

Silyliumionen und silylkationische Lewispaare

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegte Dissertation

von

Herrn Dipl.-Chem. André Schäfer

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2009 bis November 2012 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Müller angefertigt.

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation:

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die Themenstellung, das wissenschaftliche Engagement und die immerwährende Diskussionsbereitschaft, sowie darüber hinaus auch für die kreative Freiheit bei dieser spannenden Forschung.

Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Für die Aufnahme der unzähligen NMR-Spektren danke ich dem Team der NMR Spektroskopie. Bei Herrn Dipl. Ing. Francesco Fabretti möchte ich mich für

die Durchführung der hochaufgelösten massenspektrometrischen Analysen bedanken. Herrn Rainer Schmidt sei für die GC und GC-MS Analysen, sowie für die Hilfestellung bei UV-Vis und IR spektrometrischen Untersuchungen gedankt. Danken möchte ich auch Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Saak, Herrn Dipl. Ing. Detlev Haase und Herrn Dr. Marc Schmidtmann für die Durchführungen der Röntgenstrukturanalysen.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis mit den ehemaligen Mitgliedern Herrn Dr. Robin Panisch, Frau Dipl.-Chem. Julia Intemann, Herrn M.Sc. Florian Loose, Frau Dr. Andrea Klaer, Frau Dr. Nadine Dehnert, Frau Dr. Nicole Lühmann, Frau M.Sc. Corinna Borner, Herrn M.Sc. Kai Schütte und Frau Dr. Claudia Gerdes, sowie den aktiven Mitgliedern Herrn Dipl.-Chem. Patrick Zark, Herrn M.Sc. Matti Reißmann, Frau M.Sc. Lena Albers, Frau M.Sc. Natalie Kordts, Herrn M.Sc. Dennis Lutters und Herrn M.Sc. Crispin Reinhold. Besonders ist hier außerdem Frau Dr. Annemarie Schäfer für die endlose Diskussionsbereitschaft und die stete Hilfestellung sowie die Bereitstellung von Chemikalien zu danken. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Maria Ahrnsen für Chemikalien und das Bereitstellen von Glasgeräten bedanken. Ebenso sei Frau Petra Rösner für die Hilfe bei organisatorischen Dingen gedankt.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn M.Sc. Ulf Fletemeyer für seine Beiträge als Forschungspraktikant, und Herrn B.Sc. Sebastian Jung und Herrn B.Sc. Jens Münzer für die Beiträge im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten.

Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Insbesondere bedanke ich mich bei meinen Eltern für die tolle Unterstützung.

Meiner Freundin Frau B.Sc. Verena Böttner möchte ich ganz besonders für ihre unermüdliche Hilfe und ihre liebevolle Unterstützung danken!

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Die aus dieser Dissertation hervorgegangenen Publikationen in Fachzeitschriften sind im Folgenden aufgeführt:

André Schäfer, Matti Reißmann, Annemarie Schäfer, Wolfgang Saak, Detlev Haase, Thomas Müller, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 12845-12848 / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12636-12638.

André Schäfer, Wolfgang Saak, Detlev Haase, Thomas Müller, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 3035-3038 / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2981-2984.

Oldenburg,

Kurzzusammenfassung

Seit einigen Jahren ist mit dem Prinzip der frustrierten Lewispaare ein neues Konzept zur Aktivierung von kleinen und unreaktiven Molekülen durch Hauptgruppenelementverbindungen etabliert worden. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie durch Anlehnung an dieses Konzept das erste silylkationische frustrierte Lewispaar erhalten werden konnte und wie dieses erfolgreich zur heterolytischen Spaltung von Diwasserstoff eingesetzt werden konnte. Des Weiteren wird beschrieben, wie mit silylkationischen Solvenzkomplexen erfolgreich CO_2 aktiviert werden, und stöchiometrisch zu Benzoesäure, Ameisensäure und Methanol reduziert werden konnte. Hierbei kann die Produktbildung durch Wahl des Lösungsmittels und der Substituenten am Siliciumatom selektiv gesteuert werden. Die unterschiedlichen Silylkationen wurden durch Hydridtransferreaktion mit dem Tritylkation erhalten und mit wenig koordinierenden Anionen stabilisiert. Alle Kationen wurden vollständig durch NMR Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren wird ein neuer Syntheseweg für Triarylsilyliumionen beschrieben, welcher von synthetisch einfach zugänglichen Alkyldiarylsilanen startet. Viele der experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden außerdem durch die Ergebnisse von quantenchemischen Berechnungen von Molekülstrukturen, NMR chemischen Verschiebungen und Energien unterstützt. Durch Anwenden dieser sich ergänzend experimentell / theoretischen Herangehensweise konnten die Mechanismen der CO_2 -Aktivierungen zufriedenstellend aufgeklärt werden. Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit Einkristalle des Salzes $[\text{Pemp}_3\text{Si}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dies ist eine von nur drei Strukturen einer kationischen trigonal-planaren Siliciumverbindung, und die erste Struktur eines Silyliumions mit dem $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Dianion.

Abstract

With the advent of frustrated Lewis pairs a few years ago, a new concept for the activation of small and unreactive molecules by main group element compounds has been established. In this thesis it is described, how the first silylcationic frustrated Lewis pair could be obtained in analogy to this concept and how it could be successfully applied in the heterolytic cleavage of dihydrogen. Furthermore it is described how silylcationic solvent complexes were successfully used to activate CO₂, and stoichiometrically reduce it to benzoic acid, formic acid and methanol. The product formation can be controlled by choice of solvent and substituent at the silicon atom. The diverse silyl cations were prepared by hydride transfer reaction with trityl cation and stabilized in the presence of weakly coordinating anions. All cations were fully characterized by NMR spectroscopy. Furthermore a new synthetic route to triaryl silylium ions, starting from synthetically easy to access alkyldiarylsilanes, is described. The experimental investigations in this work were supported by the results of quantumchemical calculations of molecular structures, NMR chemical shifts and energies. By adapting this complementary experimental / theoretical approach the mechanisms of the CO₂-activation reactions could be clarified satisfactorily. In addition, single crystals of the salt [Pemp₃Si]₂[B₁₂Cl₁₂] could be obtained, which were suitable for X-ray diffraction analysis. This is one of only three structures of a cationic trigonal-planar silicon compound, and the first structure of a silylium ion with the [B₁₂Cl₁₂]²⁻-dianion.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1 – 49
1.1 Aktivierung kleiner Moleküle am Beispiel von H ₂ und CO ₂	1 – 24
1.1.1 H ₂ - und CO ₂ -Aktivierung in der Nebengruppenchemie	2 – 8
1.1.2 H ₂ - und CO ₂ -Aktivierung in der Hauptgruppenchemie der Nichtmetalle	9 – 24
1.2 Frustrierte Lewispaare	25 – 43
1.2.1 Boran Phosphan Paare	26 – 34
1.2.2 Boran Amin Paare	35 – 37
1.2.3 Boran Carben Paare	38 – 40
1.2.4 Alan Phosphan Paare	41 – 43
1.3 Triarylsubstituierte Kationen der Gruppe 14 Elemente und Trialkylsilylareniumionen	44 – 49
2. Motivation	51 – 53
3. Ergebnisse und Diskussion	55 – 175
3.1 Trialkylsilylareniumionen	55 – 58
3.2 Trialkylsilylchloroniumionen	59 – 60
3.3 CO ₂ -Aktivierung durch Silylareniumionen	61 – 76
3.4 CO ₂ -Aktivierung durch Silylchloroniumionen	77 – 80
3.5 Versuche zur katalytischen CO ₂ -Aktivierung	81 – 84
3.6 Synthese von Diarylmethylsilanen	85 – 88
3.7 Synthese von Dimesitylalkylsilanen und Bis(triisopropylphenyl)ethylsilan	89 – 90

3.8 Triarylsilyliumionen	91 – 138
3.8.1 Untersuchungen zur Synthese von Triarylsilyliumionen aus Diarylmethylsilanen	92 – 112
3.8.2 Untersuchungen zur Reaktion von Alkyldimesitylsilanen und Bis(triisopropylphenyl)ethylsilan mit Tritylkation	113 – 117
3.8.3 Synthese von Diarylmethylgermanen	118 – 120
3.8.4 Untersuchungen zur Reaktion von Diarylmethylgermanen mit Tritylkation	121 – 127
3.8.5 Mehrzentrenbindungswechseleffekte bei triisopropylphenylsubstituierten Silylium- und Germyliumionen	128 – 131
3.8.6 Das erste silylkationische frustrierte Lewis Paar	132 – 138
3.9 Intramolekulare silylkationische Lewispaare	139 – 144
3.10 Quantenchemische Untersuchungen	145 – 175
3.10.1 Trialkylsilylareniumionen und Trialkylsilylchloroniumionen	146 – 148
3.10.2 CO ₂ -Aktivierung durch Trialkylsilylareniumionen	149 – 154
3.10.3 CO ₂ -Aktivierung durch Trialkylsilylchloroniumionen	155 – 158
3.10.3 Untersuchungen zu einer möglichen katalytischen CO ₂ -Aktivierung durch das Tris(pentamethylphenyl)silyliumion	159
3.10.4 Untersuchungen zum Mechanismus des Aryl-Alkyl-Austausches bei der Synthese von Triarylsilyliumionen	160 – 163
3.10.5 Untersuchungen zu der ²⁹ Si NMR chemischen Verschiebung von Silyliumionen	164 – 167
3.10.6 Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung durch das erste silylkationische frustrierte Lewispaar	168 – 172
3.10.7 Untersuchungen zu intramolekularen silylkationischen Lewispaaren	173 – 175
4. Zusammenfassung und Ausblick	177 – 180
5. Experimentalteil	181 – 271
5.1 Allgemeine Arbeitsweisen	181 – 184
5.2 Synthesen und analytische Daten	185 – 261
5.3 Kristallografischer Anhang	262– 271

6. Literatur	273 – 282
7. Anhang	283 – 317
7.1 Ausgewählte Parameter berechneter Strukturen	283 – 293
7.2 Abkürzungsverzeichnis	294 – 296
7.3 Strukturenverzeichnis	297 – 309
7.4 Lebenslauf	310
7.5 Preise und Auszeichnungen	311
7.6 Publikationen	312 – 317
7.6.1 Publikationen in Fachzeitschriften	312 – 314
7.6.2 Posterbeiträge	315 – 316
7.6.3 Vorträge	317

1. Einleitung

1.1 Aktivierung kleiner Moleküle am Beispiel von H₂ und CO₂

In der Chemie der Aktivierung kleiner Moleküle sind Diwasserstoff, H₂, und Kohlenstoffdioxid, CO₂, von besonders großer Bedeutung. Bei der Bindung im H₂-Molekül handelt es sich um die stärkste homoleptische Einfachbindung die existiert (436 kJ mol⁻¹).¹ Eine entsprechend hohe Reaktivität müssen Verbindung besitzen, wenn sie in der Lage sind, das H₂-Molekül zu aktivieren und es homolytisch oder heterolytisch zu spalten.

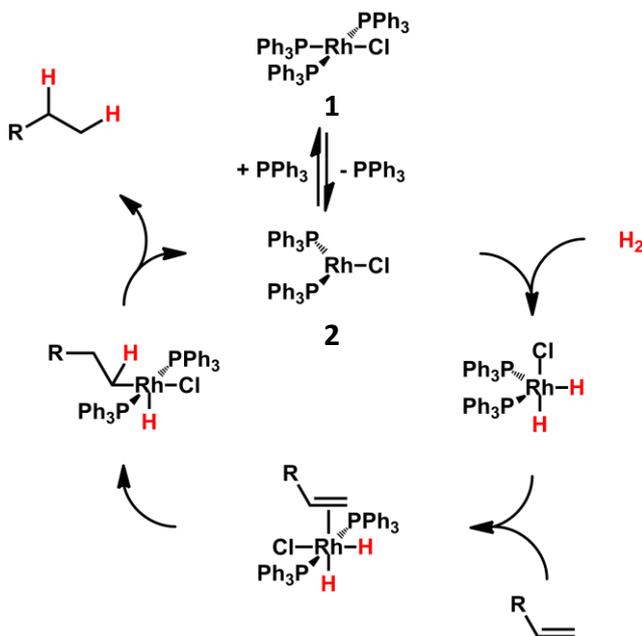
CO₂ stellt z.B. in Verbrennungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen oder auch in vielen biologischen Prozessen eine thermodynamische Senke dar, und ist damit das Endprodukt dieser Reaktionen.

In einer Gesellschaft in der solche Reaktionen von größter Bedeutung sind, ist die Aktivierung von CO₂ daher von besonders großem Interesse. Die Verwendung von CO₂ als C₁-Synthesebaustein wäre zukunftsweisend und könnte die Problematik fossiler, und damit erschöpflicher Kohlenstoffquellen umgehen.

Hier hat bislang besonders die Chemie der Übergangsmetalle einen besonders großen Stellenwert eingenommen. Es sind unzählige Reaktionen bekannt, bei denen sowohl CO₂ als auch H₂ durch ein lewissaures Metallzentrum aktiviert werden.²

1.1.1 H₂- und CO₂-Aktivierung in der Nebengruppenchemie

Das erste Beispiel eines Katalysators zur homogenen, katalytischen Wasserstoffaktivierung ist der 1965 von Wilkinson und Mitarbeitern vorgestellte Katalysator zur Olefinhydrierung.³ Hierbei handelt es sich um den 16e⁻ Chlorido-tris(triphenylphosphan)-rhodium(I) Komplex **1** (Schema 1).



Schema 1. Hydrierung eines Olefins durch den Wilkinson-Katalysator.

Dieser besitzt die Eigenschaft, dass sich in Lösung ein Triphenylphosphanligand vom Metallzentrum lösen kann. Dieses Dissoziationsverhalten führt zur Bildung des reaktiveren 14e⁻ Chlorido-bis(triphenylphosphan)-rhodium(I) Komplexes **2**, welcher in der Lage ist, ein H₂-Molekül unter Spaltung zu addieren. Im nächsten Schritt koordiniert das Olefin an den mit Wasserstoff beladenen Komplex. Daraufhin findet eine Insertion statt und eine *cis-trans*-Umlagerung, welche häufig in einem Schritt formuliert werden. Zuletzt wird das Produkt durch reduktive Eliminierung freigesetzt

und die katalytisch aktive Spezies regeneriert. Die Reaktivität wird hierbei vom Substitutionsmuster am Olefin bestimmt.⁴

Genauere mechanistische Untersuchungen an diesem System, die zu dem hier vorgestellten Mechanismus führten (Schema 1), wurden unter anderem von Halpern und Mitarbeitern, sowie Morokuma und Mitarbeitern durchgeführt.^{5,6}

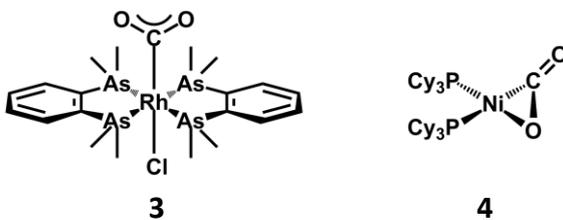
Nachfolgend wurden viele weitere Systeme vorgestellt, die dem Wilkinson-Katalysator ähneln und nach teilweise analogen Mechanismen arbeiten. 1968 wurde von Wilkinson der Carbonyl-tris(triphenylphosphan)-rhodium(I) Komplex vorgestellt, der anstatt des Chloridliganden einen Carbonylliganden trägt.⁷ Der Mechanismus verläuft analog zum Wilkinson-Katalysator (Schema 1), allerdings werden hier selektiv nur terminale Olefine hydriert.

Ein wichtiger Punkt bei der Entwicklung solcher Katalysatoren ist vor allem die asymmetrische Hydrierung, aber auch die verbesserte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Selektivität des Katalysators.^{4,8} Einige dieser Katalysatoren sind heutzutage wichtige Bestandteile der organischen Synthesechemie. Sie finden, nicht zuletzt aufgrund der kommerziellen Erhältlichkeit, häufig Anwendung in Hydrierungsreaktionen im Labormaßstab.

Neben der Hydrierung von Olefinen ist auch die Hydrierung von anderen funktionellen Gruppen von großer Bedeutung. Es sind zahlreiche Komplexe zur homogenen, katalytischen Hydrierung von Ketonen, Estern, Imiden, Nitrilen, Arenen, oder Heteroarenen bekannt. Kationische, neutrale und anionische Komplexe des Rhodiums, Rutheniums, Iridiums, Chroms, sowie vieler weiterer Übergangsmetalle werden seit mehr als 40 Jahren intensiv erforscht.^{4,8}

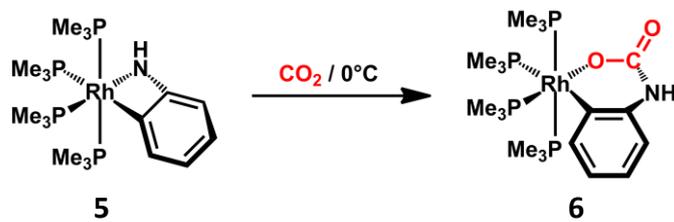
Viele Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit CO₂ sind seit langer Zeit bekannt.^{2a-e,9} Hierbei ist zu unterscheiden zwischen einer Fixierung des CO₂-Moleküls in einem Übergangsmetallkomplex und einer Aktivierung mit anschließender Funktionalisierung des CO₂. Letzteres ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die Nutzung von CO₂ als C₁ Synthesebaustein.

Im CO₂-Molekül gibt es zwei reaktive Zentren. Mit dem Kohlenstoffatom kann das CO₂-Molekül als Elektrophil reagieren, wohingegen mit den elektronegativeren Sauerstoffatomen nucleophile Reaktionen eingegangen werden können. Außerdem könnte es zu einer Koordination der C-O-Doppelbindung an ein Übergangsmetallzentrum kommen. Beispiele für die erste und letzte Koordinationsart sind seit längerem bekannt.^{10,11} Frühe Beispiele hierfür waren die Komplexe **3** und **4**.



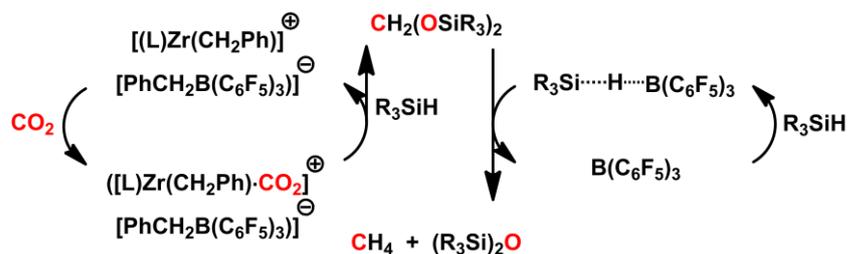
Beispiele für Komplexe, in denen ein CO₂-Molekül $\eta^1\text{-O}$ an ein Metallzentrum koordiniert ist, sind hingegen seltener.¹²

Eine weitere Form der CO₂-Komplexierung, bzw. Aktivierung, ist exemplarisch in einem System, das 1991 von Bergman und Mitarbeitern vorgestellt wurde, zu sehen. Es findet gleichzeitig eine elektrophile Aktivierung durch das Metallzentrum am Sauerstoffatom und eine nucleophile Aktivierung durch den Liganden am Kohlenstoffatom statt (Schema 2).¹³ Diese Art der Aktivierung wird im Weiteren noch von Bedeutung sein.



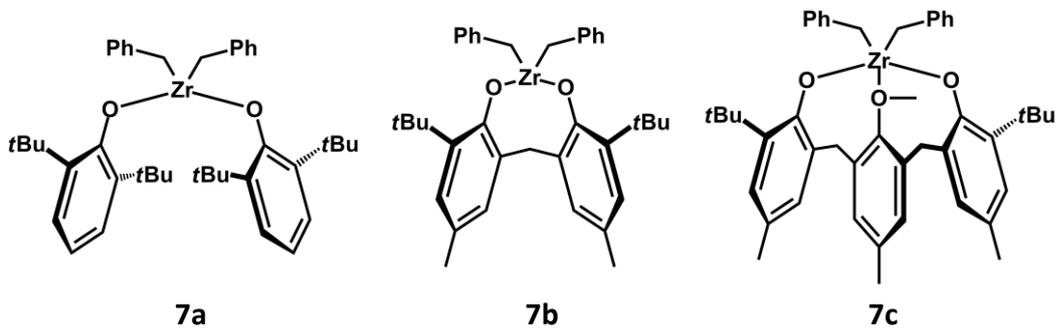
Schema 2. Beispiele für eine kombinierte elektrophile und nucleophile Aktivierung von CO₂ durch Rhodiumkomplex 5.

Bemerkenswerte Beispiele für eine CO₂-Aktivierung durch einen Übergangsmetallkomplex und eine nachfolgende Reduktion des CO₂ wurden unter anderem von Matsuo, Kawaguchi und Mitarbeitern, sowie Brookhart und Mitarbeitern vorgestellt.^{14, 15} In diesen Systemen gelingt eine vollständige Reduktion des CO₂ bis zum Methan (Schema 3, Schema 4).



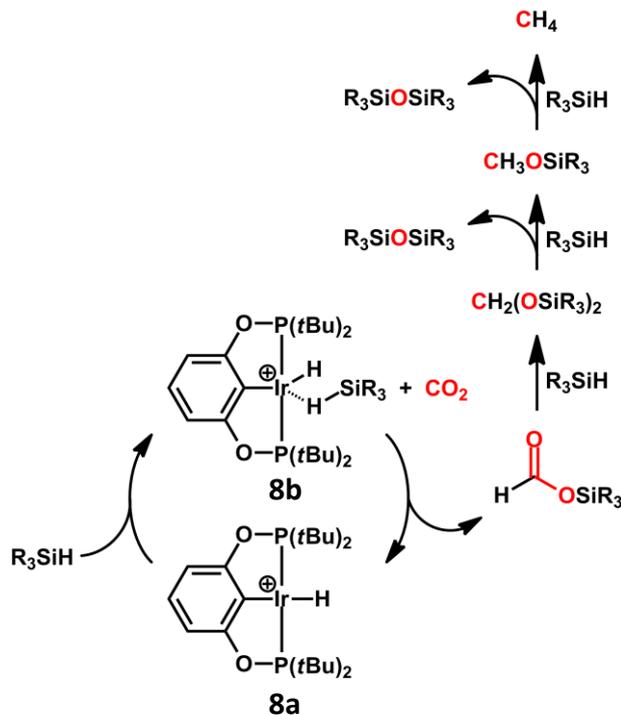
Schema 3. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur CO₂-Aktivierung und Reduktion durch Matsuos und Kawaguchis Zirkoniumkomplexe.

Im System von Matsuo, Kawaguchi und Mitarbeitern kommen als Katalysatoren verschiedene kationische Zirkoniumkomplexe zum Einsatz, die in situ durch Abstraktion einer Benzylgruppe mit Tris(pentafluorphenyl)boran aus den entsprechenden Vorläuferverbindungen **7a-c** generiert werden.¹⁴



Diese Zirconiumkomplexe aktivieren im ersten Schritt das CO_2 und mithilfe von Hydridosilanen, die als Hydridquelle dienen, kann das aktivierte CO_2 zunächst in ein Disilylacetal überführt werden. Dieses Intermediat, das auch spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, kann dann bis zum Methan reduziert werden. Hierbei werden die eingesetzten Hydridosilane durch das Tris(pentafluorphenyl)boran aktiviert. Als Nebenprodukt entstehen die entsprechenden Siloxane. In diesem System konnten Turn-Over Zahlen von bis zu 225 für Komplex **7c** beobachtet werden. Die zum Einsatz kommenden Zirconiumkomplexe besitzen sehr ähnliche Struktur motive. In jedem Fall sind am Zirconiumzentrum zwei Benzylgruppen gebunden, von welchen eine durch das Boran abgespalten werden kann. In welcher Form das CO_2 genau an das Zirconiumatom gebunden wird ist nicht bekannt.

Im System von Brookhart und Mitarbeitern kommt als Katalysator ein Iridiumkomplex **8a** zum Einsatz (Schema 4).¹⁵



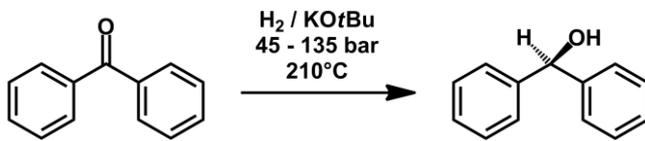
Schema 4. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur CO₂-Aktivierung und Reduktion durch Brookharts Iridiumkomplex **8a**.

Auch hier handelt es sich um einen kationischen Komplex. Es wird angenommen, dass der Komplex zunächst mit einem Hydridosilan reagiert, welches auch in diesem System als Hydridquelle dient. Das Silan koordiniert über das Wasserstoffatom an das Iridiumzentrum und es bildet sich Komplex **8b**. Die so aktivierte Si-H-Bindung kann nun mit einem CO₂-Molekül reagieren. In diesem Schritt wird zunächst ein Silylformiat gebildet. Dieses Silylformiat wird nun mit weiteren Äquivalenten Hydridosilan, über das schon im System von Matsuo, Kawaguchi und Mitarbeiter beobachtete Disilylacetal, bis zum Methan reduziert. Nebenprodukte sind auch hier die entsprechenden Siloxane. Für dieses System konnten Turn-Over Zahlen von über 8200 beobachtet werden.

Es existieren zahlreiche weitere Systeme in denen CO_2 nicht nur komplexiert, sondern auch weiter funktionalisiert werden konnte. Reaktionen, in denen eine oxidative Addition des aktivierten CO_2 -Moleküls an eine C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen stattfindet, sowie Funktionalisierungen mit unterschiedlichsten Aminen, oder Organohalogeniden, sind nur einige Beispiele.^{2, 4, 8, 9}

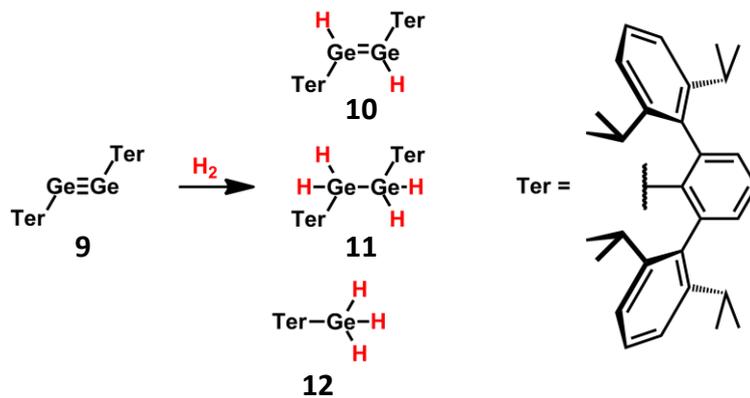
1.1.2 H₂- und CO₂-Aktivierung in der Hauptgruppenchemie der Nichtmetalle

Während in der Chemie der Nebengruppenelemente eine große Anzahl an Beispielen für Wasserstoffaktivierungsreaktionen unter Standardbedingungen existieren,^{2, 4, 8, 9} waren Reaktionen dieser Art bei Hauptgruppenverbindungen, speziell der Nichtmetalle, lange unbekannt, und auch nur von wenigen Beispielen für Wasserstoffaktivierungen durch organische Molekülverbindungen bei harscheren Bedingungen wurde berichtet. So wurde beispielsweise 2002 von Müller und Mitarbeitern (Universität zu Köln) berichtet, dass Benzophenon mit molekularem Wasserstoff bei hohen Temperaturen, hohen Drücken und in der Gegenwart von Kaliumtertiärbutylat zum entsprechenden Alkohol reagiert (Schema 5).¹⁶



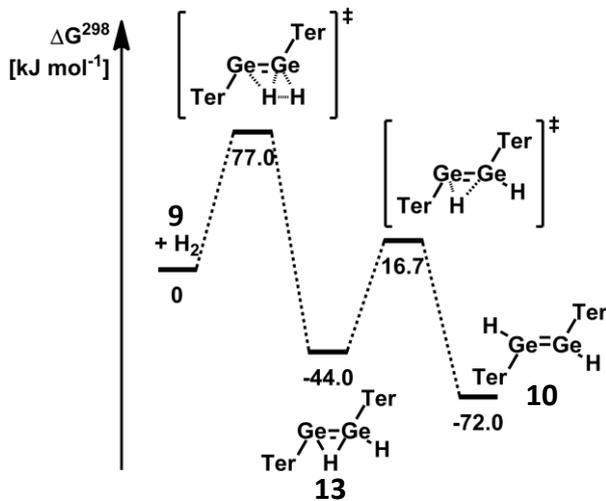
Schema 5. Hydrierung von Benzophenon mit H₂.

Das erste Beispiel für eine metallfreie Molekülverbindung der Hauptgruppenelemente, die in der Lage ist Wasserstoff zu aktivieren, war die von Power und Mitarbeitern 2002/2003 vorgestellte Verbindung **9** mit einer Ge-Ge-Dreifachbindung.¹⁷ Es folgte allerdings erst 2005 die Publikation über die entsprechende Reaktion mit molekularem Wasserstoff (Schema 6).¹⁸



Schema 6. Reaktion eines Digermins mit molekularem Wasserstoff.

Bei der Reaktion des Digermins **9** mit molekularem Wasserstoff wird eine Mischung aus Digermen **10**, Digerman **11** und German **12** erhalten. Die Produktverteilung variiert je nach Reaktionsdauer und Stöchiometrie. Der Mechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion wurde 2012 von Schleyer und Mitarbeitern quantenmechanisch untersucht.¹⁹ Die Ergebnisse deuten auf einen mehrstufigen Mechanismus hin, bei dem das Wasserstoffmolekül über eine Vorkoordination an eines der Germaniumatome aktiviert wird und sich das Intermediat **13** ausbildet. In einem weiteren Schritt wird dann das Digermen **10** gebildet (Schema 7).



Schema 7. Relative freie Enthalpien ΔG^{298} der Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes der Wasserstoffaktivierung durch Digermin 9 (berechnet auf DFT-TPSSTPSS/def2-tzvp(Ge),6-31G(d)(C,H) Niveau).

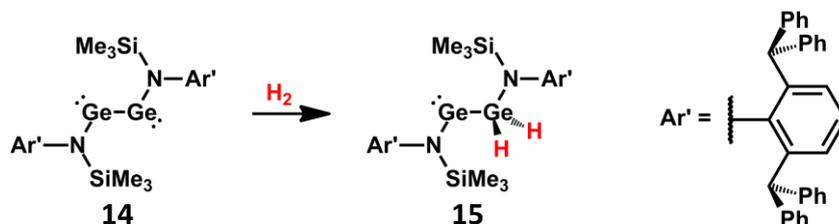
Für ein Digermin kann, alternativ zu dem Strukturbild mit einer Ge-Ge-Dreifachbindung, auch eine Struktur mit einer Einfachbindung und einem freien Elektronenpaar an jedem Germaniumatom diskutiert werden (Schema 8).



Schema 8. Grenzstrukturen für ein Digermin.

Jones und Mitarbeiter untersuchten 2011 die Reaktivität eines entsprechenden Diamidodigermins gegenüber molekularem Wasserstoff.²⁰ Aufgrund der π -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit einem p-Orbital am Germaniumatom liegt hier eine Struktur vor, die am besten mit einer Ge-Ge-Einfachbindung beschrieben werden kann. Die Bindungslänge der Ge-Ge-Bindung beträgt 270.93(7) pm, was einer langen Ge-Ge-Einfachbindung entspricht. Die Abwinklung in Verbindung **14** ist mit 100.09(6)° entsprechend kleiner, als die im Digermin **9** (109.79(14)°-120.17(14)°).

Auch hier zeigte sich, dass Verbindung **14** bei Standardbedingungen zügig und quantitativ mit molekularem Wasserstoff reagiert (Schema 9).

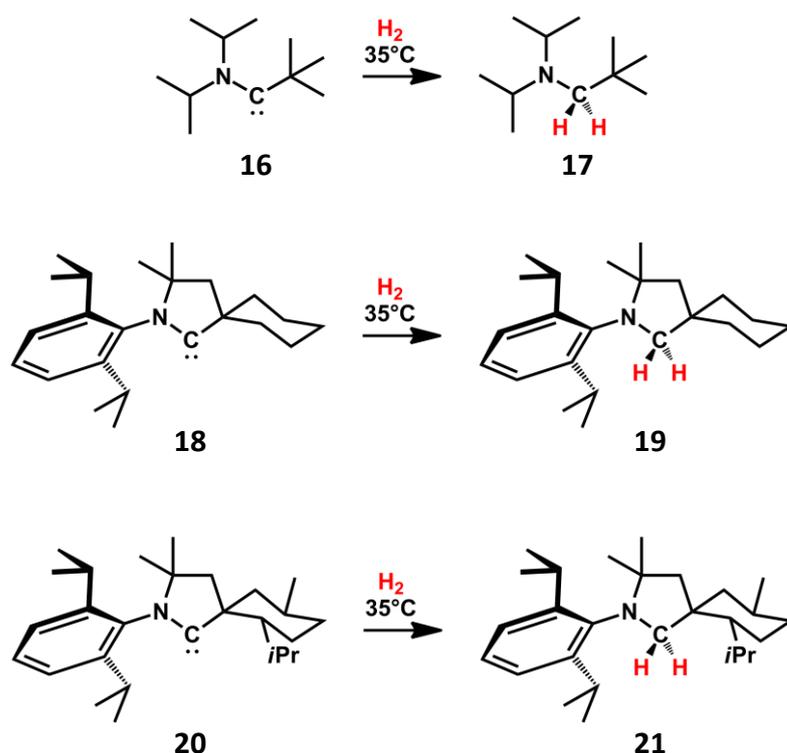


Schema 9. Reaktion des Diamidodigermins **14 mit molekularem Wasserstoff.**

Über den genauen Mechanismus ist auch hier nicht viel bekannt, es wird jedoch angenommen, dass im ersten Schritt eine Wechselwirkung zwischen der H_2 - σ -Bindung und dem leeren p-Orbital am Germaniumatom stattfindet. Durch Rückbindung des freien Elektronenpaares am Germaniumatom in das H_2 - σ^* -Orbital kommt es dann zur Bindungsspaltung im Wasserstoffmolekül. Es stehen jedoch noch genauere quantenmechanische Untersuchungen aus.

Aus den zuvor genannten Beispielen ist ersichtlich, dass Verbindungen, welche zu Reaktionen mit molekularem Wasserstoff in der Lage sind, sowohl ein unbesetztes Orbital (Akzeptororbital), als auch ein freies Elektronenpaar (Donororbital) besitzen. Der energetische Abstand dieser Orbitale dürfte hier von großer Bedeutung sein.

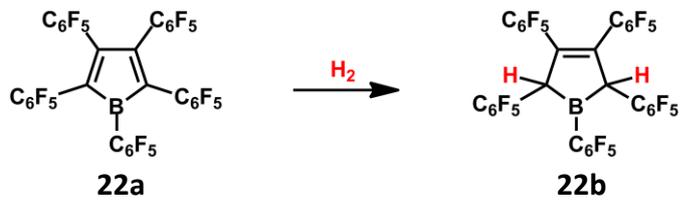
Di-N-heterocyclische Carbene (NHC), oder Silylene (NHSi), die in einem singulett Grundzustand vorliegen, reagieren beispielsweise bei Standardbedingungen nicht mit molekularem Wasserstoff, obwohl auch hier theoretisch ein Donor- und ein Akzeptororbital vorhanden wären.²¹ Bereits 2007 gelang es jedoch Bertrand und Mitarbeitern zu zeigen, dass Monoamincarbene bei leicht erhöhten Temperaturen durchaus zu Reaktionen mit molekularem Wasserstoff in der Lage sind (Schema 10).²¹



Schema 10. Reaktionen von Alkyl-amino-carbenen **16**, **18** und **20** mit molekularem Wasserstoff.

Diese Reaktivität könnte sich durch einen entsprechend geringeren HOMO-LUMO-Abstand erklären lassen. Mechanistisch wird für dieses System zunächst eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Carbenkohlenstoffatom mit dem σ^* -Orbital des Wasserstoffmoleküls angenommen. Somit wird für den ersten Schritt eine lewisbasiische Aktivierung des Wasserstoffmoleküls angenommen.

Eine weitere Hauptgruppenelementverbindung, welche in der Lage ist molekularen Wasserstoff unter Standardbedingungen zu spalten, ist das 2009 von Piers und Mitarbeitern vorgestellte antiaromatische Perfluorpentaphenylborol **22a**.²² Diese Verbindung, bei der es sich um eine extrem starke Lewissäure handelt, reagiert sowohl in Lösung als auch als Feststoff extrem schnell mit molekularem Wasserstoff unter der Ausbildung des Produktes **22b** (Schema 11).²³

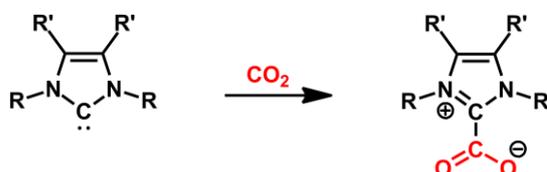


Schema 11. Reaktion von Perfluorpentaphenylborol 22a mit molekularem Wasserstoff.

Insgesamt waren in der Hauptgruppenchemie der Nichtmetalle für eine lange Zeit nur sehr wenige Systeme bekannt, die bei Standardbedingungen molekularen Wasserstoff aktivieren können.

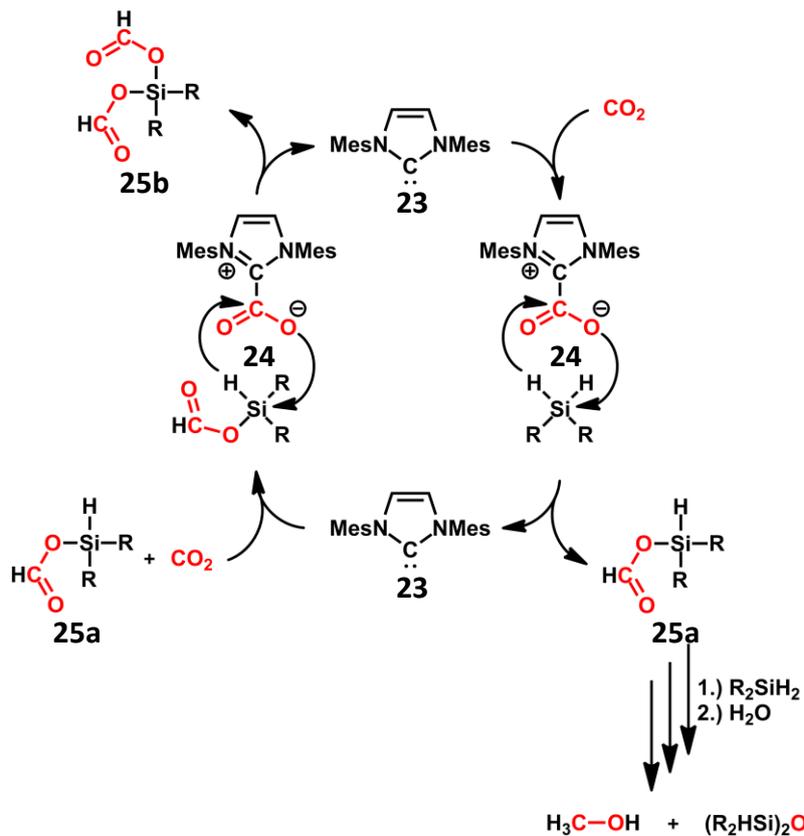
Ähnlich wie im Bereich der Wasserstoffaktivierung gibt es auch für CO₂-Aktivierungen in der Hauptgruppenchemie im Vergleich zur Nebengruppenchemie weit weniger Beispiele.

Obwohl sich N-heterocyclische Carbene des Arduengo-Typs als nicht reaktiv gegenüber molekularem Wasserstoff herausgestellt haben, ist doch seit längerem bekannt, dass sie CO₂, unter der Bildung eines Imidazolium Carboxylates, nucleophil aktivieren können (Schema 12).²⁴



Schema 12. Bildung eines Imidazolium Carboxylates durch Reaktion eines N-heterocyclischen Carbens mit CO₂.

Dieses Konzept aufgreifend, stellte die Arbeitsgruppe von Zhang, Ying und Mitarbeitern 2009 ein System vor, bei dem CO₂ durch ein N-heterocyclisches Carben nucleophil aktiviert wird und mit Hydridosilanen, die als Hydridquelle dienen, reduziert wird.²⁵ So war es möglich nach wässriger Aufarbeitung Methanol zu erhalten (Schema 13).



Schema 13. Reduktion von CO_2 zu Methanol, katalysiert durch N-heterocyclische Carbene.

Der hier dargestellte Reaktionsverlauf (Schema 13), ist ein Vorschlag von Zhang, Ying und Mitarbeitern, der später von Wang und Mitarbeitern durch quantenmechanische Untersuchungen untermauert wurde.²⁶

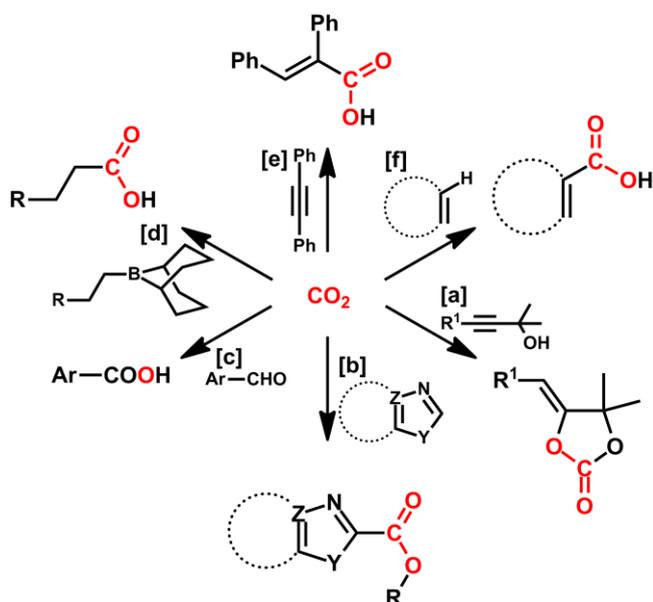
Es wird davon ausgegangen, dass das CO_2 nach nucleophiler Aktivierung durch das Carben **23** das Imidazolium Carboxylat **24** bildet. In diesem sind die C-O-Doppelbindungen aktiviert und reagieren mit einem Äquivalent Hydrosilan in einer hydrosilylierungsartigen Reaktion zu Silylformiat **25a**. Dieses reagiert nun entweder mit weiteren Äquivalenten Silan, was nach anschließender, wässriger Aufarbeitung zu Methanol und einem Disiloxan führt, oder es reagiert wiederum mit Imidazolium Carboxylat **24**. Hierbei entsteht dann Silyldiformiat **25b**. Carben **23**, welches als Katalysator der Reaktion dient, wird jeweils durch Abspaltung der

Hydrosilylierungsprodukte **25a** oder **25b** wieder regeneriert. Unklar ist, ob das Imidazolium Carboxylat **25a** direkt mit einem Hydridosilan reagieren kann oder ob das Silan durch Koordination an das Carben noch zusätzlich aktiviert werden muss. Derartige, pentakoordinierte Spezies wurden unabhängig von dieser Arbeit, bereits beschrieben.^{27, 28}

Zhang, Ying und Mitarbeiter untersuchten weiterhin die Abhängigkeit der Reaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen Silanen. Die beobachteten Turn-Over Zahlen in diesem System lagen bei bis zu 1840, mit einer Katalysatorbeladung von nur 0.05 mol%. Es handelt sich hier also um ein extrem reaktives System, das mühelos mit vielen Beispielen übergangsmetallkatalysierter Reaktionen konkurrieren kann.

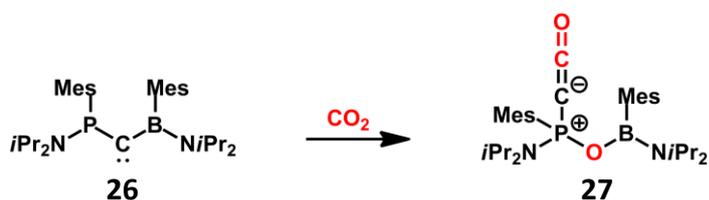
Durch ihre Eigenschaft, CO₂ nucleophil aktivieren zu können, haben sich N-heterocyclische Carbene und ihre Komplexe auch als wertvolle Katalysatoren in Carboxylierungsreaktionen herausgestellt. Hier existiert mittlerweile eine große Anzahl an unterschiedlichen Beispielen, in denen verschiedenste organische Moleküle in Gegenwart eines Carbenkatalysators carboxyliert werden können (Schema 14).

Hierbei kommen teilweise freie, das heißt unkomplexierte N-heterocyclische Carbene zum Einsatz,³⁰ aber auch bereits mit CO₂ beladene Carbene, also Imidazolium Carboxylate,²⁸ sowie häufig Kupfer-Komplexe mit einem NHC-Liganden.^{29, 31-33} Der genaue Mechanismus ist so gut wie nie vollständig geklärt.



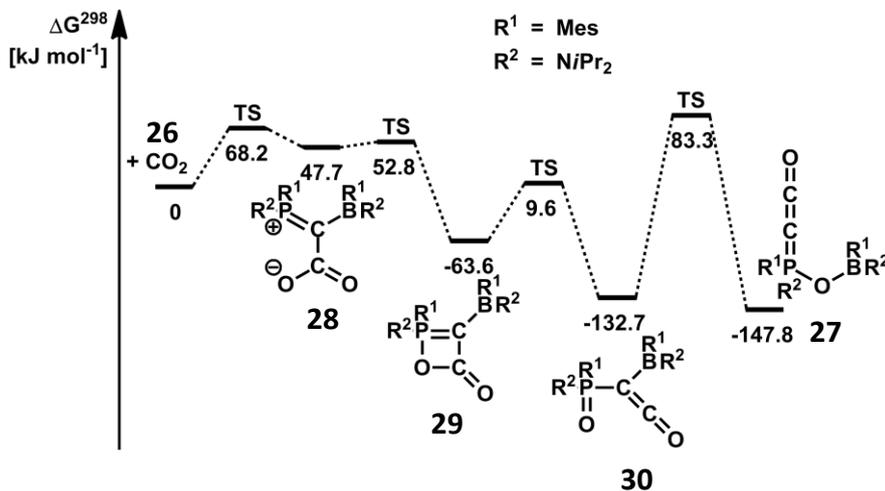
Schema 14. Carboxylierungen organischer Moleküle durch CO_2 und N-heterocyclische Carbenkatalysatoren. [a]: Katalysator: Imidazolium Carboxylat; Bedingungen: 15 h, 41°C , 45 bar CO_2 .²⁸ [b]: Katalysator: NHC-Cu(II)-Komplex; Bedingungen: 5 h, 80°C , 1 bar CO_2 .²⁹ [c]: Katalysator: NHC; Bedingungen: 10 min, R.t., 1 bar CO_2 .³⁰ [d]: Katalysator: NHC-Cu(II)-Komplex; Bedingungen: 24 h, 70°C , 1 bar CO_2 .³¹ [e]: Katalysator: NHC-Cu(II)-Komplex; Bedingungen: 4 h, 100°C , 1 bar CO_2 .³² [f]: Katalysator: NHC-Cu(II)-Komplex; Bedingungen: 8 h, 40°C , 1.5 bar CO_2 .³³

Auch nicht-N-heterocyclische Carbene sind zu Reaktionen mit CO_2 in der Lage. Baceiredo und Mitarbeiter zeigten 2012, dass Phosphanyl-Boryl-Carben (PBC) **26** in der Lage ist, mit CO_2 zu reagieren (Schema 15).³⁴



Schema 15. Reaktion des PBC **26** mit CO_2 .

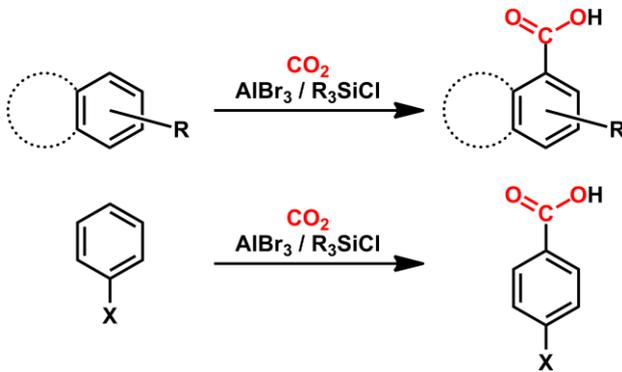
Sie machten außerdem einen Vorschlag für einen Mechanismus, der die Bildung von **27** erklärt und führten quantenmechanische Untersuchungen durch (Schema 16).



Schema 16. Relative freie Enthalpien ΔG^{298} für die Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufs der CO₂-Aktivierung durch das PBC **26** (berechnet auf M05-2X/6-311+G(d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau).

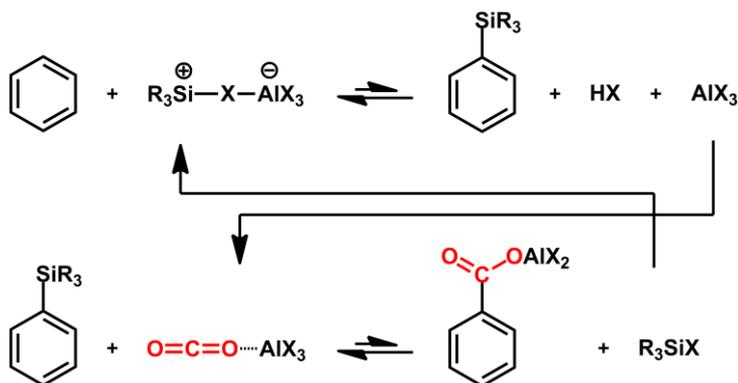
Interessanterweise reagiert das PBC zwar im ersten Schritt zu dem erwarteten Phosphonium Carboxylat **28**. Dieses ist aber lediglich ein Intermediat, welches durch Cyclisierung zunächst **29** bildet, welches dann wiederum weiter zum Keten **30** umlagert. Dieses kann dann schließlich durch eine 1,3-Wanderung der Borylgruppe zum beobachteten Phosphakumulen **27** weiterreagieren. Obwohl alle relevanten Übergangszustände in dieser Reaktionsfolge in quantenmechanischen Rechnungen gefunden werden konnten, konnten Baceiredo und Mitarbeiter keines der Intermediate spektroskopisch beobachten.

Einen anderen Ansatz für CO₂-Aktivierung durch eine niedervalente Hauptgruppenelementverbindung wurde 2010 von Hattori und Mitarbeitern vorgestellt.³⁵ In Gegenwart von Aluminiumtribromid und einem Chlorsilan gelang die direkte Carboxylierung von Arenen und Halogenbenzolen (Schema 17).



Schema 17. Carboxylierung von Arenen und Halogenbenzolen durch CO_2 in Gegenwart von AlBr_3 und R_3SiCl .

Obwohl der Mechanismus der Reaktion von der Arbeitsgruppe um Hattori praktisch nicht untersucht wurde, liegt die Vermutung nahe, dass silylkationische Intermediate hier eine große Rolle spielen könnten. So wurde von Hattori und Mitarbeitern postuliert, dass im ersten Schritt die Si-Cl-Bindung im Chlorsilan durch das Aluminiumbromid aktiviert wird und eine Friedel-Crafts-artige Substitution des Arens stattfindet (Schema 18). Weitergehend könnte dann das CO_2 durch AlBr_3 aktiviert werden und den Aromaten unter Abspaltung der Silylgruppe, und Regeneration des Chlorsilans, carboxylieren.



Schema 18. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Carboxylierung von Benzol durch CO_2 in Gegenwart von AlBr_3 und R_3SiCl .

Gegen diesen Vorschlag scheint die Tatsache zu sprechen, dass beim direkten Einsatz eines Phenylsilans anstelle des Chlorsilans und Arens keine oder nur eine verringerte Reaktivität beobachtet werden konnte. Entsprechend kann das Phenylsilan eigentlich nicht die Rolle eines Intermediats wie in Schema 18 einnehmen. Somit scheinen hier weitere Untersuchungen notwendig, stehen jedoch noch aus.

Jedoch auch ohne genau Kenntnisse über den Mechanismus hat sich die Carboxylierungsreaktion von Hattori und Mitarbeitern bei einer großen Anzahl an verschiedenen Aromaten bewährt. Unter zwar erhöhtem Druck, aber ansonsten milden Bedingungen (3 h, R.t., 30 bar) konnten die Produkten in größtenteils guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

Ein Vorteil dieser Reaktion, gegenüber carbenkatalysierten Reaktionen liegt vor allem in der Tatsache, dass sowohl Aluminiumbromid, als auch viele Chlorsilane problemlos kommerziell erhältlich sind. Bei den carbenkatalysierten Reaktionen muss das Carben stets aufwendig, über mehrere Stufen synthetisiert werden. Dafür werden bei diesen Reaktionen aber mehr funktionelle Gruppen toleriert. Hattori und Mitarbeiter beschränkten sich bei ihren Untersuchungen auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenbenzole.

Als eine der neuesten Arbeiten bei der katalytischen CO₂-Aktivierung und Reduktion in der Chemie der Hauptgruppenelemente ist die Arbeit von Wehmschulte und Mitarbeitern zu nennen. Ihnen ist es gelungen das Diethylaluminiumkation erfolgreich als Katalysator in der Reduktion von CO₂ zu Methan einzusetzen (Schema 19).³⁶



Schema 19. Reduktion von CO₂ durch Et₃SiH zu CH₄ in Gegenwart von Et₂Al⁺.

Das Diethylaluminiumkation wurde bereits 2002 von Reed, Sen und Mitarbeitern beschrieben. Es konnte in Form eines Kontaktionenpaares (CIP) mit dem Carborananion $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$ erhalten und strukturell charakterisiert werden (Abbildung 1).³⁷

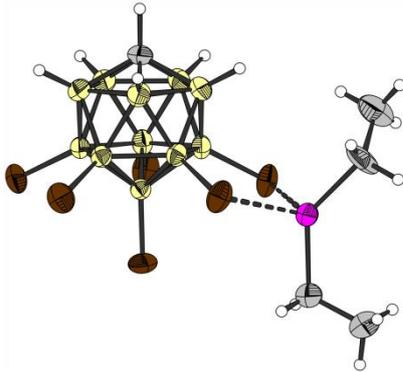
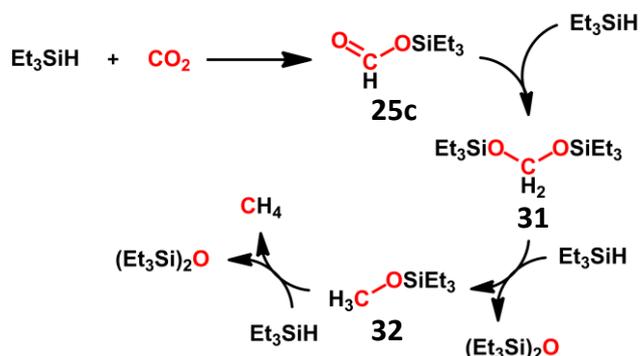


Abbildung 1. Struktur von $[\text{Et}_2\text{Al}][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

Beim Diethylaluminiumkation handelt es sich um eine sehr starke Lewisäure von dem eine, einem Silyliumionen ähnliche, Elektrophilie zu erwarten ist. Es überrascht daher nicht, dass dieses extrem reaktive Kation in der Lage ist CO_2 elektrophil zu aktivieren. Durch den Einsatz von Hydridosilanen als Hydridquelle gelingt auf diese Weise eine Reduktion des CO_2 bis zum Methan. Zwar wurden von Wehmschulte und Mitarbeitern keine Angaben zu Turn-Over Zahlen in diesem System gemacht, jedoch berichteten sie, dass bei 10 mol% Katalysatorbeladung nach 14 h bei 80°C etwa die Hälfte des eingesetzten Silans umgesetzt worden war.

Der Mechanismus der Reduktion ist nicht vollkommen geklärt, jedoch kann von einer elektrophilen Aktivierung des CO_2 ausgegangen werden. Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf geht dann von einer schrittweisen Reduktion des CO_2 bis zum Methan aus (Schema 20).



Schema 20. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Reduktion von CO_2 zu CH_4 mit Et_3SiH in Gegenwart von AlEt_2^+ .

Im ersten Schritt wird das CO_2 zunächst zum Silylformiat **25c** reduziert. Dieses wird dann weiter zum Disilylacetal **31** und schließlich zum Silylether **32** reduziert. Aus Verbindung **32** kann durch Reaktion mit einem vierten Äquivalent Silan schließlich Methan entstehen. Die genaue Rolle des Diethylaluminiumkations bleibt unklar. Untersuchungen von Wehmschulte zeigten jedoch eindeutig, dass, wenn Anstelle des Diethylaluminiumsalzes ein Triethylsilylsalz eingesetzt wurde, kein Methan detektiert werden konnte. Somit kann zumindest ausgeschlossen werden, dass ein Silylkation die katalytisch aktive Spezies ist.

Besonders im Bereich der CO_2 -Aktivierung sind in den letzten Jahren einige bemerkenswerte Arbeiten vorgestellt worden. Sowohl nucleophile, als auch elektrophile Aktivierungen von CO_2 sind vielversprechende Ansatzpunkte. Bei Reduktionen des CO_2 zu Methanol oder Methan haben sich vor allem Hydridosilane als geeignete Hydridquellen herausgestellt. Die hiermit meist verbundene Bildung eines Siloxans ist wahrscheinlich eine thermodynamische Triebkraft dieser Reaktionen.

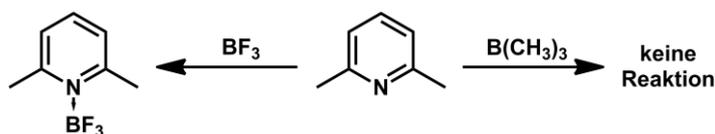
Auch im Bereich der Wasserstoffaktivierung durch metallfreie Verbindungen der Hauptgruppenelemente sind in den letzten zehn Jahren erste Beispiele veröffentlicht worden. Wasserstoffaktivierung stellt aber immer noch eine enorme Herausforderung an die Hauptgruppenchemie dar.

In vielen der vorgestellten Systeme müssen noch genauere Untersuchungen zum Mechanismus vorgenommen werden. Teilweise ist noch nicht klar was genau die katalytisch aktive Spezies ist und nach welchem Mechanismus die Aktivierungen ablaufen. Jedoch hat sich die Chemie der CO₂-Aktivierung durch Verbindungen der Hauptgruppenelemente in den letzten Jahren zunehmend entwickelt.

1.2 Frustrierte Lewispaare

Die erste Publikation einer metallfreien und reversiblen Wasserstoffaktivierung durch ein *frustriertes Lewispaar* (FLP) und auch die Etablierung dieses Begriffes stammt von Stephan und Mitarbeitern aus dem Jahre 2006.³⁸ Seit dieser Zeit sind eine große Anzahl an weiteren Systemen beschrieben worden.^{39, 40}

Bereits 1942 beschrieben allerdings schon Brown und Mitarbeiter, dass bei Umsetzungen mit 1,6-Lutidin je nach sterischem Anspruch der Lewissäure keine Adduktbildung beobachtet werden konnte (Schema 21).⁴¹



Schema 21. Reaktion von 1,6-Lutidin mit BF_3 und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$.

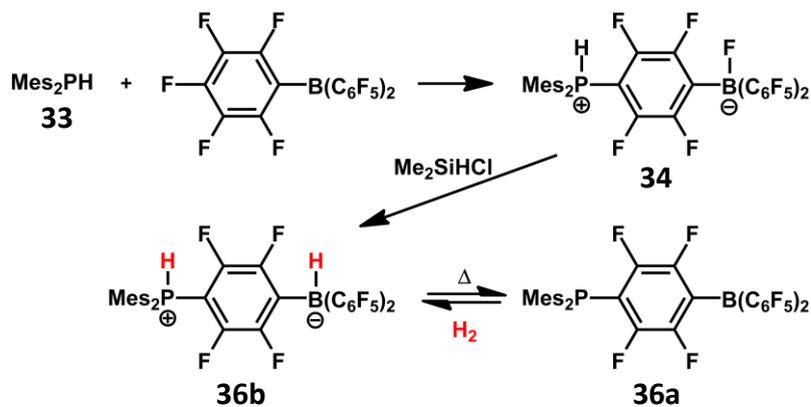
Brown und Mitarbeiter erkannten, dass Trimethylboran sterisch anspruchsvoller ist, als Bortrifluorid und damit nicht in der Lage ist ein Lewisäure-Base-Addukt mit 1,6-Lutidin zu bilden. Sie unternahmen jedoch keine weiteren Experimente hinsichtlich der Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen.

Etwa zwei Jahrzehnte später stellten Wittig und Mitarbeiter Untersuchungen zur Reaktivität zwischen dem Triphenylmethylanion und Triphenylboran an. Sie bemerkten, dass kein klassisches Lewisaddukt gebildet wurde.^{42, 43}

Wittig und Mitarbeiter setzten damals Triphenylmethylnatrium und Triphenylboran in Polymerisationsreaktionen ein. Sie stellten jedoch ebenfalls keine Untersuchungen hinsichtlich der Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen an.

1.2.1 Boran Phosphan Paare

Boran Phosphan Paare sind die umfangreichste Gruppe an frustrierten Lewispaaren. Es sind sowohl intramolekulare, als auch intermolekulare Paare bekannt. Bei dem ersten von Stephan und Mitarbeitern publizierten System, handelt es sich um ein intramolekulares System.³⁸ Bei der Umsetzung von Dimesitylphosphan **33** mit Tris(pentafluorphenyl)boran **34** bemerkten Stephan und Mitarbeiter, dass sich kein klassisches Addukt bildet. Stattdessen findet ein Angriff des Phosphans an einen der Substituenten des Borans in *para*-Position statt. In dem dadurch gebildeten Betain **34** kann der Fluorsubstituent am Boratom, durch Umsetzung mit Chlordimethylsilan, gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Dadurch wird direkt die wasserstoffbeladene Form **36b** des FLPs erhalten (Schema 22).

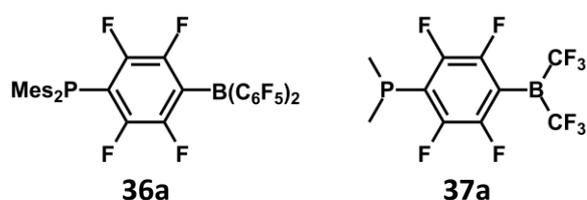


Schema 22. Synthese von FLP und reversible Aktivierung von H_2 .

Das System ist in der Lage bei erhöhten Temperaturen den Wasserstoff abzuspalten. So kann durch Erwärmen einer Toluollösung des Phosphoniumborats **36b** auf $\geq 100^\circ\text{C}$ quantitativ H_2 abgespalten werden und so Phosphanylboran **36a** erhalten werden. Dieses ist dann wiederum zu einer Wasserstoffaktivierung bei Standardbedingungen

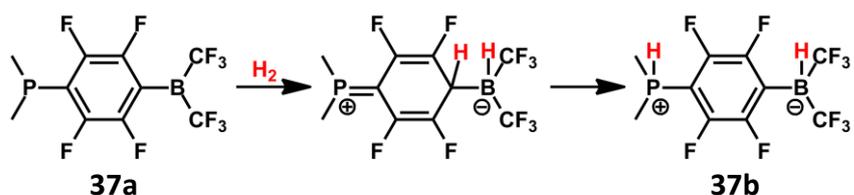
in der Lage. Selbst bei einem Temperaturbereich von bis zu -25°C verläuft die Wasserstoffaktivierung noch zügig und quantitativ.

Der genaue Mechanismus ist auch hier nicht bekannt. 2009 wurden von Sunoj und Mitarbeitern quantenmechanische Untersuchungen vorgenommen.⁴⁴ Sie vereinfachten, beziehungsweise verkleinerten jedoch das System **36a** hin zu **37a**.



Es kann daher nicht genau gesagt werden, in wie weit sich die quantenmechanischen Untersuchungen direkt auf das System **36a** von Stephan und Mitarbeitern übertragen lassen.

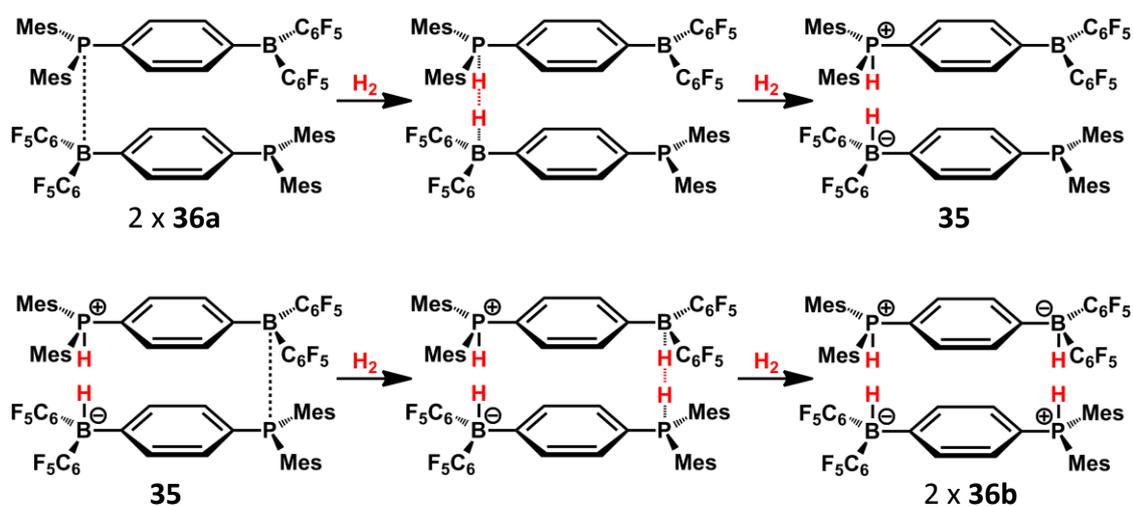
In ihren Untersuchungen gehen Sunoj und Mitarbeiter davon aus, dass das Phosphanylboran **37a** Wasserstoff aktiviert, indem zunächst eine Addition an die C-B-Bindung stattfindet. Danach kommt es zu einer 1,5-Protonenwanderung hin zum Phosphor (Schema 23).



Schema 23. Von Sunoj und Mitarbeitern vorgeschlagener Reaktionsverlauf für eine H_2 -Aktivierung durch **37a**.

Bei den Untersuchungen von Sunoj ist auch kritisch zu bewerten, dass die Möglichkeit einer Wasserstoffaktivierung unter der Beteiligung von zwei Molekülen **37a** gar nicht in Betracht gezogen wurde.

2008 wurden ähnliche Untersuchungen von Li und Mitarbeitern am realen System durchgeführt.⁴⁵ Li und Mitarbeiter konnten hier große Änderungen der Potentialhyperfläche beobachten, wenn Solvenseffekte bei den Rechnungen berücksichtigt wurden. Sie kamen zu dem Schluss, dass ein konzertierter, bimolekularer Mechanismus für die Wasserstoffspaltung am wahrscheinlichsten ist (Schema 24).



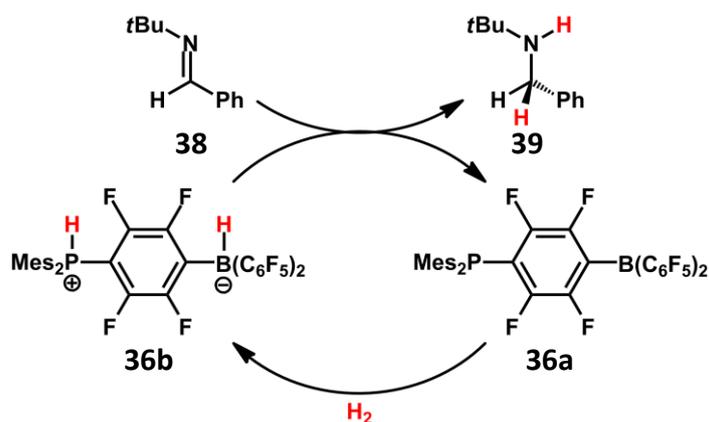
Schema 24. Von Li und Mitarbeitern vorgeschlagener Reaktionsverlauf für eine H₂-Aktivierung durch 36a.

Im ersten Schritt wird die Bildung eines Dimers aus zwei Molekülen 36a angenommen. Dieses kann dann in zwei Schritten zwei Moleküle Wasserstoff aktivieren. Als Zwischenstufe wird hier entsprechend das Phosphoniumborat 35 postuliert.

Die Spaltung des Wasserstoffmoleküls erfolgt durch Wechselwirkung des H₂-σ*-Orbitals mit dem freien Elektronenpaar am Phosphorat und dem H₂-σ-Orbital mit dem leeren p-Orbital am Boratom. Zu einer Protonenwanderung, wie in dem zuvor von Sunoj und Mitarbeitern vorgeschlagenen Mechanismus, käme es hier nicht.

Ein Jahr nach der ersten Publikation von Stephan und Mitarbeitern folgte der erste Bericht über eine Anwendung des FLPs in Hydrierungsreaktionen.⁴⁶ Es gelang Stephan

und Mitarbeitern ihr System als Katalysator in der Hydrierung von Iminen einzusetzen (Schema 25).

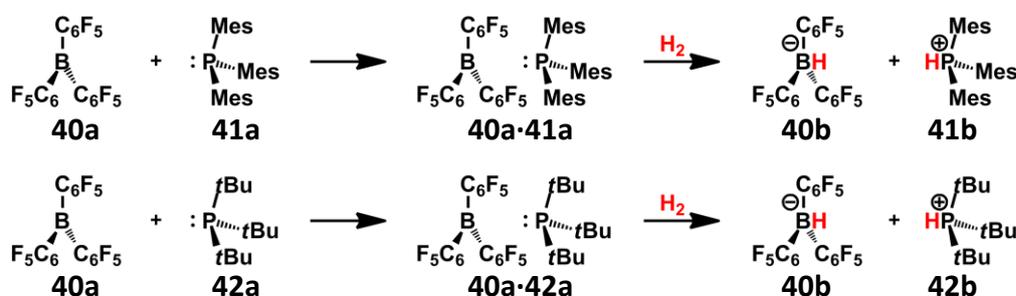


Schema 25. Hydrierung eines Imins mit H₂ durch FLP 36a.

Diese katalytische Hydrierung von Imin **38** zu Amin **39** wurden bei 120°C und unter 5 bar Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Jedoch auch bei etwas milderen Bedingungen konnte eine Reaktion beobachtet werden. Wichtig ist hierbei, dass das Imin einen sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoffatom trägt. Nur so kann verhindert werden, dass Imin **38** oder Amin **39** an das Boratom von Phosphanylboran **36a** koordinieren und so den Katalysator deaktivieren. Stephan und Mitarbeiter führten auch Untersuchungen mit einem ähnlichen System durch, dass anstelle der Mesitylsubstituenten am Phosphoratom Tertiärbutylgruppen trägt. Auch hier konnten vergleichbare Ergebnisse beobachtet werden. Insgesamt zeigte sich, dass für sterisch anspruchsvoll substituierte Imine gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt werden konnten (57-98%). Die Katalysatorbeladung betrug hierbei 10 mol%, die Reaktionszeiten betragen zwischen 1 h und 48 h.

Ebenfalls im Jahre 2007 folgte die erste Publikation über ein intermolekulares frustriertes Lewispaar.⁴⁷ Hier liegen die Lewisäure, in Form eines Borans, und die Lewisbase, in Form eines Phosphans, als zwei getrennte Moleküle vor. Analog zum

zuvor vorgestellten intramolekularen FLP können auch diese Systeme molekularen Wasserstoff bei Standardbedingungen aktivieren (Schema 26).

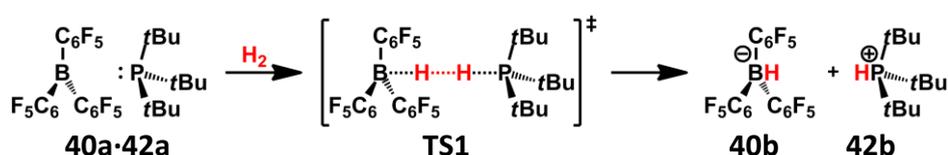


Schema 26. Aktivierung von H₂ durch die intermolekulare FLPs 40a·41a und 40a·42a.

Anders als das zuvor von Stephan und Mitarbeitern vorgestellte System³⁸ **36a** war bei den Systemen **40a·41a** und **40a·42a** jedoch keine Reversibilität zu beobachten. Auch beim Erwärmen einer Toluollösung auf 150°C konnte keine Eliminierung von Wasserstoff beobachtet werden.

Stephan und Mitarbeiter stellten einige mechanistische Vermutungen an. Sie konnten jedoch auch hier keine genaueren Details liefern.

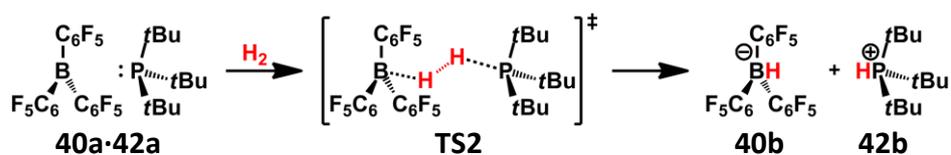
Erst 2008 wurden von Pápai und Mitarbeitern intensivere quantenmechanische Untersuchungen zum Mechanismus der Wasserstoffaktivierung durch die Systeme **40·41a** und **40·42a** durchgeführt.^{48, 49} Sie schlugen hier eine konzertierte, heterolytische Spaltung des Wasserstoffmoleküls vor (Schema 27).



Schema 27. Von Pápai und Mitarbeitern vorgeschlagener Reaktionsverlauf für eine H₂-Aktivierung durch 40a·42a.

Für diese Reaktion wurde von Pápai und Mitarbeitern ein entsprechender Übergangszustand **TS1** berechnet. Hierbei liegt das Wasserstoffmolekül nahezu linear zwischen Phosphor- und Boratom vor und wird durch gleichzeitige Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Phosphoratome und dem leeren p-Orbital am Boratom gespalten.

Dieser Vorschlag wurde jedoch kurz darauf von Grimme und Mitarbeitern in Frage gestellt.⁵⁰ Nachdem sie quantenmechanische Untersuchungen auf höherem Niveau und unter Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen unternommen hatten, kamen sie zu dem Schluss, dass das Wasserstoffmolekül im Übergangszustand keineswegs linear zwischen Phosphor- und Borzentrum vorliegt (Schema 28).



Schema 28. Von Grimme und Mitarbeitern vorgeschlagener Reaktionsverlauf für eine H₂-Aktivierung durch **40a·42a**.

Grimme und Mitarbeiter stellten die Theorie auf, dass in der Kavität zwischen Lewisäuren- und Lewisbasenzentrum ein elektrisches Feld existiert, das von den entsprechenden Donor- und Akzeptoratomen hervorgerufen wird. Ab einer gewissen Stärke ist dieses Feld zur Spaltung des Wasserstoffmoleküls in der Lage (Abbildung 2). Der Schlüsselschritt der Reaktion ist das Eindringen des Wasserstoffmoleküls in die Kavität.

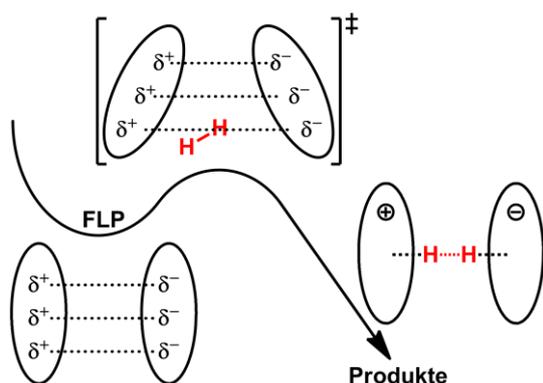
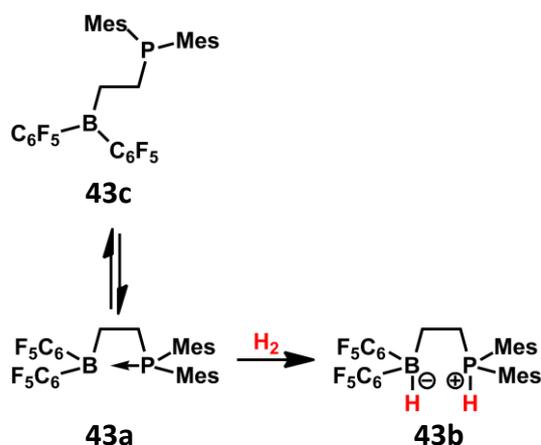


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der Spaltung von H_2 im elektrischen Feld eines FLPs.

Wechselwirkungen zwischen den Substituenten des Phosphans **42a** und Borans **40a** sind für den Zusammenhalt des FLPs entscheidend. Hierdurch wird klar, warum die Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen wichtig ist.

Die im Jahre 2011 von Piers und Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen zum Mechanismus der Wasserstoffaktivierung in FLP **40a-42a** zeigen, dass weitere Studien diese Systems notwendig sind.⁵¹ Die zunächst recht einfach erscheinende Reaktion könnte um ein vielfaches komplizierter sein, da Piers und Mitarbeiter experimentelle Indizien fanden, die auf eine direkte Reaktion zwischen **40a** und **42a** hindeuteten. Die daraus gebildeten, bisher nicht vollständig charakterisierten Produkte, könnten eine bedeutende Rolle in der Wasserstoffspaltung spielen.

Ein intramolekulares frustriertes Lewispaar in Form eines viergliedrigen Ringes wurde 2007 von Erker und Mitarbeitern vorgestellt.^{52a} Dieses System war der erste Vertreter des Strukturmotives eines intramolekularen FLPs in Ringform. Hier gibt es zumindest eine schwache Wechselwirkung zwischen Phosphor- und Borzentrum. Auch dieses System ist zu einer raschen Wasserstoffaktivierung bei Standardbedingungen in der Lage (Schema 29).

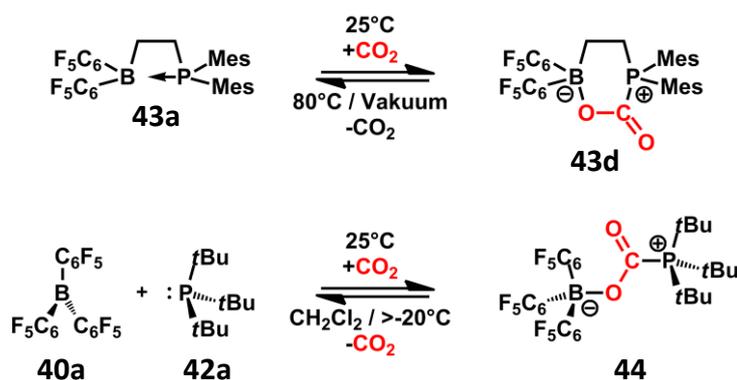


Schema 29. Wasserstoffaktivierung durch das ethylenverbrückte, intramolekulare FLP **43a**.

Das FLP **43a** liegt im Gleichgewicht mit der offenen Form **43c** vor. Die cyclische Form ist jedoch um $\Delta E = 54 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch begünstigt.^{52b} Auch hier ist eine Übertragung des Wasserstoffs von **43b** auf ein anderes Molekül, wie zum Beispiel Benzaldehyd, möglich.

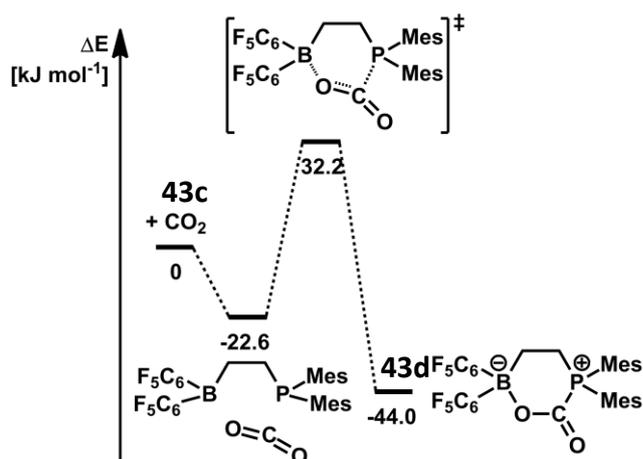
Auch zur Aktivierung von CO_2 haben sich Frustrierte Lewispaare auf der Basis von Phosphan und Boranen als fähig erwiesen.

So können sowohl intermolekulare FLPs wie das System **40a**·**42a** als auch intramolekulare Systeme wie **43a** CO_2 reversibel komplexieren (Schema 30).^{52b-c}



Schema 30. Reversible Komplexierung von CO_2 durch FLPs **40a**·**42a** und **43a**.

Mechanistisch wurde die Fixierung von CO₂ durch das intramolekulare FLP **43a** von Grimme und Mitarbeitern untersucht.^{52b} Basierend auf ihren quantenmechanischen Untersuchungen postulierten sie einen Mechanismus, der sehr ähnlich zu der CO₂-Fixierung von Rhodiumkomplex **5** ist (Schema 2). Es wird hierbei angenommen, dass die C-P und die B-O-Bindung konzertiert ausgebildet werden (Schema 31).



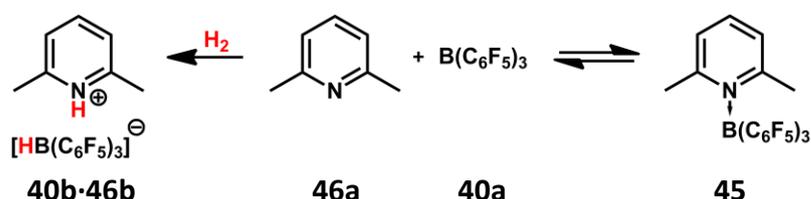
Schema 31. Relative Energien der Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes für die CO₂-Fixierung durch FLP **43a**.

Die reaktive Spezies bei dieser CO₂-Fixierung ist die offene Form des Systems **43**, also **43c** (Schema 29). Diese bildet zunächst einen Van der Waals Komplex mit CO₂, der dann konzertiert zu Lacton **43d** reagiert. Der energetische Unterschied zwischen **43c**+CO₂ und **43d** beträgt nur $\Delta E = 12.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, was mit der Tatsache in Einklang steht, dass die CO₂-Fixierung reversibel ist.

Analog zu den CO₂-Aktivierungen von **40a-42a** und **43a** wurden 2011 von Erker, Stephan und Mitarbeitern auch Reaktionen mit Ameisensäure vorgestellt, die entsprechend zu formiatverbrückten Systemen führen.^{52c}

1.2.2 Boran Amin Paare

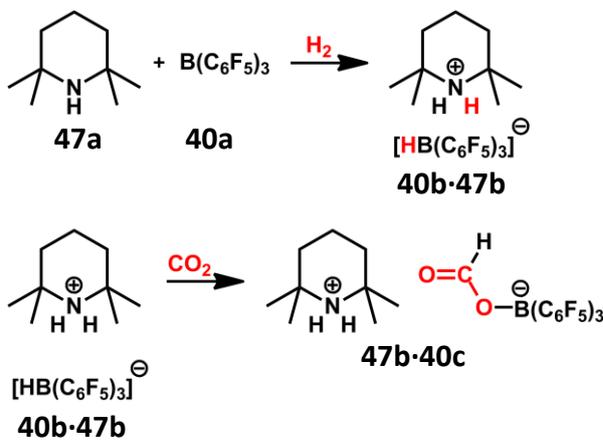
Nach vielen Beispielen von frustrierten Lewispaaren die auf Phosphanen und Boranen basieren und zu bemerkenswerten Reaktionen in der Lage sind, ist eine isolobale Ersetzung des Phosphans durch ein Amin ein naheliegender Schritt. Bereits 1942 hatten Brown und Mitarbeiter berichtet, dass 1,6-Lutidin nicht in der Lage sei, mit Trimethylboran ein Addukt zu bilden (Schema 21).⁴¹ Darauf aufbauend untersuchten Stephan und Mitarbeitern 2009 ein System aus 2,6-Lutidin **44a** und Tris(pentafluorphenyl)boran **40a** hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber molekularem Wasserstoff.⁵³ Überraschenderweise beobachteten sie zwar die Bildung des Lewisäure-Base-Adduktes **45**, jedoch auch die Aktivierung von molekularem Wasserstoff bei milden Bedingungen (Schema 32). Auch dieses System ist reversibel. Der Wasserstoff kann beim Erwärmen von **40b·44b** wieder abgegeben werden.



Schema 32. Adduktbildung und H₂-Aktivierung von 1,6-Lutidin und Tris(pentafluorphenyl)boran.

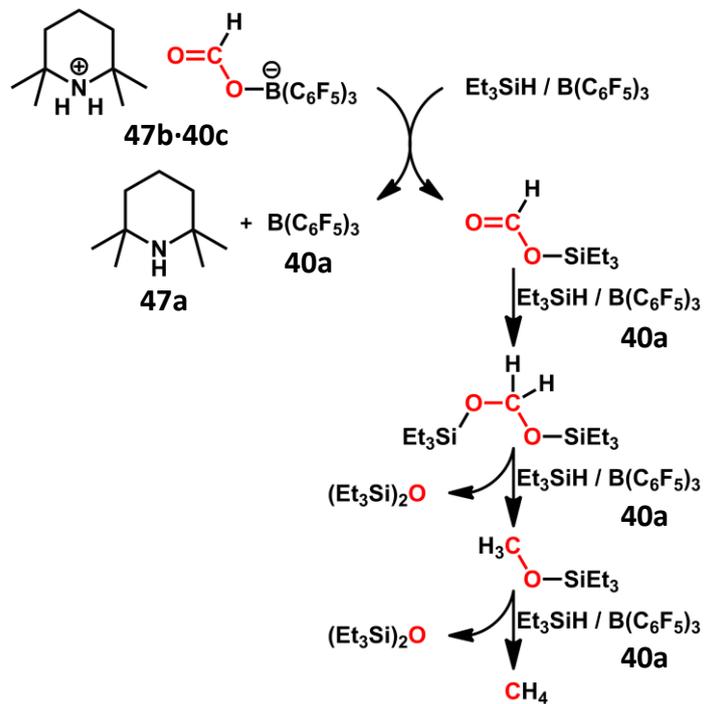
Während bei Temperaturen bis -10°C hauptsächlich Addukt **45** existiert, zeigen die ¹H und ¹⁹F NMR Spektren bei Raumtemperatur breite Signale, was auf ein Gleichgewicht zwischen **45** und **40a·44a** schließen lassen könnte. Es scheint, dass dieses System quasi an der Grenze zwischen einem klassischen Lewispaar und einem frustrierten Lewispaar existiert.

Es existieren auch mehrere Beispiele für FLP Systeme von Amininen und Boranen, die zu CO₂-Aktivierungen in der Lage sind. 2008 berichteten Rieger und Mitarbeiter, dass das intermolekulare FLP aus Tetramethylpiperidin (TMP) **47** und Tris(pentafluorphenylboran) **40a** in der Lage ist Wasserstoff zu aktivieren.⁵⁴ Ein Jahr später griffen O'Hare und Mitarbeitern dieses System auf und entdeckten, dass das wasserstoffbeladene System **40b-47b** in der Lage ist mit CO₂ zu reagieren und den Wasserstoff teilweise auf das CO₂ zu übertragen (Schema 33).⁵⁵



Schema 33. Sequentielle H₂- und CO₂-Aktivierung durch FLP **40a-47a**.

Bei entsprechenden Bedingungen und mit weiteren Äquivalenten an **40b-47b** konnten O'Hare und Mitarbeiter eine Weiterreduktion des CO₂ bis zum Methanol erreichen. Die Weiterentwicklung dieses Systems wurde von Piers und Mitarbeitern vorangetrieben, die 2010 über die Reduktion von CO₂ bis zum Methan berichten konnten (Schema 34).⁵⁶

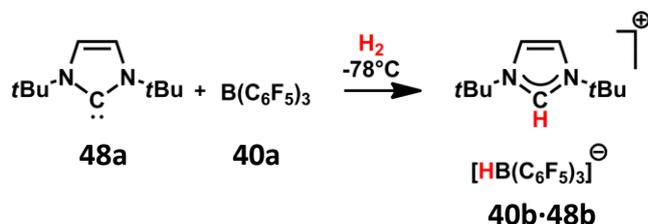


Schema 34. Reduktion von CO_2 zu CH_4 aus **47b·40c** mit Et_3SiH in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Durch Zugabe von Triethylsilan, welches als Hydridonor dient und das von Tri(pentafluorphenyl)boran **40a** aktiviert wird, kann das CO_2 schrittweise bis zum Methan reduziert werden. Eine thermodynamische Triebkraft der Reaktion dürfte hierbei vor allem die Bildung des Hexaethylidisiloxans sein. Die Reaktion verläuft quantitativ bei 56°C . Die Bildung von Ausgangsverbindung **47b·40c** scheint, nach Untersuchungen von Piers und Mitarbeitern, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion zu sein (Schema 33).

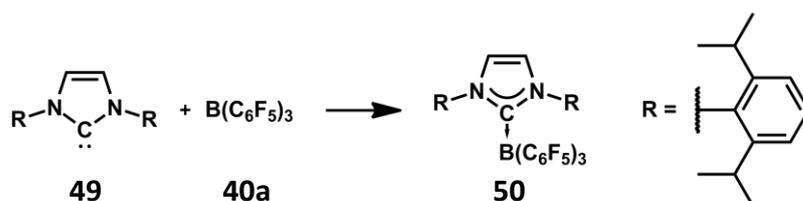
1.2.3 Boran Carben Paare

Eine Alternative zu Verbindungen der Gruppe 15 als Lewisbasen können N-heterocyclische Carbene sein. In der Übergangsmetallchemie sind diese schon lange als gute σ -Donoren bekannt. Durch entsprechenden sterischen Anspruch der Substituenten am Stickstoffatom und in Kombination mit einem geeigneten Boran wurden auch solche Systeme als frustrierte Lewispaare erfolgreich zur Aktivierung von kleinen Molekülen eingesetzt. Die ersten Untersuchungen stammen hier von den Arbeitsgruppe um Stephan und um Tamm, die 2008 praktisch gleichzeitig, aber unabhängig voneinander, von einer Wasserstoffaktivierung durch ein Boran Carben Paar berichteten (Schema 35).^{57, 58}



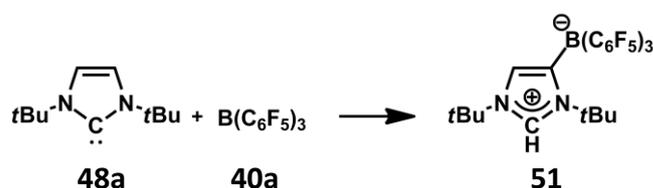
Schema 35. Aktivierung von H₂ durch FLP 40a-48a.

Es konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch der Substituenten an den Stickstoffatomen erwartungsgemäß von großer Bedeutung ist. Carbene, die kleinere Substituenten an den Stickstoffatomen tragen, bilden stabile Addukte mit dem Tris(pentafluorphenyl)boran **40b** (Schema 36).⁵⁹



Schema 36. Adduktbildung von NHC 49 mit Boran 40b.

Des Weiteren hat sich System **40a-48a** als außerordentlich reaktiv und damit als wenig stabil herausgestellt. Wenn kein molekularer Wasserstoff zugegen war, mit dem das System abreagieren konnte, kam es bei Raumtemperatur zu Reaktionen zwischen Lewisäure und Lewisbase. Hierbei konnte jedoch kein klassisches Addukt beobachtet werden. Stephan und Mitarbeiter beschreiben für eine Reaktion bei Raumtemperatur die Bildung einer Mischung, nicht näher zu identifizierender Produkte. Tamm und Mitarbeiter berichteten hingegen über die Bildung des nicht-klassischen Adduktes **51** in 95% Ausbeute (Schema 37), welches sie unter anderem durch eine Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse charakterisieren konnten.



Schema 37. Nicht klassische Adduktbildung von NHC 48a mit Boran 40b.

Weiterhin untersuchten sie sowohl die Bildung von Addukt **51** als auch die Wasserstoffaktivierung durch quantenmechanische Rechnungen. Die Wasserstoffaktivierung scheint danach nach einem vergleichbaren Mechanismus, wie schon für die Boran Phosphan Systeme zuvor beschrieben (Schema 27), zu verlaufen. Die Wasserstoffaktivierung in System **40a-48a** ist allerdings thermodynamisch gesehen weit mehr begünstigt ($\Delta G^{298} = -254.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) als in den zuvor beschriebenen Boran Phosphan Systemen.⁵⁰

In den folgenden Jahren wurde eine große Anzahl an weiteren Boran Carben Systemen untersucht.⁵⁹

1.2.4 Alan Phosphan Paare

Bei den ersten frustrierten Lewispaar Systemen, die zu einer Wasserstoffaktivierung in der Lage waren, handelte es sich um Boran Phosphan Paare (1.2.1). Ansatzpunkte für Variationen bietet hier sowohl das Gruppe 13 Element, als auch das Gruppe 15 Element. Entsprechend erschienen kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung über das Boran Phosphan FLP von Stephan und Mitarbeitern³⁸ Arbeiten, in denen das Phosphan durch ein Amin oder Carben ersetzt worden war. 2010 beschrieben dann Stephan und Mitarbeiter das erste frustrierte Lewispaar von einem Phosphan und einem Alan.⁶⁰

Sie kombinierten Trimesitylphosphan **41a**, das schon in frustrierten Boran Phosphan Paaren erfolgreich zum Einsatz gekommen war (1.2.1), mit Aluminiumtrichlorid **52a** und Aluminiumtribromid **52b**. NMR spektroskopische Untersuchungen scheinen hier auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Aluminium- und dem Phosphorzentrum hinzudeuten.

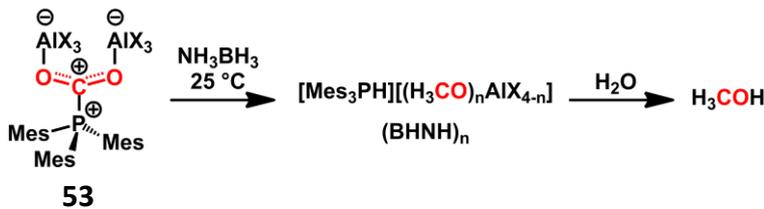
Stephan und Mitarbeiter setzten dieses System mit CO₂ um und beobachteten eine Komplexierung des CO₂-Moleküls durch ein Phosphan- und zwei Alanmoleküle (Schema 38).



Schema 38. CO₂-Fixierung durch Aluminiumtrichlorid **52a** oder -bromid **52b** und Trimesitylphosphan **41a**.

Überraschend ist hier die Tatsache, dass zur Fixierung des CO₂ zwei Äquivalente der Lewisäure verbraucht werden. In zuvor untersuchten Boran Phosphan Systemen

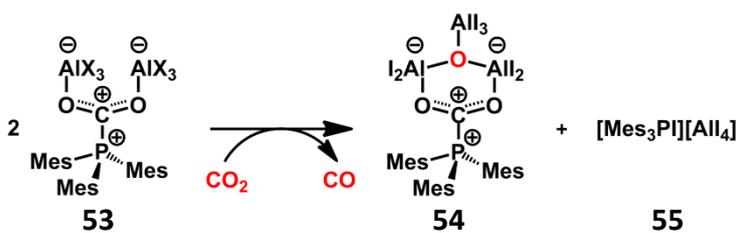
wurden stets 1:1 Stöchiometrien beobachtet (1.2.1). In weiteren Experimenten konnten Stephan und Mitarbeiter das komplexierte CO_2 in Form von Verbindung **53** erfolgreich zu Methanol reduzieren (Schema 39).



Schema 39. Reduktion von **53** durch NH_3BH_3 und H_2O zu Methanol.

Sie setzten hierbei Verbindung **53** bei 25°C mit Amminboran um und konnten innerhalb von 15 min eine Umwandlung zu einem Phosponium-methoxyaluminat, nicht genau definierter Zusammensetzung, beobachten. Durch einfache Hydrolyse dieser Verbindung konnte im Anschluss Methanol in Ausbeuten von 37-51% erhalten werden.

In weiteren Untersuchungen, in denen sie Aluminiumtriiodid einsetzten, konnten Stephan und Mitarbeiter auch eine Reaktion zwischen Verbindung **53c** (c: X = I) und einem weiteren Äquivalent CO_2 beobachten (Schema 40).^{61a}

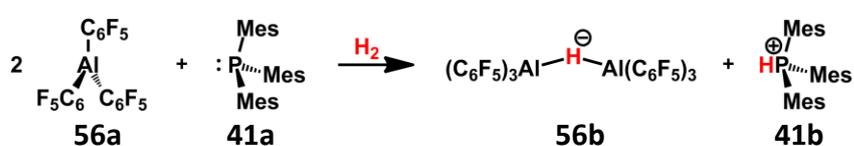


Schema 40. Stöchiometrische Reduktion von CO_2 zu CO , durch Phosponiumaluminat **53**.

Zwei Äquivalente des Phosponiumaluminats **53** reagiert hierbei zu den Phosponiumaluminaten **54** und **55**. Hierbei wird CO_2 zu CO reduziert.

Fast zeitgleich zu diesen Arbeiten wurden auch von Uhl und Mitarbeitern ähnliche Systeme untersucht, die ebenfalls zu einer CO₂-Aktivierung in der Lage waren.^{61b}

Nachdem als erstes über Beispiele zur CO₂-Aktivierung durch frustrierte Phosphan Alan Paaren berichtet wurde, folgte 2012 auch ein Bericht über eine Wasserstoffaktivierung durch ein solches System.⁶² Bei 25°C und unter 4 bar Wasserstoffatmosphäre findet eine heterolytische Spaltung von H₂ statt (Schema 41).



Schema 41. H₂-Aktivierung durch ein frustriertes Phosphan Alan Paar.

Das hier gezeigte System **56a·41a** ist identisch mit System **40a·41a** (1.2.1), nur dass eine isolobale Ersetzung von Bor durch Aluminium durchgeführt wurde. Bemerkenswert hierbei ist, dass das System zwar auch in der Lage ist molekularen Wasserstoff zu aktivieren, dass hier aber zwei Äquivalente der Lewisäure reagieren. Entsprechend bildet sich hier das Phosphoniumaluminat **41b·56b**. Hierbei sind im Aluminatanion zwei Al(C₆F₅)₃-Einheiten mit einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung über ein Hydrid verknüpft.

Ähnlich zu den, in der Hydrierung von Olefinen mit Wasserstoff katalytisch einsetzbaren Boran Phosphan Paaren, kann auch bei System **41b·56b** der Wasserstoff auf ein Olefin übertragen werden.

Insgesamt gibt es zwar Analogien zwischen der Chemie der frustrierten Boran Phosphan Paare zu frustrierten Alan Phosphan Paaren, es zeigen sich aber auch deutliche Unterschiede. Ein bemerkenswerter Unterschied ist vor allem, dass stets zwei Äquivalente des Alans zu reagieren scheinen.

1.3 Triarylsubstituierte Kationen der Gruppe 14 Elemente und Trialkylsilylareniumionen

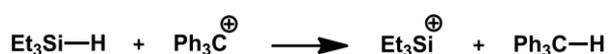
Von jedem Gruppe 14 Element sind mittlerweile dreiwertige Kationen bekannt. Lange Zeit war die Frage nach der Existenz dieser Kationen jedoch besonders für die schweren Analoga des Kohlenstoffs nicht geklärt.

Im Falle des Kohlenstoffs berichteten schon Walden und Gomberg 1902 von ionischen Triphenylmethylverbindungen.⁶³

Heutzutage ist die Gruppe der Triphenylmethylsalze eine wichtige Gruppe von Farbstoffen, die eine Vielzahl an Anwendungen besitzen. Viele dieser Salze sind stabil gegenüber Luft und Wasser.^{63c}

Analoge Verbindungen des Siliciums waren lange unbekannt. Zwischen 1976 und 1988 berichteten Lambert und Mitarbeitern über verschiedene Verbindungen, bei denen sie eine salzartige Struktur vermuteten.⁶⁴⁻⁶⁷ So kamen sie zum Beispiel, unter anderem basierend auf Leitfähigkeitsmessung, zu dem Schluss, dass Triisopropylsilylperchlorat und das Triphenylsilylperchlorat in Lösung eine ionische Struktur besitzt. In den folgenden Jahren kamen jedoch starke Zweifel an diesen Ergebnissen und Schlussfolgerungen auf.^{68, 69}

Der erste richtigen Schritt hin zu einem dreifachkoordinierten Kation des Siliciums waren die Arbeiten von Lambert und Mitarbeitern sowie Reed und Mitarbeitern aus dem Jahre 1993.^{70, 71} Beide Arbeitsgruppen berichteten fast gleichzeitig über das Triethylsilylkation, welches über Hydridabstraktion aus Triethylsilan durch Reaktion mit einem Tritylsalz dargestellt wurde (Schema 42).



Schema 42. Hydridtransferreaktion zwischen Triethylsilan durch Tritylkation.

Während Lambert und Mitarbeiter jedoch das Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanion als wenig nucleophiles Gegenion verwendeten (Abbildung 3a)), setzten Reed und Mitarbeiter ein Carborananion ein (Abbildung 3b)).

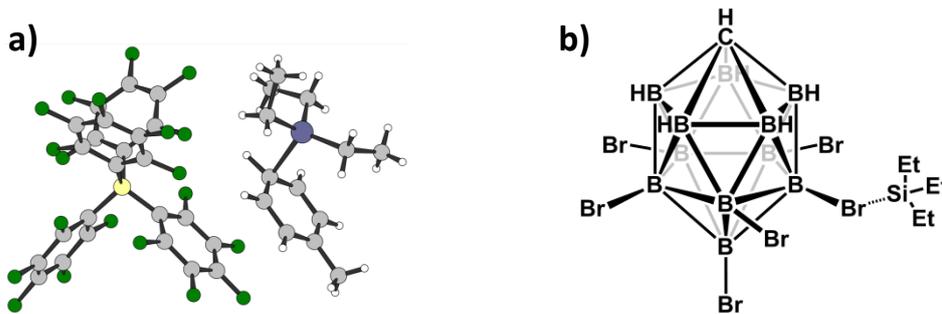


Abbildung 3. a) Struktur von $[\text{Et}_3\text{Si}/\text{C}_7\text{H}_8][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Kristall (H-Atome sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt), b) Molekülstruktur von $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$.

An diesen Beispielen sind zwei Tatsachen gut zu erkennen. Zum einen unterscheiden sich die beiden Anionen in ihrer Nucleophilie. Das Carborananion ist nucleophiler als das Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanion und bildet entsprechend ein Kontaktionenpaar (CIP) (Abbildung 3b). Dies ist bei dem Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanion nicht der Fall. Hier bildet das Silylkation einen Solvenskomplex, der als Toluoniumion beschrieben werden kann, oder als ein Lewisäure-Base-Addukt zwischen Silylkation und Toluol. Obwohl Lambert und Mitarbeiter die Wechselwirkungen zwischen Siliciumatom und Toluolmolekül nur als schwach einstufen, ist vielmehr davon auszugehen, dass es sich hier um einen σ -Komplex mit einer nicht zu vernachlässigen Bindungsstärke handelt. Dies wurde auch kurz nach der Publikation von Lambert und Mitarbeitern von mehreren Gruppen angemerkt.^{72, 73}

Außerdem kann, durch die Koordination des Kations an das Anion oder an ein Solvensmolekül, nicht von einem dreiwertigen Silylkation, als nicht von einem Silyliumion, gesprochen werden.

Diese Arbeiten sind dennoch von großer Bedeutung, denn sie zeigten, dass die Hydridabstraktion generell eine gute Methode für die Generierung von Silylkationen ist. Weiterhin wurde verdeutlicht, dass schwach koordinierende Anionen unbedingt notwendig sind. Lambert und Mitarbeiter berichteten wenig später über die Synthese und Charakterisierung von einer Reihe analoger Verbindungen dieses Typs.⁷⁴ 2011 untersuchten Schulz und Mitarbeiter Silylareniumionen in der festen Phase genauer. Sie waren in der Lage Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalysen des Trimethylsilylkations mit vielen verschiedenen Arenen zu erhalten.⁷⁵

Aufgrund der enormen Elektrophilie und dem damit verbundenen Bestreben des Silylkations selbst mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Addukte zu bilden, kann die Synthese eines freien Silylkations, also eines Silyliumions, nur gelingen, wenn entsprechend große Substituenten am Siliciumatom eine Koordination zu etwaigen Donoren unterbinden. Allerdings tritt hierbei die Problematik auf, dass ein höherer sterischer Anspruch am Siliciumatom die Hydridabstraktion erschwert. So ist am Trimesitylsilan, das seit längerem bekannt ist, keine Hydridtransferreaktion mit dem Tritylkation mehr möglich.⁷⁶⁻⁷⁸

Die Notwendigkeit einer anderen Abgangsgruppe wurde schließlich von Lambert und Mitarbeitern im Jahre 1997 erkannt, indem sie statt eines Hydridsubstituenten eine Allylgruppe als Fluchtgruppe nutzen (Schema 43).^{79a}



Schema 43. Synthese des Trimesitylsilyliumions durch Allylfragmentierungsreaktion.

Bei dieser Methode wird Trimesitylallylsilan mit einem starken Elektrophil (E^{\oplus}) umgesetzt. Das Elektrophil greift zunächst an der Allylgruppe an und es bildet sich ein Silyl stabilisiertes Carbokation. Diese fragmentiert dann weiter zum Silyliumion.

Die großen Mesitylsubstituenten verhindern eine Koordination des Kations an das Lösungsmittel oder an das Anion. Vergleicht man die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen dieses Kations mit den zuvor vorgestellten Solvenzkomplexen von Trialkylsilylkationen so ist hier ein Unterschied von mehr als $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 115$ zu beobachten. Außerdem ist die NMR chemische Verschiebung des Silyliumions nahezu lösungsmittelunabhängig, während für die Solvenzkomplexe entsprechend stark lösungsmittelabhängige Verschiebungen beobachtet werden.⁷⁴

Die Strategie der Allylabstraktion erwies sich auch im Falle von Zinn und Germanium als erfolgreich. Hier konnten ebenfalls, ausgehend von den Trimesitylallylverbindungen, die entsprechenden Kationen generiert werden (Schema 44).^{79b}



Tet = Si; Ge; Sn

Schema 44. Synthese von Mes_3Si^+ , Mes_3Ge^+ und Mes_3Sn^+ durch Allylfragmentierungsreaktion.

Trotz der starken Tieffeldverschiebungen in den ^{29}Si , beziehungsweise ^{119}Sn NMR Spektren und die Tatsache, dass die Verschiebungen nahezu lösungsmittelunabhängig waren, was auch durch quantenchemische Rechnungen untermauert werden konnte,^{79c} gab es das allgemeine Bestreben durch eine Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse letzte Gewissheit über die Koordination dieser Kationen zu erlangen. Im Jahre 2002 konnten dann schließlich Reed und Mitarbeiter sowie Lambert und Mitarbeiter eine Kristallstruktur eines Trimesitylsilyliumsalzes erhalten (Abbildung 4a).^{80a} Ein Jahr später folgte eine Kristallstruktur eines entsprechenden Stannylsalzes (Abbildung 4b)).^{80b}

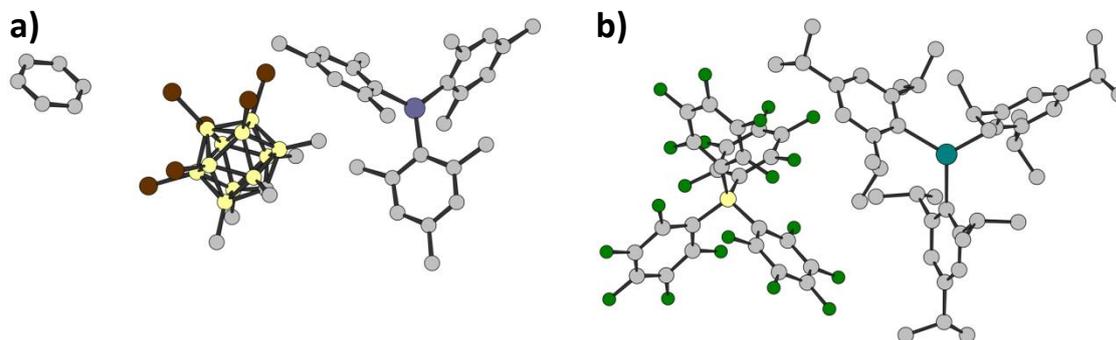


Abbildung 4. a) Struktur von $[\text{Mes}_3\text{Si}][\text{CB}_{11}\text{HMe}_5\text{Br}_6]$ im Kristall, b) Struktur von $[\text{Tipp}_3\text{Sn}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Kristall (H-Atome sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt).

In den Kristallstrukturen ist deutlich zu erkennen, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Si^+ - beziehungsweise Sn^+ -Zentren und den Anionen, oder Solvensmolekülen gibt. Entsprechend beträgt die Summe der Innenwinkel um das kationische Zentrum, in beiden Kationen 360° .

Zwar konnten Lambert und Mitarbeiter auch das Trimesitylgermyliumion durch Allylfragmentierung aus der entsprechenden Vorläuferverbindung erhalten, die erste Kristallstruktur eines Triarylgermylkations stammt jedoch von Schnepf und Mitarbeitern aus dem Jahre 2009 (Abbildung 5b)).⁸¹ Er verwendete ein Silbersalz um eine Bromidabstraktion aus dem entsprechenden Bromgerman durchzuführen. Diese Syntheseroute führte beim Germanium zum Erfolg, wohingegen es bei den entsprechenden Siliciumverbindungen aufgrund der höheren Halophilie nicht möglich wäre. Das erste trikoordinierte Germylkation war jedoch, anders als bei den Silicium- und Zinnspezies, keine Triarylverbindung. Sekiguchi und Mitarbeitern stellen 2003 ein trisilylsubstituiertes Germyliumion vor, das sie durch Oxidation aus einem entsprechenden Germylradikal erhalten konnten (Abbildung 5a)).⁸²

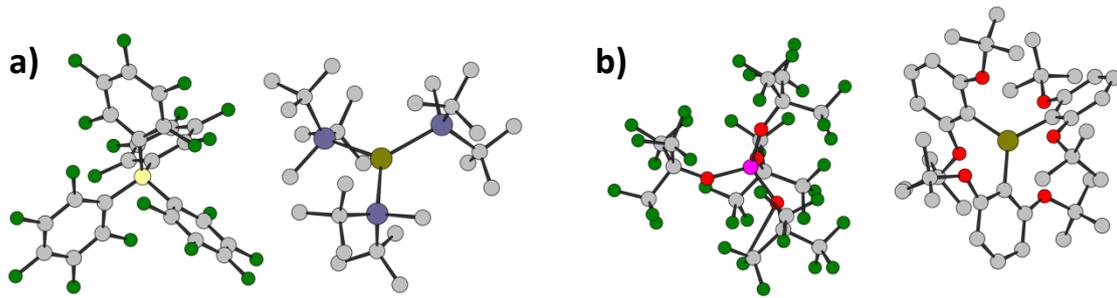


Abbildung 5. a) Struktur von $[(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Ge}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Kristall, b) Struktur von $[(2,6\text{-OtBu}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ge}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)]$ im Kristall (H-Atome sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt).

Schnepf und Mitarbeiter verwendeten als Gegenion ein polyfluoriertes Alkoxyaluminat, während Sekiguchi und Mitarbeiter das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat verwendeten. In beiden Fällen zeigen die Kristallstrukturen wieder deutlich, dass keine Wechselwirkungen zu den Anionen oder zu Solvensmolekülen existieren. Entsprechend beträgt die Summe der Innenwinkel um das Ge^+ -Zentrum 360° .

Seit den ersten Arbeiten von Lambert und Mitarbeitern hat die Chemie der Kationen der Gruppe 14 Elemente eine rasante Entwicklung erfahren. Besonders Silylkationen unterschiedlichster Konfiguration finden mittlerweile Anwendung in der Katalyse und in Bindungsaktivierungsprozessen.⁸³ Da es bisher allerdings keine Anwendungen von Triarylsilyliumionen gab, kann angenommen werden, dass der hohe Anspruch der Synthese dieser Verbindungen dafür verantwortlich ist.

2. Motivation

Das Konzept der Aktivierung kleiner Moleküle durch frustrierte Lewispaare existiert seit 2006, als dieser Begriff erstmals in der Literatur auftauchte.³⁸

Hierbei liegt ein Hauptaugenmerk auf den beiden Gasen Diwasserstoff und Kohlendioxid. Bereits in der Einleitung wurde erläutert, warum Reaktionen mit diesen beiden Moleküle von besonders großer Bedeutung sind.

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Systemen frustrierter Lewispaare, aber bisher sind keine silylkationischen Lewispaare beschrieben worden. Überhaupt gibt es keine Untersuchungen zur Aktivierung von Wasserstoff oder Kohlendioxid durch silylkationische Verbindungen. Dies ist verwunderlich, da ein Silyliumion, R_3Si^+ isolobal zu einem Boran, oder einem Alan ist (Abbildung 6).

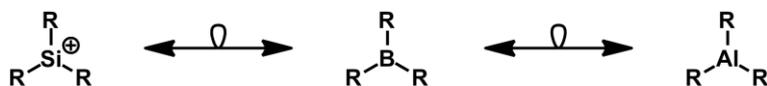


Abbildung 6. Isolobalbeziehungen zwischen Silyliumion, Boran und Alan.

Von Boranen und Alanen sind, wie schon in der Einleitung vorgestellt, zahlreiche Beispiele frustrierter Lewispaare bekannt, die sowohl CO_2 als auch H_2 aktivieren können.

Aufgrund ihrer enormen Reaktivität und der anspruchsvollen Synthese sind Salze von Triarylsilyliumionen jedoch immer noch eine wenig untersuchte Stoffklasse. Es gilt einen besseren Syntheszugang zu dieser Klasse von Verbindungen zu finden und zu untersuchen, inwieweit sich ein frustriertes Lewispaar durch Kombination aus einem Triarylsilyliumion mit beispielsweise einem sterisch anspruchsvollen Phosphan erhalten lässt. Aufgrund der höheren Lewisacidität eines Silyliumions im Vergleich zu einem Boran dürfte man für ein silylkationisches frustriertes Lewispaar eine

entsprechend höhere Reaktivität erwarten. Das würde eventuell auch entsprechend den Einsatz schwächerer Lewisbasen in solchen Systemen zulassen.

Im Hinblick auf die Aktivierung von CO_2 ist außerdem die starke Oxophilie des Siliciums eine zusätzliche Triebkraft. Wie bereits in der Einleitung beschrieben haben sich Hydridosilane bereits als Hydridquelle in der Reduktion von aktiviertem CO_2 bewährt. Die Bildung von Siloxanen ist hier meist die thermodynamische Triebkraft der Reaktion.

Auch Versuche zur Aktivierung von CO_2 durch die Solvenskomplexe der Trialkylsilylkationen erscheinen vielversprechend. Hier konnte bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit gezeigt werden, dass das Triethylsilylkation zur Reaktion mit CO_2 in der Lage ist. In gewisser Weise kann ein Trialkylsilylareniumion auch als eine Art frustriertes Lewispaar angesehen werden. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, gibt es Beispiele für frustrierte Lewispaare in denen noch eine schwache Wechselwirkung zwischen Säuren- und Basenzentrum existiert (1.2.1 & 1.2.2). Bei einigen dieser Verbindungen scheint in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Lewisaddukt und freier Lewissäure beziehungsweise Base zu existieren (Schema 32). Diese Systeme sind bereits erfolgreich in der Aktivierung kleiner Moleküle eingesetzt worden. Trialkylsilylareniumionen existieren in Lösung wahrscheinlich in einem chemischen Gleichgewicht mit dem unkoordinierten Silyliumion, bei dem entsprechend das koordinierte Solvensmolekül ständig ausgetauscht wird. Diese Eigenschaft ist es, die diese Art von Verbindungen für die Aktivierung kleiner Moleküle besonders attraktiv macht.

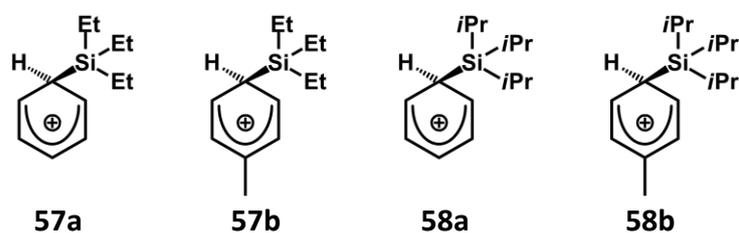
Es gilt die Reaktivität sowohl der Solvenskomplexe der Trialkylsilylkationen als auch von Triarylsilyliumionen in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle zu untersuchen. Hierbei wäre auch ein neuer, einfacher Syntheseweg für Triarylsilyliumionen erstrebenswert. Bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit konnte eine mögliche Strategie aufgezeigt werden, indem das Trimesitylsilyliumion aus Dimesitylmethylsilan dargestellt werden konnte.

Die Reaktionen mit CO_2 und H_2 sollen zunächst NMR spektroskopisch verfolgt und untersucht werden, um die gebildeten Produkte strukturell aufzuklären. Hierbei kann der Einsatz von $^{13}\text{CO}_2$ hilfreich sein. Auch Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalysen sowohl der unterschiedlichen Silylkationen als auch der Reaktionsprodukte sind grundsätzlich erstrebenswert, vor allem da bisher erst eine einzige Festkörperstruktur eines Silyliumions beschrieben ist.

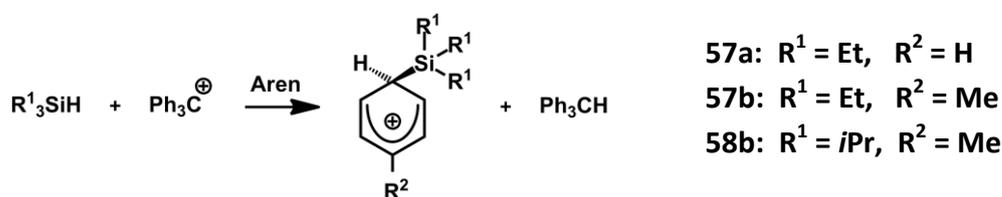
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Trialkylsilylareniumionen

Seit längerem sind verschiedene Vertreter der Trialkylsilylareniumionen bekannt.^{70, 74, 75} In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Triethylsilylbenzenium- **57a**[B(C₆F₅)₄], Triethylsilyltoluenium- **57b**[B(C₆F₅)₄] und Triisopropylsilyltolueniumionen **58b**[B(C₆F₅)₄], jeweils in Form ihrer Tetrakis(pentafluorphenyl)boratsalze synthetisiert. Das Triisopropylsilylbenzeniumborat **58a**[B(C₆F₅)₄] konnte, wie zuvor bereits beschrieben, nicht in Reinsubstanz erhalten werden.⁸⁴



Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte analog einer Bartlett-Condon-Schneider Hydridtransferreaktion (Schema 45).



Schema 45. Synthese von Trialkylsilylareniumionen durch Hydridtransferreaktion.

Diese Klasse von silylkationischen Verbindungen zeichnen sich durch ^{29}Si NMR Resonanzen $\delta^{29}\text{Si}$ im Bereich von 80 bis 100 ppm aus (Abbildung 7). Auffällig ist, dass die Triethylverbindungen **57a** und **57b** bei Raumtemperatur ein Signal mit einer vergleichsweise große Halbwertsbreite zeigen ($\nu_{1/2}$ = 68 Hz (**57a**); 98 Hz (**57b**); 8 Hz (**58b**); 5 Hz (Et_3SiH)).

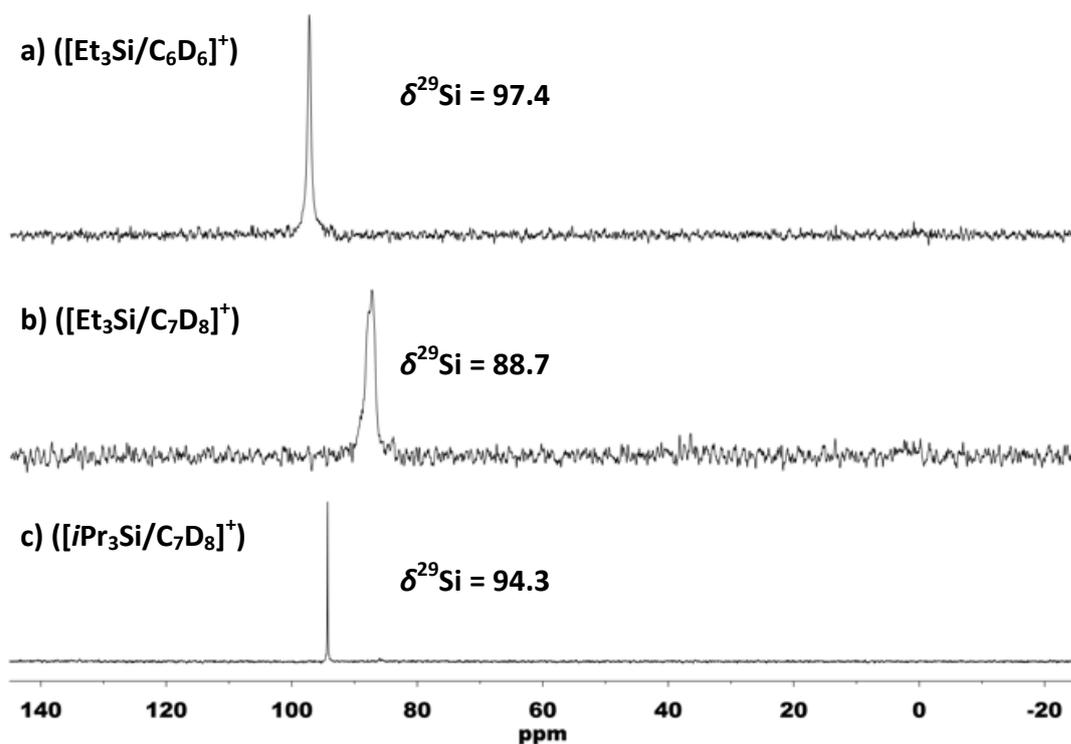


Abbildung 7. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von **57a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_7D_8) von **57b** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 296 K, C_7D_8) von **58b** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Diese große Halbwertsbreite der Signale könnte dadurch zu erklären sein, dass durch schnellen Austausch der koordinierten Solvenzmoleküle die Verbindungen im chemischen Gleichgewicht mit dem jeweiligen unkoordinierten Silyliumion vorliegen. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass in den ^1H und ^{13}C NMR Spektren nicht zwischen koordiniertem und nichtkoordiniertem Lösungsmittel unterschieden werden kann. Stattdessen ist beispielsweise im ^{13}C NMR Spektrum von

Verbindung **58b** eine starke Verbreiterung der Lösungsmittelsignale zu beobachten (Abbildung 8).

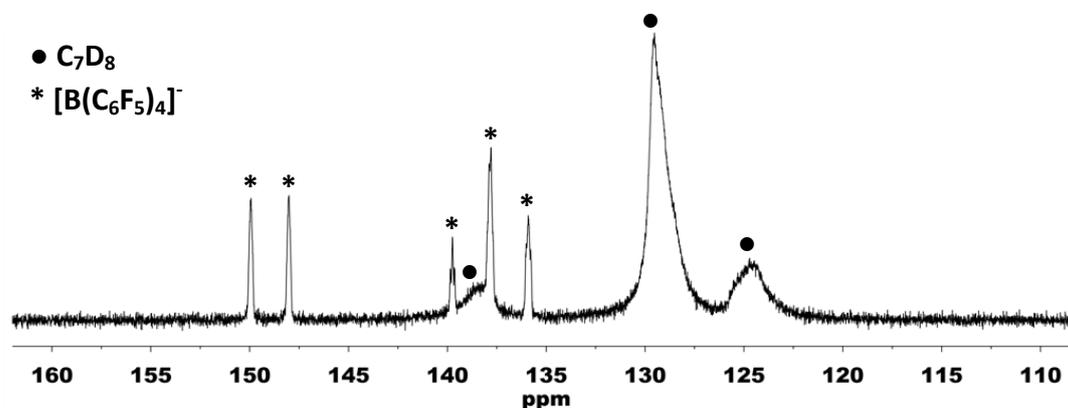
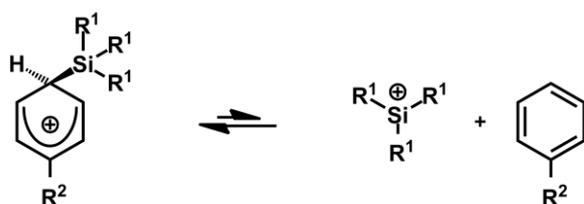


Abbildung 8. Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_7D_8) von **58b** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Aufgrund dieser spektroskopischen Beobachtungen kann man für die Silylareniumionen **57a**, **57b** und **58b** bei Raumtemperatur in Lösung von einem Gleichgewicht zwischen Solvenzkomplex und unkoordiniertem Silyliumion ausgehen (Schema 46).



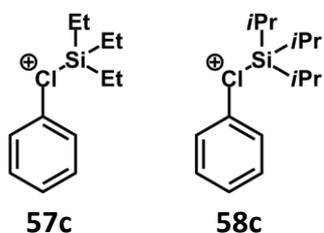
Schema 46. Chemisches Gleichgewicht zwischen Trialkylsilylareniumionen **57a** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{H}$), **57b** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) und **58b** ($\text{R}^1 = i\text{Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) und entsprechenden Trialkylsilyliumionen in Lösung.

Das bedeutet, dass ein kleiner Anteil des Triethylsilylkations immer frei, also als Silyliumion vorliegt. Die Koordinationsenergie des Arenmoleküls muss dementsprechend gering sein (siehe 3.10.1). Man kann hier Parallelen zu frustrierten

Lewispaaren erkennen, in denen ebenfalls noch geringe Wechselwirkungen zwischen Lewisäuren- und Lewisbasenzentren existieren (siehe 1.2).^{41, 50, 53}

3.2 Trialkylsilylchloroniumionen

Analog zur beschriebenen Synthese der Trialkylsilylareniumborate (siehe 3.1) konnten die (Triethylsilyl)phenylchloronium- **57c** und (Triisopropylsilyl)phenylchloroniumionen **58c** in Form ihrer Tetrakis(pentafluorphenyl)boratsalze erhalten werden. Die angenommene Struktur dieser Verbindungen basiert hierbei auf quantenmechanischen Untersuchungen (3.10.1).



Auch diese silylkationischen Verbindungen zeichnen sich durch eine relativ starke Tieffeldverschiebung im ^{29}Si NMR Spektrum aus (Abbildung 9).

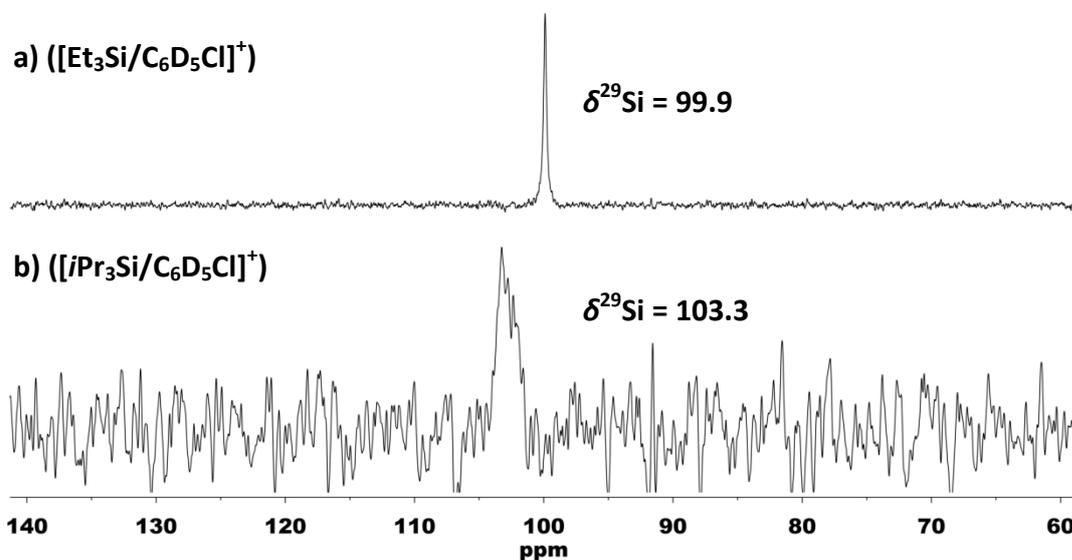
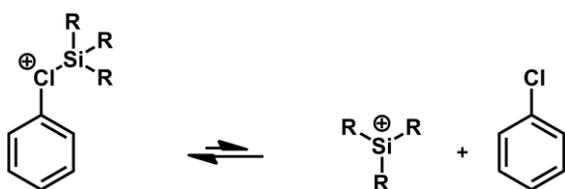


Abbildung 9. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) von $57\text{c}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 296 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) von $58\text{c}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Hierbei ist auffällig, dass vor allem für **58c** ein sehr breites Signal beobachtet wird ($\nu_{1/2} = 33$ Hz (**57c**); 170 Hz (**58c**)). Auch für diese Spezies ist daher ein chemisches Gleichgewicht in Lösung, analog zu dem der Trialkylsilylareniumionen anzunehmen (Schema 47).



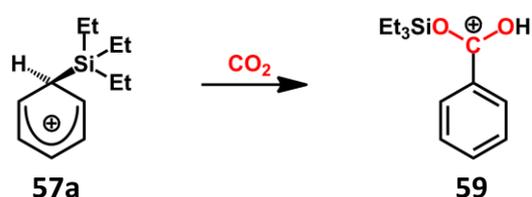
Schema 47. Chemisches Gleichgewicht zwischen Trialkylsilylchloroniumionen **57c** ($\text{R} = \text{Et}$) und **58c** ($\text{R} = \text{iPr}$) und entsprechenden Trialkylsilyliumionen in Lösung.

Die Komplexierungsenergien in diesen Verbindungen müssen entsprechend gering sein, um einen solchen Austausch bei Raumtemperatur zuzulassen. Quantenmechanische Untersuchungen unterstützen diese Annahme (3.10.1).

Auch hier gibt es wieder die zuvor beschriebenen Parallelen zu frustrierten Lewispaare mit schwachen Wechselwirkungen (siehe 1.2).^{41, 50, 53}

3.3 CO₂-Aktivierung durch Silylareniumionen⁸⁵

Die Silylareniumionen **57a**, **57b** und **58b** zeigen alle eine zügige Reaktion mit CO₂ unter Carboxylierung des Lösungsmittels (Schema 48). Das erhaltene Produkt erwies sich nicht nur als überaus empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, sondern auch als bei Raumtemperatur nur kurzzeitig stabil.



Schema 48. Reaktion von Silylareniumion **57a** mit CO₂.

Üblicherweise wurde bei diesen Umsetzungen eine Lösung des entsprechenden Tetrakis(pentafluorphenyl)boratsalzes im entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoff unter 1 atm CO₂ für 1 h gerührt. Wird die Reaktion in einem Young NMR-Rohr durchgeführt, so ist, auf Grund der geringen Oberfläche im NMR Rohr, die Diffusion des CO₂ in die Lösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Entsprechend langsam verläuft die Reaktion und kann durch ²⁹Si NMR Spektroskopie bequem verfolgt werden (Abbildung 10).

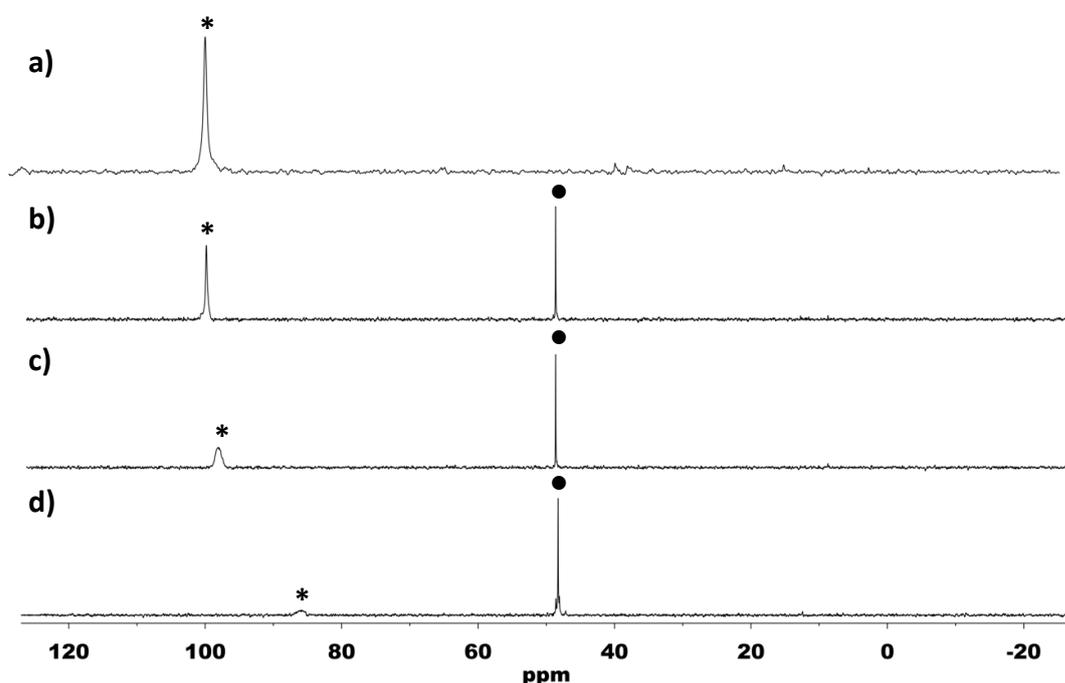
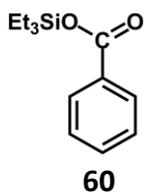


Abbildung 10. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K C_6D_6) von $57\text{a}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b)-d) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren (99 MHz, 305 K C_6D_6) einer Mischung von $57\text{a}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $59[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Resultat der Reaktion von 57a mit CO_2 nach 4 h, 24 h und 36 h (* 57a ; ● 59).

Das ^{29}Si NMR Spektrum deutet auf eine quantitative Reaktion mit nur einem Produkt hin. Die ^{29}Si Resonanz des Benzylkations **59** ist besonders charakteristisch, da sie gegenüber dem entsprechenden neutralen Silylester **60** um $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 23.0$ tieffeldverschoben ist. Um die Reaktion im ^{13}C NMR besser verfolgen zu können, und um sicherzustellen, dass es sich bei dieser Reaktion wirklich um eine CO_2 -Aktivierung handelt, wurde eine Umsetzung mit CO_2 , welches 10 atom% ^{13}C angereichert war, durchgeführt (Abbildung 11).



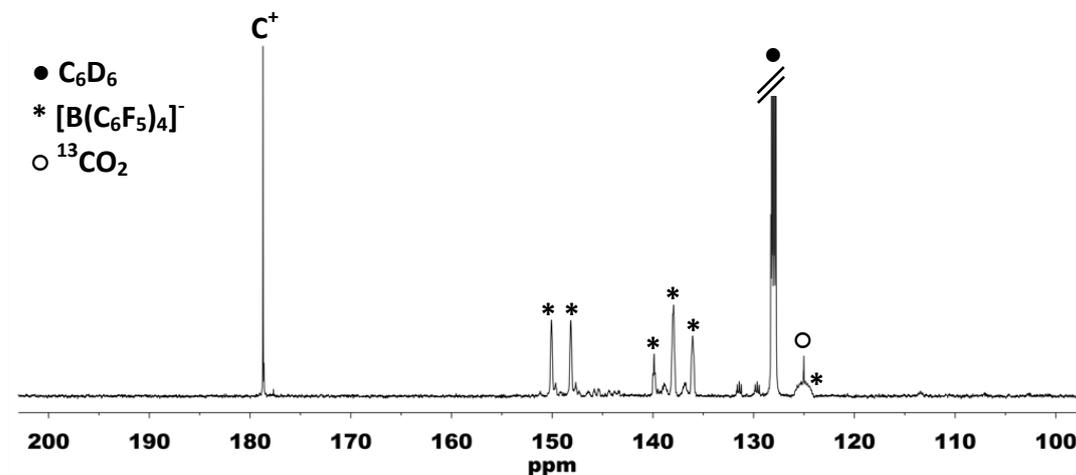


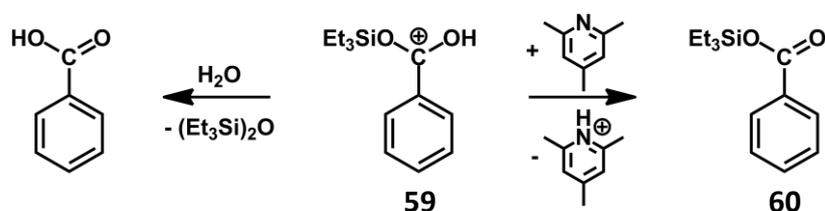
Abbildung 11. Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von $59[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-D}_6$ als Resultat einer Reaktion von **57a** mit $^{13}\text{CO}_2$.

Im ^{13}C NMR Spektrum ist deutlich eine starke Intensivierung des Signals bei 178 ppm zu erkennen. Dieses Signal resultiert von dem positiv geladenen Kohlenstoffatom in Benzylposition. Die Signale der Ringkohlenstoffatome im Benzylkation **59** besitzen nur eine sehr geringe Intensität, da die Reaktion in deuteriertem Benzol durchgeführt wurde, so dass die Kohlenstoffatome jeweils einen Deuteriumsubstituenten tragen. Entsprechend sind die Signale zu Triplets aufgespalten und die Signalintensität sind aufgrund des nicht vorhandenen NOE-Effektes relativ gering.

Um die Struktur von Verbindung **59** weiter abzusichern, wurden Versuche unternommen, die Verbindung auf alternativem Wege zu synthetisieren. Benzylkation **59** kann einerseits als silylierte Benzoesäure, oder andererseits als protonierter Silylester angesehen werden. Dies sollte also die Synthese von Verbindung **59** durch Silylierung oder auch Protonierung ermöglichen. Entsprechende Versuche waren erfolgreich (Schema 49).

Hierbei handelt es sich um ein Reaktionsprodukt aus **59** mit zwei Anionen. In diesem Zersetzungsprodukt ist die ursprüngliche CO₂-Einheit erhalten, wodurch man ein weiteres Strukturindiz für die CO₂-Aktivierung, die zu **59** führt bekommt.

Nachdem überzeugend gezeigt werden konnte, dass es sich bei dieser Reaktion um eine CO₂-Aktivierung handelt und die Struktur von Verbindung **59** abgesichert werden konnte, wurden weitere Versuche zur Derivatisierung von Verbindung **59** unternommen. Hierbei wurde zunächst versucht Benzylkation **59** mit Triethylsilan zu reduzieren, was den zusätzlichen Nutzen hätte, dass ein neues Äquivalent Triethylsilylkation generiert würde, womit eine quasi katalytische Reaktionsführung der CO₂-Aktivierung möglich wäre. Leider verblieben alle Versuche hierzu erfolglos. In weiteren Experimenten konnte Benzylkation **59** jedoch erfolgreich zur Benzoesäure hydrolysiert werden, sowie zum Silylester deprotoniert werden (Schema 50).

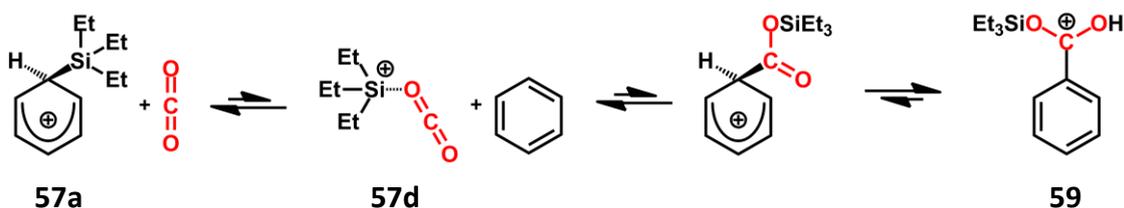


Schema 50. Hydrolyse und Deprotonierung von Benzylkation **59**.

Benzoessäure konnte bei dieser Reaktion mit in einer isolierten Ausbeute von 51% erhalten werden. Silylester **60** wurde durch GC-MS nachgewiesen und in einer GC-Ausbeute von 11% beobachtet.

Weitergehen muss die Frage nach dem Mechanismus zur Bildung von Benzylkation **59** aus Silylarenium **57a** und CO₂ geklärt werden. Hierbei ist anzunehmen, dass das zuvor beschriebene dynamische Gleichgewicht in dem Kation **57a** in Lösung (3.1) vorliegt, eine zentrale Rolle spielt. Wenn immer eine kleine Menge des freien Silyliumions, in diesem Fall Et₃Si⁺, in Lösung vorliegt, ist davon auszugehen, dass sich das CO₂-Addukt

57d bildet welches dann als reaktive Spezies das Lösungsmittel carboxyliert (Schema 51). Ähnliche Addukte mit SO_2 sind schon seit längerem bekannt.⁸⁶



Schema 51. Angenommener Mechanismus zur Bildung von **59** aus der Reaktion von **57a** mit CO_2 .

Die Reaktion des CO_2 -Adduktes **57d** mit Benzol unter Bildung des Benzylkations **59** kann als eine elektrophile, aromatische Substitution angesehen werden. Durch Protonenwanderung, von der *ipso*-Position zum Sauerstoff, wird dann im letzten Schritt das Produkt gebildet. Quantenmechanische Untersuchungen unterstützen diesen Mechanismus und konnten interessante Details über das Gleichgewicht zwischen Areniumion **57a** und CO_2 -Addukt **57d** liefern (3.10.2).

Wenn es sich bei dieser CO_2 -Aktivierung um eine elektrophile, aromatische Substitution handelt, so sollte sie im Falle von substituierten Aromaten wie Toluol den Regeln der Zweitsubstitution folgen.

In der Tat sind auch Silylareniumionen **57b** und **58b** zu analogen CO_2 -Aktivierungen in der Lage und es konnten in den ^{29}Si NMR Spektren stets mehr als ein Signal beobachtet werden (Abbildung 13).

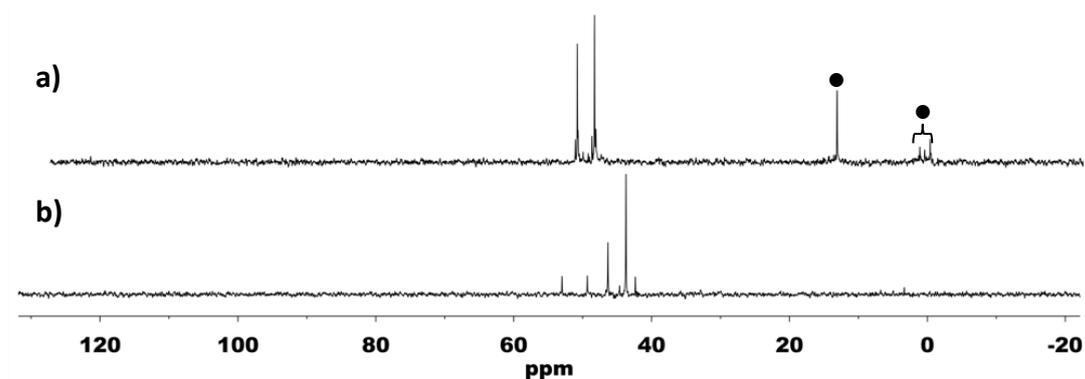
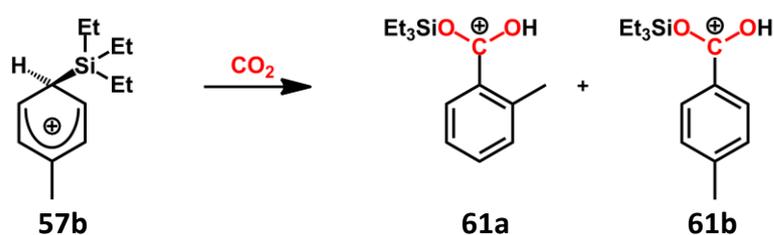


Abbildung 13. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_7D_8) einer Umsetzung von **57b** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit CO_2 (● Zersetzungsprodukte). b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 297 K, C_7D_8) einer Umsetzung von **58b** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit CO_2 .

Im ^{29}Si NMR Spektrum der Umsetzung von **57** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit CO_2 (Abbildung 13a) sind, abgesehen von Signalen die aus Zersetzungsprodukten resultieren, hauptsächlich zwei Signale zu erkennen. Hier kann angenommen werden, dass es sich um das *ortho*-**61a** und das *para*-substituierte Produkt **61b** handelt (Schema 52).



Schema 52. Reaktion von **57b** mit CO_2 .

Die Tatsache, dass im Falle der Reaktion von **58b** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit CO_2 im ^{29}Si NMR Spektrum (Abbildung 13b) mehr als zwei Signale zu beobachten sind, könnte sich durch das Auftreten verschiedener Konformationsisomere der Benzylkationen **62a** und **62b** erklären lassen (Abbildung 14), die sich auf der NMR Zeitskala nur langsam ineinander umwandeln.

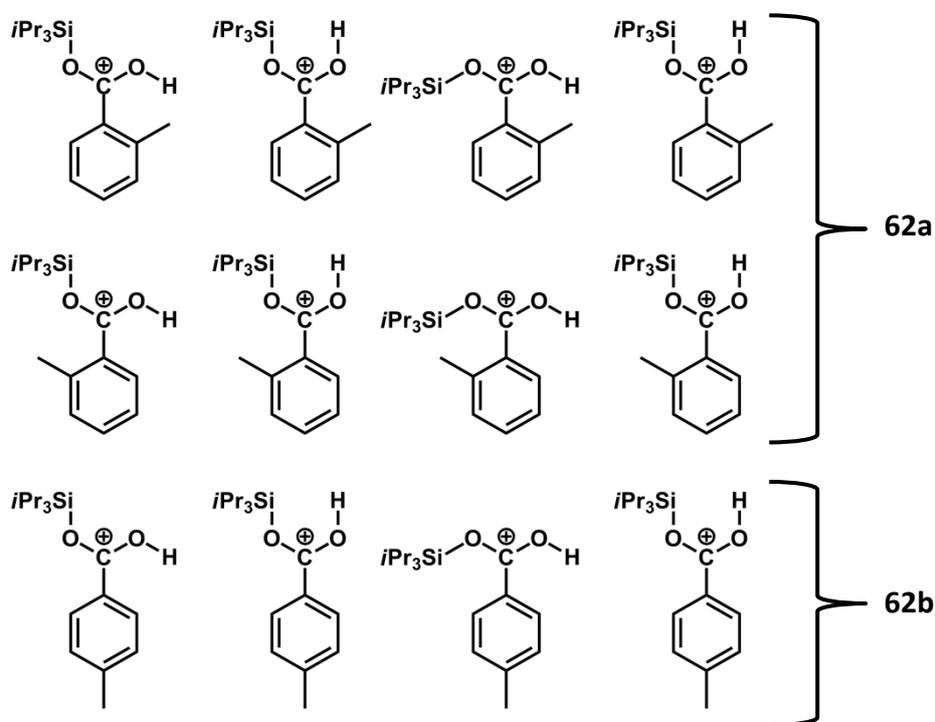


Abbildung 14. Theoretisch mögliche Konformationsisomere von Verbindung 62a und 62b.

Es kann angenommen werden, dass in den Verbindungen **59**, **61** und **62** immer Konjugation zwischen dem leeren p-Orbital am kationischen Kohlenstoffatom und den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome, sowie dem π -System des aromatischen Ringes existiert. Dies bedingt eine Bindungsordnung >1 für die Ar-C⁺-Bindung und die O-C⁺-Bindungen. Es handelt sich hier also um partielle Doppelbindungen die eine entsprechend eingeschränkte Rotation besitzen dürften. Warum dieses Phänomen nur bei den *isopropyl*-substituierten Produkten **62a** und **62b** auftritt und nicht bei den *ethyl*-substituierten Produkten **61a** und **61b** könnte sich aus dem unterschiedlichen sterischen Anspruch dieser Substituenten erklären lassen. Außerdem ist dieses Phänomen auch stark temperaturabhängig, wie sich bei Tieftemperatur NMR Experimenten mit einer Lösung von **61a** und **61b** zeigte. Hierbei konnte im ¹³C NMR Spektrum bei Raumtemperatur zunächst im Wesentlichen ein Signal bei $\delta^{13}\text{C} = 178.2$ beobachtet werden, welches dem kationischen

Kohlenstoffatom in Benzylposition zuzuordnen ist. Bei niedrigeren Temperaturen (263 K) konnten weitere Signale mit einer ähnlichen Verschiebungen beobachtet werden (Abbildung 15).

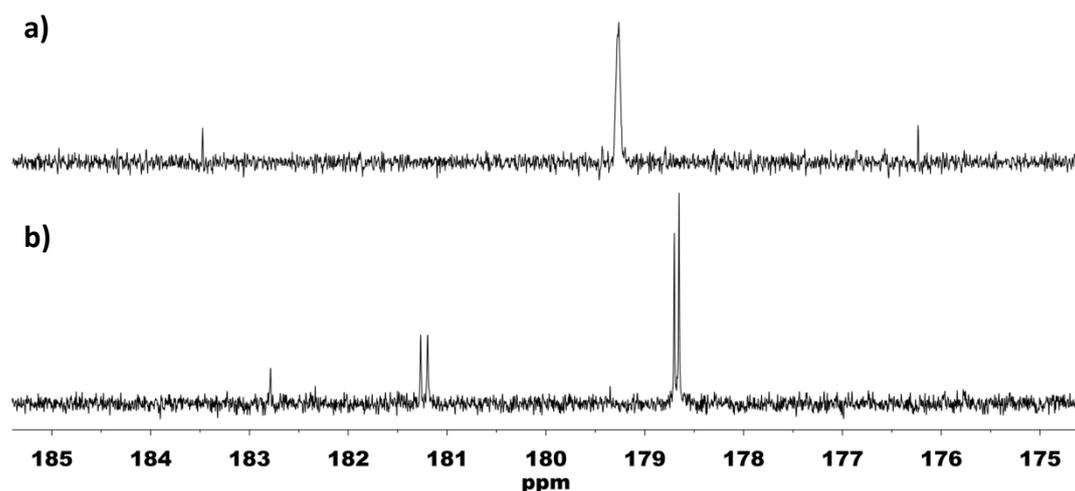


Abbildung 15. a) Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum einer Mischung (126 MHz, 305 K, C_7D_8) von 61a[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] und 61b[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]. b) Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum einer Mischung (126 MHz, 263 K, C_7D_8) von 61a[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] und 61b[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$].

Die Reversibilität dieses Phänomens konnte aufgrund der thermischen Empfindlichkeit der Verbindung nicht eindeutig gezeigt werden.

Durch die Überführung dieser Benzylkationen in neutrale Derivate könnte diese Konjugation aufgehoben werden und man sollte folglich nur zwei Verbindungen beobachten können. Hierzu wurden Reaktionsmischungen von **57b** + CO_2 und **58b** + CO_2 entsprechend Schema 50 sowohl hydrolysiert als auch mit Collidin versetzt. Nach der Hydrolyse mit D_2O deuteten die ^1H und ^{13}C NMR Spektren in beiden Fällen auf die Bildung von je zwei Benzoesäuren hin. Um zu bestimmen, ob es sich bei den Produkten tatsächlich um die entsprechenden *ortho*- und *para*-Produkten handelt, ist NMR Spektroskopie der D_2O Lösungen jedoch ungeeignet. Verschiebungen von Carbonsäuren in Wasser unterliegen großen Schwankungen, da sie sowohl konzentrations-, als auch pH-abhängig sind. Eine Reaktionsmischung von **57b** + CO_2

wurde mit 2,4,6-Collidin versetzt und dann durch GC-MS untersucht. Hierbei wurde die Bildung von zwei Silylestern beobachtet, welche sich, beim Vergleich der Retentionszeiten mit unabhängig synthetisierten Silylestern, als die *ortho*- **63a** und die *para*-Verbindungen **63b** identifizieren ließen (Abbildung 16).

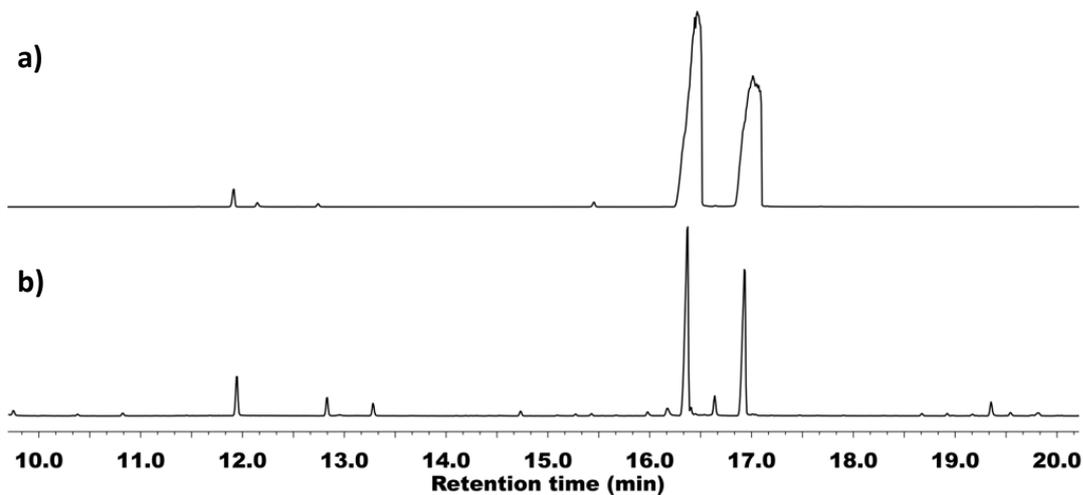
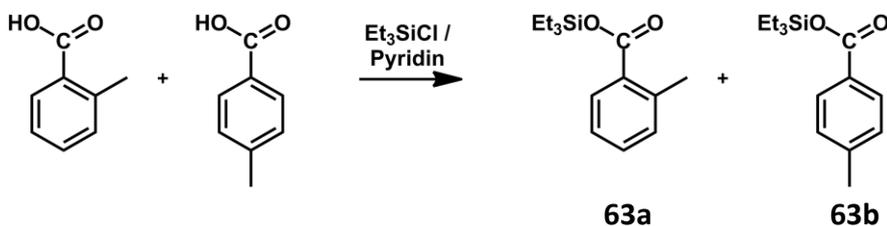


Abbildung 16. Gaschromatogramm der GC-MS-Analysen von a) einer Reaktionsmischung von Et_3SiCl $\text{ToI}\text{CO}_2\text{H}$ und Pyridin. b) einer Reaktionsmischung von $57\text{b}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] + \text{CO}_2 + 2,4,6\text{-Collidin}$.

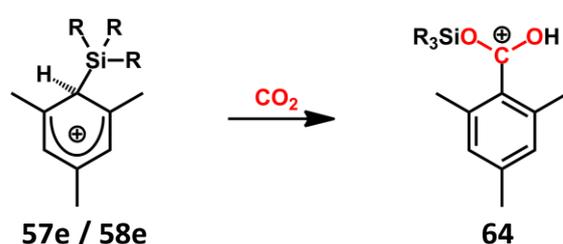
Bei der Reaktion einer 1:1 Mischung von *ortho*-Toluylsäure und *para*-Toluylsäure mit Triethylchlorsilan in Gegenwart von Pyridin wurde eine entsprechende Mischung der beiden Silylester **63a** und **63b** erhalten (Schema 53).



Schema 53. Synthese der Silylester **63a** und **63b**.

Ein Vergleich der Retentionszeiten der beiden Signale im Gaschromatogramm mit den beiden Signalen einer Reaktionsmischung von **57b** + CO₂ + Collidin zeigt eine Übereinstimmung. Somit wird, wie erwartet, bei der CO₂-Aktivierung durch **57b** das *ortho*- und das *para*-Produkt gebildet.

In weiteren Untersuchungen wurden analoge CO₂-Aktivierungen in Mesitylen durchgeführt (Schema 54).



Schema 54. Reaktion von Silylareniumionen **57e / 58e** (**57**: R = Et; **58**: R = *i*Pr) mit CO₂ unter Bildung von Benzylkation **64** (**a**: R = Et; **b**: R = *i*Pr).

Obwohl hier nur die Bildung jeweils eines Benzylkations möglich ist, wurden dennoch, bei der Reaktion von **57e** mit CO₂ mehrere Signale im ²⁹Si NMR Spektrum beobachtet (Abbildung 17).

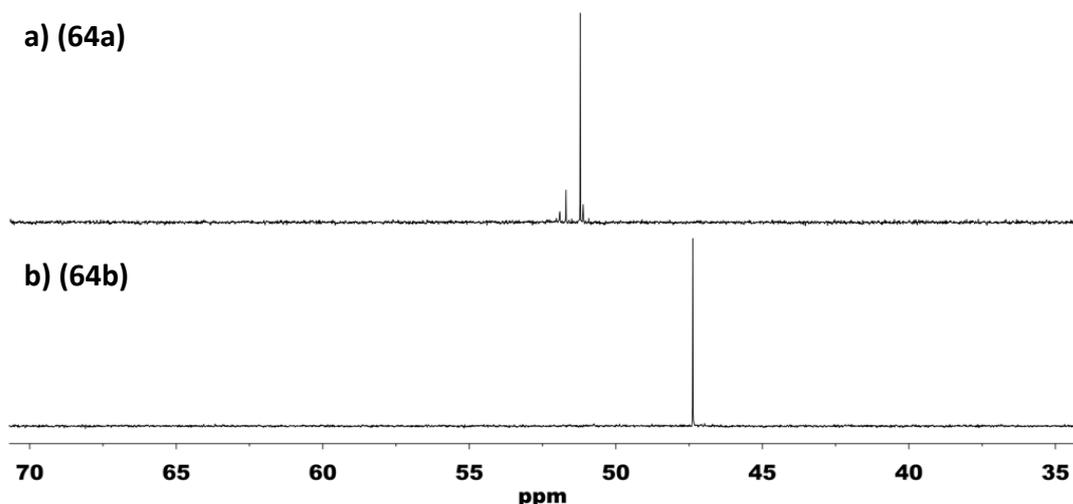


Abbildung 17. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von **64a** als Resultat einer Reaktion von **57e** mit CO_2 . b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von **64b** als Resultat einer Reaktion von **58e** mit CO_2 .

Auch hier ist kann das Auftreten von mehreren Signalen durch verschiedene Konformationsisomere erklärt werden (Abbildung 18).

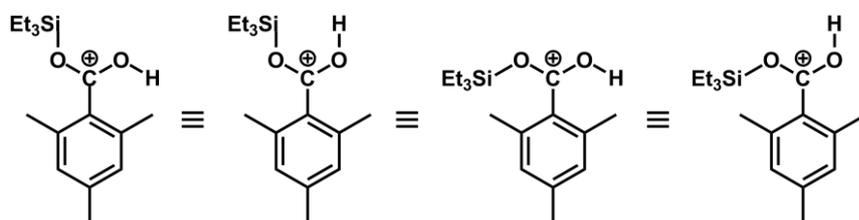


Abbildung 18. Theoretisch mögliche Konformationsisomere von Verbindung **64a**.

Im Falle von **64b**, kann angenommen werden, dass die sterisch anspruchsvolleren *Isopropyl*-Substituenten nur die Existenz eines einzelnen Konformationsisomeres zulassen. Entsprechend wird hier auch nur ein Signal im ^{29}Si NMR beobachtet.

Auch die Benzylkationen **64a** und **64b** erwiesen sich als außerordentlich empfindlich und konnten bei Raumtemperatur nur in aromatischen Lösungsmitteln für kurze Zeit gehandhabt werden. Ein Versuch das Salz **64a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ auf Dichlormethan umzukristallisieren führe zur sofortigen Zersetzung der Verbindung. Als

Zersetzungsprodukt konnte hier protoniertes Mesitylen isoliert werden (Abbildung 19).

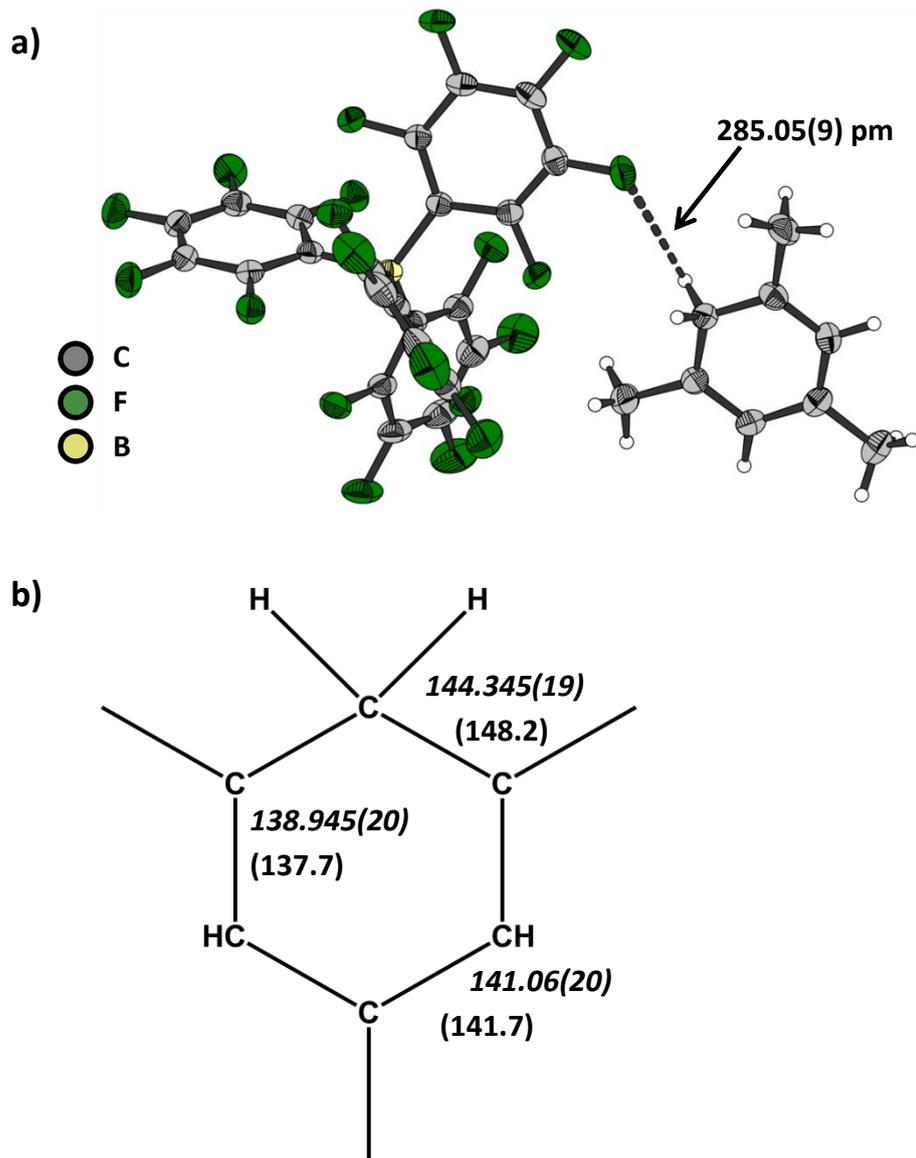


Abbildung 19. a) Struktur des Ionenpaares $[\text{MesH}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). b) Vergleich der Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen in pm (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, im Klammern: berechnete Bindungslängen (MP2/6-311+G(d,p))).

Diese Kristallstruktur ist die erste lösungsmittelfreie Struktur von protoniertem Mesitylen, die erhalten werden konnte. Die Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit der berechneten Struktur und konsistent mit zuvor beschriebenen Strukturen protonierter Arene.⁸⁷

Bei Versuchen **64b**[B(C₆F₅)₄] aus Hexafluorbenzol zu kristallisieren konnte nach 6 Wochen bei 5°C ebenfalls ein Zersetzungsprodukt isoliert werden. Hierbei handelte es sich um ein Mesityl-Acyliumion (Abbildung 20). Bereits 1968 wurde dieses Kation in Form des Salzes [MesCO][SbF₆] von Tomalia dargestellt und beschrieben.⁸⁸

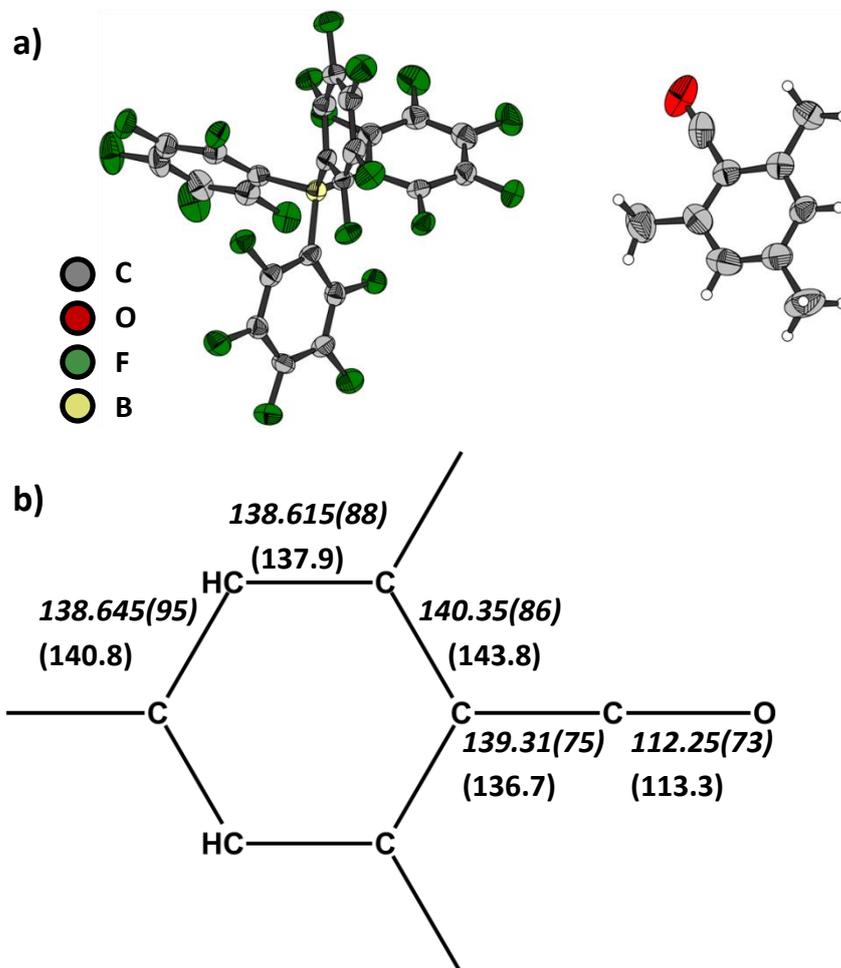


Abbildung 20. a) Struktur des Ionenpaares $[\text{MesCO}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). b) Vergleich der Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen in pm (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, im Klammern: berechnete Bindungslängen (B3LYP/6-311+G(d,p))).

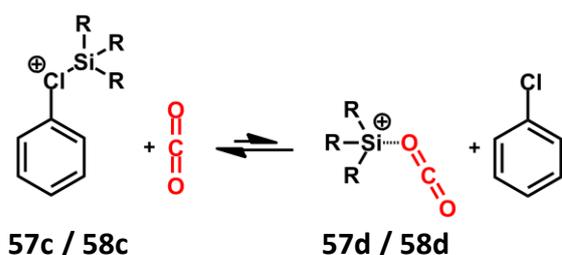
Alle Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit der berechneten Struktur.

Alle untersuchten Trialkylsilylareniumionen waren zu analogen, irreversiblen CO_2 -Aktivierungen in der Lage. Bei den Reaktionen handelt es sich um elektrophile, aromatische Substitutionen. Das konnte vor allem dadurch untermauert werden, dass die Toluenumionen eine *ortho-para*-Produktmischung lieferten.

Des Weiteren konnten erfolgreich Derivatisierungen der Kationen durchgeführt werden, um die entsprechenden Silylester, oder Säuren zu erhalten.

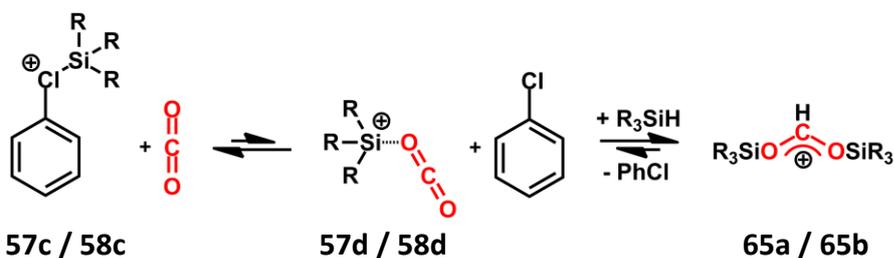
3.4 CO₂-Aktivierung durch Silylchloroniumionen⁸⁵

Wie bereits beschrieben (3.2) liegen die Triethyl- und Triisopropylsilylkationen in Chlorbenzol ebenfalls als Solvenzaddukte vor. Basierend auf quantenmechanischen Untersuchungen (3.10.1) kann hier jedoch eine chloroniumartige Struktur angenommen werden. Auch in diesem Fall lässt sich ein schneller Austausch des koordinierten Lösungsmittels vermuten. Somit lässt sich annehmen, dass die Chloroniumionen in einem Gleichgewicht mit den entsprechenden CO₂-Addukten vorliegt (Schema 55).



Schema 55. Gleichgewichtsreaktion zwischen Silylchloroniumion 57c / 58c und Silyl-CO₂-Addukt 57d / 58d (57: R = Et; 58: R = *i*Pr).

Überraschenderweise konnte in diesen Systemen nie eine Carboxylierung des Lösungsmittels, analog zu den Reaktionen der Silylareniumionen, beobachtet werden. Anscheinend ist das CO₂ im Silyl-CO₂-Addukt nicht hinreichend aktiviert um den elektronenarmen Aromaten Chlorbenzol zu substituieren. Wenn allerdings ein weiteres Äquivalent des entsprechenden Silans zugesetzt wurde, konnte eine zügige und quantitative Hydrosilylierungsreaktion zu Disilylformiat **65** beobachtet werden (Schema 56).

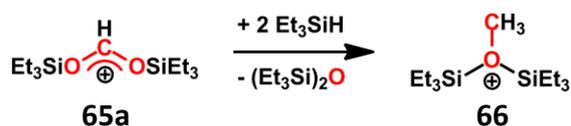


Schema 56. CO₂-Aktivierung durch Silylchloroniumionen **57c / 58c** (**57**: R = Et; **58**: R = *i*Pr) und anschließende Bildung von **65a / 65b** (**a**: R = Et; **b**: R = *i*Pr) durch Reduktion mit Trialkylsilan.

Die C-O-Doppelbindungen im CO₂ sind durch die Koordination an das Silylkation aktiviert und können entsprechend hydrosilyliert werden. Lewisäurekatalysierte Hydrosilylierungsreaktionen von Carbonylverbindungen, sind bereits in der Literatur beschrieben.⁸⁹

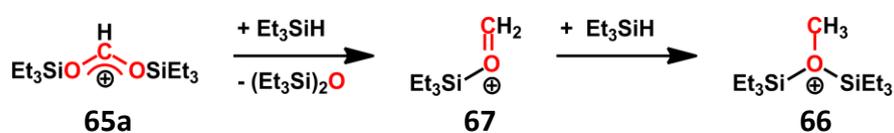
Besonders charakteristisch für die Verbindungen **65** (**a**: R = Et; **b**: R = *i*Pr) ist das Doublet im ¹H-gekoppelten ¹³C NMR Spektrum bei relativ niedrigem Feld und mit einer signifikant großen ¹J_{CH}-Kopplungskonstante (**65a**: δ¹³C = 172.8, ¹J_{CH} = 234 Hz; **65b**: δ¹³C = 172.5, ¹J_{CH} = 231 Hz). Die ²⁹Si Verschiebungen im ²⁹Si NMR Spektrum sind relativ ähnlich zu den zuvor beschriebenen Benzylkationen (3.3) (**65a**: δ²⁹Si = 55.7 ; **65b**: δ²⁹Si = 50.2).

Bei weiteren Untersuchungen zur Reduktion von **65a** und **65b** stellte sich heraus, dass **65b** keine weitere Reaktion mit Triisopropylsilan zeigt, **65a** hingegen mit zwei Äquivalenten Triethylsilan zu Oxoniumion **66** und Hexaethylidisiloxan umgesetzt werden kann (Schema 57).



Schema 57. Reduktion des Disilylformats **65a** zum Oxoniumion **66** mit Et₃SiH.

Es kann davon ausgegangen werden, dass in den Kationen **65a** und **65b** Konjugation zwischen den freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen und dem leeren p-Orbital am kationischen Kohlenstoffatom auftritt. Entsprechend handelt es sich hier um partielle C-O-Doppelbindungen und man kann weiterhin annehmen, dass eine hydrosilylierungsartige Reaktion mit dem entsprechenden Silan stattfindet (Schema 58).



Schema 58. Angenommener Mechanismus zur Bildung von Oxoniumion 66 bei der Reaktion von Kation 65a mit zwei Äquivalenten Et₃SiH.

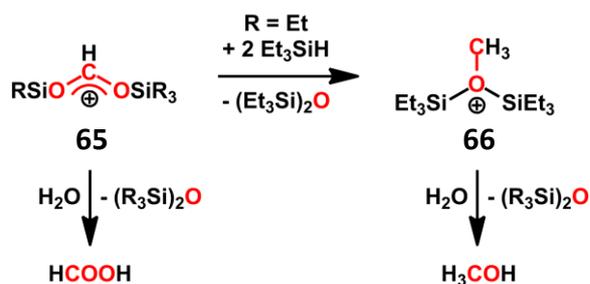
Im ersten Schritt wird durch Reaktion von Kation **65a** mit einem Äquivalent Triethylsilan zunächst Kation **67** und Hexaethylidisiloxan gebildet. Der silylierte Formaldehyd **67** ist ein extrem reaktives Kation und addiert sofort, in einer zweiten Hydrosilylierungsreaktion, das zweite Äquivalent Triethylsilan. Aufgrund dieser enorm hohen Reaktivität, die für Kation **67** angenommen werden kann, war es nicht möglich dieses Intermediat spektroskopisch nachzuweisen. Details des Mechanismus der Reaktion konnten durch quantenmechanische Rechnungen untersucht werden (3.10.3).

Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Kationen **65a** und **65b** gegenüber Triethylsilan beziehungsweise Triisopropylsilan sind auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Substituenten zurückzuführen.

Es ergibt sich in diesem System also die Möglichkeit selektiv das gewünschte Produkt durch die Wahl des Substituenten zu bestimmen.

Nachdem die Struktur der Verbindungen **65a**, **65b** und **66** durch NMR Spektroskopie aufgeklärt worden war, wurden weitere Versuche zur Derivatisierung unternommen. Analog den Umsetzungen der Benzylkationen (3.3) wurde auch hier mit D₂O

hydrolysiert. Es zeigte sich, dass aus den Verbindungen **65a** und **65b** Ameisensäure und das entsprechenden Hexaalkyldisiloxan erhalten werden kann. Bei der Hydrolyse von Verbindung **66** wurde quantitativ Methanol erhalten (Schema 59).



Schema 59. Hydrolyse von 65 und 66.

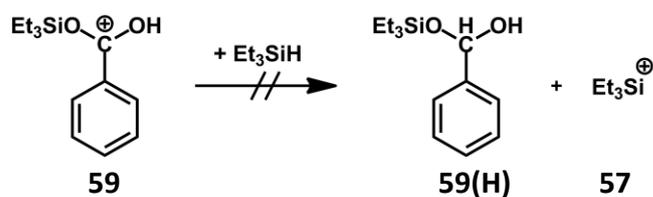
Die Ausbeuten in diesen Reaktionen wurden durch Integration der ^1H NMR Spektren gegen 1,4-Dioxan als internen Standard ermittelt (Ameisensäure-D₁: 89-95%; Methanol-D₁: 87-98%).

Die untersuchten (Trialkylsilyl)phenylchloroniumionen waren, in Gegenwart von weiteren Äquivalenten der entsprechenden Silane, zu irreversiblen CO₂-Aktivierungen in der Lage. Es erscheint zunächst überraschend, dass niemals die Carboxylierung des Lösungsmittels beobachtet werden konnte. Chlorbenzol als desaktivierter, elektronenarmer Aromat ist anscheinend nicht reaktionsfreudig genug um in einer elektrophilen, aromatische Substitution mit dem Silyl-CO₂-Addukt zu reagieren. Die Bildung der Kationen **65** und **66** vergrößert die Produktpalette der CO₂-Aktivierungsreaktionen durch Silylkationen jedoch deutlich und durch Hydrolyse konnten Methanol oder Ameisensäure erhalten werden. Hierbei kann die Bildung des Produktes über die Wahl des Substituenten gesteuert werden.

3.5 Versuche zur katalytischen CO₂-Aktivierung

Nach den Erfolgen in der stöchiometrischen Aktivierung und Reduktion von CO₂ mit Silylareniumionen (3.3) und Silylchloroniumionen in Gegenwart von Silanen (3.4) wurden einige Versuche unternommen diese Systeme in katalytische CO₂-Aktivierungssysteme zu verwandeln. Grundsätzliche Strategie in allen Systemen und Versuchen muss es hierbei sein, dass Silylkation zu regenerieren, damit es für eine weitere Reduktion mit CO₂ zur Verfügung steht.

Ein möglicher Ansatzpunkt wäre die Reduktion von Benzylkation **59** zu **59(H)** mit Triethylsilan. Auf diese Weise könnte ein neues Äquivalent Triethylsilylkation **57** generiert werden (Schema 60).

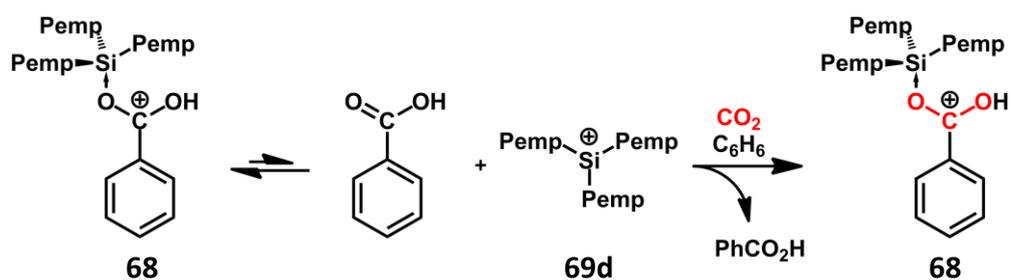


Schema 60. Versuch einer Reduktion von Benzylkation **59** mit Et₃SiH.

Da die ursprüngliche Synthese des Triethylsilylkations durch Hydridabstraktion aus Triethylsilan mit einem Carbeniumion verläuft, erschien diese Strategie zunächst vielversprechend. Bei allen Versuchen konnte jedoch nie die eine entsprechende Reaktion beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass das kationische Kohlenstoffatom, aufgrund der starken Konjugation mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome, nicht elektrophil genug ist. Dichtefunktionalrechnungen zur Thermodynamik der Reaktion (B3LYP/6-311+G(d,p)) ergaben für die Reaktionsenergie ΔE einen Wert von $\Delta E = 219.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 117.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es handelt sich also um eine stark endotherme Reaktion, was in Einklang mit den experimentellen

Ergebnissen ist. Zum Vergleich wurden die thermodynamischen Größen der Hydridtransferreaktionen von Tropylium, Ph_3C^+ , und Tertiärbutylkation, Me_3C^+ , mit Triethylsilan berechnet ($\Delta E(\text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{Et}_3\text{SiH}) = 65.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G^{298}(\text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{Et}_3\text{SiH}) = 55.1 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta E(\text{Me}_3\text{C}^+ + \text{Et}_3\text{SiH}) = -91.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^{298}(\text{Me}_3\text{C}^+ + \text{Et}_3\text{SiH}) = -78.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das Tropylium ist, im Gegensatz zum Tertiärbutylkation, ebenfalls ein stark stabilisiertes Carbeniumion. Außerdem muss beachtet werden, dass Triethylsilylium ausschließlich als Solvenzaddukt, oder Kontaktionenpaar vorliegt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Thermodynamik solcher Hydridübertragungsreaktionen stark von der elektronischen Natur des Carbeniumions abhängig ist und dass ein stark stabilisiertes Benzylkation wie **59** nicht zu einer Hydridübertragungsreaktion mit Triethylsilan in der Lage ist.

Betrachtet man Benzylkation **59** als ein Addukt zwischen Benzoesäure und einem Silyliumion, so eröffnet sich eine andere Strategie für eine katalytische CO_2 -Aktivierung in diesem System. Wenn man ein Silyliumion, mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wählen würde, so wäre eventuell zu erwarten, dass dieser hohe sterische Anspruch die Si-O-Bindung soweit schwächt, dass das Silyliumion sich wieder vom Produkt, der Benzoesäure, ablösen und auf diese Weise für eine weitere CO_2 -Aktivierung zur Verfügung stehen würde. (Schema 61).

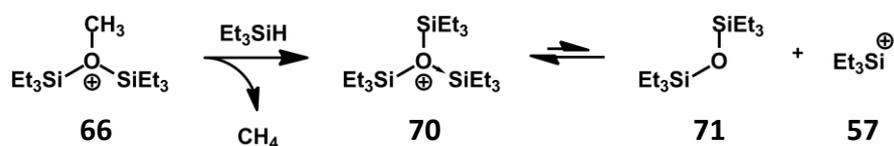


Schema 61. Versuch zur katalytischen Reduktion von CO_2 mit Pemp_3Si^+ .

Bei der Umsetzung von Tris(pentamethylphenyl)silylium **69d** mit CO_2 in Benzol konnten in den ^{29}Si und ^{13}C NMR Spektren Signale beobachtet werden, die zwar auf

Benzylkation **68** hindeuten, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie konnte jedoch nie freie Benzoesäure beobachtet werden. Die Stärke der Si-O-Bindung in **68** ist die zentrale Größe die darüber entscheidet, ob diese Strategie erfolgreich sein kann, oder nicht. Daher wurden hier quantenchemischen Untersuchungen durchgeführt (3.10.3).

Nachdem Versuch zur katalytischen CO₂-Aktivierung in Benzol erfolglos blieben, wurden Ansatzpunkte bei der CO₂-Aktivierung in Chlorbenzol gesucht. Im Falle des Triethylsilylkations und Triethylsilan wurde hierbei als Endprodukt immer das Oxoniumion **66** beobachtet. Gelänge es, dieses Kation mit einem weiteren Äquivalent Triethylsilan umzusetzen, so würde man zum Methan gelangen und das Trisilyloxoniumion **70** erhalten. Eventuell wäre letzteres in Lage das Triethylsilylkation **57** wieder freizusetzen (Schema 62).

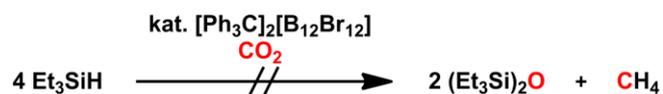


Schema 62. Versuch zur Reduktion von **66** mit Et₃SiH.

In diesem Ansatz stellt sich zum einen die Frage ob Oxoniumion **66** mit Triethylsilan zur Reaktion gebracht werden kann, und zum anderen ob ein Gleichgewicht zwischen Oxoniumion **70** und Siloxan **71** und Silylkation **57** existiert.

Zunächst musste jedoch die Reaktion zwischen Oxoniumion **66** und Triethylsilan untersucht werden. Hierbei stellte sich heraus, dass bei Raumtemperatur keine Reaktion zu beobachten war. Daraufhin wurde versucht die Reaktionsmischung für einige Stunden auf 80°C zu erhitzen, was jedoch zur vollständigen Zersetzung des perfluorierten Tetraphenylboratanions, [B(C₆F₅)₄]⁻, führte (angezeigt durch das ¹⁹F NMR Spektrum). Eine Klasse chemisch inerte, wenig nucleophiler Anionen sind die dodecahalo-*closo*-dodecaborate, [B₁₂X₁₂]²⁻ (X = F, Cl, Br, I). Ein Versuch einer CO₂-

Reduktion durch Triethylsilan mit kat. Mengen $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ in Chlorbenzol lieferte nach 6 h bei 100°C jedoch kein Methan (Schema 63).

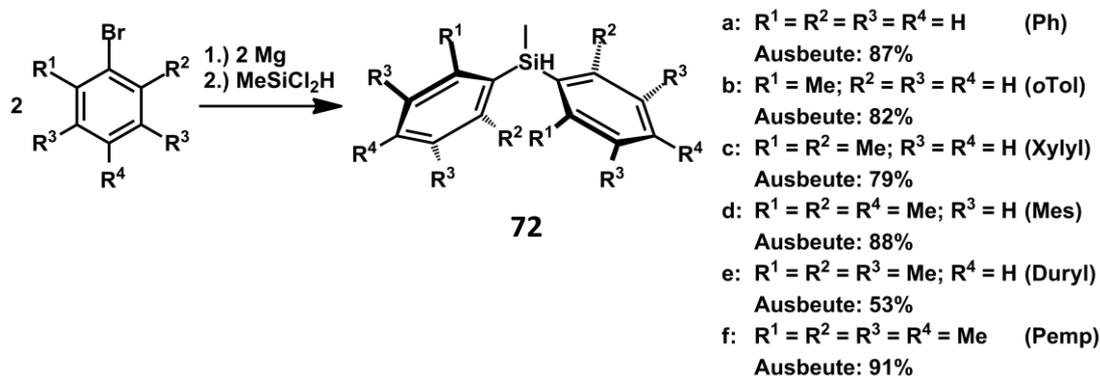


Schema 63. Versuch zur Reduktion von CO_2 mit Et_3SiH in Gegenwart von $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$

Allerdings wurde auch keine Zersetzung des Anions beobachtet. Stattdessen zeigte das ^{29}Si NMR Spektrum als hauptsächlich vorhandene Siliciumspezies Tetraethylsilan. Ein solcher Austausch von Ethylgruppen wurde bereits von anderen Gruppen bei ähnlichen Systemen beschrieben.³⁶ Dieser Austausch behindert die Reduktion von CO_2 durch Triethylsilan und könnte mit dafür verantwortlich sein, dass keine Reduktion zum Methan stattfindet.

3.6 Synthese von Diarylmethylsilanen⁹⁰

Mit einer Ausnahme konnten alle Diarylmethylsilane nach derselben Reaktionssequenz dargestellt werden (Schema 64).



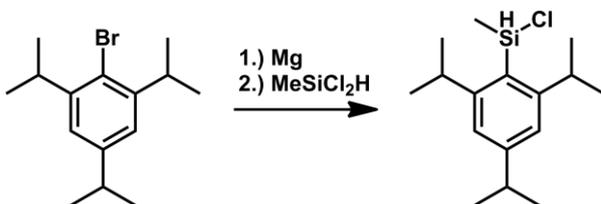
Schema 64. Synthese von Ar₂MeSiH **72a-f**.

Silane **72a-f** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten durch Salzmetathesereaktionen erhalten, indem zwei Äquivalente der entsprechenden Arylgrignardverbindung mit einem Äquivalent Dichlormethylsilan umgesetzt wurden. Diphenylmethylsilan **72a** und Di-*ortho*-tolylmethylsilan **72b** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten, die anderen Silane **72c-f** als farblose Feststoffe. Alle Verbindungen zeichnen sich alle durch eine ähnliche Verschiebung im ²⁹Si NMR Spektrum aus, sowie recht ähnliche ¹³C NMR Verschiebungen für die Methylgruppe am Siliciumatom und ¹H NMR Verschiebungen für den Hydridsubstituenten am Siliciumatom. Des Weiteren konnte stets eine ¹J_{SiH} Kopplungskonstante im Bereich von 191-194 Hz gemessen werden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte NMR Parameter von Silanen 72a-g.

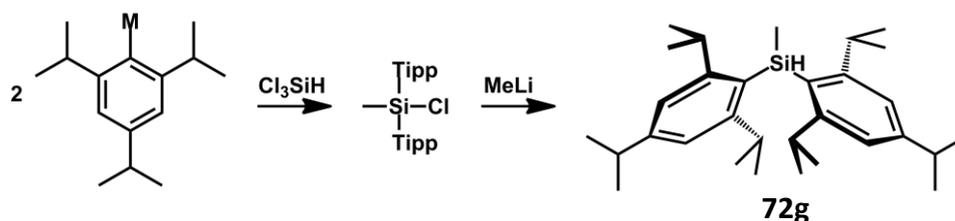
Verbindung / Ar	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Si- <u>C</u> H ₃)	$\delta^1\text{H}$ (Si- <u>H</u>)	$^1J_{\text{SiH}}$
72a / Ar = Ph	-17.5	-5.0	5.15	194 Hz
72b / Ar = oTol	-23.6	-4.9	5.40	193 Hz
72c / Ar = Xylyl	-33.2	0.1	5.39	193 Hz
72d / Ar = Mes	-33.3	0.5	5.56	191 Hz
72e / Ar = Duryl	-32.2	1.6	5.35	193 Hz
72f / Ar = Pemp	-32.2	2.0	5.37	192 Hz
72g / Ar = Tipp	-36.7	2.9	5.80	190 Hz

Aufgrund des höheren sterischen Anspruches des Triisopropylphenylsubstituenten konnte bei einer Umsetzung der entsprechenden Grignardverbindung mit Dichlormethylsilan nur das einfach substituierte Produkt erhalten werden (Schema 65).

**Schema 65. Synthese von TippMeSiHCl.**

Zur Synthese des Bis(triisopropylphenyl)methylsilans **72g** wurde zunächst Bis(triisopropylphenyl)chlorsilan, durch Umsetzung von Triisopropylphenyllithium, oder Triisopropylphenylkupfer mit Trichlorsilan, synthetisiert. Dieses Chlorsilan wurde anschließend mit Methyllithium umgesetzt, wobei das gewünschte Produkt in einer guten Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 66). Auch Verbindung **72g** besitzt

NMR Parameter, die sehr ähnlich zu den bereits beschriebenen Parametern der Verbindungen **72a-f** sind (Tabelle 1).



Schema 66. Synthese von $\text{Tipp}_2\text{MeSiH}$ **72g** ($M = \text{Li}, \text{Cu}$).

Von den Silanen **72d**, **72f** und **72g** konnten zusätzlich Kristalle erhalten werden, die für Röntgenstrahlbeugungsanalysen geeignet waren (Abbildung 21).

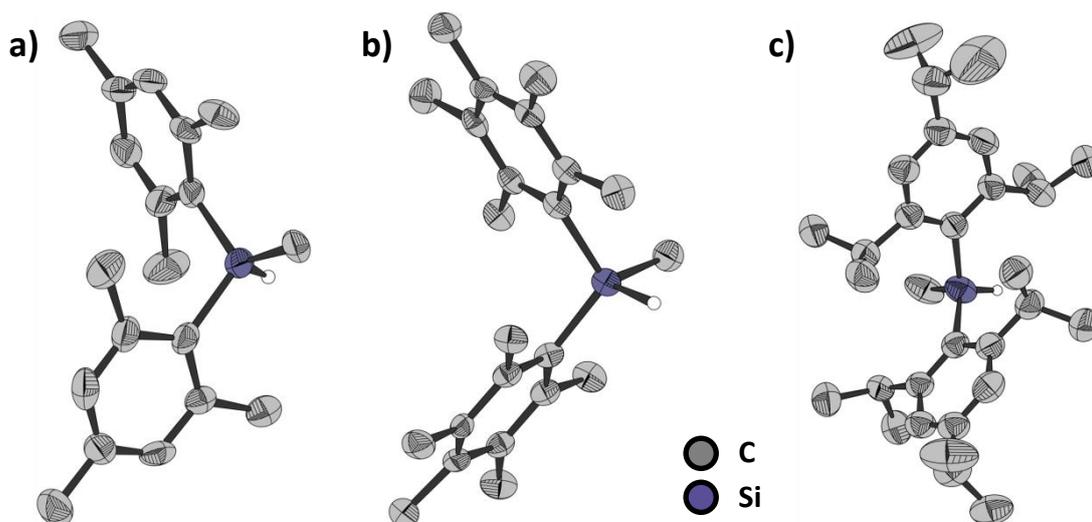


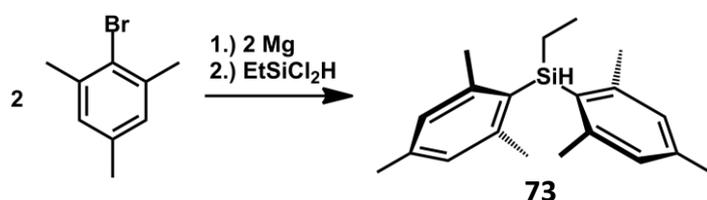
Abbildung 21. a) Molekülstruktur von **72d** im Kristall. b) Molekülstruktur von **72f** im Kristall. c) Molekülstruktur von **72g** im Kristall. (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die H-Atome mit Ausnahmen des Si-H-Atoms sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt)

Alle Bindungslängen und Winkel sind im erwarteten Bereich. Die Silane **72d** und **72g** zeigen im Kristall eine statistische Positionsfehlordnung der H-Si-Me-Einheit mit einer 50:50 Besetzung im Falle von **72d** und einer 65:35 Besetzung im Falle von **72g**.

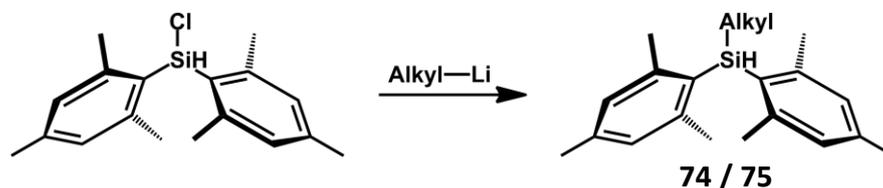
Verbindung **72f** kristallisiert in Form von Enantiomerenpaaren aus, aufgrund eingeschränkter Rotation der Pentamethylphenylsubstituenten und der damit verbundenen Chiralität am Siliciumatom im Kristall.

3.7 Synthese von Dimesitylalkylsilanen und Bis(triisopropylphenyl)ethylsilan

Das Dimesitylethylsilan **73** wurde analog zum Dimesitylmethylsilan **72d** (3.6) erhalten (Schema 67). Die *Isopropyl*- und *Tertiärbutyl*verbindungen wurden über Salzmetathesereaktionen aus Dimesitylchlorasilan und der Alkyl-Lithium-Verbindung synthetisiert werden (Schema 68).

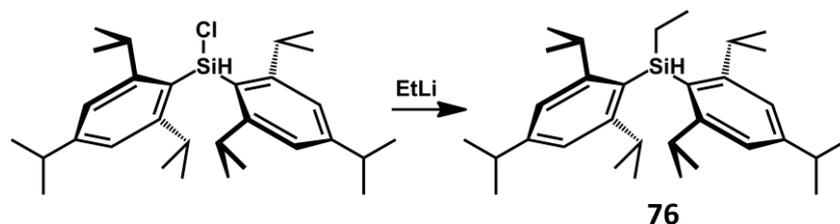


Schema 67. Synthese von Mes_2EtSiH **73**.



Schema 68. Synthese von $\text{Mes}_2i\text{PrSiH}$ **74** (Alkyl = *iPr*) und $\text{Mes}_2t\text{BuSiH}$ **75** (Alkyl = *tBu*).

Nach der gleichen Vorgehensweise konnte auch das Bis(triisopropylphenyl)ethylsilan **76** hergestellt werden (Schema 69).



Schema 69. Synthese von $\text{Tipp}_2\text{EtSiH}$ **76**.

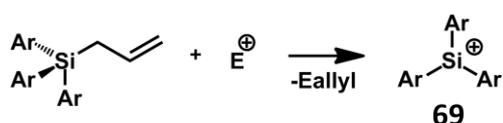
Die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Silane **73-76** sind zueinander und zu den Silanen **72a-g** sehr ähnlich. Auch die ^1H NMR chemischen Verschiebungen der Hydridsubstituenten am Siliciumatom und die $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplungskonstanten liegen in bereits für Verbindungen **72a-g** beobachteten Bereichen.

Tabelle 2. Ausgewählte NMR Parameter von Silanen 73-76.

Verbindung / Ar / Alkyl	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^1\text{H}$ (Si-H)	$^1J_{\text{SiH}}$
73 / Ar = Mes / Alkyl = Et	-25.9	5.16	190 Hz
74 / Ar = Mes / Alkyl = <i>i</i> Pr	-19.3	4.94	189 Hz
75 / Ar = Mes / Alkyl = <i>t</i> Bu	-17.3	4.97	190 Hz
76 / Ar = Tipp / Alkyl = Et	-28.5	5.29	190 Hz

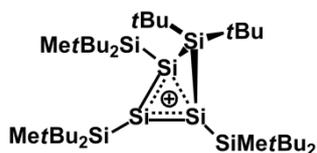
3.8 Triarylsilyliumionen

Bislang waren die einzigen bekannten Triarylsilyliumionen das Trimesitylsilyliumion **69b** und das Tridurylsilyliumion **69c**. Beide wurden über eine Allylfragmentierungsreaktion synthetisiert (Schema 70).^{79, 80a-c}



Schema 70. Synthese von Mes_3Si^+ , **69b**, und $\text{Duryl}_3\text{Si}^+$, **69c**, durch Allylabstraktion.

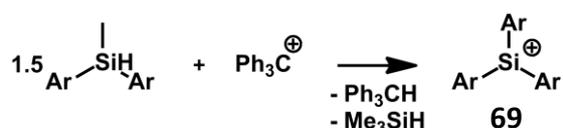
Zusätzlich gibt es das von Sekiguchi und Mitarbeitern vorgestellte Trisilacyclopropenyliumion, welches ebenfalls als Silyliumion anzusehen ist.⁹¹



Der hohe synthetische Aufwand der mit den benötigten Vorläuferverbindungen verbunden ist, kann als ein wichtiger Grund gewertet werden, warum diese Kationen bislang nur sehr wenig Aufmerksamkeit erfahren haben.

3.8.1 Untersuchungen zur Synthese von Triarylsilyliumionen aus Diarylmethylsilanen

Im Rahmen dieser Arbeit kann erfolgreich ein neuer Syntheseweg präsentiert werden, der von leicht zugänglichen Diarylalkylsilanen ausgeht (Schema 71).

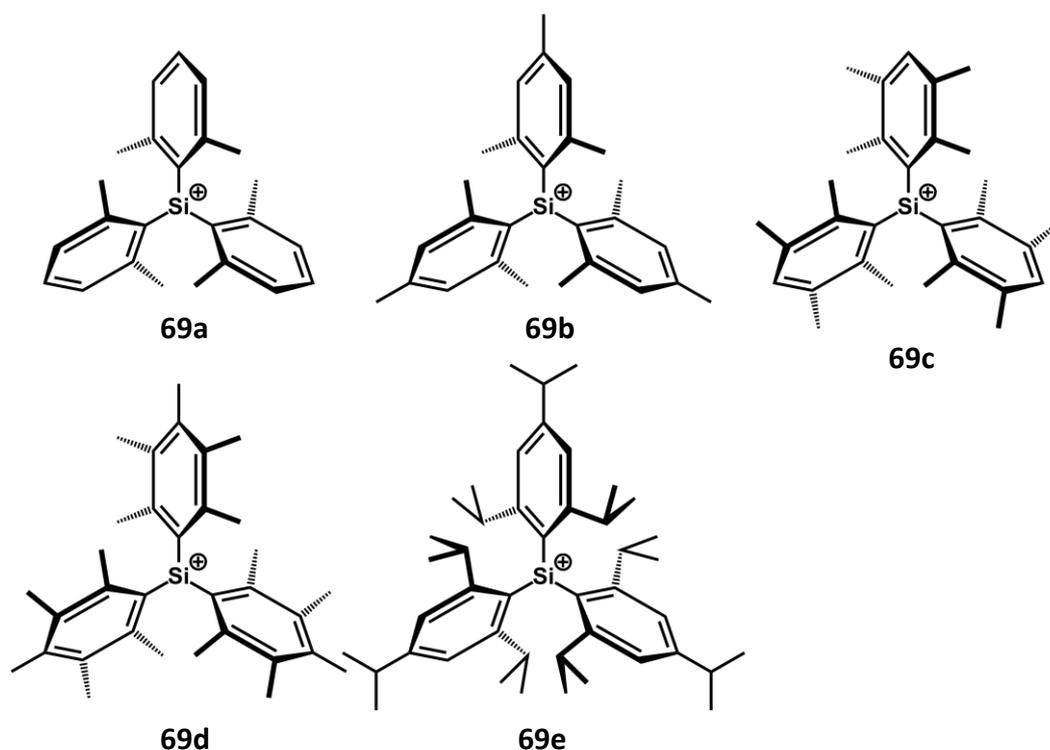


Schema 71. Synthese von Ar₃Si⁺, 69, durch Hydridabstraktion.

Zunächst wurde die Abhängigkeit dieser ungewöhnlichen Reaktion vom sterischen Anspruch der Arylsubstituenten untersucht. Hierfür wurden die Silane **72a-g** mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktionen wurden jeweils mehrmals durchgeführt, mindestens einmal mit einer Stöchiometrie von 1 eq Silan bezogen auf [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] und einmal mit einer Stöchiometrie von 1.5 eq Silan. Ob ein Aryl-Alkyl-Austausch stattfindet oder nicht, kann leicht durch die Aufnahmen eines ²⁹Si NMR Spektrums geklärt werden. Diarylalkylsilylkationen müssen, je nach sterischem Anspruch der Substituenten, entweder Solvenzkomplexe bilden für die ein Verschiebungsbereich von ungefähr 80 bis 100 ppm charakteristisch ist oder eine ²⁹Si NMR Resonanz in sehr viel tieferem Feld zeigen ($\delta^{29}\text{Si} \geq 200$). Zweites ist speziell charakteristisch für ein kationisches, trivalentes Siliciumatom. Eine Alkylsubstitution am Siliciumatom kann außerdem durch zweidimensionale NMR Spektroskopie (¹H, ²⁹Si-HMQC, ¹H, ²⁹Si-HMBC) nachgewiesen werden. Hier können für ²⁻⁴J_{SiH} Kopplungen Kreuzpeaks beobachtet werden.

Bei den Umsetzungen der Silane **72a-g** konnte festgestellt werden, dass bei Reaktionen bei denen es zum Aryl-Alkyl-Austausch kam, immer mindestens 1.5 eq Silan eingesetzt werden mussten, damit am Ende der Reaktion kein Tritylkation mehr

in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Bezüglich der Abhängigkeit der Reaktion vom sterischen Anspruch der Arylsubstituenten wurde beobachtet, dass im Falle der beiden sterisch am wenigsten anspruchsvollen Substituenten (Ph, *o*Tol) kein Substituentenaustausch stattfindet. Hier konnten in den ^{29}Si NMR Spektren entsprechend nur Signale mit einer Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} < 100$ ppm beobachtet werden. Bei allen anderen Silanen lief die in Schema 71 dargestellte Reaktion und es konnten die entsprechenden Silyliumionen **69a-e** erhalten werden.



Die Kationen **69a-e** zeichnen sich durch eine ^{29}Si NMR chemische Verschiebung bei sehr tiefem Feld aus (Abbildung 22), welche lösungsmittelunabhängig ist (Abbildung 23).

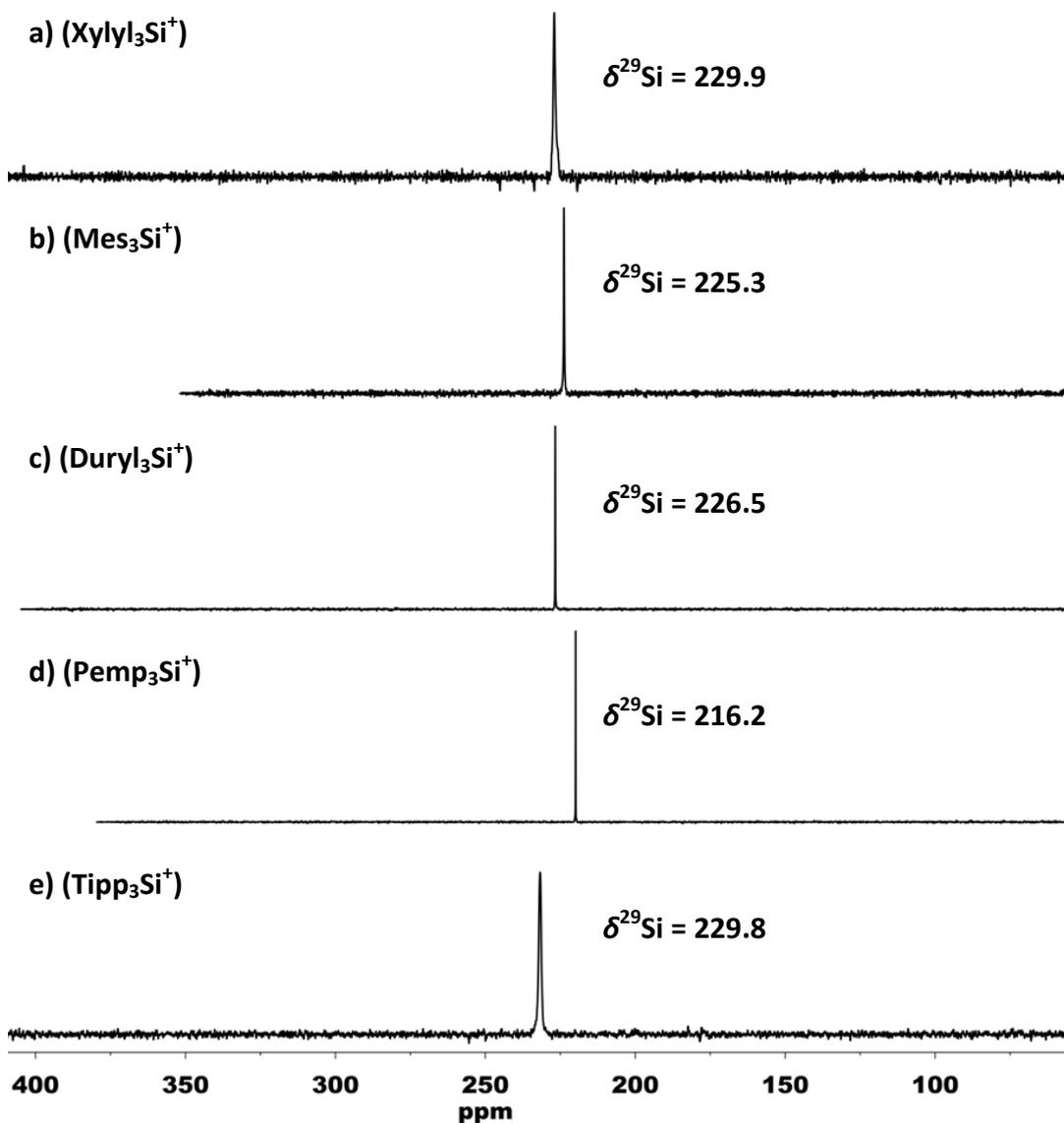


Abbildung 22. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 69a[B(C₆F₅)₄]. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 69b[B(C₆F₅)₄]. c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 298 K, C_6D_6) von 69c[B(C₆F₅)₄]. d) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 69d[B(C₆F₅)₄]. e) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 69e[B(C₆F₅)₄].

Die starke Tieffeldverschiebung resultiert vor allem aus einem relativ geringen Energieabstand des leeren p-Orbitals am Siliciumatom (LUMO) und des Si-C σ -Orbitals (HOMO-1) und dem damit verbunden Einfluss auf den paramagnetischen Term der chemischen Verschiebung. Weitere Untersuchungen zur chemischen Verschiebung

dieser Verbindungen erfolgten durch quantenmechanischer Rechnungen (3.10.5). Die berechneten ^{29}Si chemischen Verschiebungen sind dabei in guter Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen.

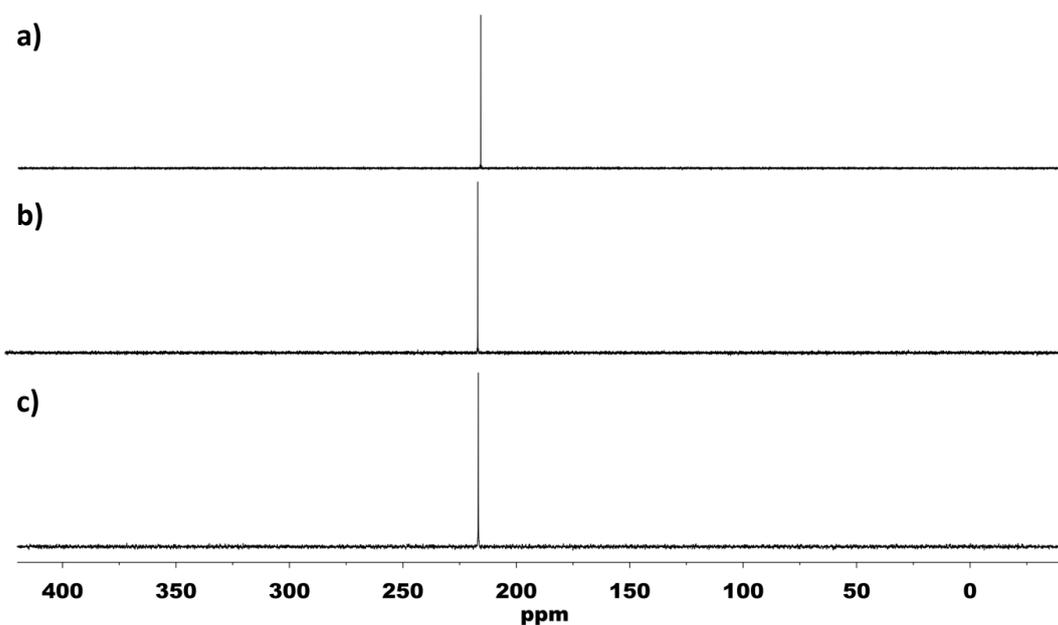
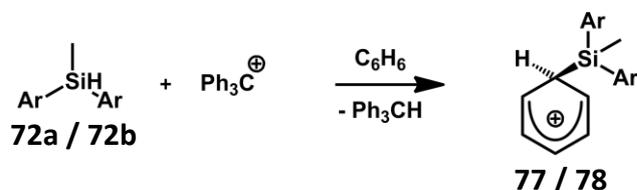


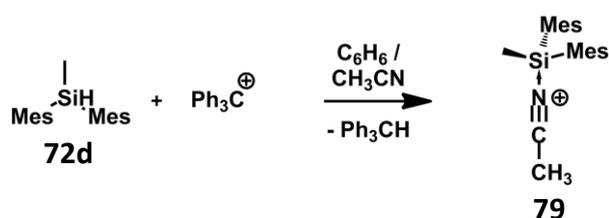
Abbildung 23. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von $69\text{d}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 298 K, C_7D_8) von $69\text{d}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 298 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) von $69\text{d}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Es ist außerdem deutlich zu erkennen, dass die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen von Tris(pentamethylphenyl)silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, $69\text{d}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, in Benzol- D_6 , Toluol- D_8 und Chlorbenzol- D_5 praktisch identisch sind. Hierdurch kann ausgeschlossen werden, dass 69d in Lösung ein Solvenzaddukt bildet (Abbildung 23). Im Falle der Silane 72a und 72b wird vermutet, dass sich nach der Hydridabstraktion durch das Tritylkation der entsprechende Komplex mit einem Lösungsmittelmolekül bildet (Schema 72)



Schema 72. Reaktion von Ph_2MeSiH **72a** und $\text{oTol}_2\text{MeSiH}$ **72b** mit Ph_3C^+ in C_6D_6 (**77**: Ar = Ph, **78**: Ar = oTol)

Die Tatsache, dass im Falle der Silane **72a** und **72b** keine Substituentenaustauschreaktionen beobachtet werden konnten, kann durch die Bildung der Arenkomplexe **77** und **78** erklärt werden. Das ist möglich, da das kationische Siliciumzentrum im Fall der Phenyl- und *ortho*-Tolylsubstituenten nur geringfügig abgeschirmt ist. Im Falle eines Dixylylmethylsilyliumions geschieht dies nicht, da die sterisch anspruchsvolleren Xylylsubstituenten eine Koordination des Arens weitestgehend verhindern. Dieser Sachverhalt konnte zusätzlich durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt werden (3.10.4). Eine teilweise Absättigung des stark elektrophilen Siliciumzentrums durch Koordination eines Solvensmoleküls stellt also eine Möglichkeit dar, die Substituentenaustauschreaktion zu unterbinden. Um diese Theorie weiter zu untersuchen, wurde ein entsprechender Versuch unternommen, in dem Dimesitylmethylsilan **72d** mit dem Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Gegenwart von Acetonitril umgesetzt wurde. Bei Acetonitril handelt es sich um einen wesentlich stärkeren Donor als Benzol, der außerdem sterisch weit weniger anspruchsvoll ist. Erwartungsgemäß wurde bei dieser Reaktion der entsprechende Acetonitrilkomplex gebildet (Schema 73).



Schema 73. Reaktion von Mes_2MeSiH **72d** mit Ph_3C^+ in einer Mischung von C_6H_6 und CH_3CN .

Das Acetonitriladdukt **79** konnte im $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC NMR Experiment eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 24). Die beobachtete ^{29}Si NMR Resonanz befindet sich bei $\delta^{29}\text{Si} = 10.6$, und ist somit im Vergleich zu der des Trimesitylsilyliumion **69b**, um $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 214.8$ hochfeldverschoben.

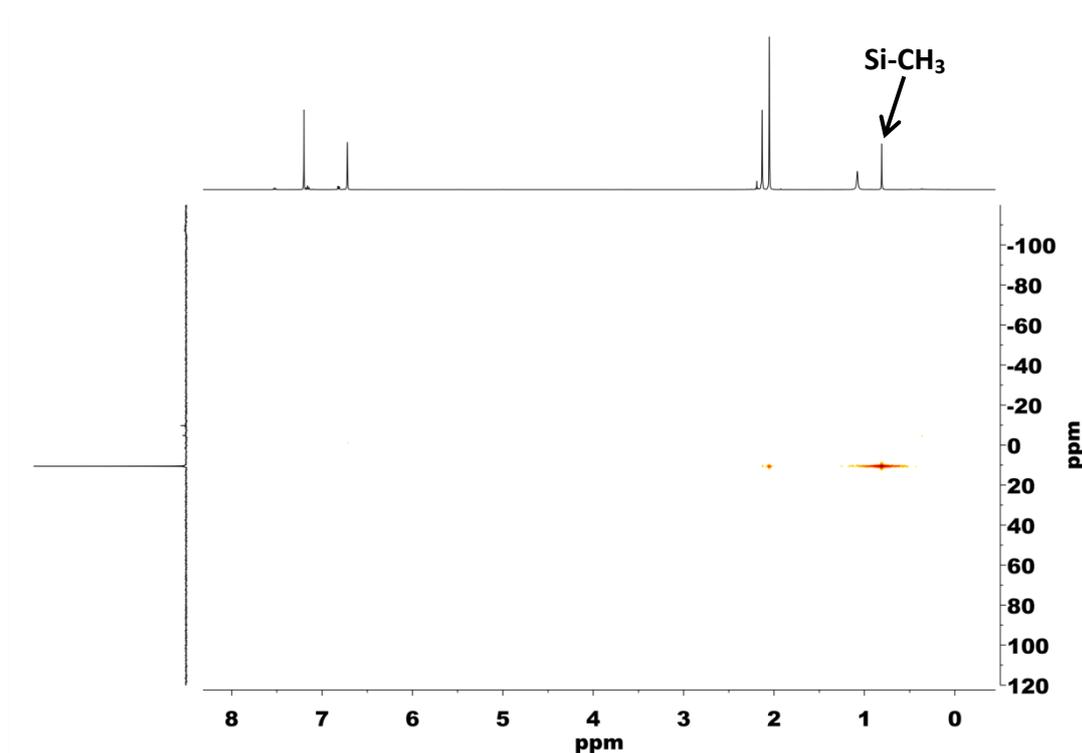


Abbildung 24. $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC NMR Spektrum (500 MHz/99 MHz, 305 K, C_6D_6) von **79** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Im zweidimensionalen $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC NMR Spektrum ist deutlich der Kreuzpeak, welcher die Kopplung vom Siliciumatom zu den Wasserstoffatomen der Methylgruppe anzeigt, zu sehen. Diese Kopplung lässt eindeutig auf ein Me_2MeSi -Strukturmotiv schließen. Zusätzlich konnte bei einer 1:1-Stöchiometrie des eingesetzten Silans zum Tritylsalz in den ^1H und ^{13}C NMR Spektren eine vollständige Umsetzung des Tritylkations beobachtet werden.

Bei allen Substituentenaustauschreaktionen, die in Benzol, Toluol oder Chlorbenzol durchgeführt wurden und nach der Reaktionsgleich in Schema 71 ablaufen, wird Trimethylsilan als Nebenprodukt generiert. Dieses verlässt bei geeigneter Reaktionsführung das Reaktionsgemisch, bevor es durch das Tritylkation ionisiert werden kann. Ein Nachweis von Trimethylsilan gelang jedoch indirekt, in Form von $[\text{Me}_3\text{Si}/\text{C}_7\text{H}_8][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Von dieser Verbindung konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrahl Beugungsanalyse geeignet waren. Die daraus erhaltene Molekülstruktur offenbart das charakteristische Strukturmotiv von Silylareniumionen (Abbildung 25).

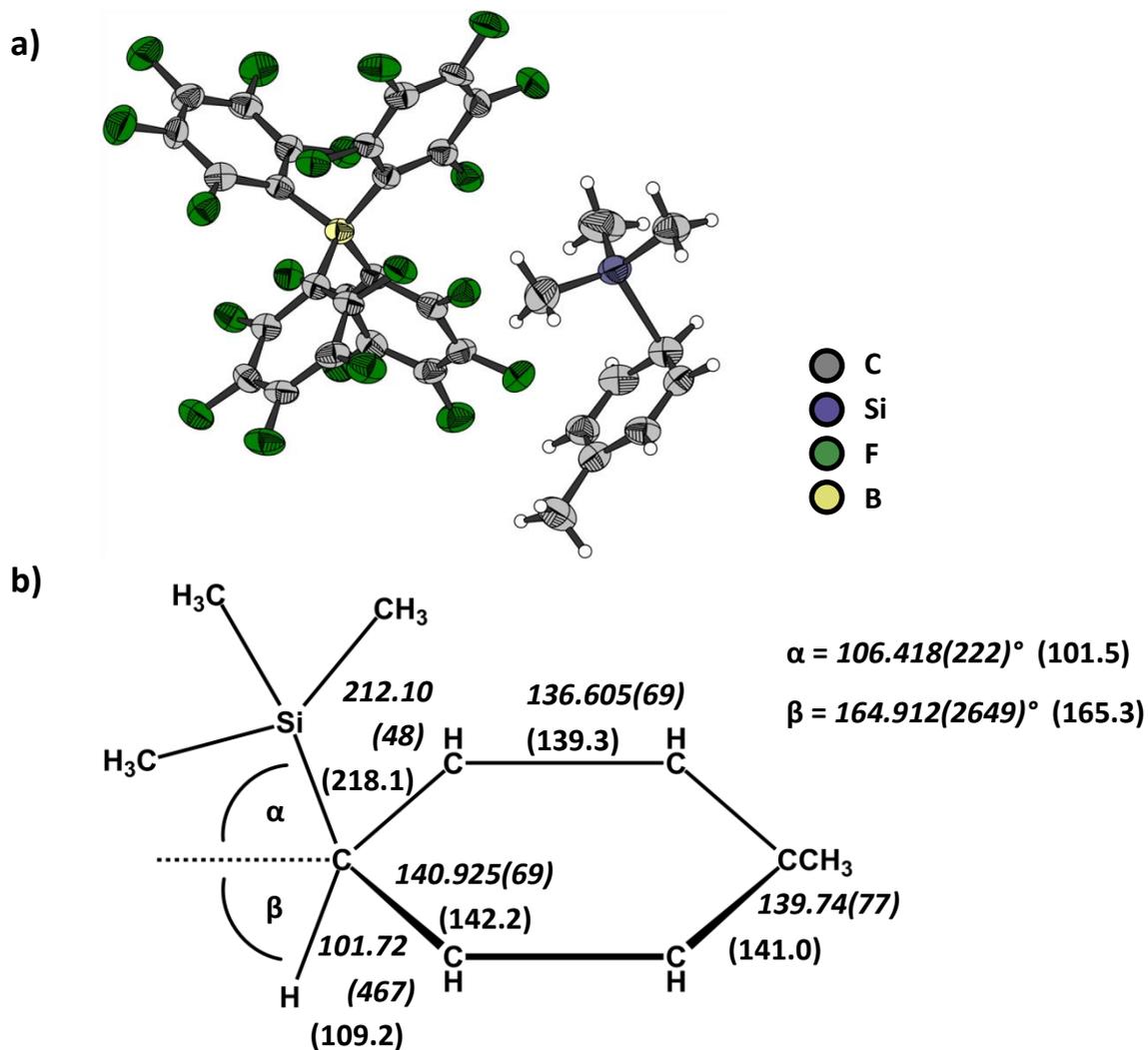
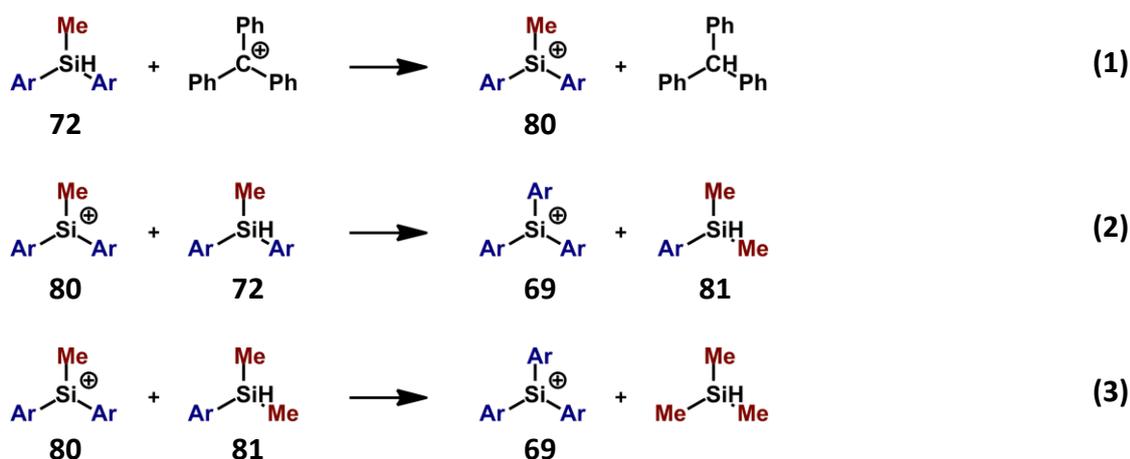


Abbildung 25. a) Struktur des Ionenpaares $[\text{Me}_3\text{Si}/\text{C}_7\text{H}_8][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). b) Vergleich der Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen in pm und Bindungswinkel (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, im Klammern: berechnete Bindungslängen (MP2/6-311+G(d,p))).

Die erhaltenen Kristalle hatten eine relativ geringe Qualität (beob. Reflexe: 2730 / $R = 0.0541$), so dass die Strukturdaten nur mit Vorsicht zu diskutieren sind.

Die Bindungslängen und Winkel in der Kristallstruktur von $[\text{Me}_3\text{Si}/\text{C}_7\text{H}_8][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sind in weitestgehender Übereinstimmung mit der berechneten Struktur, sowie in Einklang mit den Merkmalen anderen Kristallstrukturen von Silylareniumionen.^{74 75}

Nachdem sich die hier untersuchte Reaktion zur Synthese von Triarylsilyliumionen **69a-g** als überaus erfolgreich herausgestellt hat, ist die Frage nach dem Mechanismus zu beantworten. Da in allen entsprechenden Reaktionen stets die Bildung von Triphenylmethan spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, kann es sicher angenommen werden, dass der erste Schritt eine klassische Bartlett-Condon-Schneider Hydridübertragungsreaktion ist. Nachfolgend muss dann ein Substituentenaustausch mit dem eingesetzten Silan **72** zu der Bildung des Triarylsilyliumions **69** führen (Schema 74).

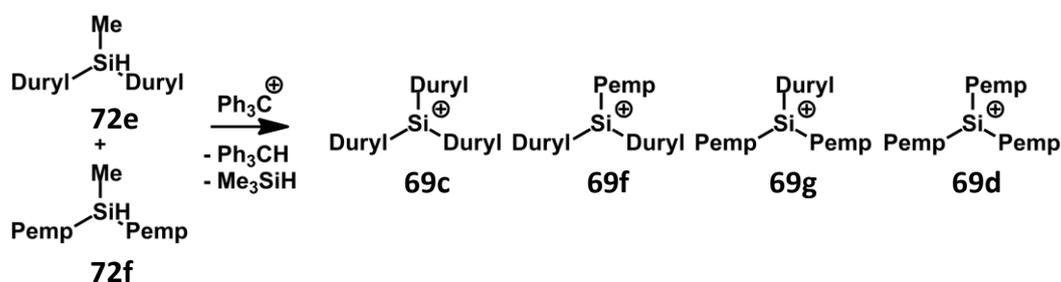


Schema 74. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf zur Bildung von Triarylsilyliumionen **69a-g**.

Die Hydridabstraktion in Gleichung 1 (Schema 74) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Das durch die Hydridabstraktion generierte Kation **80** reagiert nach Gleichung 2 (Schema 74) mit Silan **72**. Hierbei wird das erste Äquivalent Triarylsilyliumion **69** gebildet. Es entsteht außerdem ein Molekül Aryldimethylsilan **81**. Dieses kann nun wiederum mit einem zweiten Diarylmethylkation **80** reagieren und es bilden sich das zweite Äquivalent

Triarylsilyliumion **69**, sowie Trimethylsilan. Hierbei kann angenommen werden, dass die Reaktion in Gleichung 3, aufgrund des geringeren sterischen Anspruches am Silan, schneller abläuft, als die Reaktion in Gleichung 2. Dadurch ist leicht nachzuvollziehen, warum Silan **81** nicht spektroskopisch beobachtet werden konnte. Dieser mechanistische Vorschlag erklärt die erforderliche Stöchiometrie der Reaktion und wurde durch weitere Experimente und quantenmechanische Untersuchungen (3.10.4) untermauert. Außerdem wurden in der Arbeitsgruppe bereits analoge, intramolekulare Reaktion beschrieben.⁹²

Um den vorgeschlagenen Mechanismus weiter abzusichern, wurden Experimente mit einer 1:1 Mischung von zwei Silanen, durchgeführt. Liegen bei der Reaktion nach Gleichung 2 zwei Silane im Reaktionsgemisch vor, so ist zu erwarten, dass sich vier unterschiedlich substituierte Silyliumionen bilden. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Silane einen identische sterischen Anspruch haben. Entsprechend wurden für dieses Experiment die Silane **72e** und **72f** ausgewählt (Schema 75).



Schema 75. Reaktion einer 1:1 Mischung von **72e** und **72f** mit Ph_3C^+ .

Die Stöchiometrie bei dieser Reaktion wurde so gewählt, dass die Silane im Verhältniss 1:1 zueinander vorliegen und insgesamt 1.5 Äquivalente Silane bezogen auf das Tritylsalz eingesetzt wurde, also jeweils 0.75 Äquivalente von **72e** und **72f**.

Das ^{29}Si NMR Spektrum dieser Reaktionsmischung zeigte das erwartete Bild (Abbildung 26).

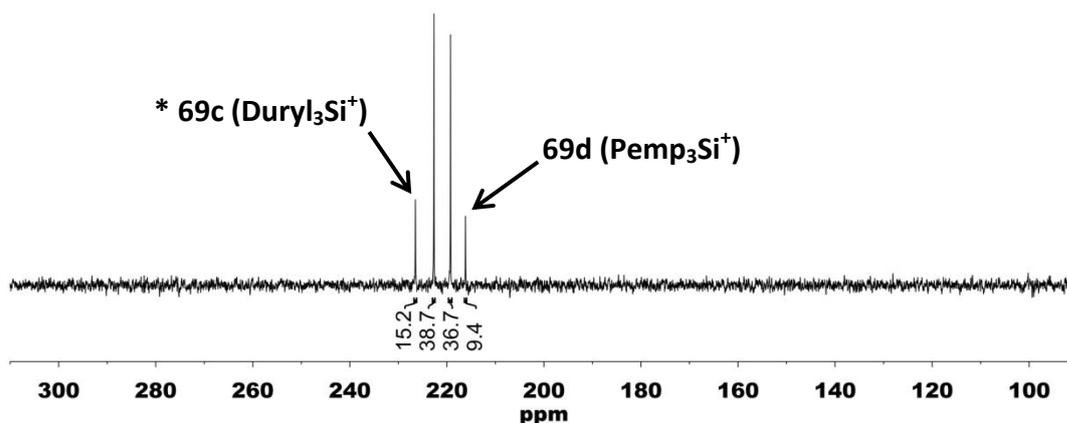
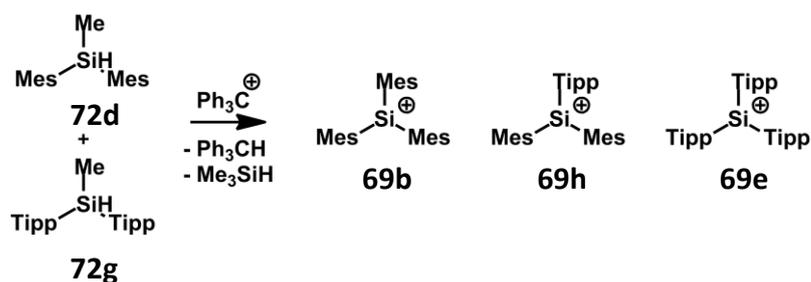


Abbildung 26. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung von **72e** + **72f** + $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

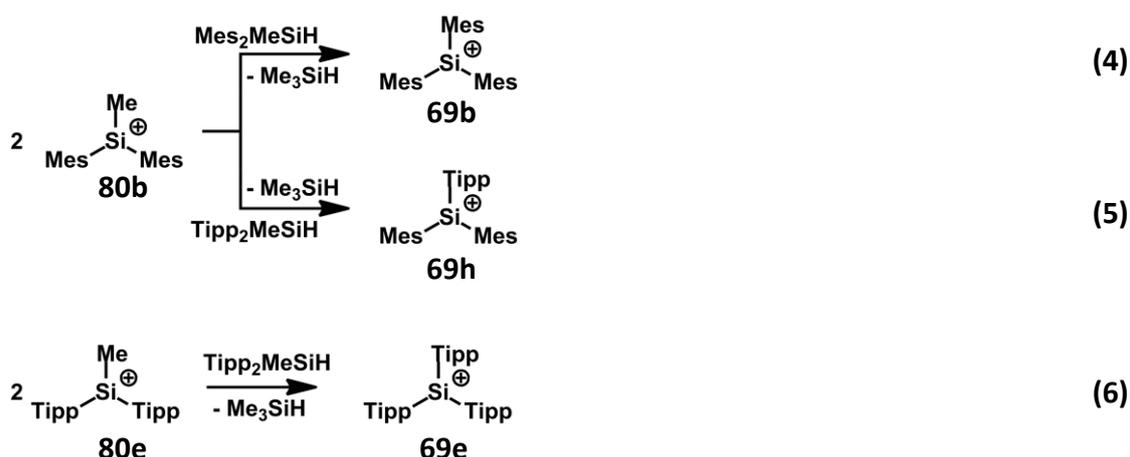
Es ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl das Tridurylsilyliumion **69c** ($\delta^{29}\text{Si} = 226.5$), als auch das Tris(pentamethylphenyl)silyliumion **69d** ($\delta^{29}\text{Si} = 216.2$) gebildet haben. Die beiden verbleibenden Signale können den gemischt substituierten Kationen **69f** und **69g** zugeordnet werden, es war jedoch nicht möglich zu ermitteln welches Signal welchem Kation zuzuordnen ist. Durch Integration der Signale ist zu erkennen, dass sich **69c** mit einem Anteil von 15.2% gebildet hat, **69d** mit 9.4%, sowie die gemischt substituierten mit Anteilen von 36.7% und 38.7%. Wodurch diese Verteilung genau zustande kommt, bleibt unklar. Jedoch muss bedacht werden, dass bei dieser Reaktion nicht nur sterische Effekte, sondern auch elektronische Eigenschaften der Substituenten eine Rolle spielen konnten. Bei letzterem unterscheiden sich Duryl und Pemp wiederum voneinander.

In einem weiteren Experiment wurde diese Reaktion wiederholt, jedoch mit anderen, sterisch sehr unterschiedlich anspruchsvollen Silanen (Schema 76).



Schema 76. Reaktion einer 1:1 Mischung von 72d und 72g mit Ph_3C^+ .

Hierbei ist in Betracht zu ziehen, dass die Hydridabstraktion unterschiedlich schnell verläuft, was zu einer sequentiellen Reaktion und damit nur zur Bildung von drei Silyliumionen führt (Schema 77).



Schema 77. Sequentieller Reaktionsverlauf nach der Ionisierung einer 1:1 Mischung von 72d und 72g durch Ph_3C^+ .

Bei dieser Reaktion ist der unterschiedliche sterische Anspruch der Silane von großer Bedeutung (Schema 77). Durch die damit verbundene, unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydridabstraktion liegt zunächst nur das Kation **80b** im Reaktionsgemisch vor. Diese kann dann nach Gleichung 4 zum Trimesitylsilylium **69b** oder nach Gleichung 5 zum Dimesityl(triisopropylphenyl)silylium **69h** reagieren. Hier ist wiederum davon auszugehen, dass aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruches die Reaktion nach Gleichung 4 schneller verläuft als die Reaktion nach

Gleichung 5. Daher ist zum Zeitpunkt, an dem eine relevante Menge von Kation **80e** gebildet wurde, kein Dimesitylmethylsilan mehr vorhanden. Entsprechend kann Kation **80e** nach Gleichung 6 nur mit dem Bis(triisopropylphenyl)methylsilan zum Tris(triisopropylphenyl)silyliumion **69e** reagieren. Die Bildung eines Bis(triisopropylphenyl)mesitylsilyliumion ist nicht zu erwarten. Das ^{29}Si NMR Spektrum dieser Reaktionsmischung zeigte genau dieses zu erwartende Bild (Abbildung 27).

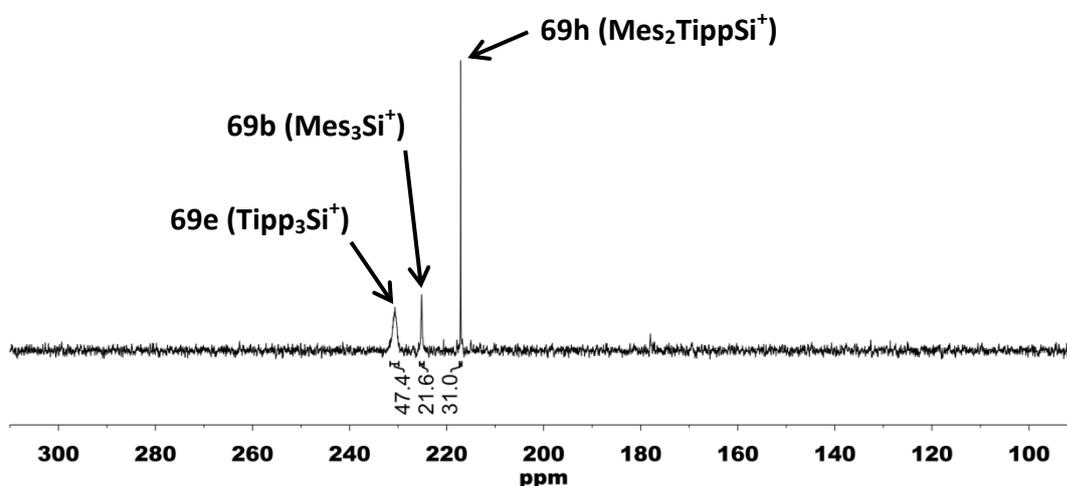


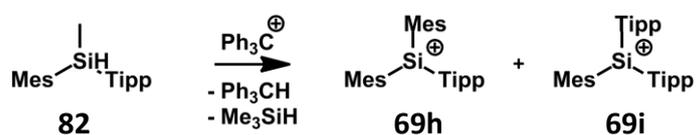
Abbildung 27. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung von **72d** + **72g** + $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Es sind drei Signale im ^{29}Si NMR Spektrum zu erkennen, die den drei erwarteten Silyliumionen zugeordnet werden können. Die Identität des Kreuzungsproduktes konnte hierbei durch ^1H NMR Spektroskopie, sowie durch das folgende Experiment gesichert werden.

Die Signale besitzen sehr unterschiedliche Halbwertsbreiten, was eine Integration erschwert, beziehungsweise verfälscht. Trotzdem ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration von Tris(triisopropylphenyl)silyliumion **69e** ($\delta^{29}\text{Si} = 229.8$) mit ca. 47.4% am höchsten ist, während das Kreuzungsprodukt **69h** ($\delta^{29}\text{Si} = 217.1$) mit 31.6% am

zweithäufigsten gebildet wurde und das Trimesitylsilyliumion **69b** ($\delta^{29}\text{Si} = 225.2$) mit nur ca. 21.6% in der geringste Konzentration vorliegt.

Nachdem Kreuzungsexperimente mit Silanen mit sterisch gleichem Anspruch und sterisch stark unterschiedlichem Anspruch die zu erwartenden Ergebnisse zeigten, wurde in einem weiteren Experiment untersucht, wie die Substituentenaustauschreaktion verläuft, wenn ein Silan mit zwei sterisch unterschiedlichen Resten eingesetzt wird. Hierbei wären theoretisch zwei Produkte möglich, sofern es nicht zu einem Aryl-Aryl-Austausch kommt (Schema 78).



Schema 78. Reaktion von MesTippMeSiH **82** mit Ph_3C^+ .

Wenn die Wanderung des Tris(triisopropylphenyl)substituenten genauso schnell geschieht wie die des Mesitylsubstituenten, dann sollte in diesem Experiment eine 1:1 Mischung resultieren. Wenn aber ein sterisch weniger anspruchsvoller Substituent bevorzugt gegen die Methylgruppe ausgetauscht wird, so wäre bei einer Reaktionsführung mit einem Überschuss an Silan **82** nur die Bildung von **69h** zu erwarten. Wenn weder das Trimesitylsilyliumion **69b** noch das Tris(triisopropylphenyl)silyliumion **69e** beobachtet wird, so bedeutet das, dass es in diesen Systemen nicht zu einem Aryl-Aryl-Austausch kommt. Dies ist ein weiterer wichtiger Punkt der mit diesem Experiment untersucht werden soll. Wiederum kann das Ergebnis der Reaktion am leichtesten durch das ^{29}Si NMR Spektrum beurteilt werden (Abbildung 28).

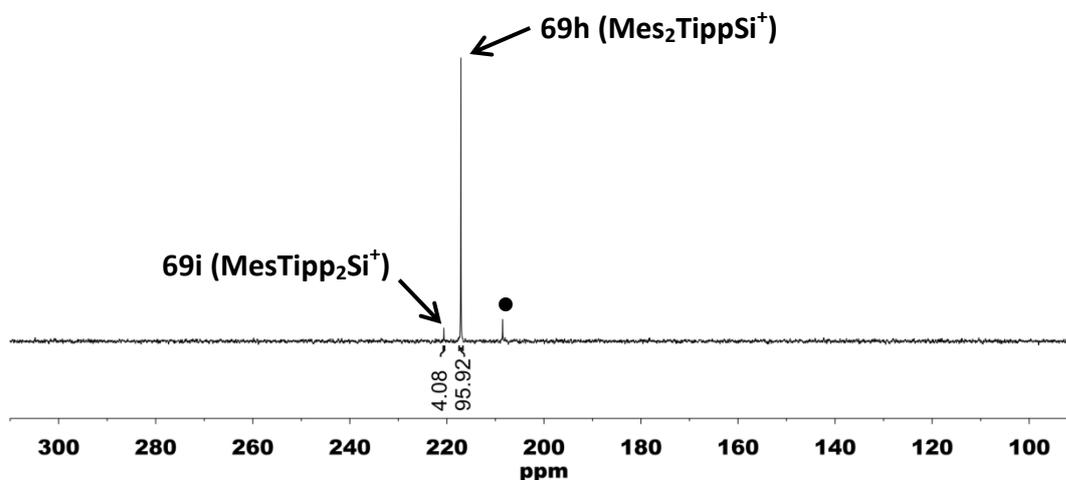


Abbildung 28. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung von **82** + $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (● unbekanntes Nebenprodukt).

Es ist zu erkennen, dass das Kreuzungsprodukt **69h** mit fast 96% vorliegt, wohingegen ein Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = 220.6$ wahrscheinlich von dem zweiten Kreuzungsprodukt **69i** resultiert. Man kann also zwei Schlüsse aus diesem Experiment ziehen. Zum einen findet kein Aryl-Aryl-Austausch statt, denn sonst hätte man die Bildung der symmetrisch substituierten Kationen **69b** und **69e** beobachten müssen. Zum zweiten wird ein sterisch weniger anspruchsvoller Arylsubstituent wesentlich schneller gegen die Methylgruppe ausgetauscht, als ein sterisch anspruchsvollerer. Das ergibt sich daraus, dass fast ausschließlich die Bildung von **69h** zu beobachten ist.

Um die Triarylsilyliumionen **69a-e** auch im Festkörper zu charakterisieren, wurden viele Versuche unternommen für eine Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Hierbei erwies sich das Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanion als vollkommen ungeeignet. Außerdem sind die Silyliumionen **69a-e** in Lösung bei Raumtemperatur nur mäßig stabil. Nach mehreren Tagen konnten bereits Zersetzungsprodukte isoliert werden.⁸⁴ Es gelang schließlich **69d** in Form seines Dodecachlor-*closo*-dodecaborates aus einer *ortho*-Dichlorbenzollösung nach sechs Wochen bei -15°C zu kristallisieren. Die Verbindung wurde in Form intensiv gelber Kristalle erhalten (Abbildung 29).

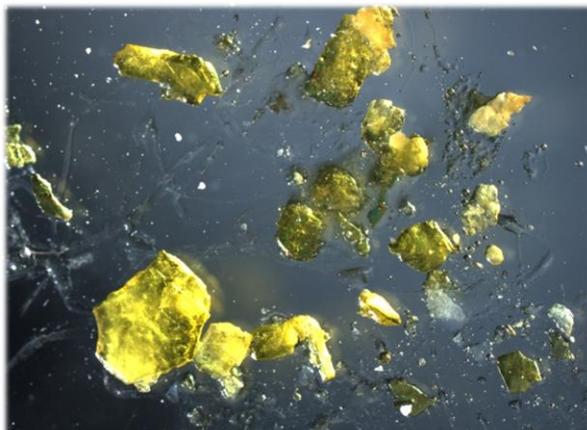


Abbildung 29. Foto der Kristalle von $[\text{Pemp}_3\text{Si}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]\cdot 6\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ in Vergrößerung.

Die Röntgenstrahlbeugungsanalyse offenbarte das erwartete Bild von **69d**[B₁₂Cl₁₂] (Abbildung 30). Kation, Anion und Solvenzmoleküle sind wohl separiert voneinander. Kein Atom eines Solvenzmoleküls, oder des Anion kommt dem Siliciumzentrum des Kations näher als 489 pm. Dies ist ein wesentlich größerer Abstand, als die Summe der Van-der-Waals-Radien⁹³ ist ($\Sigma_{\text{Cl,Si}} = 380 \text{ pm}$). Zudem beträgt die Summe der Innenwinkel um das Siliciumzentrum 360°. Es handelt sich also um ein trigonal planar koordiniertes Siliciumatom.

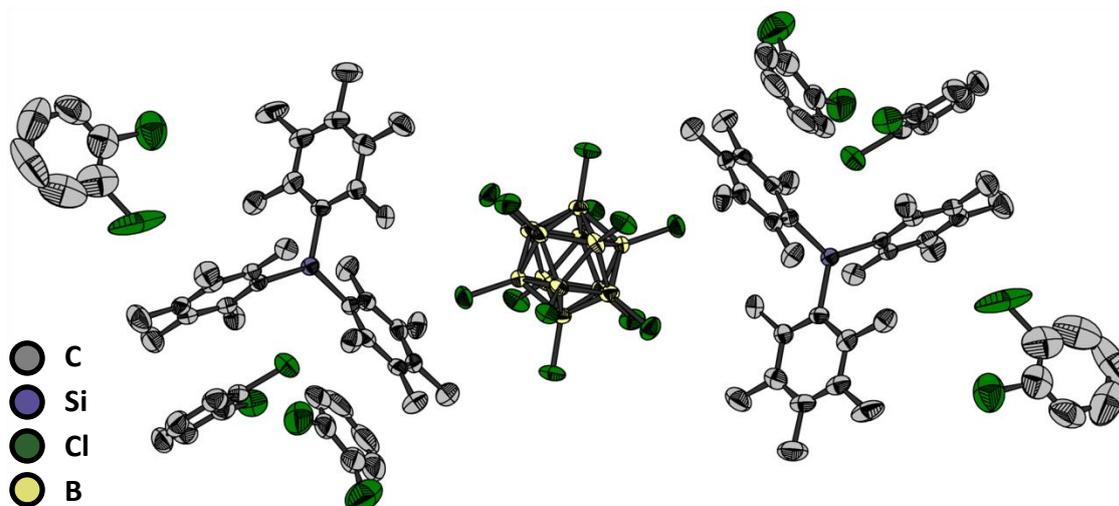


Abbildung 30. Struktur des Ionenpaares von $69d[B_{12}Cl_{12}]$ mit sechs Kristall-*o*- $C_6H_4Cl_2$ -Molekülen im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75%, die H-Atome sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt).

Ein erhöhter R-Wert ($R = 0.0852$) bei dieser Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse resultiert hauptsächlich aus einer komplizierten Fehlordnung eines Solvenzmoleküls. Eine Diskussion der Bindungssituation im Kation ist somit zulässig.

Die Bindungslängen und Winkel in der Molekülstruktur von $Pemp_3Si^+$, **69d**, sind in guter Übereinstimmung mit der berechneten Struktur und ähneln denen der Struktur des Mes_3Si^+ , **69b**, die von Lambert, Reed und Mitarbeitern erhalten werden konnte (Abbildung 31).^{80a}

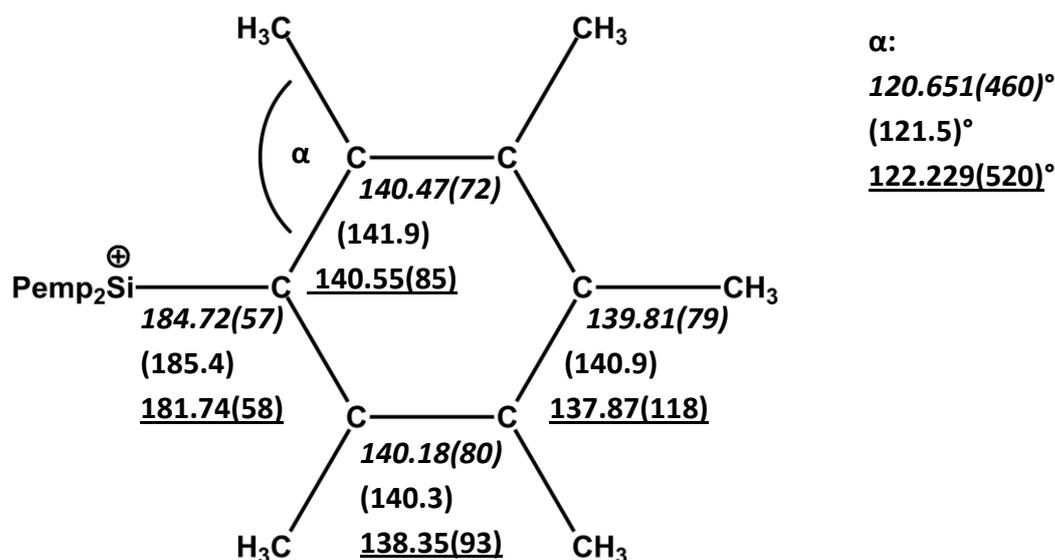


Abbildung 31. Vergleich der Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen in pm und Bindungswinkel (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, im Klammern: berechnete Bindungslängen (B3LYP/6-311G(d,p)), unterstrichen: Werte aus Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse von **69b**).

Die Unterschiede zur bereits publizierten Struktur von Mes_3Si^+ , **69b**, sind größtenteils gering. Einzig Auffällig ist die um 3 pm längere $\text{Si}^+\text{-C}$ -Bindung in der Molekülstruktur von **69d**. Dies könnte sich auf einen geringfügig höheren sterischen Anspruch, aufgrund des „Buttressingeffektes“ beim Pentamethylphenylsubstituenten zurückführen lassen.^{78, 80d} Dafür spricht ebenfalls, dass der Bindungswinkel α beim mesitylsubstituierten Kation **69b** entsprechend etwas größer ist.

Ein zentraler Punkt hinsichtlich der elektronischen Struktur von Triarylsilyliumionen ist die Frage in wie weit es Konjugation zwischen den π -Elektronensystemen der Arylsubstituenten und dem leeren 3p-Orbital am Siliciumatom gibt. Zunächst kann die Tatsache, dass die Kationen **69** eine gelbe Farbe besitzen als Indiz für Konjugation gewertet werden. Es konnten experimentell jedoch keine UV-Vis-Spektren erhalten werden. Dies ist den Tatsachen geschuldet, dass die Silylium-dodecahalo-*closo*-dodecaboratsalze lediglich in *ortho*-Dichlorbenzol löslich sind, was aufgrund seiner starken Absorption im UV-Bereich UV-Vis-Spektroskopie unmöglich macht. Weiterhin

erwiesen sich die Silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)boratsalze aufgrund von nicht näher definierbaren Spuren von Verunreinigungen als gänzlich ungeeignet für UV-Vis-Messungen. Es wurden jedoch entsprechende Spektren quantenmechanisch berechnet. Im Falle des Ph_3C^+ konnte eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen λ_{max} -Wert für $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$) erzielt werden.

Betrachtet man diese berechneten UV-Vis Spektren so ist vor allem eine bathochrome Verschiebung von Ph_3Si^+ zu Pemp_3Si^+ , **69d**, um $\Delta\lambda_{\text{max}} = 100 \text{ nm}$ zu beobachten (Abbildung 32).

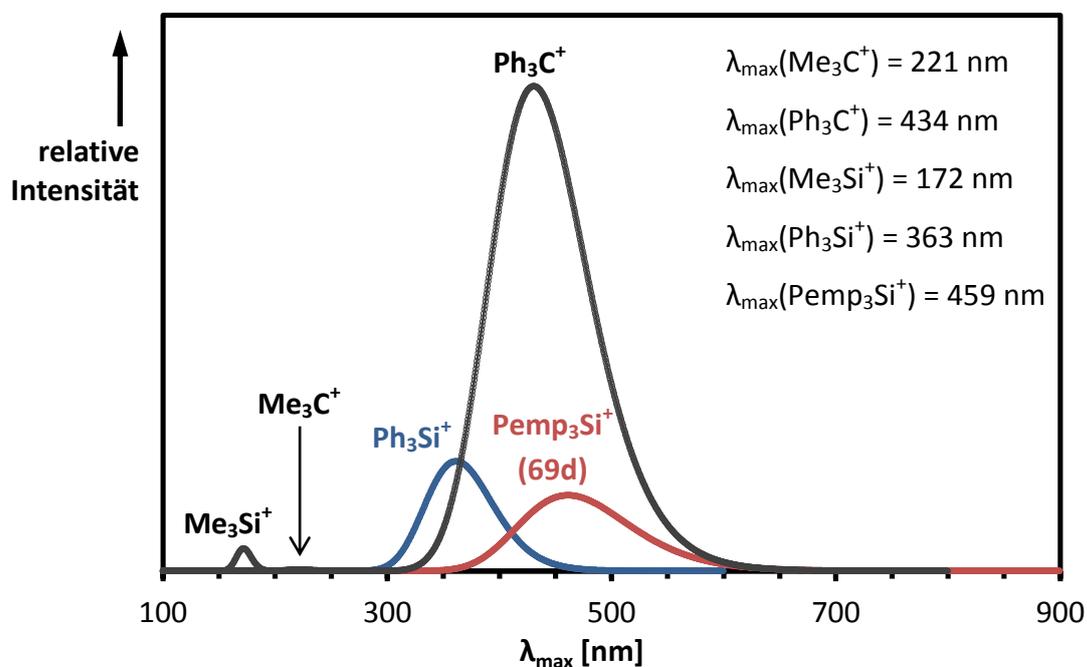
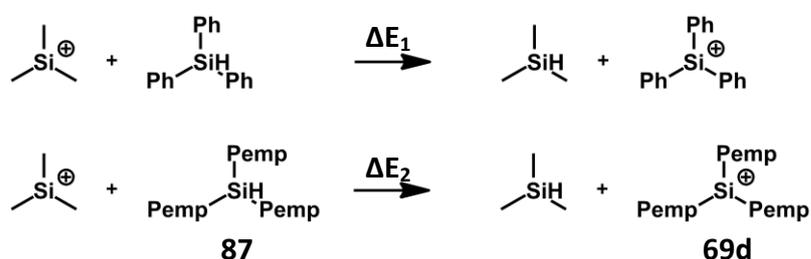


Abbildung 32. Berechnete UV-Vis Spektren ausgewählter Carbenium- und Silyliumionen (B3LYP/Def2-TZVP//B3LYP/6-311G(d,p)).

Diese könnte sich damit erklären lassen, dass der Pentamethylphenylsubstituent elektronenreicher ist, als der Phenylsubstituent. Daher ist die π -Donorstärke entsprechend stärker. Allerdings muss bei dieser Überlegung auch beachtet werden, dass der HOMO-LUMO-Abstand in den Kationen Ph_3Si^+ und Pemp_3Si^+ , **69d**, signifikant

unterschiedlich ist. Die damit verbundenen, unterschiedlichen Anregungsenergien könnten ebenfalls eine Erklärung für die bathochrome Verschiebung sein. Eine genaue Aussage ist nicht möglich.

Die Betrachtung von isodesmischen Reaktionen (Schema 79) zeigt, dass Kation **69d** energetisch stabiler ist als Ph_3Si^+ . Hier muss jedoch beachtet werden, dass der sterischen Anspruch des Phenyl- und des Pentamethylphenylsubstituenten stark unterschiedlich ist.



Schema 79. Isodesmische Reaktionen von Trimethylsilylium mit Triphenylsilan und Tris(pentamethylphenyl)silan **87.**

Die hypothetische Reaktion von Triphenylsilan mit Trimethylsilylium verläuft exotherm mit $\Delta E_1 = -93.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311G(d,p)). Obwohl der Diederwinkel in Kation **69d** größer ist als in Ph_3C^+ , womit das Überlappungsintegral von π -System und leerem p-Orbital am Siliciumatom kleiner sein sollte, und die Konjugation damit erschwert ist, ist die Reaktion von Tris(pentamethylphenyl)silan **87** mit Trimethylsilylium mit $\Delta E_2 = -170.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311G(d,p)) um $\Delta\Delta E = 76.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ stärker exotherm. Das deutet darauf hin, dass in Kation **69d** mehr konjugative π -Donorstabilisierung vorhanden ist als in Ph_3Si^+ , könnte jedoch auch teilweise daraus resultieren, dass der sterische Anspruch in den beiden Reaktionen unterschiedlich stark gesenkt wird.

Es ist außerdem zu erwarten, dass solche Wechselwirkungen Einfluss auf die Bindungslängen im aromatischen Ring, sowie auf die Si-C-Bindung haben. Daher

werden im Folgenden diese Bindungslängen zwischen Kation Pemp_3Si^+ , **69d**, und den Silanen $\text{Pemp}_2\text{MeSiH}$, **72f**, und Pemp_3SiH , **87**, verglichen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Vergleich ausgewählter Bindungslängen von 69d, 72f und 87 in pm.

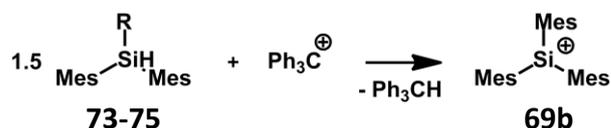
	69d (Pemp_3Si^+)	72f ($\text{Pemp}_2\text{MeSiH}$)	87 (Pemp_3SiH)
$\text{Si}^+ - \text{C}^{ipso}$	184.72(57)	190.49(34)	194.96(42)
$\text{C}^{ipso} - \text{C}^{ortho}$	140.47(72)	141.49(45)	140.26(65)
$\text{C}^{ortho} - \text{C}^{meta}$	140.18(80)	139.93(47)	139.54(72)
$\text{C}^{meta} - \text{C}^{para}$	139.81(79)	139.86(50)	138.51(65)

Auffällig ist zunächst die im Kation **69d** gegenüber den Silanen **72f** und **87** verkürzte Si-C-Bindung. Es ist anzunehmen, dass dies zumindest teilweise durch konjugative Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystemen der Arylsubstituenten und dem leeren 3p-Orbital am Siliciumatom resultiert. Dennoch muss beachtet werden, dass das Siliciumatom in Verbindung **69d** trigonal planar umgeben ist, während es in den Verbindungen **72f** und **87** tetraedisch koordiniert vorliegt. Vor allem in Verbindung **87** resultiert die vergleichsweise lange Si-C-Bindung daher aus dem großen sterischen Anspruch der Substituenten. In den C-C-Bindungslängen der aromatischen Ringsystemen von Verbindung **69d** sind keine signifikanten Bindungsverkürzungen oder -aufweitungen erkennbar wie es im Falle des Tritylkations bekannt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass einige Indizien für eine schwache Konjugation in Kation **69d** gefunden werden können, wie sie auch schon 1997 von Müller, auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen, aufgezeigt wurden.^{79c} Genauere Aussagen über dieses Phänomen erfordern jedoch definitiv weitere theoretische und experimentelle Studien, beziehungsweise Daten.

3.8.2 Untersuchungen zur Reaktion von Alkyldimesitylsilanen und Bis(trisopropylphenyl)ethylsilan mit Tritylkation

Nachdem bei den Untersuchungen zur Reaktion von Diarylmethylsilanen mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat genau gezeigt werden konnte, wann es zu einer Substituentenaustauschreaktion, und damit zur Bildung eines Triarylsilyliumions kommt (3.8.1), wurde weitergehend untersucht, wie sich eine Variation des Alkylsubstituenten auf die Substituentenaustauschreaktion auswirkt. Hierbei wurden in erster Linie weitere Derivate des Dimesitylsilans untersucht. Der sterische Anspruch wurde dabei schrittweise erhöht. So wurde das Dimesitylethylsilan **73**, das Dimesitylisopropylsilan **74** und das Dimesityltertiärbutylsilan **75** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat umgesetzt. In allen Fällen konnte durch das ²⁹Si NMR Spektrum die Bildung von Trimesitylsilyliumion **69b** beobachtet werden (Schema 80) (Abbildung 33).



Schema 80. Reaktion von **73** (R = Et), **74** (R = *i*Pr) und **75** (R = *t*Bu) mit Ph_3C^+ .

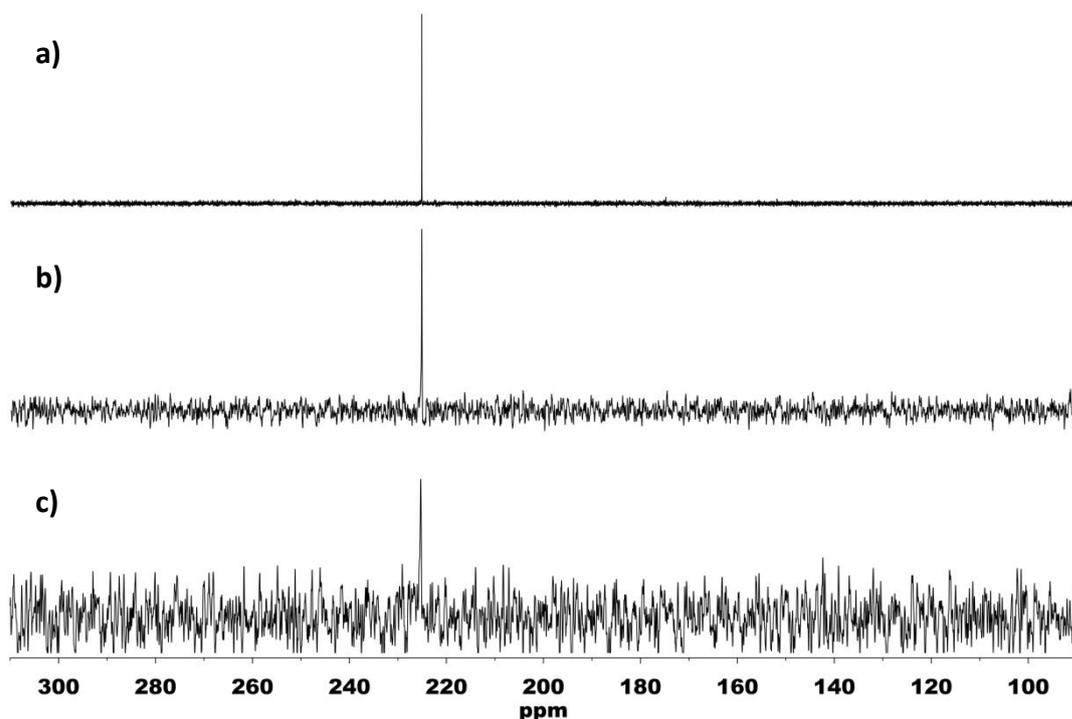
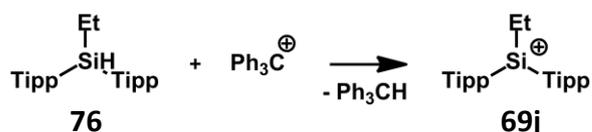


Abbildung 33. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung von **73** + $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung von **74** + $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung von **75** + $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Die Reaktionen von Silan **73** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat und Silan **74** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat wurden mit einer Stöchiometrie von 1.5 Äquivalenten bezogen auf das Tritylsalz, und einer Reaktionszeit von 2 h durchgeführt. Bei der Reaktion von Silan **75** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat wurden 2 Äquivalente Silan eingesetzt und die Reaktionszeit wurde auf 24 h verlängert. Hier war jedoch auch nach 24 h noch eine große Menge an Tritylkation in der polaren Phase der Reaktionslösung vorhanden, was andeutet, dass die Hydridabstraktion nur sehr langsam verläuft. In allen Fällen zeigt das ^{29}Si NMR Spektrum jedoch die Bildung von Trimesitylsilan **69b**. Man kann also zusammenfassend sagen, dass die Substituentenaustauschreaktion im Falle von Mesitylsubstituenten eine große Palette von Alkylsubstituenten toleriert.

In einem weiteren Versuch wurde untersucht, in wie weit diese Funde auf Silane mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten übertragbar ist. Hierfür wurde das Bis(triisopropylphenyl)ethylsilan **76** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat umgesetzt (Schema 81).



Schema 81. Reaktion von **76** mit Ph_3C^+ .

Überraschenderweise kommt es hier, ungeachtet von der eingesetzten Stöchiometrie nicht zu einem Substituentenaustausch. Stattdessen wird das Bis(triisopropylphenyl)ethylsilyliumion **69j** erhalten, bei dem es sich um das erste Alkyldiarylsilyliumion handelt. Durch den Alkylsubstituenten besitzt Kation **69j** im Vergleich zu den Triarylsilyliumionen **69a-i** eine noch stärkere Tieffeldverschiebung im ^{29}Si NMR. Die Anwesenheit des Alkylsubstituenten konnte durch $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ HMQC NMR Spektroskopie abgesichert werden (Abbildung 34).

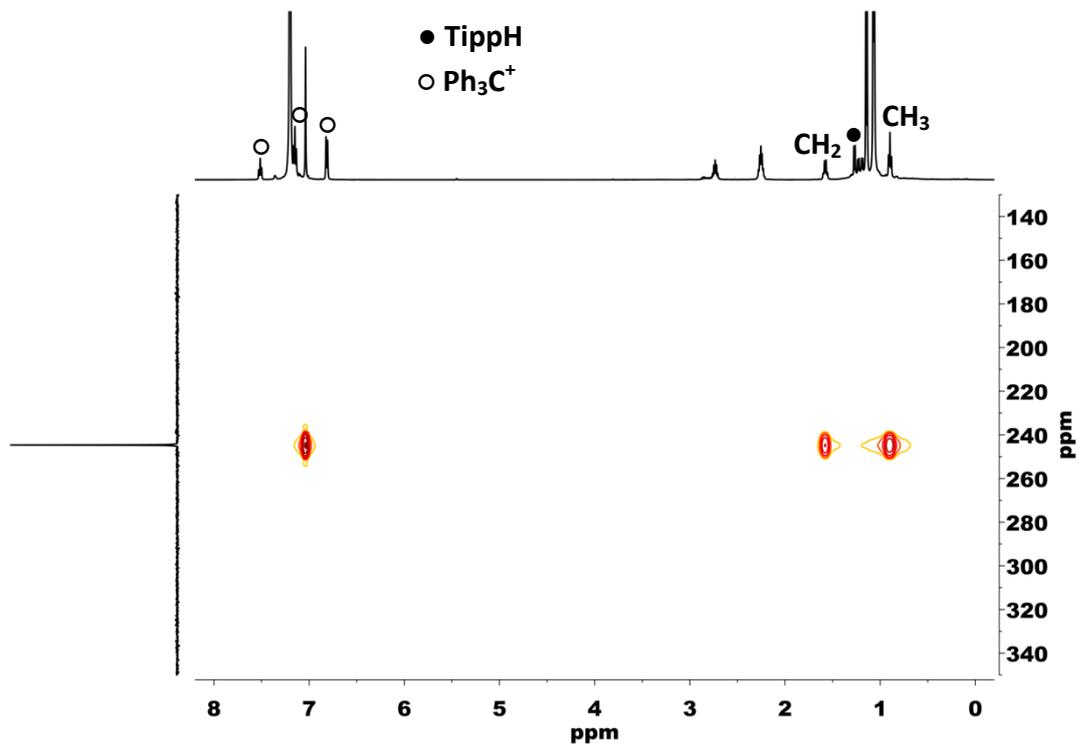


Abbildung 34. ^1H , ^{29}Si -HMBC NMR Spektrum (500 MHz/99 MHz, 305 K, C_6D_6) von $69\text{j}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Interessanterweise stellte sich die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung von Kation 69j als leicht lösungsmittelabhängig heraus (Abbildung 35).

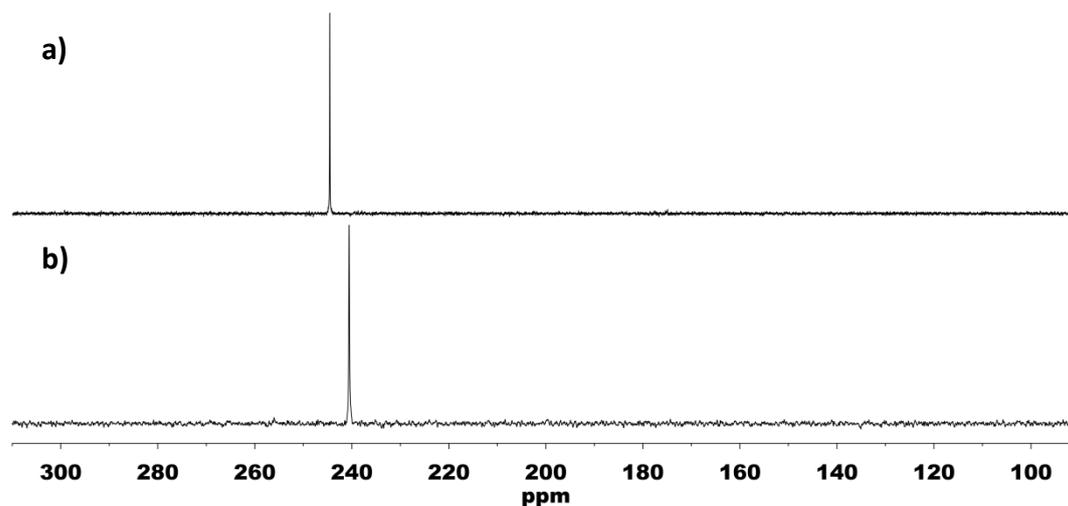


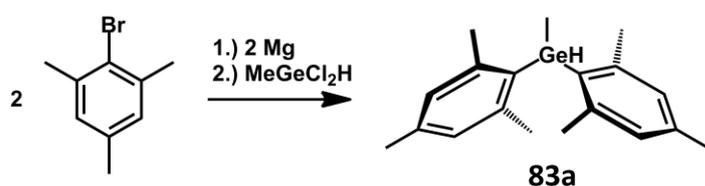
Abbildung 35. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von $69\text{j}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) von $69\text{j}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Der Unterschied der ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung von **69j** zwischen einer Lösung in Benzol und einer Lösung in Chlorbenzol beträgt $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 4.1$. Ob sich diese Abhängigkeit durch die Koordination eines Solvenzmoleküls erklären lässt, wurde durch quantenmechanische Rechnungen weitergehend untersucht (3.10.5).

Warum es in diesem Fall nicht zu einem Substituentenaustausch kommt ist zunächst überraschend, scheint aber darauf hinzudeuten, dass der Substituentenaustausch stark von dem sterischen Anspruch der Substituenten im jeweiligen Molekül abhängig ist.

3.8.3 Synthese von Diarylmethylgermanen

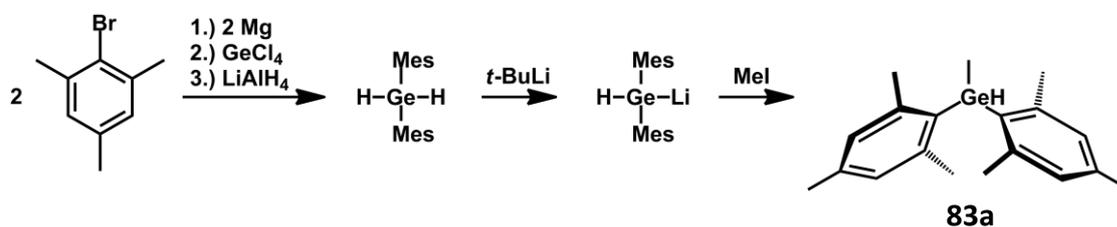
Es sollten, zu den Silanen **72a-g**, zwei analoge Germaniumverbindungen synthetisiert werden. Die Synthese gestaltet sich hier jedoch schwieriger, da im Falle des Germaniums weit weniger Edukte kommerziell erhältlich sind. So war ein zu den Silansynthesen streng analoges Vorgehen nicht möglich (Schema 82).



Schema 82. Vorgeschlagene Synthese von Dimesitylmethylgerman **83a**.

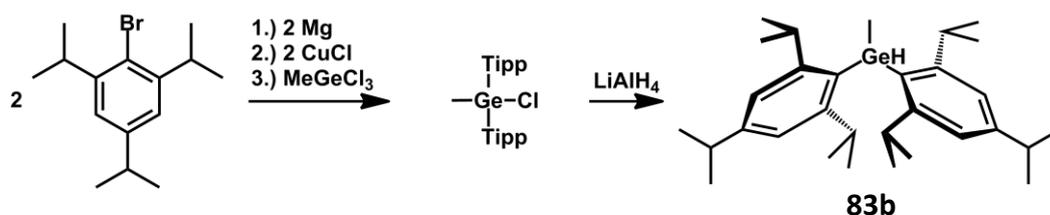
Methyldichlorgerman ist in der Literatur nur unzureichend beschrieben und nicht kommerziell erhältlich. Daher musste ein anderer Syntheseweg gefunden werden.

Analog zu einer Vorschrift von Baines und Mitarbeitern konnte Dimesitylgerman erhalten werden,^{94a} welches dann, nach einer Vorschrift von Satgé und Mitarbeitern, durch Deprotonierung in das Anion überführt werden konnte, das sich dann wiederum leicht Methylieren lässt (Schema 83).^{94b}



Schema 83. Synthese von Dimesitylmethylgerman **83a**.

Diese Synthesestrategie erwies sich für ein analoges triisopropylphenylsubstituiertes German als ungeeignet, da das Bis(triisopropylphenyl)german nie sauber erhalten werden konnte. Die Verbindung fiel stets als hochviskoses Öl an und alle Versuche zur Aufreinigung durch Kristallisation, Destillation oder Säulenchromatographie schlugen fehl. Es musste daher ein anderer Syntheseweg gefunden werden. Hierzu wurde das kommerziell erhältliche Methyltrichlorgerman, nach einer Vorschrift von Yoshifuji und Mitarbeitern,⁹⁵ mit frisch hergestelltem Triisopropylphenylkupfer umgesetzt. Auf diese Weise konnte zunächst das entsprechende Chlorgerman erhalten werden, welches dann durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in German **83b** überführt werden konnte (Schema 84).



Schema 84. Synthese von Bis(triisopropylphenyl)methylgerman 83b.

Beide Germane wurden in Form farbloser Feststoffe erhalten.

Die Charakterisierung der Verbindungen **83a** und **83b** erfolgte durch NMR, IR und HR-MS. Die NMR spektroskopischen Parameter beider Verbindungen sind sehr ähnlich (Tabelle 4).

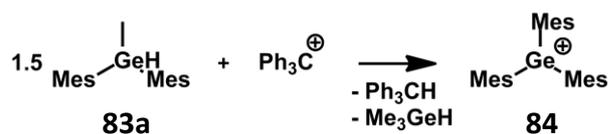
Tabelle 4. Ausgewählte NMR Parameter von Germanen 83a und 83b.

Verbindung / Ar	$\delta^1\text{H}$ (GeCH ₃)	$\delta^1\text{H}$ (Ge-H)
83a / Ar = Mes	0.81	5.58
83b / Ar = Tipp	0.89	5.45

Insbesondere die ^1H NMR Verschiebung der Methylgruppe am Germaniumatom und die ^1H NMR Verschiebung des Hydridsubstituenten am Germaniumatom sind für solche Verbindungen von hohem diagnostischem Wert.

3.8.4 Untersuchungen zur Reaktion von Diarylmethylgermanen mit Tritylkation

Nach den großen Erfolgen in der Synthese von Triarylsilyliumion aus Alkyldiarylsilanen (3.8.1) (3.8.2) ist der nächste logische Schritt der Versuch dieses Konzept auf ein anderes Gruppe 14 Element zu übertragen. Hierfür wurde die Germane **83a** und **83b** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat in Benzol umgesetzt. Zunächst wurde die Reaktion von German **83a** untersucht. Dieses reagiert, wie erwartet, analog zu Silan **72d** (Schema 85).



Schema 85. Reaktion von German **83a** mit Ph₃C⁺ zu Trimesitylgermyliumion **84**.

Die ¹H und ¹³C NMR Spektren der Reaktionslösung deuten auf die Bildung des Trimesitylgermans **84** hin (Abbildung 36).

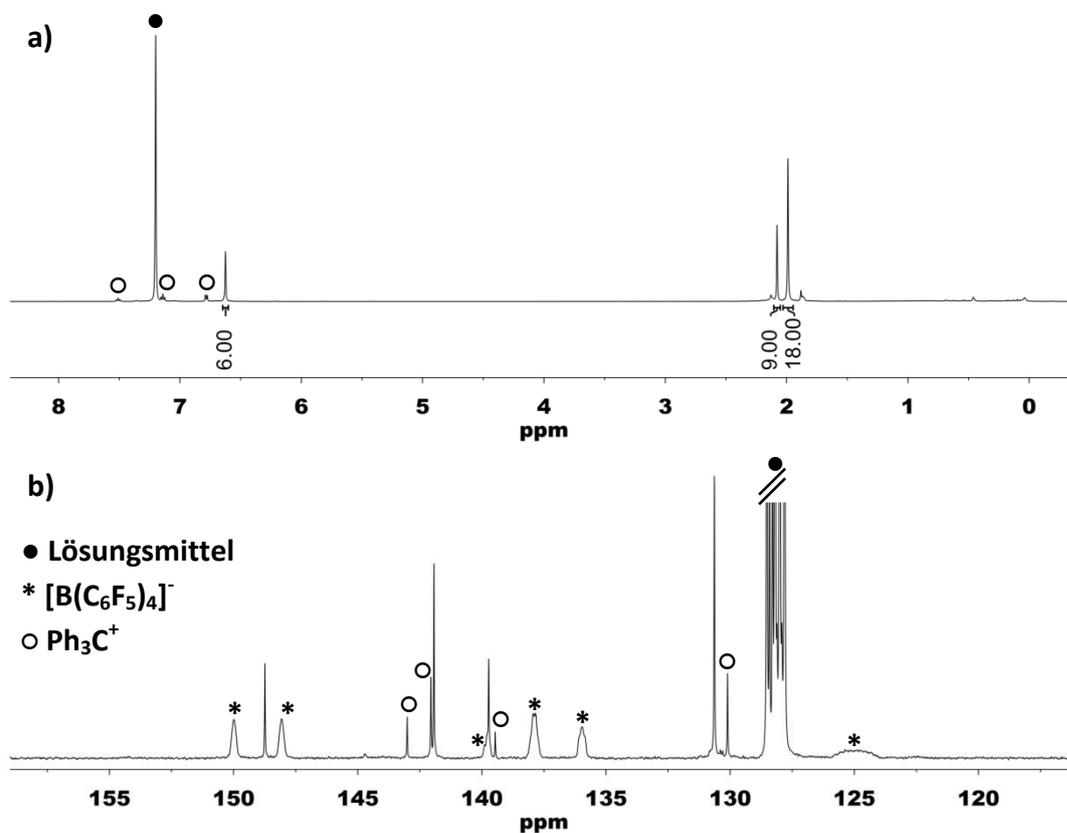


Abbildung 36. a) ^1H NMR Spektrum (500 MHz, 296 K, C_6D_6) von $84[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (126 MHz, 298 K, C_6D_6) von $84[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

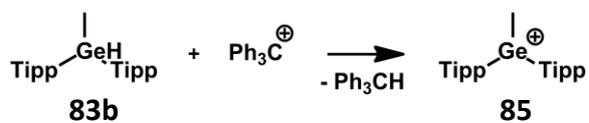
Die ^1H und ^{13}C Signale können günstigerweise mit den zuvor von Lambert und Mitarbeitern beschriebenen Verschiebungen für $84[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ verglichen werden (Tabelle 5).^{79b} Hierbei ist eine gute Übereinstimmung zu finden.

Tabelle 5. ^1H und ^{13}C NMR Parameter von **84**[B(C₆F₅)₄].

Parameter	gemessene Verschiebung ^a	Literatur- verschiebung ^b
$\delta^1\text{H}$ (<i>o</i> -CH ₃)	1.99	2.11
$\delta^1\text{H}$ (<i>p</i> -CH ₃)	2.08	2.24
$\delta^1\text{H}$ (<i>m</i> -H)	6.63	6.82
$\delta^{13}\text{C}$ (<i>o</i> -C _H 3)	21.2	21.4
$\delta^{13}\text{C}$ (<i>p</i> -C _H 3)	23.0	23.2
$\delta^{13}\text{C}$ (<i>m</i> -C _H)	130.6	130.7
$\delta^{13}\text{C}$ (Cq)	139.7	139.7
$\delta^{13}\text{C}$ (Cq)	141.9	141.9
$\delta^{13}\text{C}$ (Cq)	148.7	148.8

a: 305 K, 126 MHz, C₆D₆. b:^{79b} Temp. unbekannt, Freq. unbekannt, C₆D₆.

Weitere Indizien für die Bildung von **84** sind die Tatsache, dass weder im ^1H NMR Spektrum, noch im ^{13}C NMR Spektrum ein Signal für eine Methylgruppe beobachtet werden kann, dass bei einer Stöchiometrie von einem Äquivalente des Germans **83a** noch Tritylkation in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte und die Tatsache, dass die Bildung von Trimethylgerman durch GC-MS nachgewiesen werden konnte. Außerdem wurde Germyliumion **84** mit Tributylzinnhydrid zum Trimesitylgerman derivatisiert, welches dann ebenfalls durch GC-MS nachgewiesen werden konnte. Betrachtet man alle diese Fakten zusammen, dann kann als gesichert gelten, dass das Produkt der Reaktion von German **83a** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat das Trimesitylgermyliumborat **84**[B(C₆F₅)₄] ist. Schwieriger gestalteten sich die Untersuchungen der Reaktion von German **83b** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat (Schema 86).



Schema 86. Reaktion von German 83b mit Ph_3C^+ .

In diesem Fall gibt es keine NMR Spektroskopischen Daten in der Literatur, mit denen man vergleichen könnte. Die ^1H und ^{13}C Spektren der Reaktionslösung deuten bei dieser Umsetzung darauf hin, dass es nicht zu einem Substituentenaustausch kommt (Abbildung 37).

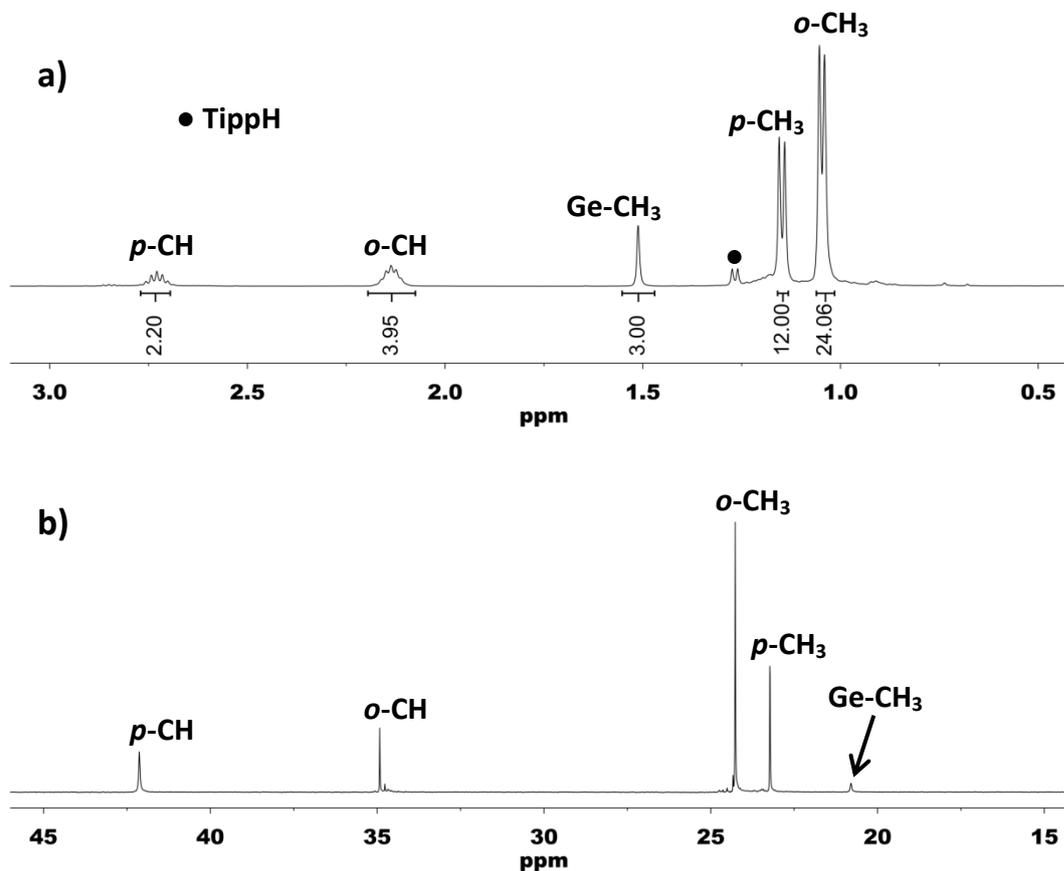


Abbildung 37. a) Ausschnitt aus dem ^1H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) von $85[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von $85[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Da es, aufgrund der ungünstigen Spineigenschaften der Germaniumisotope, nicht ohne weiteres möglich ist ein $^1\text{H}, ^{73}\text{Ge}$ -HMQC NMR Experiment durchzuführen, gestaltet es relativ schwierig zu beurteilen, ob die Methylgruppe tatsächlich am Germaniumatom verblieben ist und es nicht zu einem Substituentenaustausch gekommen ist.

Im ^1H NMR Spektrum ist ein Singulettsignal bei einer Verschiebung von $\delta^1\text{H} = 1.51$, und im ^{13}C NMR Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta^{13}\text{C} = 20.8$ zu erkennen. Diese Signale zeigen im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC NMR Experiment eine Kopplung zueinander. Außerdem ist im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Experiment eine Kopplung zwischen dem ^1H Signal bei $\delta^1\text{H} = 1.51$ und dem *ipso*-Kohlenstoffatom bei $\delta^{13}\text{C} = 136.1$ zu erkennen. Dies deutet alles darauf hin, dass es sich bei dem Signal im ^1H NMR Spektrum bei $\delta^1\text{H} = 1.51$ und die dem dazugehörigen Signal im ^{13}C NMR Spektrum bei $\delta^{13}\text{C} = 20.8$ um die Methylgruppe am kationischen Germaniumatom handelt. Auch die Integration des Signals bei $\delta^1\text{H} = 1.51$ spricht für eine Methylgruppe. Um das weiter abzusichern wurde zusätzlich ein $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY Experiment durchgeführt. Da es, aufgrund der freien Rotation, grundsätzlich schwierig ist NOE-Kontakte zu einer Methylgruppe zu messen wurde das Experiment bei -20°C durchgeführt. Hier konnten entsprechende Signale des Kations **85** in Toluol- D_8 beobachtet werden (Abbildung 38). Die Abweichungen in den ^1H NMR chemischen Verschiebungen der Signale resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung.

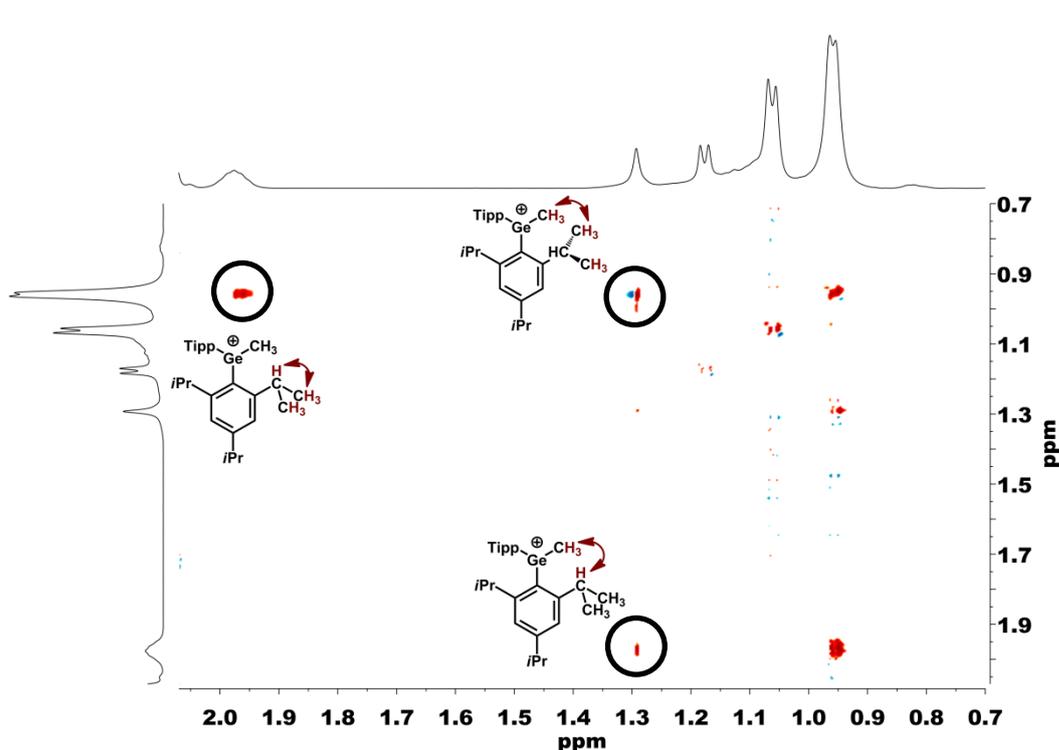


Abbildung 38. $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY NMR Spektrum (500 MHz, 253 K, C_7D_8) von $85[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Es sind, abgesehen von den immer vorhandenen Diagonalsignalen, deutlich weitere Kreuzpeaks zu erkennen, die sich den NOE-Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe am Germaniumatom und den Methylgruppen der *ortho*-Isopropylgruppen, sowie den Methingruppen der *ortho*-Isopropylgruppen zuordnen lassen. Außerdem zu erkennen sind Kreuzpeaks die aus NOE-Wechselwirkungen zwischen den Methin- und den Methylgruppen der *ortho*-Isopropylgruppen resultieren.

Für eine endgültige Absicherung, dass es sich beim Produkt der Reaktion von **83b** mit $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wirklich um die angenommene Verbindung **85** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ handelt wurde **85** mit Kaliumfluorid in Gegenwart des Kronenethers [18]-Krone-6 zum Bis(triisopropylphenyl)fluormethylgerman derivatisiert, welches anschließend durch GC-MS Analyse nachgewiesen werden konnte.

Insgesamt scheint das Konzept der Synthese von Triarylsilyliumionen nur bedingt auf Germanium übertragbar zu sein. Warum das Bis(triisopropylphenyl)methylgermyliumion **85** keinen Substituentenaustausch mit einem zweiten Molekül German **83b** eingeht, ist nicht vollkommen einsichtig. Da ein Germyliumion eine schwächere Lewisäure ist als ein Silyliumion könnte bereits eine schwache intra- oder intermolekulare Stabilisierung ausreichen, um den Substituentenaustausch zu verhindern. Hier kann einerseits angeführt werden, dass in der quantenchemisch Berechneten Struktur von Kation **85** (B3LYP/6-311G(d,p)) die Ge⁺-C-Bindung länger ist, als die Si⁺-C-Bindung in der berechneten Struktur von Bis(triisopropylphenyl)ethylsilyliumion **69j** (Ge-C: 195.5 pm, Si-C: 187.3 pm) und dass damit anzunehmen ist, dass das Zentralatom im Bis(triisopropylphenyl)methylgermyliumion weniger sterisch abgeschirmt ist, als in einem Bis(triisopropylphenyl)methylsilyliumion. Desweiteren wurden Hinweise auf schwache Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und den *ortho*-Methingruppen der *Isopropylgruppen* festgestellt (3.8.5). Möglicherweise ist hier die Ursache für die Tatsache zu sehen, dass Kation **85** keine Substituentenaustauschreaktion eingeht.

3.8.5 Mehrzentrenbindungswechselewirkungen bei triisopropylphenyl-substituierten Silylium- und Germyliumionen

Bei allen triisopropylphenylsubstituierten Kationen, also bei den Kationen **69e**, **69j** und **85** wurde Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den Methingruppen in *ortho*-Position und dem kationischen Zentralatom gefunden (Abbildung 39).

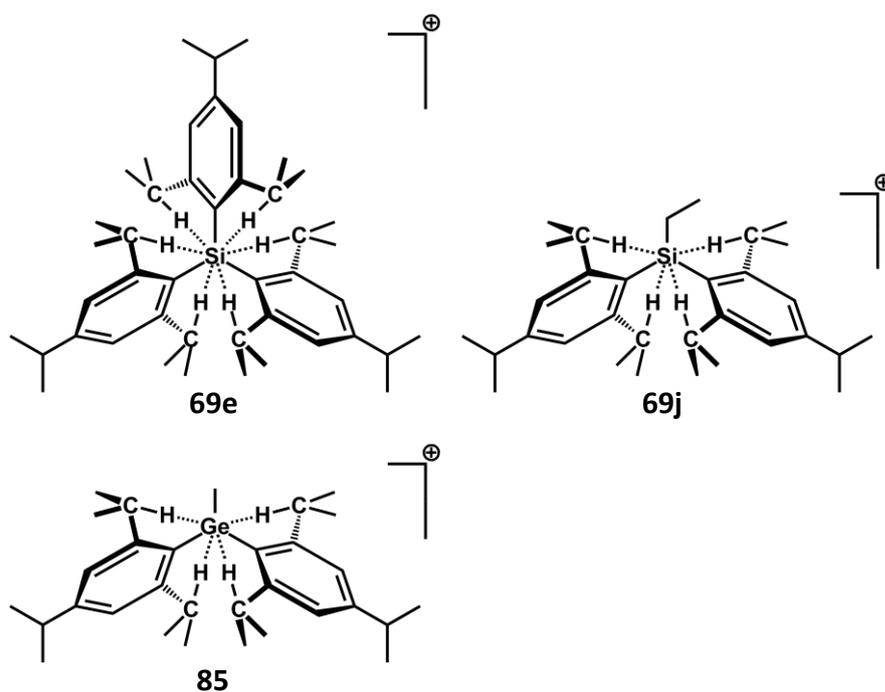


Abbildung 39. Mehrzentrenbindungen in den triisopropylphenylsubstituierten Kationen **69e**, **69j** und **85**.

Im ^1H NMR Spektrum sind die Signale der *ortho*-Methinprotonen um $\Delta\delta^1\text{H} = 1.11\text{-}1.37$ hochfeldverschoben. Im ^{13}C NMR Spektrum erfahren die Signale der *ortho*-Methinkohlenstoffatome eine Entschirmung um $\Delta\delta^{13}\text{C} = 8.4\text{-}10.5$. Dieses Phänomen wurde weiter untersucht, indem gated ^{13}C NMR Spektren aufgenommen wurden, um zu untersuchen ob die C-H-Kopplungskonstanten auf eine Mehrzentrenbindung der Art $\text{R}_3\text{Si}^+\text{-H-C}$ hindeuten (Abbildung 40).

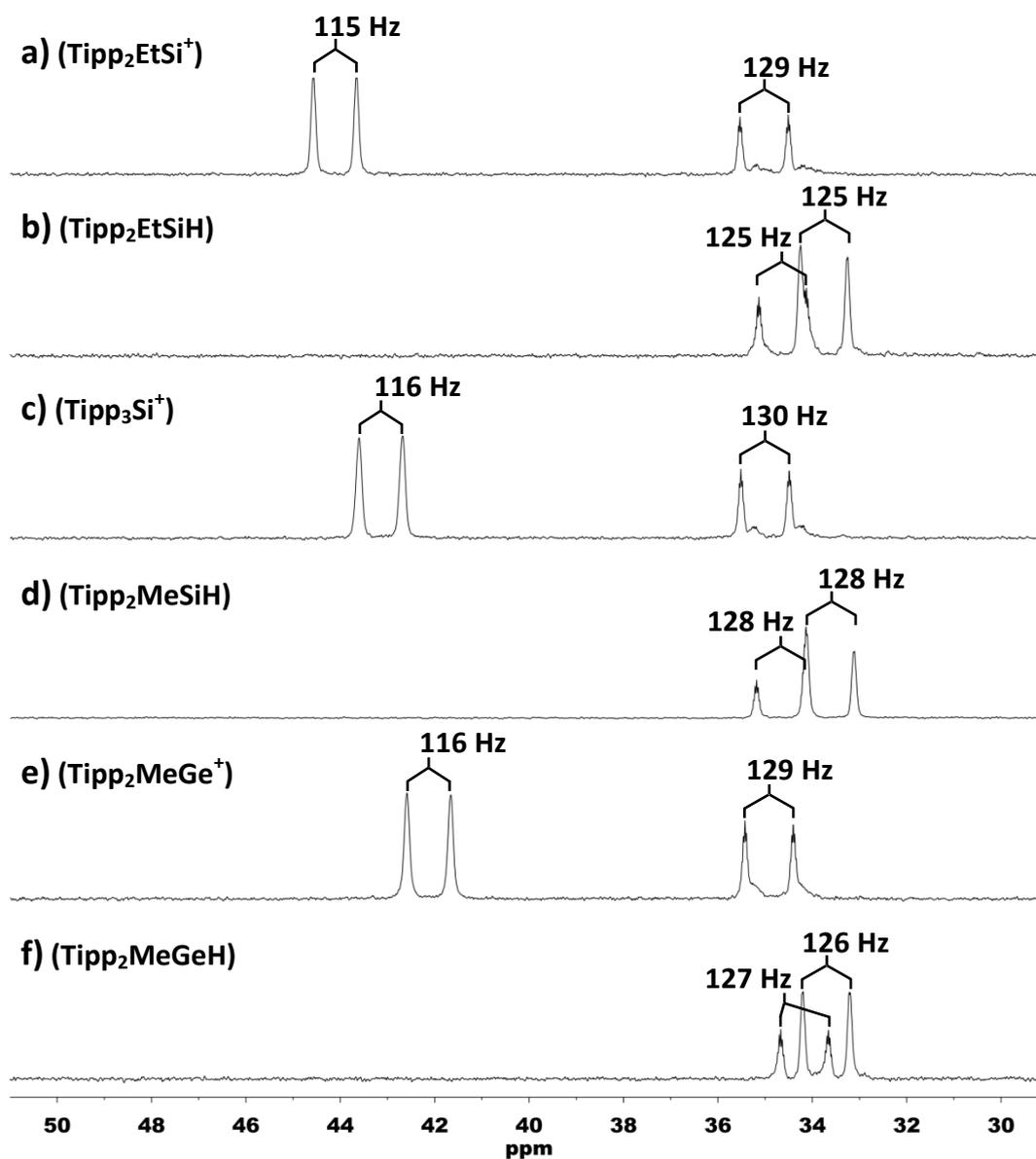


Abbildung 40. a) Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von 69j. b) Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von 76. c) Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von 69e. d) Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von 72g. e) Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, C_6D_6) von 85. f) Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (126 MHz, 305 K, CDCl_3) von 83b.

Im Falle einer solchen Wechselwirkung, ist für diese C-H-Bindungen eine signifikant kleinere Kopplungskonstante zu erwarten. Entsprechendes zeigt sich auch, sowohl beim Vergleich der Kopplungskonstanten der Gruppen in *ortho*- und *para*-Position im Kation, als auch bei Vergleich zwischen dem Vorläuferverbindungen und Kationen (Tabelle 6).

Tabelle 6. Ausgewählte ^1H und ^{13}C NMR Parameter der Kationen 69e, 69j und 85, und der jeweiligen Vorläuferverbindungen 72g, 76 und 83b.

Parameter ^a	76	69j	72g	69e	83b	85
$\delta^{29}\text{Si}$	-28.5	244.7	-36.7	229.8		
$\delta^1\text{H}$ (CH^{ortho})	3.62	2.25	3.62	2.31	3.25	2.14
$\delta^{13}\text{C}$ (CH^{ortho})	33.6	44.1	33.6	43.2	33.7	42.1
$^1J_{\text{CHortho}}$	125 Hz	115 Hz	128 Hz	116 Hz	126 Hz	116 Hz
$\delta^1\text{H}$ (CH^{para})	2.82	2.73	2.82	2.72	2.81	2.73
$\delta^{13}\text{C}$ (CH^{para})	34.7	35.0	34.7	35.0	34.1	34.9
$^1J_{\text{CHpara}}$	125 Hz	129 Hz	128 Hz	130 Hz	127 Hz	129 Hz

a: 305 K, C_6D_6 .

Die quantenmechanisch berechneten Kopplungskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Tabelle 7).

Tabelle 7. Vergleich der experimentell bestimmten $^1J_{\text{CHortho}}$ -Kopplungskonstanten der Kationen 69e, 69j und 85 mit berechneten Werten.

Parameter	$69j_{(\text{exp.})}^{\text{a}}$	$69j_{(\text{calc.})}^{\text{b}}$	$69e_{(\text{exp.})}^{\text{a}}$	$69e_{(\text{calc.})}^{\text{b}}$	$85_{(\text{exp.})}^{\text{a}}$	$85_{(\text{calc.})}^{\text{b}}$
$^1J_{\text{CHortho}}$	115 Hz	109.4 Hz	116 Hz	111.4 Hz	116 Hz	109.0 Hz
$^1J_{\text{CHpara}}$	129 Hz	123.0 Hz	130 Hz	122.8 Hz	129 Hz	123.0 Hz

a: 305 K, C_6D_6 . b: berechnet auf B3LYP/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau.

Die Rechnungen zeigen, dass sich die ${}^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten der Methingruppen in Kationen **69e**, **69j** und **85** im Wesentlichen aus dem Fermi-Kontakt-Beiträgen zusammensetzen und diese für die *ortho*- ${}^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten wesentlich kleiner sind als für die *para*- ${}^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten. Das unterstützt die Annahme, dass es sich bei den vorliegenden Wechselwirkungen um Mehrzentrenbindungen handelt.

Die berechneten Si-H-Kopplungskonstanten für die Mehrzentrenbindungen liegen im Bereich von 0.35-0.96 Hz und sind damit unterhalb der Nachweisgrenze im NMR. Versuche, die Wechselwirkung der C-H-Bindung mit dem kationischen Zentralatom durch IR-Spektroskopie zu charakterisieren, schlugen bedauerlicherweise fehl. Es konnte hier keine, zu tieferen Wellenzahlen verschobene Banden beobachtet werden, wie es bei einer Schwächung der C-H-Bindung durch Beteiligung einer R_3Si^+ -H-C-Mehrzentrenbindung zu erwarten gewesen wäre.

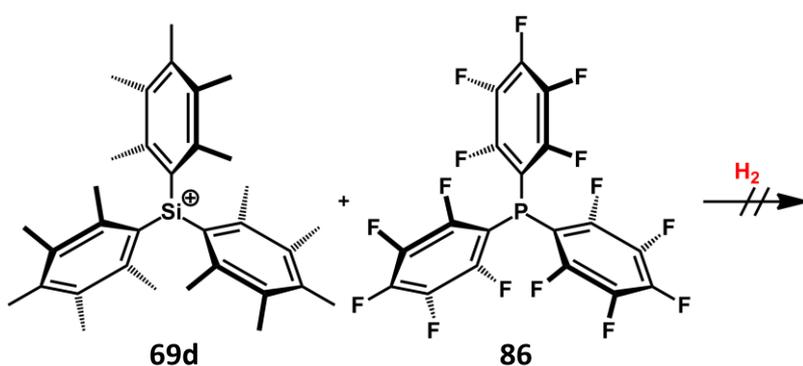
Insgesamt scheint es sich um eine eher schwache Wechselwirkung zwischen dem C-H σ -Orbital und dem leeren p-Orbital am Siliciumatom zu handeln.

3.8.6 Das erste silylkationische frustrierte Lewispaar

Die bereits in der Motivation erwähnte isolobale Beziehung zwischen den Triarylsilyliumionen und Triarylboranen (Abbildung 6) lässt vermuten, dass es durch Umsetzung mit einem sterisch anspruchsvollen Phosphan möglich sein sollte, ein entsprechendes frustriertes Lewispaar zu erhalten.

Trialkylsilylareniumionen erwiesen sich hier als ungeeignet, da durch ihre Eigenschaft als starke Brønstedsäure stets die Protonierung der Lewisbase beobachtet werden konnte.

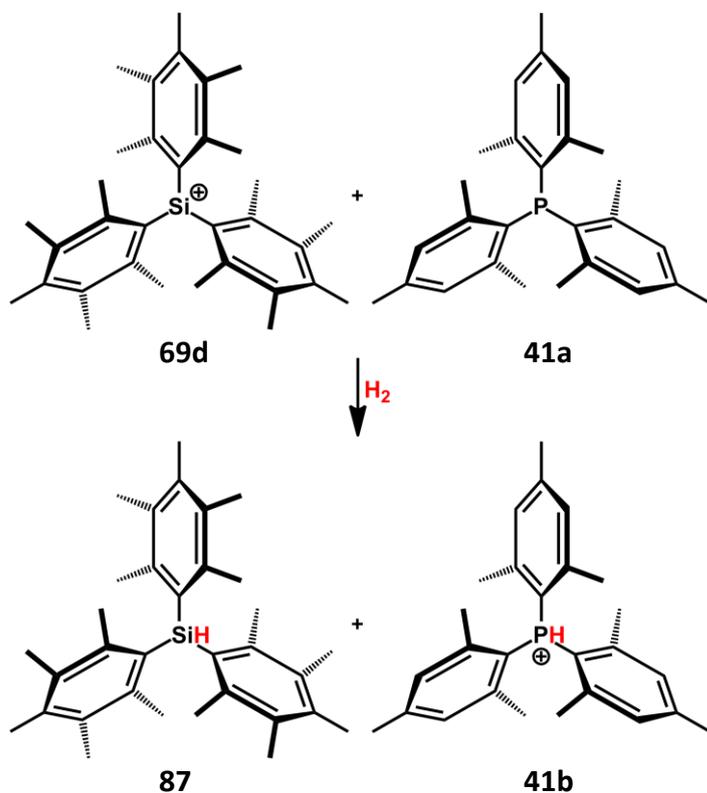
In einem ersten Versuch mit Tris(pentamethylphenyl)silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **69d**[B(C₆F₅)₄] wurde dieses mit einem Äquivalent Tris(pentafluorphenyl)phosphan **86** umgesetzt. Die NMR Spektren, die direkt nach dem Umsetzung und auch nach 24 h bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, zeigten keine nennenswerte Zersetzung. Jedoch konnte auch keine Reaktion mit Wasserstoff beobachtet werden, nachdem die Argonatmosphäre gegen Wasserstoff getauscht worden war (Schema 87).



Schema 87. Umsetzung von **69d** mit **86** und H_2 .

Der sterische Anspruch der Substituenten am Siliciumatom und am Phosphoratom lässt keine klassische Adduktbildung zu. Jedoch ist es fraglich, ob es zur Ausbildung eines frustrierten Lewispaars kommt. Die Tatsache, dass keine Reaktion mit molekularem Wasserstoff stattfindet, könnte sowohl darauf hindeuten, dass kein frustriertes Lewispaar gebildet wird, als auch, dass Phosphan **86**, aufgrund der stark elektronenziehenden Substituenten, eine zu schwache Lewisbase ist. Untersuchungen in der Vergangenheit haben gezeigt, dass die Protonenaffinität der Lewisbase und die Hydridaffinität der Lewissäure in bestimmten Bereichen liegen müssen, damit es zu einer Spaltung des Wasserstoffs kommen kann.⁹⁶ Hierzu wurden weitere Untersuchungen, durch quantenmechanische Rechnungen angestellt.

In einem weiteren Experiment wurde das Phosphan durch ein anderes, elektronenreicheres ersetzt. Es wurde Tris(pentamethylphenyl)silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **69d**[B(C₆F₅)₄] mit Trimesitylphosphan **41a** unter einer Wasserstoffatmosphäre zusammengegeben und für eine Stunde gerührt (Schema 88).



Schema 88. Wasserstoffaktivierung durch das erste silylkationische Lewispaar 69d·41a.

Optisch war eine zügige Aufhellung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Nach NMR spektroskopischer Untersuchung beider Phasen wurde Silan **87** hauptsächlich in der oberen, unpolaren Phase gefunden, wohingegen die untere, polare Phase sich im Wesentlichen als eine Benzollösung von **41b**[B(C₆F₅)₄] herausstellte (Abbildung 41).

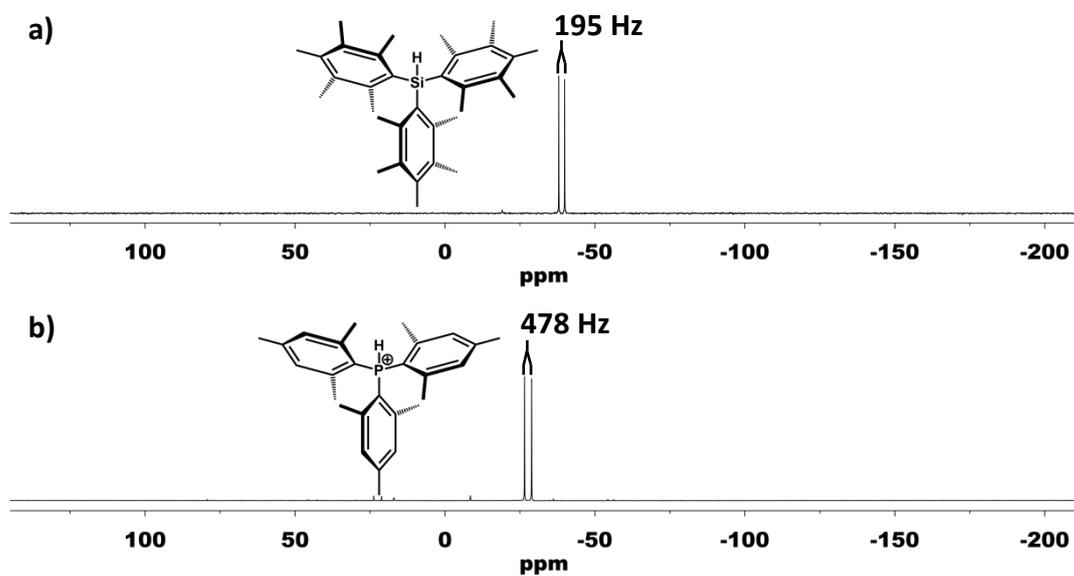


Abbildung 41. a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von **87** als Resultat einer Reaktion von **69d**·**41a** mit H_2 . b) ^{31}P NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von **41b**[B(C₆F₅)₄] als Resultat einer Reaktion von **69d**·**41a** mit H_2 .

Von den beiden Produkten der Wasserstoffaktivierung **87** und **41b**[B(C₆F₅)₄] konnte zudem Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren (Abbildung 42) (Abbildung 43).

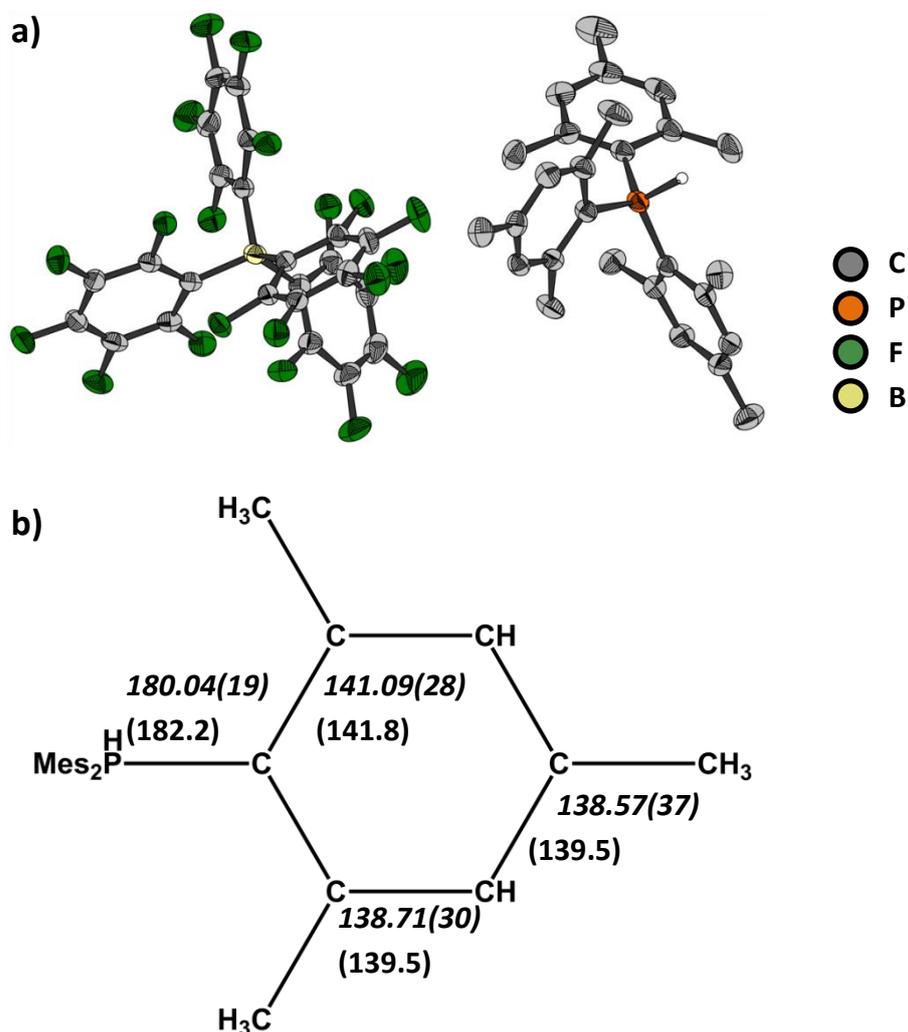


Abbildung 42. a) Struktur des Ionenpaares von $41b[B(C_6F_5)_4]$ im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die H-Atome mit Ausnahmen des P-H sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt). b) Vergleich der Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen in pm (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, im Klammern: berechnete Bindungslängen (B3LYP/6-311+G(d,p))).

Die Bindungslängen befinden sich in den erwarteten Bereichen und sind in guter Übereinstimmung mit der berechneten Struktur von **41b**.

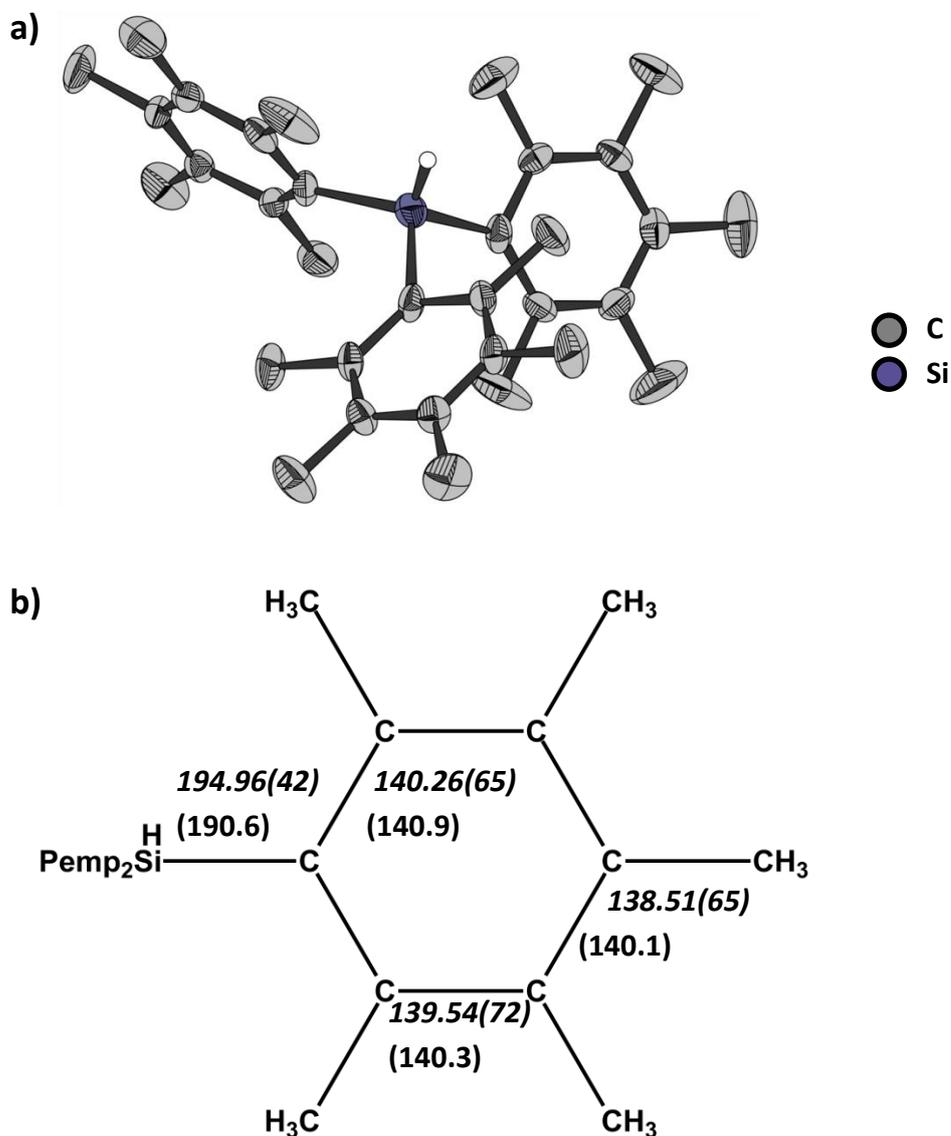


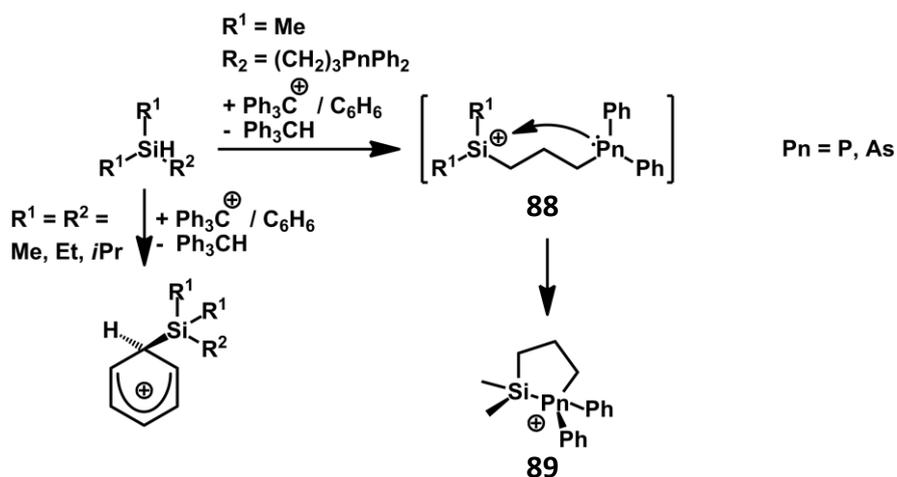
Abbildung 43. a) Molekülstruktur von **87** im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die H-Atome mit Ausnahmen des Si-H sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt). b) Vergleich ausgewählter Bindungslängen in pm und Bindungswinkel (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, im Klammern: berechnete Bindungslängen (B3LYP/6-31G(d))).

Die Bindungslängen befinden sich in den erwarteten Bereichen und sind in guter Übereinstimmung mit der berechneten Struktur von **87**.

Auf den ersten Blick scheint die Reaktion analog zu der Wasserstoffaktivierung durch isolobale Boran-Phosphan-Paare zu verlaufen, die schon in der Einleitung beschrieben wurde (1.2.1). Es konnte bei diesem System jedoch keine Reversibilität festgestellt werden. Für Studien der Reaktion bezüglich Mechanismus und Reaktionsenthalpie wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt (3.10.6).

3.9 Intramolekulare silylkationische Lewispaare

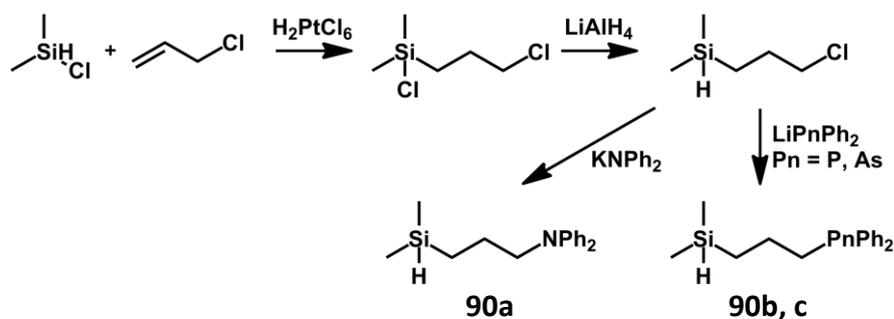
Wie bereits beschrieben, neigen Trialkylsilylkationen dazu, Solvenzkomplexe zu bilden (3.1). Eine mögliche Strategie dies zu verhindern ist es, die relativ kleinen Alkylsubstituenten durch sterisch sehr viel anspruchsvollere Arylsubstituenten zu ersetzen (3.8.1). Eine weitere Möglichkeit eine Koordination von einem Solvenzmolekül zu verhindern ist es, einen stärkeren, intramolekularen Donor anzubieten. Als hierfür geeignet haben sich funktionelle Gruppe mit einem Gruppe 15 Element herausgestellt (Schema 89).



Schema 89. Unterschiedliche Reaktivität von Silylkationen mit und ohne intramolekularer Donorgruppe.

Durch die intramolekulare Donorfunktion kommt es zu einer sofortigen Cyclisierung. Zur Bestimmung der Stärke der intramolekularen Si-Pn-Bindung wurden quantenchemischen Rechnungen für die Kationen **88** und **89** (Pn = N, P, As) durchgeführt (3.10.7).

Die Entsprechenden Vorläuferverbindungen waren über dreistufige Reaktionssequenzen zugänglich (Schema 90).



Schema 90. Synthese der Vorläuferverbindungen 90 (a = N, b = P, c = As).

Durch Umsetzung der Verbindungen **90b** und **90c** mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat in Benzol bei Raumtemperatur konnten die entsprechenden Kationen **89b** und **89c**, die am besten als cyclische Oniumionen zu beschreiben sind, erhalten werden. Im Falle des Amins **90a** resultierte eine Produktmischung, die aller Wahrscheinlichkeit nach das Produkt **89a** enthielt, aber auch noch weitere Verbindungen die sich allen Charakterisierungsversuchen entzogen. Die Ionisierung von **90b** und **90c** durch Tritylkation geht mit einer Tieffeldverschiebung im ^{29}Si NMR Spektrum von $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 37.9$ für **90b** \rightarrow **89b** (Pn = P) und $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 45$ für **90c** \rightarrow **89c** (Pn = As) einher (Abbildung 44).

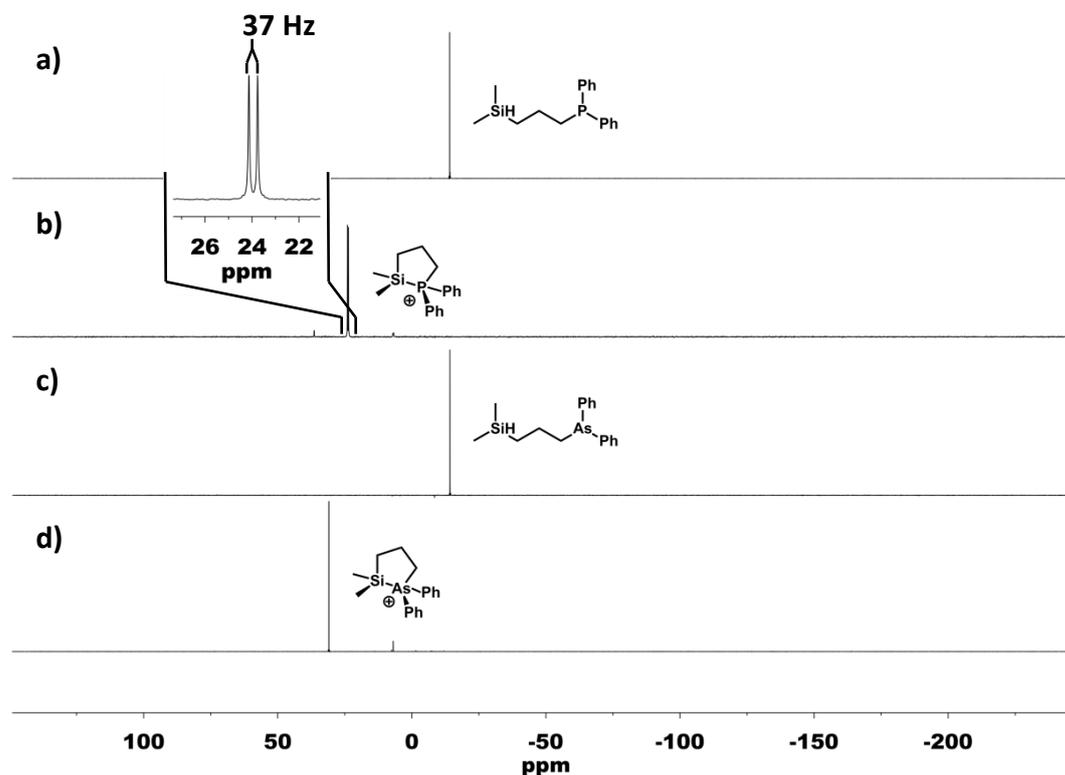


Abbildung 44. a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 90b. b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 89b. c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 90c. d) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) von 89c.

Außerdem ist das Signal im ^{29}Si NMR Spektrum von **89b** aufgrund der Kopplung zum ^{31}P -Kern zu einem Duplett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiP}} = 37$ Hz aufgespalten. Dieser Wert ist ungewöhnlich klein für eine $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante, jedoch trotzdem das stärkste Indiz für die cyclische Form dieser Kationen, da in der Vorläuferverbindung **90b** keine solche Kopplung beobachtet werden kann. Außerdem konnte für das Tetrakis(trimethylsilyl)phosphoniumion, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{P}^+$, eine noch kleinere Kopplungskonstante beobachtet werden ($^1J_{\text{SiP}}((\text{Me}_3\text{Si})_4\text{P}^+) = 27.5$ Hz).⁹⁷

Aufgrund der extrem schnellen Quadropolrelaxation des ^{75}As -Kerns und der damit einhergehenden Verbreiterung der NMR Signale war es nicht möglich ^{75}As NMR chemische Verschiebungen von **89c** oder **90c** zu bestimmen. Es konnten jedoch ^{31}P NMR chemische Verschiebungen von **89b** und **90b** gemessen werden. Auch hier tritt,

bei Ionisierung durch Tritylkation, eine Tieffeldverschiebung des Signales ein, allerdings nur um $\Delta\delta^{31}\text{P} = 10.6$ (Abbildung 45).

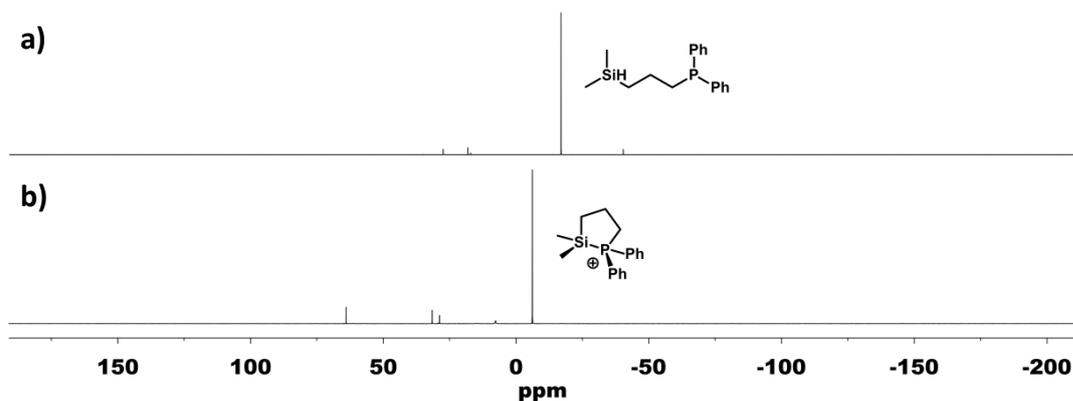


Abbildung 45. a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (202 MHz, 305 K, C_6D_6) von **90b**. b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (202 MHz, 305 K, C_6D_6) von **89b**.

Insgesamt kann gesagt werden, dass die Strategie zur Verhinderung einer Solvenzkoordination durch einen intramolekularen Donor zwar erfolgreich war, dass die Kationen dadurch aber derart stark stabilisiert sind, dass sie einiges ihrer Reaktivität einbüßen. So reagiert Phosphoniumion **89b** beispielsweise weder mit Wasserstoff, noch mit CO_2 .

Bei dem Versuch Kation **89b** in Form seines dodecachloro-*closo*-dodecaborates zu kristallisieren, wurde **90b** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ in *ortho*-Dichlorbenzol umgesetzt. Die zügige Entfärbung des Reaktionsgemisches war durch das unmittelbare Präzipitieren eines farblosen Feststoffes gefolgt. Dieser Feststoff wurde in Acetonitril gelöst und es konnten nach 3 Tagen bei -15°C farblose Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristall Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren. Hier zeigte sich ein überraschendes Bild. Statt $\text{89b}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ wurde ein Trityladdukt von **89b**, $\text{89bCPh}_3[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$, erhalten (Abbildung 46).

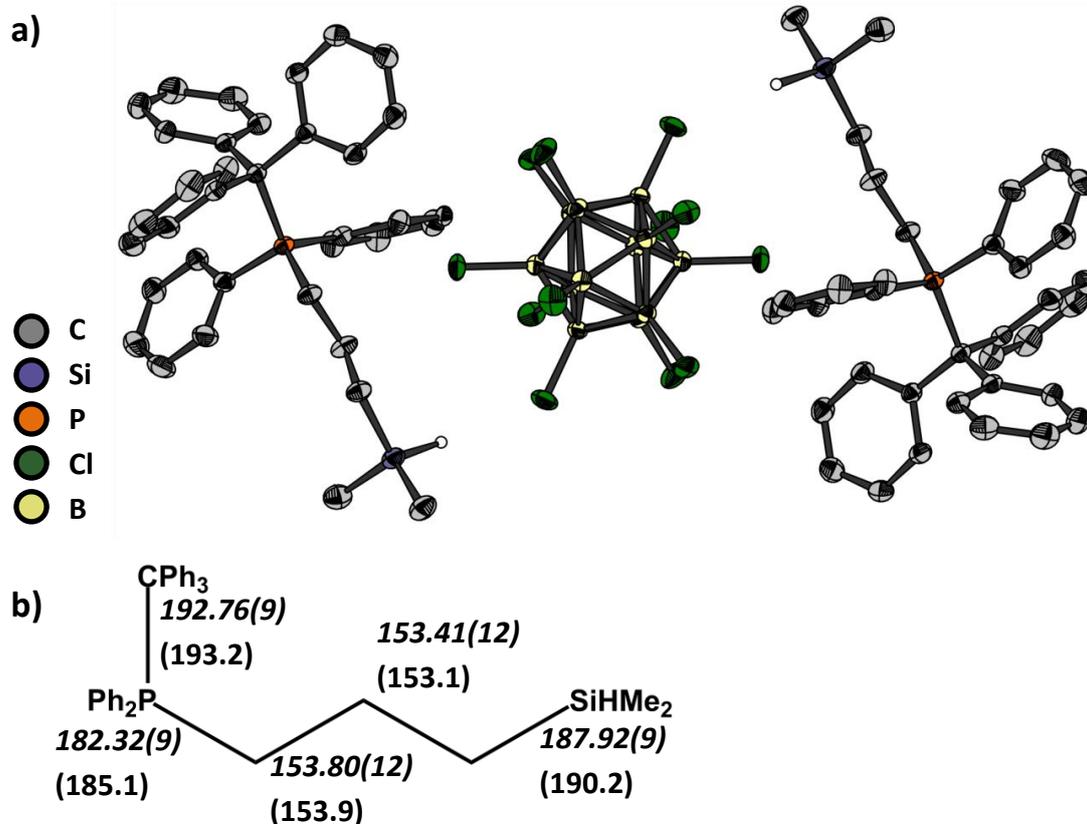
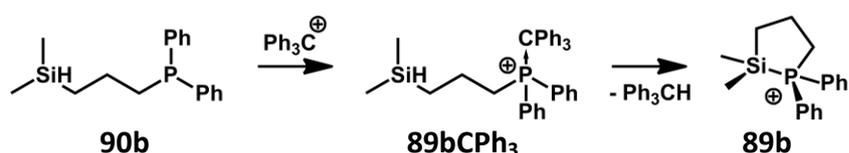


Abbildung 46. a) Struktur des Ionenpaares von $89bCPh_3[B_{12}Cl_{12}]$ im Kristall (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75%, die H-Atome mit Ausnahmen des Si-H sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt). b) Vergleich ausgewählter Bindungslängen in pm (kursiv: Bindungslängen aus der Kristallstruktur, in Klammern: berechnete Bindungslängen (B3LYP/6-311+G(d,p))).

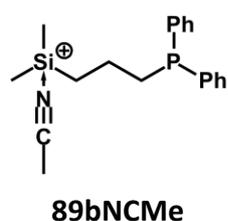
Dieses Ergebnis gibt also einen wichtigen Einblick in den Ablauf der Ionisierungsreaktion von Silan **90b** mit Ph_3C^+ . Der Grund, dass Addukt **89bCPh₃** anstatt des cyclischen Phosphoniumions **89b** erhalten wurde, hängt aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Tatsache zusammen, dass das Addukt **89bCPh₃** in Form seines Dodecachloro-*closo*-dodecaborates unlöslich in *ortho*-Dichlorbenzol ist. Es ist anzunehmen, dass es im ersten Schritt der Reaktion von Silan **90b** mit Ph_3C^+ generell zu einer Adduktbildung kommt. Dieses Addukt, **89bCPh₃**, stellt jedoch nur ein

Intermediat dar, das bei Raumtemperatur langsam und irreversibel in einer Hydridtransferreaktion zu Phosphoniumion **89b** reagiert (Schema 91).



Schema 91. Reaktion von **90b** mit Ph_3C^+ zu **89bCPh₃** und **89b** + Ph_3CH

Dadurch, dass **89bCPh₃**[$\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$] unmittelbar nach Bildung ausfiel und danach in Acetonitrillösung bei -15°C gelagert wurde, kam es zu keiner Weiterreaktion. Nachdem eine Acetonitrillösung von **89bCPh₃** jedoch über mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert wurde, konnten im ^1H und ^{13}C NMR Spektrum Signale beobachtet werden, die auf die Bildung von Triphenylmethan hindeuteten ($\delta^1\text{H} = 5.60$; $\delta^{13}\text{C} = 57.5$). Es konnte jedoch nicht die Bildung des cyclischen Phosphoniumion **89b** beobachtet werden. Stattdessen wurde eine Spezies mit einer ^{31}P NMR chemischen Verschiebung von $\delta^{31}\text{P} = 22.2$ beobachtet. Ob es sich bei dieser Verbindung um das offenkettige Acetonitriladdukt **89bNCMe** handelt, wie es zu vermuten wäre, konnte nicht abschließend geklärt werden.



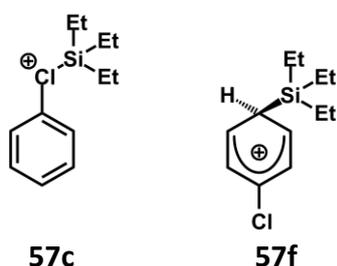
3.10 Quantenchemische Untersuchungen

Alle quantenmechanischen Rechnungen wurden mit den Gaussian 03 Revision D.02^{98a} und Gaussian 09 Revision B.01^{98b} Programmpaketen durchgeführt. Um abzusichern, dass es sich bei einer optimierten Struktur jeweils um ein lokales Minimum (Edukt, Produkt, Intermediat), beziehungsweise um ein lokales Maximum (Übergangszustand) handelt, wurde anschließend an die Geometrieoptimierung eine Frequenzanalyse durchgeführt. Minima wurden dabei durch die Abwesenheit von imaginären Schwingungen identifiziert, während Maxima immer eine imaginäre Schwingung aufwiesen. Alle Übergangszustände wurden darüber hinaus mit den entsprechenden Edukten und Produkten in Verbindung gebracht und abgesichert, indem IRC-Rechnungen (intrinsic reaction coordinate) durchgeführt wurden.

Für die meisten Geometrieoptimierungen, sowie Berechnungen von NMR chemischen Verschiebungen und UV-Vis-Spektren wurden DFT-Rechnungen mit Beckes drei-parameter Hybridfunktional mit der LYP-Korrelation (B3LYP) durchgeführt.^{99a-c} Für Geometrieoptimierungen wurden Popels 6-31G(d), 6-311G(d,p) und 6-311+G(d,p) Basissätze verwendet.^{99d-h} In Fällen in denen Dispersionswechselwirkung eine wichtige Rolle spielen, wurden die Geometrieoptimierungen mit den M05-X oder M06-2X Funktionalen durchgeführt.^{99i-j} In einigen Fällen, wie zum Beispiel für die Silylareniumionen **57a**, **57b** und **58b**, lieferten die Geometrieoptimierungen mit dem B3LYP-Funktional inadäquate Ergebnisse. Hier wurden zusätzlich ab-initio-Rechnungen auf MP2-Niveau durchgeführt.^{99k-o} Zur Berechnung von NMR chemischen Verschiebungen wurde das B3LYP Funktional in Kombination mit den Basissätzen 6-311G(2d,p),^{99d-h} oder IGLO III^{99p} und der GIAO-Methode^{99p-u} verwendet.

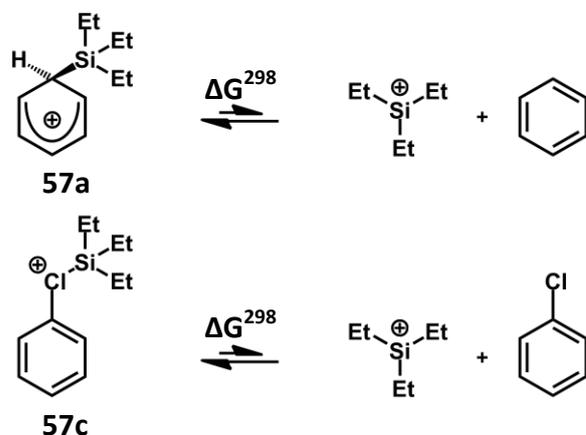
3.10.1 Trialkylsilylareniumionen und Trialkylsilylchloroniumionen

Eine Frage die es in Bezug auf die Silylchloroniumionen **57c** und **58c** als erstes zu klären gilt ist, ob die angenommene chloroniumartige Struktur **57c** tatsächlich energetisch günstiger ist, gegenüber einer areniumartigen Struktur **57f**.



Hierbei zeigte sich, dass die berechnete Struktur von **57c** (B3LYP / 6-311+G(d,p)) in der Tat um $\Delta E = 17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 24.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) energetisch günstiger ist als **57f**.

Bei den Silylareniumionen **57a**, **57b** und **58b**, sowie bei den Silylchloroniumionen **57c** und **58c** ist anzunehmen, dass sie in Lösung im chemischen Gleichgewicht mit den unkoordinierten Silyliumionen stehen und das koordinierte Solvenzmolekül entsprechend ständig ausgetauscht wird. Es wäre hier von großem Interesse die Komplexierungsenergien für diese Verbindungen zu kennen. Diese Energie entspricht der Differenz zwischen dem Areniumion, beziehungsweise Chloroniumion und der Summe aus den Energien von Silyliumion und Solvenzmolekül (Schema 92).



Schema 92. Gleichgewicht zwischen Solvenzkomplex und freiem Silyliumion bei den Kationen 57a und 57c.

Die Berechnungen wurden jeweils für das Triethylsilylkation durchgeführt und es werden hier die freien Reaktionsenthalpien ΔG^{298} betrachtet (Tabelle 8).

Tabelle 8. Freie Enthalpien ΔG^{298} (in kJ mol^{-1}) der Lösungsmittelkomplexe 57a und 57c entsprechend der Reaktionen in Schema 92.

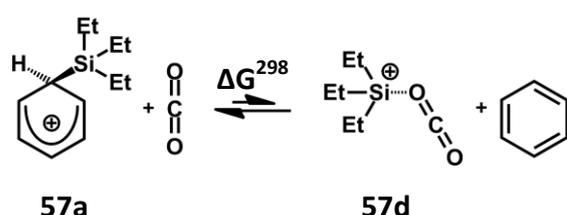
Methode und Basissatz	57a	57c
B3LYP / 6-311+G(d,p)	-9.6	-20.9
M05-2X / 6-311+G(d,p)	-51.2	-46.4
M06-2X / 6-311+G(d,p)	-52.4	-51.1
MP2 / 6-311+G(d,p)	-66.3	-68.3

Negative Werte bedeuten, dass die Komplexierungsreaktionen exergonisch sind, und dass das Gleichgewicht damit stark auf der Seite der Lösungsmittelkomplexe liegt. Es fällt jedoch auch die große Streuung der Werte auf. Wahrscheinlich wird die Wechselwirkung zwischen dem kationischen Siliciumatom und dem Solvenzmolekül durch das B3LYP-Dichtefunktional unterschätzt, wohingegen in der MP2-Rechnung diese Wechselwirkung überschätzt wird.¹⁰⁰ Die Rechnungen mit den M05-2X- und

M06-2X-Dichtefunktionalen dürften hier die verlässlichsten Werte liefern. Es ist außerdem zu beachten, dass die Beiträge der Entropie bei quantenchemischen Rechnungen in der Gasphase, in der Regel überschätzt werden. Daher wurden zusätzlich Rechnungen bei einem Druck von $p = 1371.94$ bar durchgeführt (M06-2X/6-311+G(d,p)), um diesen Fehler zu korrigieren. Der angewendete Druck wird in der Literatur als besonders geeignet für die Beschreibung von wässrigen Lösungen beschrieben.¹⁰¹ Da die fluorophile Phase der Benzollösung von **57a**[B(C₆F₅)₄] ähnlichen Eigenschaften wie das sehr polare Lösungsmittel Wasser aufweisen dürfte, wurde vom selben Druck ausgegangen. Hierbei wird, wie zu erwarten, ein negativerer Wert von $\Delta G^{298} = -70.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Es zeigt sich in diesem Beispiel also, dass die für die Gasphase berechneten Werte für ΔG^{298} nicht unmittelbar auf Reaktionen in der kondensierten Phase übertragbar sind. Ein Fehler der durch die überschätzten Beiträge der Entropie in der Gasphase zustande kommt, ist stets zu berücksichtigen. Des Weiteren wurde zum Vergleich die Stärke der Komplexierung im literaturbekannten Komplex **45** berechnet. Dieser ist ein Addukt aus Tris(pentafluorphenyl)boran **40a** und 2,6-Lutidin **46a**, von welchem bekannt ist, dass es molekularen Wasserstoff aktivieren kann und bei Raumtemperatur im chemischen Gleichgewicht mit der freien Lewissäure und Base vorliegt (Schema 32). Hier wurde eine Energie von $\Delta G^{298} = 20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet (M06-2X/6-311+G(d,p)). Dies ist eine wesentlich geringere Energie, als im untersuchten Silylareniumion **57a** und Silylchloroniumion **57c**.

3.10.2 CO₂-Aktivierung durch Trialkylsilylareniumionen

Wie bereits erwähnt (3.3), ist anzunehmen, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Areniumion und einem CO₂-Addukt existiert (Schema 93). Dieses Gleichgewicht wurde zunächst am Beispiel des Triethylsilylkations näher untersucht.



Schema 93. Gleichgewicht zwischen 57a und 57d.

Auch bei dieser Reaktion wird wieder die freie Enthalpie ΔG^{298} betrachtet (Tabelle 9).

Tabelle 9. Freie Enthalpien ΔG^{298} (in kJ mol⁻¹) der Gleichgewichtsreaktion zwischen 57a und 57d entsprechend der Reaktionen in Schema 93.

Methode und Basissatz	ΔE	ΔG^{298}
B3LYP / 6-311+G(d,p)	35.4	16.5
M05-2X / 6-311+G(d,p)	62.1	37.6
MP2 / 6-311+G(d,p)	72.6	50.6

Obwohl die berechneten Energien durchaus signifikant voneinander abweichen, zeigt die Tatsache, dass immer Energien mit $\Delta G^{298} > 0$ erhalten werden, dass das Gleichgewicht der Reaktion (Schema 93) zum überwiegenden Teil auf der Seite des Areniumions **57a** liegt. Hier muss allerdings beachtet werden, dass es sich um Rechnungen für die Gasphase handelt und die entropischen Beiträge, aller Wahrscheinlichkeit nach, überschätzt werden.

Für dieses vorgeschobene Gleichgewicht in der CO₂-Aktivierung kann eine Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 7 berechnet werden:

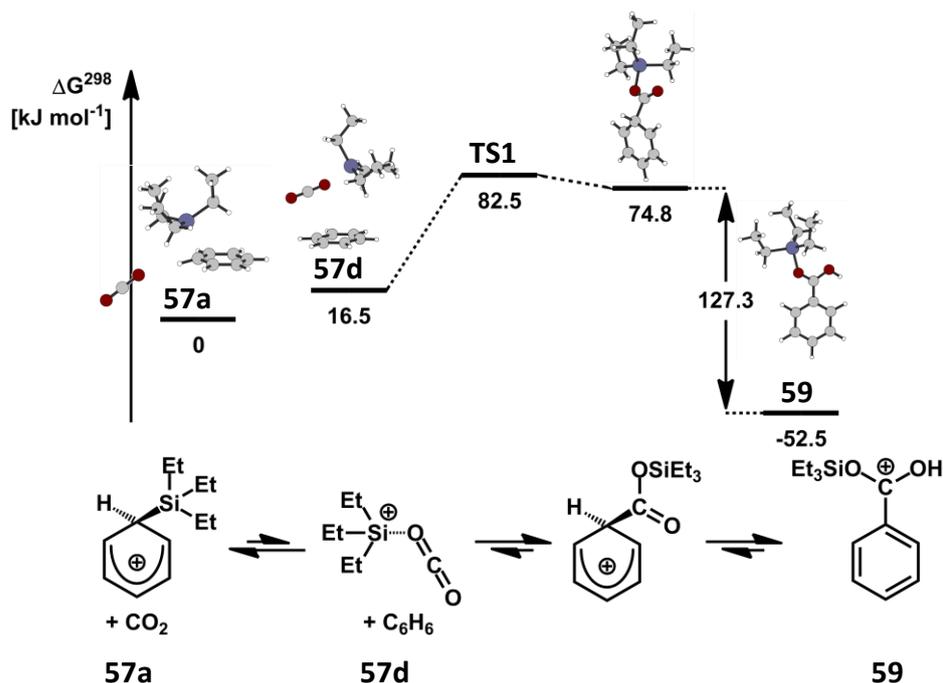
$$K = e^{-\frac{\Delta G^{298}}{R T}} \quad (7)$$

Tabelle 10. Gleichgewichtskonstante K (bei 298 K) für die Reaktion zwischen 57a und 57d entsprechend der Reaktionen in Schema 93.

Methode und Basissatz	K
B3LYP / 6-311+G(d,p)	$1.28 \cdot 10^{-3}$
M05-2X / 6-311+G(d,p)	$2.57 \cdot 10^{-7}$
MP2 / 6-311+G(d,p)	$1.35 \cdot 10^{-9}$

Diese enorm kleinen Gleichgewichtskonstanten bestätigen die Annahme, dass das Gleichgewicht fast ausschließlich auf der Seite des Areniumions **57a** liegen muss.

Um die gesamte CO₂-Aktivierungsreaktion näher zu untersuchen, wurden die Strukturen der Edukte, der Produkte und alle relevanten Intermediate für die Reaktion von **57a** mit CO₂ optimiert. Auch die Lage des Übergangszustandes für die Carboxylierung des Benzolringes konnte lokalisiert werden (Schema 94).



Schema 94. Relative freie Enthalpien der Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes von **57a** mit CO_2 (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau für $[\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}]^+$, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben).

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, dass die Reaktion von **57a** mit CO_2 zu Benzylkation **59** exergonisch verläuft, mit einer Reaktionsenthalpie von 52.5 kJ mol^{-1} . Obwohl, wie schon erwähnt, die Bildung des CO_2 -Adduktes **57d** energetisch gegenüber dem Areniumion **57a** nicht begünstigt ist, ist die Energiebarriere zu **TS1** mit 66.0 kJ mol^{-1} klein genug, dass die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen kann. Es wird dabei zunächst ein Wheland-Intermediat gebildet, aus dem dann durch eine formale 1,3-Protonenwanderung das Produkt hervorgeht. Hierbei deuten quantenchemische Untersuchungen darauf hin, dass die Protonenwanderung nicht intramolekular abläuft, sondern möglicherweise solvenzmoderiert ist. Die hohe Exothermie dieses letzten Schrittes ist mit einem Energiegewinn von $127.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ die Triebkraft der Reaktion und macht sie irreversibel. Bei einer genaueren Betrachtung des Übergangszustandes **TS1** zeigen sich einige Ähnlichkeiten zu dem von Erker und Grimme und Mitarbeitern beschriebenen Übergangszustand für die CO_2 -Aktivierung

durch das frustrierte intramolekulare Boran Phosphan Paar **43a** (Schema 31) (Abbildung 47).

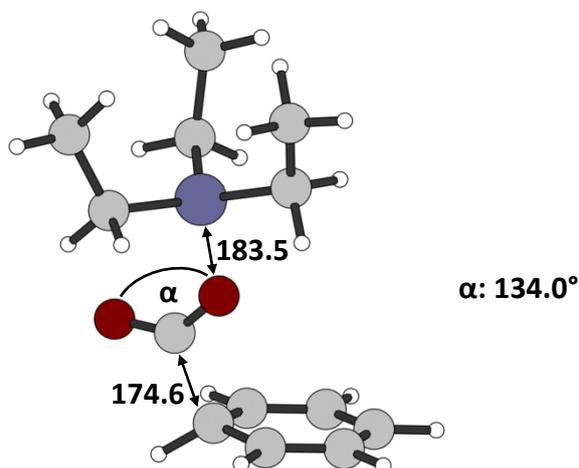
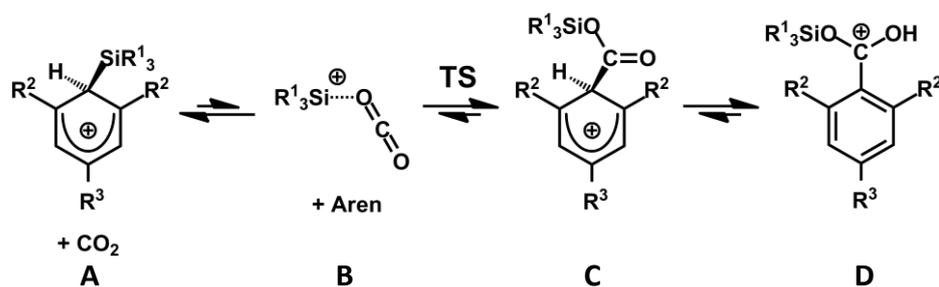


Abbildung 47. Berechneter Übergangszustand TS1 für die Reaktion von **57a** mit CO₂ nach Schema 94 (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau, Bindungslängen in pm).

Es wird konzentriert die Bindung vom Lewisbasenzentrum zum Kohlenstoffatom des CO₂ und die Bindung vom Sauerstoffatom des CO₂ zum Lewissäurezentrum ausgebildet. Es handelt sich bei dem Übergangszustand **TS1** für die CO₂-Aktivierung durch **57a** um einen späten Übergangszustand, der energetisch und geometrisch stark der Produktseite ähnelt.

Zum Vergleich wurden auch von den anderen, untersuchten CO₂-Aktivierungen alle relevanten Edukte, Intermediate, Produkte und Übergangszustände optimiert. Hier zeigt sich stets dasselbe Bild. Das CO₂-Addukt ist energetisch ungünstiger als das Areniumion, der Übergangszustand ist energetisch gesehen plausibel für eine Reaktion bei Raumtemperatur und der finale Schritt geht mit einem starken Energiegewinn einher (Schema 95) (Tabelle 11).



Schema 95. Allgemeiner Reaktionsmechanismus der CO_2 -Aktivierung durch Silylareniumionen.

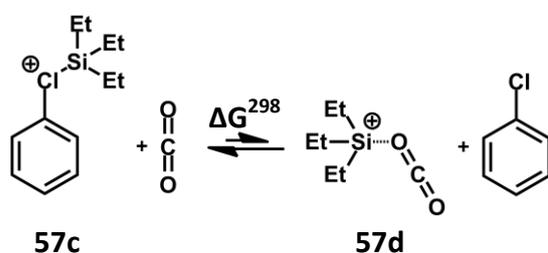
Tabelle 11. Freie Enthalpien ΔG^{298} (in kJ mol^{-1}) der Reaktionen nach Schema 95 (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben).

$R^1 / R^2 / R^3$	A	B	TS	C	D
$R^1 = \text{Et}$ $R^2 = \text{H}$ $R^3 = \text{H}$	0	16.5	82.5	74.8	-52.5
$R^1 = \text{Et}$ $R^2 = \text{H}$ $R^3 = \text{Me}$	0	34.0	77.1	64.9	-44.1
$R^1 = \text{Et}$ $R^2 = \text{Me}$ $R^3 = \text{Me}$	0	28.5	50.8	27.7	-24.3
$R^1 = i\text{Pr}$ $R^2 = \text{H}$ $R^3 = \text{Me}$	0	15.1	66.4	56.0	-53.3
$R^1 = i\text{Pr}$ $R^2 = \text{Me}$ $R^3 = \text{Me}$	0	-0.1	28.4	7.8	-38.8

Durch die quantenmechanischen Untersuchungen konnte hier also ein plausibler Mechanismus aufgezeigt werden. Dieser ist im Einklang mit allen experimentellen Beobachtungen.

3.10.3 CO₂-Aktivierung durch Trialkylsilylchloroniumionen

Bei den quantenchemischen Untersuchungen zur CO₂-Aktivierung durch Silylchloroniumionen erkennt man ein bereits bekanntes Bild (3.10.2). Auch hier ist ja anzunehmen, dass die Chloroniumionen mit einem CO₂-Addukt in einem Gleichgewicht stehen (3.4). Diese Gleichgewicht wurde, wie schon zuvor, zunächst am Beispiel des Triethylsilylkations intensiver untersucht (Schema 96).



Schema 96. Gleichgewicht zwischen 57c und 57d.

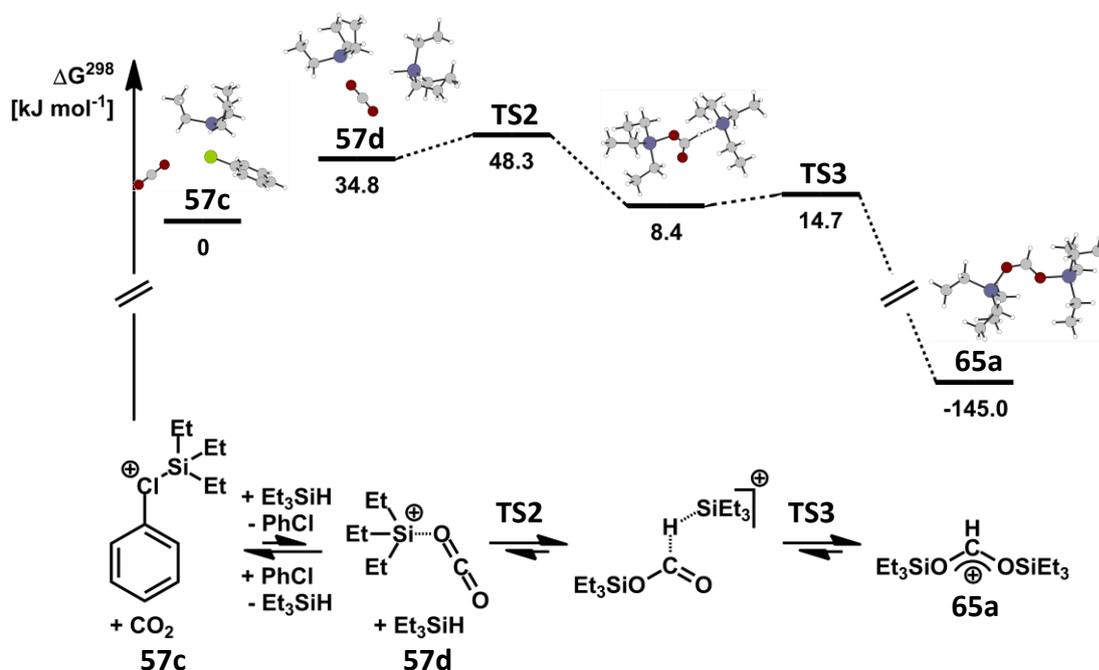
Es wird hier wieder die freie Enthalpie der Reaktion betrachtet (Tabelle 12).

Tabelle 12. Freie Enthalpien ΔG^{298} (in kJ mol^{-1}) der Gleichgewichtsreaktion zwischen 57c und 57d entsprechend der Reaktionen in Schema 96.

Methode und Basissatz	ΔE	ΔG^{298}
B3LYP / 6-311+G(d,p)	43.6	31.7

Energetisch gesehen ist das CO₂-Addukt in diesem Falle fast doppelt so ungünstig wie im Falle des Areniumions **57a** (3.10.2). Für diese Gleichgewichtsreaktion ergibt sich nach Gleichung 6 eine Gleichgewichtskonstante von $K = 2.8 \cdot 10^{-6}$. Jedoch sollte auch hier beachtet werden, dass die Entropiebeiträge bei diesen Rechnungen, da sie für die Gasphase durchgeführt wurden, überschätzt werden.

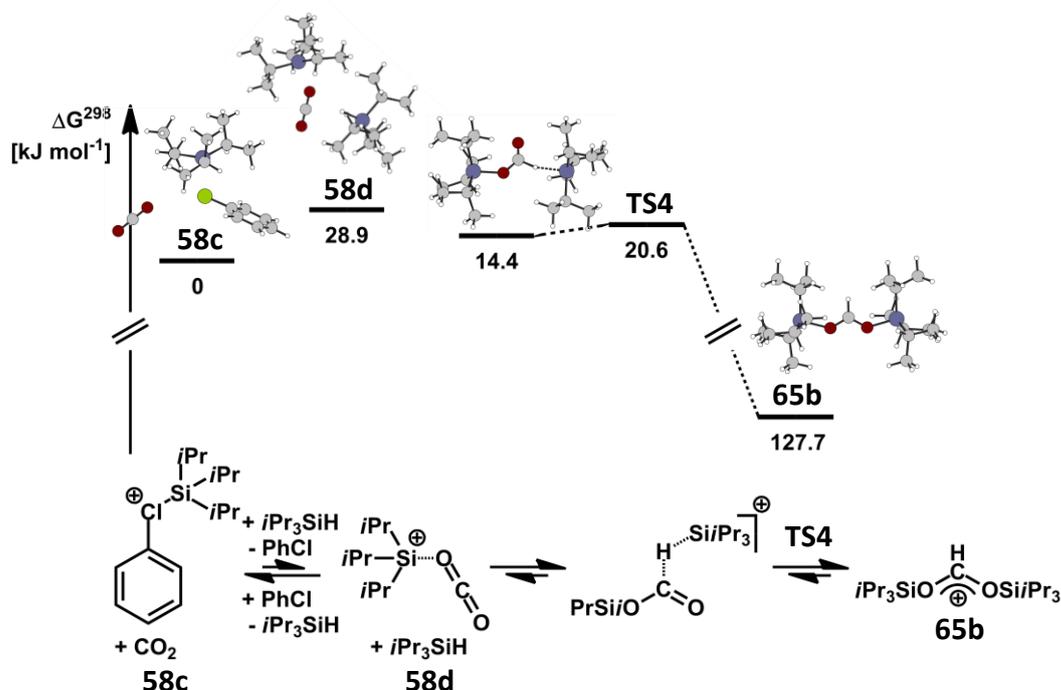
Für weitere Untersuchungen wurden auch hier alle relevanten stationären Punkte der Reaktionsfolge von **57c** mit CO_2 und Et_3SiH bestimmt (Schema 97).



Schema 97. Relative freie Enthalpien der Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes von **57c** mit CO_2 und Et_3SiH (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau für $[\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{ClO}_2\text{Si}_2]^+$, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben).

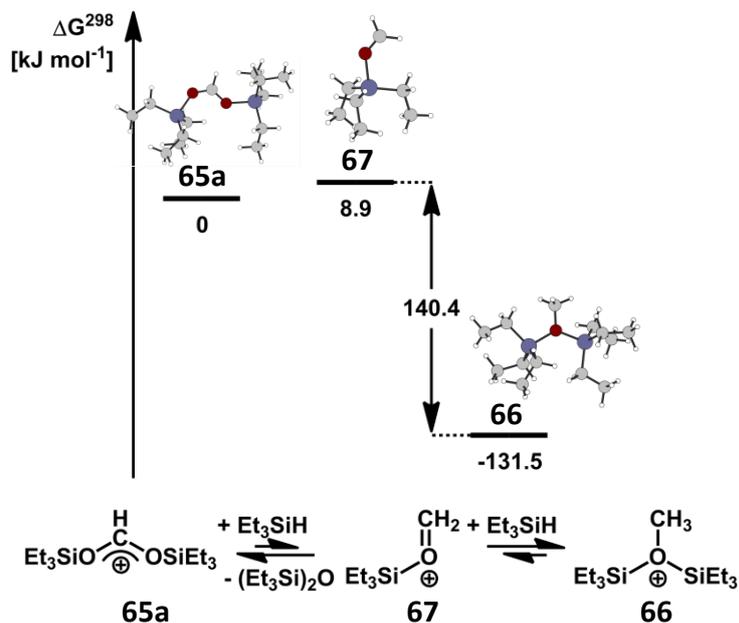
Es zeigt sich ein ähnliches Bild, wie bei der CO_2 -Aktivierung durch die Silylareniumionen (Schema 94). Das CO_2 -Addukt **57d** reagiert in einem quasi konzertiert verlaufenden Schritt, in einer hydrosilylierungsartigen Reaktion mit einem Triethylsilanmolekül. Es konnte hier zwar ein hochliegendes Intermediat zwischen **TS2** und **TS3** lokalisiert werden, dieses ist aber von der Produktseite nur durch eine Barriere von $\Delta G^{298} = 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ getrennt, so dass anzunehmen ist, dass es unter den experimentellen Bedingungen extrem kurzlebig ist und nicht beobachtet werden kann. Der letzte Schritt geht mit einem Energiegewinn von $159.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ einher und macht die Reaktion dadurch faktisch irreversibel. Für die Reaktion von **58c** mit CO_2

und $i\text{Pr}_3\text{SiH}$ konnten analoge stationäre Punkte lokalisiert werden. Die Reaktion verläuft nach einem ähnlichen Mechanismus (Schema 98).



Schema 98. Relative freie Enthalpien der Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes von **58c** mit CO_2 und $i\text{Pr}_3\text{SiH}$ (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau für $[\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{Si}_2]^+$, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben).

Eine weitere Reaktion von **65a** mit zwei Äquivalenten von Triethylsilan konnte für die Triisopropylverbindung **65b** nicht beobachtet werden. Die relevanten stationären Punkte wurden entsprechend nur für **65a** + 2 Et_3SiH berechnet (Schema 99).



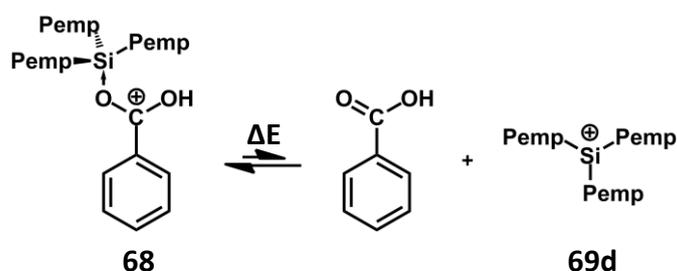
Schema 99. Relative freie Enthalpien des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes von **65a** mit 2 Et_3SiH (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau für $[\text{C}_{25}\text{H}_{63}\text{O}_2\text{Si}_4]^+$, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben).

Für diese Reaktion ergibt sich, dass der erste Schritt zur Bildung von **67** und Hexaethyldisiloxan leicht endergonisch verläuft, was jedoch von dem starken Energiegewinn im finalen Schritt ($\Delta G^{298} = 140.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) kompensiert wird. Der Gesamtenergiegewinn der Reaktion von **65a** mit 2 Et_3SiH beträgt $\Delta G^{298} = 131.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Insgesamt werden die CO_2 -Aktivierungsreaktionen alle stark exergonisch berechnet, was die experimentellen Befunde von irreversiblen Reaktionen untermauert.

3.10.3 Untersuchungen zu einer möglichen katalytischen CO₂-Aktivierung durch das Tris(pentamethylphenyl)silyliumion

Im Rahmen dieser Arbeit, wurden verschiedene Strategien für eine katalytische CO₂-Aktivierung untersucht (3.5). Leider konnte jedoch keine CO₂-Aktivierung erfolgreich katalytisch durchgeführt werden. Ein Ansatzpunkt der untersucht wurde ist, ob bei sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten am Siliciumatom ein Gleichgewicht zwischen dem Benzylkation **68** und freiem Silyliumion **69b** existiert (Schema 100).



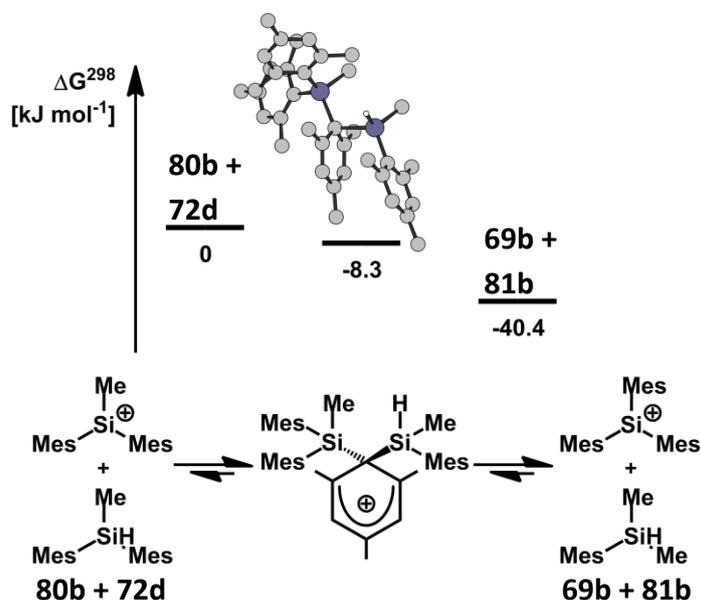
Schema 100. Gleichgewicht zwischen **68** und **69d** + PhCO₂H.

Die entsprechenden quantenchemischen Rechnungen lieferten für die Stärke der Bindung einen Wert von $\Delta E = 44.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 31.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) (B3LYP / 6-311G(d,p)). Ähnliche Werte wurden für die Gleichgewichte im Silylareniumion **57a**, und Silylchloroniumion **57c** erhalten wurden (Tabelle 8). Das Gleichgewicht der Reaktion liegt fast ausschließlich auf der Seite des Benzylkations **68**, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch eine kleine Menge Silyliumion **69d** im Reaktionsgemisch vorliegen kann.

3.10.4 Untersuchungen zum Mechanismus des Aryl-Alkyl-Austausches bei der Synthese von Triarylsilyliumionen

Wie schon zuvor beschrieben, ist davon auszugehen, dass nach der einleitenden Hydridübertragung eine Reaktion zwischen dem gebildeten Diarylalkylsilyliumion und dem noch vorhandenen Silan stattfindet (Schema 74). Hier soll nun durch quantenchemische Rechnungen untersucht werden, wie genau eine solche Reaktion ablaufen könnte und warum bei Diphenylmethylsilan **72a** und Di-*ortho*-tolylmethylsilan **72b** keine solche Reaktion zu beobachten ist.

Für quantenchemische Untersuchungen über den Mechanismus wurde das mesitylsubstituierte System gewählt. Hier wurden alle Edukte, Intermediate und Produkte der Reaktion von Dimesitylmethylsilylium **80b** mit Dimesitylmethylsilan **72d** optimiert (Schema 101). Es konnte aufgrund der Komplexität des Systems jedoch leider kein Übergangszustand für den Aryl-Alkyl-Austausch gefunden werden.



Schema 101. Relative freie Enthalpien der Reaktionskoordinate des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes von **80b** mit **72d** (berechnet auf M06-2X/6-311G(d,p) Niveau für $[\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{Si}_2]^+$, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben).

Betrachtet man die freie Enthalpie ΔG^{298} , so ist zu erkennen, dass die Substituentenaustauschreaktion exergonisch verläuft. Selbiges gilt für die Gesamtreaktion (Schema 102).

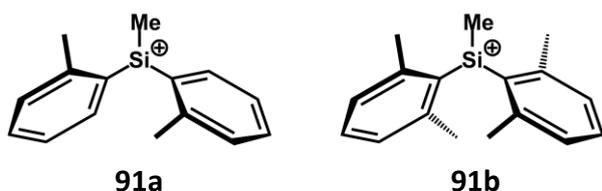


Schema 102. Reaktion von 2 **80b** mit **72d**.

Hier ergeben die Rechnungen (M06-2X/6-311G(d,p)) eine Exergonie der Reaktion von $\Delta E = -87.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = -85.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Obwohl es nicht möglich war relevante Übergangszustände zu finden, so ist die Tatsache dass die Reaktion exergonisch verläuft doch in Einklang mit den experimentellen Befunden.

Um die Frage zu klären, warum Diphenylsilan **72a** und Di-*ortho*-tolylsilan **72b** nach Ionisierung durch das Tritylkation nicht zu den entsprechenden Triarylsilylkation

reagieren, wurde das Di-*ortho*-tolylmethylsilylkation mit dem entsprechenden Xylylderivat verglichen (Abbildung 52). Obwohl diese beiden Verbindungen sich nur durch jeweils eine Methylgruppe an jedem Arylsubstituenten unterscheiden, geht **91b** eine Substituentenaustauschreaktion ein, **91a** jedoch nicht.



Wie bereits zuvor erwähnt (3.8.1) führt die Koordination eines Donormoleküls zu einer Stabilisierung des Diarylmethylkations und kann so einen Substituenten Austausch verhindern. Es wurde daher untersucht, ob Kation **91a** ein entsprechendes Arenaddukt bilden kann, wohingegen der größere sterische Anspruch der Xylylsubstituenten dies bei Kation **91b** verhindert (Abbildung 53).

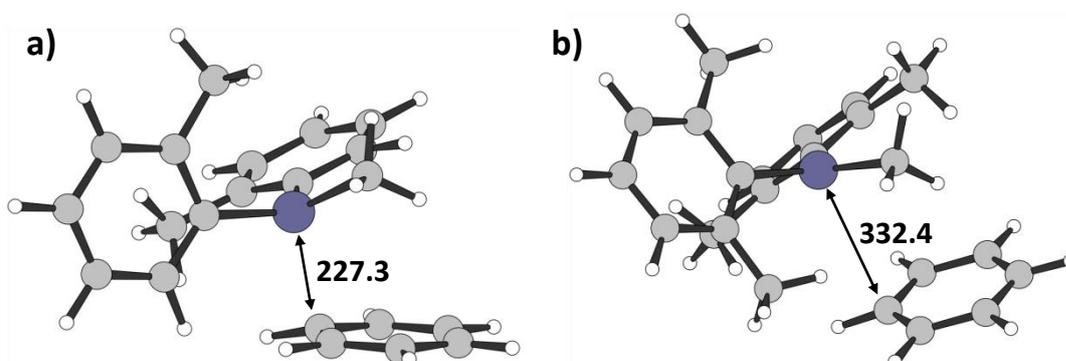


Abbildung 48. a) berechnete Struktur eines Arenadduktes von Kation **91a** (berechnet auf M05-2X/6-311+G(d,p) Niveau, Bindungslängen in pm). b) Arenaddukt von Kation **91b** (berechnet auf M05-2X/6-311+G(d,p) Niveau, Bindungslängen in pm).

Es ist deutlich zu erkennen, dass Kation **91a** in der Lage ist mit Benzol ein Areniumion zu bilden. Die berechnete Bindungsenergie beträgt hier $\Delta E = -91.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = -29.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Für Kation **91b** hingegen wird eine um nahezu den Faktor Zwei kleinere

Energie von $\Delta E = -48.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 8.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) erhalten. Im Falle des Dixylylmethylsilyliumions, **91b**, ist das Benzolmolekül also nur schwach gebunden. Diese Erkenntnis untermauert die experimentellen Beobachtungen, da schon gezeigt werden konnte, dass die Koordination eines starken Elektronendonors an das kationische Siliciumatom den Substituentenaustausch verhindert (3.8.1). Diese Überlegung ist für das Diphenylmethylsilylkation ebenfalls zutreffend, da dieses sterisch noch weniger anspruchsvoll ist. Entsprechend sollte hier die Koordination eines Benzolmoleküls mit einer höheren Bindungsenergie stattfinden.

3.10.5 Untersuchungen zu der ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung von Silyliumionen

Eine interessante und überaus diagnostische Eigenschaft der Silyliumionen **69a-j** ist ihre starke Tieffeldresonanz im ^{29}Si NMR Spektrum. Nur wenige Siliciumverbindungen können eine ähnliche, oder eine noch tiefere ^{29}Si NMR chemische Verschiebung aufweisen (Abbildung 49).

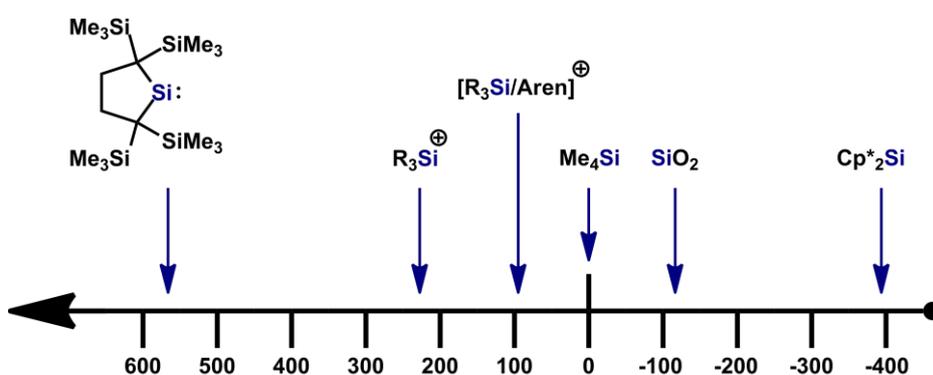


Abbildung 49. Übersicht über ^{29}Si NMR chemische Verschiebungen einer Auswahl an Verbindungen.

Die gemessenen ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen wurden zusätzlich quantenmechanisch berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Insgesamt sind die berechneten Werte in guter Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen, mit Ausnahme der ^{29}Si Verschiebung für **69j**. Es fällt jedoch auf, dass alle ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen stets zu tieffeldverschoben berechnet werden. (Tabelle 13) (Abbildung 50).

Tabelle 13. Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Kationen 69a-e und 69j.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}^{\text{b}}$	$\Delta\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc/exp}}$
69a (Xylyl ₃ Si ⁺)	229.9	239.4	9.5
69b (Mes ₃ Si ⁺)	225.3	229.6	4.3
69c (Duryl ₃ Si ⁺)	226.5	237.5	11.0
69d (Pemp ₃ Si ⁺)	216.2	223.2	7.0
69e (Tipp ₃ Si ⁺)	229.8	242.6	12.8
69j (Tipp ₂ EtSi ⁺)	244.7	285.0	40.3

a: 305 K, C₆D₆. b: berechnet auf B3LYP/IGLOIII^{99p}//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau vs. $\delta^{29}\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{Si}) = 0$ ppm.

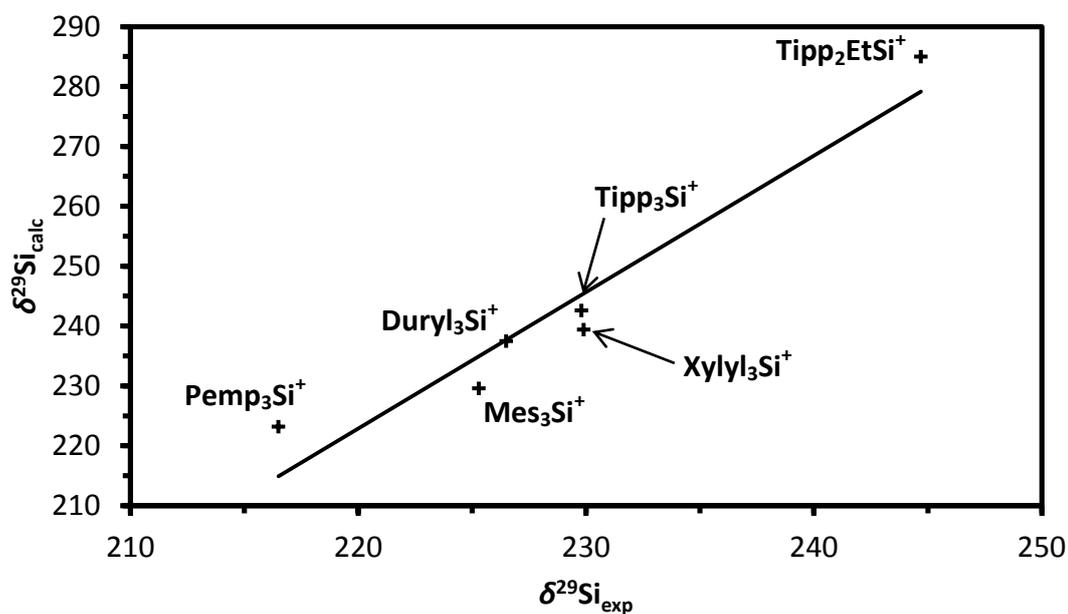


Abbildung 50. Lineare Korrelation zwischen berechneten und gemessenen ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Kationen 69a-e und 69j.

Als bester Basissatz für die Berechnung der ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Silyliumionen **69a-e** und **69j** hat sich der IGLOIII Basissatz herausgestellt.

Experimentell haben sich die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Kationen **69a-e** als nahezu lösungsmittelunabhängig herausgestellt. Einzige Ausnahme ist, wie schon beschrieben, Kation **69j** (Abbildung 39). Hierdurch ist zu erklären, wieso die berechnete ^{29}Si NMR chemische Verschiebung stark von der experimentellen abweicht. Entsprechend wurde dieser Wert in der Korrelation nicht berücksichtigt (Abbildung 50). Aufgrund der Tatsache, dass dieses Kation nur zwei sterisch anspruchsvolle Substituenten und eine kleinere Ethylgruppe trägt, wäre es vorstellbar, dass es hier zu schwachen Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen kommt. Um das weiter zu überprüfen, wurden zwei solcher Lösungsmittelkomplexe optimiert (Abbildung 51).

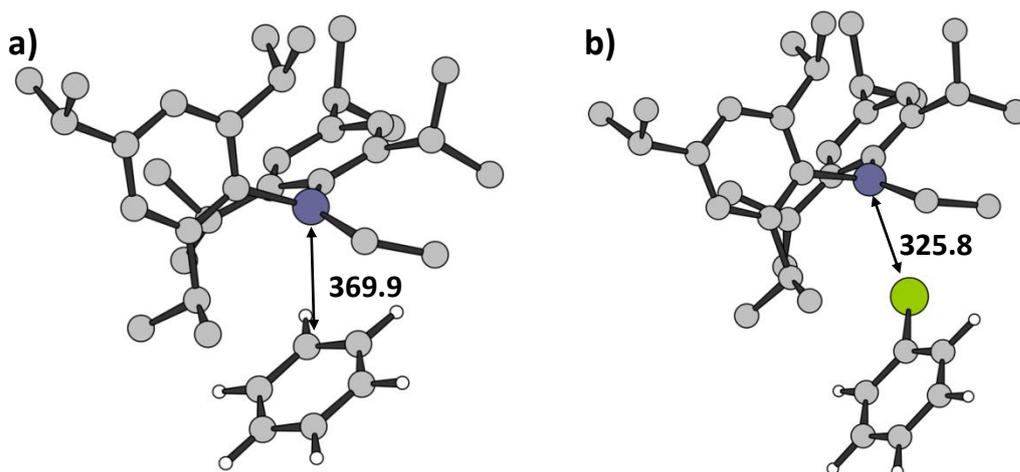


Abbildung 51. a) berechnete Struktur von Kation **69j** + C_6H_6 (berechnet auf M06-2X/6-311G(d,p) Niveau, Bindungslängen in pm, die H-Atome außer von C_6H_6 sind für eine klarer Darstellung nicht gezeigt.). b) berechnete Struktur von Kation **69j** + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (berechnet auf M06-2X/6-311G(d,p) Niveau, Bindungslängen in pm, die H-Atome außer von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ sind für eine klarer Darstellung nicht gezeigt.).

In beiden berechneten Strukturen liegt der kürzeste Kontakt zwischen dem kationischen Siliciumatom und dem Solvenzmolekül unter der Summe der Van-der-Waals-Radien⁹³ (a) SiC: 380 pm; b) SiCl: 385 pm). Zusammen mit den experimentellen Befunden über eine leicht lösungsmittelabhängige ^{29}Si NMR chemische Verschiebung

kann hier also durchaus angenommen werden, dass es in den entsprechenden Lösungen schwache Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Siliciumatom und einem Benzol-, beziehungsweise Chlorbenzolmolekül gibt. Wie schon zuvor für die Arenkomplexe von **91a** und **91b** beschrieben, kann hier die Differenz der Summe der absoluten Energien von **69j** + Solvenzmolekül und dem entsprechenden Komplex, als Bindungsenergie zwischen Lösungsmittelmolekül und Silyliumion angesehen werden. Bei dieser Betrachtung wird für den Benzolkomplex (Abbildung 55a) eine Energie von $\Delta E = -31.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 16.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) erhalten, für den Chlorbenzolkomplex (Abbildung 55b) eine Energie von $\Delta E = -51.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Wie schon zuvor erwähnt, muss im Falle der freien Enthalpien berücksichtigt werden, dass die Beiträge der Entropie in der Gasphase überschätzt werden und die Werte für G^{298} entsprechend zu groß sind. Die Komplexierungsenergien deuten an, dass es sich um Lösungsmittelkomplexe handelt was die lösungsmittelabhängigen ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen erklären würde. Entsprechend werden für diese Komplexe ^{29}Si NMR chemische Verschiebungen berechnet (B3LYP/IGLOIII//M06-2X/6-311G(d,p)), die wesentlich näher an den experimentellen Werten liegen ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}(\mathbf{69j}+\text{C}_6\text{H}_6) = 249.5$, $\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}(\text{C}_6\text{H}_6)(\mathbf{69j}) = 244.7$ / $\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}(\mathbf{69j}+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 257.0$, $\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})(\mathbf{69j}) = 240.6$).

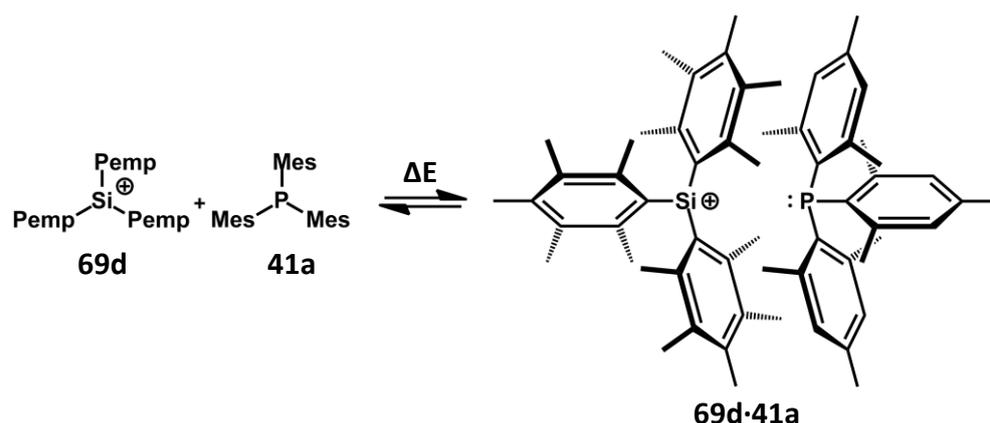
3.10.6 Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung durch das erste silylkationische frustrierte Lewispaar

Es wurden bereits viele quantenchemische Untersuchungen zu Wasserstoffaktivierungen durch frustrierte Boran-Phosphan-Paare durchgeführt.^{44, 45, 48-50}

Da Silyliumionen isolobal zu Boranen sind, liegt es zunächst nahe anzunehmen, dass die hier beobachtete Wasserstoffaktivierung (Schema 88) nach einem analogen Mechanismus abläuft.

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen konnten vor allem über zwei Sachverhalte Auskunft geben. Zum einen über die Struktur und die Stabilisierungsenergie des frustrierten Lewispaares gegenüber den unabhängigen Molekülen und zum anderen über die Thermodynamik der Reaktion.

Die Stabilisierungsenergie des FLPs entspricht hierbei der Differenz der Summe der Energien aus Silyliumion **69d** und Phosphan **41a** und dem FLP **69d·41a** (Schema 103).



Schema 103. Gleichgewicht zwischen **69d** + **41a** und **69d·41a**.

Hierbei ist es besonders wichtig, dass zur Berechnung ein Funktional verwendet wird, welches Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt. Untersuchungen von Pápai und

Mitarbeitern haben gezeigt, dass das M05-2X Funktional mit dem 6-31G(d)¹⁰³ Basissatz zufriedenstellende Ergebnisse liefert.⁹⁶

Entsprechende Berechnungen ergaben für das FLP **69d·41a** eine Stabilisierungsenergie von nur $\Delta E = -45.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta G^{298} = 16.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dieser Wert ist eher gering, vergleicht man ihn mit Werten die in der Vergangenheit für frustrierte Boran Phosphan Paare berichtet wurden ($\Delta G^{298} = -58.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ - $-100.5 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁹⁶

Bei weiteren Vergleichen fällt außerdem der, im FLP **69d·41a**, längere Abstand zwischen Säuren- und Basenzentrum auf (Abbildung 52).

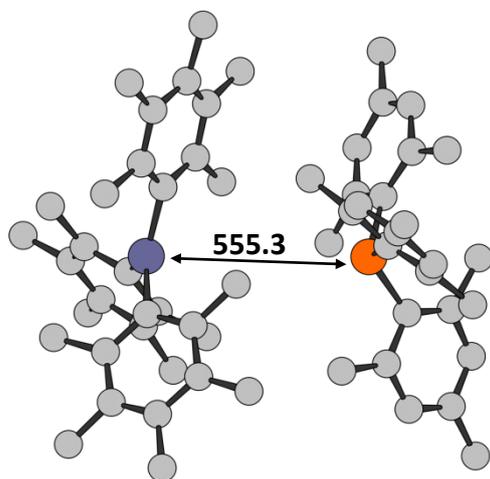
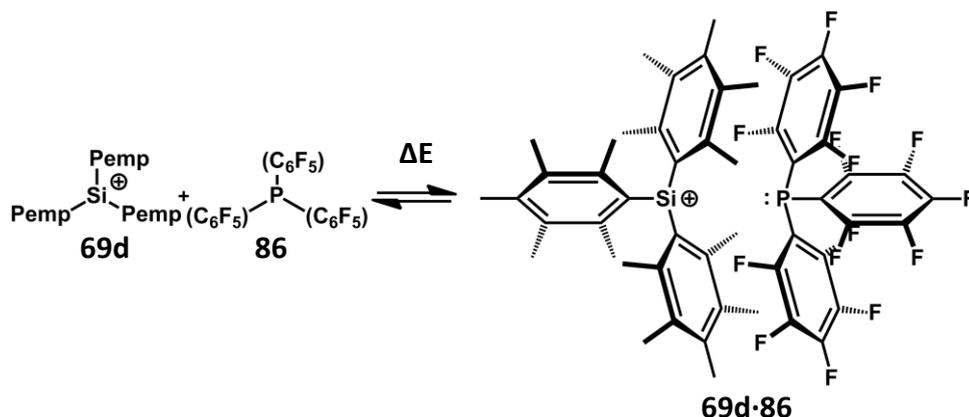


Abbildung 52. Berechnet Struktur für FLP 69d·41a (berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau, Bindungslängen in pm, die H-Atome sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt).

In den meisten intermolekularen FLPs die bislang quantenchemisch untersucht wurden, lag der Abstand zwischen Säuren- und Basenzentrum im Bereich zwischen 350 – 450 pm.⁹⁶ Dabei wurden jedoch hauptsächlich neutrale FLPs mit Bor als Lewisäurezentrum untersucht. Der größere Abstand könnte daher einfach aus der Tatsache resultieren, dass ein Siliciumatom signifikant größer ist als ein Boratom und andere Substituenten trägt. In den meisten Fällen, in denen Borane als Lewisäure zum Einsatz kommen, tragen diese fluorierte Phenylsubstituenten. Diese sind wesentlich kleiner als der Pentamethylphenylsubstituent.

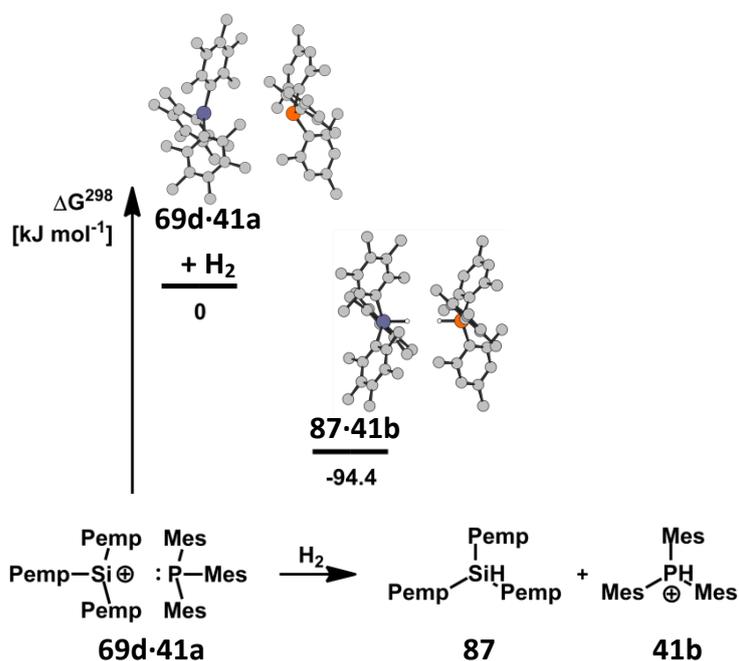
Im Vergleich zu System **69b-41a** wurde ebenfalls die Kombination von Silylium **69d** und Phosphan **86**, bei der keine Wasserstoffaktivierung beobachtet werden konnte, untersucht (Schema 104). Der berechnete Bindungsabstand von Lewisäuren- und Lewisbasenzentrum in **69d-86** beträgt 566.1 pm.



Schema 104. Gleichgewicht zwischen **69d + 86** und **69d-86**.

Wichtiger ist hier aber wiederum die Betrachtung der Differenz der Summe der Energien des Silyliumions **69d** und des Phosphan **86** gegenüber einem Komplex **69d-86**. Hier ergab sich $\Delta E = -37.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (M05-2X/6-31G(d)). Der Grund dafür, dass im System **69d-86** experimentell keine Wasserstoffspaltung beobachtet werden konnte, könnte in der wesentlich geringeren Protonenaffinität E_{PA} des elektronenärmeren Phosphans **86** liegen ($E_{PA}(\mathbf{86}) = 834.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{PA}(\mathbf{41a}) = 1058.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Protonenaffinität der Lewisbase und die Hydridaffinität der Lewisäure können als die bestimmenden Größen der Exothermie der Reaktion angesehen werden.

Die Reaktion von **69d-41a** mit Wasserstoff wurde entsprechend weitergehend untersucht. Hierbei ist vor allem der Energiegewinn interessant (Schema 105).



Schema 105. Berechnete Reaktionskoordinate für die Reaktion von **69d·41a** mit H_2 (berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau für $[\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{PSi}]^+$, freie Enthalpien ΔG^{298} sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben, die H-Atome, mit Ausnahme von H_2 , sind für eine klarere Darstellung nicht gezeigt).

Die Reaktion von FLP **69d·41a** mit molekularem Wasserstoff hat mit $\Delta G^{298} = -94.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ einen Energiegewinn, der um ein vielfaches höher ist, als die Reaktionen vergleichbarer Boran Phosphan Paare mit molekularem Wasserstoff (vgl. **40a·41a** + H_2 : $\Delta G^{298} = -11.6$).⁹⁶ Daraus erklärt sich, dass die Boran Phosphan Systeme zu einer reversiblen Wasserstoffaktivierung in der Lage sind, wohingegen dies bei dem silylkationischen System **69d·41a** nicht beobachtet werden konnte.

Leider war es nicht möglich, einen Übergangszustand für die Spaltung des Wasserstoffmoleküls zu finden. Es können daher keine Aussagen über den genauen Mechanismus gemacht werden. Des Weiteren wurden, wie schon in der Einleitung erwähnt, in der Vergangenheit verschiedene Mechanismen der Wasserstoffspaltung durch frustrierte Boran Phosphan Paare kontrovers diskutiert (1.2.1). Es kann kein mechanistischer Vorschlag für die Wasserstoffspaltung durch Boran-Phosphan-Paare

als vollkommen gesichert angesehen werden. Über die Tatsache, ob die Wasserstoffaktivierung im System **69d-41a** also analog zu Boran Phosphan Systemen verläuft, kann daher nur spekuliert werden.

3.10.7 Untersuchungen zu intramolekularen silylkationischen Lewispaaren

Die in dieser Arbeit vorgestellten Silylpnictoniumionen von Gruppe 15 Elementen **89** besitzen eine gewisse Ähnlichkeit zu dem ethylenverbrückten Phosphanylboran **43a**, das von der Arbeitsgruppe Erker vorgestellt wurde (1.2.1) (Abbildung 53).

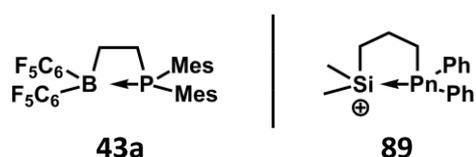


Abbildung 53. Vergleich zwischen Phosphanylboran **43a** und Silylpnictoniumion **89** (a: Pn = N, b: Pn = P, c: Pn = As).

Da ein R_3Si^+ -Fragment isolobal zu einem Boran R_3B ist, könnte man zunächst annehmen, dass die Lewis-Säure-Base-Bindung in den Kationen **89** wie in **43a** ebenfalls recht schwach ist und die Kationen zu Reaktionen mit CO_2 oder Wasserstoff in der Lage sind. Allerdings konnte diese Annahme experimentell nicht bestätigt werden. Wie bereits erwähnt, reagiert Phosphoniumion **89b** nicht mit Wasserstoff, oder mit CO_2 . Es ist daher anzunehmen, dass die Bindung zwischen dem Gruppe 15 Element und dem kationischen Siliciumatom wesentlich stärker ist und bei Raumtemperatur nicht aufgebrochen wird. Die Stärke der Pn-Si-Bindung wurde quantenchemisch untersucht, indem sowohl die cyclischen Kationen **89** als auch deren offene Form optimiert wurden. Der Energieunterschied entspricht im Wesentlichen der Stabilisierungsenergie die durch koordinative Pn-Si-Bindungen in den Kationen **89** vorhanden ist (Abbildung 54) (Tabelle 14).

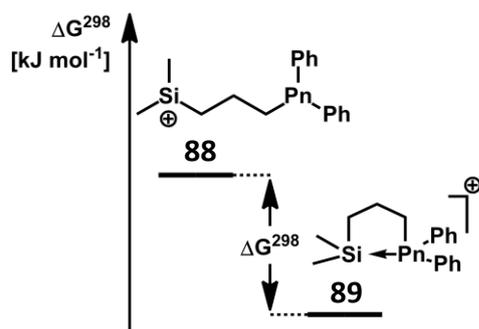


Abbildung 54. Energieunterschied ΔG^{298} (kJ mol^{-1}) zwischen offener Form **88** und geschlossener Form **89**.

Tabelle 14. Berechnete Stabilisierungsenergien ΔG^{298} (kJ mol^{-1}) der koordinativen Si-Pn-Bindungen in Kationen **89**.

Methode und Basissatz	89a (Pn = N)	89b (Pn = P)	89c (Pn = As)
M05-2X / 6-311+G(d,p)	180.3	204.0	171.3

Bei Bindungsenergien zwischen $170 - 180 \text{ kJ mol}^{-1}$ kann ausgeschlossen werden, dass bei Raumtemperatur die offene Form der Kationen **88** in signifikanter Konzentration vorliegt. Dadurch wird klar, warum es nicht zu einer Reaktion mit Wasserstoff oder CO_2 kommen kann.

Die quantenchemischen Untersuchungen sind also in Einklang mit den experimentellen Versuchen zur Aktivierung von H_2 und CO_2 durch Kation **89b**.

Zusätzlich wurden die NMR chemischen Verschiebungen der Kationen berechnet (Tabelle 15).

Tabelle 15. Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten ^{29}Si und ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen der Kationen **89.**

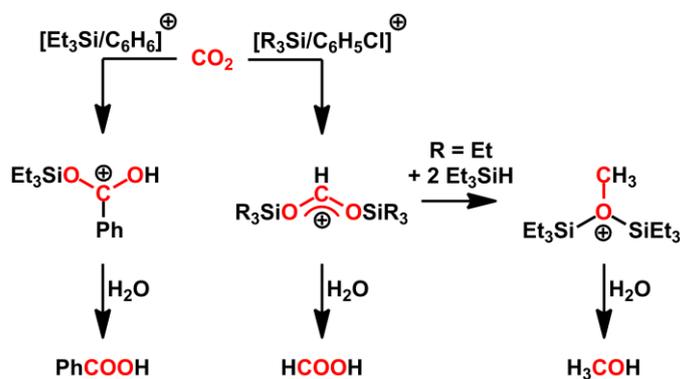
Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}^{\text{b}}$	$\delta^{31}\text{P}_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$\delta^{31}\text{P}_{\text{calc}}^{\text{c}}$
89a (Pn = N)	-	85.2	-	-
89b (Pn = P)	23.9	24.3	-6.2	3.3
89c (Pn = As)	30.9	30.8	-	-

a: 305 K, C_6D_6 . b: berechnet auf B3LYP/IGLOIII//M05-2X/6-311+G(d,p) Niveau vs. $\delta^{29}\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{Si}) = 0$. c: berechnet auf B3LYP/IGLOIII//M05-2X/6-311+G(d,p) Niveau vs. $\delta^{31}\text{P}(\text{Me}_3\text{P}) = -61$.

Die berechneten und die experimentellen ^{29}Si und ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen sind in sehr guter Übereinstimmung. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die cyclische Natur der Kationen **89**, deren Struktur damit als gesichert angesehen werden kann.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten eine Reihe von neuen silylkationischen Lewispaaren sowie das erste silylkationische frustrierte Lewispaar dargestellt werden. Diese wurden, zusammen mit bereits literaturbekannten silylkationischen Lewispaaren, erfolgreich zur Aktivierung der kleinen Moleküle H_2 und CO_2 eingesetzt. Hierbei konnte zum einen ein System beschrieben werden, in dem CO_2 stöchiometrisch aktiviert und wahlweise zu Benzoesäure, Ameisensäure oder Methanol reduziert werden kann. Die Produktbildung kann hierbei über die Wahl des Lösungsmittels und der Substituenten am Siliciumatom gesteuert werden (Schema 106).

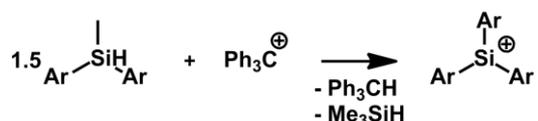


Schema 106. Übersicht über die CO_2 -Aktivierungsreaktionen silylkationischer Lewispaare.

In diesen Reaktionen konnten die Schlüsselintermediate spektroskopisch charakterisiert und der Mechanismus der Reaktionen, unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Rechnungen, aufgeklärt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte ein neuer Syntheseweg für Triarylsilylium- und Triarylgermyliumionen gefunden und untersucht werden. Dies ist von besonders großer Bedeutung, da bisher nur ein Syntheseweg bekannt war, der von präparativ

schwer zugänglichen Allyltriarylsilanen ausging. Auf diesem Wege wurden die beiden bereits literaturbekannten Silyliumionen Trimesitylsilylium **69b** und Tridurylsilylium **69c** synthetisiert, sowie weitere Silyliumionen, die zuvor unbekannt waren (Ar = Xylyl, Mes, Duryl, Pemp, Tipp) (Schema 107).



Schema 107. Synthese von Triarylsilyliumionen, ausgehend von Diarylmethylsilanen.

Diese Kationen wurden vollständig NMR spektroskopisch charakterisiert. Des Weiteren konnten vom Tris(pentamethylphenyl)silyliumion **69d** Kristalle in Form seines Dodecachlor-*closo*-dodecaborats erhalten werden. Dies ist die zweite Struktur, die jemals von einem Triarylsilyliumsalz erhalten werden konnte und das einzige Beispiel für ein Triarylsilyliumsalz des wenig nucleophilen $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ -Dianions. Die *closo*-Boratanionen des Typs $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (X = H, Cl, Br) waren zuvor noch nicht im Arbeitskreis verwendet worden und konnten im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich eingeführt werden. Hier ist besonders hervorzuheben, dass eine zweistufige Synthese des Tritylsalzes $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ausgehend vom kommerziell erhältlichem Caesium-dodecahydro-*closo*-dodecaboratsalz, $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, entwickelt werden konnte. Es ist damit möglich in guten Ausbeuten und im 10 g Maßstab das Tritylsalz des $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ -Dianions zu synthetisieren. Dies dürfte für weitere Arbeiten im Arbeitskreis mit reaktiven Kationen jeglicher Art von großer Bedeutung sein. Ebenfalls wurde auf literaturbekanntem Wege das Tritylsalz des Dodecabrom-*closo*-dodecaborates, $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$, dargestellt und auch dieses damit erstmals in den Arbeitskreis eingeführt.

Aus dem Tris(pentamethylphenyl)silyliumion **69d** konnte, in Form seines Tetrakis(pentafluorphenyl)borats, erfolgreich das erste silylkationische frustrierte Lewispaar generiert werden. Mit diesem konnte dann molekularer Wasserstoff

aktiviert werden. Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff bei Standardbedingungen nimmt in der Chemie der Hauptgruppenelemente immer noch eine besondere Stellung ein, da hier nur wenige Beispiele bekannt sind.

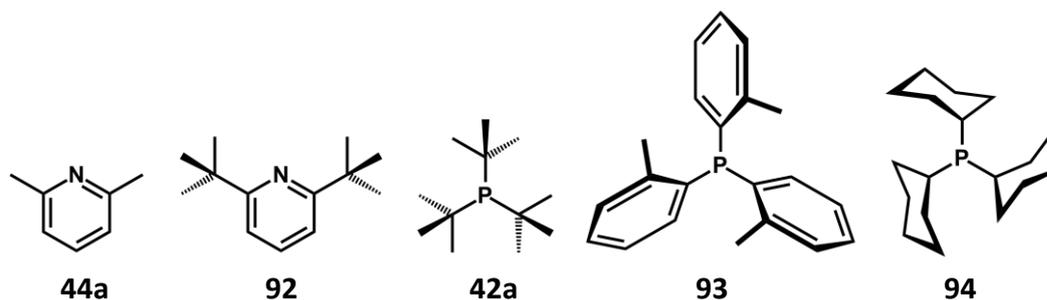
Bei weiteren Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung der Triarylsilyliumionen wurde des Weiteren das erste Diarylalkylsilyliumion erhalten. Außerdem konnte dieses Konzept, auf ein weiteres Gruppe 14 Element übertragen werden. Hier zeigte sich, dass im Falle des Germaniums weitere Untersuchungen notwendig sind, da teilweise nur die Diarylalkylgermyliumionen erhalten werden konnten.

In allen Fällen, in denen die kationischen Silicium- oder Germaniumatome *Triisopropylphenyl*substituenten trugen, konnten mehrzentren Wechselwirkungen zwischen den Methingruppen in *ortho*-Position und dem kationischen Zentralatom nachgewiesen werden. Solche Wechselwirkungen waren bislang in silylkationischen und germylkationischen Verbindungen nicht bekannt.

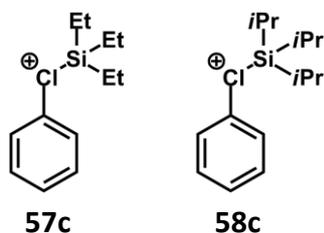
In der Zukunft muss der Mechanismus des Substituentenaustausches zwischen Alkyldiarylsilyliumionen und Alkyldiarylsilanen weiter untersucht werden. Hierzu sind weitere quantenchemische Rechnungen notwendig.

Das Konzept zur Synthese von Triarylsilyliumionen und Triarylgermyliumionen aus den entsprechenden Diarylmethylverbindungen sollte für analoge Zinnverbindungen untersucht werden. Es wäre möglich, und erscheint vielversprechend, dass auch hier ein triarylsubstituiertes Stannyliumion, ausgehend von einem Diarylmethylstannan erhalten werden könnte.

Im Bereich der Aktivierung kleiner Moleküle durch frustrierte Lewispaare, sollte die Reaktivität von FLP **69d-41a** gegenüber weiteren kleinen Molekülen getestet werden. Außerdem ist es wahrscheinlich möglich weitere silylkationische frustrierte Lewispaare aus anderen Silylkationen und sterisch anspruchsvollen Lewisbasen zu erhalten. Hierbei könnten die Pyridinderivate **44a** oder **92** als sterisch anspruchsvolle Basen geeignet sein, genauso wie die Phosphane **42a**, **93** und **94**.



Als Lewissäuren kommen nicht nur Triarylsilyliumionen in Frage sondern auch Trialkylsilylchloroniumionen des Typs **57c** und **58c**.



Während in Silylareniumionen das *ipso*-Proton stark acide ist und diese Verbindungen damit auch starke Brønstedsäuren darstellen, ist dies bei den Kationen **57c** und **58c** nicht der Fall. Bei Kombination dieser Lewissäuren mit einer sterisch anspruchsvollen Lewisbase besteht hier also nicht die Gefahr der Protonierung und es könnten möglicherweise frustrierte Lewispaaire erhalten werden.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit bedeutende Beiträge zur Chemie der Silylkationen und ihrer Applikation in der Aktivierung kleiner Moleküle geleistet werden. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten für weitere Systeme die vielversprechend erscheinen. Es ist zu erwarten, dass die Chemie der Aktivierung kleiner Moleküle durch silylkationische Lewispaaire und silylkationische frustrierte Lewispaaire in den nächsten Jahren eine rasante Weiterentwicklung erfährt und den Arbeitskreis nachhaltig prägt.

5. Experimentaltteil

5.1 Allgemeine Arbeitsweisen

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Synthesen unter strikt anaeroben und wasserfreien Bedingungen in einer Argon 5.0 Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle kommerziell erhältlichen Edukte und Reagenzien ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Benzol, Benzol-D₆, Diethylether, Diethylenglycoldimethylether, Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol und Toluol-D₈ wurden über Natrium getrocknet und jeweils vor Gebrauch, in einer Stickstoff 5.0 Atmosphäre, frisch destilliert. Aceton-D₆, Chlorbenzol, Chlorbenzol-D₅, Chloroform-D₁, *ortho*-Dichlorbenzol, Dichlorethan, Dichlormethan, Dimethylchlorsilan, und Hexafluorbenzol wurden über 4 Å Molsieb getrocknet und unter einer Argon 5.0 Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Acetonitril und Acetonitril-D₃ wurden über 3 Å Molsieb getrocknet und unter einer Argon 5.0 Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

NMR Messungen wurden auf Geräten des Typs Bruker Avance 500 und Avance III 500 durchgeführt. Die ¹H NMR Spektren wurden mit Hilfe der Restprotonensignale des Lösungsmittels kalibriert (Tabelle 16).

Tabelle 16. Referenzierungswerte für ^1H NMR Spektren.

Lösungsmittel	Referenzierung
Aceton	$\delta^1\text{H}((\text{CD}_3)(\text{CD}_2\text{H})\text{CO}) = 2.05$
Acetonitril	$\delta^1\text{H}(\text{CHD}_2\text{CN}) = 1.94$
Benzol	$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{HD}_5) = 7.20$
Chlorbenzol	$\delta^1\text{H}(p\text{-H-C}_6\text{D}_4\text{Cl}) = 6.96$
Chloroform	$\delta^1\text{H}(\text{CHCl}_3) = 7.24$
Dichlormethan	$\delta^1\text{H}(\text{CHDCl}_2) = 5.32$
Toluol	$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2) = 2.08$
Wasser	$\delta^1\text{H}(\text{HDO}) = 4.79$

Die ^{13}C NMR Spektren wurden mithilfe der Lösungsmittelsignale kalibriert (Tabelle 17).

Tabelle 17. Referenzierungswerte für ^{13}C NMR Spektren.

Lösungsmittel	Referenzierung
Aceton	$\delta^{13}\text{C}((\text{CD}_3)_2\text{CO}) = 29.84$
Acetonitril	$\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32$
Benzol	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.00$
Chlorbenzol	$\delta^{13}\text{C}(p\text{-C}_6\text{D}_5\text{Cl}) = 125.96$
Chloroform	$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 77.00$
Dichlormethan	$\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.84$
Toluol	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 20.43$

^{11}B NMR Spektren, ^{14}N und ^{15}N NMR Spektren, ^{19}F NMR Spektren, ^{29}Si NMR Spektren und ^{31}P NMR Spektren wurden extern referenziert (Tabelle 18).

Tabelle 18. Referenzierungswerte für ^{11}B , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si und ^{31}P NMR Spektren.

Kern	Standard	Referenzierung
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	$\delta^{11}\text{B}(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2) = 0.0$
^{14}N	CHONH_2	$\delta^{14}\text{N}(\text{NH}_3(l)) = -267.6$
^{15}N	CHONH_2	$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3(l)) = -267.6$
^{19}F	CFCl_3	$\delta^{19}\text{F}(\text{CFCl}_3) = 0.0$
^{29}Si	Me_2HSiCl	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Me}_4\text{Si}) = 11.1$
^{31}P	85% $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$	$\delta^{31}\text{P}((\text{MeO})_3\text{P}) = 141.0$

Die jeweiligen Messfrequenzen und Messtemperaturen können den entsprechenden Spektrenauswertungen, bzw. Spektrenunterschriften entnommen werden.

Soweit nicht anders angegeben, wurden die ^{29}Si NMR Spektren als Inverse Gated Spektren aufgenommen. Zur genauen Signalzuordnung wurden ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HMQC, ^1H , ^{13}C -HMBC, ^1H , ^{29}Si -HMQC und ^1H , ^{29}Si -HMBC Spektren aufgenommen. ^{15}N NMR chemische Verschiebungen wurden indirekt durch ^1H , ^{15}N -HMQC oder ^1H , ^{15}N -HMBC Experimente ermittelt. Die beobachteten ^{11}B , ^{13}C und ^{19}F NMR chemischen Verschiebungen des Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanions waren stets unabhängig vom Kation und sind daher nur einmal für $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aufgelistet.

GC-MS Analysen wurden mit Geräten des Typs Thermo Fokus (GC) und Thermo DSQ (MS) angefertigt.

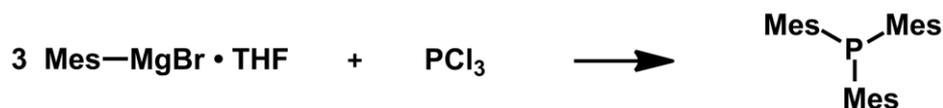
Hochaufgelöste Massenspektren wurden auf einem Gerät des Typs Finnigan MAT MAT 95 gemessen.

IR Spektren wurden auf einem Gerät des Typs Bruker Tensor 27 gemessen.

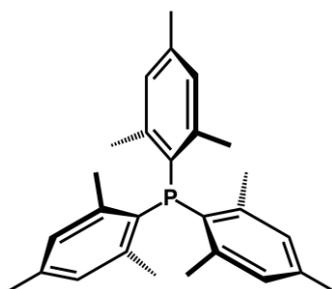
Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Gerät des Typs Bruker Apex II gemessen (Strahlung: Mo-K α ; Graphitmonochromator: $\lambda = 71.07$ pm; Temperatur: 153 K). Strukturösungen und Strukturverfeinerungen wurden mit den Softwarepaketen SHELXS97 und SHELXL97 durchgeführt.

5.2 Synthesen und analytische Daten

Synthese von Trimesitylphosphan 41a.



Trimesitylphosphan **41a** war im Arbeitskreis vorhanden und wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹⁰²



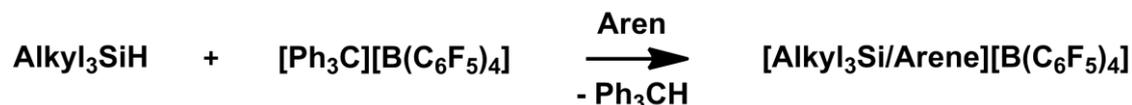
NMR:

^1H NMR (298 K; 500.13 MHz; C_6D_6): $\delta = 2.13$ (s, 9H, *p*-CH₃), 2.29 (br s, 9H, *o*-CH₃), 6.76 (s, 6H, *m*-CH);

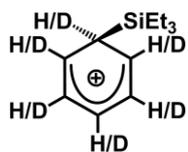
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 21.2$ (*p*-CH₃), 23.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16$ Hz, *o*-CH), 130.6 (br s, *m*-CH), 132.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20$ Hz, *i*-Cq), 138.1 (s, *p*-Cq), 143.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19$ Hz, *o*-Cq);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (306 K; 202.35 MHz; C_6D_6) $\delta = -23.1$.

Synthese der Trialkylsilylarenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borate 57a-b[B(C₆F₅)₄] und 58[B(C₆F₅)₄] (allgemeine Vorschrift).



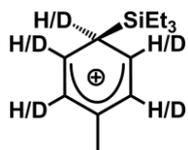
In einem Zweihalschlenkrohr wurden 500 mg [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.54 mmol) vorgelegt und eine Stunde im Vakuum entgast. Anschließend wurde das aromatische Lösungsmittel mittels Vakuumtransfer auf den Feststoff kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 1.5 eq des entsprechenden Silans mittels Spritze zugegeben und das Gemisch wurde für 15 min gerührt. Hierbei kann eine zügige Aufhellung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Das komplette Verschwinden der orangenen Farbe lässt die Vollständigkeit der Reaktion erkennen. Es wurden stets zweiphasige Reaktionsgemische erhalten, was typisch für Salze des B(C₆F₅)₄-Anions in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. Die obere Phase wurde entfernt und die untere Phase zweimal mit dem entsprechenden Lösungsmittel gewaschen. Die so erhaltene Produktlösung kann im Vakuum getrocknet werden, oder sofort für weitere Experimente eingesetzt werden. In Reinsubstanz liegen die Trialkylsilylarenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat-salze **57a-b**[B(C₆F₅)₄] und **58b**[B(C₆F₅)₄] als farblose Feststoffe vor.

NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.25$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, 6H, SiCH_2CH_3), 0.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, 9H, SiCH_2CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6): $\delta = 5.1$ (SiCH_2CH_3), 6.1 (SiCH_2CH_3);

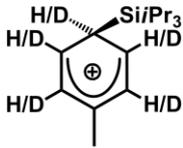
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6): $\delta = 97.4$.

NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; C_7D_8): $\delta = 0.14$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, 6H, SiCH_2CH_3), 0.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, 9H, SiCH_2CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.69 MHz; C_7D_8): $\delta = 5.8$ (SiCH_2CH_3), 6.8 (SiCH_2CH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (296 K; 99.31 MHz; C_7D_8): $\delta = 88.7$.

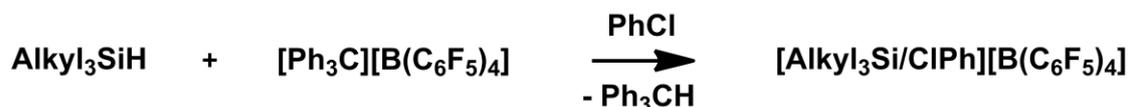
**NMR:**

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; C_7D_8): $\delta = 0.50$ (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.62 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 18H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$);

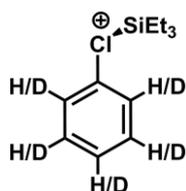
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.69 MHz; C_7D_8): $\delta = 17.1$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 17.7 ($\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (296 K; 99.31 MHz; C_7D_8): $\delta = 94.3$.

Synthese der Trialkylsilylphenylchloronium-tetrakis(pentafluorophenyl)borate 57c[B(C₆F₅)₄] und 58c[B(C₆F₅)₄] (allgemeine Vorschrift).



In einem Zweihalschlenkrohr wurden 500 mg (0.54 mmol) [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] vorgelegt und eine Stunde im Vakuum entgast. Anschließend wurde das Salz in Chlorbenzol gelöst, 1 eq des entsprechenden Silans mittels Spritze zugegeben. Die erhaltene, rötliche Lösung wurde für 15 min gerührt. Hierbei kann eine zügige Aufhellung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Das komplette Verschwinden der orangenen Farbe lässt die Vollständigkeit der Reaktion erkennen. Die so erhaltene Produktlösung kann im Vakuum getrocknet werden, oder sofort für weitere Experimente eingesetzt werden. Abtrennen des entstandenen Triphenylmethans ist nicht zwingend erforderlich. In Reinsubstanz liegen die Trialkylsilylphenylchloronium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat-salze **57c**[B(C₆F₅)₄] und **58c**[B(C₆F₅)₄] als farblose Feststoffe vor.

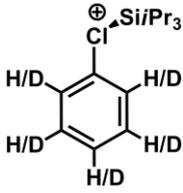


NMR:

¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; C₆D₅Cl): δ = 0.67-0.77 (m, 15H, SiCH₂CH₃);

¹³C{¹H} NMR (305 K; 125.69 MHz; C₆D₅Cl): δ = 5.2 (SiCH₂CH₃); 5.5 (SiCH₂CH₃);

²⁹Si{¹H} NMR (305 K; 99.31 MHz; C₆D₅Cl): δ = 99.9.



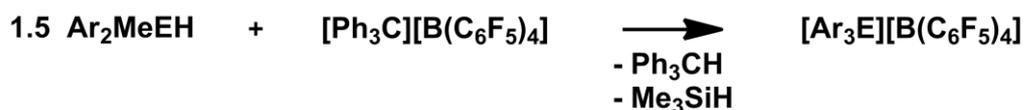
NMR:

¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; C₆D₅Cl): $\delta = 0.84$ (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 18H, SiCH(CH₃)₂); 1.13-1.22 (m, ³J_{HH} = 8 Hz, 3H, SiCH(CH₃)₂);

¹³C{¹H} NMR (305 K; 125.69 MHz; C₆D₅Cl): $\delta = 13.9$ (SiCH(CH₃)₂); 15.7 (SiCH(CH₃)₂);

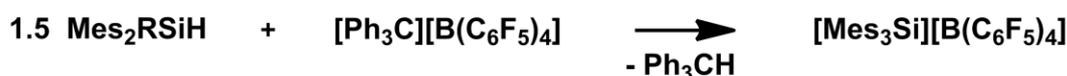
²⁹Si{¹H} NMR (305 K; 99.31 MHz; C₆D₅Cl): $\delta = 103.3$.

Synthese der Silylium- und Germylium-tetrakis(pentafluorophenyl)borate 69a-j[B(C₆F₅)₄], 84[B(C₆F₅)₄] und 85[B(C₆F₅)₄] (allgemeine Vorschrift).

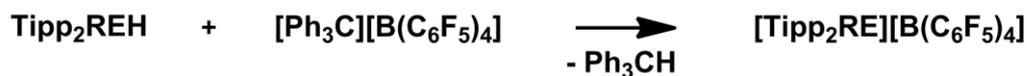


E = Si; Ar = Xylyl; Mes; Duryl; Pemp; Tipp

E = Ge; Ar = Mes



R = Et; *i*Pr; *t*Bu



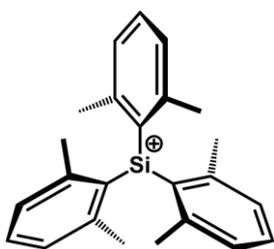
E = Si; R = Et

E = Ge; R = Me

In einem Zweihalschlenkrohr wurden 500 mg [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.54 mmol) zusammen mit 1.6 eq, bzw. 1.1 eq für Verbindung **69j**[B(C₆F₅)₄] und **85**[B(C₆F₅)₄], des entsprechenden Silans oder Germans vorgelegt und eine Stunde im Vakuum entgast. Für Kreuzungsexperimente mit zwei Silanen wurden jeweils 0.75 eq von jedem Silan eingesetzt.

Anschließend wurde Benzol mittels Vakuumtransfer auf die Feststoffe kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 1 h gerührt. Hierbei kann eine langsame Aufhellung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Das komplette Verschwinden der orangenen Farbe lässt die Vollständigkeit der Reaktion erkennen. Für die tris(*triisopropylphenyl*)-substituierten Silane musste die Reaktionszeit auf 5 h verlängert werden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Es wurden stets zweiphasige Reaktionsgemische erhalten, was typisch für Salze des B(C₆F₅)₄-Anions in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. Die obere Phase wurde entfernt und die untere Phase zweimal mit Benzol gewaschen. Die so erhaltene Produktlösung kann im Vakuum getrocknet werden, oder sofort für weitere Experimente eingesetzt werden.

In Reinsubstanz liegen die Silylium- und die Germylium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat-salze **69a-j**[B(C₆F₅)₄], **84**[B(C₆F₅)₄] und **85**[B(C₆F₅)₄] als gelbe Feststoffe vor. Die NMR Spektren zeigten für alle Reaktionen, außer für die Reaktion des Dimesityltertiärbutylsilan **75** mit Tritylsalz, quantitative Umsetzungen. Im Falle der Reaktionen von Dimesitylethylsilan **73** und Dimesitylisopropylsilan **74** wurde das Trimesitylsilylium **69b** erhalten, das Nebenprodukt der Reaktion entzog sich jedoch weiterer Charakterisierungsversuche.

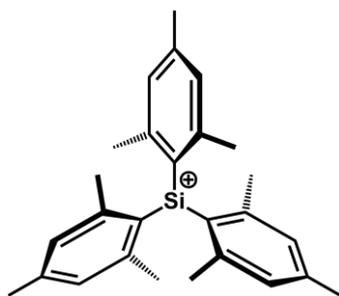


NMR:

¹H (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆) δ = 1.96 (s, 18H, *o*-CH₃), 6.74-6.82 (m, 9H, *m*-H & *p*-H);

¹³C{¹H} (305 K; 125.69 MHz; C₆D₆) δ = 23.6 (*o*-CH₃), 129.5 (CH), 132.7 (Cq), 137.9 (CH), 144.5 (Cq);

²⁹Si{¹H} (305 K; 99.31 MHz; C₆D₆) δ = 229.9

NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 2.05$ (s, 18H, *o*- CH_3), 2.12 (s, 9H, *p*- CH_3), 6.65 (s, 6H, *m*-H);

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_7D_8) $\delta = 2.02$ (s, 18H, *o*- CH_3), 2.06 (s, 9H, *p*- CH_3), 6.61 (s, 6H, *m*-H);

^1H (305 K; 499.87 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = 2.02$ (s, 18H, *o*- CH_3), 2.08 (s, 9H, *p*- CH_3), 6.81 (s, 6H, *m*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 21.4$ (*p*- CH_3), 23.6 (*o*- CH_3), 130.5 (CH), 139.5 (Cq), 144.8 (Cq), 150.3 (Cq);

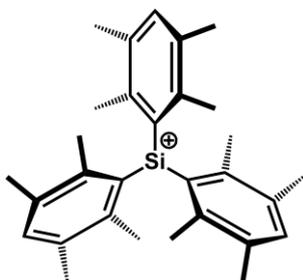
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_7D_8) $\delta = 23.8$ (*o*- CH_3), 23.9 (*p*- CH_3), 130.0 (CH), 138.0 (Cq), 144.6 (Cq), 150.2 (Cq);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = 21.7$ (*p*- CH_3), 23.9 (*o*- CH_3), 130.1 (CH), 139.5 (Cq), 144.8 (Cq), 150.3 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = 225.3$;

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_7D_8) $\delta = 223.8$;

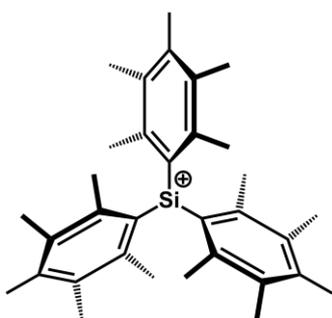
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = 225.5$.

**NMR:**

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 1.92$ (s, 12H, $m\text{-CH}_3$), 2.07 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 7.00 (s, 3H, $p\text{-H}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; C_6D_6): $\delta = 18.6$ ($o\text{-CH}_3$), 21.9 ($m\text{-CH}_3$), 135.8 (Cq), 137.5 (Cq), 139.4 (Cq), 140.6 (CH);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6): $\delta = 226.5$.

**NMR:**

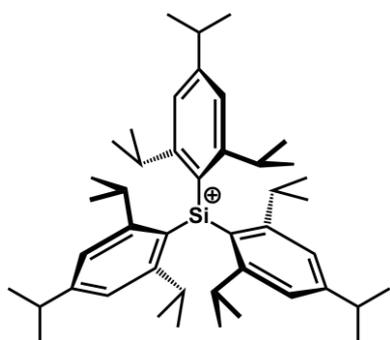
^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 1.90\text{-}2.23$ (m, 45H, CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 15.4$ ($m\text{-CH}_3$), 17.1 ($p\text{-CH}_3$), 23.9 ($o\text{-CH}_3$), 134.3 (Cq), 136.1 (Cq), 138.5 (Cq), 146.3 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = 216.2$;

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (298 K; 99.38 MHz; C_7D_8): $\delta = 216.4$;

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (298 K; 99.38 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): $\delta = 216.8$.

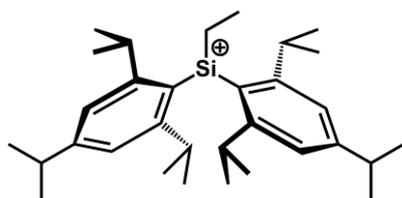


NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 1.05$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 36H, *o*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 18H, *p*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 2.31 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *o*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 2.72 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, *p*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 7.02 (s, 6H, *m*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 23.1$ (*p*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 24.2 (*o*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 35.0 (*p*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 43.2 (*o*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 123.6 (CH), 127.0 (Cq), 155.3 (Cq), 160.3 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = 229.8$.



NMR:

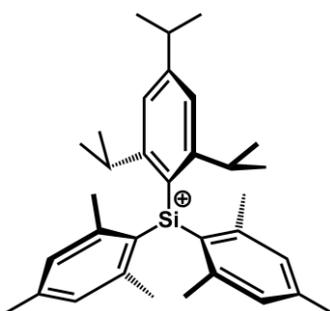
^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 0.89$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 3H, SiCH $_2$ CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 24H, *o*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, *p*-CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$), 1.56 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H,

SiCH₂CH₃), 2.25 (sep, ³J_{HH} = 7 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.73 (sep, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, *p*-CH(CH₃)₂), 7.03 (s, 4H, *m*-H);

¹³C{¹H} (305 K; 125.69 MHz; C₆D₆) δ = 6.2 (SiCH₂CH₃), 22.4 (SiCH₂CH₃), 23.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 35.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 44.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 123.6 (CH), 125.9 (Cq), 155.5 (Cq), 160.4 (Cq);

²⁹Si{¹H} (305 K; 99.31 MHz; C₆D₆) δ = 244.7;

²⁹Si{¹H} (305 K; 99.33 MHz; C₆D₅Cl) δ = 240.6.

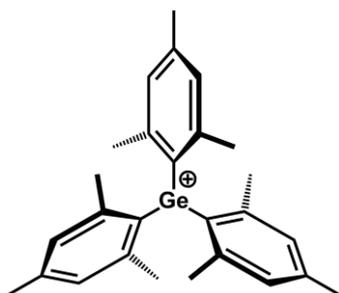


NMR:

¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆): δ = 1.05 (d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.15 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.02 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.06 (s, 12H, *p*-CH₃), 2.40 (sep, ³J_{HH} = 6 Hz, 1H, *p*-CH(CH₃)₂), 2.76 (sep, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 6.62 (s, 4H, *m*-H), 7.03 (s, 2H, *m*-H);

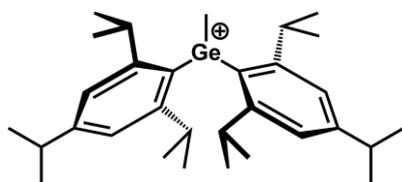
¹³C{¹H} NMR (305 K; 125.71 MHz; C₆D₆): δ = 21.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.1 (*o*-CH₃), 23.4 (*p*-CH₃), 31.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 46.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 123.5 (CH), 129.2 (Cq), 130.4 (Cq), 130.5 (CH), 150.0 (Cq), 154.6 (Cq), 155.2 (Cq), 160.5 (Cq);

²⁹Si{¹H} NMR (305 K; 99.33 MHz; C₆D₆): δ = 217.1

**NMR:**

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 1.99$ (s, 18H, *o*- CH_3), 2.08 (s, 9H, *p*- CH_3), 6.63 (s, 6H, *m*-H);

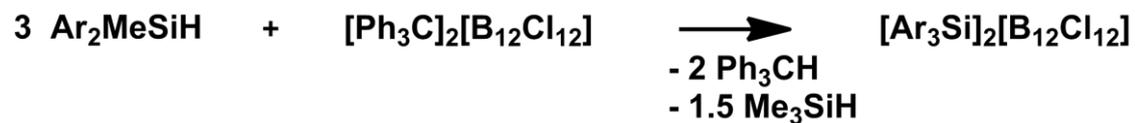
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 21.2$ (*p*- C), 23.0 (*o*- C), 130.6 (CH), 139.7 (Cq), 141.9 (Cq), 148.7 (Cq).

**NMR:**

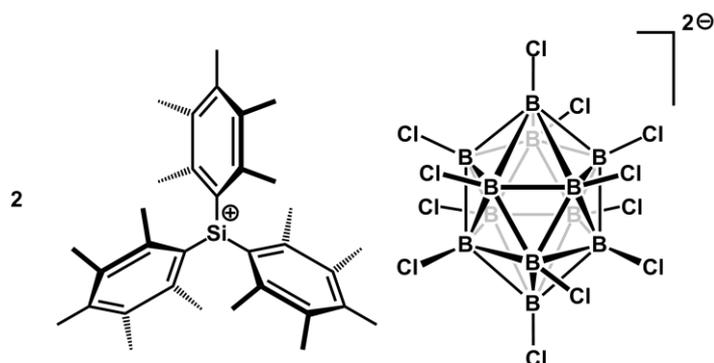
^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 1.05$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 24H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 12H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 3H, GeCH_3), 2.14 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 4H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 (s, 4H, *m*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; C_6D_6): $\delta = 20.8$ (GeCH_3), 23.2 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.9 (*p*- C), 42.1 (*o*- C), 124.0 (CH), 136.1 (Cq), 153.0 (Cq), 158.8 (Cq).

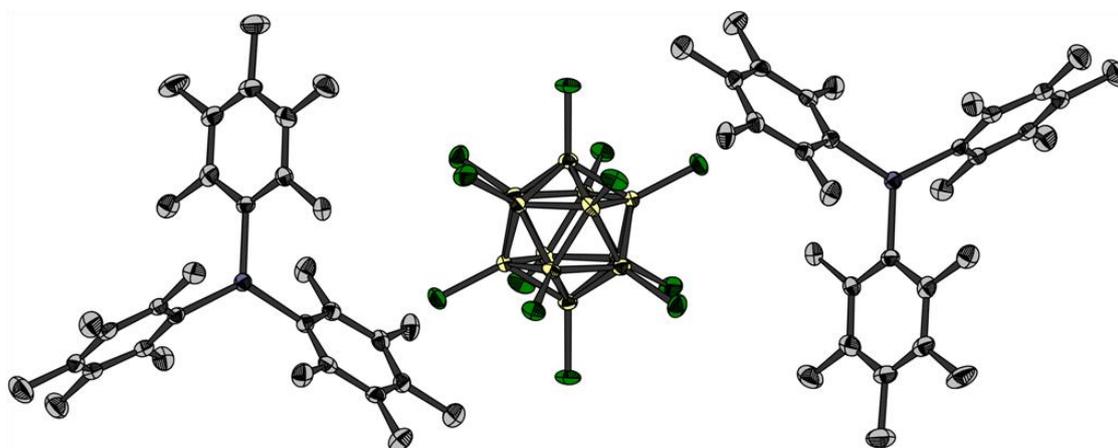
Synthese der Triarylsilylium-dodecachlor-*closo*-dodecaborate $69[B_{12}Cl_{12}]$ (allgemeine Vorschrift).



In einem Zweihalschlenkrohr wurden 100 mg (0.54 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ zusammen mit 3 eq des entsprechenden Silans vorgelegt und eine Stunde im Vakuum entgast. Anschließend wurden 4 mL *ortho*-Dichlorbenzol zugegeben und die erhaltene gelbliche Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Es kann ein langsames Aufklaren der Suspension beobachtet werden. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch über eine Umkehrfritte filtriert. Die erhaltene gelbliche Lösung enthält das Triarylsilylium-dodecachloro-*closo*-dodecaborat-salz. In Reinsubstanz liegen die Verbindungen $69[B_{12}Cl_{12}]$ als gelbe Feststoffe vor.



XRD:



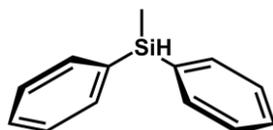
Empirical formula	$C_{51}H_{57}B_6Cl_{12}Si$	
Formula weight	1188.32	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 17.6834(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.0394(8)$ Å	$\beta = 108.364(4)^\circ$.
	$c = 25.5056(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5581.6(6)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.414 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.653 mm ⁻¹
F(000)	2444
Crystal size	0.61 x 0.38 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.83 to 26.00°.
Index ranges	-21<=h<=21, -16<=k<=15, -30<=l<=31
Reflections collected	94354
Independent reflections	10576 [R(int) = 0.1290]
Observed reflections	7959 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 26.00°	96.5 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9769 and 0.6908
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10576 / 0 / 659
Goodness-of-fit on F ²	1.110
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1667
R indices (all data)	R1 = 0.1141, wR2 = 0.1789
Largest diff. peak and hole	1.450 and -1.155 e.Å ⁻³

Synthese von Diphenylmethylsilan 72a, Di-*ortho*-tolylmethylsilan 72b, Dixylylmethylsilan 72c, Dimesitylmethylsilan 72d, Didurylmethylsilan 72e und Bis(pentamethylphenyl)methylsilan 72f (allgemeine Vorschrift).



In einer typischen Reaktion wurden zu einer frisch hergestellten Grignard-Verbindung in THF bei 0°C 0.5 eq Dichlormethylsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 1 h bei 0°C und anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene farblose Suspension wurde in eine wässrige, 1.0 M Ammoniumchloridlösung gegeben. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuum getrocknet. Diphenylmethylsilan **72a** (literaturbekannt^{103a}) und Di-*ortho*-tolylmethylsilan **72b** (literaturbekannt^{103b}) wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten und durch Destillation bei reduziertem Druck aufgereinigt (Bp_{·(Ph₂MeSiH)}: 65 - 70°C / 0.1 mbar / Bp_{·(oTol₂MeSiH)}: 90°C / 0.2 mbar). Alle anderen Silane (**72c-f**) wurden als farblose Feststoffe erhalten. Sofern eine weitere Aufreinigung erforderlich war, wurde aus siedendem Ethanol umkristallisiert. (Ausbeuten: Diphenylmethylsilan **72a** 8.7 g / 87 %; Di-*ortho*-tolylmethylsilan **72b** 9.4 g / 82 %; Dixylylmethylsilan **72c** 4.4 g / 79 %; Dimesitylmethylsilan **72d** 7.9 g / 88 %; Didurylmethylsilan **72e** 6.4 g / 53 %; Bis(pentamethylphenyl)methylsilan **72f** 5.4 g / 91 %)



NMR:

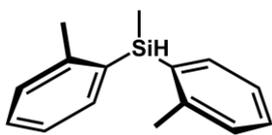
¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl₃): δ = 0.79 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 3H, SiCH₃), 5.15 (q, ³J_{HH} = 4 Hz, ¹J_{SiH} = 194 Hz, 1H, SiH), 7.49-7.53 (m, 6H), 7.72-7.74 (m, 4H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = -5.0$ (SiCH_3), 128.0 (CH), 129.5 (CH), 134.8 (CH), 135.3 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -17.5$.

IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2117$ (SiH).



NMR:

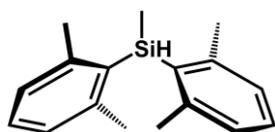
^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.88$ - 0.90 (m, 3H, SiCH_3), 2.58-2.60 (m, 6H, $o\text{-CH}_3$), 5.38-5.42 (m, $^1J_{\text{SiH}} = 193$ Hz, 1H, SiH), 7.37-7.40 (m, 4H), 7.50-7.53 (m, 2H), 7.69-7.71 (m, 2H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = -4.9$ (SiCH_3), 22.5 ($o\text{-CH}_3$), 125.1, 129.5, 129.8, 134.2, 135.5, 144.1;

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -23.6$.

IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2118$ (SiH).

NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3) $\delta = 0.78$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, 3H, SiCH_3), 2.41 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 5.39 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 193$ Hz, 1H, SiH), 7.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 4H, $m\text{-H}$), 7.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, $p\text{-H}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; CDCl_3) $\delta = 0.1$ (SiCH_3), 23.4 ($o\text{-CH}_3$), 127.8 (CH), 129.2 (CH), 134.7 (Cq), 144.0 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3) $\delta = -33.2$.

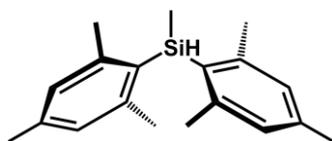
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2163$ (SiH).

HR-MS:

(EI): berechnet: 254.1491

gemessen: 254.1486.

NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 0.69$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 3H, SiCH_3), 2.15 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.39 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 5.56 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 191$ Hz, 1H, SiH), 6.76 (s, 4H, $m\text{-H}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 0.5$ ($\text{Si}\text{C}\text{H}_3$), 21.1 ($p\text{-C}\text{H}_3$), 23.5 ($o\text{-C}\text{H}_3$), 129.3 (CH), 131.5 (Cq), 138.9 (Cq), 144.2 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = -33.3$.

IR:

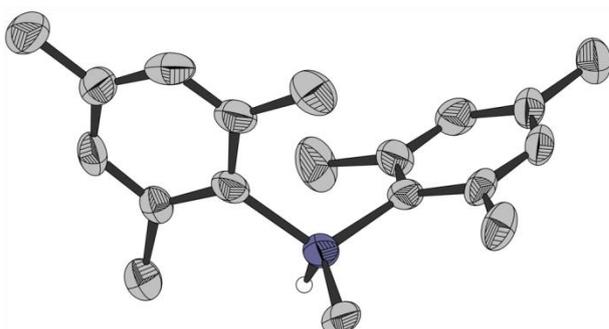
(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2113$ (SiH).

HR-MS:

(EI): berechnet: 282.1804

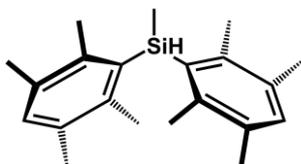
gemessen: 282.1806.

XRD:



Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Si}$	
Formula weight	282.49	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$\text{P}2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 8.5912(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.8166(10)$ Å	$\beta = 110.24(2)^\circ$
	$c = 10.7558(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Volume	851.1(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.102 mg/m ³
Absorption coefficient	0.128 mm ⁻¹
F(000)	308
Crystal size	0.34 x 0.26 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	2.53 to 26.29°.
Index ranges	-10<=h<=10, -12<=k<=12, -13<=l<=13
Reflections collected	9151
Independent reflections	3184 [R(int) = 0.0846]
Observed reflections	2000 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 25.00°	94.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3184 / 1 / 198
Goodness-of-fit on F ²	0.959
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0913, wR2 = 0.2155
R indices (all data)	R1 = 0.1250, wR2 = 0.2350
Absolute structure parameter	0.0(3)
Largest diff. peak and hole	1.205 and -0.390 e.Å ⁻³

NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.71$ (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, SiCH_3), 2.17 (s, 12H, $m\text{-CH}_3$), 2.26 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 5.35 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 193$ Hz, 1H, SiH), 6.95 (s, 2H, $p\text{-H}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.6$ (SiCH_3), 19.5 ($o\text{-CH}_3$), 20.5 ($m\text{-CH}_3$), 131.0, 133.6, 136.5, 139.8;

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -32.2$.

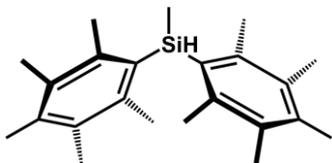
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2151$ (SiH).

HR-MS:

(EI): berechnet: 310.2117

gemessen: 310.2109.

NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3) $\delta = 0.70$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 3H, SiCH_3), 2.18 (s, 12H, $m\text{-CH}_3$), 2.24 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.35 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 5.37 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 192$ Hz, 1H, SiH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; CDCl_3) $\delta = 2.0$ (Si-CH_3), 16.6 ($m\text{-CH}_3$), 17.0 ($p\text{-CH}_3$), 21.1 ($o\text{-CH}_3$), 132.5 (Cq), 134.3 (Cq), 136.2 (Cq), 139.3 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3) $\delta = -32.3$.

IR:

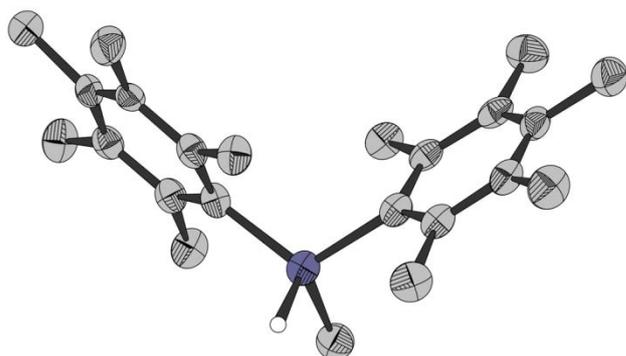
(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2125$ (SiH).

HR-MS:

(EI): berechnet: 338.2430

gemessen: 338.2433.

XRD:



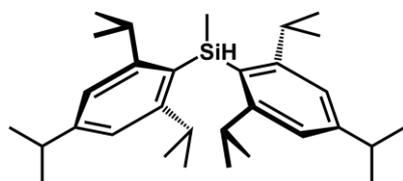
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Si}$	
Formula weight	338.59	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.0150(3)$ Å	$\alpha = 92.376(2)^\circ$
	$b = 14.1345(5)$ Å	$\beta = 102.880(2)^\circ$
	$c = 16.0354(6)$ Å	$\gamma = 91.992(2)^\circ$

Volume	1988.12(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.131 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.120 mm ⁻¹
F(000)	744
Crystal size	0.27 x 0.11 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.39 to 27.94°.
Index ranges	-10<=h<=11, -18<=k<=18, -21<=l<=21
Reflections collected	39792
Independent reflections	9532 [R(int) = 0.1200]
Observed reflections	4131 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 27.94°	99.7 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9962 and 0.9687
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9532 / 0 / 463
Goodness-of-fit on F ²	0.981
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1355
R indices (all data)	R1 = 0.1838, wR2 = 0.1874
Largest diff. peak and hole	0.362 and -0.343 e.Å ⁻³

Synthese von Bis(triisopropylphenyl)methylsilan **72g**.



Zu einer Lösung von 2 g (4.24 mmol) Bis(triisopropylphenyl)chlorsilan in Diethylether wurden bei 0°C 5.5 mL (8.80 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylithiumdiethyletherat in Diethylether gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden langsam 50 mL vollentsalztes Wasser zugegeben und nach vollständiger Zugabe 1 h gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Alle organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Verbindung **72g** wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 1.8 g / 94%).



NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) δ = 0.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, 3H, SiCH_3), 1.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 24H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.82 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.62 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.80 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 190$ Hz, 1H, SiH), 7.13 (s, 4H, $m\text{-H}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) δ = 2.9 (SiCH_3), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.6 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.7 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 121.6 (CH), 131.4 (Cq), 150.4 (Cq), 155.1 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) δ = -36.7.

IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2125$ (SiH).

HR-MS:

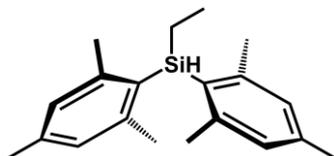
(EI): berechnet: 450.3682

gemessen: 450.3682.

Synthese von Dimesitylethylsilan **73**.



Zu einer frisch hergestellten Grignard-Verbindung aus 15.0 g (75.34 mmol) Brommesitylen und 1.83 g (75.28 mmol) Magnesium in THF wurden bei 0°C 4.86 g (37.66 mmol) Dichlorethylsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 1 h bei 0°C und anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene farblose Suspension wurde in eine wässrige, 1.0 M Ammoniumchloridlösung gegeben. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuum getrocknet. Verbindung **73** wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 10.9 g / 97 %).



NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3) $\delta = 1.08$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 3H, SiCH_2CH_3), 1.24-1.29 (m, 2H, SiCH_2CH_3), 2.25 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.36 (s, 12H, *o*- CH_3), 5.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 190$ Hz, 1H, SiH), 6.80 (s, 4H, *m*- H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; CDCl_3) $\delta = 8.8$ (SiCH_2CH_3), 9.6 (SiCH_2CH_3), 21.0 (*p*- CH_3), 23.4 (*o*- CH_3), 128.7 (CH), 130.6 (Cq), 138.8 (Cq), 144.4 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3) $\delta = -25.9$.

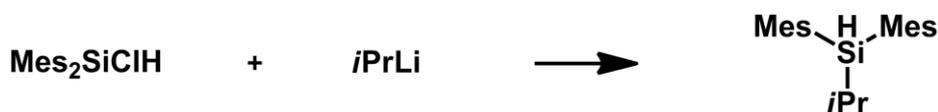
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2160$ (SiH).

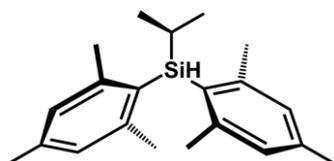
HR-MS:

(EI): berechnet: 296.1960

gemessen: 296.1953.

Synthese von Dimesitylisopropylsilan 74.

Ein Überschuss (ca. 2 eq) einer frisch hergestellten Lösung von *Isopropyllithium* in Hexan wurde zu einer Lösung von 10 g (33.01 mmol) Chlordimesitylsilan in Hexan gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 2 h zum Sieden erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 50 mL VE-Wasser zugegeben. Nach der vollständigen Hydrolyse der Reaktionsmischung wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert und alle organischen Phasen vereinigt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und das resultierende Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Verbindung **74** wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 8.2 g / 80 %).

**NMR:**

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.13$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.73 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 6H, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.41 (s, 6H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 189$ Hz, 1H, $\text{Si}\underline{\text{H}}$), 6.81 (s, 4H, $m\text{-}\underline{\text{H}}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = 14.3$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 19.9 ($p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 21.0 ($\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.4 ($o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 128.8 (CH), 130.4 (Cq), 138.7 (Cq) 144.5 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -19.3$.

IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2164$ (SiH).

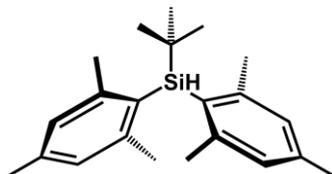
HR-MS:

(EI): berechnet: 310.2117

gemessen: 310.2125.

Synthese von Dimesityltertbutylsilan 75.

Ein Überschuss (2 eq) *tert*Butyllithium in Hexan wurde zu einer Lösung von 9.6 g (31.69 mmol) Chlordimesitylsilan in Hexan gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 5 h zum Sieden erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 50 mL VE-Wasser zugegeben. Nach der vollständigen Hydrolyse der Reaktionsmischung wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert und alle organischen Phasen vereinigt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und das resultierende Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Verbindung **75** wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 10.5 g / 98 %).

**NMR:**

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.41 (s, 6H, *o*- CH_3), 4.97 (s, $^1J_{\text{SiH}} = 190$ Hz, 1H, SiH), 6.80 (s, 4H, *m*- H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 21.7 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 24.1 (*o*- CH_3), 29.1 (*p*- CH_3), 128.8 (CH), 131.4 (Cq), 138.5 (Cq), 144.4 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -17.3$.

IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2163$ (SiH).

HR-MS:

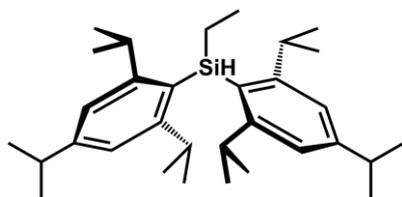
(EI): berechnet: 324.2273

gemessen: 324.2266.

Synthese von Bis(triisopropylphenyl)ethylsilan **76**.



Zu einer Lösung von 4.8 g (10.19 mmol) Bis(triisopropylphenyl)chlorsilan in Diethylether wurden bei 0°C 44 mL (22.00 mmol) einer 0.5 M Lösung von Ethyllithium in Benzol / Cyclohexan (90:10) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 120 h gerührt und 3 h zum Sieden erhitzt. Es wurden langsam 100 mL vollentsalztes Wasser zugegeben und nach vollständiger Zugabe 1 h gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Alle organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Verbindung **76** wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 5.4 g / 94%)



NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3) δ = 1.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 24H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 3H, SiCH₂CH₃), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.28-1.31 (m, 2H, SiCH₂CH₃), 2.81 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 3.32 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 5.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 190$ Hz, 1H, SiH), 6.92 (s, 4H, *m*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; CDCl_3) δ = 10.4 (SiCH₂CH₃), 10.5 (SiCH₂CH₃), 23.9 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂), 24.7 (CH(CH₃)₂), 33.4 (CH(CH₃)₂), 34.2 (CH(CH₃)₂), 121.3 (CH), 130.5 (Cq), 149.8 (Cq), 154.8 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3) δ = -28.5.

IR:

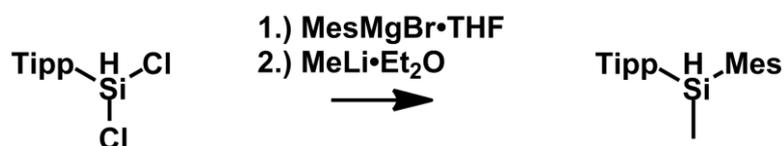
(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2112$ (SiH).

HR-MS:

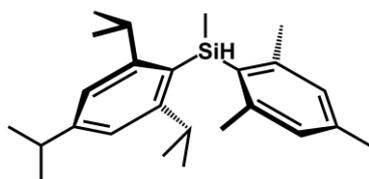
(EI): berechnet: 464.3838

gemessen: 464.3844.

Synthese von Mesitylmethyl(triisopropylphenyl)silan **82**.



Eine frisch hergestellte Grignardverbindung aus 3.7 g (18.58 mmol) Brommesitylen und 1 g (41.14 mmol) Magnesium in THF wurden zu 6 g (19.78 mmol) Dichlor-(triisopropylphenyl)silan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf 0°C heruntergekühlt. 20 mL (32.00 mmol) einer 1.6 M Methyllithiumdiethyletheratlösung in Diethylether wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. 50 mL vollentsalztes Wasser wurden vorsichtig zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde 1 h gerührt, bevor die Phasen getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und alle organischen Phasen wurden vereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus siedendem Ethanol umkristallisiert. Verbindung **82** wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 4.1 g / 57%).



NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): δ = 0.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, 3H, SiCH_3), 0.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.36 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.89 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.40 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.37 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 190$ Hz, 1H, SiH), 6.80 (s, 2H, $m\text{-CH}$), 6.98 (s, 2H, $m\text{-CH}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.8$ ($\text{Si}\text{C}\text{H}_3$), 23.5 ($p\text{-CH}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 23.8 ($o\text{-CH}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 24.5 ($p\text{-C}\text{H}_3$), 24.5 ($o\text{-C}\text{H}_3$), 33.4 ($o\text{-C}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 34.2 ($p\text{-C}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 121.1 (CH), 128.8 (CH), 130.3 (Cq), 131.9 (Cq), 138.6 (Cq), 143.9 (Cq), 149.9 (Cq), 154.9 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -35.2$.

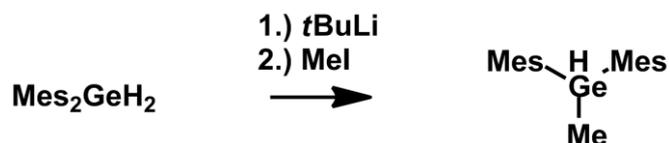
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2139$ (SiH).

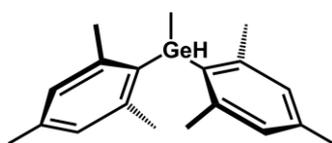
HR-MS:

(EI): berechnet: 366.2743

gemessen: 366.2739.

Synthese von Dimesitylmethylgerman 83a.

Verbindung **83a** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert,⁹⁴ und als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 4.7 g / 73%).

**NMR:**

¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆): δ = 0.81 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 3H, GeCH₃), 2.16 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.37 (s, 6H, *o*-CH₃), 5.58 (q, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, GeH), 6.77 (s, 4H, *m*-H);

¹³C{¹H} NMR (305 K; 125.71 MHz; C₆D₆): δ = 1.4 (GeCH₃), 21.0 (*p*-CH₃), 23.7 (*o*-CH₃), 129.1 (CH), 134.7 (Cq), 138.2 (Cq) 143.3 (Cq).

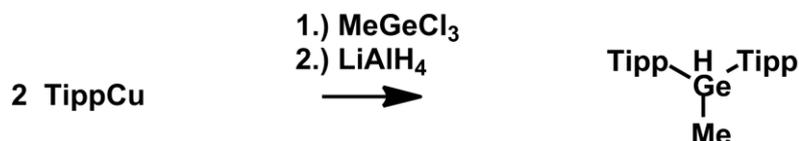
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2041 (GeH).

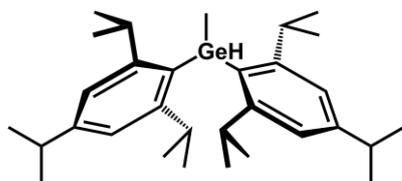
HR-MS:

(EI): berechnet: 328.1246

gemessen: 328.1249.

Synthese von Bis(triisopropylphenyl)methylgerman 83b.

Triisopropylphenyl-kupfer(I) wurde erhalten, indem zu einer frisch hergestellten Grignardlösung von Triisopropylphenyl-magnesiumbromid aus 17.5 g (61.78 mmol) Bromtriisopropylbenzol und 3.0 g (123.41 mmol) Magnesium in 100 mL THF bei -40°C 6.4 g (64.65 mmol) farbloses und wasserfreies Kupfer(I)chlorid zugegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die so erhaltene Suspension wurde mit 4.7 g (24.22 mmol) Methyltrichlorgerman versetzt und für 192 h zum Sieden erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 6 M Salzsäure hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (2 x 40 mL), alle organischen Phasen vereinigt und nochmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und es wurde ein farbloses Öl erhalten. Nach einem Tag kristallisierte Bis(triisopropylphenyl)chlormethylgerman als farbloser Feststoff und konnte von der Mutterlauge abdekantiert werden. Der so erhaltene Feststoff wurde in 30 mL Diethylether gelöst und zu einer Suspension von 3.5 g (92.23 mmol) LiAlH₄ in 40 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 h zum Sieden erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Es wurde vorsichtig mit 75 mL 6 M Salzsäure hydrolysiert und für 1 h gerührt. Nach dem Trennen der Phasen und dem Extrahieren der wässrigen Phase mit Diethylether (2 x 40 mL), wurden alle organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene, farblose Produkt **83b** wurde für 3 h bei 100°C im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 6.4 g / 53 %).

**NMR:**

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): δ = 0.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 3H, GeCH_3), 1.04 (m, 24H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.81 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.45 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, GeH), 6.92 (s, 4H, $m\text{-H}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): δ = 2.9 (GeCH_3), 23.9 (CH_3), 24.3 (CH_3), 24.6 (CH_3), 33.7 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.1 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 121.2 (CH), 134.5 (Cq), 149.1 (Cq) 153.5 (Cq).

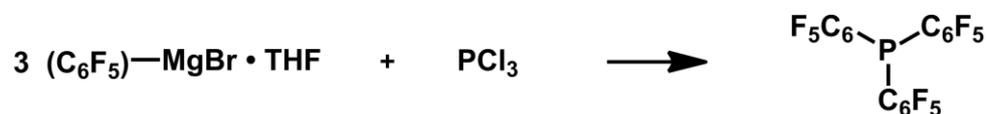
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2026$ (GeH).

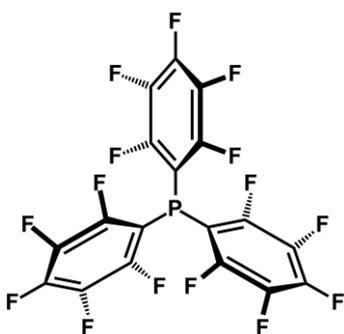
HR-MS:

(EI): berechnet: 496.3124

gemessen: 496.3117.

Synthese von Tris(pentafluorphenyl)phosphan **86.**

Tris(pentafluorphenyl)phosphan **86** war im Arbeitskreis vorhanden und wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹⁰⁴

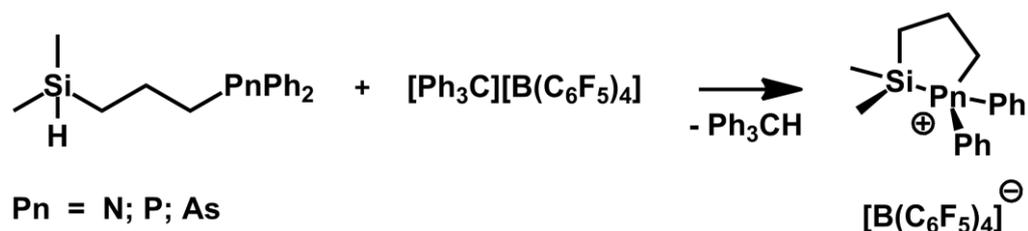
**NMR:**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; CDCl_3) $\delta = 104.6$ (br, $i\text{-C-C}_5\text{F}_5$), 137.8 (d, $^1J_{\text{CF}} = 252$ Hz, $m\text{-CF}$), 143.2 (d, $^1J_{\text{CF}} = 261$ Hz, $p\text{-CF}$), 147.8 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251$ Hz, $o\text{-CF}$);

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (305 K, 470.35 MHz, CDCl_3) $\delta = -159.36$ -- -159.20 (m, 6F, $m\text{-CF}$), -147.48 -- -147.35 (m, 3F, $p\text{-CF}$), -129.92 -- -129.73 (m, 6F, $o\text{-CF}$);

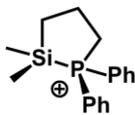
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 202.35 MHz; CDCl_3) $\delta = -74.1$.

Synthese der cyclischen Silylpnictonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borate $89[B(C_6F_5)_4]$ (allgemeine Vorschrift).



In einem Zweihalschlenkrohr wurden 500 mg (0.54 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vorgelegt und eine Stunde im Vakuum entgast. Anschließend wurde Benzol mittels Vakuumtransfer auf den Feststoff kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 1 eq des entsprechenden Silans mittels Spritze zugegeben und das Gemisch wurde für 60 min gerührt. Hierbei kann eine Aufhellung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Das komplette Verschwinden der orangenen Farbe lässt die Vollständigkeit der Reaktion erkennen. Es wurden stets zweiphasige Reaktionsgemische erhalten, was typisch für Salze des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anions in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. Die obere Phase wurde entfernt und die untere Phase zweimal mit Benzol gewaschen. Die so erhaltene Produktlösung kann im Vakuum getrocknet, oder sofort für weitere Experimente eingesetzt werden. Das Ammoniumsalz **89a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte nach dieser Vorgehensweise nur in Mischung mit unbekanntem Nebenprodukten erhalten werden.

In Reinsubstanz liegen die Silylpnictogenonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borate **89** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als farblose Feststoffe vor.

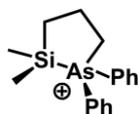
NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = -0.04$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.65 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.46-1.55 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.80-1.85 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 6.82-6.86 (m, 4H), 7.15-7.18 (m, 4H), 7.25-7.28 (m, 2H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 4.4$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 15.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21$ Hz, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 21.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$ Hz, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 26.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37$ Hz, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 118.3 (d, $J_{\text{CP}} = 62$ Hz, Cq), 130.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CH), 132.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$ Hz, CH), 134.1 (d, $J_{\text{CP}} = 3$ Hz, CH);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = 23.9$ (d, $^1J_{\text{SiP}} = 37$ Hz);

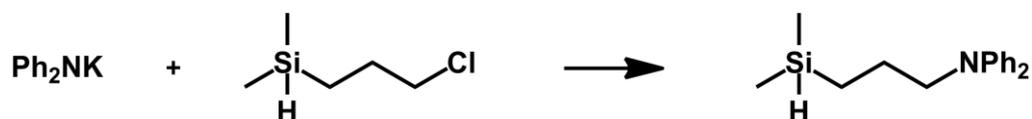
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 202.35 MHz; C_6D_6) $\delta = -6.2$.

NMR:

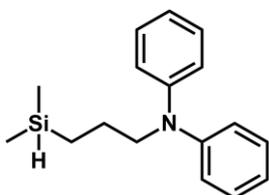
^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = 0.05$ (s, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.65 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}$), 1.51 (p, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{As}$), 1.90 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{As}$), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz 4H, *o*-H), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz 4H, *m*-H), 7.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2H, *p*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = -4.42$ ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 17.0 ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}$), 22.0 ($\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{As}$), 28.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{As}$), 122.2 (Cq), 130.8 (CH), 131.8 (CH), 133.2 (CH);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = 30.9$.

Synthese von (Diphenylamino)propyl-dimethylsilan 90a.

Eine Lösung von 4.76 g (28.13 mmol) Diphenylamin in 100 mL Benzol wurde zu 1.1 g (28.13 mmol) Kalium gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und anschließend für 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 3.85 g (mmol) (Chlorpropyl)dimethylsilan zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 168 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert, wobei Verbindung **90a** als zweite Fraktion, in Form einer farblosen Flüssigkeit, erhalten wurde (Bp.: 110°C / 0.01 mbar) (Ausbeute: 5.4 g / 71%).

**NMR:**

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6) $\delta = -0.03\text{-}0.00$ (m, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), $0.42\text{-}0.47$ (m, 2H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), $1.66\text{-}1.72$ (m, 2H, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 4.06 (m, $^1J_{\text{SiH}} = 182$ Hz, 1H, $\text{Si}\underline{\text{H}}$), $6.87\text{-}6.90$ (m, 4H), $7.02\text{-}7.04$ (m, 2H), $7.12\text{-}7.18$ (m, 4H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = -4.5$ ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 11.4 ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 22.6 ($\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 118.2 (CH), 121.4 (CH), 129.6 (CH), 148.6 (Cq),

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6) $\delta = -13.1$

IR:

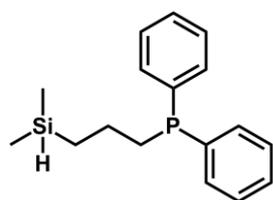
(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2106$ (SiH).

Synthese von (3-(Diphenylpnictogenyl)propyl)dimethylsilanen **90b** und **90c** (allgemeine Vorschrift).



Pn = P; As

Die Triphenylpnictogenverbindung wurde zu einer Suspension eines Überschusses (ca. 3 eq) von fein geraspelttem Lithium in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, wobei zunächst eine Gelb- und zuletzt eine Rotfärbung zu beobachten waren. Das überschüssige Lithium wurde abgetrennt und der Lösung wurden bei 10°C 1 eq *Tert*butylchlorid zugesetzt. Nachdem 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde 1 eq (Chlorpropyl)dimethylsilan zugegeben. Hierbei waren eine vollständige Entfärbung, sowie das Präzipitieren von Lithiumchlorid zu beobachten. Anschließend wurden alle leicht flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Hexan am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose, flüssige Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert, wobei die Produkte als farblose Öle erhalten werden konnten (Bp._(Phosphan): 135 - 137°C / 0.1 mbar / Bp._(Arsan): 145 - 150°C / 0.1 mbar) (Ausbeuten: Phosphan **90b** 6.3 g / 50 %; Arsan **90c** 3.7 g / 63 %).



NMR:

¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆): δ = -0.02 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 6H, Si(CH₃)₂), 0.70-0.74 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂P), 1.56-1.65 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂P), 2.07-2.10 (m, 2H,

SiCH₂CH₂CH₂P), 4.07 (non, ³J_{HH} = 4 Hz, ¹J_{SiH} = 182 Hz, 1H, SiH), 7.09-7.16 (m, 6H), 7.48-7.51 (m, 4H);

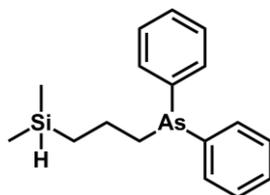
¹³C{¹H} NMR (305 K; 125.71 MHz; C₆D₆): δ = -4.5 (Si(CH₃)₂), 16.3 (d, ³J_{CP} = 12 Hz, SiCH₂CH₂CH₂P), 21.5 (d, ²J_{CP} = 18 Hz, SiCH₂CH₂CH₂P), 32.3 (d, ¹J_{CP} = 13 Hz, SiCH₂CH₂CH₂P), 128.6, 128.7 (d, J_{CP} = 6 Hz), 133.1 (d, J_{CP} = 18 Hz), 139.9 (d, J_{CP} = 15 Hz);

²⁹Si{¹H} NMR (305 K; 99.31 MHz; C₆D₆): δ = -14.0;

³¹P{¹H} NMR (305 K; 202.35 MHz; C₆D₆): δ = -16.8.

IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2106$ (SiH).



NMR:

¹H NMR (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆): δ = -0.03-0.01 (m, 6H, Si(CH₃)₂), 0.67-0.73 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂As), 1.60-1.67 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂As), 2.05-2.08 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂As), 4.01-4.10 (m, ¹J_{SiH} = 176 Hz, 1H, SiH), 7.10-7.16 (m, 6H), 7.43-7.50 (m, 4H);

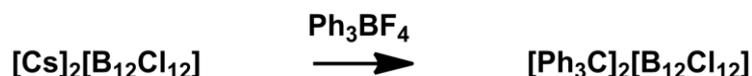
¹³C{¹H} NMR (305 K; 125.71 MHz; C₆D₆): δ = -4.4 (Si(CH₃)₂), 16.9 (SiCH₂CH₂CH₂As), 22.0 (SiCH₂CH₂CH₂As), 32.2 (SiCH₂CH₂CH₂As), 128.4, 128.8, 133.4, 141.4;

²⁹Si NMR (305 K; 99.31 MHz; C₆D₆): δ = -14.1 (dm, ¹J_{SiH} = 175 Hz).

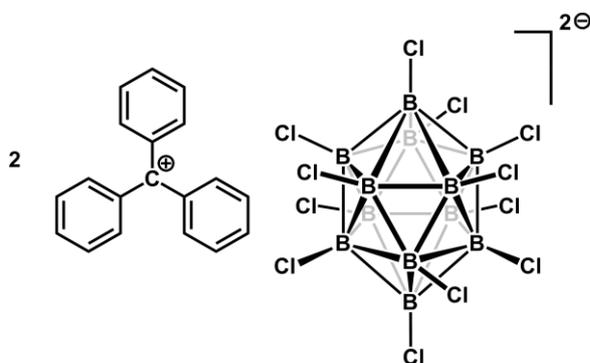
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2106$ (SiH).

Synthese von Bis(triphenylmethyl)-dodecachlor-*closo*-dodecaborat.



10 g (12.18 mmol) $[\text{Cs}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ und 8.04 g (24.35 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ wurden in 1000 mL Acetonitril gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene orangene Feststoff 3 h im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in einem Soxhletextraktor mit 200 mL 1,2-Dichlorethan extrahiert, bis nur noch farbloser Feststoff ($[\text{Cs}][\text{BF}_4]$) in der Soxhlethülse verblieben war. Das resultierende, tief grüne Extrakt wurde für 7 Tage bei -15°C aufbewahrt. Anschließend wurde das Produkt, das als gelber Feststoff ausgefallen war, von der Mutterlauge abgetrennt. Der Feststoff wurde einmal mit 30 mL Toluol und zweimal mit je 35 mL Pentan gewaschen, und für 3 h im Vakuum bei 120°C getrocknet (Ausbeute: 16.4 g / 65 %).

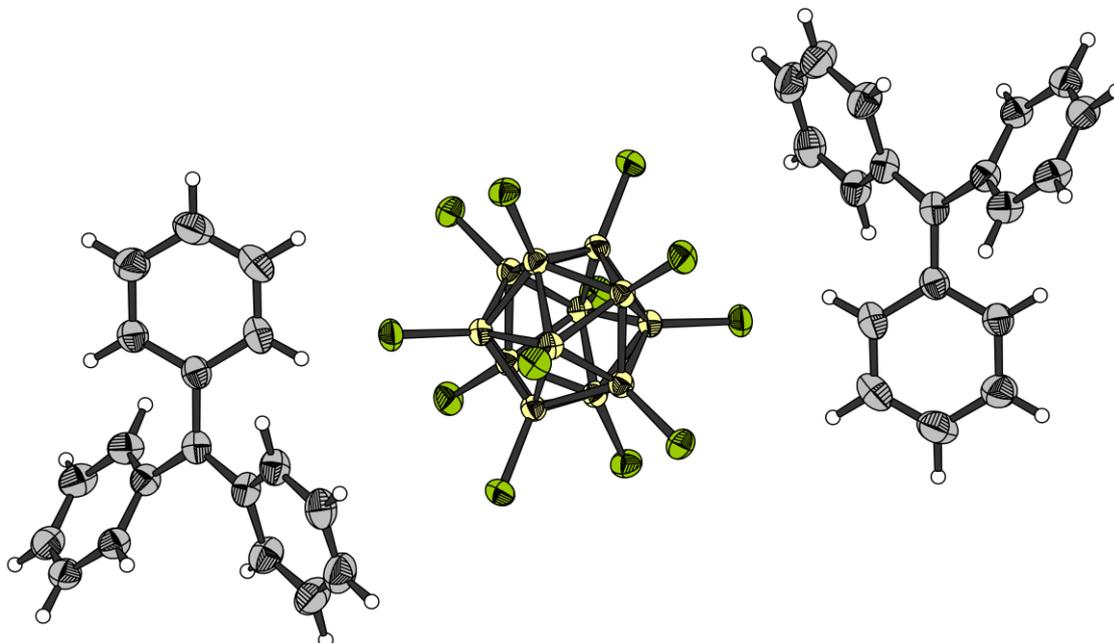


NMR:

^1H NMR (300 K; 500.13 MHz; CD_3CN): $\delta = 7.72$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *o*-H), 7.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *m*-H), 8.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 3H, *p*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (303 K; 125.70 MHz; CD_3CN): $\delta = 131.3, 141.4, 144.2, 213.3$ (C^+);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (297 K; 160.46 MHz; CD_3CN): $\delta = -13.3$.

XRD:

Empirical formula	$C_{42}H_{36}B_{12}Cl_{12}N_2$	
Formula weight	1123.85	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 12.5998(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.5409(2)$ Å	$\beta = 107.946(1)^\circ$
	$c = 17.0420(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2561.84(9)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.457 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹	
F(000)	1132	
Crystal size	0.50 x 0.41 x 0.40 mm ³	

Theta range for data collection	2.35 to 35.01°.
Index ranges	-20<=h<=20, -16<=k<=20, -27<=l<=19
Reflections collected	46344
Independent reflections	11245 [R(int) = 0.0441]
Observed reflections	9590 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 35.01°	99.5 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7739 and 0.7279
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11245 / 0 / 336
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0698
R indices (all data)	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0752
Largest diff. peak and hole	0.505 and -0.297 e.Å ⁻³

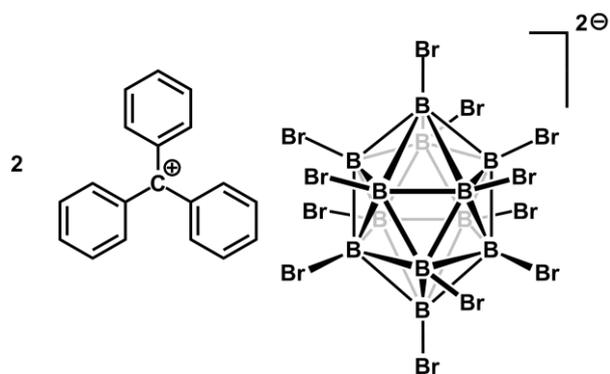
Synthese von Bis(triphenylmethyl)-dodecabrom-*closo*-dodecaborat.¹⁰⁵



Das Silbersalz des Dodecabrom-*closo*-dodecaborates wurde unter Lichtausschluss gehandhabt.

Zu einer wässrigen Silbernitratlösung aus 1.07 g (6.30 mmol) AgNO_3 in 25 ml Wasser wurde in eine Suspension von 4.06 g (3.00 mmol) Caesium-dodecabrom-*closo*-dodecaborat in 200 ml Wasser gegeben. Silber-dodecabrom-*closo*-dodecaborat fällt hierbei als extrem fein verteilter farbloser Feststoff aus. Die Mischung wurde etwa 30 min gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde anschließend abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, erneut zentrifugiert und zum Schluss 4 h im Vakuum bei 60°C getrocknet. Das so erhaltene Silbersalz wurde ohne weitere Charakterisierung verwendet.

3.57 g (2.74 mmol) $[\text{Ag}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ und 1.78 g (5.50 mmol) Bromtriphenylmethan wurden in 525 ml Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Hierbei kann eine Rotfärbung, sowie die Bildung eines farblosen Niederschlages (AgBr) beobachtet werden. Das ausgefallene Silberbromid wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf ca. 20 ml eingeeengt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen. Anschließend wurde das orangene Produkt im Vakuum bei 95°C für 4.5 h getrocknet (Ausbeute: 3.58 g / 76 %).



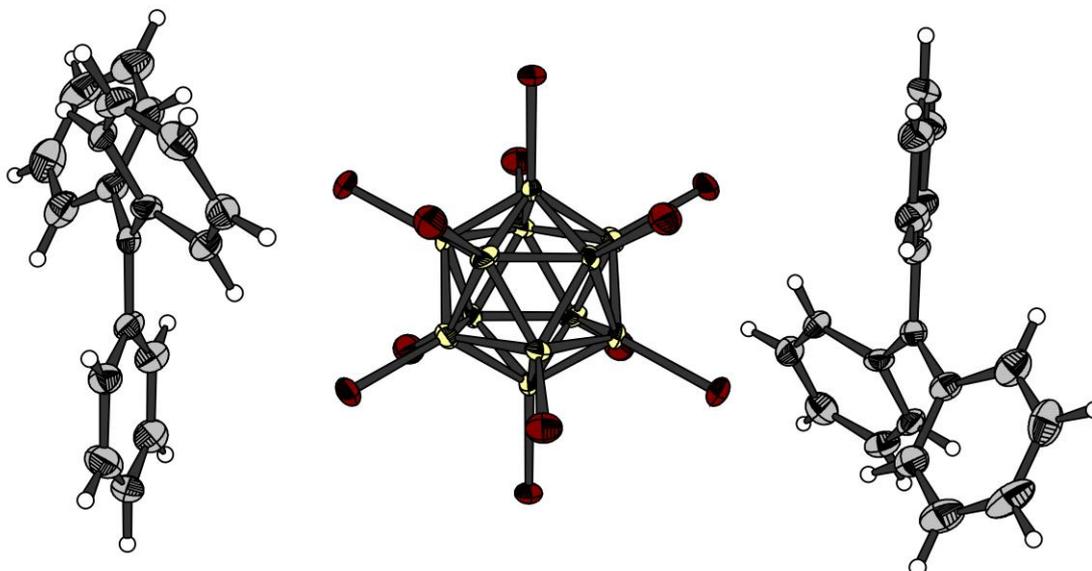
NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CD_3CN): $\delta = 7.72$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *o*-H), 7.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *m*-H), 8.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 3H, *p*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CD_3CN): $\delta = 128.8, 131.2, 144.1$;

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 160.38 MHz; CD_3CN): $\delta = 12.7$.

XRD:



Empirical formula

$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{B}_{12}\text{Br}_{12}$

Formula weight

1731.48

Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.8112(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.6755(9) Å	$\beta = 90.128(3)^\circ$
	c = 18.8464(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2898.5(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.984 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.327 mm ⁻¹	
F(000)	1644	
Crystal size	0.31 x 0.27 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	2.08 to 30.00°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -22<=k<=22, -26<=l<=26	
Reflections collected	61901	
Independent reflections	8406 [R(int) = 0.0678]	
Observed reflections	7642 [$I > 2\sigma(I)$]	
Completeness to theta = 30.00°	99.6 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.2338 and 0.1836	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	8406 / 0 / 335
Goodness-of-fit on F^2	1.034
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0990
R indices (all data)	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1010
Largest diff. peak and hole	1.121 and -1.730 e.Å ⁻³

Synthese von Caesium-dodecahydro-*closo*-dodecaborat.

Die Synthese wurde analog zu einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.¹⁰⁶

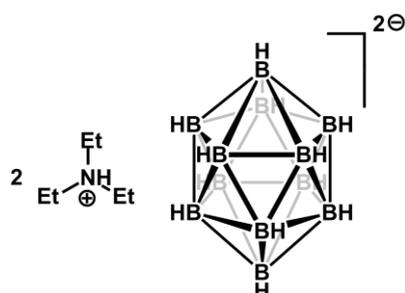
Es wurde als erstes eine Lösung von 143.90 g (570 mmol) Iod in 300 mL Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) hergestellt (da sich Iod in Diglyme nur sehr langsam löst, ist es empfehlenswert über Nacht zu rühren). Anschließend wurde diese Lösung bei 100°C über 6 h hinweg zu einer Suspension von 68.54 g (1.79 mol) Natriumborhydrid in 280 ml Diglyme getropft (das Reaktionsgemisch sollte hierbei nahezu farblos bleiben). Anschließend wurde über Nacht gerührt und darauf folgend 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, wurde das gesamte Lösungsmittel bei verringertem Druck (19 mbar) abdestilliert (Kopftemperatur: 52°C).

Nun wurden zunächst 420 ml Wasser und anschließend 200 ml konzentrierte Salzsäure vorsichtig unter Wasserbadkühlung hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde für 70 h bei 5 °C gelagert, wobei die entstandene Borsäure quantitativ ausfiel. Es wurde abfiltriert und der Rückstand wurde verworfen.

Nun wurde die Lösung mit 280 ml (2.02 mol) Triethylamin auf pH 9-10 gestellt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und zwei Stunden im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Der farblose Feststoff wurde mittels ¹H-NMR und ¹¹B-NMR-Spektroskopie auf Borsäure untersucht (die NMR spektroskopischen Untersuchungen müssen in D₂O durchgeführt werden, da Borsäure in CD₃CN unlöslich ist). Bis(triethylammonium)-dodecahydro-*closo*-dodecaborat wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 22.75 g / 78 %).

In einem Polypropylenbecher wurden 31.20 g (194.66 mmol) Cäsiumhydroxid in Wasser gelöst und anschließend 22.74 g (92.70 mmol) Bis(triethylammonium)-

dodecahydro-*closo*-dodecaborat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und der erhaltene farblose Feststoff drei Stunden im Vakuum bei 60 °C getrocknet (Ausbeute: 15.2 g / 40 %).

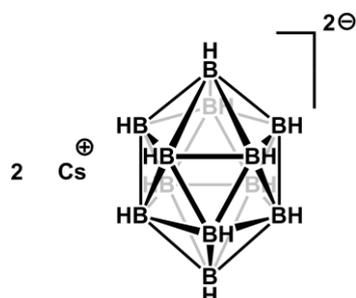


NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CD_3CN): $\delta = 0.56\text{-}1.40$ (m, 12H, BH), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 9H, CH_3), 3.15-3.20 (m, 6H, CH_2), 7.01 (t, $^1J_{14\text{NH}} = 50$ Hz, 1H, NH);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 160.38 MHz; CD_3CN): $\delta = -15.9$;

$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 36.11 MHz; D_2O): $\delta = -135.4$.

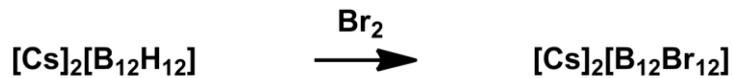


NMR:

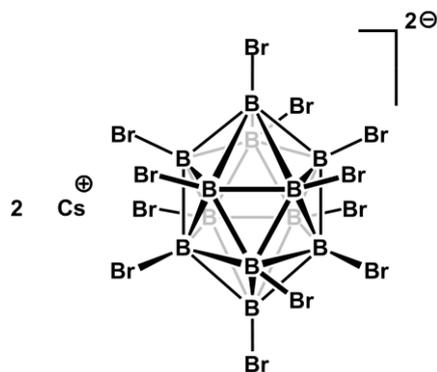
^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CD_3CN): $\delta = 0.56\text{-}1.40$ (m, 12H, BH);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 160.38 MHz; CD_3CN): $\delta = -15.9$.

Synthese von Caesium-dodecabrom-*closo*-dodecaborat.



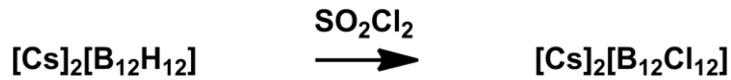
In 500 mL eines 1:1 Gemisches aus Wasser und Methanol wurden 20.82 g Caesium-dodecahydro-*closo*-dodecaborat aufsuspendiert und unter starkem Rühren bei 5°C über 3 h hinweg mit 52.6 ml (1.03 mol) Brom versetzt. Anschließend wurden weitere 52.6 ml (1.03 mol) Brom bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und anschließend für 8 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff aus siedendem Wasser umkristallisiert. Das erhaltene farblose Produkt wurde für 5 h im Vakuum bei 60 °C getrocknet (Ausbeute: 46.2 g / 70 %).



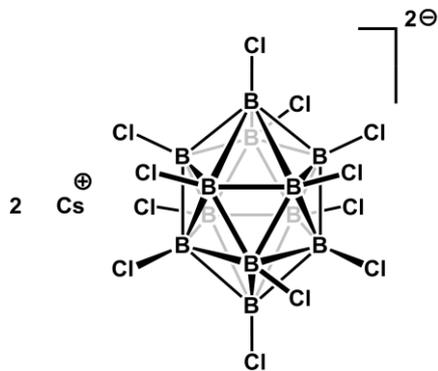
NMR:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 160.38 MHz; CD_3CN): $\delta = -13.3$.

Synthese von Caesium-dodecachlor-*closo*-dodecaborat.



In einem 1000 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 10 g $[\text{Cs}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ vorgelegt und in 300 mL Acetonitril suspendiert. Zu der farblosen Suspension wurden langsam 300 mL Sulfurylchlorid gegeben. Es kann zunächst eine stark exotherme Reaktion beobachtet werden. Nach vollständiger Zugabe des Sulfurylchlorids wurde für 24 h zum Sieden erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden alle leicht flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand aus siedendem Wasser umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 16.1 g / 81 %).

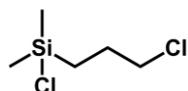


NMR:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (299 K; 160.38 MHz; CD_3CN): $\delta = -13.3$.

Synthese von Chlor(3-chlorpropyl)dimethylsilan.

Eine Spatelspitze Hexachloroplatinsäure wurde zu einer Mischung von 150 mL Chlordimethylsilan (1350.67 mmol) und 100 ml Allylchlorid (1227.13 mmol) gegeben. Die Lösung wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde eine weitere Spatelspitze Hexachloroplatinsäure zugegeben und es wurde nochmals für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zunächst bei Atmosphärendruck und anschließend bei 100 mbar destilliert. Das Produkt wurde als zweite Fraktion in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten (Bp.: 100 - 105°C / 100 mbar) (Ausbeute: 76.9 g / 37 %).

**NMR:**

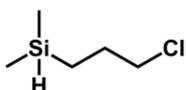
^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.04$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.90-0.93 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.82-1.88 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.50$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 16.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 26.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 47.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = 31.3$.

Synthese von (3-Chlorpropyl)dimethylsilan.

Zu einer Suspension von 12 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 mL Diethylether wurden über 15 min hinweg 76.9 g Chlor(chlorpropyl)dimethylsilan getropft, so dass das Reaktionsgemisch konstant siedete. Nach vollständiger Zugabe und Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde nochmals für 30 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 50 mL, 6 M Salzsäure vorsichtig zugetropft. Nach vollständiger Hydrolyse der Reaktionsmischung wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert und alle organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationverdampfer entfernt und der Rückstand bei 150 mbar destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (135 - 140°C / 150 mbar) (Ausbeute: 34 g / 55 %).

**NMR:**

^1H NMR (295 K; 300.13 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.06$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.64-0.71 (m, 2H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.73-1.83 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 3.86 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, $\text{Si}\underline{\text{H}}$);

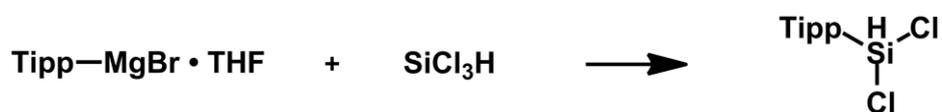
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = -4.7$ ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 11.8 ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 28.1 ($\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 47.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -12.9$.

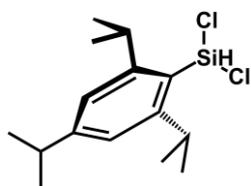
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2111$ (SiH).

Synthese von Dichlor(triisopropylphenyl)silan.



Zu einer frisch hergestellten Grignardverbindung aus 15.0 g (52.96 mmol) Bromtriisopropylbenzol und 1.3 g (53.48 mmol) Magnesium in THF wurden bei 0°C 7.2 g (53.16 mmol) Trichlorsilan gegeben. Die resultierende Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Alle leicht flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Hexan suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten, der für 3 h bei 50°C im Vakuum getrocknet wurde (Ausbeute: 12 g / 75%).



NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.27$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, *o*-CH(CH $_3$) $_2$), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *p*-CH(CH $_3$) $_2$), 2.89 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, *o*-CH(CH $_3$) $_2$), 3.52 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, *p*-CH(CH $_3$) $_2$), 6.38 (s, $^1J_{\text{SiH}} = 286$ Hz, 1H, SiH), 7.09 (s, 2H, *m*-H);

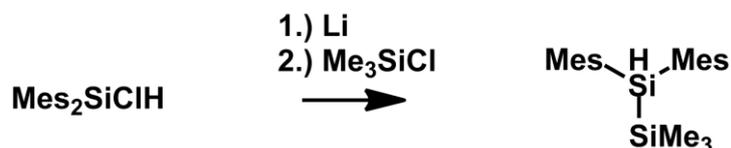
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 125.71 MHz; CDCl_3): $\delta = 24.1$ (*o*-CH(CH $_3$) $_2$), 24.6 (*p*-CH(CH $_3$) $_2$), 33.2 (*o*-CH(CH $_3$) $_2$), 34.3 (*p*-CH(CH $_3$) $_2$), 121.8 (CH), 124.6 (Cq), 153.5 (Cq), 155.9 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (305 K; 99.31 MHz; CDCl_3): $\delta = -17.4$.

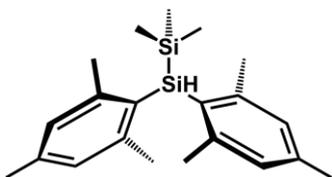
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2233$ (SiH).

Synthese von 1,1-Dimesityl-2,2,2-trimethylsilan.



Zu 0.9 g (129.68 mmol) kleingeschnittenem Lithium wurden bei 0°C 6 g (19.81 mmol) Chlordimesitylsilan in 40 mL THF gegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend 5h bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei kann eine Rotfärbung beobachtet werden. Überschüssiges Lithium wurde abgetrennt und es wurden 2.15 g (19.79 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Anschließend wurde die Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem alle leicht flüchtigen Bestandteile entfernt wurden, wurde der Rückstand in 100 mL Hexan suspendiert und die Suspension filtriert. Nach Einengen des Filtrates im Vakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 5.87 g / 87 %).



NMR:

^1H NMR (298 K; 500.13 MHz; CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 2.24 (s, 6H, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.35 (s, 12H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 5.04 (s, $^1J_{\text{SiH}} = 173$ Hz, 1H, $\text{Si}\underline{\text{H}}$), 6.80 (s, 4H, $m\text{-}\underline{\text{H}}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (298 K; 125.76 MHz; CDCl_3): δ = -0.2 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 21.0 ($p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.2 ($o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 128.4 (CH), 130.7 (Cq), 138.3 (Cq), 144.3 (Cq);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (298 K; 99.36 MHz; CDCl_3): δ = -53.6 ($\text{Mes}_2\text{H}\underline{\text{S}}\text{iSiMe}_3$), 13.9 ($\text{Mes}_2\text{HSi}\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$).

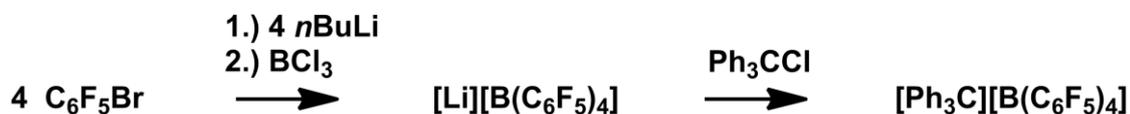
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2138$ (SiH).

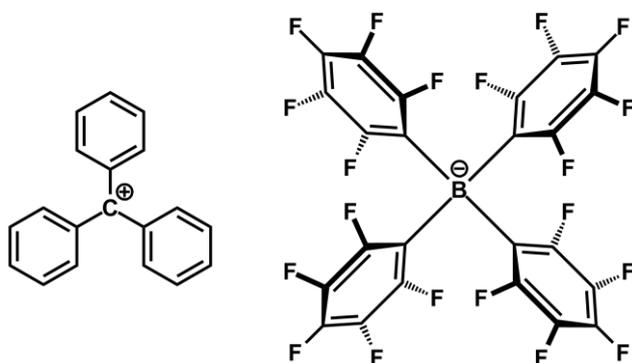
HR-MS:

(EI): berechnet: 340.2043

gemessen: 340.2037.

Synthese von Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

In 600 mL Pentan wurden 38.64 g (156.46 mmol) Brompentafluorbenzol gelöst. Die Lösung wurde auf -80°C gekühlt und es wurden 85.2 mL (136.3 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan langsam zu getropft. Nach vollständiger Zugabe der *n*-Butyllithiumlösung wurde 1 h bei -80°C gerührt und anschließend eine zuvor hergestellte Lösung von 4.47 g (38.15 mmol) Bortrichlorid in 30 mL Pentan zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde wiederum 1 h bei -80°C gerührt, bevor das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Das $[\text{Li}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, welches als farbloser Feststoff, zusammen mit Lithiumchlorid, erhalten wurde, wurde mit Pentan gewaschen (3 x 200 mL) und anschließend im Vakuum getrocknet. Zu einer Suspension des $[\text{Li}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 350 mL Dichlormethan wurden 9.52 g (34.15 mmol) Chlortriphenylmethan gegeben. Die Suspension verfärbte sich hierbei rötlich. Es wurde 1 h gerührt und anschließend filtriert. Das erhaltene Filtrat wurde ca. um drei Viertel eingeeengt. Durch zügige Zugabe von Pentan und gleichzeitigem, intensivem Rühren präzipitierte das Produkt in Form eines gelben Feststoffes. Der Feststoff wurde abfiltriert und 5 h im Vakuum bei 40°C getrocknet (Ausbeute: 26.0 g / 83 %).

NMR:

^1H NMR (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 6.82$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *o*-H), 7.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *m*-H), 7.53 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, *p*-H);

^1H NMR (297 K; 500.13 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): $\delta = 7.09$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *o*-H), 7.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *m*-H), 7.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 3H, *p*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6) $\delta = 124.6$ (br, *i*-C-C₅F₅), 130.2 (CH), 136.7 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 246$ Hz, CF), 138.6 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 246$ Hz, CF), 139.5 (CH), 142.1 (CH), 143.1 (Cq), 148.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241$ Hz, CF), 210.3 (C⁺);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (297 K; 125.77 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = 125.7$ (br, *i*-C-C₅F₅), 131.2 (CH), 137.6 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz, CF), 139.4 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz, CF), 140.4 (CH), 143.1 (CH), 144.1 (Cq), 148.9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241$ Hz, CF), 210.9 (C⁺);

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 470.35 MHz; C_6D_6) $\delta = -166.9$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 18$ Hz), -163.3 (tm, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz), -132.4 (dm, $^3J_{\text{FF}} = 7$ Hz);

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 470.35 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = -166.5$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 18$ Hz), -162.7 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz), -132.0 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11$ Hz);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 160.38 MHz; C_6D_6) $\delta = -16.6$;

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (297 K; 160.46 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = -12.9$.

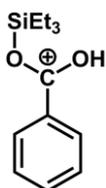
UV-Vis:

(CH_3CN , ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 405$.

Allgemeine Vorschrift für Umsetzungen mit CO₂.

Für alle Umsetzungen wurde CO₂ mit dem Reinheitsgrad 4.5 verwendet, welches zusätzlich über Phosphorpentoxid (Siccapent® mit Indikator, Merck) getrocknet wurde.

In einem Schlenkrohr, welches eine Lösung des entsprechenden Silylboratsalzes, gelöst im entsprechenden, aromatischen Lösungsmittel enthielt, wurde die Argonatmosphäre gegen eine CO₂-Atmosphäre getauscht, indem für ca. 30 s intensiv mit CO₂ gespült wurde. Anschließend wurde im verschlossenen Schlenkrohr für 1 h gerührt.

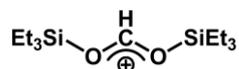


NMR:

¹H (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆): δ = 0.64 (q, ³J_{HH} = 8 Hz, 6H, SiCH₂CH₃), 0.81 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 7.08 (m), 7.33 (m);

¹³C{¹H} (305 K; 125.69 MHz; C₆D₆): δ = 4.0 (SiCH₂CH₃), 4.8 (SiCH₂CH₃), 125.1 (Cq), 129.4 (CH), 131.1 (CH), 139.3 (CH), 178.0 (C⁺);

²⁹Si{¹H} (305 K; 99.31 MHz; C₆D₆): δ = 49.4.

NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.44$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 12H, SiCH_2CH_3), 0.66 (t,

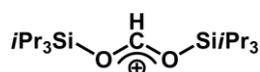
$^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 18H, SiCH_2CH_3), 7.03 (s, 1H, C^+H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6): $\delta = 3.5$ (SiCH_2CH_3), 4.8 (SiCH_2CH_3); 172.6 (C^+H);

^{13}C (125.692 MHz, 305.0 K, C_6D_6): $\delta = 3.5$ (tm, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz, SiCH_2CH_3); 4.8 (qm,

$^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, SiCH_2CH_3); 172.6 (d, $^1J_{\text{CH}} = 234$ Hz, C^+H);

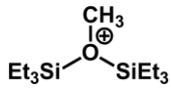
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6): $\delta = 55.7$.

NMR:

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.78$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 36H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87-0.97 (m, 6H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.43 (s, 1H, C^+H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6): $\delta = 11.7$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 16.2 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 172.8 ($^1J_{\text{CH}} = 231$ Hz, C^+H);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6): $\delta = 50.2$.

**NMR:**

^1H (305 K; 499.87 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.37$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 12H, SiCH_2CH_3), 0.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 18H, SiCH_2CH_3), 3.09 (s, 3H, OCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6): $\delta = 4.6$ (SiCH_2CH_3), 5.3 (SiCH_2CH_3), 60.9 (OCH_3);

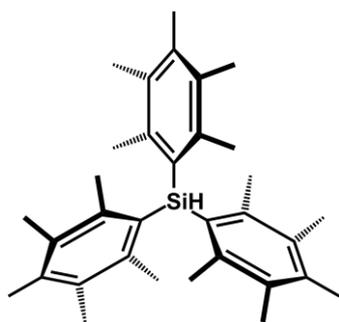
^{13}C (305 K; 125.69 MHz; C_6D_6): $\delta = 4.6$ (tm, $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, SiCH_2CH_3), 5.3 (qm, $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, SiCH_2CH_3), 60.9 (q, $^1J_{\text{CH}} = 154$ Hz, OCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 99.31 MHz; C_6D_6): $\delta = 64.3$.

Allgemeine Vorschrift für Umsetzungen mit H₂.

Für alle Umsetzungen wurde H₂ mit dem Reinheitsgrad 5.0 verwendet.

In einem Schlenkrohr, welches eine Lösung des entsprechenden Silyliumboratsalzes und Phosphans in Benzol enthielt, wurde die Argonatmosphäre gegen eine H₂-Atmosphäre getauscht, indem für ca. 30 s intensiv mit H₂ gespült wurde. Anschließend wurde im verschlossenen Schlenkrohr für 1 h gerührt.



NMR:

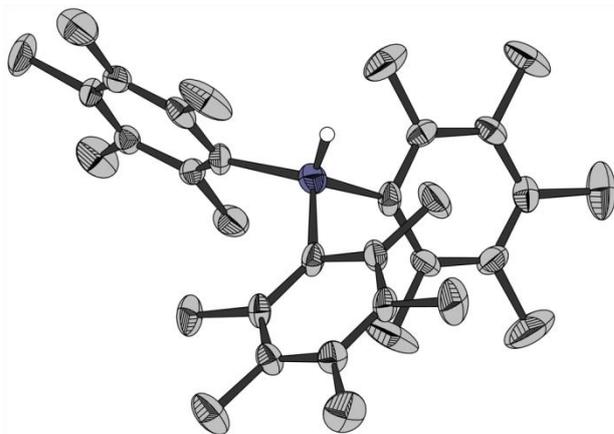
¹H (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆) δ = 2.08 (s, 18H, CH₃), 2.14 (s, 9H, CH₃), 2.51 (s, 18H, CH₃), 6.23 (s, ¹J_{SiH} = 195 Hz, 1H, SiH);

¹³C{¹H} (305 K; 125.69 MHz; C₆D₆). δ = 15.3 (CH₃), 15.7 (CH₃), 20.5 (CH₃), 128.5 (Cq), 131.5 (Cq), 134.9 (Cq), 138.5 (Cq);

²⁹Si{¹H} (305 K; 99.31 MHz; C₆D₆). δ = -38.9.

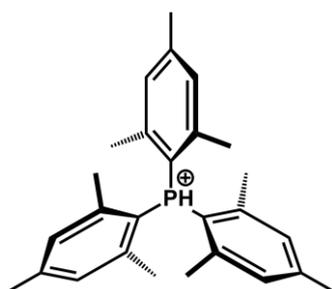
IR:

(ATR, neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (SiH).

XRD:

Empirical formula	$C_{33}H_{46}Si$	
Formula weight	470.79	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.9845(2)$ Å	$\alpha = 67.1640(1)^\circ$
	$b = 18.3086(4)$ Å	$\beta = 88.3210(1)^\circ$
	$c = 19.1001(5)$ Å	$\gamma = 83.3670(1)^\circ$
Volume	$2875.79(12)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.087 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.100 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Crystal size	0.29 x 0.20 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	2.46 to 29.04°.	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 24, -25 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	61276	
Independent reflections	15253 [R(int) = 0.0555]	
Observed reflections	9009 [$I > 2\sigma(I)$]	
Completeness to theta = 29.04°	99.4 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9842 and 0.9712	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15253 / 0 / 633
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0992, wR2 = 0.2547
R indices (all data)	R1 = 0.1561, wR2 = 0.2952
Largest diff. peak and hole	0.884 and -0.541 e.Å ⁻³



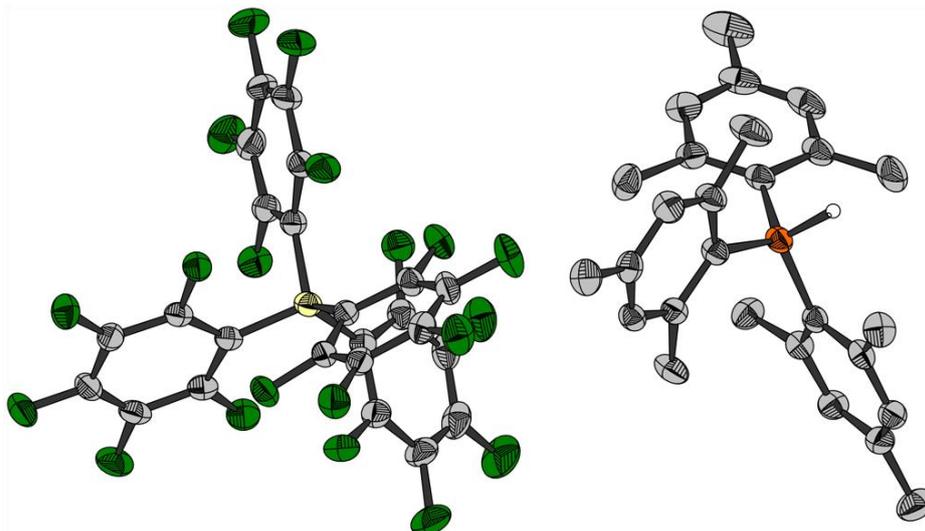
NMR:

¹H (305 K; 499.87 MHz; C₆D₆) δ = 2.00 (s, 9H, CH₃), 2.27 (s, 9H, CH₃), 2.37 (s, 9H, CH₃), 6.83 (d, ⁴J_{PH} = 18 Hz, 6H, *m*-H), 7.91 (d, ¹J_{PH} = 478 Hz, 1H, PH);

¹³C{¹H} (305 K; 125.69 MHz; C₆D₆) δ = 20.9 (*o*-CH₃), 21.2 (*p*-CH₃), 21.8 (*o*-CH₃), 111.2 (d, J_{CP} = 83 Hz, Cq), 111.3 (d, ¹J_{CP} = 83 Hz, Cq), 131.8 (d, J_{CP} = 12 Hz, CH), 133.2 (d, J_{CP} = 12 Hz, CH), 142.5 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, Cq), 144.0 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, Cq), 147.3 (d, J_{CP} = 3 Hz, Cq);

³¹P{¹H} (298 K; 202.45 MHz; C₆D₆) δ = -27.2;

³¹P (298 K; 202.45 MHz; C₆D₆) δ = -27.2 (d, ¹J_{PH} = 478 Hz).

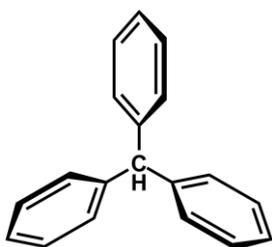
XRD:

Empirical formula	$C_{60}H_{43}BF_{20}P$	
Formula weight	1185.72	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 11.6585(3)$ Å	$a = 90^\circ$
	$b = 32.4768(7)$ Å	$b = 94.8640(1)^\circ$
	$c = 14.0321(3)$ Å	$g = 90^\circ$
Volume	$5293.9(2)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.488 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.163 mm ⁻¹	
F(000)	2412	
Crystal size	0.47 x 0.19 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	2.38 to 29.00°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -44<=k<=44, -19<=l<=19	

Reflections collected	104649
Independent reflections	14045 [R(int) = 0.0486]
Observed reflections	8730 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 29.00^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9886 and 0.9264
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	14045 / 0 / 752
Goodness-of-fit on F^2	1.000
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0945
R indices (all data)	R1 = 0.0923, wR2 = 0.1147
Largest diff. peak and hole	0.402 and -0.298 e. \AA^{-3}

Triphenylmethan als Nebenprodukt in Hydridübertragungsreaktionen.

In allen Hydridübertragungsreaktionen konnte Triphenylmethan als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Bei Reaktionen in Benzol und Toluol reichert sich Triphenylmethan stets in der oberen, unpolaren Phase an.



NMR:

^1H (298 K; 500.13 MHz; CD_2Cl_2) $\delta = 5.61$ (s, 1H, Ph_3CH), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *o*-H), 7.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, *p*-H), 7.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *m*-H);

^1H (298 K; 500.13 MHz; CDCl_3) $\delta = 5.54$ (s, 1H, Ph_3CH), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *o*-H), 7.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, *p*-H), 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *m*-H);

^1H (298 K; 500.13 MHz; C_6D_6) $\delta = 5.54$ (s, 1H, Ph_3CH), 7.13-7.29 (m, 15H);

^1H (298 K; 500.13 MHz; C_7D_8) $\delta = 5.37$ (s, 1H, Ph_3CH), 6.97-7.09 (m, 15H);

^1H (305 K; 499.87 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = 5.45$ (s, 1H, Ph_3CH), 7.05-7.16 (m, 15H);

^1H (298 K; 500.13 MHz; CD_3CN) $\delta = 5.61$ (s, 1H, Ph_3CH), 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *o*-H), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, *p*-H), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *m*-H);

^1H (298 K; 500.13 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta = 5.63$ (s, 1H, Ph_3CH), 7.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H, *o*-H), 7.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, *p*-H), 7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, *m*-H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (298 K; 125.77 MHz; CD_2Cl_2) $\delta = 57.3$ (Ph_3CH), 126.7 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 144.4 (Cq);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (298 K; 125.77 MHz; CDCl_3) $\delta = 56.8$ (Ph_3CH), 126.3 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (CH), 144.4 (Cq);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (298 K; 125.77 MHz; C_6D_6) $\delta = 57.2$ ($\text{PH}_3\text{C}\underline{\text{H}}$), 126.5 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 144.4 (Cq);

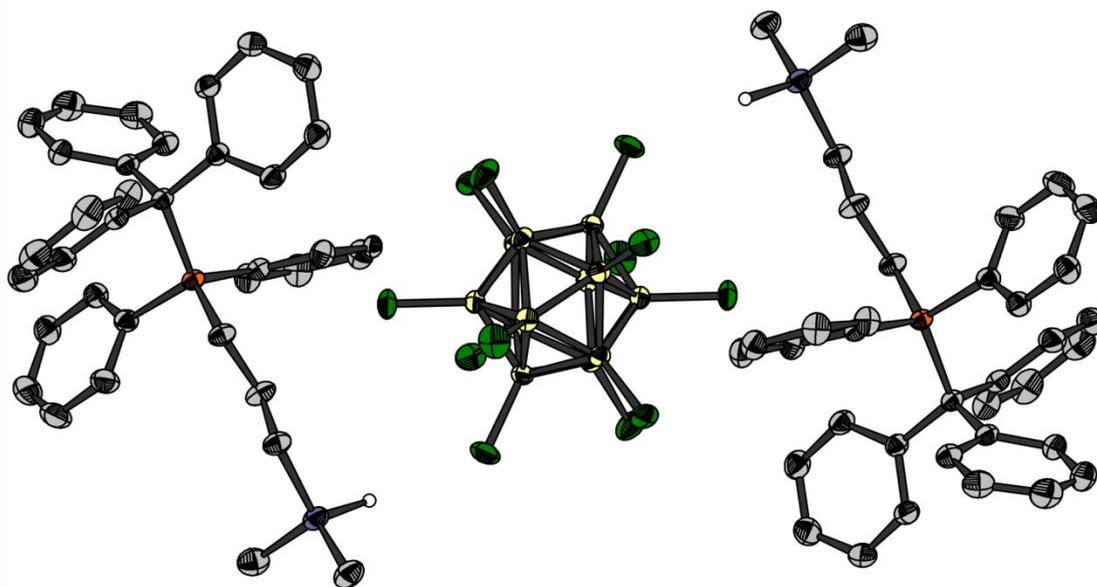
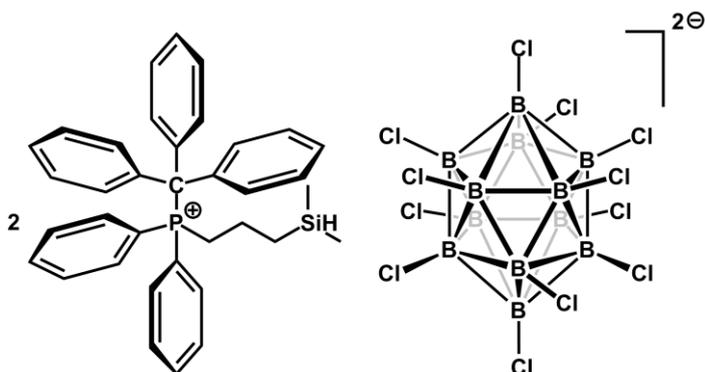
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (298 K; 125.77 MHz; C_7D_8) $\delta = 57.3$ ($\text{PH}_3\text{C}\underline{\text{H}}$), 126.5 (CH), 129.8 (CH), 137.5 (CH), 144.4 (Cq);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.71 MHz; $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta = 57.2$ ($\text{PH}_3\text{C}\underline{\text{H}}$), 126.4 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 144.2 (Cq);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (298 K; 125.77 MHz; CD_3CN) $\delta = 57.4$ ($\text{PH}_3\text{C}\underline{\text{H}}$), 127.3 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 145.0 (Cq);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (305 K; 125.69 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta = 57.4$ ($\text{PH}_3\text{C}\underline{\text{H}}$), 127.0 (CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 144.9 (Cq).

5.3 Kristallografischer Anhang



Empirical formula

 $C_{84}H_{84}B_{12}Cl_{16}P_2Si_2$

Formula weight

1908.55

Temperature

120(2) K

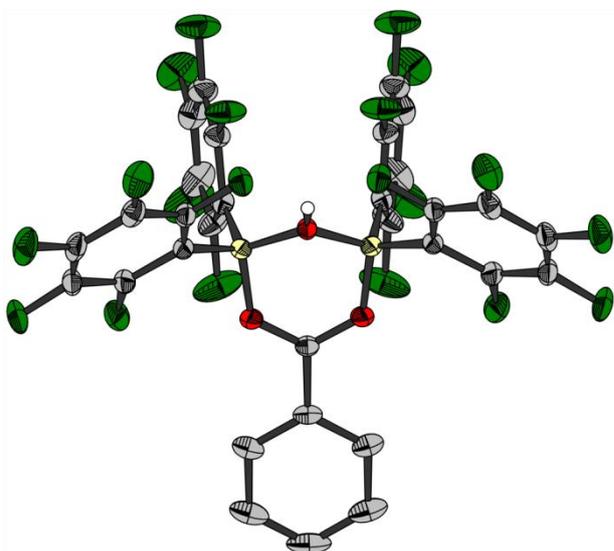
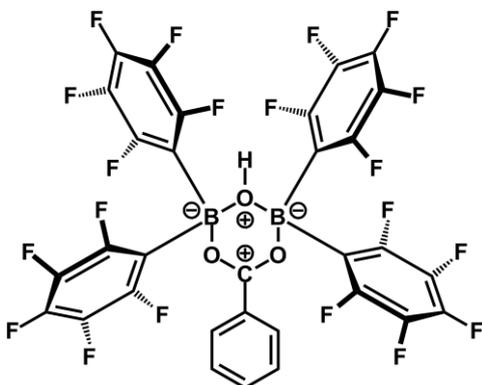
Wavelength

0.71073 Å

Crystal system

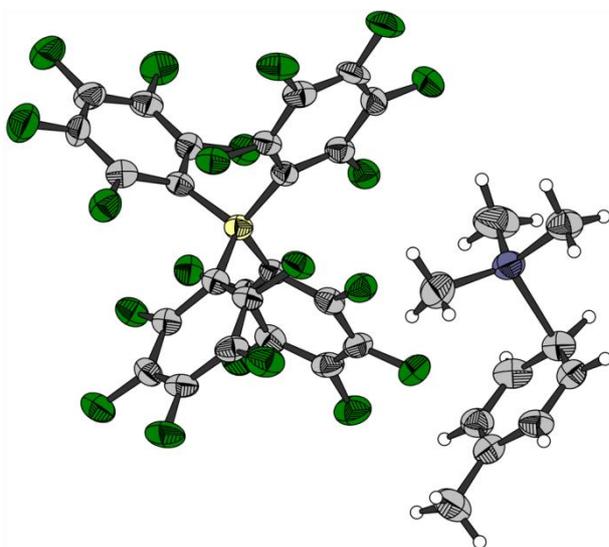
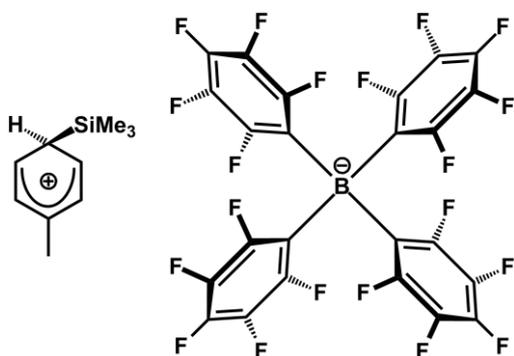
Monoclinic

Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 12.1228(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.3999(8) Å	$\beta = 91.430(2)^\circ$
	c = 17.0156(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4412.9(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.436 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.607 mm ⁻¹	
F(000)	1956	
Crystal size	0.24 x 0.16 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.53 to 33.73°	
Index ranges	-18<=h<=16, -33<=k<=33, -26<=l<=26	
Reflections collected	189408	
Independent reflections	17621 (R(int) = 0.0377)	
Observed reflections (>2sigma(I))	14715	
Completeness to theta = 33.73°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9629 and 0.8767	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17621 / 0 / 529	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0694	
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0745	
Largest diff. peak and hole	0.515 and -0.341 e.Å ⁻³	



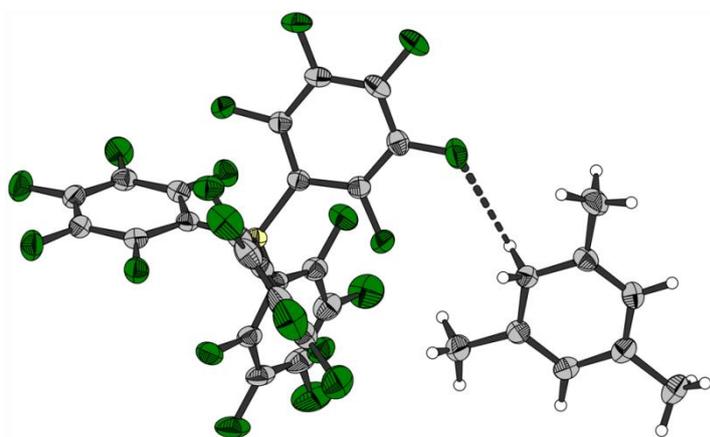
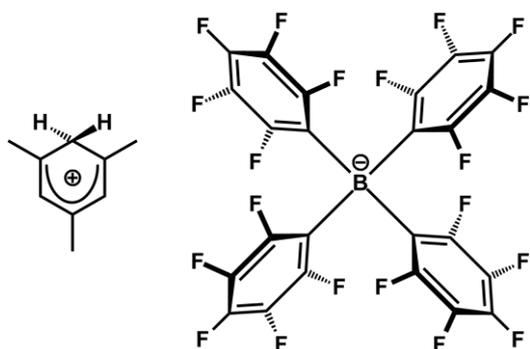
Empirical formula	$C_{37}H_6B_2F_{26}O_3$	
Formula weight	1014.04	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/m$	
Unit cell dimensions	$a = 10.6853(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5404(2)$ Å	$\beta = 104.507(1)^\circ$
	$c = 11.9887(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Volume	1803.28(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.868 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.208 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size	0.48 x 0.33 x 0.18 mm ³
Theta range for data collection	2.42 to 32.77°.
Index ranges	-16<=h<=16, -22<=k<=21, -17<=l<=18
Reflections collected	27922
Independent reflections	6807 [R(int) = 0.0239]
Observed reflections	4922 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 32.77°	98.6 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9635 and 0.9071
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6807 / 0 / 333
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1148
R indices (all data)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1286
Largest diff. peak and hole	0.464 and -0.422 e.Å ⁻³



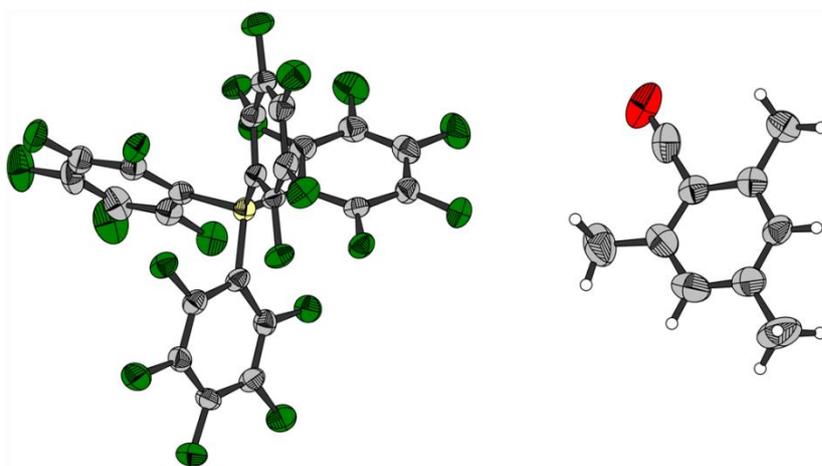
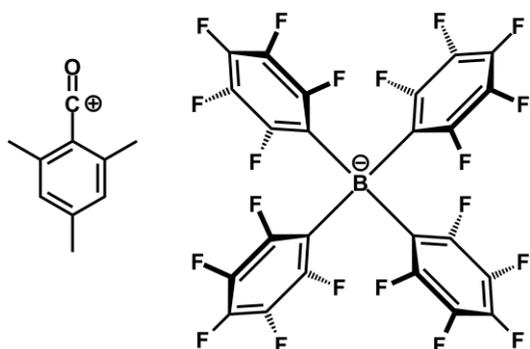
Empirical formula	$C_{34}H_{17}BF_{20}Si$	
Formula weight	844.38	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	$a = 17.0505(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.9380(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.8677(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$6738.2(6)$ Å ³	

Z	8
Density (calculated)	1.665 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.208 mm ⁻¹
F(000)	3360
Crystal size	0.28 x 0.27 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.29 to 26.03°.
Index ranges	-20<=h<=21, -22<=k<=23, -25<=l<=25
Reflections collected	80069
Independent reflections	6632 [R(int) = 0.1847]
Observed reflections	2730 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 26.03°	99.7 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9917 and 0.9449
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6632 / 0 / 512
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0541, wR2 = 0.0932
R indices (all data)	R1 = 0.2050, wR2 = 0.1439
Largest diff. peak and hole	0.278 and -0.340 e.Å ⁻³



Empirical formula	$C_{33}H_{13}BF_{20}$	
Formula weight	800.24	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.5205(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.7356(5)$ Å	$\beta = 92.200(1)^\circ$
	$c = 17.9878(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3035.03(15)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.751 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.188 mm ⁻¹
F(000)	1584
Crystal size	0.64 x 0.42 x 0.39 mm ³
Theta range for data collection	2.54 to 30.17°.
Index ranges	-13<=h<=13, -25<=k<=24, -25<=l<=24
Reflections collected	40370
Independent reflections	8946 [R(int) = 0.0248]
Observed reflections	6957 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 30.17°	99.4 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9297 and 0.8890
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8946 / 0 / 490
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0992
R indices (all data)	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1090
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.321 e.Å ⁻³



Empirical formula

 $C_{40}H_{11}BF_{26}O$

Formula weight

1012.30

Temperature

153(2) K

Wavelength

0.71073 Å

Crystal system

Monoclinic

Space group

 $P2_1/c$

Unit cell dimensions

 $a = 20.6774(15)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.7544(14)$ Å $\beta = 90.240(4)^\circ$ $c = 17.7181(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Volume

7603.6(9) Å³

Z

8

Density (calculated)	1.769 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.194 mm ⁻¹
F(000)	3984
Crystal size	0.46 x 0.34 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	1.96 to 27.23°.
Index ranges	-26<=h<=26, -26<=k<=26, -22<=l<=17
Reflections collected	91904
Independent reflections	16450 [R(int) = 0.0685]
Observed reflections	8682 [I>2sigma(I)]
Completeness to theta = 27.23°	96.8 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9790 and 0.9160
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16450 / 0 / 1232
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1070
R indices (all data)	R1 = 0.1467, wR2 = 0.1377
Largest diff. peak and hole	0.298 and -0.286 e.Å ⁻³

6. Literatur

- [1] a) K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**; b) D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition*, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1995-1996**.
- [2] a) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 8662-8690, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8510-8537; b) E. A. Quadrelli, G. Centi, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 1179-1181; c) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2365-2387; d) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.*, **2007**, 2975-2992; e) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 953-996.
- [3] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711-1732.
- [4] J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Sausalito, California, **2010**.
- [5] J. Halpern, *Science*, **1982**, *217*, 401-407.
- [6] C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3773-3787.
- [7] P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3143-3150.
- [8] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [9] A. Behr, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 681-698, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 661-678.

-
- [10] J. C. Calabrese, T. Herskovitz, J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5914-5915.
- [11] M. Aresta, C. F. Nobile, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1975**, 636-637.
- [12] I. C.-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11242-11243.
- [13] J. F. Hartwig, R. G. Bergman, R. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6499-6508.
- [14] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12362-12363.
- [15] S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11404-11407.
- [16] A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8693-8698.
- [17] a) M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Chem. Commun.*, **2002**, 1312-1313; b) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11626-11636.
- [18] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12232-12233.
- [19] L. Zhao, F. Huang, G. Lu, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8856-8868.
- [20] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18622-18625.
- [21] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, **2007**, *316*, 439-441.
- [22] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 2999-3002, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2955-2958.
- [23] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9604-9606.
- [24] a) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2003**, 28-29; b) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.*, **2004**, 112-113.

-
- [25] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Ying, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 3372-3375, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3322-3325.
- [26] F. Huang, G. Lu, L. Zhao, H. Li, Z.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 12388-12396.
- [27] Y. Suzuki, A. Bakar, K. Muramatsu, M. Sato, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 4227-4231.
- [28] Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 4258-4261, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4194-4197.
- [29] L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, Z. Hou, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 8852-8855, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8670-8673.
- [30] V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu, R. S. Menon, *Org. Lett.*, **2010**, *11*, 2653-2655.
- [31] T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 8264-8267, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8114-8117.
- [32] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 543-547, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 523-527.
- [33] I. I. F. Boogaerts, G. C. Fortman, M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 8856-8859, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8674-8677.
- [34] F. Lavigne, E. Maerten, G. Alcaraz, V. Branchadell, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 2539-2541, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2489-2491.
- [35] K. Nemoto, H. Yoshida, N. Egusa, N. Morohashi, T. Hattori, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 7855-7862.
- [36] M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 7435-7439, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7323-7326.
- [37] K.-C. Kim, C. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7662-7663.
- [38] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science*, **2006**, *314*, 1124-1126.

- [39] D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8526-8533.
- [40] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 50-81, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 46-76.
- [41] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 325-329.
- [42] G. Wittig, H. G. Reppe, T. Eicher, *Liebigs Ann. Chem.*, **1961**, 643, 47-67.
- [43] G. Wittig, W. Tochtermann, B. Knickel, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 149-150, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, 2, 139-140.
- [44] R. Rajeev, R. B. Sunoj, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12846-12855.
- [45] Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6212-6219.
- [46] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 8196-8199, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8050-8053.
- [47] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1880-1881.
- [48] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 2469-2472, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2435-2438.
- [49] A. Hamza, A. Stirling, T. A. Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum. Chem.*, **2009**, 109, 2416-2425.
- [50] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 1444-1447, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1402-1405.
- [51] A. J. V. Marwitz, J. L. Dutton, L. G. Mercier, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10026-10029.
- [52] a) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2007**, 5072-5074; b) C. M. Mömmling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 6770-6773, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 6643-6646; c) I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. a. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 9640-9650.
- [53] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3476-3477.

-
- [54] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 6090-6092, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6001-6003.
- [55] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 10023-10027, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9839-9843.
- [56] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10660-10661.
- [57] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 7538-7542, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7428-7432.
- [58] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 7543-7547, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7433-7437.
- [59] S. Kroning, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jonas, M. Tamm, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7344-7359.
- [60] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1796-1797.
- [61] a) G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 8546-8549; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8396-8399; b) C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 4011-4014, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3925-3928.
- [62] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 8397-8400, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8272-8275.
- [63] a) P. Walden, *Chem. Ber.*, **1902**, *35*, 2018-2031; b) M. Gomberg, *Chem. Ber.*, **1902**, *35*, 2397-2408; c) G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 5943-5957.
- [64] J. B. Lambert, H.-N. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5611-5615.
- [65] J. B. Lambert, W. J. Schulz Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1671-1672.
- [66] J. B. Lambert, J. A. McConnell, W. J. Schulz Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2482-2484.
- [67] J. B. Lambert, W. J. Schulz Jr., J. A. McConnell, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2201-2210.

- [68] G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5991-5995.
- [69] G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, J. Bausch, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7737-7742.
- [70] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science*, **1993**, *260*, 1917-1918.
- [71] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science*, **1993**, *262*, 402-404.
- [72] P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1558-1561, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1471-1473.
- [73] L. Pauling, *Science*, **1994**, *263*, 983-984.
- [74] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2430-2443.
- [75] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 21016-21027.
- [76] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *202*, 5-12.
- [77] S. S. Zigler, L. M. Johnson, R. West, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *341*, 187-198.
- [78] J. B. Lambert, C. L. Stern, Y. Zhao, W.C. Tse, C. E. Shawl, K. T. Lentz, L. Kania, , *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *568*, 21-31.
- [79] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 389-391, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 400-401; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5001-5008; c) T. Müller, Y. Zhao, J. B. Lambert, *Organometallics*, **1998**, *17*, 278-280.
- [80] a) K.-C. Kim, C. A. Reed, D.W. Elliot, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science*, **2002**, *297*, 825-827; b) J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6022-6023; c) J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8537-8539; d) J. B. Lambert, L. Lin, *Magn. Reson. Chem.*, **2001**, *39*, 714-718.
- [81] C. Schenk, C. Drost, A. Schnepf, *Dalton Trans.*, **2009**, *5*, 773-776.

- [82] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 1175-1177, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1143-1145.
- [83] a) H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9077-9079; b) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9176-9184; c) R. K. Schmidt, K. Mütter, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4421-4428; d) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 4526-4528.
- [84] A. Schäfer, *Diplomarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, **2009**.
- [85] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 3035-3038; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2981-2984.
- [86] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.*, **2006**, 767-769.
- [87] a) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6314-6315.; b) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1796-1804.
- [88] D. A. Tomalia, *J. Org. Chem.*, **1969**, *9*, 2583-2589.
- [89] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 6086-6089, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5997-6000.
- [90] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 12845-12848, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12636-12638.
- [91] A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11250-11251.
- [92] N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics*, **2011**, *30*, 4087-4096.
- [93] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5806-5812.

- [94] a) J. A. Cooke, C. E. Dixon, M. R. Netherton, G. M. Kollegger, K. M. Baines, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1996**, *26*, 1205-1217; b) A. Castel, P. Riviere, J. Satgé, H. Y. Ko, *Organometallics*, **1990**, *9*, 205-210.
- [95] S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14830-14831.
- [96] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10701-10710.
- [97] M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2366-2369, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2308-2310.
- [98] a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian Inc., **2004**, Wallingford, Connecticut; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, 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, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B.

- Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, J. Fox, Gaussian Inc., **2010**, Wallingford, Connecticut.
- [99] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098-3100; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 200-206; d) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 5639-5648; e) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 650-654; f) R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, **1990**, *11*, 1206-1216; g) M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 511-516; h) L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 6104-6113; i) Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory and Comput.*, **2006**, *2*, 364-682; j) Y. Zhao D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215-241; k) M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 503-506; l) S. Saebø, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *154*, 83-89; m) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *166*, 275-280; n) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *166*, 281-289; o) M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *220*, 122-128; p) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *Al-Cl: The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1990**; q) F. London, *J. Phys. Radium*, **1937**, *8*, 397-409; r) R. McWeeny, *Phys. Rev.*, **1962**, *126*, 1028; s) R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 789-807; t) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8251-8260; u) J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 5497-5509.
- [100] a) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 2193-2218; b) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 6081-6090.
- [101] a) R. L. Martin, P. J. Hay, L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A.*, **1998**, *102*, 3565-3573; b) N. Sieffert, M. Bühl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8056-8070.
- [102] J. F. Blount, D. Camp, R. D. Hart, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 1631-1639.

- [103] a) R. A. Benkeser, D. J. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 5314-5317; b) A. Weickgenannt, M. Mewald, T. W. T. Muesmann, M. Oestreich, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 2269-2272, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2223-2226.
- [104] K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1997**, *83*, 47-50.
- [105] J. Münzer, *Bachelorarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, **2012**.
- [106] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.*, **2009**, *15*, 2687-2694.

7. Anhang

7.1 Ausgewählte Parameter berechneter Strukturen

Verbindung	Methode	Basissatz	absolute Energie E [a.u.]	freie Enthalpie G [a.u.]	Punktgruppe
C ₆ H ₆	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-232.31124158	-232.236213	D6H
C ₆ H ₆	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-232.27529014	-232.200819	C1
C ₆ H ₆	M06-2X	6-311 G(d,p)	-232.19612590	-232.120092	D6H
C ₆ H ₆	M06-2X	6-311 +G(d,p)	-232.19836969	-232.124909	C1
C ₆ H ₆	MP2	6-311 +G(d,p)	-231.58389991	-231.511102	D6H
C ₆ H ₅ Cl	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-691.93421535	-691.872674	C2V
C ₆ H ₅ Cl	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-691.88201319	-691.819242	C1
C ₆ H ₅ Cl	M06-2X	6-311 G(d,p)	-691.79595397	-691.734041	C1

C_6H_5Cl	M06-2X	6-311 +G(d,p)	-691.79954465	-691.737661	C1
C_6H_5Cl	MP2	6-311 +G(d,p)	-690.64426366	-690.583620	C1
$(C_6F_5)_3PH$	M05-2X	6-31 G(d)	-2524.85768478	-2524.751989	C3
CO_2	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-188.64691478	-188.655920	$D_{\infty H}$
CO_2	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-188.61788102	-188.626565	$D_{\infty H}$
CO_2	MP2	6-311 +G(d,p)	-188.20655794	-188.215701	$D_{\infty H}$
Et_3Si^+	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-527.01289755	-526.856091	C1
Et_3Si^+	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-526.93288163	-526.772182	C1
Et_3Si^+	M06-2X	6-311 +G(d,p)	-526.82974202	-526.670361	C1
Et_3Si^+	MP2	6-311 +G(d,p)	-525.70732203	-525.547247	C1
$Et_3SiC_6H_6CO_2C$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-947.97785115	-947.716049	C1
$Et_3SiC_7H_8CO_2A$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-987.33575824	-987.055830	C1

$\text{Et}_3\text{SiC}_7\text{H}_8\text{CO}_2\text{B}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-987.32083229	-987.042864	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_7\text{H}_8\text{CO}_2\text{C}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-987.31746469	-987.031123	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_7\text{H}_8\text{CO}_2\text{D}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-987.36206179	-987.072610	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_7\text{H}_8\text{CO}_2\text{TS}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-987.31159643	-987.026465	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_9\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{A}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1065.99310021	-1065.659640	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_9\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{B}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1065.97709329	-1065.648769	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_9\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{C}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1065.98710896	-1065.649087	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_9\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{D}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1066.01064554	-1065.668878	C1
$\text{Et}_3\text{SiC}_9\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{TS}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1065.97395755	-1065.640284	C1
Et_3SiH	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-527.88781063	-527.719454	C1
$(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1129.92736152	-1129.583993	C1
$\text{Et}_3\text{SiO}_2\text{CHSiEt}_3^+$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1243.58369029	-1243.229367	C1

H ₂	M05-2X	6-31 G(d)	-1.16369893	-1.164880	D ∞ H
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₇ H ₈ CO ₂ A	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1105.29362794	-1104.934697	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₇ H ₈ CO ₂ B	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1105.28742508	-1104.928948	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₇ H ₈ CO ₂ C	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1105.27903877	-1104.913366	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₇ H ₈ CO ₂ D	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1105.32445020	-1104.954998	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₇ H ₈ CO ₂ TS	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1105.27504658.	-1104.909389	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₉ H ₁₂ CO ₂ A	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1183.94790145	-1183.533638	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₉ H ₁₂ CO ₂ B	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1183.94327181	-1183.533694	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₉ H ₁₂ CO ₂ C	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1183.94701342	-1183.527567	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₉ H ₁₂ CO ₂ D	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1183.97108159	-1183.548421	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiC ₉ H ₁₂ CO ₂ TS	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1183.93850227	-1183.522829	C1
<i>i</i> Pr ₃ SiH	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-645.85143155	-645.603273	C1

$i\text{Pr}_3\text{SiO}_2\text{C-H-Si}i\text{Pr}_3$	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1479.51151489	-1478.994978	C1
Me_3C^+	B3LYP	6-311 G(d,p)	-157.59376944	-157.507536	C3V
Me_3C^+	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-157.59668592	-157.509986	C1
Me_3CH	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-158.50642479	-158.403226	C1
Me_3P	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-461.10588593	-461.020747	C3V
Me_3Si^+	B3LYP	6-311 G(d,p)	-409.04455300	-408.968910	C1
Me_3SiH	B3LYP	6-311 G(d,p)	-409.92961911	-409.840561	CS
Me_3SiH	M06-2X	6-311 G(d,p)	-409.80682745	-409.717009	C3V
Me_4Si	B3LYP	6-311 G(d,p)	-449.27106066	-449.154068	TD
Me_4Si	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-449.20164533	-449.083209	TD
M_4Si	M06-2X	6-311 G(d,p)	-449.12694188	-449.008663	TD
Ph_3C^+	B3LYP	6-311 G(d,p)	-732.99028393	-732.752961	C1

Ph ₃ C ⁺	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-732.99490770	-732.757854	C1
Ph ₃ CH	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-733.84475612	-733.600212	C1
Ph ₃ Si ⁺	B3LYP	6-311 G(d,p)	-984.40697974	-984.178767	C1
PhCOOH	B3LYP	6-311 G(d,p)	-420.93946296	-420.856022	C1
TS1	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-947.97620616	-947.713112	C1
TS2	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1243.56534847	-1243.214325	C1
TS3	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1243.58235149	-1243.226957	C1
TS4	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1479.51024461	-1478.992595	C1
40a	M06-2x	6-311 +G(d,p)	-2208.21425103	-2208.115952	C1
41a	M05-2X	6-31 G(d)	-1389.98869936	-1389.515742	C1
41b	M05-2X	6-31 G(d)	-1390.39172199	-1389.907129	C1
41b	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1390.81478382	-1390.347010	C1

45	M06-2X	6-311 +G(d,p)	-2535.10997437	-2534.868997	C1
46a	M06-2X	6-311 +G(d,p)	-326.85815376	-326.745110	C1
57a	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-759.35114979	-759.095977	C1
57a	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-759.25403736	-758.992515	C1
57a	M06-2X	6-311 +G(d,p)	-759.07496683	-758.815218	C1
57a	MP2	6-311 +G(d,p)	-757.34294050	-757.083611	C1
57a + CO₂	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-948.00211137	-947.744546	C1
57c	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1218.9772504	-1218.736737	C1
57c	MP2	6-311 +G(d,p)	-1216.40092860	--1216.156904	C1
57c + CO₂	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1407.62706742	-1407.385960	C1
57d	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-715.67333194	-715.509145	C1
57d	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-715.57297623	-715.403935	C1

57d	MP2	6-311 +G(d,p)	-713.93794017	-713.768929	C1
57d + C ₆ H ₆	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-947.99249512	-947.738247	C1
57d + Et ₃ SiH	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1243.56904175	-1243.219495	C1
57f	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1218.97062430	-1218.727569	C1
58c + CO ₂	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1525.59173195	-1525.269854	C1
58d + <i>i</i> Pr ₃ SiH	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1479.49885461	-1478.989448	C1
59	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-948.02941118	-947.764428	C1
59(H)	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-948.85892107	-948.583082	C1
65a	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1243.64922905	-1243.287983	C1
65b	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1479.57317895	-1479.049089	C2
66	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-1169.57388968	-1169.189251	C1
67	B3LYP	6-311 +G(d,p)	-641.60308974	-641.416314	C1

68	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1995.22752222	-1994.504424	C1
69a	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1220.34809181	-1219.968876	C1
69b	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1338.34023200	-1337.891817	C1
69b	M06-2X	6-311 G(d,p)	-1337.83141037	-1337.369169	C1
69c	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1456.30969362	-1455.779760	C1
69d	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1574.27113090	-1573.660300	C1
69d	M05-2X	6-31 G(d)	-1573.77239169	-1573.140591	C1
69d-86	M05-2X	6-31 G(d)	-4098.31384830	-4097.566729	C1
69d-41a	M05-2X	6-31 G(d)	-2963.77857121	-2962.649907	C1
69e	B3LYP	6-311 G(d,p)	-2046.16019988	-2045.224180	C1
69j	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1539.78410516	-1539.108816	C1
69j	M06-2X	6-311 G(d,p)	-1539.15665299	-1538.472055	C1

69j + C ₆ H ₆	M06-2X	6-311 G(d,p)	-1771.36698259	-1770.586048	C1
69j + C ₆ H ₅ Cl	M06-2X	6-311 G(d,p)	-2230.97228145	-2230.201689	C1
72d	M06-2X	6-311 G(d,p)	-1029.04550942	-1028.700374	C1
80b	M06-2X	6-311 G(d,p)	-1028.19546471	-1027.861249	C1
80b72d Arenium	M06-2X	6-311 G(d,p)	-2057.27770283	-2056.564773	C1
81b	M06-2X	6-311 G(d,p)	-719.42449718	-719.207857	C1
86	M05-2X	6-31 G(d)	-2524.52704472	-2524.434331	C1
87	B3LYP	6-311 G(d,p)	-1575.09146512	-1574.470750	C1
87-41b	M05-2X	6-31 G(d)	-2965.00389361	-2963.850735	C1
88a	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-1005.14305445	-1004.844713	C1
88b	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-1291.75280595	-1291.464019	C1
88c	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-3186.16896649	-3185.881147	C1

89a	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-1005.22317567	-1004.913375	C1
89b	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-1291.84089856	-1291.541720	C1
89bCPh3	M05-2X	6-31 G(d)	-2025.20067832	-2024.624820	C1
89c	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-3186.24367403	-3185.946384	C1
91a	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-871.17718473	-870.942991	C1
91a + C₆H₆	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-1103.48720082	-1103.155121	C1
91b	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-949.81541213	-949.530321	C1
91b + C₆H₆	M05-2X	6-311 +G(d,p)	-1182.10904698	-1181.727974	C1

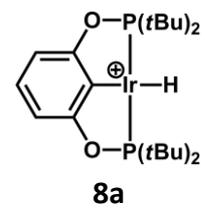
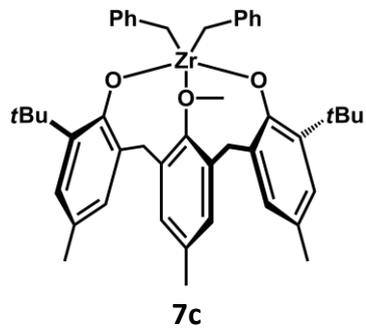
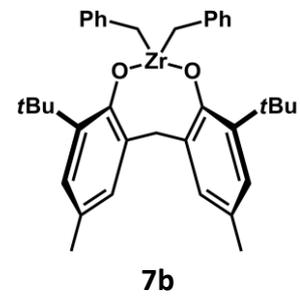
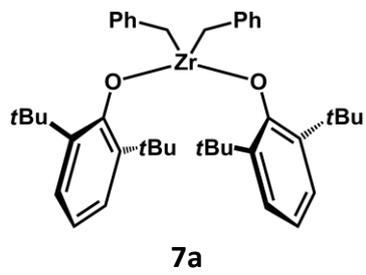
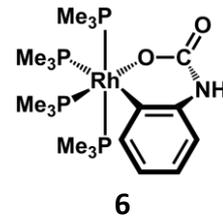
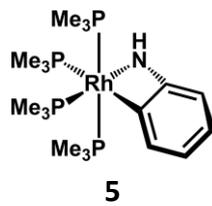
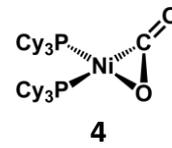
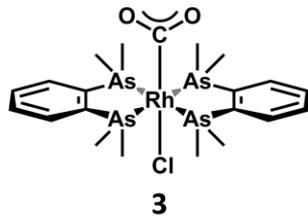
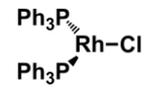
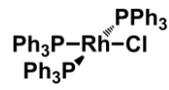
7.2 Abkürzungsverzeichnis

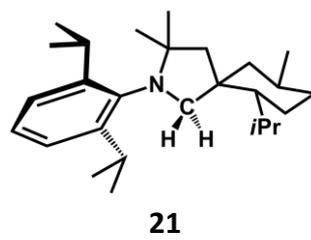
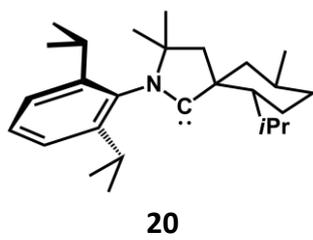
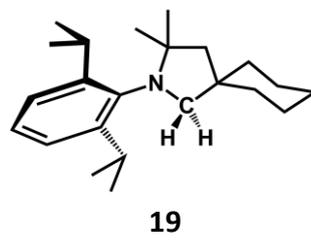
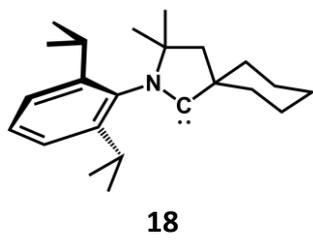
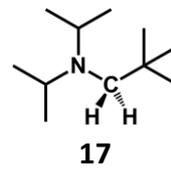
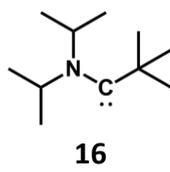
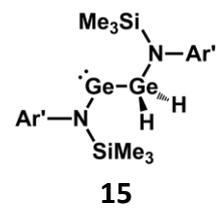
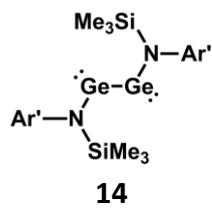
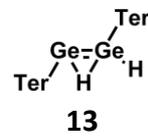
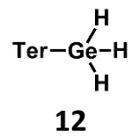
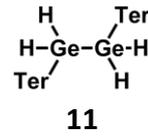
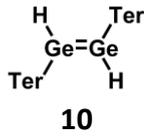
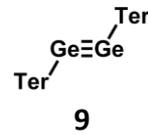
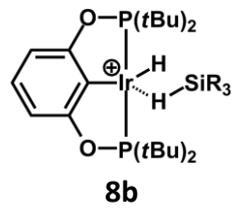
Ar	Aryl
br (NMR)	breites Signal
cis	cisoid
Cq	quartäres Kohlenstoffatom
d (NMR)	Duplett
δ	NMR chemische Verschiebung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization
Dipp	Diisopropylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Duryl	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
G	Gibbssche freie Enthalpie
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
hex (NMR)	Hexet
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektroskopie
<i>i</i>	ipso
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie

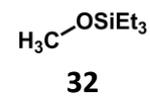
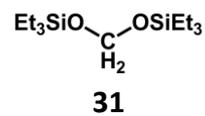
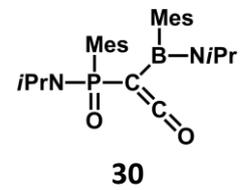
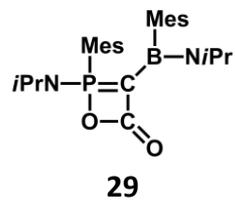
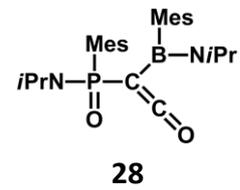
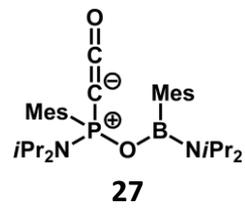
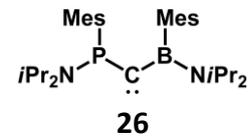
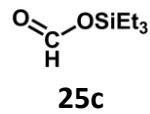
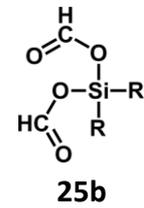
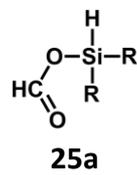
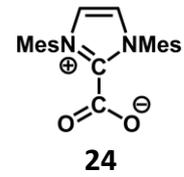
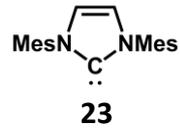
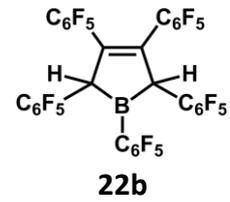
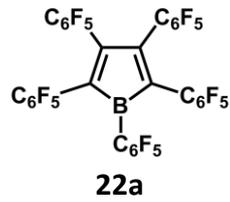
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
L	Liter
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m (NMR)	Multiplett
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
min	Minute(n)
mL	Milliliter
NMR	Kernspinmagnetresonanzspektroskopie
<i>o</i>	ortho
<i>o</i> Tol	2-Methylphenyl
p	Druck
p (NMR)	Pentet
<i>p</i>	para
Pemp	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
Pn	Pnictogene
ppm	parts per million
R	Universelle Gaskonstante
R.t.	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett
sep (NMR)	Septett
t (NMR)	Triplett
T	Temperatur
Tet	Tetrel

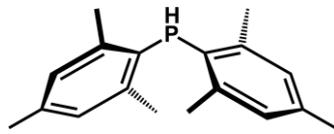
<i>t</i> Bu	Tertiärbutyl
THF	Tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
<i>trans</i>	transoid
Trityl	Triphenylmethyl
q (NMR)	Quatet
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu_{1/2}$ (NMR)	Halbwertsbreite des Signals
vs.	versus
XRD	Röntgenbeugung
Xylyl	2,6-Dimethylphenyl
Z	Formeleinheit pro Elementarzellen

7.3 Strukturenverzeichnis

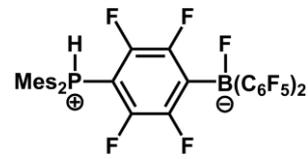




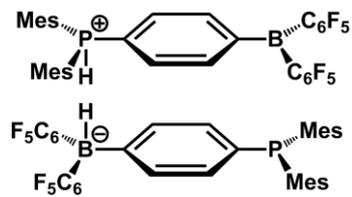




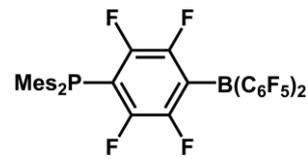
33



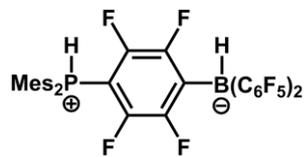
34



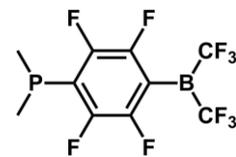
35



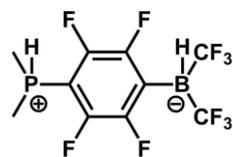
36a



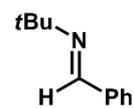
36b



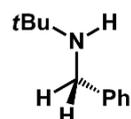
37a



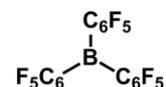
37b



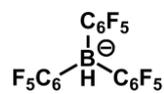
38



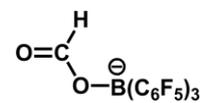
39



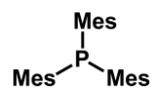
40a



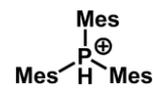
40b



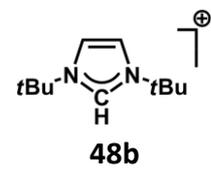
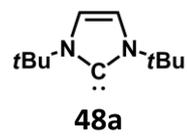
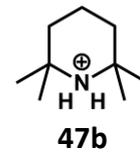
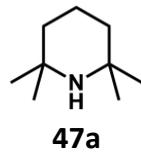
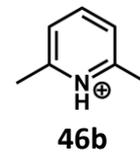
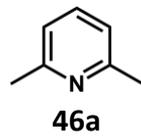
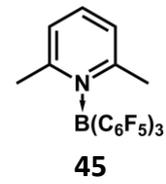
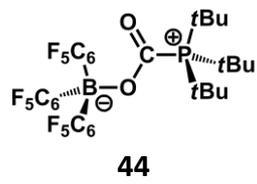
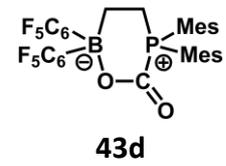
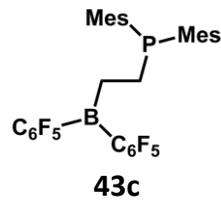
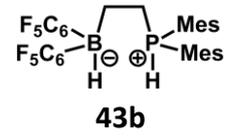
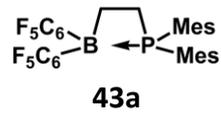
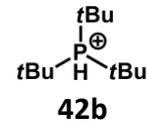
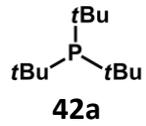
40c

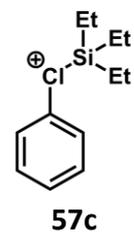
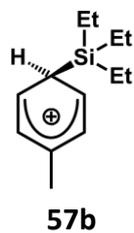
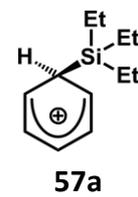
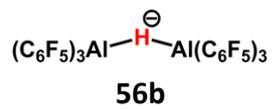
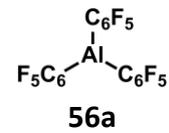
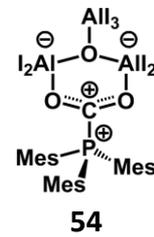
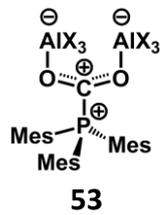
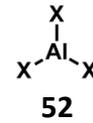
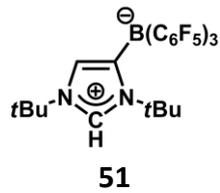
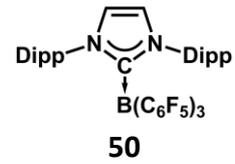
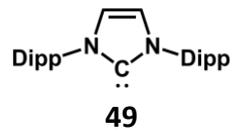


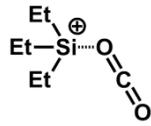
41a



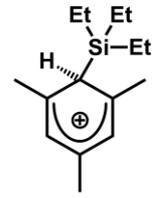
41b



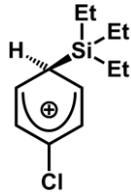




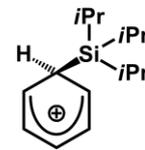
57d



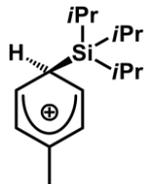
57e



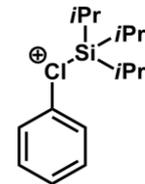
57f



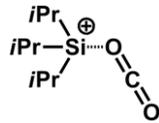
58a



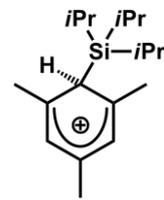
58b



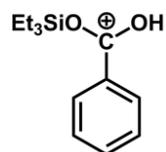
58c



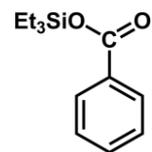
58d



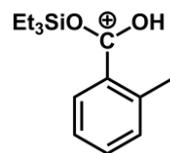
58e



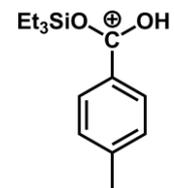
59



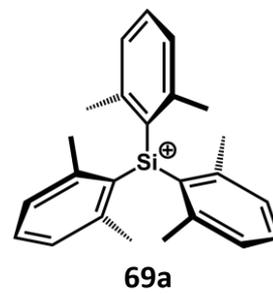
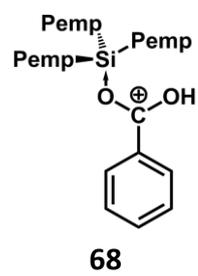
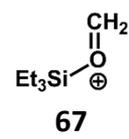
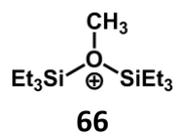
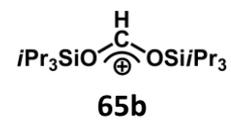
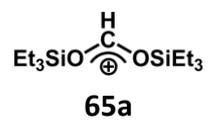
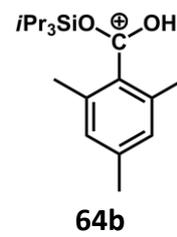
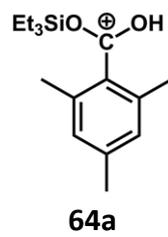
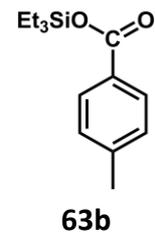
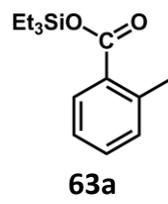
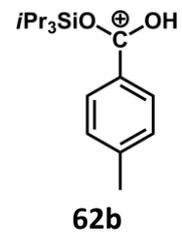
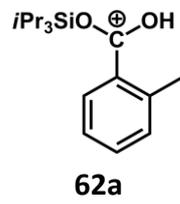
60

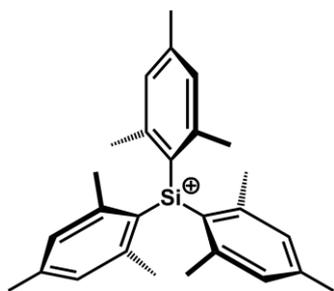


61a

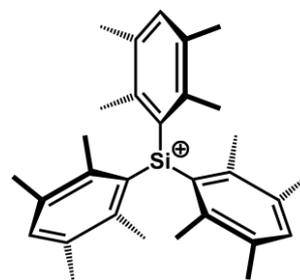


61b

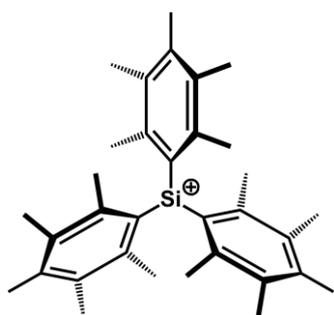




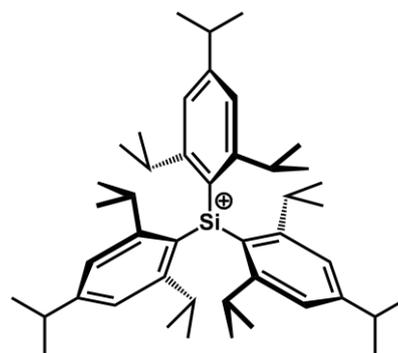
69b



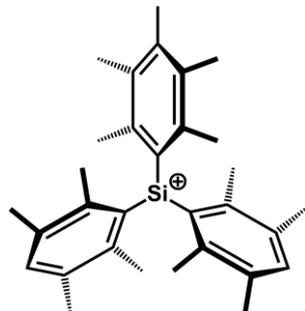
69c



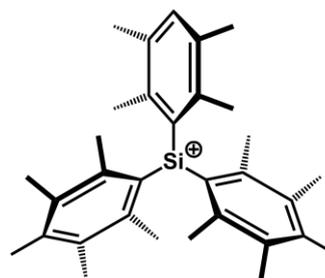
69d



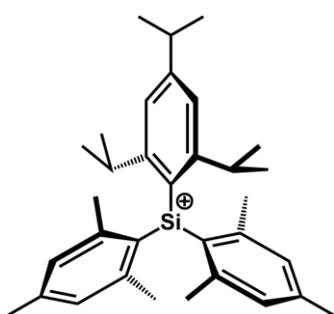
69e



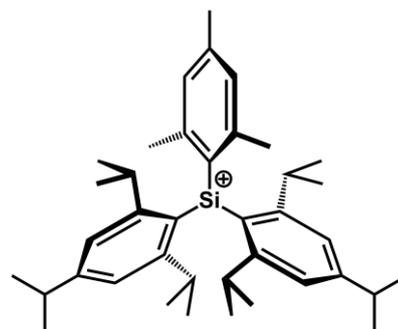
69f



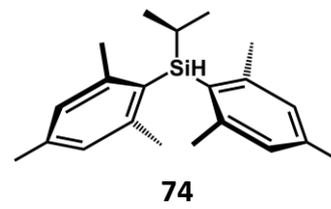
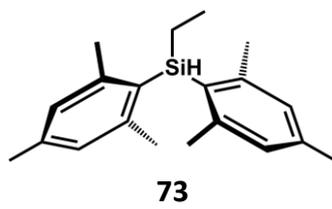
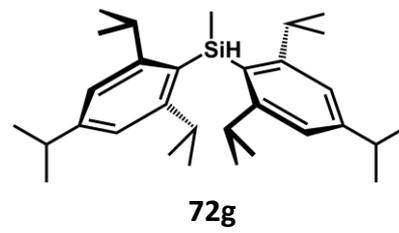
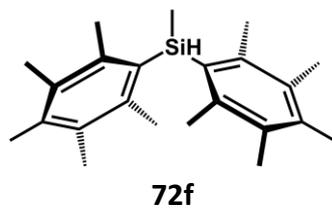
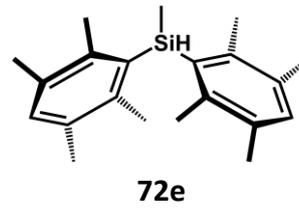
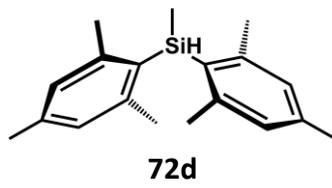
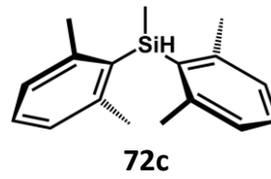
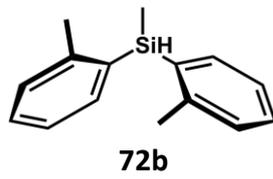
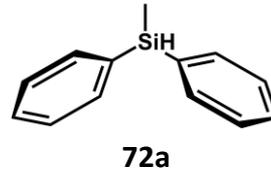
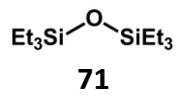
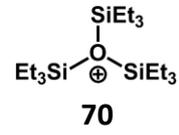
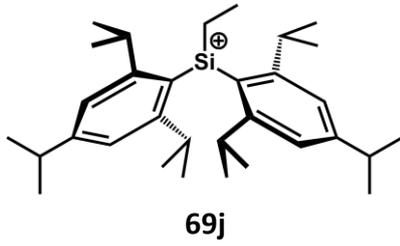
69g

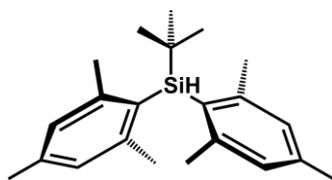


69h

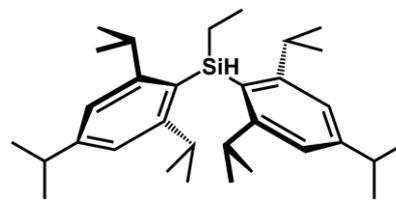


69i

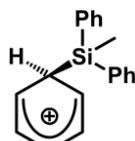




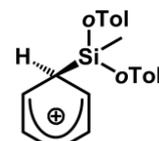
75



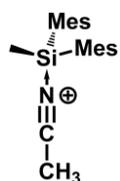
76



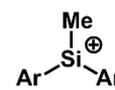
77



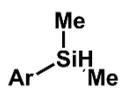
78



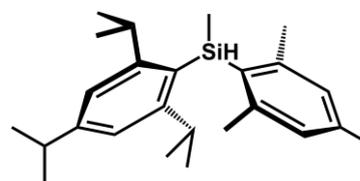
79



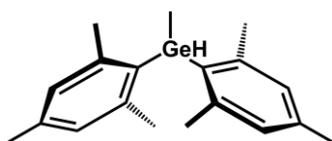
80



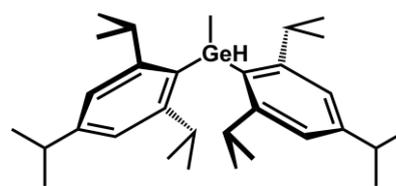
81



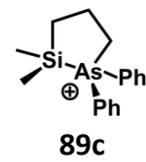
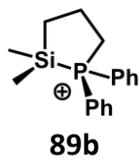
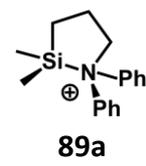
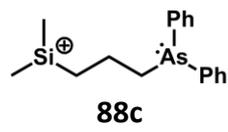
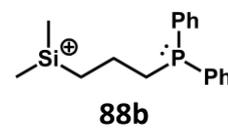
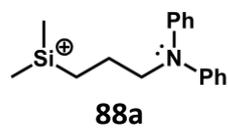
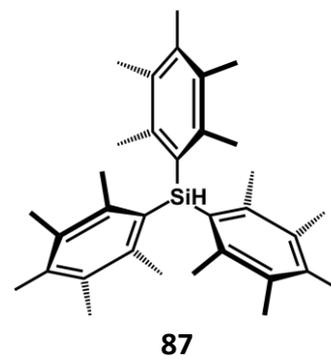
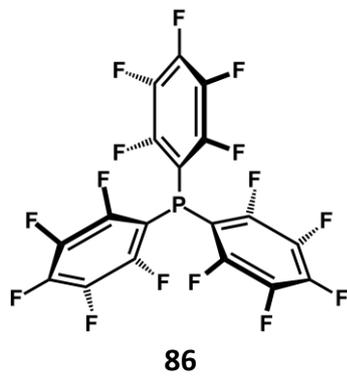
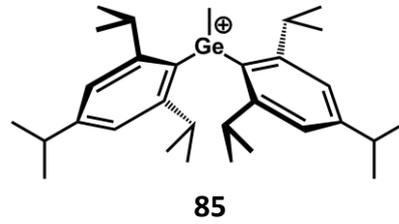
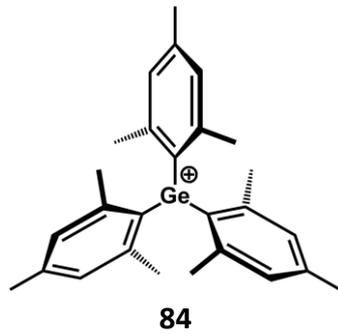
82

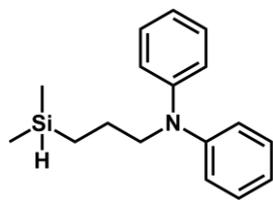


83a

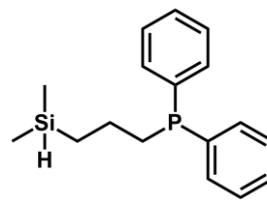


83b

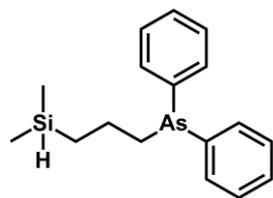




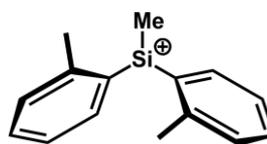
90a



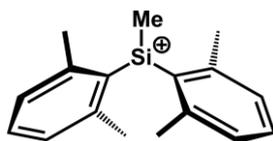
90b



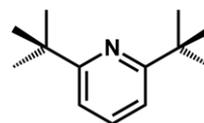
90c



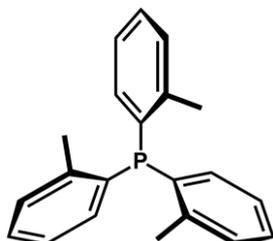
91a



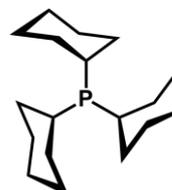
91b



92



93



94

7.4 Lebenslauf

Name: André Schäfer
Geburtsdatum: 16.2.1985
Geburtsort: Essen (Ruhr)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule und Studium

August 1991 – Juli 1996	Grundschule Velbert Birth
August 1996 – Juli 2001	Geschwister Scholl Gymnasium Velbert
August 2001 – Juni 2004	Albertus Magnus Gymnasium Friesoythe Leistungskurse Biologie und Chemie Abschluss mit Abitur im Juni 2004
Oktober 2004 – Juli 2009	Studium der Chemie an der Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg Abschluss mit Diplom im Juli 2009
ab August 2009	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Müller

7.5 Preise und Auszeichnungen

August 2011	Poster of Distinction, Sixteenth International Symposium On Silicon Chemistry, Hamilton, Kanada
August 2011	First Price Poster Award, Inorganic Discussion Weekend (IDW), Niagara, Kanada

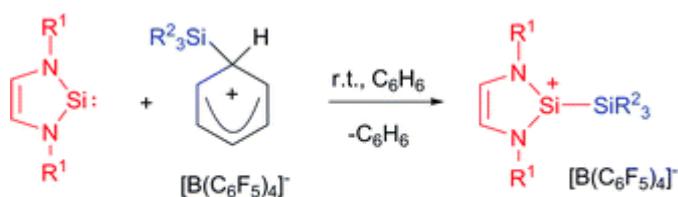
7.6 Publikationen

7.6.1 Publikationen in Fachzeitschriften

Silaimidazolium and silaimidazolidinium ions

Annemarie Schäfer, André Schäfer, Thomas Müller

Dalton Transactions, **2010**, 39, 9296-9303



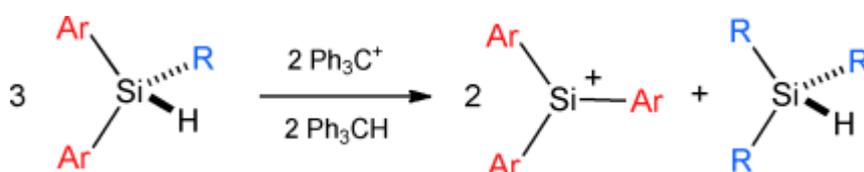
2-Silaimidazolium ions and 2-silaimidazolidinium ions were synthesized by Lewis acid–base adduct formation between N-heterocyclic silylenes and silyl arenium ions. They were isolated in high yields as their $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ salts. These salts are stable at room temperature and were characterized by NMR spectroscopy supported by the results of density functional computations of molecular structures and NMR chemical shifts. NICS calculations suggest for the imidazolium ions only a modest degree of aromaticity. Despite the bulkiness of the used substituents R^1 and R^2 , these silylium ions behave as classical Lewis pairs and show no unexpected reactivity.

A New Synthesis of Triarylsilylium Ions and Their Application in Dihydrogen Activation

André Schäfer, Matti Reißmann, Annemarie Schäfer, Wolfgang Saak, Detlev Haase,
Thomas Müller

Angewandte Chemie International Edition, **2011**, *50*, 12636-12638

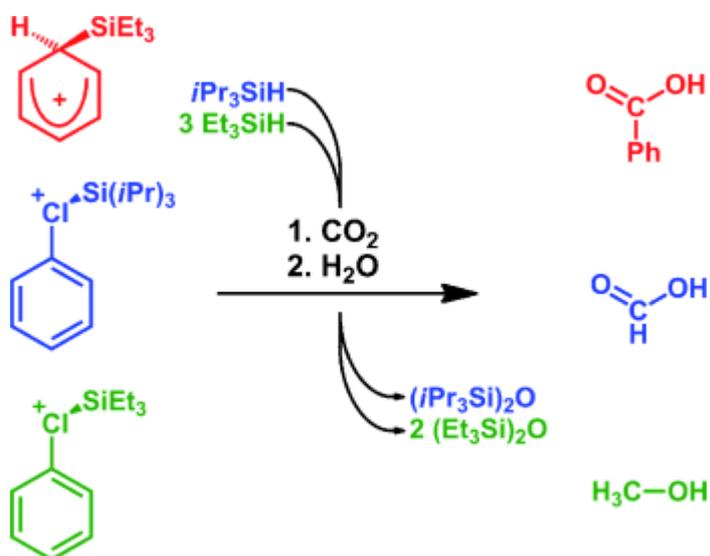
Angewandte Chemie, **2011**, *123*, 12845-12848



Well-shuffled: An unexpected substituent distribution reaction via alkyldiarylsilylium ions leads to a distribution of substituents. Starting from alkyldiaryl silanes, this reaction provides a facile synthetic approach to sterically highly hindered triarylsilylium ions. These silylium ions can be applied in dihydrogen activation reactions.

Silyl Cation Mediated Conversion of CO₂ to Benzoic Acid, Formic Acid, and Methanol

André Schäfer, Wolfgang Saak, Detlev Haase, Thomas Müller

Angewandte Chemie International Edition, **2012**, 51, 2981-2984*Angewandte Chemie*, **2012**, 124, 3035-3038

As you like it: The choice of solvents and substituents at the silicon atom determine what product is formed from carbon dioxide after electrophilic activation by silyl cations. Benzoic acid as well as the C-1 building blocks formic acid and methanol are on the product tableau.

7.6.2 Posterbeiträge

September 2009	5th European Silicon Days, Wien, Österreich Activation of Small Molecules by Silyl Cations
September 2010	Wöhlertagung, Freiburg, Deutschland CO ₂ -Activation by Silyl Arenium Ions
Oktober 2010	13. Norddeutsches Doktorandenkollquium, Greifswald, Deutschland CO ₂ -Activation by Silyl Arenium Ions
Mai 2011	Symposium on Cooperative Effects in Chemistry, Münster, Deutschland CO ₂ -Activation by Silyl Cationic Lewis Pairs
August 2011	Sixteenth International Symposium On Silicon Chemistry, Hamilton, Kanada A New Synthetic Route to Triaryl Substituted Silylium Ions
August 2011	Inorganic Discussion Weekend (IDW), Niagara, Kanada A New Synthetic Route to Triaryl Substituted Silylium Ions CO ₂ -Activation by Silyl Cationic Solvent Complexes

- Oktober 2011 14. Norddeutsches Doktorandenkolloquium,
Hannover, Deutschland
A New Synthetic Route to Triaryl Substituted Silylium
Ions
- Mai 2012 Symposium on Cooperative Effects in Chemistry,
Münster, Deutschland
Silyl Cation Mediated Conversion of CO₂ into Benzoic
Acid, Formic Acid and Methanol
- September 2012 6th European Silicon Days,
Lyon, Frankreich
A New Synthetic Route to Triaryl Substituted Silylium
and Germylium Ions
Silyl Cation Mediated Conversion of CO₂ into Benzoic
Acid, Formic Acid and Methanol
- September 2012 16. Wöhlertagung 2012
Göttingen, Deutschland
A New Synthetic Route to Triaryl Substituted Silylium
and Germylium Ions

7.6.3 Vorträge

August 2011

Sixteenth International Symposium On Silicon Chemistry,
Hamilton, Kanada

CO₂-Activation by Silyl Cationic Lewis Pairs

