211	-851.872753	-161.6	
7_2+	1158.9	-1497.259852	-3931055.7	-3929896.9	18.1	934.4	-1493.615846	-1493.801806	-488.2	262.5
7(F)_+	1168.7	-1597.610295	-4194525.8	-4193357.1			-1593.723814	-1593.780749	-149.5	
(C12H8)Si_2+	446.0	-751.9044853	-1974125.2	-1973679.3	-588.7	1541.2	-750.293863	-750.525579	-608.4	767.0
(C12H8)SiF_+	463.1	-852.4888262	-2238209.4	-2237746.3			-850.621125	-850.684851	-167.3	
8_2+	1099.8	-1496.060449	-3927906.7	-3926806.9	-29.8	982.3	-1492.436981	-1492.625256	-494.3	305.8
8(F)_+	1109.1	-1596.428961	-4191424.2	-4190315.1			-1592.566388	-1592.623858	-150.9	
(CH2)3Si_2+	220.6	-407.0401159	-1068683.8	-1068463.2	-669.9	1622.4	-406.320894	-406.631026	-814.3	691.0
(CH2)3SiF_+	238.8	-507.6558216	-1332850.4	-1332611.5			-506.689501	-506.771727	-215.9	
9_2+	879.3	-1151.229249	-3022552.4	-3021673.1	-47.9	1000.4	-1148.506969	-1148.707073	-525.4	296.1
9(F)_+	886.5	-1251.603849	-3286085.9	-3285199.4			-1248.641784	-1248.700489	-154.1	
PhSi_3+	240.3	-520.2724083	-1365975.2	-1365734.9	-998.5	1951.0	-519.283584	-519.887837	-1586.5	763.9
PhSiF_2+	259.3	-621.0135243	-1630471.0	-1630211.7			-619.774883	-620.053877	-732.5	
10_3+	902.9	-1,264.667095	-3320383.5	-3319480.6	-569.3	1521.8	-1261.663781	-1262.100198	-1145.8	563.0
10(F)_2+	916.1	-1365.242579	-3584444.4	-3583528.3			-1361.999179	-1362.197255	-520.0	
CySi_3+			Es wurde keine Minimumsgeometrie für Cyclohexyl-Si_3+ gefunden.							
11_3+	1085.6	-1268.286195	-3329885.4	-3328799.8	-589.0	1541.5	-1265.21486	-1265.657826	-1163.0	566.2
11(F)_2+	1101.2	-1368.870082	-3593968.4	-3592867.2			-1365.558942	-1365.75727	-520.7	
m-XylSi_3+	383.6	-599.1232444	-1572998.1	-1572614.5	-938.0	1890.5	-597.901982	-598.466222	-1481.4	767.2
m-XylSiF_2+	410.6	-699.8444145	-1837441.5	-1837030.9			-698.361365	-698.624647	-691.2	
12_3+	1053.4	-1343.438424	-3527197.6	-3526144.2	-566.5	1519.0	-1340.195998	-1340.625005	-1126.4	564.4
12(F)_2+	1068.8	-1444.013638	-3791257.8	-3790189.0			-1440.531736	-1440.724037	-504.9	
SF5	50.7	-740.4712534	-1944107	-1944057	452.4	500.1	-739.156175	-739.1631	-18.2	338.1
SbF6 -	59.5	-840.6558774	-2207142	-2207083			-839.093926	-839.166014	-189.3	

Untersuchung der unterschiedlichen Isomere von [11(F)(OTf)]⁺ mithilfe von DFT-Berechnungen:

Die Berechnungen wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket durchgeführt.^[275] Für die Geometrieoptimierungen und Thermochemie (B3LYP^[228–231]-D3^[233]/def-SVP^[234]) wurde die Solvation in Acetonitril mithilfe von IEFPCM^[277] miteinbezogen.

Berechnete Atomkoordinaten:

[11(F)(OTf)]⁺ mit F in äquatorialer Position

E(B3LYP-D3) = -2326.796507 E_h

Sum of electronic and thermal Enthalpies = -2326.766433 E_h

Sum of electronic and thermal Free Energies = -2326.856882 E_h

Number of imaginary frequencies 0

S	-2.20411	-0.77807	0.12675
O	-2.80222	0.23311	1.00357
O	-1.06584	-0.20525	-0.74425
O	-1.86940	-2.08793	0.69308
F	-2.93327	-1.93300	-2.13161
F	-4.53764	-1.62317	-0.70557

F	-3.75454	0.05288	-1.83810
C	-3.44217	-1.09095	-1.23950
Si	0.68606	0.49674	-0.39620
N	0.37715	0.10136	1.44740
N	1.23482	-1.37231	-0.39240
N	-0.26407	2.12623	0.10714
C	1.22407	-1.98123	0.82066
C	0.74210	-1.10621	1.90507
C	2.03417	-3.36499	-1.41699
H	2.34246	-3.88416	-2.32485
C	-0.15033	1.06514	2.21931
C	-0.53577	2.25094	1.43208
C	0.61318	-1.39322	3.26380

H	0.90316	-2.36451	3.66230
C	-0.30174	0.84121	3.58746
H	-0.72492	1.60520	4.23819
C	1.62379	-2.03594	-1.48989
H	1.59473	-1.47867	-2.42702
C	-0.60534	3.09047	-0.75756
H	-0.37242	2.90322	-1.80652
C	2.91813	2.20260	-1.15428
H	3.10109	1.58795	-2.05265
H	2.13967	2.92980	-1.43714
C	-1.23035	4.25721	-0.32170
H	-1.50150	5.02593	-1.04581
C	-1.14721	3.39632	1.93297
H	-1.35774	3.48937	2.99792
C	1.62991	-3.30465	0.96280
H	1.62086	-3.78294	1.94168
C	4.84363	1.07868	0.78345
H	4.65259	1.69205	1.68335
H	5.63311	0.35765	1.05554
C	2.42589	1.29012	-0.00978
H	2.24540	1.94636	0.86337
C	0.09202	-0.40020	4.10082
H	-0.01958	-0.60058	5.16766
C	2.03977	-4.00434	-0.17507
H	2.35836	-5.04477	-0.09003
C	4.20401	2.95334	-0.78080
H	3.98700	3.64788	0.05202
H	4.53646	3.57496	-1.62979
C	3.55666	0.32804	0.41082
H	3.25382	-0.29374	1.26935
H	3.77953	-0.37006	-0.41624
C	5.31540	1.98841	-0.35521
H	5.60339	1.36400	-1.22135
H	6.21889	2.54573	-0.05504
C	-1.49679	4.41343	1.04021
H	-1.98212	5.31895	1.40865
F	0.70009	0.72282	-2.04108

[11(F)(OTf)]⁺ mit OTf in äquatorialer Position

E(B3LYP-D3) = -2326.796264 E_h

Sum of electronic and thermal Enthalpies = -2326.766381 E_h

Sum of electronic and thermal Free Energies = -2326.855519 E_h

Number of imaginary frequencies 0

S	1.98178	-1.34612	-1.01928
O	2.77047	-0.40848	-1.81373
O	1.04069	-0.60974	-0.00155
O	1.31807	-2.48102	-1.65374
F	2.44499	-2.79987	1.13411
F	4.05829	-2.78850	-0.31665
F	3.71842	-1.05281	0.94084
C	3.13408	-2.04796	0.28113
Si	-0.40200	0.44780	-0.22201

N	-1.93474	1.53209	-0.56534
N	-1.76949	-0.97776	-0.27436
N	0.51313	2.19092	-0.46088
C	-3.03608	-0.53410	-0.48455
C	-3.13177	0.93183	-0.63639
C	-2.56036	-3.22053	-0.13252
H	-2.33044	-4.27691	0.00897
C	-1.75574	2.85491	-0.70058
C	-0.33182	3.24157	-0.63463
C	-4.27866	1.70372	-0.83327
H	-5.26340	1.24178	-0.88814
C	-2.86362	3.68222	-0.89687
H	-2.74789	4.75972	-1.00631
C	-1.52878	-2.28374	-0.09859
H	-0.49066	-2.57426	0.05443
C	1.83717	2.38704	-0.40920
H	2.46054	1.50062	-0.30199
C	0.80084	0.54635	2.48172
H	1.03841	-0.53063	2.47799
H	1.64600	1.04041	1.97784
C	2.38505	3.66467	-0.51920
H	3.46740	3.78966	-0.47709
C	0.15086	4.54339	-0.74498
H	-0.53665	5.37792	-0.87937
C	-4.11181	-1.41756	-0.52874
H	-5.12324	-1.04949	-0.69837
C	-1.76701	0.57107	3.92858
H	-2.02710	1.64579	3.93579
H	-2.58944	0.04533	4.44294
C	-0.51839	0.77651	1.71148
H	-0.72369	1.86257	1.76825
C	-4.12938	3.08905	-0.95791
H	-5.01059	3.71410	-1.11130
C	-3.86706	-2.78173	-0.35036
H	-4.69362	-3.49379	-0.38238
C	0.71199	1.03706	3.93310
H	0.56448	2.13308	3.93773
H	1.66655	0.84599	4.45269
C	-1.67502	0.09362	2.47133
H	-2.64444	0.28283	1.98316
H	-1.52887	-1.00149	2.46307
C	-0.44695	0.36771	4.67810
H	-0.24283	-0.71584	4.76333
H	-0.52397	0.75563	5.70794
C	1.53100	4.75573	-0.68315
H	1.93255	5.76701	-0.76833
F	-0.24788	0.23596	-1.89334

[11(F)(OTf)]⁺ mit Cyclohexyl-Gruppe in äquatorialer Position

E(B3LYP-D3) = -2326.788558 E_h

Sum of electronic and thermal Enthalpies = -2326.758388 E_h

Sum of electronic and thermal Free Energies =				H	-1.07815	3.46719	1.74189
-2326.84864 E _h				C	-3.98844	-0.34633	1.64920
Number of imaginary frequencies 0				H	-4.98942	-0.06366	1.32221
S	-0.10354	-1.72112	-1.09034	C	-2.47910	-1.70088	2.94416
O	-0.96259	-2.57302	-0.26676	H	-2.28809	-2.51209	3.64556
O	-0.29137	-0.21501	-0.76484	C	4.09736	-0.10723	0.21940
O	1.30689	-2.07282	-1.25404	H	4.74894	-0.85264	0.67375
F	-0.17724	-0.84224	-3.57606	C	-1.51087	3.68846	-2.19096
F	-0.83628	-2.89319	-3.31921	H	-0.54609	4.20407	-2.35574
F	-2.12486	-1.25538	-2.71421	H	-1.97061	3.56100	-3.18567
C	-0.86628	-1.67170	-2.79940	C	-0.65797	2.43473	-0.13749
Si	0.01279	0.85486	0.72132	H	0.27407	3.02289	-0.22369
N	0.78697	-0.69579	1.65130	C	1.91715	-2.60011	3.25488
N	1.92890	0.91251	0.06127	H	2.36880	-3.35984	3.89477
N	-1.63053	-0.00509	1.47494	C	4.57556	0.74422	-0.77782
C	2.76290	-0.00557	0.60677	H	5.61576	0.68121	-1.10205
C	2.11038	-0.89034	1.58437	C	-1.78530	4.70956	0.10154
C	3.70056	1.65989	-1.36172	H	-0.82249	5.24815	0.02349
H	4.02362	2.33227	-2.15690	H	-2.43749	5.32316	0.74601
C	-0.00300	-1.39063	2.48191	C	-1.23744	2.31503	-1.56268
C	-1.42100	-1.02477	2.34225	H	-0.55932	1.73829	-2.20959
C	2.71947	-1.85975	2.38291	H	-2.17501	1.73059	-1.54083
H	3.79378	-2.03039	2.33521	C	-2.39523	4.56357	-1.29664
C	0.53971	-2.37064	3.31371	H	-3.39532	4.09891	-1.20874
H	-0.09241	-2.94304	3.99100	H	-2.54865	5.55391	-1.75756
C	2.38168	1.71226	-0.91590	C	-3.78528	-1.34529	2.60152
H	1.67469	2.41266	-1.35641	H	-4.63194	-1.86347	3.05526
C	-2.88146	0.29967	1.10347	F	0.39193	1.65169	2.15308
H	-2.99808	1.07156	0.34723				
C	-1.54644	3.34112	0.75529				
H	-2.53156	2.88278	0.93993				

Quantenchemische Untersuchung der Reaktion von [10(OTf)₂]⁺ und [11(OTf)₂]⁺ mit Et₃SiH

Die Berechnungen wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket durchgeführt.^[275] Für die Geometrieoptimierungen und Thermochemie (B3LYP^[228–231]-D3^[233]/def-SVP^[234]) wurde die Solvation in Acetonitril mithilfe von IEFPCM^[277] miteinbezogen.

Berechnete Atomkoordinaten:

[11(H)(OTf)]⁺			
E(B3LYP-D3) = -2227.547941 E _h			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -2227.518461 E _h			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -2227.608192 E _h			
Number of imaginary frequencies 0			
S	-2.51463	-0.23822	0.05377
O	-2.73767	0.95413	0.88201
O	-1.34973	-0.06957	-0.93268
O	-2.51032	-1.54782	0.71820
F	-3.76932	-1.29173	-2.01997
F	-5.07032	-0.44858	-0.50325
F	-3.98074	0.85993	-1.84662
C	-3.92906	-0.28290	-1.16846
Si	0.64059	0.13018	-0.74401
N	0.30604	0.03140	1.14991
N	0.62459	-1.82151	-0.51128
N	0.21379	2.02015	-0.38511
C	0.50028	-2.26437	0.76309
C	0.33809	-1.17374	1.74053
C	0.79351	-4.05982	-1.30174
H	0.90621	-4.74161	-2.14509
C	0.11381	1.17812	1.82062
C	0.03555	2.34174	0.92001
C	0.20538	-1.26803	3.12583
H	0.23022	-2.23494	3.62675
C	-0.01955	1.15254	3.20879
H	-0.17114	2.07125	3.77392
C	0.76365	-2.68538	-1.52515
H	0.84884	-2.25603	-2.52515
C	0.12358	2.95614	-1.33805
H	0.25525	2.62085	-2.36846
C	3.20105	0.87045	-1.80307
H	3.11630	0.05856	-2.54978
H	2.65048	1.72891	-2.22469
C	-0.13544	4.28758	-1.01921
H	-0.20531	5.02934	-1.81532
C	-0.22114	3.65411	1.30858
H	-0.36432	3.90124	2.35996
C	0.52454	-3.62504	1.05779
H	0.42456	-3.96964	2.08637
C	4.85521	-0.37526	0.30392
H	4.92778	0.43959	1.04779
H	5.41617	-1.23074	0.71715
C	2.56004	0.40616	-0.47932
H	2.64046	1.24731	0.23594
C	0.03329	-0.08694	3.85532
H	-0.07132	-0.13403	4.94047
C	0.67349	-4.53348	0.00743
H	0.69182	-5.60550	0.21171
C	4.68080	1.24239	-1.63172
H	4.75401	2.12743	-0.97306
H	5.11255	1.53614	-2.60374
C	3.37764	-0.75379	0.12156

H	2.96526	-1.06710	1.09526
H	3.31977	-1.63624	-0.54091
C	5.48109	0.08908	-1.01595
H	5.49733	-0.75936	-1.72522
H	6.53138	0.38845	-0.86043
C	-0.30575	4.63961	0.32184
H	-0.51130	5.67470	0.60057
H	0.55475	0.16450	-2.23032

[11(OTf)₂]⁺			
E(B3LYP-D3) = -3187.872515 E _h			
Sum of electronic and thermal Enthalpies = -3187.835002 E _h			
Sum of electronic and thermal Free Energies = -3187.942526 E _h			
Number of imaginary frequencies 0			
S	3.03608	1.06715	-0.26381
O	3.64183	1.87997	-1.31154
O	2.94301	1.57690	1.10419
O	1.69352	0.44963	-0.75230
F	3.96618	-1.16613	-1.32571
F	5.32186	-0.18873	0.05745
F	3.60290	-1.27883	0.80897
C	4.05743	-0.50473	-0.17958
S	-2.65301	-1.25165	0.45886
O	-2.24159	-2.11403	1.56396
O	-1.77393	0.03839	0.38308
O	-2.87554	-1.82805	-0.86589
F	-4.57818	0.49461	0.03969
F	-5.19482	-1.29722	1.09682
F	-4.05047	0.23177	2.12716
C	-4.23654	-0.38908	0.96868
Si	-0.06618	0.37248	-0.14646
N	0.29352	-1.53377	-0.35684
N	-0.68070	0.08086	-2.01105
N	0.49012	-0.11564	1.72573
C	-0.39996	-1.13079	-2.55012
C	0.20994	-2.06045	-1.58925
C	-1.86402	0.68838	-3.99298
H	-2.47187	1.42644	-4.51670
C	0.77870	-2.21880	0.68789
C	0.82465	-1.41528	1.91610
C	0.62914	-3.36886	-1.82286
H	0.57121	-3.80406	-2.81938
C	1.20277	-3.53799	0.52672
H	1.60017	-4.10268	1.36848
C	-1.43721	0.95142	-2.69357
H	-1.71433	1.87033	-2.18389
C	0.46465	0.71699	2.77839
H	0.18042	1.74996	2.59476
C	-1.49010	2.83900	0.65696
H	-2.28571	2.78323	-0.10768
H	-1.85423	2.22416	1.49367
C	0.79002	0.29013	4.06272
H	0.75632	1.00349	4.88648

Anhang

C	1.17092	-1.90939	3.17052
H	1.43811	-2.95791	3.29487
C	-0.77597	-1.45464	-3.85012
H	-0.53476	-2.43143	-4.26777
C	0.53794	4.61614	-0.57656
H	1.33147	4.61765	0.19313
H	0.90003	5.24948	-1.40369
C	-0.17463	2.27344	0.07826
H	0.60267	2.41023	0.84989
C	1.12706	-4.10827	-0.74574
H	1.46326	-5.13457	-0.90137
C	-1.50522	-0.52039	-4.58980
H	-1.81487	-0.75086	-5.61064
C	-1.31493	4.29299	1.11946
H	-0.62042	4.30907	1.98037
H	-2.27675	4.68734	1.48802
C	0.32710	3.17999	-1.07620
H	1.25661	2.79673	-1.51740
H	-0.40579	3.22047	-1.89661
C	-0.75581	5.19156	0.01064
H	-1.50646	5.27886	-0.79677
H	-0.58679	6.21188	0.39359
C	1.15478	-1.04102	4.26285
H	1.41853	-1.40434	5.25756

[10(OTf)₂]⁺

E(B3LYP-D3) = -3184.321731 E_h

Sum of electronic and thermal Enthalpies = -3184.285428 E_h

Sum of electronic and thermal Free Energies = -3184.390919 E_h

Number of imaginary frequencies 0

S	-2.70077	-1.08666	-0.53742
S	3.09531	0.99130	0.24249
Si	-0.04693	0.44375	0.18539
O	-1.80125	0.15180	-0.23226
F	5.27146	-0.43169	-0.12885
F	3.46515	-1.36989	-0.87953
O	1.71089	0.47279	0.73737
F	-5.23737	-1.00222	-1.17628
F	-4.11889	0.75363	-1.78622
F	3.85936	-1.32820	1.25227
O	-2.89617	-1.91433	0.65122
O	3.76307	1.72857	1.30828
O	3.03229	1.53979	-1.10933
F	-4.64896	0.47617	0.29888
O	-2.33677	-1.71542	-1.80556
N	-0.50562	0.14192	2.08420
N	0.46657	0.07157	-1.68796
N	0.19807	-1.47137	0.28232
C	-0.39845	-1.13936	2.51698
C	0.23876	-3.45018	1.58251
H	0.10865	-3.95787	2.53701
C	0.56107	-2.12823	-0.82910
C	0.58561	1.00741	-2.64168

H	0.41166	2.03918	-2.34199
C	0.03020	-2.07671	1.46760
C	-0.27517	2.32820	0.08808
C	0.61365	3.21386	0.73235
H	1.44786	2.83507	1.32342
C	0.70064	-1.23176	-1.98571
C	0.77738	-3.50492	-0.78470
H	1.07032	-4.05382	-1.67840
C	-1.34658	2.90003	-0.63198
H	-2.06449	2.25913	-1.14418
C	-0.93910	1.09904	2.91707
H	-1.02070	2.10561	2.50774
C	1.05342	-1.63305	-3.26909
H	1.23886	-2.68408	-3.48667
C	-1.14102	-0.49392	4.70535
H	-1.38704	-0.74444	5.73874
C	-1.26626	0.81574	4.24180
H	-1.61299	1.62014	4.89095
C	-0.70356	-1.49002	3.82838
H	-0.61059	-2.52377	4.15920
C	0.61415	-4.16106	0.43839
H	0.78071	-5.23757	0.50111
C	-1.51074	4.28559	-0.71756
H	-2.34603	4.69536	-1.29101
C	0.92795	0.67364	-3.94964
H	1.01195	1.46211	-4.69784
C	0.44550	4.60004	0.65984
H	1.14968	5.25629	1.17726
C	-4.29400	-0.14129	-0.81883
C	1.16419	-0.66317	-4.26855
H	1.43674	-0.95341	-5.28477
C	3.98927	-0.65406	0.11799
C	-0.61542	5.14234	-0.07029
H	-0.74544	6.22569	-0.13242

[10(H)(OTf)]⁺

E(B3LYP-D3) = -2223.988895 E_h

Sum of electronic and thermal Enthalpies = -2223.960626 E_h

Sum of electronic and thermal Free Energies = -2224.048761 E_h

Number of imaginary frequencies 0

S	-2.45666	1.49725	0.04365
Si	0.27557	-0.02709	-0.50552
O	-1.29288	0.60084	0.50789
F	-3.83349	-0.75532	0.25215
F	-3.14069	-0.32872	-1.75603
O	-2.09998	2.34977	-1.09434
N	0.93148	-0.16870	1.29594
O	-3.14732	2.07891	1.19084
F	-4.80579	0.78623	-0.92622
N	0.98497	1.79754	-0.27783
N	-0.39970	-1.82668	-0.05335
C	-0.04521	-2.29260	1.16908
C	0.73059	-1.31756	1.95858

C	-1.11589	-2.58403	-0.89263
H	-1.37487	-2.13798	-1.85400
C	1.89450	-0.69302	-1.32046
C	1.58087	0.88207	1.81854
C	-0.40803	-3.57138	1.58403
H	-0.11617	-3.93829	2.56757
C	-1.15369	-4.37085	0.71297
H	-1.45122	-5.37639	1.01574
C	1.91919	-0.73036	-2.72845
H	1.04441	-0.39483	-3.29426
C	1.62190	2.03224	0.89631
C	2.22986	3.25861	1.15138
H	2.74339	3.43752	2.09542
C	2.10763	0.79715	3.10936
H	2.63892	1.63759	3.55429
C	0.91114	2.74543	-1.21945
H	0.35893	2.49230	-2.12486
C	2.16561	4.25266	0.17035
H	2.63325	5.22306	0.34636
C	3.04770	-1.13948	-0.64491
H	3.09439	-1.13819	0.44710
C	1.23466	-1.46772	3.25164
H	1.08747	-2.39338	3.80683
C	1.92994	-0.39467	3.81931
H	2.33218	-0.48611	4.82952
C	3.03859	-1.18771	-3.43332
H	3.02524	-1.20245	-4.52656

C	4.17106	-1.60009	-1.34050
H	5.05021	-1.94032	-0.78663
C	-1.51420	-3.87246	-0.54046
H	-2.09912	-4.46696	-1.24277
C	1.49720	3.99564	-1.02802
H	1.42229	4.75146	-1.81033
C	-3.64169	0.21310	-0.64147
C	4.17076	-1.62505	-2.73920
H	5.04795	-1.98362	-3.28408
H	-0.49955	0.18935	-1.75395

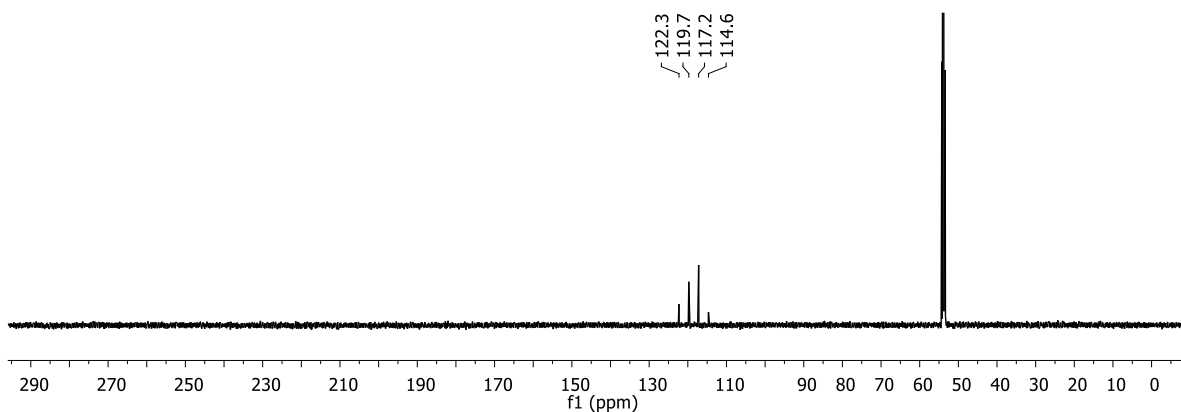
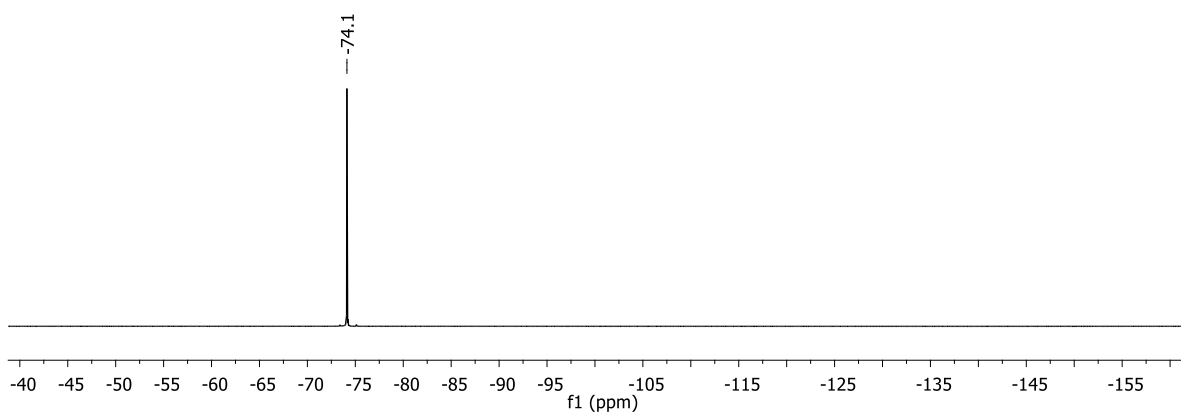
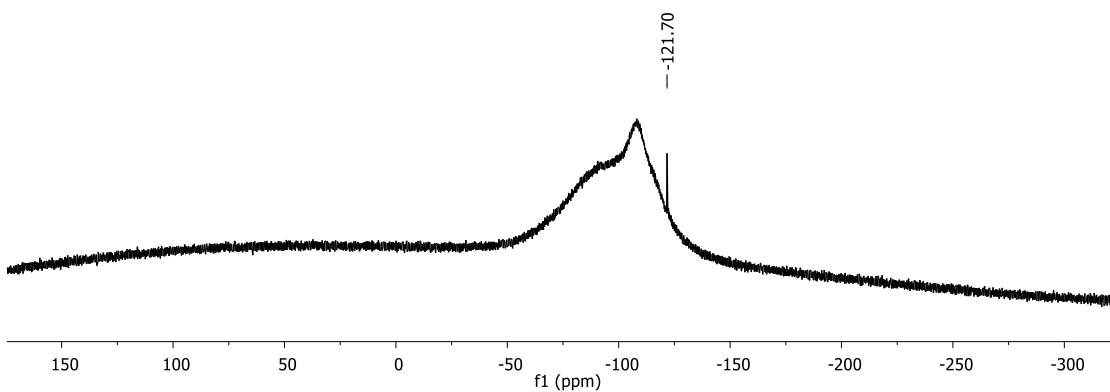
Et₃SiHE(B3LYP-D3) = -527.359142 E_hSum of electronic and thermal Enthalpies = -527.346774 E_hSum of electronic and thermal Free Energies = -527.396372 E_h

Number of imaginary frequencies 0

Et₃SiOTfE(B3LYP-D3) = -1487.682536 E_hSum of electronic and thermal Enthalpies = -1487.662230 E_hSum of electronic and thermal Free Energies = -1487.731511 E_h

Number of imaginary frequencies 0

12. Anhang zu Kapitel 5

Abbildung 12.1: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 .Abbildung 12.2: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 .Abbildung 12.3: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ in CD_2Cl_2 .

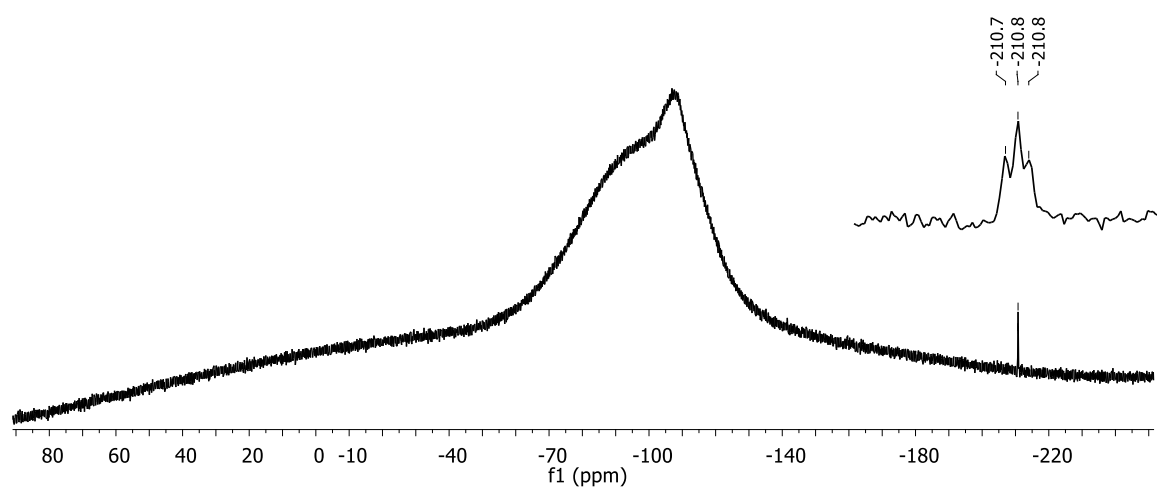


Abbildung 12.4: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $[(\text{OPet}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ in CD_2Cl_2 .

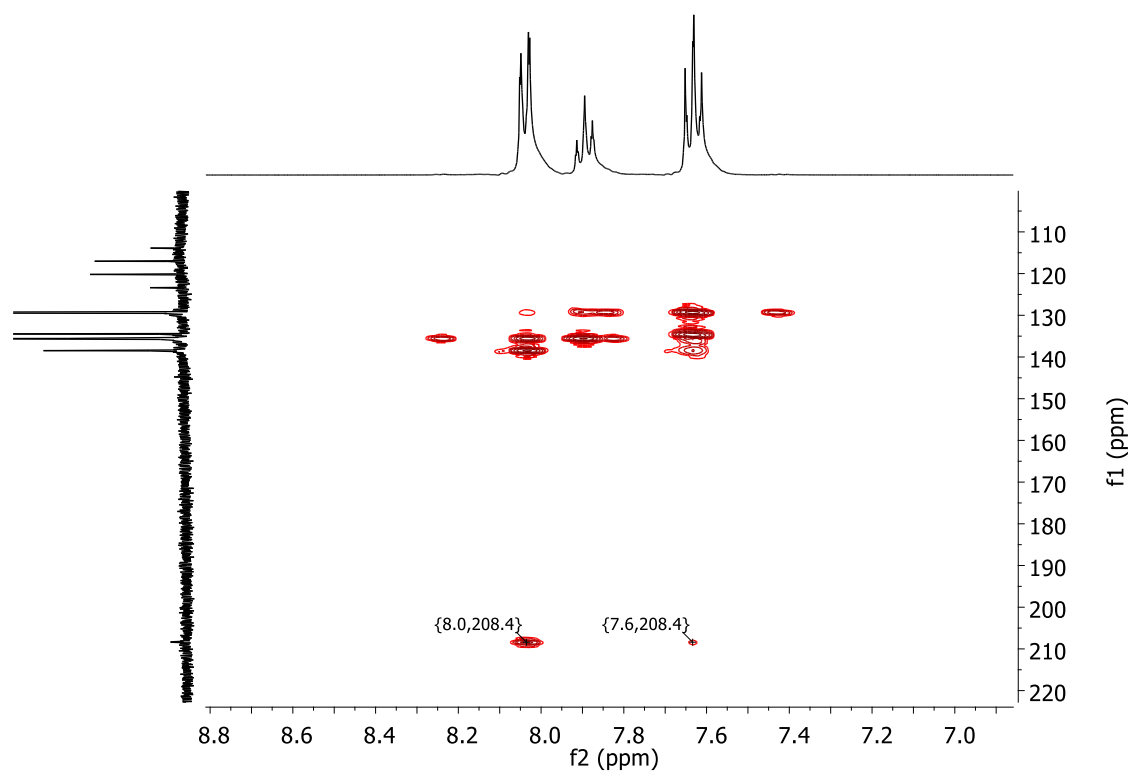


Abbildung 12.5: Ausschnitt aus dem H,C -HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ in CD_2Cl_2 .

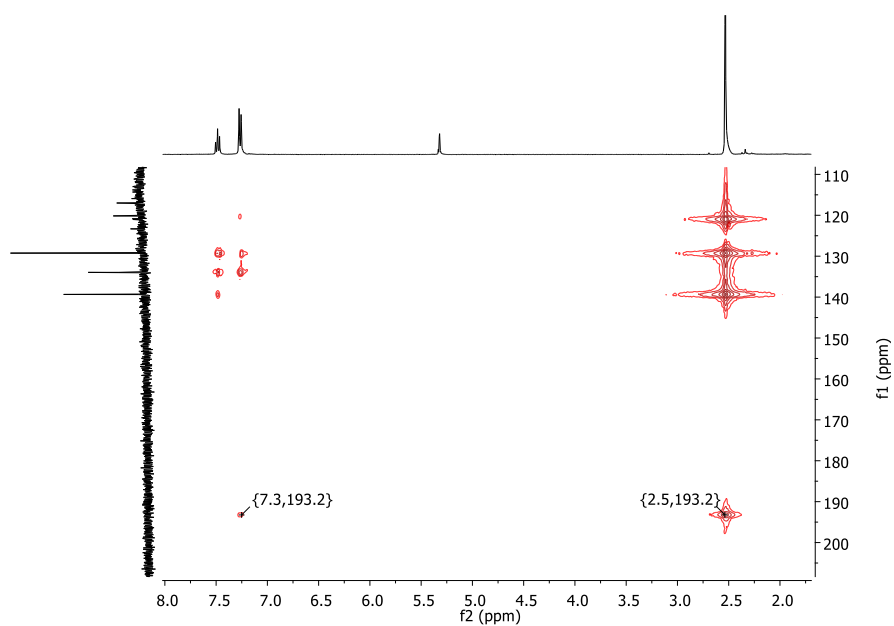


Abbildung 12.6: H,C -HMBC-NMR-Spektrum von $[(XylINC)_2Si(OTf)_4]$ in CD_2Cl_2 .

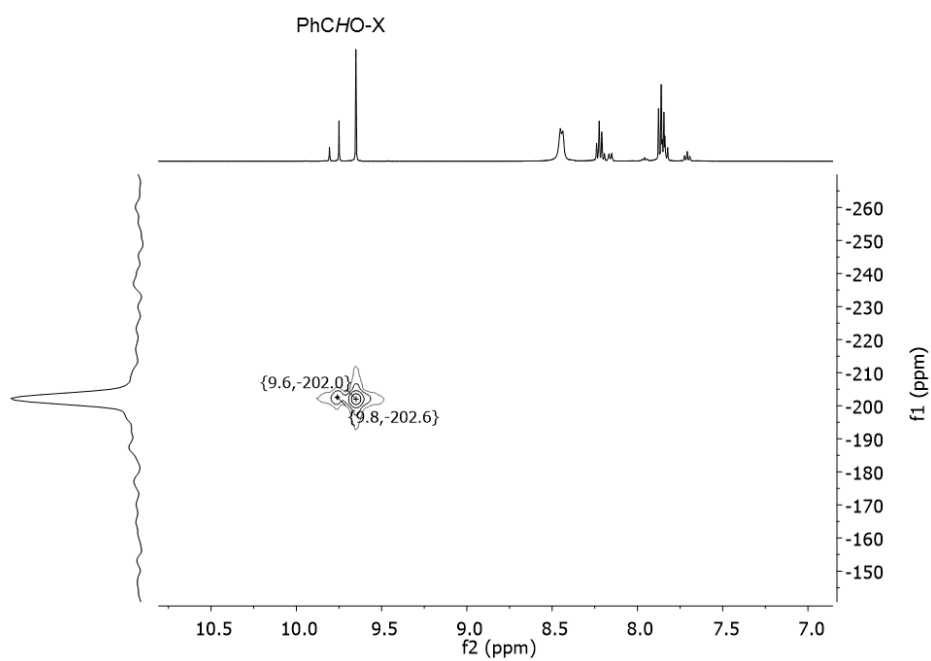


Abbildung 12.7: HSi -HMQC-NMR-Spektrum von $[(PhCHO)_2Si(OTf)_4]$ in CD_2Cl_2 (optimiert für $J = 20$ Hz).

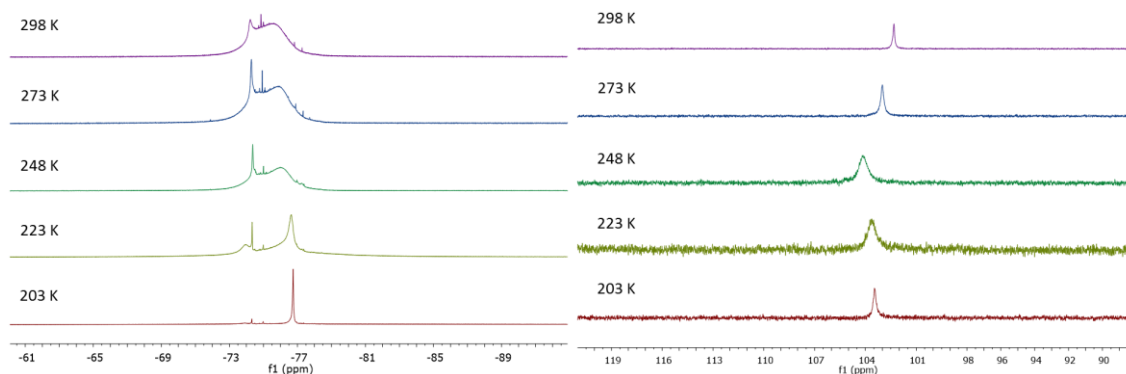


Abbildung 12.8: VT-NMR-Spektren einer äquimolaren Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und OPt_3 in CD_2Cl_2 : ^{19}F -NMR (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rechts).

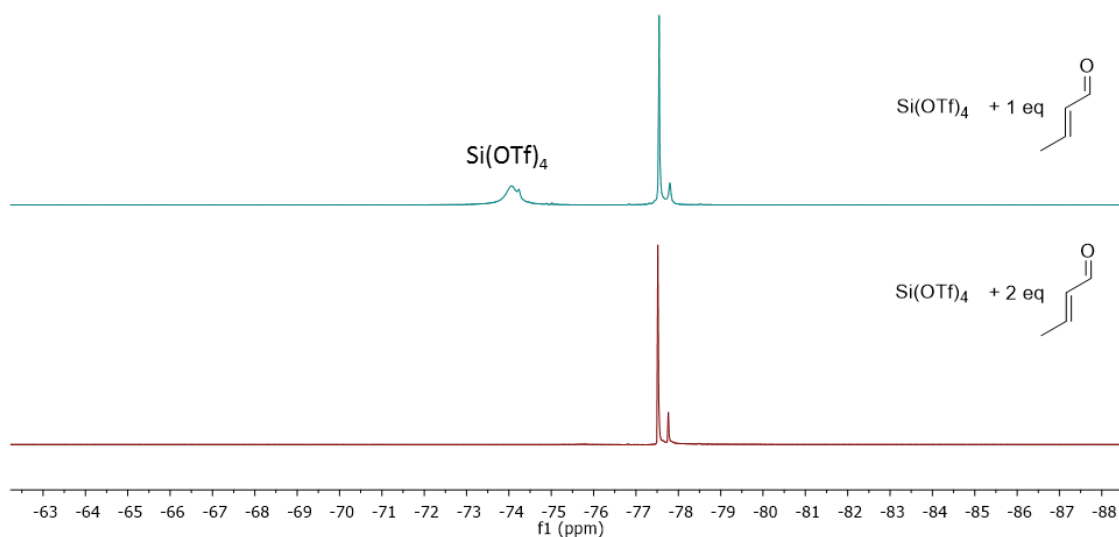


Abbildung 12.9: Überlagerung der ^{19}F -NMR-Spektrum einer Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und CA in CD_2Cl_2 (oben: molares Verhältnis 1:1, unten 1:2).

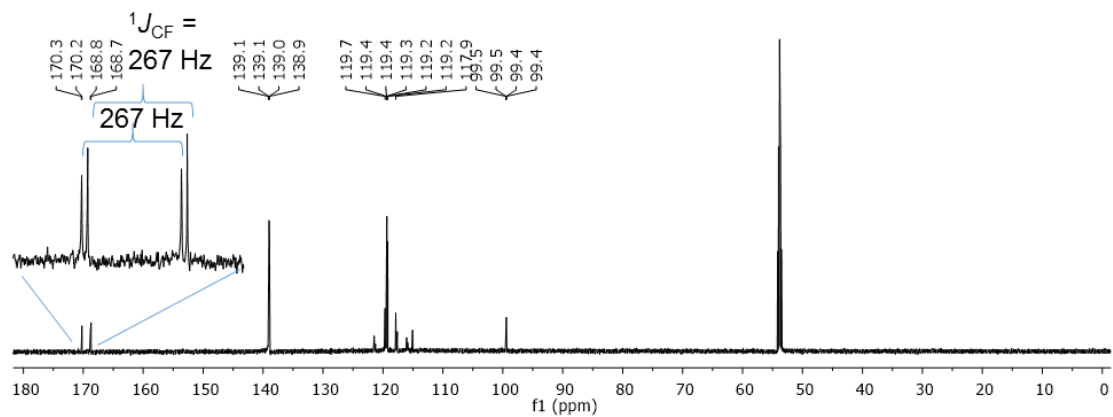


Abbildung 12.10: ^{13}C -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und FBN in CD_2Cl_2 .

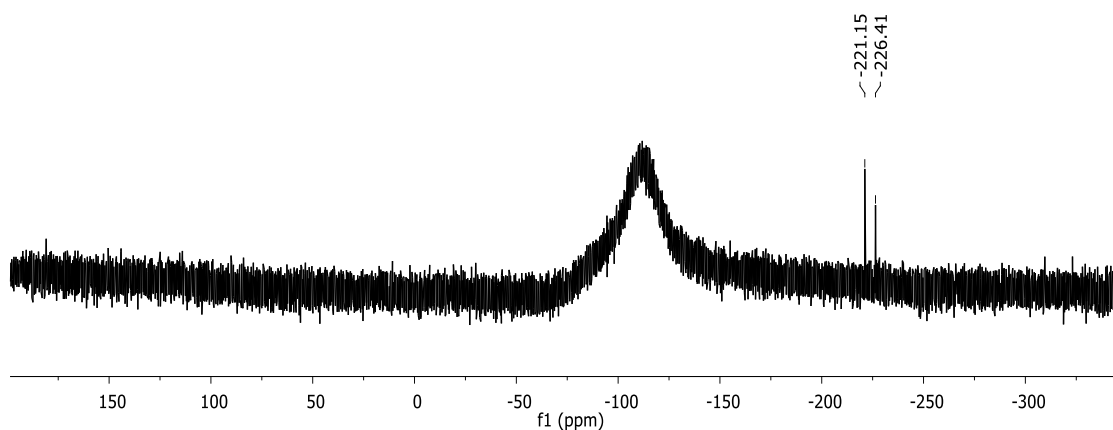


Abbildung 12.11: ^{29}Si -NMR-Spektrum einer Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und zwei Moläquivalenten FBN in CD_2Cl_2 .



Abbildung 12.12: Überlagerung der IR-Spektren von $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$, das durch nach Synthesevorschrift A (oben) und B (unten) synthetisiert wurde (vgl. Abschnitt 9.1.8).

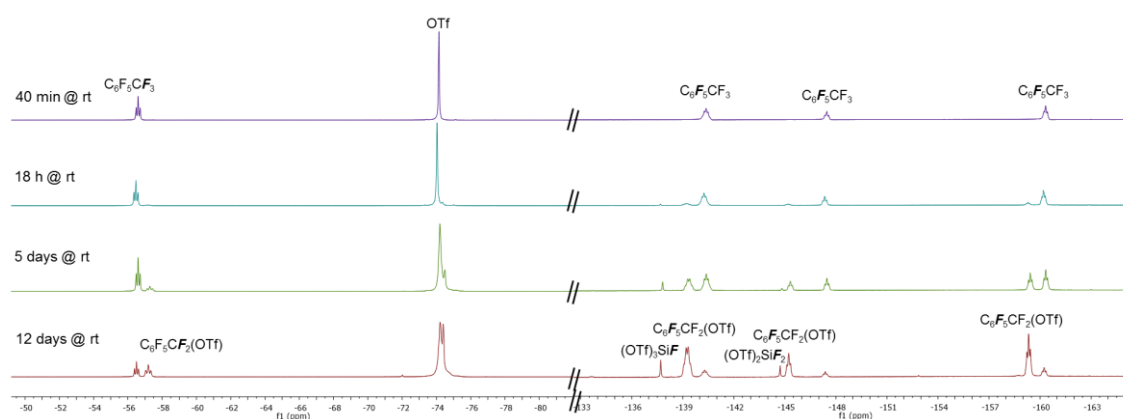


Abbildung 12.13: ^{19}F -NMR-Spektren einer äquimolaren Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ in CH_2Cl_2 nach den angegebenen Reaktionszeiten.

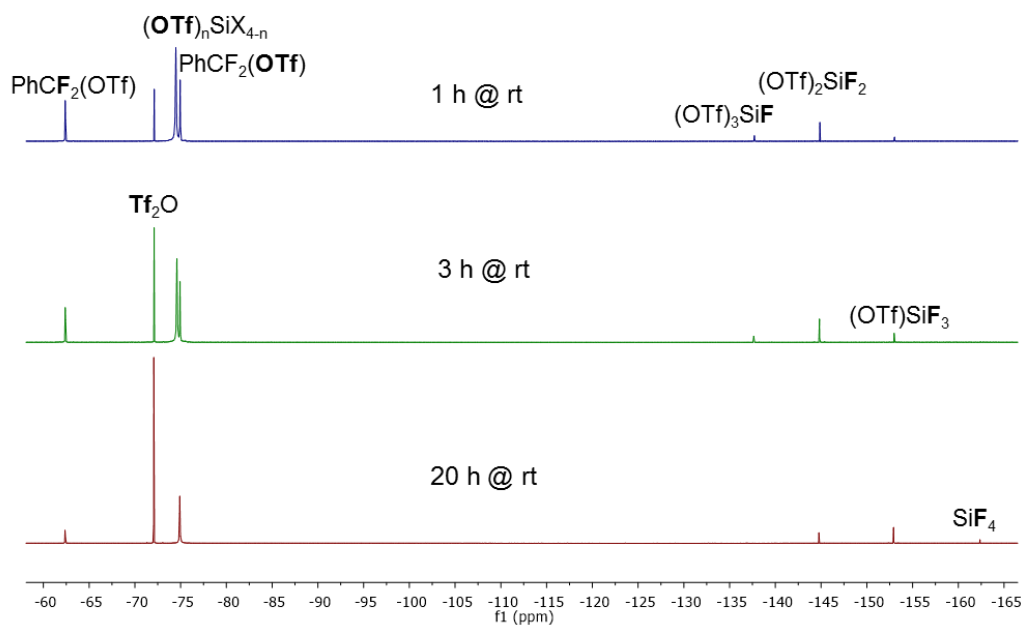


Abbildung 12.14: ^{19}F -NMR-Spektren einer äquimolaren Mischung von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und PhCF_3 in CD_2Cl_2 nach den angegebenen Reaktionszeiten.

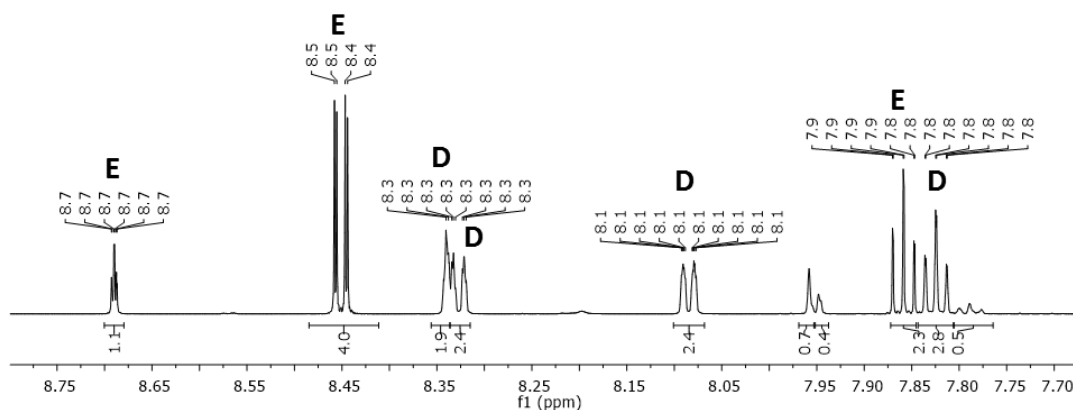


Abbildung 12.15: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ nach sieben Tagen bei 40°C im Bereich der aromatischen Protonen. Das Integral der Resonanz bei $\delta^1\text{H} = 8.7$ ppm ist aufgrund der großen Relaxationszeit dieses Protons zu klein. Mit einer Pulsverzögerung von 60 s wurde der korrekte Wert erhalten (vgl. Spektrum in Abbildung 5.37).

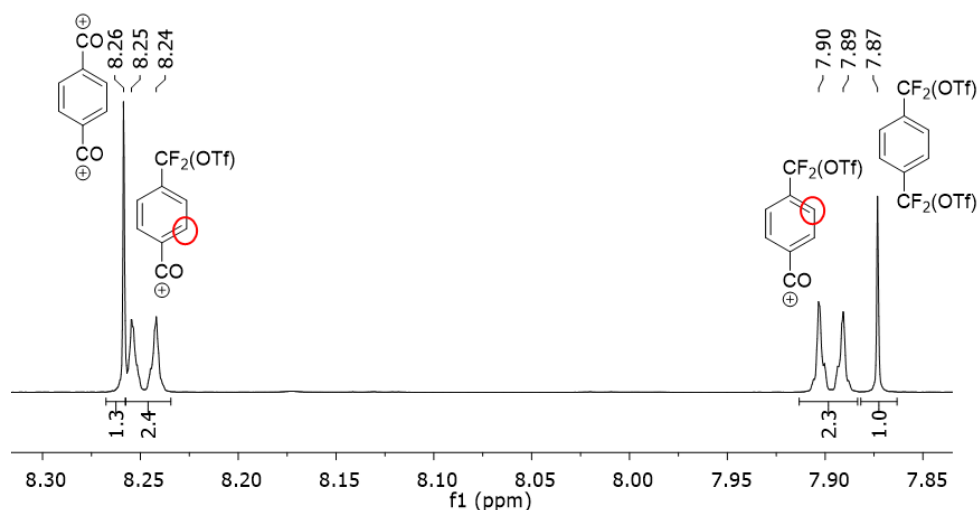


Abbildung 12.16: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $p\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach sieben Tagen bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich der aromatischen Protonen.

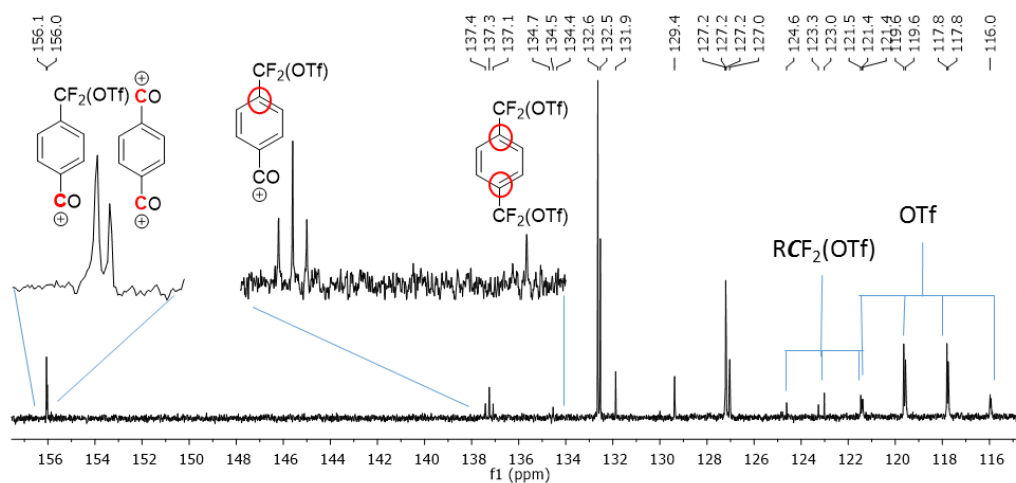


Abbildung 12.17: ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $p\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach einer Woche Reaktionszeit bei $40\text{ }^\circ\text{C}$.

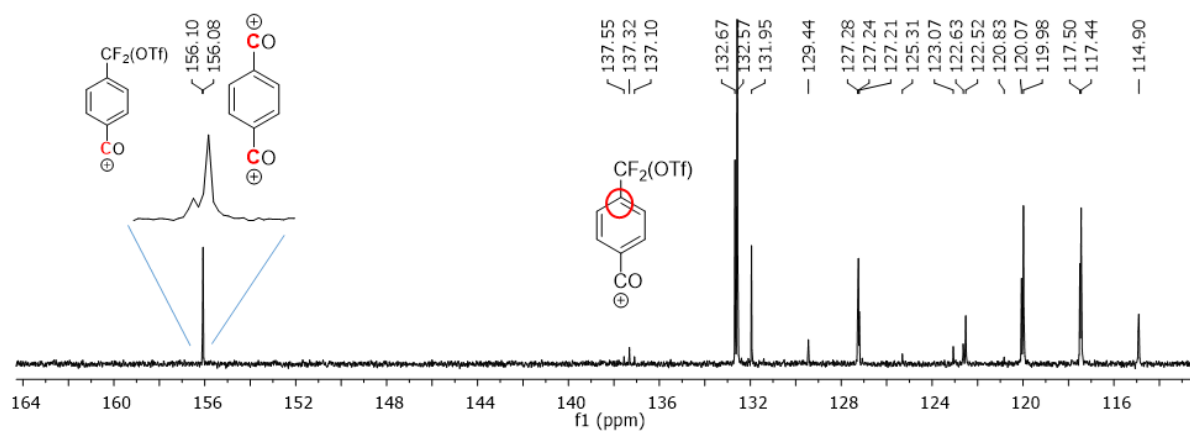


Abbildung 12.18: ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $p\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach 21 Tagen.

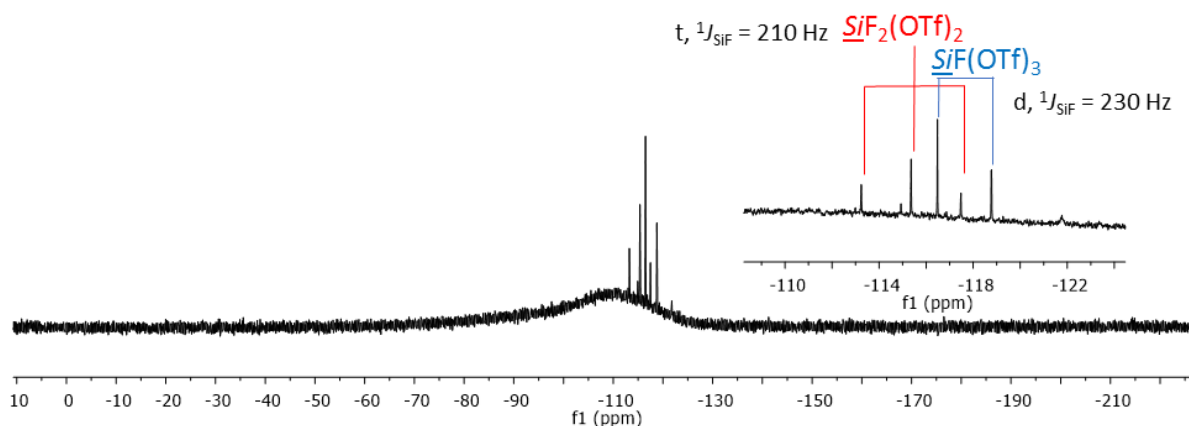


Abbildung 12.19: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $p\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach 21 Tagen.

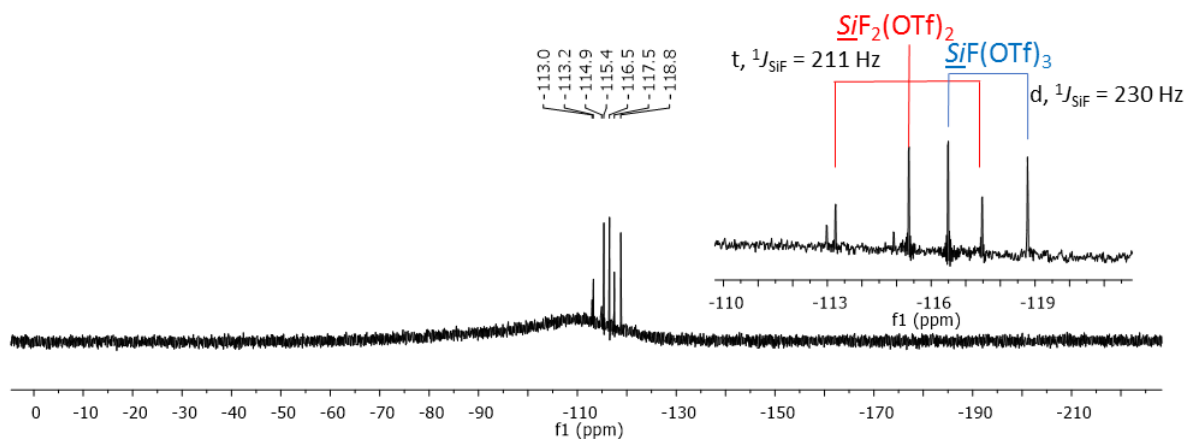


Abbildung 12.20: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach 21 Tagen.

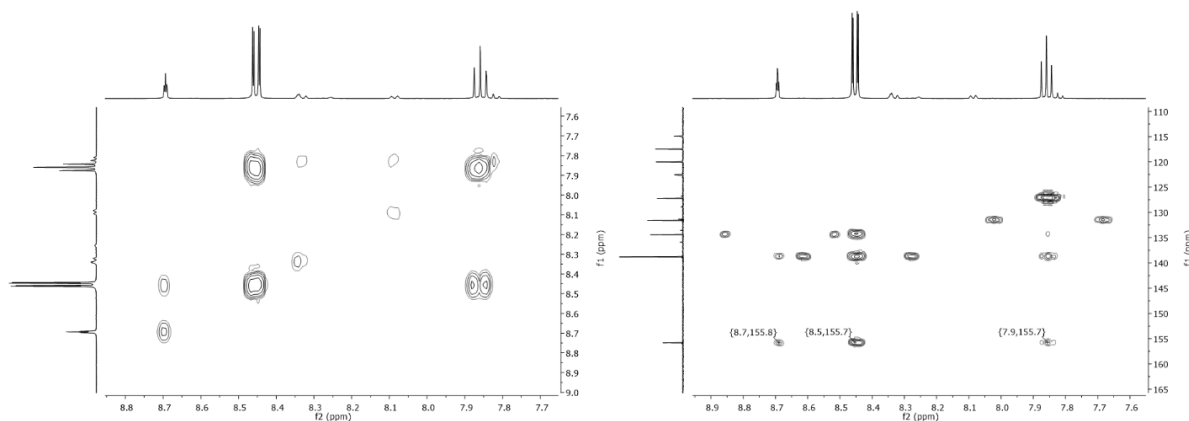


Abbildung 12.21: H,H -COSY- (links) und H,C -HMBC-NMR-Spektrum (rechts) des Reaktionsgemisches von $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in CD_2Cl_2 nach 21 Tagen.

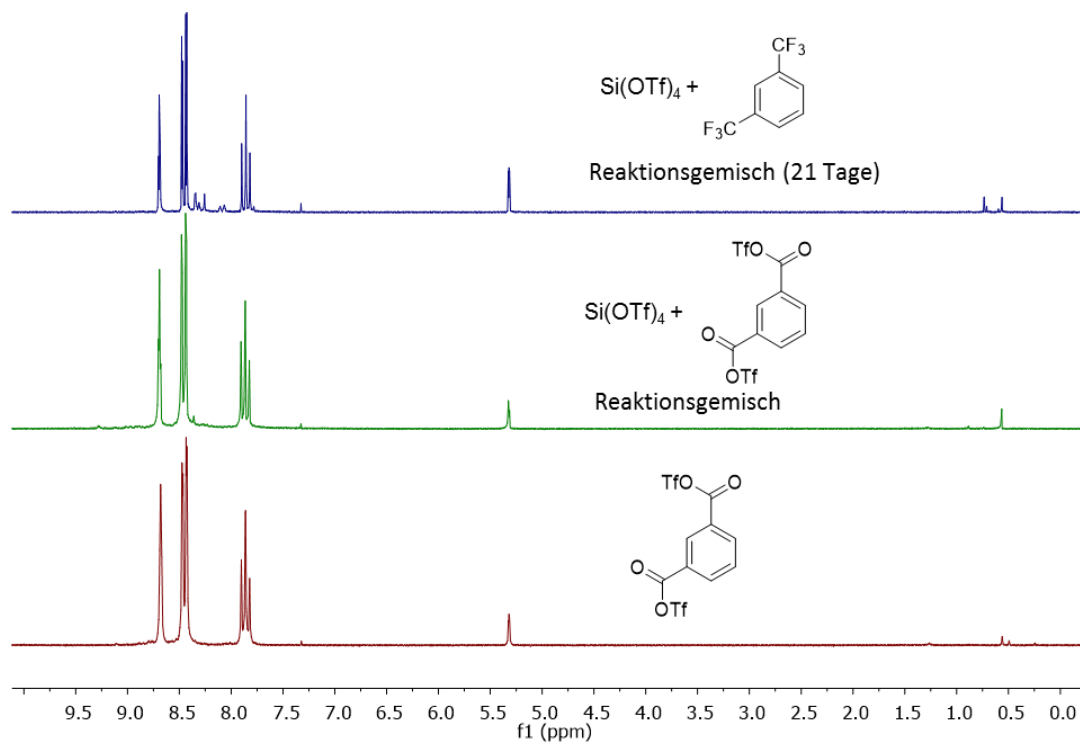


Abbildung 12.22: Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren eines Gemisches aus Si(OTf)_4 und $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (oben), Si(OTf)_4 und $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (Mitte) und $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (unten) in CD_2Cl_2 .

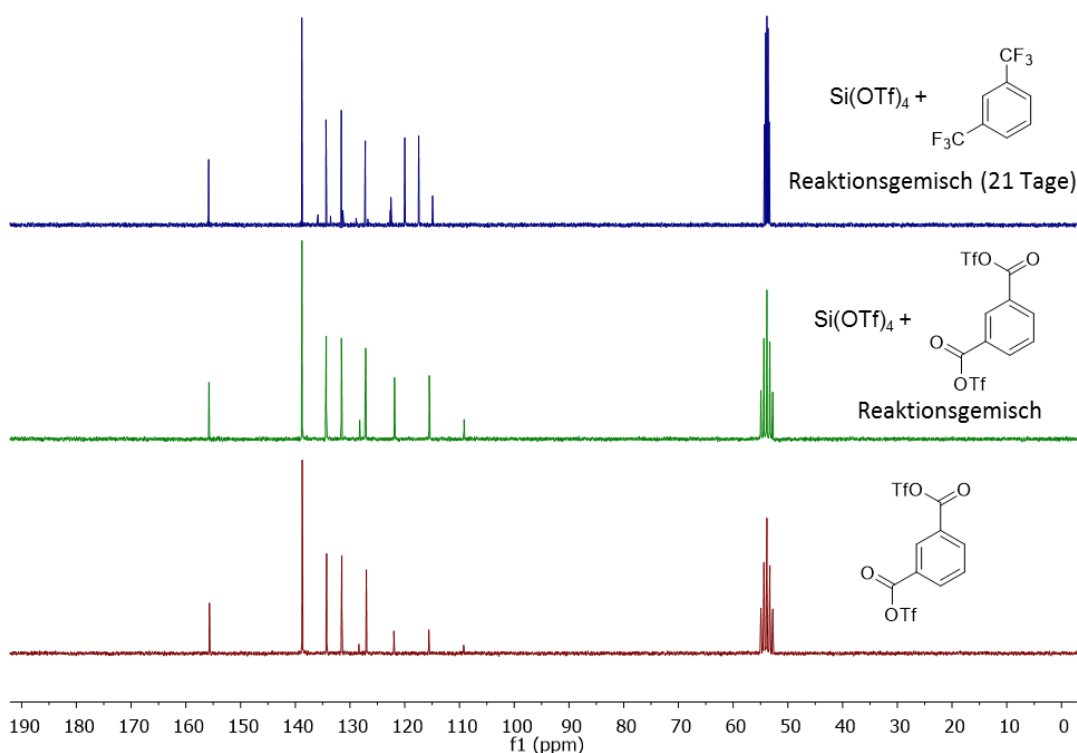


Abbildung 12.23: Überlagerung der ^{13}C -NMR-Spektren eines Gemisches aus Si(OTf)_4 und $m\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (oben), Si(OTf)_4 und $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (Mitte) und $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (unten) in CD_2Cl_2 .

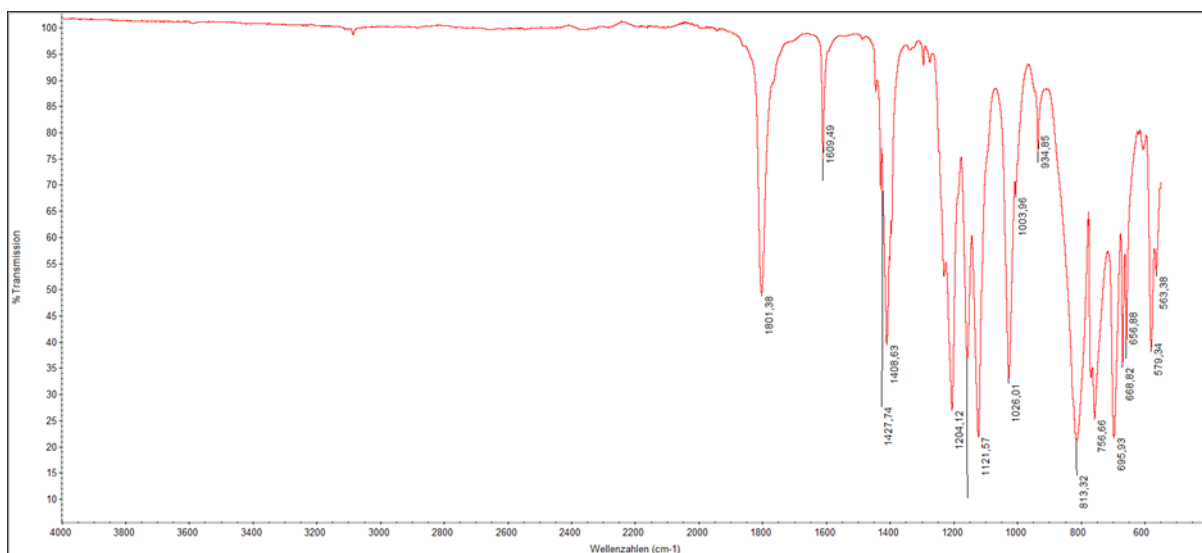


Abbildung 12.24: IR-Spektrum von $m\text{-(COOTf)}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

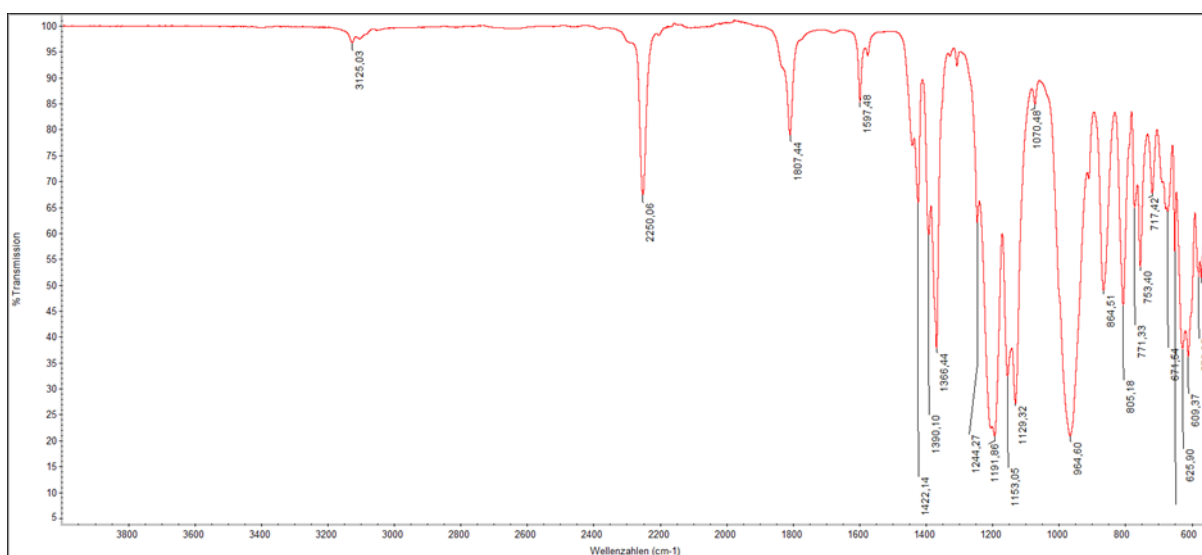


Abbildung 12.25: IR-Spektrum von $[m\text{-(CO)(COOTf)C}_6\text{H}_4]_2[\text{Si(OTf)}_6]$.

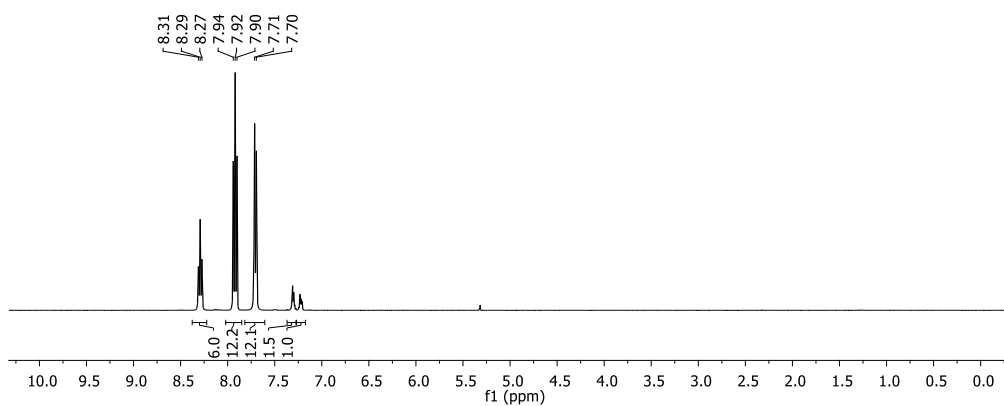


Abbildung 12.26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches aus Si(OTf)_4 und zwei Moläquivalenten Ph_3CCl in CD_2Cl_2 .

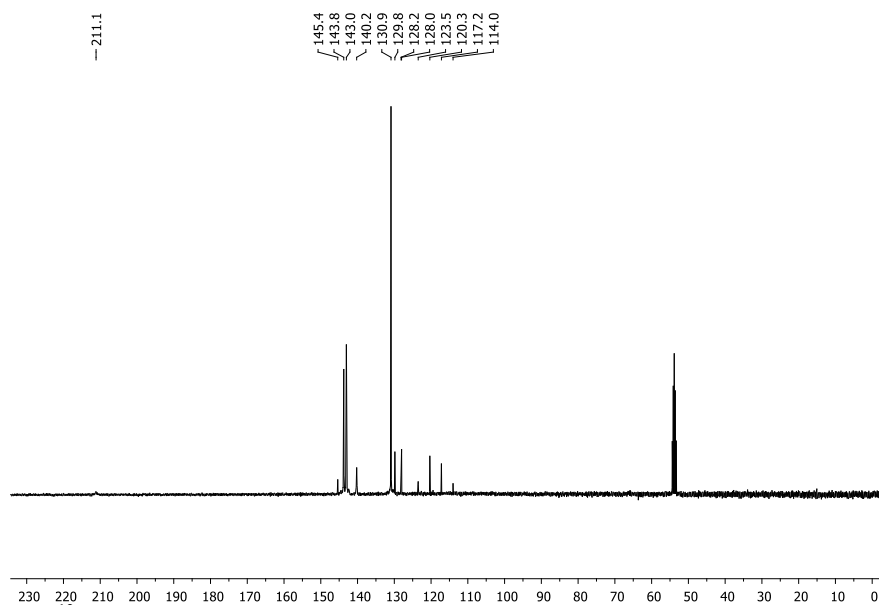


Abbildung 12.27: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Gemisches aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und zwei Moläquivalenten Ph_3CCl in CD_2Cl_2 .

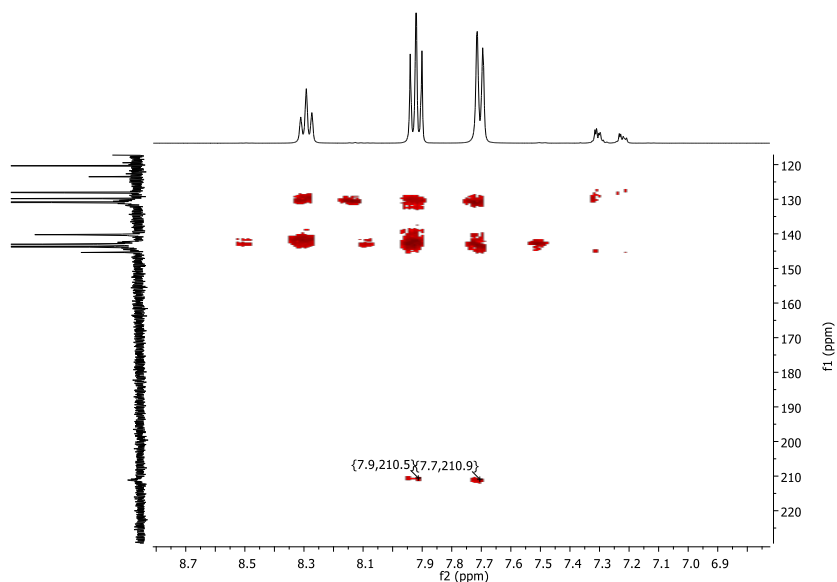


Abbildung 12.28: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum eines Gemisches aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und zwei Moläquivalenten Ph_3CCl in CD_2Cl_2 .

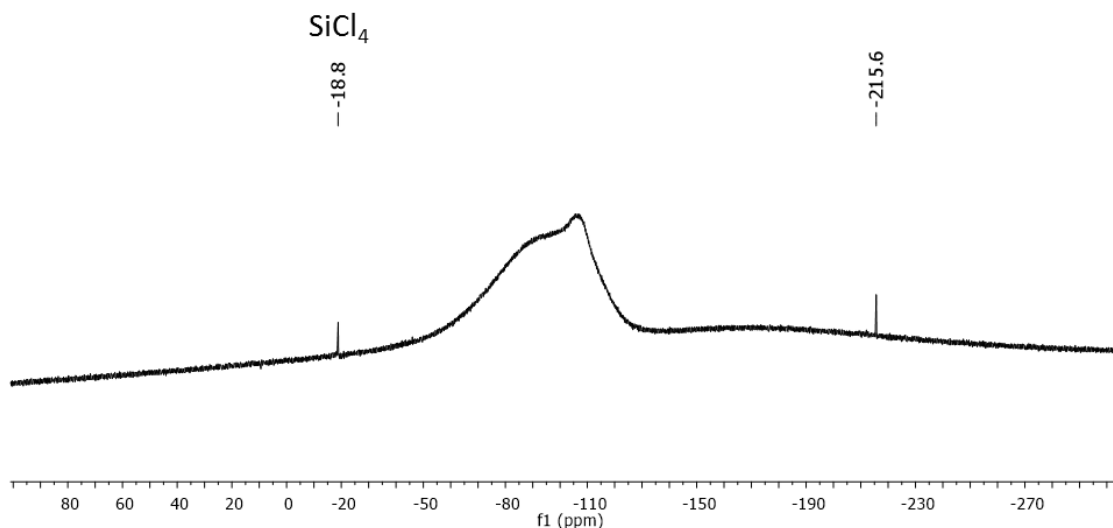


Abbildung 12.29: ^{29}Si -NMR-Spektrum eines Gemisches aus $\text{Si}(\text{OTf})_4$ und zwei Moläquivalenten Ph_3CCl in CD_2Cl_2 .

Tabelle 12.1: Ausführliche Auflistung der mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelten Größen zur Bestimmung der Fluoridionenaffinitäten (FIA) in Kapitel 5.

						anchor from Greb:		Me ₃ SiF	Me ₃ Si ⁺ + F ⁻	952.5
Me ₃ Si ⁺	307.225508	-409.4691245	-1075061.19	-1074754				hartree to kJ mol ⁻¹		2625.5
Me ₃ SiF	320.4291475	-509.827756	-1338552.77	-1338232			deltaH_solv Har	deltaH_solv kJ	H (F ⁻ gas)	H (F ⁻ DCM)
						F ⁻ anio	-0.126862	-333.076181	-99.686473	-99.813

Anhang

Tabelle 12.2: Ausführliche Auflistung der mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelten Größen zur Bestimmung der Hydridionenaffinitäten (HIA) in Kapitel 5.

					G3 anchor from Krossing:			Me ₃ SiH	Me ₃ Si ⁺ + H ⁻	959
Me ₃ Si ⁺	307.225508	-409.4691245	-1075061	-1074754				hartree to kj mol ⁻¹		2625.5
Me ₃ SiH	332.280655	-410.3534166	-1077383	-1077051			deltaH_solv Har	deltaH_solv kJ	H (H ⁻ gas)	H (H ⁻ DCM)
					Hydride anion:		-0.136176	-357.530088	-0.486369	-0.62255
	total thermal correction	electr. energy sp	electr. energy sp	electr. Energy + thermal correction	dH	HIA	H B3LYP/def2svp gas	H B3LYP/def2svp CPCM DCM	Diff_solv [kJ mol ⁻¹]	HIA_solv
Verbindung	[kJ mol ⁻¹]	[h]	[kJ mol ⁻¹]							
Si(OTf) ₄	406.275121	-4140.828203	-10871744	-10871338	412.4703	546.5	-4132.971661	-4132.984022	-32.4538055	306.0
[HSi(OTf) ₄] ⁻	429.119597	-4141.554551	-10873651	-10873222	747.3751	211.6	-4133.686629	-4133.743555	-149.459213	220.1
[H ₂ Si(OTf) ₄] ²⁻	451.832797	-4142.153291	-10875223	-10874772			-4134.259093	-4134.455415	-515.443411	
B(C ₆ F ₅) ₃	485.347305	-2211.877161	-5807283	-5806798	445.5332	513.5	-2206.507918	-2206.51396	-15.863271	267.7
HB(C ₆ F ₅) ₃ ⁻	507.238724	-2212.590554	-5809156	-5808649			-2207.203108	-2207.251733	-127.6649375	
SiF ₄	48.3800885	-690.0439104	-1811710	-1811662	643.6339	315.4	-688.702246	-688.705283	-7.9736435	161.0
HSiF ₄ ⁻	68.4756655	-690.6811663	-1813383	-1813315	1162.759	-203.8	-689.328724	-689.409125	-211.0928255	52.8
H ₂ SiF ₄ ²⁻	31.168459	-691.0988345	-1814480	-1814449			-689.715487	-690.02977	-825.1500165	
(cat ^{Cl}) ₂ Si	329.954462	-4734.071634	-12429305	-12428975	468.2738	490.7	-4727.64748	-4727.654177	-17.5829735	251.2
[H(cat ^{Cl}) ₂ Si] ⁻	351.583331	-4734.776265	-12431155	-12430804	938.2389	20.8	-4728.350395	-4728.402045	-135.607075	42.4
[H ₂ (cat ^{Cl}) ₂ Si] ²⁻	370.198126	-4735.300748	-12432532	-12432162			-4728.863244	-4729.059302	-514.750279	
(cat ^{Br}) ₂ Si	322.807851	-21652.11856	-56847637	-56847314	466.7529	492.2	-21638.07083	-21638.07937	-22.4191445	250.7
[H(cat ^{Br}) ₂ Si] ⁻	344.799039	-21652.82391	-56849489	-56849144	926.8972	32.1	-21638.77632	-21638.82903	-138.395356	40.6
[H ₂ (cat ^{Br})Si] ²⁻	363.91793	-21653.3529	-56850878	-56850514			-21639.29633	-21639.48846	-504.4399405	
B(OTf) ₃	312.707552	-2913.16872	-7648524	-7648212	371.9376	587.1	-2907.494164	-2907.504954	-28.329145	353.6
HB(OTf) ₃ ⁻	337.095822	-2913.911095	-7650474	-7650136			-2908.208302	-2908.26633	-152.352514	

Tabelle 12.3: Ausführliche Auflistung der mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelten Größen zur Bestimmung der Triflationenaffinitäten (TIA) in Kapitel 5.

TMS ⁺	307.2	-409.4691245	-1075061.19	-1074754.0			-408.72005	-408.797927	-204.5	
TMSOTf	411.1	-1372.536293	-3603594.04	-3603182.9			-1369.908927	-1369.915477	-17.2	
OTf ⁻ anion	93.1	-962.8	-2527898.09	-2527805.0			-960.926061	-961.003745	-204.0	
	total			electr.						
	thermal			Energy +		H	H			
	correction	electr.	electr.	thermal		B3LYP/def2svp	B3LYP/def2svp	Diff_solv		
Verbindung	[kJ mol ⁻¹]	energy sp	energy sp	correction	TIA	gas	CPCM DCM	[kJ mol ⁻¹]	TIA _{solv}	
Si(OTf) ₄	406.3	-4140.828203	-10871744.4	-10871338	193.6	-4132.971661	-4132.984022	-32.5	106.1	
[Si(OTf) ₅] ⁻	505.7	-5103.729755	-13399842.5	-13399337	-44.5	-5093.998384	-5094.055088	-148.9	92.4	
[Si(OTf) ₆] ²⁻	604.9	-6066.540543	-15927702.2	-15927097		-6054.929771	-6055.116296	-489.7		
PhCO ⁺	279.7	-345.28137	-906536.23	-906256.6	479.6	-344.3543	-344.4268	-190.5	105.6	
PhCO(OTf)	380.7	-1308.292452	-3434921.83	-3434541		-1305.498355	-1305.50616	-20.5		
<i>p</i> -[[(CO) ₂ C ₆ H ₄] ²⁺	279.3	-457.7241327	-1201754.71	-1201475	899.3	-456.528289	-456.794662	-699.4	205.4	
<i>p</i> -[[(CO)(COOTf)C ₆ H ₄] ⁺	381.1	-1420.895386	-3730560.84	-3730180	513.9	-1417.837477	-1417.917235	-209.4	134.1	
<i>p</i> -[[(COOTf) ₂ C ₆ H ₄]	482.7	-2383.919755	-6258981.32	-6258499		-2378.991796	-2379.004579	-33.6		
<i>m</i> -[[(CO) ₂ C ₆ H ₄] ²⁺	279.6	-457.7257037	-1201758.83	-1201479	900.7	-456.5298	-456.79876	-706.2	199.8	
<i>m</i> -[[(CO)(COOTf)C ₆ H ₄] ⁺	381.3	-1420.897411	-3730566.15	-3730185	516.3	-1417.83927	-1417.918966	-209.2	142.3	
<i>m</i> -[[(COOTf) ₂ C ₆ H ₄]	482.9	-2383.922694	-6258989.03	-6258506		-2378.994439	-2379.009344	-39.1		

Tabelle 12.4: Auflistung der berechneten Triflationenaffinitäten gegenüber TMSOTf (TIA_{TMSOTf}).

Verbindung	relative to TMSOTf TIA_{TMSOTf}	TIA_{TMSOTf_solv}
$Si(OTf)_4$	-430.4	-126.7
$[Si(OTf)_5]^-$	668.5	-140.3
$[Si(OTf)_6]^{2-}$		
$PhCO^+$	-144.4	-127.2
$PhCO(OTf)$		
$p-[(CO)_2C_6H_4]^{2+}$	275.3	-27.4
$p-[(CO)(COOTf)C_6H_4]^+$	-110.1	-98.6
$p-[(COOTf)_2C_6H_4]$		
$m-[(CO)_2C_6H_4]^{2+}$	276.7	-33.0
$m-[(CO)(COOTf)C_6H_4]^+$	-107.7	-107.7
$m-[(COOTf)_2C_6H_4]$		

Tabelle 12.5: Ausführliche Auflistung der mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelten Größen zur Berechnung der thermodynamischen Größen für die Komplexbildung von $[L_2Si(OTf)_4]$ in Kapitel 5.

	E SCF	thermal corr H	thermal corr G	E_{BSSE}	E_{reorg}	ΔE	ΔH	ΔG	$E_{int\ BSSE}$	E_{int}	$E_{int\ Mittel}$	(+ -)
Si(OTf)₄ opt	-4140.828203	406.3	123.1									
THT2Si(OTf)₄ opt	-5253.01481	1048.6	710.3	2.3		-171.8	-156.2	-13.6	232.2	233.3	232.8	0.6
THT opt	-556.06059	313.4	222.3		1.3							
THT D4h_1	-556.05990	311.8	224.2		1.8							
THT D4h_2	-556.06009	314.1	222.0									
Si(OTf) ₄ D4h	-4140.71708	394.9	131.4		291.8							
phenquinSiOTf₄ opt	-4830.84112	920.9	586.8	1.7		-165.6	-158.0	-77.5	262.9	263.8	263.4	0.4
SiOTf ₄ D4h	-4140.70299	394.6	126.4		328.8							
phenquin opt	-689.9498619	507.0	375.7		33.2							
phenquin D4h	-689.93720	505.1	382.4									
Ph2CO2SiOTf₄ opt	-5296.18971	1490.0	1083.5	2.9		-231.8	-216.9	-81.7	283.9	285.4	284.7	0.7
SiOTf ₄ D4h	-4140.71055	389.8	138.7		308.9							
Ph2CO opt	-577.636611	534.4	405.2									
Ph2CO D4h 1	-577.63055	534.7	405.1		15.9							
Ph2CO D4h 2	-577.63122	534.8	406.6		14.1							
OPET32SiOTf₄ opt	-5451.300058	1556.3	1152.6	3.2		-424.3	-404.2	-263.5	422.4	424.0	423.2	0.8
SiOTf ₄ D4h	-4140.686471	390.6	133.5		372.1							
OPET3 opt	-655.1551221	565.0	434.4									
OPET3 D4h 1	-655.1452986	565.6	432.4		25.8							
OPET3 D4h 2	-655.1452995	565.6	432.4		25.8							
py2SiOTf₄ opt	-4638.376385	919.0	586.1	2.4		-316.7	-297.4	-176.0	307.8	309.0	308.4	0.6
SiOTf ₄ D4h	-4140.715282	392.2	132.2		296.5							
py opt	-248.7137875	246.7	161.2									
py D4h	-248.7128502	247.0	161.3		2.5							
XylNC2SiOTf₄ opt	-4948.508539	1284.4	873.6	1.8		-219.4	-202.7	-95.2	254.2	255.1	254.6	0.5
SiOTf ₄ D4h	-4140.718392	397.5	119.3		288.3							
XylNC opt	-403.7983929	430.7	313.2									
XylNC1	-403.7979132	426.5	316.0		1.3							
XylNC2	-403.7979362	426.4	315.8		1.2							
PhCHO2SiOTf₄	-4833.250333	1039.8	667.9	2.0		-226.0	-208.2	-99.0	269.6	270.6	270.1	0.5
SiOTf ₄ D4h	-4140.717935	395.4	116.3	1.2	289.5							
PhCHO opt	-346.1680302	307.8	208.9									
PhCHO D4h	-346.1631318	308.2	210.4	0.8	12.9							

Tabelle 12.6: Ausführliche Auflistung der mithilfe von DFT-Berechnungen ermittelten Größen zur Berechnung der thermodynamischen Größen für die Komplexbildung von $[L_2SiF_4]$ und $[(py)_2SiX_4]$ (X = Cl, Br) in Kapitel 5.

	E SCF	thermal corr H	thermal corr G	E _{BSSE}	E _{reorg}	ΔE	ΔH	ΔG	E _{int BSSE}	E _{int}	E _{int Mittel}	(+ -)
SiF ₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
py2SiF₄ opt	-1187.517229	556.5	398.5	1.4		-120.1	-105.4	-1.1	215.5	216.2	215.8	0.3
SiF ₄ D4h	-689.926989	42.2	-45.7		307.0							
py opt	-248.7137875	246.7	161.2		2.6							
py D4h	-248.7127918	246.9	161.2									
SiF ₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
OPeT32SiF₄ opt	-2000.411542	1192.8	957.9	1.8		-150.7	-136.2	-18.7	253.0	253.9	253.4	0.4
SiF ₄ D4h	-689.9206755	41.6	-46.7		323.6							
OPeT3 opt	-655.1551221	565.0	434.4		16.7							
OPeT3 D4h	-655.148746	565.1	435.6									
SiF₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
XylNC2SiF ₄ opt	-1497.642268	922.6	695.1	1.2		-4.1	8.7	107.5	157.0	157.6	157.3	0.3
SiF ₄ D4h	-689.9282598	42.4	-45.5		303.6							
XylNC opt	-403.7983929	430.7	313.2		3.7							
XylNC D4h	-403.7969697	426.1	315.3									
SiF ₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
THT2SiF₄ opt	-1802.171343	687.9	521.6	1.4		-16.4	-3.6	103.5	157.3	158.0	157.6	0.3
SiF ₄ D4h	-689.9303637	42.6	-45.2		298.1							
THT opt	-556.06059	313.4	222.3		0.7							
THT D4h	-556.060314	313.9	221.8									
SiF₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
Ph2CO2SiF ₄ opt	-1845.321281	1129.3	889.0	1.5		-10.9	1.2	110.6	161.5	162.2	161.9	0.4
SiF ₄ D4h	-689.9302862	42.6	-45.2		298.3							
Ph2CO opt	-577.636611	534.4	405.2		7.6							
Ph2CO D4h	-577.6337079	534.5	406.6									
SiF ₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
PhCHO2SiF₄	-1382.391103	678.3	484.0	1.0		-29.2	-15.0	79.7	164.2	164.7	164.5	0.3
SiF ₄ D4h	-689.9329984	42.9	-44.7		291.2							
PhCHO opt	-346.1680302	307.8	208.9		4.5							
PhCHO D4h	-346.1663035	308.3	210.1									
SiF₄ opt	-690.0439104	48.4	-42.8									
phenquin2SiF ₄ opt	-1379.994814	560.6	390.1	0.8		-2.7	2.5	54.4	64.0	64.4	64.2	0.2
SiF ₄ D4h	-689.9978139	46.9	-44.2		121.0							
phenquin opt	-689.9498619	507.0	375.7		2.5							
phenquin D4h	-689.9488932	507.4	376.9									
SiCl ₄ opt	-2132.323274	38.8	-66.4									
py2SiCl₄ opt	-2629.785505	547.9	382.9	0.7		-91.0	-75.4	35.9	198.1	198.5	198.3	0.2
SiCl ₄ D4h	-2132.207952	33.7	-67.4		302.8							
py opt	-248.7137875	246.7	161.2		1.6							
py D4h	-248.7131768	247.0	161.2									
SiBr ₄ opt	-10591.33487	36.0	-83.3									
py2SiBr₄ opt	-11088.79635	545.1	365.1	1.5		-89.0	-73.5	37.1	190.1	190.9	190.5	0.4
SiBr ₄ D4h	-10591.22445	31.7	-85.0		289.9							
py opt	-248.7137875	246.7	161.2		1.4							
py D4h	-248.7132483	247.0	161.2									

13. Röntgenkristallographische Daten

Tabelle 13.1: Kristallographische Daten für die Verbindungen **1**[OTf]₂ und **3**[OTf].

Compound	1 [OTf] ₂ ·2(CH ₃ CN)	3 [OTf]·(CH ₃ CN)
CCDC No.	1866468	1866469
Empirical formula	C _{39.20} H _{44.80} F _{4.80} N _{4.80} O _{4.80} S _{1.60} Si _{0.80}	C ₄₆ H ₅₃ F ₃ N ₅ O ₃ P S Si
Formula weight	824.96	872.05
Temperature	149.97(11) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/n	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 12.86820(10) Å α = 90°. b = 24.1210(2) Å β = 97.4150(10)°. c = 17.0410(2) Å γ = 90°.	a = 20.7909(2) Å b = 9.61130(10) Å c = 23.6415(2) Å
Volume	5245.19(9) Å ³	4551.66(8) Å ³
Z	5	4
Density (calculated)	1.306 Mg/m ³	1.273 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.769 mm ⁻¹	1.693 mm ⁻¹
F(000)	2160	1840
Crystal size	0.398 x 0.160 x 0.102 mm ³	0.176 x 0.160 x 0.150 mm ³
Theta range for data collection	3.193 to 69.997°.	2.517 to 69.992°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -29 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	-22 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	20333	17708
Independent reflections	9914 [R(int) = 0.0196]	8607 [R(int) = 0.0197]
Completeness to theta = 69.995°	99.6 %	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.59107	1.00000 and 0.69744
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9914 / 19 / 674	8607 / 19 / 583
Goodness-of-fit on F ²	1.034	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0946	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1425
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1009	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1486
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.398 and -0.372 e.Å ⁻³	0.948 and -0.610 e.Å ⁻³

Tabelle 13.2: Kristallographische Daten für die Verbindungen **5** und **2[B(C₆F₅)₄]₂**.

Compound	5	2[B(C₆F₅)₄]₂
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	C ₂₆ H ₅₇ N ₃ O ₄ P	C ₁₀₉ H ₆₆ B ₂ F ₄₇ N ₄ P
Formula weight	454.81	2377.25
Temperature	150.00(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Trigonal	Triclinic
Space group	P -3	P-1
Unit cell dimensions	a = 22.1059(6) Å α = 90°. b = 22.1059(6) Å β = 90°. c = 11.4434(3) Å γ = 120°.	a = 15.5736(4) Å b = 17.4980(5) Å c = 18.9275(4) Å
Volume	4842.9(3) Å ³	4924.5(2) Å ³
Z	7	2
Density (calculated)	1.092 Mg/m ³	1.603 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.396 mm ⁻¹	1.539 mm ⁻¹
F(000)	1704	2392
Crystal size	0.162 x 0.132 x 0.096 mm ³	0.54 x 0.08 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	2.308 to 71.998°.	2.35 to 67.49°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -27 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 13	-18 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	20146	34478
Independent reflections	6290 [R(int) = 0.0418]	17749 [R(int) = 0.0244]
Completeness to theta = 71.998°	98.8 %	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.36921	0.8920 and 0.4914
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6290 / 0 / 342	17749 / 1008 / 1465
Goodness-of-fit on F ²	1.026	1.062
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1306	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1832
R indices (all data)	R1 = 0.0676, wR2 = 0.1437	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1941
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.289 e.Å ⁻³	0.756 and -0.792 e.Å ⁻³

Tabelle 13.3: Kristallographische Daten für Verbindung **2**[OTf]₂.

Compound	2 [OTf] ₂
CCDC No.	Not published
Empirical formula	C ₈₇ H ₁₀₅ Cl ₆ F ₁₂ N ₁₁ O ₁₂ P ₂ S ₄
Formula weight	2127.70
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 13.3588(3) Å α = 77.807(2)°. b = 18.1053(5) Å β = 83.816(2)°. c = 21.8411(4) Å γ = 87.116(2)°.
Volume	5131.3(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.377 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.293 mm ⁻¹
F(000)	2208
Crystal size	0.22 x 0.20 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	6.42 to 70.00°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	37336
Independent reflections	19319 [R(int) = 0.0363]
Completeness to theta = 71.998°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.51189
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19319 / 28 / 1257
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0738, wR2 = 0.2027
R indices (all data)	R1 = 0.0932, wR2 = 0.2251
Largest diff. peak and hole	0.891 and -1.137 e.Å ⁻³

Tabelle 13.4: Kristallographische Daten für die Verbindungen **7**[OTf]₂ und **8**[OTf][NTf₂].

Compound	7 [OTf] ₂	8 [OTf][NTf ₂]
CCDC No.	2023615	2023617
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₁ F ₆ N ₃ O ₆ S ₂ Si	C ₃₀ H ₁₉ F ₉ N ₄ O ₇ S ₃ Si
Formula weight	713.70	842.76
Temperature	150.00(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2/n	P -1
Unit cell dimensions	a = 16.3388(6) Å α = 90° b = 10.9392(4) Å β = 92.371(3)° c = 16.7270(6) Å γ = 90°	a = 8.9161(4) Å α = 95.634(3)° b = 10.8004(4) Å β = 102.752(4)° c = 17.4735(8) Å γ = 90.527(4)°
Volume	2987.11(19) Å ³	1632.40(12) Å ³
Z	4	2
Density (calculated)	1.587 Mg/m ³	1.715 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.794 mm ⁻¹	3.417 mm ⁻¹
F(000)	1456	852
Crystal size	0.292 x 0.064 x 0.044 mm ³	0.364 x 0.080 x 0.014 mm ³
Theta range for data collection	3.706 to 69.995°.	2.606 to 71.994°.
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	11899	11700
Independent reflections	5639 [R(int) = 0.0371]	6302 [R(int) = 0.0372]
Completeness to theta = 69.995°	99.6 %	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58018	1.00000 and 0.15032
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5639 / 0 / 427	6302 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1041	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1026
R indices (all data)	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1226	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1105
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.302 and -0.398 e.Å ⁻³	0.331 and -0.442 e.Å ⁻³

Tabelle 13.5: Kristallographische Daten für die Verbindungen **9**[OTf]₂ und **10**[OTf]₃.

Compound	9 [OTf] ₂	10 [OTf] ₃
CCDC No.	2023616	2023619
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₇ F ₆ N ₃ O ₆ S ₂ Si	C ₃₂ H _{21.33} F ₁₂ N ₄ O ₁₂ S ₄ Si _{1.33}
Formula weight	601.58	1047.56
Temperature	149.99(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 21	P -1
Unit cell dimensions	a = 9.1217(2) Å α = 90° b = 10.3128(2) Å β = 102.044(2)° c = 12.8189(2) Å γ = 90°	a = 9.3200(2) Å α = 89.295(2)° b = 17.4211(5) Å β = 81.799(2)° c = 18.4317(4) Å γ = 84.446(2)°
Volume	1179.33(4) Å ³	2948.14(12) Å ³
Z	2	3
Density (calculated)	1.694 Mg/m ³	1.770 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.400 mm ⁻¹	3.770 mm ⁻¹
F(000)	612	1584
Crystal size	0.342 x 0.11 x 0.06 mm ³	0.232 x 0.214 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	3.526 to 71.930°.	2.548 to 69.989°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	7659	20689
Independent reflections	4308 [R(int) = 0.0393]	11136 [R(int) = 0.0200]
Completeness to theta = 69.995°	99.3 %	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.33868	1.00000 and 0.31570
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4308 / 1 / 376	11136 / 0 / 883
Goodness-of-fit on F ²	1.088	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1960	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0862
R indices (all data)	R1 = 0.0780, wR2 = 0.2042	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0890
Extinction coefficient	0.15(4)	n/a
Largest diff. peak and hole	n/a	0.431 and -0.563 e.Å ⁻³

Tabelle 13.6: Kristallographische Daten für die Verbindungen **12**[OTf]₃ und [**12**(OH)][OTf]₂.

Compound	12 [OTf] ₃ ·0.5(<i>o</i> -C ₆ H ₄ F ₂)	[12 (OH)][OTf] ₂
CCDC No.	2023620	2023621
Empirical formula	C _{25.78} H _{19.56} F _{8.89} N _{2.67} O ₈ S _{2.67} Si _{0.89}	C ₂₆ H ₂₀ F ₉ N ₃ O ₉ S ₃ Si
Formula weight	774.02	813.72
Temperature	150.00(10) K	149.99(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P b c a	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 16.1746(6) Å α = 90° b = 25.7520(11) Å β = 90° c = 33.5489(13) Å γ = 90°	a = 13.1776(2) Å α = 90° b = 14.5316(2) Å β = 102.1780(10)° c = 17.6045(2) Å γ = 90°
Volume	13974.1(10) Å ³	3295.25(8) Å ³
Z	18	4
Density (calculated)	1.656 Mg/m ³	1.640 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.290 mm ⁻¹	3.395 mm ⁻¹
F(000)	7056	1648
Crystal size	0.342 x 0.110 x 0.060 mm ³	0.790 x 0.140 x 0.098 mm ³
Theta range for data collection	2.634 to 71.999°.	3.982 to 71.973°.
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 11, -31 ≤ k ≤ 29, -36 ≤ l ≤ 41	-16 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	56764	12942
Independent reflections	13701 [R(int) = 0.2249]	6379 [R(int) = 0.0299]
Completeness to theta = 69.995°	99.8 %	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.13997	1.00000 and 0.44715
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13701 / 0 / 995	6379 / 2 / 436
Goodness-of-fit on F ²	0.926	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0981, wR2 = 0.2244	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1283
R indices (all data)	R1 = 0.2113, wR2 = 0.2838	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1344
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.844 and -0.673 e.Å ⁻³	0.407 and -0.559 e.Å ⁻³

Tabelle 13.7: Kristallographische Daten für die Verbindungen [8(F)][OTf] und [11(H)][OTf]₂.

Compound	[8(F)][OTf]·(CH ₃ CN)	[11(H)][OTf] ₂ ·0.5(CH ₃ CN)
CCDC No.	2023618	2023626
Empirical formula	C ₄₀ H _{29.33} F _{5.33} N _{5.33} O ₄ S _{1.33} Si _{1.33}	C ₂₄ H _{24.50} F ₆ N _{3.50} O ₆ S ₂ Si
Formula weight	830.22	664.18
Temperature	150.01(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P c a 21	P -1
Unit cell dimensions	a = 14.3157(2) Å α = 90° b = 10.70320(10) Å β = 90° c = 17.9001(2) Å γ = 90°	a = 13.6113(3) Å α = 83.973(2)° b = 13.8108(3) Å β = 86.298(2)° c = 15.3129(4) Å γ = 83.790(2)°
Volume	2742.72(6) Å ³	2841.73(12) Å ³
Z	3	4
Density (calculated)	1.508 Mg/m ³	1.552 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.078 mm ⁻¹	2.886 mm ⁻¹
F(000)	1280	1364
Crystal size	0.248 x 0.174 x 0.044 mm ³	0.248 x 0.210 x 0.162 mm ³
Theta range for data collection	4.130 to 71.972°.	2.906 to 71.996°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	10653	20068
Independent reflections	3915 [R(int) = 0.0162]	10998 [R(int) = 0.0180]
Completeness to theta = 69.995°	99.7 %	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.63093	1.00000 and 0.50263
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3915 / 1 / 389	10998 / 0 / 775
Goodness-of-fit on F ²	1.021	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0735	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0897
R indices (all data)	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0740	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0919
Extinction coefficient	-0.002(16)	n/a
Largest diff. peak and hole	n/a	0.327 and -0.470 e.Å ⁻³

Tabelle 13.8: Kristallographische Daten für die Verbindungen **[8(OPEt₃)]**[OTf]₂ und **[9(OPEt₃)]**[OTf]₂.

Compound	[8(OPEt₃)] [OTf] ₂ ·2(CH ₃ CN)	[9(OPEt₃)] [OTf] ₂ ·(CH ₃ CN)
CCDC No.	2023623	2023622
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₇ F ₆ N ₅ O ₇ P S ₂ Si	C ₂₈ H ₃₅ F ₆ N ₄ O ₇ P S ₂ Si
Formula weight	912.90	776.78
Temperature	150.00(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.0668(2) Å α = 90° b = 14.2170(2) Å β = 94.875(1)° c = 22.8892(3) Å γ = 90°	a = 18.94390(10) Å α = 90° b = 14.15390(10) Å β = 108.306(1)° c = 26.9547(2) Å γ = 90°
Volume	4236.76(10) Å ³	6861.61(9) Å ³
Z	4	8
Density (calculated)	1.431 Mg/m ³	1.504 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.475 mm ⁻¹	2.931 mm ⁻¹
F(000)	1884	3216
Crystal size	0.334 x 0.146 x 0.114 mm ³	0.304 x 0.220 x 0.104 mm ³
Theta range for data collection	3.664 to 72.000°.	2.520 to 71.997°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 28	-23 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 17, -30 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	17315	47735
Independent reflections	8210 [R(int) = 0.0264]	13426 [R(int) = 0.0207]
Completeness to theta = 69.995°	98.7 %	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62336	1.00000 and 0.63852
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8210 / 0 / 617	13426 / 0 / 891
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1571	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0897
R indices (all data)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1677	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0915
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.617 and -0.509 e.Å ⁻³	0.573 and -0.459 e.Å ⁻³

Tabelle 13.9: Kristallographische Daten für die Verbindungen [**10**(OPeT₃)₂][OTf]₃ und [**12**(OPeT₃)][OTf]₃.

Compound	[10 (OPeT ₃) ₂][OTf] ₃	[12 (OPeT ₃)][OTf] ₃ ·2(CH ₃ CN)
CCDC No.	2023624	2023625
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₆ F ₉ N ₃ O ₁₁ P ₂ S ₃ Si	C ₃₆ H ₄₁ F ₉ N ₅ O ₁₀ P ₃ S ₃ Si
Formula weight	1053.97	1029.98
Temperature	150.00(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.6930(7) Å α = 79.514(5)° b = 13.0263(8) Å β = 88.782(5)° c = 17.6402(10) Å γ = 70.073(5)°	a = 18.4694(2) Å α = 90° b = 9.85550(10) Å β = 105.1080(10)° c = 25.5636(2) Å γ = 90°
Volume	2269.2(3) Å ³	4492.39(8) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	1.543 Mg/m ³	1.523 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.283 mm ⁻¹	
F(000)	1088	52999472
Crystal size	0.182 x 0.088 x 0.046 mm ³	0.446 x 0.112 x 0.050 mm ³
Theta range for data collection	2.550 to 69.996°.	3.5800 to 73.777°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 21	-22 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 11, -30 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	15738	31863
Independent reflections	8549 [R(int) = 0.0518]	8783
Completeness to theta = 69.995°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.57583	1.00000 and 0.30121
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8549 / 25 / 625	8783 / 0 / 626
Goodness-of-fit on F ²	1.011	1.062
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1158	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1150
R indices (all data)	R1 = 0.0816, wR2 = 0.1369	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1190
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.494 and -0.354 e.Å ⁻³	n/a

Tabelle 13.10: Kristallographische Daten für die Verbindung C₁₂H₈Si(OTf)₂.

Compound	C ₁₂ H ₈ Si(OTf) ₂
CCDC No.	2023614
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₀ F ₈ O ₈ Si ₂
Formula weight	637.89
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 16.3433(3) Å α = 90° b = 12.8206(2) Å β = 90.602(2)° c = 8.3885(2) Å γ = 90°
Volume	1757.55(6) Å ³
Z	3
Density (calculated)	1.808 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.321 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size	0.260 x 0.170 x 0.092 mm ³
Theta range for data collection	4.383 to 71.987°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	5363
Independent reflections	1722 [R(int) = 0.0205]
Completeness to theta = 69.995°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.15588
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1722 / 0 / 132
Goodness-of-fit on F ²	1.107
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1137
R indices (all data)	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1151
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.398 and -0.479 e.Å ⁻³

Tabelle 13.11: Kristallographische Daten für die Verbindungen $[(\text{OPeEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$ und $[(\text{OPeEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2][\text{Si}(\text{OTf})_6]$.

Compound	$[(\text{OPeEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_4]$	$[(\text{OPeEt}_3)_2\text{Si}(\text{OTf})_2][\text{Si}(\text{OTf})_6]$.
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	C16 H30 F12 O14 P2 S4 Si	C10.22 H13.33 Cl2.67 F10.67 O11.56 P0.89 S3.56 Si0.89
Formula weight	892.67	784.79
Temperature	150.01(10) K	149.97(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.6127(3) Å α = 89.303(3)°. b = 10.8377(3) Å β = 74.584(3)°. c = 17.9071(6) Å γ = 66.802(3)°.	a = 20.2972(8) Å α = 90°. b = 10.8960(3) Å β = 100.641(4)°. c = 29.2019(11) Å γ = 90°.
Volume	1643.99(10) Å ³	6347.2(4) Å ³
Z	2	9
Density (calculated)	1.803 Mg/m ³	1.848 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.146 mm ⁻¹	7.111 mm ⁻¹
F(000)	908	3520
Crystal size	0.566 x 0.396 x 0.114 mm ³	0.636 x 0.148 x 0.030 mm ³
Theta range for data collection	2.574 to 71.994°.	2.453 to 71.994°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 21	-24 ≤ h ≤ 24, -13 ≤ k ≤ 8, - 35 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	11144	23368
Independent reflections	6331 [R(int) = 0.0247]	12321 [R(int) = 0.0641]
Completeness to theta = 69.995°	98.2 %	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.34332	1.00000 and 0.65787
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6331 / 0 / 451	12321 / 0 / 826
Goodness-of-fit on F ²	1.042	0.974
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1104	R1 = 0.0686, wR2 = 0.1822
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1124	R1 = 0.1171, wR2 = 0.2159
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	1.175 and -0.633 e.Å ⁻³	0.734 and -0.744 e.Å ⁻³

Tabelle 13.12: Kristallographische Daten für die Verbindungen [(FBN)₂Si(OTf)₄] und [(Ph₂CO)₂Si(OTf)₄].

Compound	[(FBN) ₂ Si(OTf) ₄]	[(Ph ₂ CO) ₂ Si(OTf) ₄].
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	C ₁₈ H ₈ F ₁₄ N ₂ O ₁₂ S ₄ Si	C ₃₀ H ₂₀ F ₁₂ O ₁₄ S ₄ Si
Formula weight	866.59	988.79
Temperature	149.98(13) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2/n	P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2668(3) Å α = 90°. b = 10.0295(4) Å β = 96.841(4)°. c = 21.3386(12) Å γ = 90°.	a = 8.7767(7) Å α = 109.569(7)°. b = 10.3062(7) Å β = 109.442(7)°. c = 11.4471(8) Å γ = 92.483(6)°.
Volume	1544.14(12) Å ³	905.93(13) Å ³
Z	2	1
Density (calculated)	1.864 Mg/m ³	1.812 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.590 mm ⁻¹	3.951 mm ⁻¹
F(000)	860	498
Crystal size	0.188 x 0.062 x 0.052 mm ³	0.196 x 0.166 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	4.173 to 71.985°.	4.411 to 71.964°.
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 26	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	6001	5886
Independent reflections	2984 [R(int) = 0.0281]	3477 [R(int) = 0.0723]
Completeness to theta = 69.995°	98.1 %	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.65304	1.00000 and 0.61777
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2984 / 0 / 232	3477 / 0 / 277
Goodness-of-fit on F ²	1.058	1.095
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0968	R1 = 0.0732, wR2 = 0.2190
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1023	R1 = 0.0800, wR2 = 0.2322
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.374 and -0.435 e.Å ⁻³	0.910 and -1.090 e.Å ⁻³

Tabelle 13.13: Kristallographische Daten für die Verbindungen [(PhCHO)₂Si(OTf)₄] und [(THT)₂Si(OTf)₄].

Compound	[(PhCHO) ₂ Si(OTf) ₄]	[(THT) ₂ Si(OTf) ₄].
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₂ F ₁₂ O ₁₄ S ₄ Si	C ₁₂ H ₁₆ F ₁₂ O ₁₂ S ₆ Si
Formula weight	836.61	800.70
Temperature	150.00(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 8.5938(2) Å α = 90°. b = 8.7437(2) Å β = 98.564(2)°. c = 20.4237(4) Å γ = 90°.	a = 10.1044(3) Å α = 90°. b = 16.6777(3) Å β = 114.220(4)°. c = 8.7556(2) Å γ = 90°.
Volume	1517.56(6) Å ³	1345.60(7) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.831 Mg/m ³	1.976 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.574 mm ⁻¹	6.466 mm ⁻¹
F(000)	836	804
Crystal size	0.432 x 0.140 x 0.110 mm ³	0.164 x 0.090 x 0.042 mm ³
Theta range for data collection	5.338 to 71.959°.	4.799 to 71.975°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	5561	8868
Independent reflections	2928 [R(int) = 0.0143]	2639 [R(int) = 0.0205]
Completeness to theta = 69.995°	98.1 %	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.46569	1.00000 and 0.24999
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2928 / 0 / 223	2639 / 0 / 196
Goodness-of-fit on F ²	1.056	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0839	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0783
R indices (all data)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0850	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0802
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.299 and -0.484 e.Å ⁻³	0.940 and -0.477 e.Å ⁻³

Tabelle 13.14: Kristallographische Daten für die Verbindungen [(XylNC)₂Si(OTf)₄] und [(PQ)Si(OTf)₄].

Compound	[(XylNC) ₂ Si(OTf) ₄]	[(PQ)Si(OTf) ₄].
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₈ F ₁₂ N ₂ O ₁₂ S ₄ Si	C ₁₈ H ₈ F ₁₂ O ₁₄ S ₄ Si
Formula weight	886.71	832.57
Temperature	150.00(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P -1	P -1
Unit cell dimensions	a = 11.3922(4) Å α = 93.358(3)°. b = 11.7478(5) Å β = 94.959(3)°. c = 13.6509(5) Å γ = 113.074(4)°.	a = 10.1293(6) Å α = 95.319(5)°. b = 10.5348(7) Å β = 102.822(6)°. c = 16.0560(11) Å γ = 118.648(6)°.
Volume	1665.96(12) Å ³	1425.86(18) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.768 Mg/m ³	1.939 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.179 mm ⁻¹	4.868 mm ⁻¹
F(000)	892	828
Crystal size	0.388 x 0.200 x 0.144 mm ³	0.162 x 0.076 x 0.028 mm ³
Theta range for data collection	3.266 to 71.990°.	2.902 to 71.992°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	11685	10176
Independent reflections	6437 [R(int) = 0.0198]	5534 [R(int) = 0.0393]
Completeness to theta = 69.995°	98.3 %	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.30916	1.00000 and 0.32842
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6437 / 0 / 485	5534 / 0 / 508
Goodness-of-fit on F ²	1.022	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0886	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1236
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0914	R1 = 0.0718, wR2 = 0.1352
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.453 e.Å ⁻³	0.702 and -0.467 e.Å ⁻³

Tabelle 13.15: Kristallographische Daten für die Verbindungen $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ und $[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$.

Compound	$[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$	$[\text{PhCO}]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{F}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_6\text{Si}$	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_{14.40}\text{O}_{16}\text{S}_{4.80}\text{Si}_{0.80}$
Formula weight	1409.13	906.18
Temperature	199.98(10) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/c	C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 10.19390(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 14.8750(2)$ Å $\beta = 96.6850(10)^\circ$. $c = 18.2181(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$.	$a = 18.2824(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 11.8687(2)$ Å $\beta = 98.594(2)^\circ$. $c = 17.4201(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2743.71(5)$ Å ³	$3737.52(12)$ Å ³
Z	2	5
Density (calculated)	1.706 Mg/m ³	2.013 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.732 mm ⁻¹	5.312 mm ⁻¹
F(000)	1420	2248
Crystal size	0.294 x 0.172 x 0.050 mm ³	0.230 x 0.072 x 0.058 mm ³
Theta range for data collection	3.847 to 71.994°.	4.457 to 71.992°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 21	-22 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	18798	7381
Independent reflections	5391 [R(int) = 0.0245]	3636 [R(int) = 0.0233]
Completeness to theta = 69.995°	99.8 %	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.28565	1.00000 and 0.47604
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5391 / 0 / 394	3636 / 0 / 295
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.153
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0987	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1142
R indices (all data)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.1006	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1161
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	0.487 and -0.470 e.Å ⁻³	0.701 and -0.420 e.Å ⁻³

Tabelle 13.16: Kristallographische Daten für die Verbindungen $[m-(\text{COOTf})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$ und $[\text{C}_7\text{H}_7]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$.

Compound	$[m-(\text{COOTf})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$	$[\text{C}_7\text{H}_7]_2[\text{Si}(\text{OTf})_6]$
CCDC No.	Not published	Not published
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_8\text{F}_{24}\text{O}_{28}\text{S}_8\text{Si}$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_9\text{O}_9\text{S}_3\text{Si}_{0.50}$
Formula weight	1484.87	552.38
Temperature	150.08(18) K	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 21/n	P -1
Unit cell dimensions	$a = 10.8427(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 14.9066(14)$ Å $\beta = 105.504(7)^\circ$. $c = 15.2648(11)$ Å $\gamma = 90^\circ$.	$a = 10.4728(6)$ Å $b = 10.4923(5)$ Å $c = 10.9680(6)$ Å
Volume	$2377.4(4)$ Å ³	$970.66(10)$ Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	2.081 Mg/m ³	1.890 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.509 mm ⁻¹	5.052 mm ⁻¹
F(000)	1473	550
Crystal size	0.170 x 0.146 x 0.042 mm ³	0.232 x 0.194 x 0.114 mm ³
Theta range for data collection	4.223 to 71.997°.	4.584 to 71.988°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 17, 17 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 12, 13 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	9174	6627
Independent reflections	4613 [R(int) = 0.0556]	3756 [R(int) = 0.0205]
Completeness to theta = 69.995°	98.8 %	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.88927	1.00000 and 0.58774
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4613 / 0 / 451	3756 / 0 / 315
Goodness-of-fit on F ²	0.994	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1594	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0872
R indices (all data)	R1 = 0.1053, wR2 = 0.1877	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0914
Extinction coefficient	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole	1.152 and -0.480 e.Å ⁻³	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_9\text{O}_9\text{S}_3\text{Si}_{0.50}$

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, André Hermannsdorfer, an Eides statt, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst habe. Diese Arbeit hat weder ganz, noch zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Des Weiteren erkläre ich, dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Alle benutzten Quellen und Hilfsmittel sind aufgeführt und wörtlich oder sinngemäß entnommene Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

André Hermannsdorfer

