Intramolekular stabilisierte Organoelementkationen der Gruppe 14 in der C-F Bindungsaktivierung

Von 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.)

angenommene Dissertation
von
Master of Science Natalie Kordts
geboren am 12. Februar 1987 in Heide
Oldenburg, Februar 2015

Diese Arbeit wurde zwischen Dezember 2011 und Februar 2015 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas Müller an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Müller
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann
Tag der Disputation: 19.3.2015

Dankessagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis zu einer interessanten Themenstellung anzufertigen. Ich möchte mich auch fur die stete Disskusionsbereitschaft und die gute Betreuung bedanken. Herrn Prof. Dr. Jens Beckmann gilt mein weiterer Dank fur die Übernahme des Zweitgutachtens.
Ebenso mochte ich ganz herzlich allen Mitarbeitern der zentralen Analytik danken. D. Neemeyer und A. Tschirne für die Aufnahme der vielen NMR Spektren und R. Schmidt und F. Fabretti fur die Aufnahme der GC-MS und GC-Daten. M. Schmidmann, C. Logemann, C. Adler und W. Saak danke ich für die Aufnahme diverser Röntgenstrahlbeugungsanalysen.
Mein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe Müller. Dabei danke ich Lena Albers, Crispin Reinhold, Dennis Lutters, Matti Reißmann und Henning Großekappenberg für die tolle Büroatmosphäre und die stete Diskussionsbereitschaft. Frau A. Schäfer und Frau M. Ahrnsen danke ich für die Unterstützung in präparativen Fragestellungen und für die Bereitstellung von Chemikalien und speziellen Laborgerätschaften.
Den Arbeitskreisen Wickleder und Beckhaus danke ich ebenso für die nette Zusammenarbeit und die schönen gemeinsamen Feiern.

Mein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern und Stiefeltern. Bei meiner Schwester Lou und meinem Freund Till mochte ich mich für den psychischen Beistand bedanken.

Zusammenfassung

Organofluorverbindungen finden im alltäglichen Gebrauch einen vielseitigen Einsatz. Aufgrund der hohen Stabilität der Kohlenstofffluorbindung ist die Suche nach neuen und effektiven Strategien zum Abbau selbiger von großer Bedeutung. Durch ein vielfältiges Katalysatordesign ist es möglich, die verschiedenen Typen der Kohlenstofffluorbindungen selektiv zu spalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausführliche experimentelle Arbeiten zu Katalysatoren für die aliphatische C-F Bindungsspaltung angefertigt. Es wurden starke *Lewis*säuren auf Basis kationischer *peri*-substituierter Naphthaline mit zwei Substituenten der Gruppe 14 und einem verbrückenden Hydrid oder Fluorid oder einer Silylgruppe und einer Donorgruppe der Gruppe 16 oder 17 synthetisiert und charakterisiert, sowie in ihrer Eignung und Langlebigkeit in der C-F Bindungsaktivierung untersucht.

Es konnten Digermyl- und Silylgermylhydroniumionen, welche durch ein Hydrid in einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung miteinander verbrückt sind, synthetisiert werden. Aus dem Silylgermylhydroniumion konnte zusätzlich ein Fluoroniumion mit einer Dreizentren-Vierelektronen-Bindung erhalten werden. Als zweite Gruppe der reinen Gruppe 14 Elementkationen wurden ein bissilyliertes Hydroniumion und ein entsprechendes Fluoroniumion mit Acenaphthengrundgerüst erhalten. Als Ergebnis der Messungen der Turn Over Numbers für die Hydrodefluorierungsreaktionen wurde für alle synthetisierten Hydroniumionen keine signifikante Änderung gegenüber der Werte, welche für die naphthalinbasierten Disilylhydroniumionen erhalten wurden, festgestellt.

Als Vorverbindungen zur Synthese von chalcogenstabilisierten Silylkationen wurden entsprechende Silane erhalten, welche spektroskopische Hinweise auf eine bisher nicht beobachtete Wechselwirkung zwischen dem Silanwasserstoffatom und dem Chalcogenatom zeigen. Diese Si-H Wechselwirkung wird als Wasserstoffbrückenbindung diskutiert. Für die chalcogenstabilisierten Silylkationen konnte die Interaktion zwischen dem Silicium- und dem Chalcogenatom als kovalente Bindung klassifiziert werden. Eine Beschreibung als Chalcogoniumionen ist damit ebenso zutreffend. Für den Einsatz der chalcogenstabilisierten Silylkationen als Katalysatoren in der Hydrodefluorierungsreaktion wurde eine Substratselektivität festgestellt, die auf einen abweichenden Mechanismus bezüglich bisher untersuchter Systeme hindeutet.

Die Bildung des intramolekular stabilisierten Silylbromoniumions ist sehr selektiv. Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Hydrodefluorierungsreaktion wurden für dieses System die höchsten Messwerte für die Anzahl an möglichen Katalysezyklen aller in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren erhalten.

Abstract

Organofluoric compounds are used in a wide range of everyday applications. Due to the high persistence of the carbon fluorine bond the search for new and more effective strategies to their decomposition is of great importance. Manifold catalyst design allows the cleavage of different types of the carbon fluorine bond. In scope of this work, detailed experimental studies on the synthesis of C-F bond activating catalysts were conduced. *peri*-Substituted naphthalenes with two substituents of group 14 elements and a bridging hydride or fluoride based *Lewis* acids and *peri*-substituted naphthalenes with a silyl group and a donor group of group 16 or 17 elements based *Lewis* acids were synthesized and characterisized as well as their suitability and their persistence in C-F bond activation.

A Digermyl- and a silylgermylhydronium ion, which are bridged via a hydride in a three-center-two-electron-bond, were synthesized. In addition the silylgermylhydronium ion was transformed into a fluoronium ion with a three-center-four-electron-bond. Changing the backbone from naphthalene to acenaphthene opened a new class of bissilylated hydronium and fluoronium ions. Measuring the Turn Over Numbers of the hydrodefluorination reaction for the synthesized hydronium ions shows no significant changes compared to the TON measured for the literature known naphthalene based disilyl hydronium ion.

A second group of silyl cation based catalysts was synthesized which contains group 16 elements. Their neutral precursors show spectroscopic evidence for an interaction between a silane hydrogen atom and a chalcogen atom, which has not been observed up to now. This Si-H interaction is discussed as a hydrogen bond. For the chalcogen stabilized silyl cations the interaction between the silicone atom and the chalcogen atom is classified as a covalent bond. Consequently the description as chalcogenium ions is also applied. The application of the chalcogen stabilized silyl cations as catalysts in the hydrodefluorination reaction showed a selectivity in substrates, which indicates a deviate mechanism regarding to previously investigated systems.

The synthesis of the intramolecular stabilized silylbromonium ion shows a high selectivity. The analysis of the catatytic activity in the hydrodefluorination reaction reveals the highest values for this system according to all investigated systems in this work.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Ionische Verbindungen der Gruppe 14-Elemente 1

1.1.1 Carbeniumionen 1

1.1.2 Silylkationen 1

1.1.3 Germylkationen 5

1.1.4 Stannyl- und Plumbylkationen 6

1.2 Chalcogenorganyle 7

1.2.1 Reine Chalcogenorganyle 7

1.2.2 Chalcogenorganyle mit Silyl- und silylkationischen Gruppen 9

1.3 C-F Aktivierung 11

1.3.1 Hydrodefluorierungsreaktion 11

1.3.2 Chalcogene in der C-F Aktivierung 14

2. Motivation 16

3. Ergebnisse und Diskussion 20

3.1 Digermyl- und silylgermylsubstituierte Naphthaline und deren Kationen 20

3.1.1 Neutrale digermyl- und silylgermylsubstituierte Naphthaline 20

3.1.2 Digermyl- und Germylsilylhydroniumkationen 25

3.1.3 Kristallstrukturanalyse des Digermylkations 31

3.1.4 Digermyl- und Germylsilylkationen in der C-F Aktivierung 33

3.1.5 Fluoridverbrückte Digermyl- und Germylsilylkationen 36

3.2 Ein Disilylkation mit Acenaphthengerüst 44

3.2.1 Synthese der Neutralverbindung 44

3.2.2 Synthese des acenaphthenstabilisierten Disilylkations 46

3.2.3 Synthese eines acenaphthenbasierten Fluoroniumions 51

3.2.4 Auffälligkeiten in der Reaktivität des Hydroniumions 39 55

3.2.5 Das acenaphthenstabilisierte Disilylkation in der C-F Aktivierung 56

3.2.6 Der Einfluss der Ethylenbrücke auf das Disilylkation 56

3.3 Chalcogensubstituierte Naphthylsilane und deren Kationen 57

3.3.1 Synthese der Neutralverbindungen 57

3.3.2 Kristallstrukturanalyse des Mesitylselans 43 65

3.3.3 Synthese der chalcogensubstituierten Silylkationen 68

3.3.4 Diskussion der Bindungssituation in den chalcogensubstituierten Silylkationen 71

3.3.5 Röntgenstrahlbeugungsanalyse des phenylselanylsubstituierten Silylkations 48 76

3.3.6 Auffälligkeiten in den NMR-Spektren im Methylgruppenbereich 78
3.3.7 Chalcogensubstituierte Silylkationen in der C-F Aktivierung 82
3.3.8 Diskussion eines Mechanismus für die C-F Aktivierung mit chalcogensubstituierten Silylkationen 85
3.3.9 Die Reaktion von 1-Chalcogen-8-silylnaphthalinen mit Methyltriflat 87
3.3.10 Sauerstoff als Donor 93
3.3.11 Polonium als Donor 95
3.4 Halogensubstituierte Silylkationen 96
3.4.1 Ein bromstabilisiertes Silylkation 96
3.4.2 Versuche zur Darstellung eines iodstabilisierten Silylkations 99
4 Zusammenfassung und Ausblick 103
5 Experimenteller Teil 107
5.1 Arbeitsmethoden 107
5.2 Chemikalien, Trocknung der Lösemittel und Reagenzien 107
5.3 Analysemethoden 107
5.3.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR) 107
5.3.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (CG-MS) 108
5.3.3 Gaschromatographie (GC) 109
5.3.4 Infrarotspektroskopie (IR) 109
5.4 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 110
5.4.1 Tritylborat 110
5.4.2 Germaniumverbindungen 111
5.4.3 Acenaphthendisilylverbindungen 117
5.4.4 Chalcogensilylverbindungen 120
5.4.5 Halogensilylverbindungen 127
5.4.6 TON Bestimmung nach Ozerov[47] 128
5.4.7 Kristallographische Daten 131
5.4.8 Berechnung der Energiebarriere für die Arylgruppeninversion der chalcogensubstituierten Silylkationen 135
6 Verbindungsverzeichnis 137
7 Abkürzungen und Symbole 143
8 Literatur 145
9 Anhang 151

1 Einleitung

1.1 Ionische Verbindungen der Gruppe 14-Elemente

1.1.1 Carbeniumionen

Carbeniumionen waren bis vor wenigen Jahren die einzige dreifach koordinierte ionische Spezies der Gruppe 14 Elemente. 1901 wurden die ersten kationischen Spezies in Form von Triphenylmethanverbindungen von Norris[1], sowie von Kehrmann und Wentzel[2] entdeckt. Weniger stark stabilisierte, langlebige Kationen konnten von Olah[3] in supersaurer oder stark *Lewis*saurer Lösung in den fünfziger Jahren erhalten werden. Dafür wurde eine Säure, hier SbF_5, mit einem Fluoralkan unter Erhalt des Carbeniumions umgesetzt (Schema 1).

$$(CH_3)_3CF + SbF_5 \xrightarrow[-78\ °C]{SO_2} (CH_3)_3C^+ + SbF_6^-$$

Schema 1: Synthese eines Carbeniumions mit SbF_5.[3]

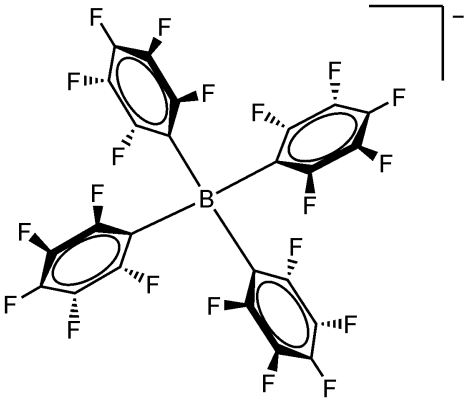
Antimonpentafluorid dient hier als starke *Lewis*säure unter Ausbildung eines wenig nucleophilen Anions. Mit ihr gelang es, die Ionisierung von Alkylfluoriden zu realisieren und stabile, langlebige Alkylkationen zu erzeugen. Da die auf SbF_5 basierenden Lösungen sehr viskos sind, wurden sie mit SO_2 verdünnt. Später wurden auch weniger stark nucleophile Lösemittel wie SO_2ClF oder SO_2F_2 verwendet, was auch die Synthese von Kationen, die mit SO_2 Reaktionen eingehen, ermöglichte. Die Einschränkung auf Alkylfluoride als Vorläuferverbindungen wurde durch den Einsatz anderer Supersäuren aufgehoben. Es eigneten sich ebenso protische Supersäuren wie FSO_3H und CF_3SO_3H, wie auch konjugate Supersäuren wie HF-SbF_5 oder FSO_3H-SbF_5 („magische Säure“).[3]

1.1.2 Silylkationen

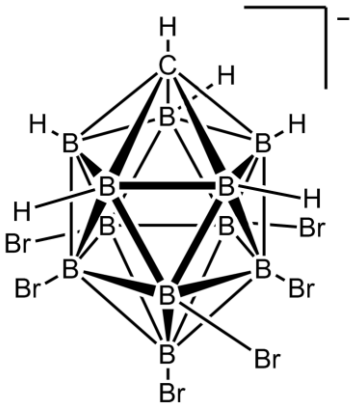
Die Synthesen schwerer Homologe der Carbeniumionen waren langwierig und führten erst 100 Jahre später zu den ersten Erfolgen. Es zeigte sich, dass Silylkationen aufgrund ihrer Größe, Polarisierbarkeit und Elektronegativität eine deutlich erhöhte Elektrophilie verglichen mit Carbeniumionen aufweisen. Dies hat eine Erniedrigung der kinetischen Stabilität zufolge, sodass bei analoger Synthese zu den Carbeniumionen

eine Reaktion mit den Lösemitteln und Gegenionen unter Bildung kovalent zueinander gebundener Reaktionsprodukte stattfindet.[4]

Zur Stabilisierung von Silylkationen eignen sich schwach koordinierende Anionen, welche weder Sauerstoff, noch Halogene übertragen. Diese Eigenschaften weisen das Tetrakis(pentafluorphenyl)boration **1** und das Hexabromcarboranion **2** auf, mit denen die Synthese der ersten Silylkationen erfolgreich durchgeführt werden konnte.[5,6] Später wurden weitere sich eignende Carborananionen **3**[6], **4**[7], **5**[8] und **6**[9] etabliert, sowie die Borandianionen $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$[10] und $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$[11] und das „Krossing Anion“ $[Al(O(C(CF_3)_3))_4]^-$.[12]



1



2

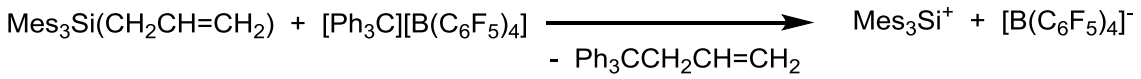
$[CHB_{11}H_5Cl_6]^-$	**3**
$[CHB_{11}Cl_{11}]^-$	**4**
$[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$	**5**
$[CHB_{11}F_{11}]^-$	**6**

Zur Darstellung der Silylkationen als Salz mit den bereits gezeigten schwach koordierenden Anionen sind mehrere Synthesewege möglich.
Die am häufigsten verwendete Möglichkeit ist die Hydridtransferreaktion, bei der ein Hydrid auf eine geeignete *Lewis*säure wie beispielsweise das oftmals verwendete Triphenylmethylkation (Tritylkation) übertragen wird (Schema 2).[5] Die Triebkraft der Reaktion ist das dadurch gebildete Triphenylmethan, da die Bindungsenthalpie der C-H Bindung höher ist als die der Si-H Bindung. Diese Synthesestrategie wird vor allem zum Erhalt sterisch anspruchsloserer Silylkationen durchgeführt.[6]

$$Et_3SiH + [Ph_3C][B(C_6F_5)_4] \xrightarrow[-\ Ph_3CH]{} Et_3Si^+ + [B(C_6F_5)_4]^-$$

Schema 2: Bildung eines Silylkations über eine Hydridtransferreaktion[6]

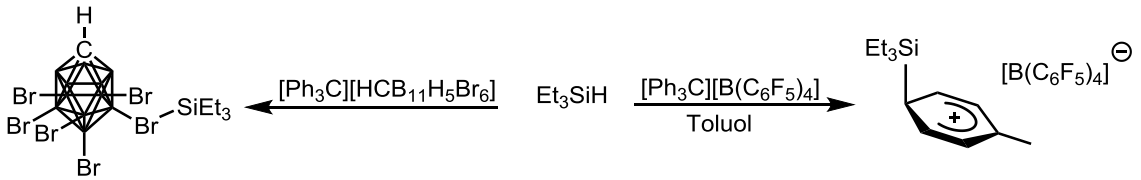
Werden sterisch anspruchsvollere Substituenten am Silan verwendet, findet die Hydridtransferreaktion nicht statt. Eine alternative Syntheseroute ist die Allyltransferreaktion. Statt einem Hydrosilan wird ein Allylsilan mit dem Tritylsalz umgesetzt, wobei der Allylrest auf das Tritylkation unter Ausbildung von Allyltriphenylmethan übertragen wird (Schema 3).[13]



Schema 3: Synthese eines Silyliumions über eine Allylabstraktion[13]

Die ersten Beispiele für eine gelungene Darstellung von Silylkationen wurden 1993 von Lambert[5] und Reed[6,14] veröffentlicht. Bei denen von ihnen dargestellten Kationen handelte es sich um Triethylsilylkationen, die ausgehend von Triethylsilan mit Tritylkation und unterschiedlichen Gegenionen synthetisiert wurden. Während Reed die Klasse der teilbromierten *closo*-Carborane wählte[6,14], nutzte die Gruppe um Lambert das perfluorierte Tetraphenylborat **1** (Schema 4).[5] Die unterschiedliche Nucleophilie dieser Anionen verdeutlicht sich, indem es beim Carboransilylsalz zur Ausbildung eines Kontanktionenpaars kommt, bei dem sich das Siliciumatom des Silylkations an ein Bromatom des Carborans anlagert. Dagegen bildet das perfluorierte Borat **1** kein Kontaktionenpaar. In diesem Fall bildet sich zwischen dem Silylkation und dem als Lösemittel verwendeten Toluol ein Areniumion aus.

Bei den Anstrengungen zur Synthese von Silylkationen war es stets das Primärziel, ein trivalentes, planares Silylkation darzustellen, wie es die Geometrie des VSPER Modells für diese Verbindung voraussagt. In den ersten Arbeiten von Lambert und Reed zu Silylkationen wurde diese Struktureigenschaft jedoch nicht beobachtet. Durch die beobachtete Addukt- oder Areniumionbildung verzerrt sich die Molekülgeometrie und nähert sich dem Tetraeder an, wobei ebenso die elektronische Struktur des Silylkations und damit auch die Reaktivität gegenüber weiteren Substanzklassen nicht wie erwartet beobachtet werden kann (Schema 4).

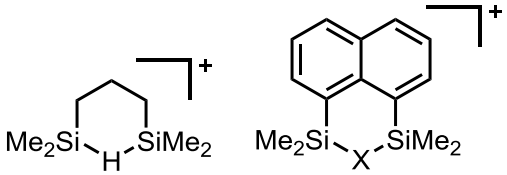


Schema 4. Synthese des Triethylsilylkations nach Reed (links)[6] und Lambert (rechts)[5]

Zum Erhalt der trigonal planaren Molekülgeometrie eines Silylkations ist es sinnvoll, den sterischen Anspruch der Substituenten um das kationische Zentrum zu erhöhen, sodass eine Adduktbildung ausbleibt. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von

Mesitylgruppen, was zur Ausbildung eines freien, nicht von Adduktbildung beeinflussten, Silyliumions führt (Schema 3).[13] In unserer Arbeitsgruppe konnten jüngst weitere Silyliumionen dieses Musters dargestellt werden, bei denen die Substituenten an den Phenylgruppen variiert wurden. Diese Silyliumionen sind hoch symmetrisch und eher begrenzt, was die Variationsmöglichkeit der Substituenten anbelangt.[15]

Ein anderer Ansatz zur Synthese von freien Silylkationen, die keine Addukte mit dem Lösemittel oder den Gegenionen bilden, ist die Struktur der bissilylierten Hydroniumionen. Dabei wird die positive Ladung des kationischen Zentrums über zwei Siliciumatome verteilt unter Einbezug eines verbrückenden Hydrids oder Fluorids (Schema 5).[16,17]



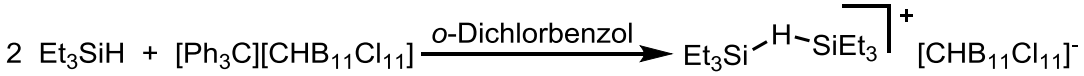
7 X = H **8**

X = F **9**

Schema 5: Bissilylierte Hydronium- und Fluoroniumionen[16,17]

Beim Einsatz eines Hydrids als Brückenatom bildet sich eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung aus, im Falle des Fluorids führt dies zu einer Dreizentren-Vierelektronen-Bindung. Der Unterschied zwischen der Propylbrücke des erstmalig dargestellten **7**[16] und des später veröffentlichten Derivats **8**[17] mit einer Naphthylbrücke besteht vor allem in der thermodynamischen Stabilität dieser Verbindungen. Während die propylverbrückten Hydroniumionen nur bei tiefen Temperaturen beständig sind, zeigen die naphthylverbrückten Hydroniumionen auch mehrere Tage in siedendem Toluol keine signifikanten Veränderungen.

Es wurde zunächst angenommen, dass das Triethylsilylkation in Abwesenheit aromatischer Lösemittel und stattdessen im Überschuss Triethylsilan als freies Silylkation vorliegt. Umfangreiche Untersuchungen zeigten, dass das Triethylsilylkation auch mit dem Überschuss an Triethylsilan ein Addukt bildet, welches als intramolekular verbrücktes Disilylhydroniumion klassifiziert werden kann (Schema 6).[18]



Schema 6: Bildung eines intermolekular stabilisierten Disilylhydroniumions[18]

Analog zur Darstellung eines intermolekular stabilisierten Disilylhydroniumions wurde von Schulz und Villinger ein Disilylfluoroniumion ausgehend von einem Trimethylsilylkation in Trimethylsilylfluorid dargestellt (Schema 7).[19]

$$Me_3Si\text{-}F + [Me_3Si][B(C_6F_5)_4] \longrightarrow [Me_3Si\text{-}F\text{-}SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$$

Schema 7: Bildung eines intermolekular stabilisierten Disilylfluoroniumions[19]

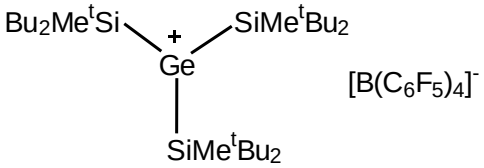
Für das Fluoroniumion von Schulz und Villinger wurde eine ^{19}F NMR Verschiebung von $\delta(^{19}F)$ = -132.0 gemessen, während für das naphthylstabilisierte **9** eine Verschiebung von $\delta(^{19}F)$ = -144.0 erhalten werden konnte.[17,19]

Um eine klare Aussage darüber zu treffen, ob es sich bei einem Silylkation um ein freies Silyliumion oder ein Lösemitteladdukt handelt, bietet sich ein Vergleich der NMR spektroskopischen Verschiebungen der ^{29}Si Kerne in der Magnetresonanz-spektoskopie an. Die Lösemitteladdukte des Triethylsilylkations haben in deuteriertem Benzol eine Verschiebung von $\delta(^{29}Si)$ = 92.3 und in deuteriertem Toluol eine Verschiebung von $\delta(^{29}Si)$ = 81.8.[20] Dieser Verschiebungsunterschied von $\Delta\delta(^{29}Si)$ = 10.5 findet sich beim Trimesitylsilyliumion nicht wieder. In deuteriertem Benzol hat das Trimesitysilyliumion eine Verschiebung von $\delta(^{29}Si)$ = 225.5 und in Mischungen aus Toluol und Benzol erreicht es bis zu $\delta(^{29}Si)$ = 225.7.[13] Dies zeigt klar, dass das Lösemittel keinen Effekt auf das freie Trimesitylsilyliumion hat.[13,20]

1.1.3 Germylkationen

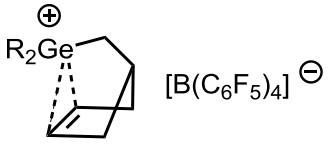
Germylkationen, die nächsten schweren Homologe der Silylkationen, lassen sich analog der Silylkationen synthetisieren und zeigen in ihren übrigen Eigenschaften zu den Silylkationen eine hohe Ähnlichkeit. Die schlechte Analysemöglichkeit mittels NMR Spektroskopie aufgrund des Quadrupolmoments des Spin 9/2 Kerns von ^{73}Ge ist mit Hauptgrund für die im Vergleich zu den Silylkationen geringe Anzahl an veröffentlichten Beispielen. Die meisten Germylkationen sind Folgeveröffentlichungen zu siliciumbasierten Vorbildern, deren Wasserstoff- und Kohlenstoff NMR Spektren dazu in Relation gesetzt werden können.[4,21]

Das erste mit Kristallstrukturanalyse veröffentlichte Germylkation **10** wurde von Sekiguchi veröffentlicht.[22]



10

In unserer Arbeitsgruppe konnte ein pentakoordiniertes Germylkation **11** aus der Reihe der Norbornylkation dargestellt werden.[23] Dabei handelt es sich um ein Germylkation, welches aufgrund der intramolekularen Donorstabilisierung über einen Alkylgruppendonor keine Lösemitteladdukte ausbildet.

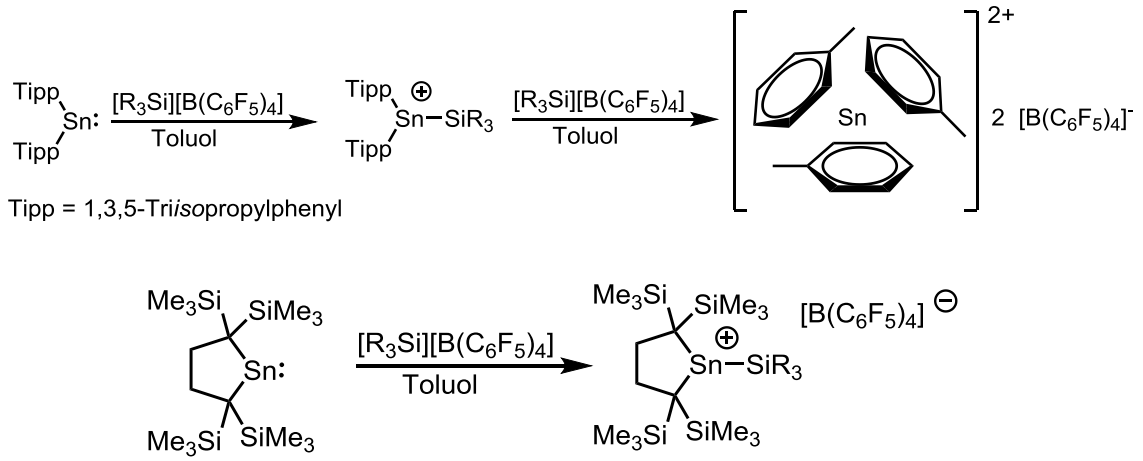


11

1.1.4 Stannyl- und Plumbylkationen

Innerhalb der Reihe der trivalenten Kationen der Gruppe 14 Elemente lässt sich für organisch substituierte Eniumionen H_3E^+ formulieren, dass die Stabilität dieser Verbindungen proportional zur Elementmasse steigt.[24,25] Analog der Silyl- und Germylkationen bilden auch Stannyl- und Plumbylkationen Solvenskomplexe mit aromatischen Lösmitteln aus.[26]
Stannyl- und Plumbylkationen sind jedoch thermisch instabiler als Silyl- und Germylkationen. Nicht selten wird beobachtet, dass elementares Zinn, bzw. Blei in Nebenreaktionen entsteht, wobei diese Nebenreaktionen im Falle des Bleis auch durch Lichteinfluss initiiert werden können.[4]

Stannyl- und Plumbylkationen lassen sich aus ihren Tetraalkylverbindungen erzeugen. Starke Elektrophile wie starke Brønstedtsäuren oder Silylkationen führen zu einer ß-Eliminierung am Alkylrest, worauf dieser abgespalten wird und sich das Stannyl- bzw. Plumbylkation ausbildet. Analog zu den Silyl- und Germylkationen können Stannylkationen auch durch Allylspaltungs- und Hydridtransferreaktion erhalten werden.[4]
In unserer Arbeitsgruppe wurden interessante Synthesen von Stannylkationen ausgehend von Stannylenen untersucht (Schema 8).[27,28]



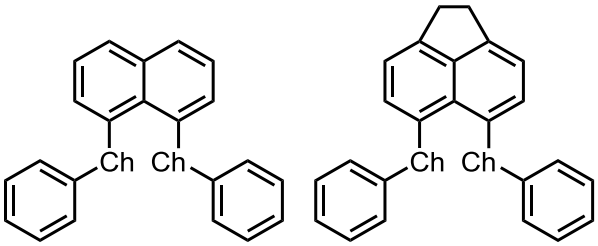
Schema 8: Synthese zweier Stannyliumionen, ausgehend von Stannylenen

1.2 Chalcogenorganyle

1.2.1 Reine Chalcogenorganyle

Die Organometallchemie der Chalcogene wird oft auf Selen und Tellur beschränkt, da Sauerstoff und Schwefel in der organischen Chemie ausreichend Anwendung erfahren.[29a] Da ihr Quadrupolmoment in der NMR Spektroskopie aufgrund der Kernspins von 5/2 für ^{17}O und 3/2[30] für ^{33}S zu einer Linienverbreiterung führt, wird die Untersuchung dieser Verbindungen etwas erschwert. Im Gegensatz dazu sind ^{77}Se, ^{125}Te und ^{209}Po mit ihrem Spin ½ Kern[30] aufgrund effizienterer Relaxationsmechanismen besser für die NMR Spektroskopie geeignet. Allerdings handelt es sich bei ^{209}Po nicht nur um einen starken α-Strahler und damit um ein schwer zu handhabendes Element, sondern auch um ein synthetisches Isotop. Das natürlich vorkommende häufigste Isotop mit der Masse 210 ist aufgrund seines Kernspins von ±0 für die NMR Spektroskopie[30] ungeeignet und hat eine sehr geringe Halbwertszeit. Trotz der mangelnden Eignung von Schwefel in der NMR Spektroskopie finden sich diverse Beispiele von Schwefelanaloga in Zusammenhang mit seinen Selen- und Telluranaloga in Studien zu Chalcogenorganylen. Das Anwendungsgebiet simpler Chalcogenether, in denen die Chalcogenatome eine Oxidationsstufe von +II aufweisen, ist zumeist deren Einsatz als Liganden in der Übergangsmetallchemie.[29a]
Die Arbeitsgruppen um Woollins[31,32] und Nakanishi[33] haben sich mit Fragestellungen der reinen Hauptgruppenchemie um Chalcogenorganyle beschäftigt. Anhand von perisubstituierten Naphthalinen und Acenaphthenen, deren Substituenten in unmittelbarer Nähe zueinander unterhalb der Summe ihrer van der Waals Radien

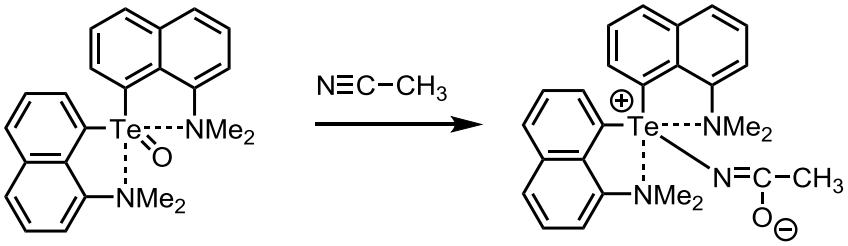
liegen, wurde die Interaktion von dicht beieinander liegenden, jedoch nicht zueinander gebundenen, Chalcogenen untersucht (Schema 9).



Ch = O, S, Se, Te

Schema 9: *peri*-Substituierte Chalcogenether auf Naphthalin- und Acenaphthenbasis.

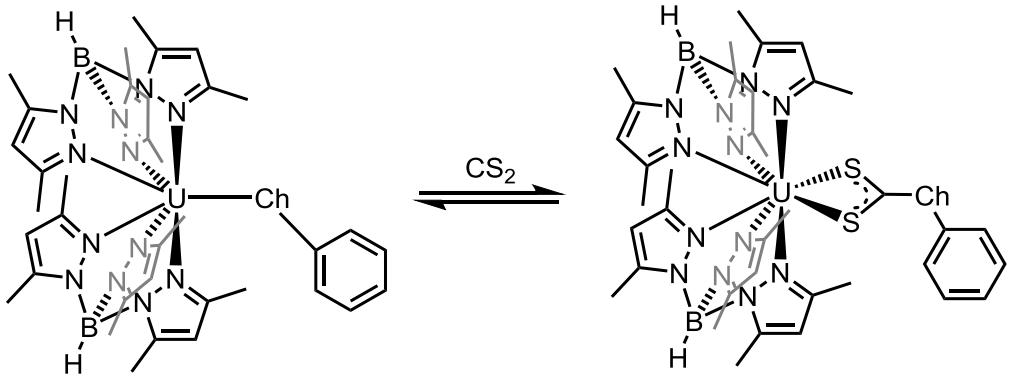
Neben Chalcogenorganylen der Oxidationsstufe +II sind auch Verbindungen der Oxidationsstufen +IV und +VI untersucht worden. Ein Beispiel dafür sei aus der Gruppe um Beckmann gegeben. Ein Diaryltellur(IV)oxid **12** wurde mit Acetonitril unter Sauerstofftransfer zum zwitterionischen Acetimidat **13** umgesetzt (Schema 10).[34]



12 **13**

Schema 10: Reaktion des Telluroxids 9 mit Acetonitril.

In der Übergangsmetall-, sowie in der Seltenerd- und Actinidchemie werden zumeist starke Donoren basierend auf Stickstoff verwendet.[29b] Der Einsatz von Chalcogenorganylen als Liganden birgt das Potential eines geänderten Reaktionsverhaltens der resultierenden Komplexe, da chalcogenbasierte Liganden zu den weichen Donoren zählen (Schema 11).[35]



14 **15**

Mit Ch = O, S, Se, Te Mit Ch = S, Se, Te

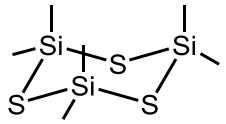
Schema 11: Ein Urankomplex mit Chalcogenligand und seine Reaktion mit CS_2.

Die Arbeitsgruppen um Bart und Walensky untersuchten am Urankomplex **14**, welches neben den üblichen Pnictogendonoren auch einen Chalcogendonor enthält, wie sich die Bindung zwischen Uran und dem Chalcogenatom im **14** verhält.[36] Dabei geht es vor allem um die Fragestellung, ob die Uranverbindung damit andere Eigenschaften aufweist als vergleichbar schwere Elemente in der Aufbereitung von nuklearem Brennmaterial. Lanthanidkomplexe mit Chalcogenorganyldonoren wurden bereits mit abweichenden und damit separierbaren Eigenschaften von Actinidkomplexen mit Chalcogenorganyldonoren beschrieben.

Anschließend wurde die Reaktivität von **14** mit CS_2 untersucht, wobei festgestellt werden konnte, dass eine Insertion des CS_2 in die U-E Bindung stattfindet unter Ausbildung von **15**. Damit baut das insertierte CS_2 einen neuen zweizähnigen Chalcogenylliganden auf.

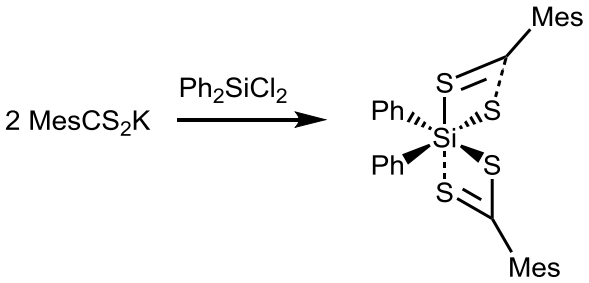
1.2.2 Chalcogenorganyle mit Silyl- und silylkationischen Gruppen

Organochalcogenide als schwere Homologe der Sauerstoffverbindungen mit einer Einfachbindung zum Silicium sind reaktive Verbindungen, welche durch Hydrolyse gespalten werden können. Sie werden als Intermediate in Synthesen von organischen Verbindungen, Organochalcogenverbindungen, Organosiliciumverbindungen und Übergangsmetallkomplexen verwendet. Das Hexamethylcyclotrisilathian **16** als Schwefelanalog zum entsprechenden cyclischen D_3-Siloxan ist hydrolytisch leicht spaltbar.[29c]



16

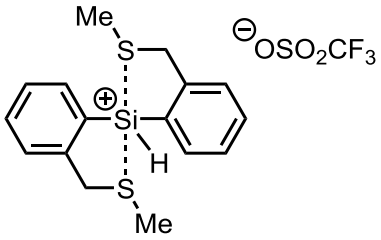
Wie zweizähnige Liganden um ein Übergangsmetallzentrum lassen sich Dithiocarboxyleinheiten um ein Siliciumatom aufbauen, wobei eine sechsfache Koordination des zentralen Siliciumatoms erreicht wird (Schema 12).[37]



17

Schema 12: Aufbau eines sechsfach koordinierten Silans mit Dithiocarboxyleinheiten.

Neben neutralen Silylchalcogeniden wurde eine Reihe ionischer Verbindungen synthetisiert, in denen Schwefel und Silicium in Wechselwirkung zueinander stehen. Die Gruppe um Olah synthetisierte die kationischen Verbindungen $[S(SiMe_3)_3]^+$ und $[(Me_3Si)_2SMe]^+$, ausgeglichen durch das Anion $[B(C_6F_5)_4]^-$.[38] Dagegen wurde in der Arbeitsgruppe um Jutzi eine silylkationische Spezies **18** mit Pincettenliganden synthetisiert.[35]

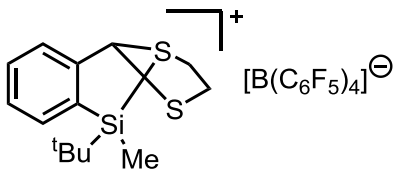


18

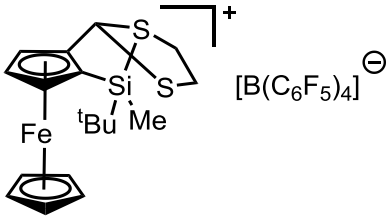
Die Pincettenliganden umschließen das somit fünffach koordinierte silylkationische Zentrum unter Ausbildung eines trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeders. Die Abschwächung der *Lewis* Säurestärke durch den Einfluss der Donoren wird dadurch deutlich, dass das Triflatanion, welches nicht zu den nicht koordinierenden Anionen zählt, nicht vom silylkationischen Zentrum angegriffen wird.

Die Arbeitsgruppe um Oestreich untersuchte schwefelsubstituierte Silylkationen, welche nur einen Schwefeldonor beinhalten, sodass die *Lewis* Säurestärke des silylkationischen Zentrums erhalten bleibt, um diese für weitere Reaktionen nutzbar zu

machen.[39] Ziel war es, einen *Lewis* sauren Katalysator für den Einsatz in Diels Alder Reaktionen zu synthetisieren.



19



20

Während das silylkationische Zentrum zu seinem Schwefeldonor bei **19** über einen monocyclischen Aromaten verbrückt ist, sind die beiden Gruppen beim **20** an einen Cyclopentadienylrest eines Ferrocens gebunden. Analog zu den schwefelstabilisierten Silylkationen wurden auch stickstoffstabilisierte Silylkationen synthetisiert und deren katalytische Aktivität in der Diels Alder Reaktionen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die schwefelstabilisierten Silylkationen eine katalytische Aktivität aufweisen, während die Donorstärke des Stickstoffs zu hoch ist und daher hier keine katalytische Aktivität festgestellt werden konnte.

1.3 C-F Aktivierung

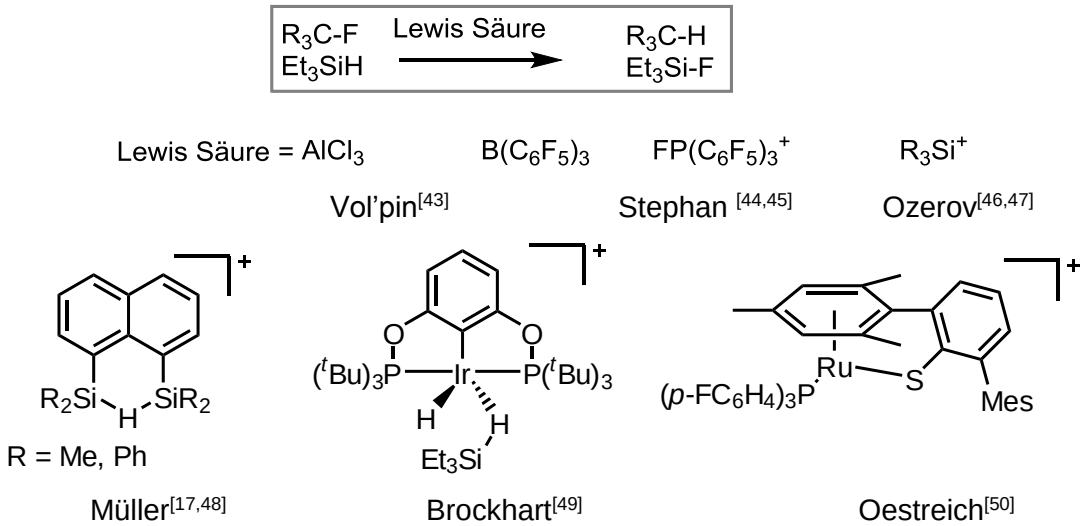
1.3.1 Hydrodefluorierungsreaktion

Die großen Erfolge der Fluorchemie führten zu zahlreichen Anwendungen in der Chemie des Alltags. Es finden sich eine ganze Reihe von fluorierten Pflanzenschutzmitteln und fluorierte Polymere in Bereichen langlebiger Gebrauchsgegenstände wie Outdoorkleidung und Küchenzubehör. Aber auch in der Pharmazie sind fluorierte Wirkstoffe im Einsatz, die einerseits ein im Vergleich zu den wasserstoffsubstituierten Derivaten anderes biochemisches Reaktionsprofil aufweisen, andererseits durch die Langlebigkeit der Verbindungsklasse vor frühzeitigem Abbau geschützt werden. Der Unterschied dieser Stoffe gegenüber ihren nicht fluorierten Derivaten ist vor allem ihre geringe Zersetzungsrate durch physikalische, chemische und biologische Einflüsse. Die Bindung zwischen Fluor und Kohlenstoff ist die stärkste der kovalenten Kohlenstoffbindungen. Sie ist kurz, weist einen hohen Elektronegativitätsunterschied der beiden Elemente auf und ist sehr polar. Allerdings

ist sie schlecht polarisierbar und das Fluorid ist als *Lewis*base, sowie als Fluchtgruppe ungeeignet.[40]

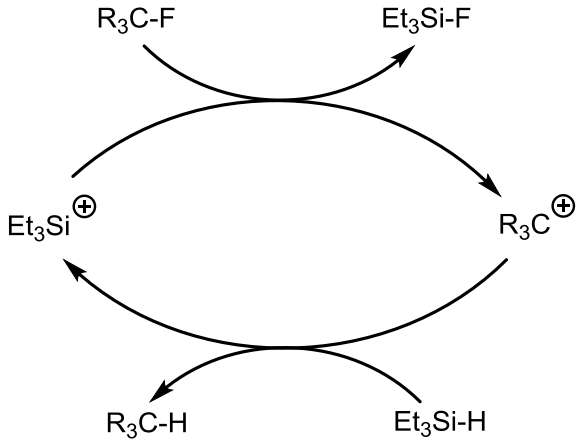
Die Langlebigkeit der C-F Bindung bringt ein Entsorgungsproblem dieser Stoffklasse mit sich. Daher ist es von großer Bedeutung, Strategien zur Bindungsspaltung zu entwickeln. Die Aktivierung von C-F-Bindungen am sp^2-Kohlenstoff mit Übergangsmetallen wurde bereits gut untersucht. [41]

Zur Aktivierung von fluorgebundenen sp^3-Zentren existieren vor allem Strategien über den Einsatz von starken *Lewis*säuren der Hauptgruppenelemente. Klassische stark *Lewis*saure Vertreter sind Borane, Alane und Silylkationen, es wurden zusätzlich auch Übergangsmetallkatalysatoren und ein Vertreter eines *Lewis*sauren Phosphoniumions untersucht (Schema 13).[42]



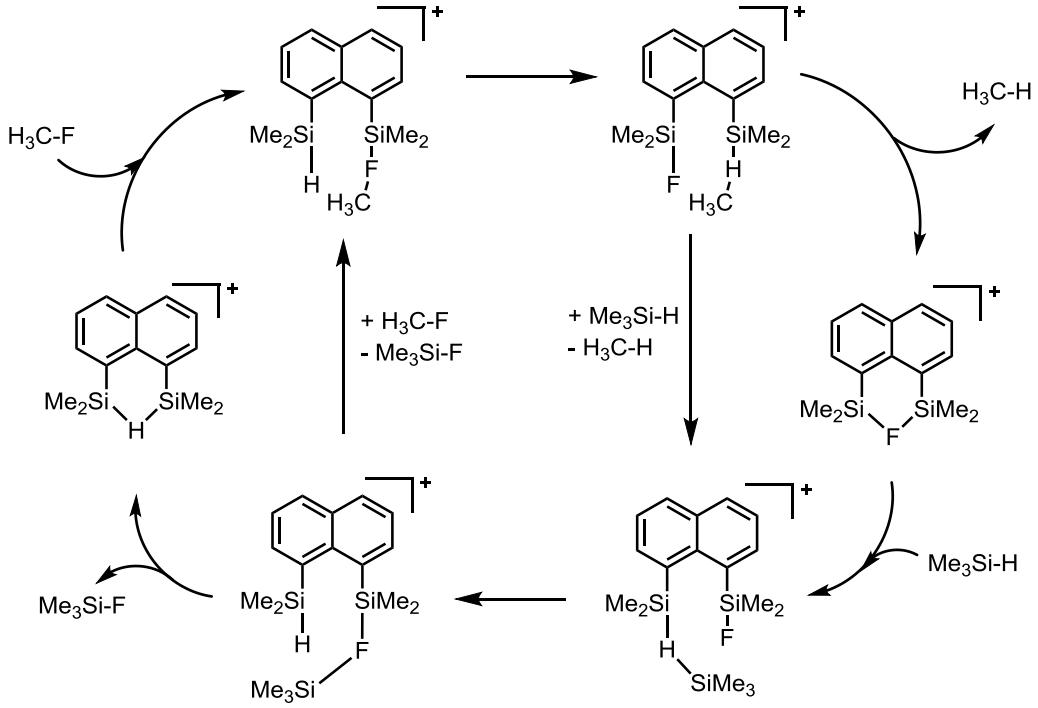
Schema 13: Die Hydrodefluorierungsreaktion und dazu untersuchte *Lewis*säuren, welche diese katalysieren.[42]

In der katalytischen Hydrodefluorierung wird durch einen *Lewis*säurekatalysator je nach Mechanismus die C-F Bindung oder die Si-H Bindung aktiviert, worauf ein Übergangszustand in Form eines Addukts oder eines freien Kations entsteht. Dieses Addukt bzw. Kation aktiviert somit die jeweils übrige Bindung, worauf ein Austausch stattfindert und die katalytische Spezies der Reaktion wieder zur Verfügung steht. Im von Ozerov vorgeschlagenen Katalysezyklus für das Triethylsilylkation ist die katalytisch aktive Spezies, das Silylkation, sowohl ein Teil des Substrats als auch die aktive katalytische Spezies. Das Silylkation aktiviert die C-F Bindung unter Fluorsilanausbildung, worauf ein Carbeniumion gebildet wird, das seinerseits die Si-H Bindung des Triethylsilans aktiviert. Es bildet sich ein Alkan und das Silylkation wird als katalytisch aktive Spezies zurückgebildet (Schema 14).[47]



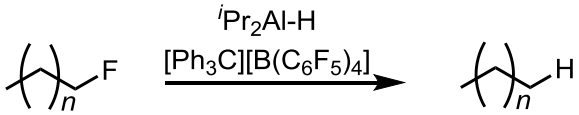
Schema. 14: Katalysecyclen der C-F Aktivierung von Ozerov[47]

In dem von unserer Arbeitsgruppe vorgeschlagenen Katalysezyklus für Disilylhydroniumkationen als katalytisch aktive Spezies wird von einer Adduktbildung des Fluoralkans an den Katalysator ausgegangen, wobei ein Fluorid-Hydrid-Austausch von statten geht. Ein Alkan wird abgespalten und ein Silan angelagert, welches sich ebenso nach vollzogenem Fluorid-Hydrid-Austausch als Fluorsilan abspaltet (Schema 15).[51]



Schema 15: Katalysezyklus der C-F Aktivierung nach Lühmann.[51]

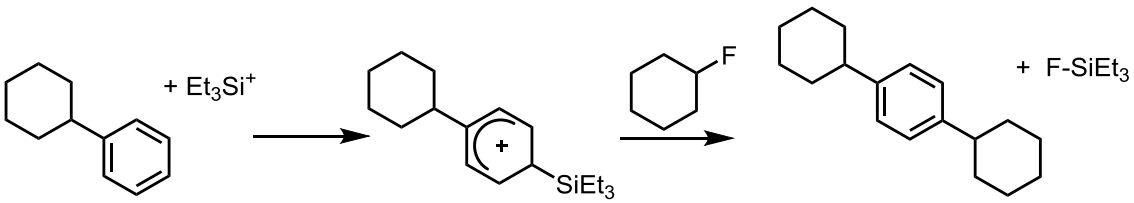
Nicht jede Hydrodefluorierung benötigt Silane als Hydriddonoren. Das Analogon zur Reaktion mit Triethylsilan und dem Triethylsilylkation von Ozerov[47] ist der Einsatz von dem Diisopropylalumeniumion und Diisopropylalan (Schema 16).[52,53]



Schema 16. Hydrodefluorierungsreaktion mit einem Alan als katalytisch aktive Spezies.[53]

Es wurde postuliert, dass das durch Zugabe von Tritylborat erzeugte Alumeniumsalz die Aktivierung der C-F Bindung katalysiert.[52] In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass die *Lewis*acidität des Alans hoch genug ist, sodass eine Umsetzung des Fluoralkans auch ohne Zugabe von Tritylborat stattfinden kann.[53] Aluminiumelektrophile sind im Vergleich zu Silylkationen weniger effizient und limitiert auf die Umsetzung von Monofluoralkanen. Vor allem mehrfach fluorierte Kohlenstoffzentren werden nicht aktiviert. Um die Aktivität von Alumeniumionen zu steigern, bedarf es eines Carborananions, dessen Alumeniumsalz auch in der Lage ist, CF_3-Gruppen umzuwandeln.[54]

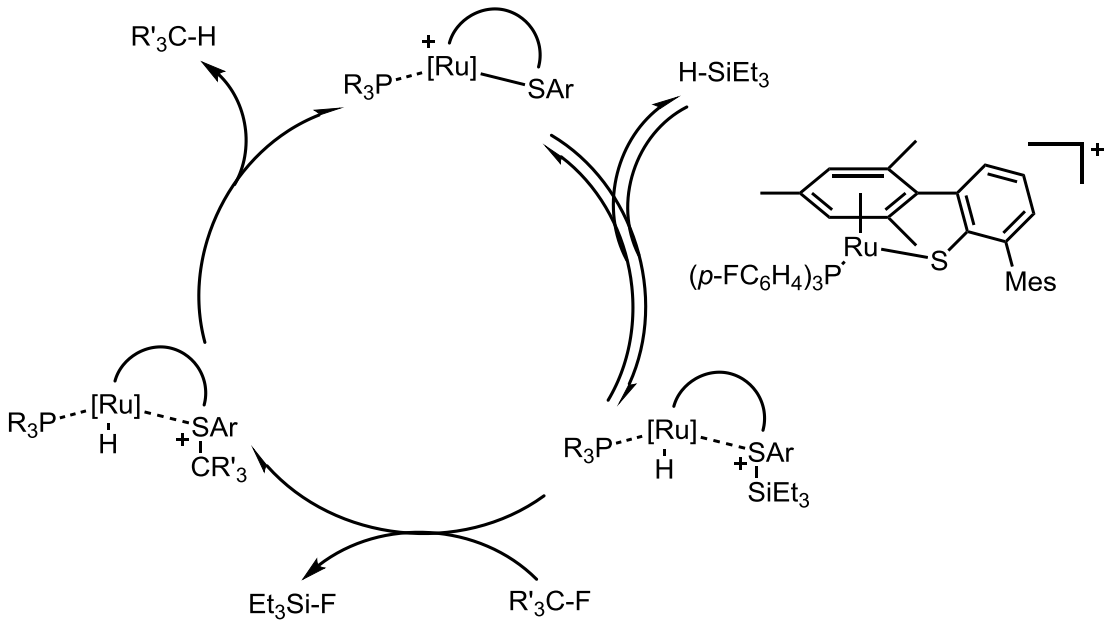
In Anwesenheit aromatischer Lösemittel wie Benzol und Toluol kommt es in der Hydrodefluorierungsreaktion zusätzlich zu einer Friedel-Crafts-Alkylierung. Durch ihre hohe Elektrophilie bilden Silylkationen Whelandkomplexe mit Aromaten, die auf diese Weise für eine elektrophile Addition aktiviert werden. Die aus dem Aromaten gebildeten Carbeniumionen reagieren als Whelandkomplexe mit dem Fluoralkan unter Ausbildung eines alkylsubstituerten Aromaten und eines Fluorsilans (Schema 17).[48,51]



Schema 17: Eine Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem Silylkation als *Lewis*säure.[48]

1.3.2 Chalcogene in der C-F Aktivierung

Die Gruppe um Oestreich konnte Mithilfe eines schwefelsubstituierten Rutheniumkomplexes mit elektronenreichen Phosphinliganden am Ruthenium eine Verbindung darstellen, deren *Lewis*säurestärke ausreicht, um die aliphatische Kohlenstoff-Fluor-Bindung in einer Hydrodefluorierungsreaktion zu spalten. Die aromatische Kohlenstoff-Fluor-Bindung wird dabei, untypisch für einen Übergangsmetallkatalysator, nicht angegriffen. Deutlich wird dies dadurch, dass am Phosphinliganden des Rutheniumatoms aromatisch gebundene Fluoratome eingesetzt werden können (Schema 18).[50]



Schema 18: Elementare Schritte der Ru-S-katalysierten Hydrodefluorierungsreaktion mit Silanen und $[B(C_6H_3\text{-}3,5\text{-}(CF_3)_2)_4]^-$ als Gegenion.[50]

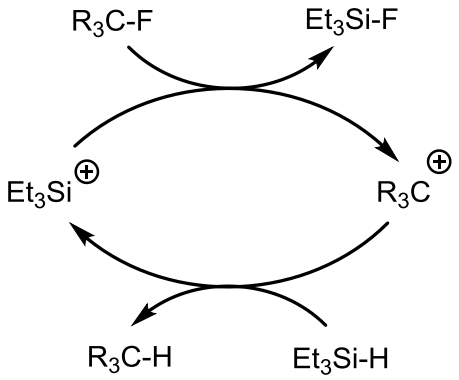
Bedingt durch den hohen Elektronegativitätsunterschied von Schwefel und Ruthenium, ist die Ruthenium-Schwefel-Bindung eine sehr polare Bindung. Im vorgeschlagenen Katalysezyklus lagert sich ein Hydrosilan an den Katalysator unter Adduktbildung an. Das Wasserstoffatom ist am Rutheniumatom lokalisiert und im ^{1}H NMR Spektrum stark hochfeldverschoben mit $\delta(^1H) = -7.89$ als Duplett detektiert worden. Das resultierende Molekül wird als schwefelstabilisiertes Silylkation beschrieben. Bei Zugabe des Fluoralkans findet ein Austausch am Schwefelatom statt, indem das Silylkation mit dem Fluoratom eine Bindung eingeht und den Zyklus als Fluorsilan verlässt. Der übrige Kohlenstoffrest lagert sich als Carbokation an das Schwefelatom an. Unter Rekombination des Hydridliganden mit dem benachbarten carbokationischen Liganden, welcher weniger sulfophil als das Silylkation ist, wird ein Alkan gebildet und die katalytische Spezies wird zurück gebildet.

2. Motivation

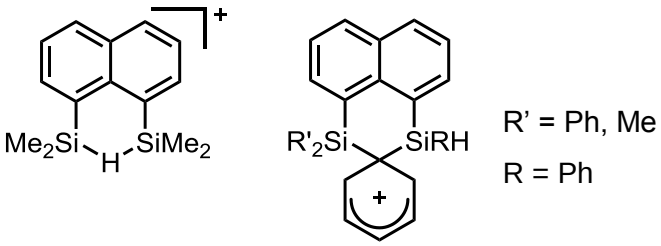
Die großen Erfolge der Fluorchemie führten zu zahlreichen chemischen Produkten für den alltäglichen Gebrauch.[40] Durch die besonders starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung sind die Fluorkohlenwasserstoffe sowohl physikalisch, biologisch, als auch chemisch schlecht bis gar nicht abbaubar. Die thermodynamische Stabilität der Fluorkohlenwasserstoffe ist damit auch gleichzeitig eine ihre größten Schwäche, denn deren Produktzyklus endet nicht gleichzeitig mit ihrer Zersetzung, sondern zumeist vorher. Strategien zum Abbau dieser Verbindungen sind folglich von großem Interesse.[42]

Die Spaltung olefinischer und aromatischer Fluorkohlenwasserstoffe wurde bereits ausführlich anhand von Übergangsmetallkatalysatoren untersucht.[41] Auch für die Spaltung aliphatischer Fluorkohlenwasserstoffe existieren einige wenige Beispiele mit Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren.[50,55] Da die Spaltung der aliphatischen C-F Bindung eine sehr hohe *Lewis*acidität voraussetzt, sind Anwendungen von *Lewis*säuren aus der Hauptgruppenchemie vielfältig untersucht worden. Vor allem die Gruppe 13 Elementverbindungen mit elektronziehenden Substituenten und die dazu isolobalen Silylkationen machen den Hauptteil der katalytisch aktiven Verbindungen für die Hydrodefluorierungsreaktion aus.[42] Die *Lewis*säurestärke der Silylkationen, welche auch ohne elektronenziehende Substituenten eine signifikante Größe erreicht, übersteigt die der Gruppe 13 Elementverbindungen.[56] Die höhere Vielfalt an möglichen Substituenten für Silylkationen und die höhere *Lewis*säurestärke zeigen ein höheres Potential an Modifikationsmöglichkeiten zum Katalysatordesign dieser Stoffklasse auf. Der Vorteil der Silylkationen gegenüber Übergangsmetallverbindungen liegt in ihrer geringeren Toxizität und in der deutlich größeren Häufigkeit des Siliciums in der Erdkruste.[57]

Es wurden bereits ausführlich Triethylsilylkationen und Disilylhydronium- und Disilylareniumkationen auf Naphthalinbasis wie die Verbindungen **8** und **21** bezüglich ihrer Aktivität und Kinetik in der Reaktion der katalytischen Hydrodefluorierung von aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffen untersucht (Schema 14).[48,47]

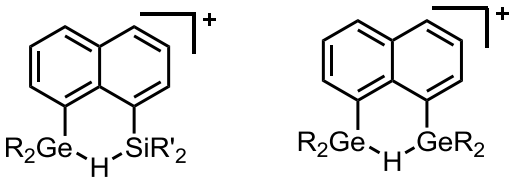


Schema. 14: Katalysecyclen der C-F Aktivierung von Ozerov[47]



8 **21**

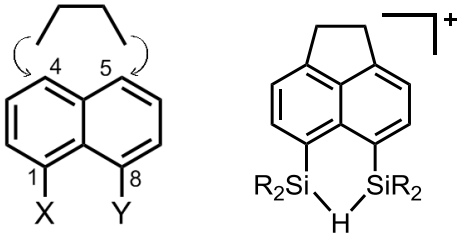
Im Gegensatz zu Silylkationen mit kleinen Resten R, bieten die naphthylbasierten Silylkationen ein hohes Potential zum Katalysatordesign. Die Untersuchung der Langlebigkeit der Disilylkationen **8** und **21** als Katalysatoren in der Hydrodefluorierungsreaktion ergab, dass im Gegensatz zu den Trialkylsilylkationen für die Disilylkationen nur geringe Anzahlen an möglichen Katalysezyklen aufgenommen werden konnten.[47,48] Da Germylkationen eine höhere thermodynamische Stabilität als Silylkationen aufweisen,[58] würde es eine interessante Modifikation darstellen, Germanium in das *peri*-substituierte Naphthylsystem zu integrieren. Es ergäben sich die möglichen Substitutionsmuster mit einem Germanium- und einem Siliciumatom in Verbindung **22** und mit zwei Germaniumatomen in Verbindung **23**.



22 **23**

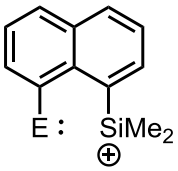
Anstelle der Modifizierung der Katalysatoren durch verschiedene Reste in der *peri*-Position, kann auch eine Variation des Grundgerüsts durchgeführt werden. Durch das Einbringen einer Ethylenbrücke in die 4,5-Position des Naphthylgerüstes in Verbindung **24**, unter Erzeugung eines Acenaphthens, wird das Gerüst verzerrt, was zu einer

Änderung der Bindungsabstände in der *peri*-Position führt.[59,60] Diese Änderung der Bindungssituation könnte zu unterschiedlichem Reaktionsverhalten vom acenaphthensubstituierten **25** im Vergleich zum naphthalinsubstituierten **8** führen.



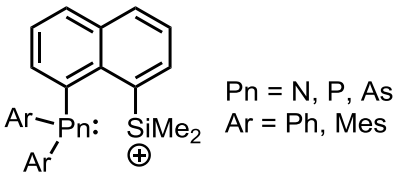
24 **25**

Eine andere Art der Modifikation ist das Einbringen einer elektronendonierenden Gruppe E in die 8-Position, um die Stabilität des elektronenarmen Silylkations zu erhöhen (Schema 19).



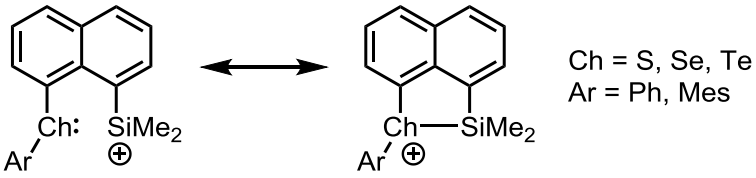
Schema 19: Ein intramolekular donorstabilisiertes Silylkation.

Dabei kommen als elektronendonierende Elemente Pnictogene, Chalcogene und Halogene in Betracht.



26

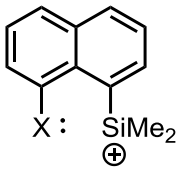
Intramolekular stabilisierte Silylkationen **26** mit Pnictogendonoren besitzen eine besonders stark ausgeprägte Donor Akzeptor Wechselwirkung, welche ihren *Lewis*säurecharakter stark einschränkt und zu wenig reaktiven Pnictoniumionen führt.[61,39] Daher wird diese Gruppe nicht diskutiert werden.



27a **27b**

Als schwächere Donoren stellen die Chalcogene eine interessante Option dar, um das Silylkation **27a** bei gleichzeitigem Erhalt der *Lewis*säurestärke zu stabilisieren.[39] Auch auf die strukturellen Eigenschaften, die die mesomere Grenzstruktur des

Chalcogoniumions **27b** mit sich bringen, sollen die erhaltenen Silylkationen untersucht werden. Durch die Variationsmöglichkeit des organischen Restes an der Chalcogenylgruppe bieten die Chalcogene weiteres Potential zum Katalysatordesign.



X = Cl, Br, I

28

Als weitere Möglichkeit bieten sich mit den aromatisch gebundenen Halogenen Donoren für die Silylkationen **28**, welche in der Übergangsmetallkatalyse keinen Einsatz finden können, da aromatische Halogenkohlenwasserstoffe unter X-C Bindungsbruch mit dem Metallzentrum reagieren.[29d] Diese Bindungsspaltung konnte bei Silylkationen nicht beobachtet werden, stattdessen wurde eine intramolekulare Adduktbildung beschrieben.[62,18] Damit ergibt sich hierfür ein einzigartiges Strukturmuster.

Die vorgestellten Verbindungen sollen synthetisiert und charakterisiert werden, sowie die dazu benötigten Vorläuferverbindungen ebenso auf Besonderheiten untersucht werden. Gegenstand der Untersuchungen ist neben der Klärung der Bindungsverhältnisse auch die Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität und Langlebigkeit in der Hydrodefluorierungsreaktion.

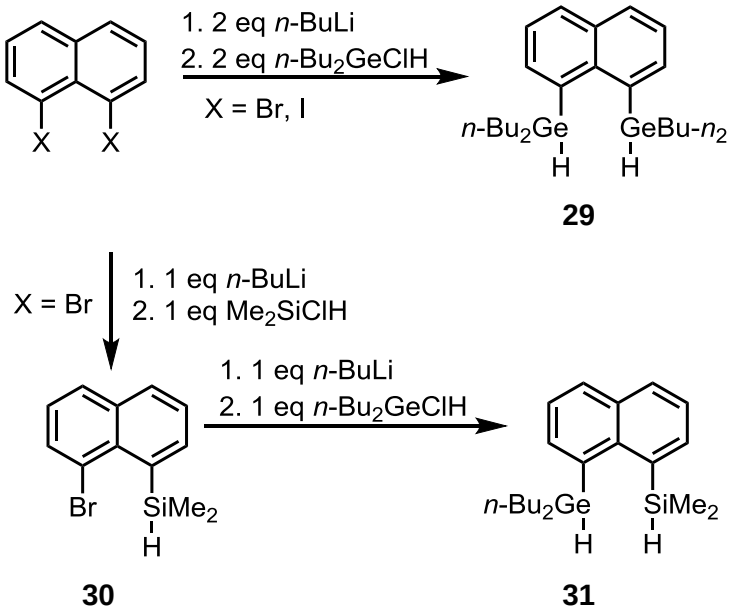
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Digermyl- und silylgermylsubstituierte Naphthaline und deren Kationen

3.1.1 Neutrale digermyl- und silylgermylsubstituierte Naphthaline

Die Disilylkationen sind eine gut untersuchte Stoffklasse[16-19,48], auch betreffend ihrer Aktivität in der C-F Aktivierung. Intramolekular stabilisierte Disilylkationen weisen jedoch eine eher geringe Langlebigkeit in der Katalyse auf.[48] Da Germylkationen stabiler als Silylkationen sind,[58] ist der Einsatz von Germanium in den Katalysatoren eine sinnvolle Modifikation. Damit ergibt sich sowohl das Muster eines zweifach mit Germanium substituerten Naphthylsystems, als auch ein gemischt substituiertes Naphthylsystem mit einer Germyl- und einer Silylgruppe.
Zu Beginn unserer Arbeiten waren keine Beispiele zu den schwereren Homologen der Digermylhydroniumkationen bekannt. 2010 veröffentlichte Reed das Digermylhydroniumkation $Et_3Ge\text{-}H\text{-}GeEt_3^+$ analog zum zuvor veröffentlichten Siliciumderivat.[21]
Das ^{73}Ge-Isotop, welches als einziges dieses Elements eine Aktivität in der NMR Spektroskopie aufweist, besitzt einen Kernspin von 9/2 und eine natürliche Häufigkeit von 7.73%. Es benötigt eine Anregungsfrequenz von 17.44 MHz, welche unterhalb des Frequenzbereichs der gängigen NMR Geräte liegt.[30] Lassen sich mit einem geeigneten Gerät Spektren aufzeichnen, so sind die Signale abhängig von der Molekülgeometrie häufig stark verbreitert. Je symmetrischer das Molekül ist, desto schärfere Signale können erhalten werden. Die meisten Germane des aktuellen Forschungsinhalts weisen eine kompliziertere Molekülstruktur auf, für welche außerordentlich breite Signale erhalten werden, die keine Aussagekraft besitzen.[63]
Ein gemischtes Substitutionsmuster beinhaltet einen Bindungszustand, in dem ein Siliciumatom über eine Hydridbrücke zu einem Germaniumatom gebunden ist. Über ^{29}Si NMR Exprimente können so auch Informationen über den Bindungszustand des Germaniumatoms erhalten werden, ohne ^{73}Ge NMR Spektren aufzunehmen.

Als Vorläuferverbindungen für die Synthese von Digermylkationen werden neutrale Dihydrogermane benötigt, da die Kationenpräparation über eine Hydridtransferreaktion durchgeführt werden soll. Diese Synthese verläuft über Salzmetathesereaktionen, ausgehend von 1,8-Dihalonaphthalinen (Schema 20).



Schema 20: Syntheseweg zum digermylsubstituierten 29 und zum silylgermylsubstituierten 31.

Die Gerüststruktur des 1,8-disubstituierten Naphthalins weist zwei mögliche Bindungsstellen auf. Diese können im Substitutionsmuster symmetrisch, als auch unsymmetrisch besetzt werden. Das symmetrisch substituierte **29** wurde durch Dilithiierung von 1,8-Dihalonaphthalin mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit zwei Äquivalenten Di-*n*-butylchlorgerman erhalten. Das asymmetrisch substituierte **31** benötigt zwei Syntheseschritte. Im ersten Schritt wurde eine Monolithiierung durchgeführt und nach der Zugabe von Dimethylchlorsilan wässrig aufgearbeitet. Im zweiten Schritt wurde erneut lithiiert und ein Äquivalent Di-*n*-butylchlorgerman hinzugefügt. Beide Verbindungen konnten in guten Ausbeuten erhalten, sowie NMR spektroskopisch und Infrarotspektroskopisch untersucht werden.

Eines der charakteristischen Merkmale der neutralen Germane **29** und **31** sind ihre tetrylgebundenen Wasserstoffatome. Im ^{1}H NMR Spektrum weist das germaniumgebundene Wasserstoffatom des digermylsubstituierten **29** eine Verschiebung von $\delta(^{1}H) = 5.34$ in Benzol als Pentett auf (Abb. 1).

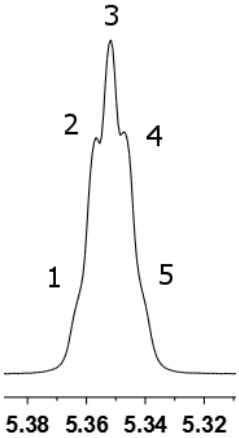


Abb. 1: Ausschnitt aus ^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) des digermylsubstituierten 29.

Die übrigen Bereiche des ^{1}H NMR Spektrums zeigen im aliphatischen Bereich die Butylgruppensignale und im aromatischen Bereich die Naphthylgerüstsignale der Wasserstoffatome.

Die charakteristische Tetryl-H-Bindung lässt sich ebenso im IR Spektrum in Form einer Valenzschwingung detektieren, so wurde eine Valenzschwingungsbande bei 2051 cm^{-1} für die Schwingung der Ge-H-Bindungen des digermylsubstituierten **29** aufgenommen (Abb. 2).

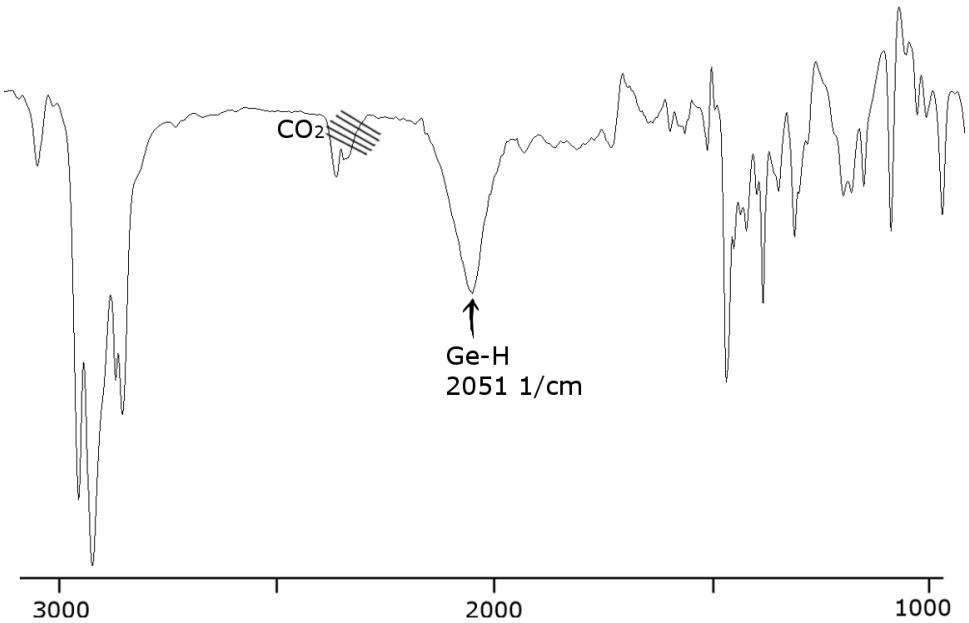


Abb. 2: IR Spektrum (ATR, 298 K) vom digermylsubstituierten 29.

Als Vergleichssubstanz wurde 1-Di-*n*-butylgermylnaphthalin in einer Salzmetathesereaktion aus 1-Bromnaphthalin und Di-*n*-butylchlorgerman synthetisiert und ebenfalls im IR Spektrometer vermessen, wobei eine Ge-H Schwingungsbande bei

2013 cm^{-1} bestimmt wurde. Mit 2051 cm^{-1} ist das digermylsubstituierte **29** um Δ v = 38 cm^{-1} in den blauen Bereich im Vergleich zum Monogerman verschoben. Dieser Verschiebungsunterschied entspricht in etwa dem des Disilans **38** zum entsprechenden Monosilan, welche einen Verschiebungsunterschied von Δv = 46 cm^{-1} aufweisen.

Aufgrund der zwei unterschiedlichen Tetryl-H Bindungen im silylgermylsubstituierten **31** werden dafür im ^{1}H NMR Spektrum und im IR-Spektrum auf jeweils zwei Signale detektiert (Abb. 3).

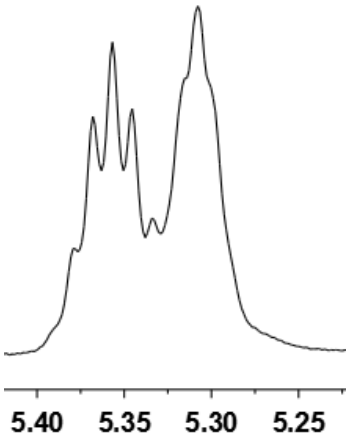
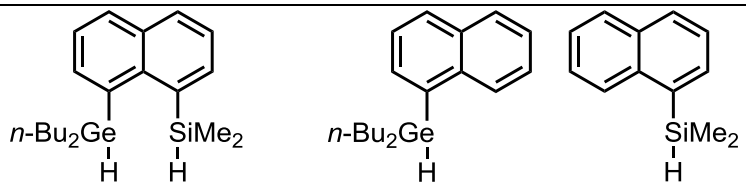


Abb. 3: Ausschnitt aus ^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) des silylgermylsubstituierten 31

Das germaniumgebundene Wasserstoffatom des silylgermylsubstituierten **31** wird mit $\delta(^1H)$ = 5.31 als Pentett und das siliciumgebundene Wasserstoffatom mit $\delta(^1H)$ = 5.36 als Septett detektiert. Die $^3J_{H,H}$ Kopplung der beiden Signale beläuft sich auf J = 2.5 Hz für das germaniumgebundene Wasserstoffatom und J = 3.4 Hz für das siliciumgebundene Wasserstoffatom. Damit ergibt sich ein Unterschied in der Kopplung von ΔJ = 0.9 Hz, womit sich die Si-H Bindung als minimal stärker charakterisieren lässt. Die Zuordnung der im ^{1}H NMR enthaltenen Tetryl-H Signale wurde über 2D ^{1}H/^{29}Si NMR Korrelationsspektren, sowie über die Aufspaltung der Signale anhand ihrer Nachbargruppen durchgeführt.

Im Vergleich des silylgermylsubstituierten **31** mit den monosubstituerten Verbindungen 1-Dimethylsilylnaphthalin und 1-Di-*n*-butylgermylnaphthalin ergibt sich für die Ge-H Bindung des eine stärkere Tieffeldverschiebung als für die Si-H Bindung (Tab. 1).

Tab. 1: Vergleich der ^{1}H NMR Verschiebungen (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) des unsymmetrisch substituierten 64 und den einfach substituierten Derivaten.

				
	31			Δ δ(^{1}H)
δ(^{1}H) Ge-H	5.31		4.98	0.33
δ(^{1}H) Si-H		5.36	5.08	0.28

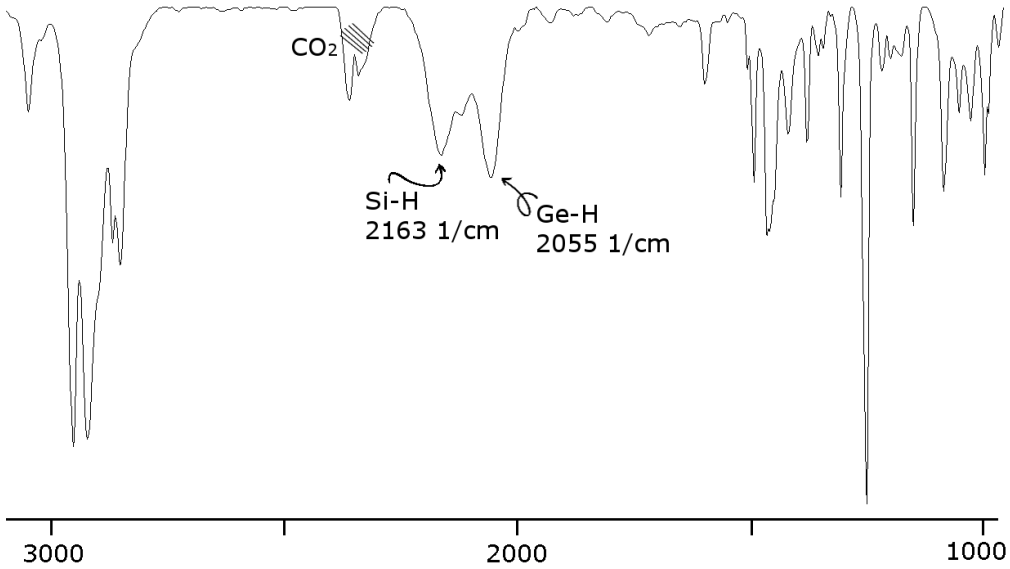


Abb. 4: IR Spektrum (ATR, 298 K) des silylgermylsubstituierten 31.

Das IR Spektrum des silylgermylsubstituierten **31** (Abb. 4) zeigt zwei Signale, 2055 cm^{-1} für die Ge-H-Bindung und 2163 cm^{-1} für die Si-H-Bindung. Hier wird nur eine geringe Abweichung von Δv = 4 cm^{-1} zwischen der Ge-H-Bande aus dem silylgermylsubstituierten **31** im Vergleich zur Ge-H-Bande vom digermylsubstituierten **29** gemessen.

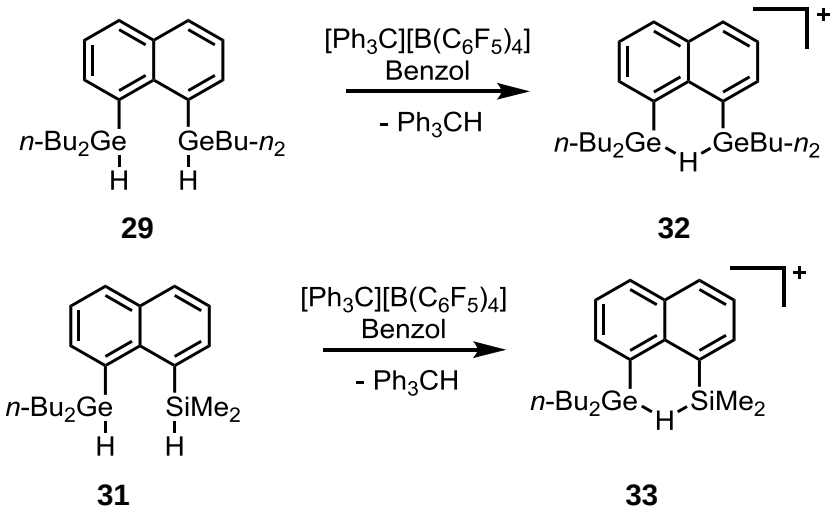
Die Blauverschiebung der Schwingungsbande für die Tetryl-H Bindung ist im silylgermylsubstituierten **31** sowohl für die Ge-H als auch für die Si-H-Bindung nahezu identisch. Der Verschiebungsunterschied der Si-H Bande im silylgermylsubstituierten **31** zum 1-Dimethylsilylnaphthalin (v = 2120 cm^{-1})[64] beträgt Δv = 43 cm^{-1} und der Verschiebungsunterschied der Ge-H Bande im silylgermylsubstituierten **31** zum 1-Di-*n*-butylgermylnaphthalin (v = 2013 cm^{-1}) beträgt Δv = 42 cm^{-1}.

Die geringe Abweichung der Messwerte der ^{1}H NMR Spektren und IR-Banden für das silylgermylsubstituierte **31** und das digermylsubstituierte **29** lassen sich auch im

Vergleich mit dem 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin **38** erhalten. So hat das disilylsubstituierte **38** eine ^{1}H NMR Verschiebung von δ(^{1}H) = 5.29, was zu einem Unterschied von Δ δ(^{1}H) = 0.07 zum **29** führt. Die IR Verschiebung des Disilans ist 2166 cm^{-1}, welche einen Unterschied von Δv = 3 cm^{-1} zum **29** aufweist.

3.1.2 Digermyl- und Germylsilylhydroniumkationen

Bei der Hydridtransferreaktion zur Kationenpräparation wurde ein Äquivalent digermylsubstituiertes **29** oder silylgermylsubstituiertes **31** mit einem Äquivalent Tritylborat [Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$] bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt (Schema 21).



Schema 21: Synthese der Hydroniumionen

Es wurde ein zweiphasiges Gemisch mit einer oberen hellen benzolischen Phase und einer unteren hellbraunen ionischen Phase erhalten. Das entstandene Triphenylmethan wurde durch mehrmaliges Wechseln der unpolaren Phase entfernt. Zur NMR spektroskopischen Untersuchung muss eine ausreichende Menge an ionischer Phase synthetisiert und vollständig in ein wasserfreies NMR Rohr überführt werden. Zur Infrarotuntersuchung wurde das Lösemittel vollständig im Vakuum entfernt und der klebrige Rückstand in einer Handschuhbox auf die ATR-Einheit des Infrarotgeräts aufgebracht und mit einem Stempel luftdicht auf den Messkristall gepresst. Für die Einkristallstrukturanalyse konnten farblose Kristalle vom Digermylhydroniumkation **32** aus Hexafluorbenzol bei +3°C erhalten werden, während dies für das unsymmetrische Silylgermylhydroniumkation **33** bei diversen Temperaturen und Lösemitteln nicht möglich war. Auch bei Einsatz des Anions

$[CB_{11}H_6Br_6]^-$ statt des perfluorierten Borats konnten vom Silylgermyhydroniumlkation **32** keine Kristalle erhalten werden.

Als Folge der Hydridtransferreaktion wird das zweite an die Tetryleinheit gebundene Wasserstoffatom zu einem hydridischen Brückenatom. Es bildet sich eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zwischen den beiden Tetrelatomen und dem hydridischen Wasserstoffatom aus. Diese Hydridbrücke hat eine besonders charakteristische ^{1}H NMR Verschiebung. Im Vergleich zum Eduktsignal ist dies stark hochfeldverschoben, einhergehend mit einer Signalverbreiterung. Auch im Infrarotspektrum zeigt sich ein besonders breites Signal, verschoben zu kleineren Wellenzahlen. Diese Eigenschaft ist typisch für dieses Strukturelement und wurde für **8** schon ausführlich untersucht.[16,17]

Tab. 2: Vergleich der NMR- und IR-Messwerte von 32, 33 und 8

	32	**33**	**8**
	GeHGe	GeHSi	SiHSi
δ^1H(EHE')	1.91	2.49	3.34
$\Delta[\delta^1$H(EH)-	3.34	2.82 (Ge)	1.95
δ^1H(EHE')]		2.87 (Si)	
$\Delta w_{1/2}$	7 Hz	9 Hz	
δ^{29}Si		40.5	54.4
$^1J_{SiH}$ [Hz]		58.0	45.7
v(EHE) [cm^{-1}]	1630	1736	1834

Das hydridische Brückenwasserstoffatom erfährt eine stärkere Hochfeldverschiebung im Vergleich zur neutralen Ausgangsverbindung, je mehr Germaniumatome sich in Nachbarschaft befinden (Tab. 2). Für SiHSi ist $\delta(^1H) = 3.34$, für GeHSi ist $\delta(^1H) = 2.49$ und für GeHGe ist $\delta(^1H)= 1.91$. Somit ist der Einfluss des Germaniums auf die ^{1}H NMR chemische Verschiebung bei neutralen Hydrogermanen kaum abweichend von der des Siliciums, unterscheidet sich in ionischen Verbindungen mit dem Strukturelement EHE' aber deutlich mit jeweils fast $\Delta\delta(^1H) = 1$ Unterschied pro Germaniumatom.

Die gemessenen EHE' Signale sind auffällig breit. Dieses Merkmal ist typisch für ditetrylgebundene Hydride und wurde bereits für die Disilylhydroniumionen **7** und **8** beschrieben. In der Halbwertsbreite des Signals des hydridischen Brückenwasserstoffatoms finden sich ebenfalls Unterschiede, so ist die Halbwertsbreite des Signals von **33** mit $\Delta w_{1/2} = 9$ Hz größer als die des Signals von **32** mit $\Delta w_{1/2} = 7$ Hz.

Die ^{1}J(SiH) Kopplungskonstante des Silylgermylhydroniumkations **33** ist mit 58.0 Hz deutlich kleiner als die der Ausgangsverbindung **31** mit 192.0 Hz. Kleine Kopplungskonstanten von 26 – 46 Hz sind typisch für Silylkationen mit dem Strukturelement SiHSi.[16,17,65,66] Auch die Tieffeldverschiebung des ^{29}Si NMR Signals ist ein charakteristischer Hinweis auf das Vorhandensein von Silylkationen. So ist das Signal des Silylgermylhydroniumkations **33** mit δ(^{29}Si) = 40.5 vergleichbar mit dem des Disilylhydroniumkations **8** mit δ(^{29}Si) = 54.4.

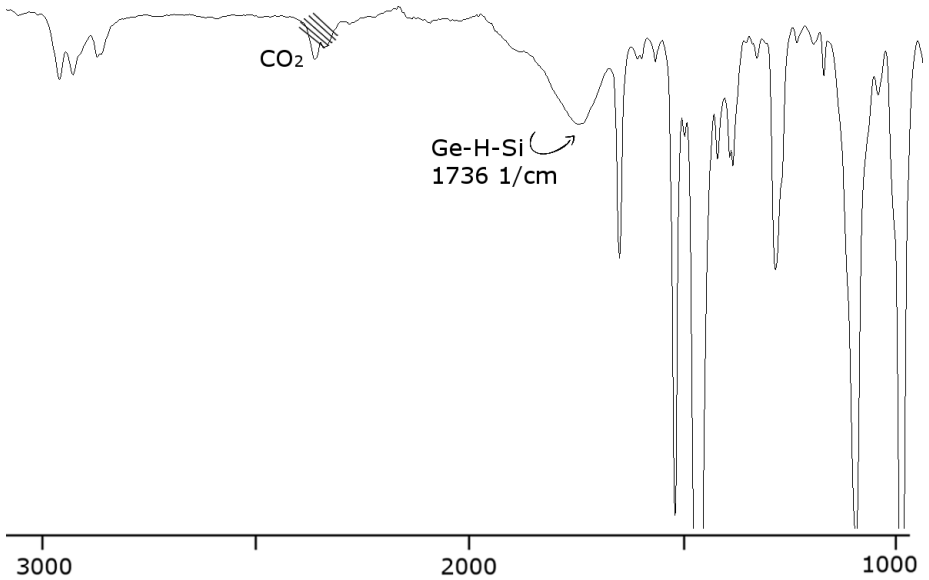


Abb. 5: IR Spektrum (ATR, 298 K) vom Silylgermylhydroniumsalz 33[B(C_6F_5)$_4$].

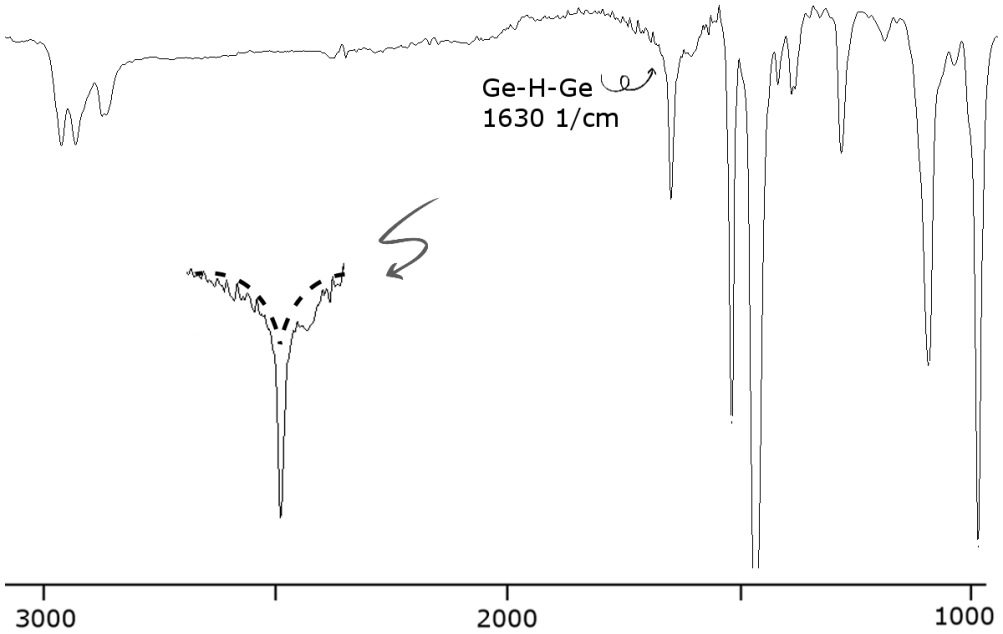


Abb. 6: IR Spektrum (ATR, 298 K) vom Digermylsalzes 32[B(C_6F_5)$_4$]. Der Ausschnitt um 1630 cm^{-1} ist vergrößert dargestellt und eine gestrichelte Linie für die Ge-H-Ge-Bande angelegt, welche sich mit einer Bande des Anions überschneidet.

Die Infrarotspektren vom Silylgermylhydroniumkation **33** und dem Digermylkation **32** zeigen stark verbreiterte Banden für die Streckschwingung der E-H-E' Gruppe (Abb. 5, 6). Die Banden der Streckschwingungen für die E-H-E' Einheiten weisen eine deutlich bathochrome Verschiebung verglichen mit denen ihrer Ausgangsverbindungen auf.

Der Verschiebungsunterschied im Silylgermylhydroniumkation **33**, gemessen mit ν = 1736 cm^{-1}, beträgt zur Ge-H Einheit der Ausgangsverbindung des silylgermylsubstituierten **31** $\Delta\nu$ = 319 cm^{-1} und zur Si-H Einheit $\Delta\nu$ = 427 cm^{-1}. Der Unterschied in der Verschiebung des Digermylhydroniumkations **32** zur Ausgangsverbindung des digermylsubstituierten **29** beträgt dagegen $\Delta\nu$ = 421 cm^{-1}. Dabei wurde die Verschiebung des Digermylkations mit ν = 1630 cm^{-1} gemessen. Die Messung der Bande für die Ge-H-Ge-Gruppe ist nicht direkt eindeutig und überschneidet sich mit einem anderen Signal. Computerchemische Rechnungen[67] haben bestätigt, dass sich das Ge-H-Ge-Signal im vermuteten Verschiebungsbereich befindet und sich mit einem Signal vom Anion $[B(C_6F_5)_4]^-$ überschneidet. Die für E-H-E' gemessenen Werte stimmen gut mit denen überein, welche für verwandte Systeme in der Literatur beschrieben wurden.[21,68,69,48] Als direkter Vergleich wurde der Verschiebungsunterschied des Disilans **38** zum Disilylkation **8** mit $\Delta\nu$ = 332 cm^{-1} bestimmt. Der Wert ist marginal niedriger, aber dennoch in Übereinstimmung mit den Verschiebungsunterschieden der germaniumsubstituierten Verbindungen.

Die Rotverschiebung des Kationensignals gegenüber dem der Neutralverbindung bedeutet eine Änderung der Bindungsverhältnisse im Molekül. Durch die niedrigere Frequenz des Signals kann auf eine niedrigere Bindungsstärke geschlossen werden.

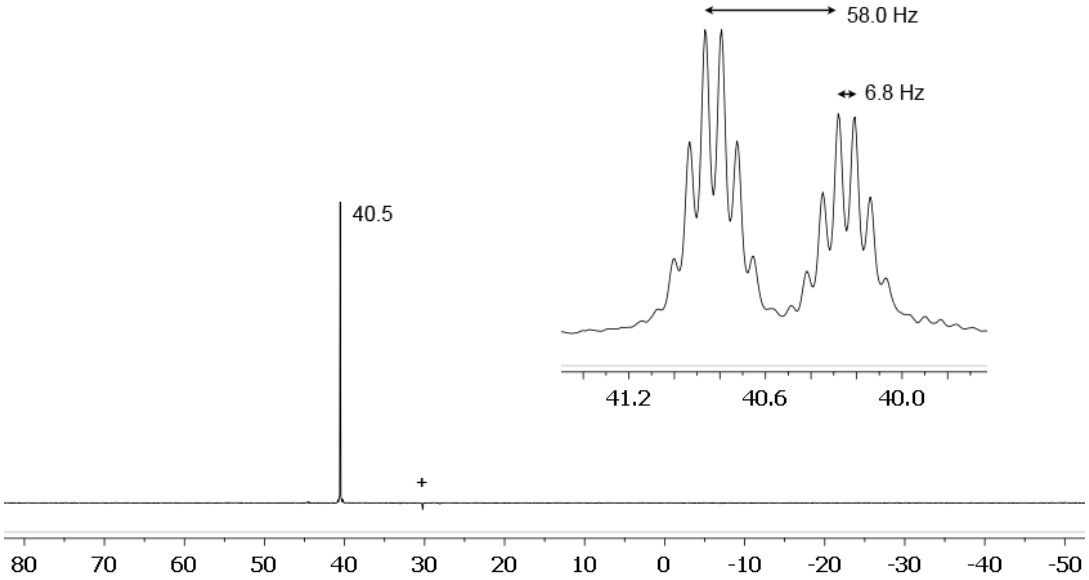


Abb. 7: Gekoppeltes $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (99.30 MHz, C_6D_6, 305 K) vom Silylgermylhydroniumkation 33.

Im ^{1}H gekoppelten ^{29}Si NMR Spektrum (Abb. 7) spaltet sich das Signal bei $\delta(^{29}Si)$ = 40.5 in ein Dublett von Sextett auf. Es zeigen sich sowohl die ^{1}J(SiH) Kopplung von 58.0 Hz zwischen dem Siliciumatom und dem Brückenwasserstoffatom, sowie eine ^{2}J(SiH) von 6.8 Hz zwischen dem Siliciumatom und den Methylwasserstoffatomen. Aufgrund der sechs benachbarten Methylwasserstoffatome wird kein Sextett, sondern ein Septett erwartet. Simulationen ergaben das erwartete Septett. Auch die Intensität de Signale wird identisch erwartet. Sowohl das Sextett, als auch die unterschiedlichen Signalintensitäten konnten mit weiteren Proben reproduziert, aber nicht erklärt werden.

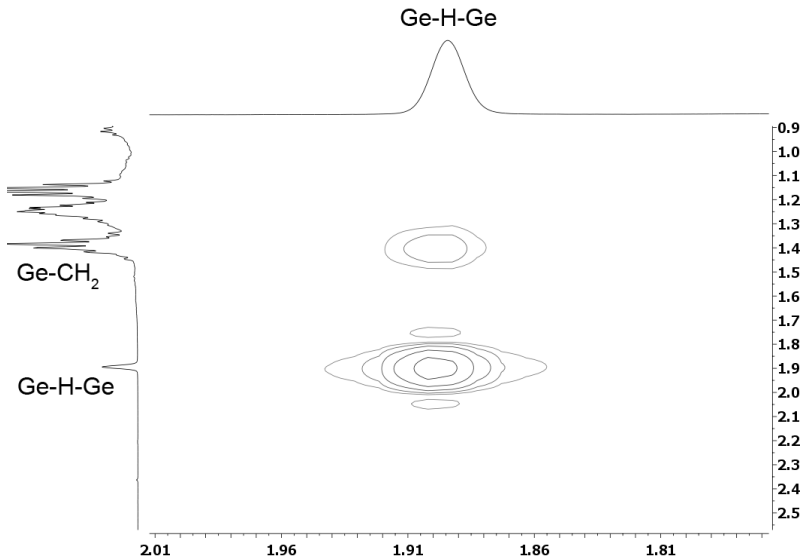


Abb. 8: 2D $^{1}H^{1}H$ COSY Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom Digermylsalz 32[$B(C_6F_5)_4$].

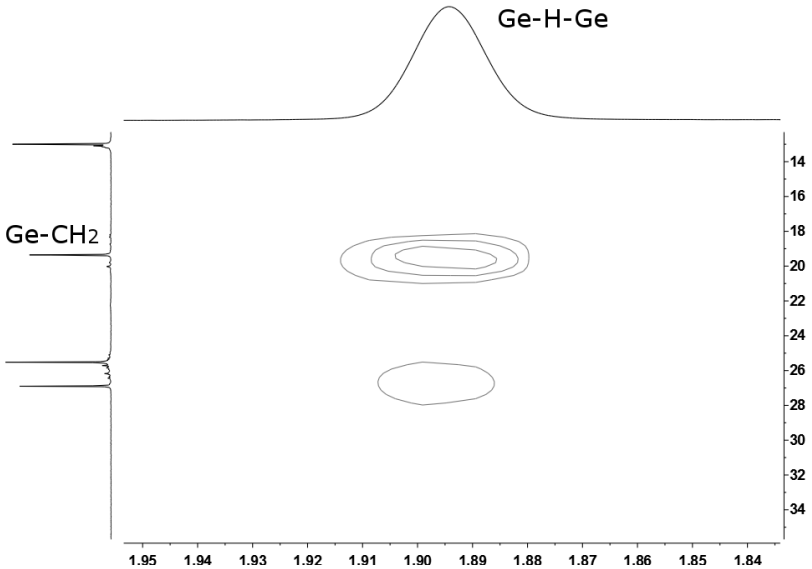


Abb. 9: 2D $^{1}H^{13}C$ HMBC Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom Digermylsalz 32[$B(C_6F_5)_4$].

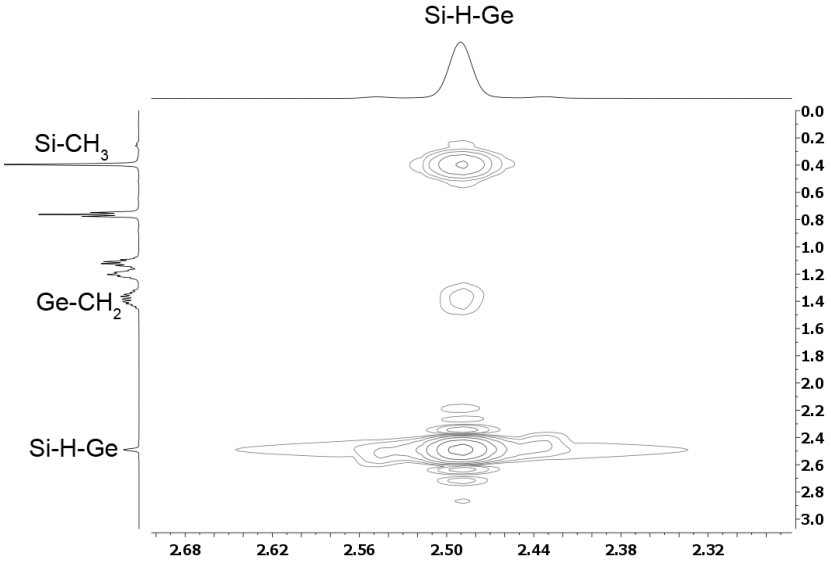


Abb. 10: 2D $^{1}H^{1}H$ COSY Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom Silylgermylhydroniumsalz 33[$B(C_6F_5)_4$].

Es wurde eine Reihe an korrelierten 2D NMR Spektren aufgenommen (Abb. 8, 9, 10). Im 2D $^{1}H^{1}H$ COSY Spektrum des Digermylkations **32** (Abb. 8) ist ein spiegelsymmetrisches Kreuzsignal zwischen den α-ständigen Methyleneinheiten der Butylgruppen und dem verbrückenden Hydrid sichtbar. Ein entsprechendes Kreuzsignal findet sich ebenso für das Silylgermylhydroniumkation **33** (Abb. 10), zusätzlich wird ein Kreuzsignal zu den siliciumgebundenen Methylwasserstoffsignalen erhalten. Im $^{1}H^{13}C$ HMBC Spektrum des Silylgermylhydroniumkations **32** (Abb. 9) findet sich ein Kreuzsignal resultierend aus der Resonanz des Brückenwasserstoffatoms zu dem außenständig lokalisierten Kohlenstoffatomsignal der *n*-Butylgruppen, welches sich α-ständig zum

Germaniumatom gebunden befindet. Die 2D NMR Spektren bestätigen somit, dass eine Si-H-Ge Brücke im **33** vorliegt.

3.1.3 Kristallstrukturanalyse des Digermylkations

Im Gegensatz zum Silylgermylhydroniumsalz **33**[$B(C_6F_5)_4$] konnten vom Digermylhydroniumsalz **32**[$B(C_6F_5)_4$] farblose Nadeln für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 11).

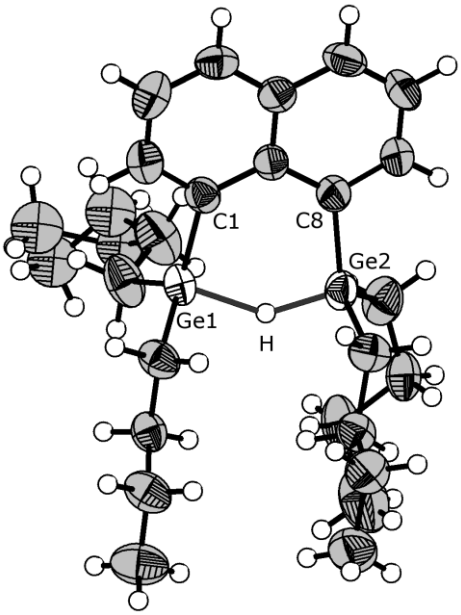


Abb. 11: Molekülstruktur des Digermylhydroniumsalzes 32[$B(C_6F_5)_4$] im Kristall ohne Darstellung des Anions. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Innerhalb einer Butylgruppe am Germanium befindet sich eine Fehlordnung.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Kation und ein Anion. Das Salz bildet kein Kontaktionenpaar aus, erkennbar daran, dass das räumlich näheste Fluoratom zum Germaniumatom einen Abstand von 390.9 pm aufweist, die Summe der van der Waals Radien beider Atome aber mit 358 pm[70] niedriger liegt. Einer der Arylringe des Anions ist mit einem Diederwinkel von 9.1° zwischen den beiden Ringebenen nahezu parallel zur Naphthylebene des Kations ausgerichtet (Abb. 12).

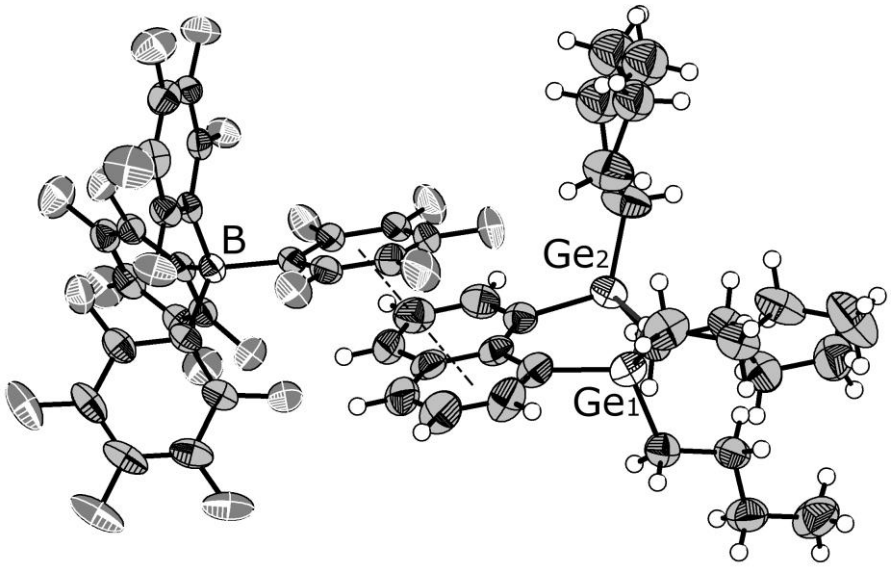


Abb. 12: : Asymmetrische Einheit des Digermylhydroniumsalzes 32[B(C_6F_5)$_4$] im Kristall. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Die Ausrichtung eines Arylrings des Anions zur Naphthylebene ist mit einer gestichelten Linie verdeutlicht.

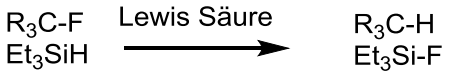
Der Abstand der beiden Zentren der Arylringe beträgt 395.4 pm, was auf eine π-Interaktion beider Ringe in gestapelter Formation zueinander hinweist.

Bei Germyliumionen ist die Summe der Bindungswinkel um das Germaniumatom Σα = 360°, da hier eine exakt planare Koordination vorliegt. Bei Kation **32** konnte Σα mit 345.9° und 348.4° für die beiden Germaniumatome bestimmt werden. Es liegt somit eine tetraedrische Koordination vor. Eine ideale tetraedrische Koordination hätte Σα = 328.4°, das Kation **32** liegt also verzerrt tetraedrisch vor. Zusätzlich liegen die Germaniumatome nicht in der Ebene des Naphthylsystems. Es wird eine Auslenkung der beiden Germaniumatome mit den Winkeln von $\vartheta(Ge^1C^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 1.2°[71] und $\vartheta(Ge^2C^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 9.0°[71] aus der Ebene gemessen. Die Germaniumatome spannen mit den drei Kohlenstoffatomen und dem verbrückenden Wasserstoffatom einen Sechsring auf, welcher in einer verzerrten Halbsesselkonformation vorliegt.

Die Ge-H-Ge Einheit ist trotz unterschiedlicher Auslenkung aus der Naphthylebene symmetrisch aufgebaut. Der Ge-H-Ge Winkel φ wird mit φ (GeHGe) = 137.5° bestimmt. Der Abstand der beiden Germaniumatome im **32** zueinander ist größer als der Abstand der Siliciumatome im Disilylhydroniumkation **8**, so wird der Abstand der Germaniumatome mit 304.8 pm und der Abstand der Siliciumatome mit 296.6 pm bestimmt. Durch den größeren Abstand der Germaniumatome zueinander sinkt die Abstoßung der Gruppen und deren Auslenkung aus der Ebene sinkt im Vergleich zu der im Disilylkation **8** (4°/11°).

3.1.4 Digermyl- und Germylsilylkationen in der C-F Aktivierung

In den vorausgegangenen Arbeiten von Lühmann[51,48] wurde die katalytische Aktivität in der Hydrodefluorierungsreaktion des Disilylkation **8** und Derivaten mit anderen Resten am Silicium in der Hydrodefluorierungsreaktion ausführlich untersucht. (Schema 22)



Schema 22: Vereinfachte Hydrodefluorierungsreaktion.

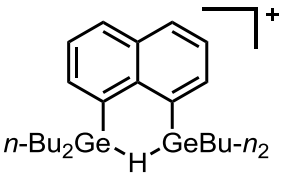
Dabei wurden vor allem auch kinetische Messungen durchgeführt, welche Aufschluss über den Mechanismus gaben. An dieser Stelle werden nur Messungen durchgeführt, die etwas über die Langlebigkeit der Verbindungen aussagen, da der Mechanismus bereits ausreichend untersucht wurde. Die Lebensdauer der kationischen, germaniumsubstituierten Verbindungen sollen dabei mit der Lebensdauer der siliciumsubstituierten Verbindung von Lühmann verglichen werden.

Die Turn Over Number (TON) beschreibt unabhängig von der Zeit die Fähigkeit eines Katalysatormoleküls, eine bestimmte Menge an Substratmolekülen umzusetzen. Die TON des Disilylsalz **8**[$B(C_6F_5)_4$] wurde bei Raumtemperatur in Triethylsilan mit C_6F_6 als NMR-Standard und einem Überschuss an α-Fluordecan bestimmt. Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde eine Probe gezogen, mit wasserhaltigem Deuterochloroform versetzt und davon ^{19}F NMR Spektren aufgenommen. Bei der Umsetzung befand sich das Disilylhydroniumsalz als klebrige Substanz an der Reaktionsgefäßwand, sodass hier eine heterogenene Katalyse stattfand. Die TON vom Disilylsalz **8**[$B(C_6F_5)_4$] wurde auf 45 bestimmt.[48]
Im Arbeitskreis von Ozerov[47] wurden die Triethylsilylsalze von $[B(C_6F_5)_4]^-$ und $[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ untersucht und dafür weitaus höhere TON bis zu 1200 gemessen. Die Durchführung unterschied sich hier durch die zusätzliche Zugabe von *ortho*-Dichlorbenzol, in welchem Salze von Silylkationen eine hohe Löslichkeit aufweisen. Die ^{19}F NMR Spektren wurden ohne deuteriertes Lösemittel aufgenommen, sodass das System nach vollendeter Synthese geschlossen bleibt und komplett vermessen werden kann. Ein zeitlicher Verlauf kann mit der Methode nur schwierig verfolgt

werden, weil die Reaktion nicht in Teilen abgestoppt werden kann. Zur Messung der TON ist dies allerdings auch nicht notwendig.

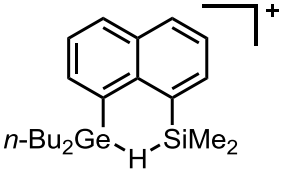
Im Folgenden wurde das Disilylkation **8** nochmals nach der Vorschrift von Ozerov[47] vermessen. Dabei wurde ein weiterer Syntheseschritt eingebaut. Während Ozerov nur zwei Schritte beschreibt, in denen die katalytisch aktive Spezies gebildet und letztendlich mit dem Fluoralkan umgesetzt wird, wird für die naphthylbasierten Katalysatoren ein weiterer Schritt benötigt. Die katalytisch aktiven Spezies dieser Arbeit werden in *ortho*-Dichlorbenzol synthetisiert, wobei ein 1.5-facher Überschuss an Silan relativ zum Tritylsalz verwendet wird, um eine Restmenge an Tritylsalz sicher zu verhindern. Diese Restmenge könnte im zweiten Durchführungsschritt, bei dem Triethylsilan zugefügt wird, mit jenem zu Triethylsilylkation reagieren und die Ergebnisse verfälschen. Abschließend wird das Gemisch ebenso mit dem Fluoralkan zur Reaktion gebracht.
Während der Durchführung bildete sich ein homogenes Gemisch mit $[B(C_6F_5)_4]^-$ als Anion aus. Dagegen entstand mit $[CB_{11}H_6Br_6]^-$ als Anion zwar heterogener, feiner Feststoff, der sich jedoch nicht an den Gefäßwänden ablagerte, wie es bei der Durchführung ohne *ortho*-Dichlorbenzol der Fall gewesen war. Die Reaktion von **8**$[B(C_6F_5)_4]$ mit 1-Fluordecan als Substrat ergab dabei eine TON von 65, welche mit einem Faktor von 1.44 höher ist als bei der Messung ohne *ortho*-Dichlorbenzol. Die Messungen der germaniumsubstituierten Kationen wurden daher auch nach der angepassten Vorschrift von Ozerov durchgeführt (Tab. 3).

Tab. 3: Turn Over Numbers der Hydrodefluorierungsreaktion von Alkylfluoriden, katalysiert durch Ditetrylhydroniumionen. Die mit „max“ markierten Messwerte resultieren aus vollständigen Umsätzen, die nicht noch einmal mit größeren Substratmengen wiederholt wurden.



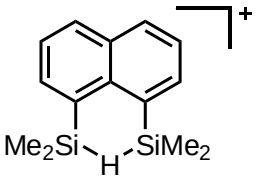
32

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	51
$[B(C_6F_5)_4]^-$	C_6H_5-CF_3	30
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	80 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	C_6H_5-CF_3	269



33

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	49
$[B(C_6F_5)_4]^-$	C_6H_5-CF_3	114
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	80 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	C_6H_5-CF_3	169



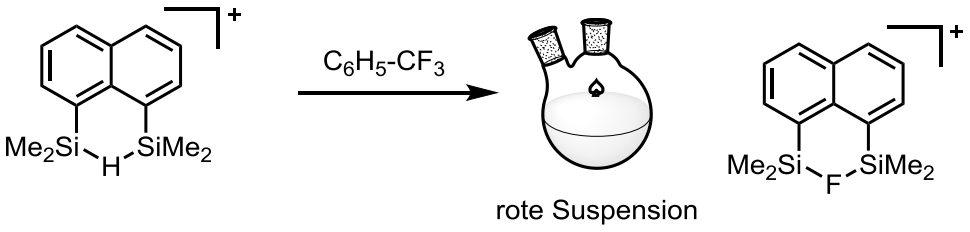
8

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	65
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	-
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	105 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	221

Die Messergebnisse für die TON wurden mit 0.01 mmol Katalysator aus 0.3 mL *ortho*-Dichlorbenzol, 0.5 mL Triethylsilan und 10 µL Hexafluorbenzol erhalten. Zur Aufnahme der ^{19}F Spektren wurde zunächst anhand einer Probe von C_6F_6 in Deuterochloroform die Feldhomogenität optimiert und anschließend die deuteriumfreien Proben analysiert. Die Signale für Et_3SiF mit $\delta(^{19}F)$ = -175.8, sowie die Substrate Fluordecan mit $\delta(^{19}F)$ = -218.0 und Trifluortoluol mit $\delta(^{19}F)$ = -62.8 wurden integriert und daraus die TON berechnet.
Als Katalysator fungieren ausschließlich die Naphthylsalze. Es wird kein Et_3Si^+ / $Et_3Si\text{-}H\text{-}SiEt_3^+$ gebildet, was einerseits erkenntlich dadurch ist, dass die TON vom Et_3Si^+ bei weitem nicht erreicht werden, andererseits in kinetischen Untersuchungen auch gezeigt werden konnte, dass das Et_3Si^+ keinen Einfluss auf den Katalysezyklus hat.[51] Des Weiteren wird ein 1.5-facher Überschuss an katalysatorbildendem Silan oder German in Bezug auf das Tritylsalz verwendet. Somit kann kein Tritylkation verbleiben, das mit dem später hinzugegebenen Triethylsilan Triethylsilylkationen bilden könnte.

Ozerov erhielt für Boratsalze geringere TON als für Carboransalze, da sich das Borat nach einiger Zeit zersetzt. Die Zersetzungsprodukte konnten hier nicht beobachtet werden, jedoch fällt auf, dass die TON für die Borate geringer ausfallen als für die Carborane. Bei der Reaktion der siliciumsubstituierten Verbindungen mit Trifluortoluol verlief die Reaktion stark exotherm. Durch das Sieden des Lösemittels wurde die Reaktion nicht im NMR Rohr durchgeführt, weil es durch den geringen Gefäßdurchmesser während der exothermen Reaktion zu apparativen Schwierigkeiten kommt. So wurde die Lösung in ein Rollrandglas überführt und das Trifluortoluol langsam zugetropft. Mit etwas Zeitverzögerung setzte die exotherme Reaktion ein und bei weiterer Zugabe färbte sich die zunächst blass gelbe Lösung tief rot. Die rote Lösung konnte anschließend zurück ins NMR Rohr gefüllt werden. Nach 24 h wandelt sich die Farbe der Lösung von rot zu braun.
Bei der stöchiometrischen Reaktion vom Disilylhydroniumkation **8** zum Disilylfluoroniumkation **9** mit Trifluortoluol wurde dieser Farbumschlag ebenfalls beobachtet (Schema 23). Auch bei der Zugabe von Trifluortoluol zum

Silylgermylhydroniumkation **33** und zum Digermylkation **32** wird dieser Farbwechsel beobachtet.



9

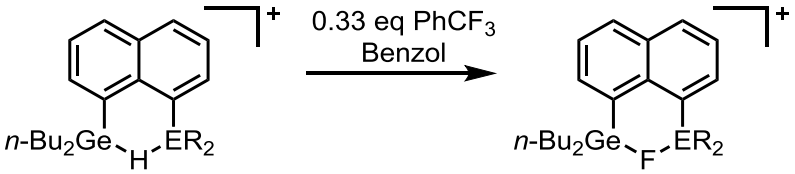
Schema 23: Synthese des Fluoroniumions 9.

Das Salz des Fluoroniumions **9** konnte als farblose Kristalle erhalten werden[17], daher ist davon auszugehen, dass es sich bei den entstehenden farbigen Verbindungen nicht um das Fluoroniumion **9** handelt. Es wird vermutet, dass es sich um farbige Reaktionsprodukte des Trifluortoluols handelt, die für das ionische System weder Nutzen noch Nachteile haben.

Für diese Systeme kann generell formuliert werden, dass die Carboransalze eine höhere Beständigkeit in der Hydrodefluorierungsreaktion aufweisen. Der Ersatz von Silicium durch Germanium in den Katalysatoren **33** und **32** führt zu keiner signifikanten Reaktivitätsänderung, welche sich durch Messung der TON klassifizieren ließe.

3.1.5 Fluoridverbrückte Digermyl- und Germylsilylkationen

Am Disilylhydroniumkation **8** und Derivaten mit verschiedenen Substituenten am Silicium konnte gezeigt werden, dass eine Umsetzung mit einem Fluor-Äquivalent Fluoralkan zum Hydrid-Fluorid-Austausch im Molekül führt.[17,48] Analog wurde diese Reaktion am **33** und **32** durchgeführt (Schema 24).



E = Si, R = Me **33** E = Si, R = Me **34**

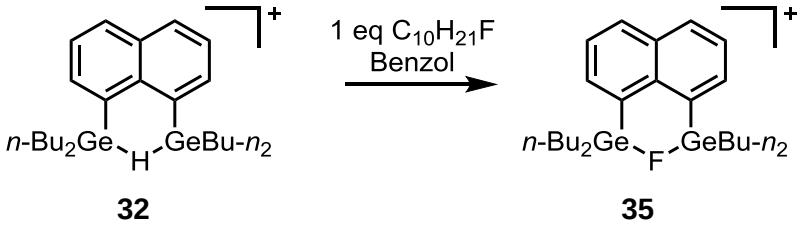
E = Ge, R = *n*-Bu **32** E = Ge, R = *n*-Bu **35**

Schema 24: Synthese der germylsubstituierten Fluoroniumionen 34 und 35.

Wie für die Disilylhydroniumkationen beschrieben, wurde Trifluortoluol als Fluorierungsreagenz verwendet. Dies führte bei der Umsetzung vom Digermylhydroniumkation **32** nicht zur Produktbildung. Es konnte ein neues Fluorsignal bei $\delta(^{19}F)$ = -147.2 erhalten werden. Die übrigen Spektren enthalten eine große Bandbreite von Signalen, die nicht zugeordnet werden können.

Bei der Umsetzung vom Silylgermylhydroniumkation **33** mit Trifluortoluol bildete sich ebenso eine große Bandbreite an verschiedenen Reaktionsprodukten. Darunter war auch eine geringe Menge an Produkt **34** auszumachen, was aufgrund des hohen Verunreinigungsgrads jedoch nicht zu einer qualitativen Auswertung geeignet war.

Die Umsetzung vom Digermylhydroniumsalz **32**[$B(C_6F_5)_4$] wurde mit dem reaktionsträgeren *n*-Fluordecan wiederholt (Schema 25).



Schema 25: Reaktion des Digermylsalzes 32[$B(C_6F_5)_4$] mit *n*-Fluordecan

Die Umsetzung von Digermylhydroniumkation **32** mit *n*-Fluordecan führte zu einer großen Restmenge an **32**, sowie zu mindestens einer neuen Verbindung. Dessen Bildung ist sehr spezifisch, so kommt es kaum zu anderer Nebenproduktbildung. Es werden vier neue aliphatische Kohlenstoffsignale und ein neues Fluorsignal erhalten (Abb. 13, Abb. 14).

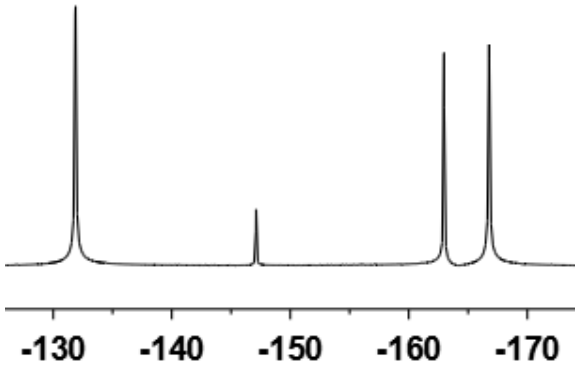


Abb. 13: ^{19}F NMR Spektrum (253.325 MHz, C_6D_6, T = 305 K) von den Reaktionsprodukten aus Schema 25.

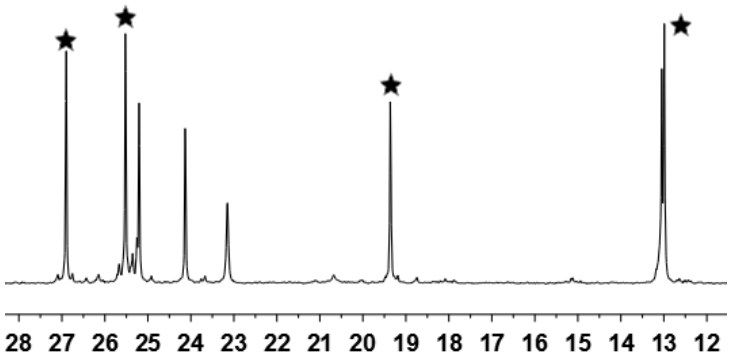
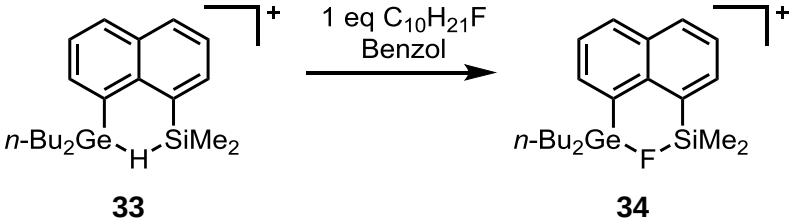


Abb. 14: Ausschnitt des ^{13}C NMR Spektrums (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) von den Reaktionsprodukten aus Schema 25. Mit Sternen sind die Signale des enthaltenen Edukts Digermylhydroniumion 32 gekennzeichnet.

Es ist möglich, dass die Kohlenstoffsignale zusammen zu einer neuartig gebundenen Butylgruppe gehören. Dabei handelt es sich jedoch nicht im *n*-Fluorbutan, dessen Verschiebung δ(^{19}F) = -219 beträgt.[72] Es wäre denkbar, dass sich ein Di-*n*-butylfluorgermylkation aus dem Digermylhydroniumion **32** abgespalten hat. Die unabhängige Synthese dieses Kations wurde auf mehreren Wegen nachvollzogen, jedoch führte dies nicht zum Erfolg. Die Synthese des Digermylfluoroniumions **35** war unter diesen Umständen nicht möglich.

Die Hydridaustauschreaktion wurde für das Silylgermylhydroniumion **33** mit Fluordecan durchgeführt (Schema 26).



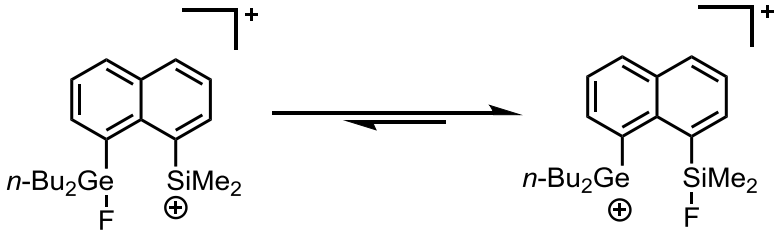
Schema 26: Synthese des Fluoroniumions 34 mit Fluordecan.

Die Reaktion führte zu einer Volumenabnahme der polaren Phase um etwas mehr als 50% und zu einer minimalen Farbvertiefung. Die Produktbildung verlief relativ selektiv mit einer geringen Nebenproduktbildung, welche im aliphatischen Bereich des ^{13}C NMR Spektrums sichtbar ist. Es wurde das Silylgermylfluoroniumion **34** als Produkt gebildet und kein Silylgermylhydroniumion **33** zurückbehalten.

Tab 4: Vergleich der ^{29}Si und ^{19}F NMR Parameter (^{29}Si = 99.31 MHz, ^{19}F = 470.30 MHz) der Fluoroniumkationen 34 und 9 in C_6D_6 bei 305 K.

	GeFSi	SiFSi
	34	**9**
δ^{19}F	-164.5	-144.0
δ^{29}Si	55.9	77.2
$^1J_{F,Si}$	262.1 Hz	241.6 Hz

Im ^{19}F NMR Spektrum wird ein neues Signal bei $\delta(^{19}F)$ = -164.5 erhalten. Im Vergleich zum ^{19}F NMR Signal des Disilylfluoroniumion **9** ist das Signal des Silylgermylfluoroniumions **34** um $\Delta\delta(^{19}F)$ = 20.5 hochfeldverschoben. Das Signal zeigt ^{29}Si Satelliten mit einer $^1J_{F,Si}$ Kopplung von $^1J_{F,Si}$ = 262.1 Hz, welche auch als Duplett im ^{29}Si NMR Spektrum erhalten wird. Diese Kopplung ist damit um $\Delta^1J_{F,Si}$ = 20.5 Hz größer als die des Disilylfluoroniumions **9**, was auf eine stärkere Bindung zwischen dem Silicium- und dem Fluoratom hinweist. Die Bindungsstärkung könnte von einer schwächeren Bindung für Ge-F stammen, sodass das Isomer **34b** bevorzugt gegenüber **34a** wäre (Tab. 4, Schema 27).



34a **34b**

Schema 27: Isomerie des Silylgermylfluoroniumions 34 resultierend aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten im ^{29}Si NMR Spektrum.

Im ^{29}Si NMR Spektrum wird ein Duplett bei $\delta(^{29}Si)$ = 55.9 erhalten, welches eine Tieffeldverschiebung, verglichen mit dem Edukt **33**, um $\Delta\delta(^{29}Si)$ = 15.4 erfährt. Die Kopplungskonstante des Dupletts beträgt $^1J_{Si,F}$ = 262.1 Hz und ist damit identisch zur Kopplung im ^{19}F NMR Spektrum und nahe an der Kopplung, welche für das Disilylfluoroniumion **9** gemessen wurde.

Die gemessenen ^{29}Si und ^{19}F NMR Daten sind im Einklang mit einer Si-F-Ge Brücke im erhaltenen Kation **34**. Diese Schlussfolgerung wird auch durch den Vergleich der NMR spektroskopischen Daten mit denen des Disilylfluoroniumkations **9** (Si-F-Si) gestützt.

Fluordimethylphenylsilan weist ein ^{19}F NMR Signal mit einer Verschiebung von $\delta(^{19}F)$ = -161.4 und eine Kopplung von $^1J_{F,Si}$ = 278 Hz auf.[73] Ähnliche NMR

Parameter zeigen auch die Fluoroniumkationen **34** und **9**. Die Hochfeldverschiebung des ^{29}Si NMR Signals des germaniumsubstituierten **34** gegenüber dem Disilylfluoroniumion **9** deutet auf eine stärkere Vierfachkoordination des Siliciumatoms hin. Im Allgemeinen besitzt ein Atom in einem Molekül eine höhere Hochfeldverschiebung, je größer seine Koordinationszahl ist. Beim Vergleich der NMR Verschiebung des ^{19}F NMR Signals vom Silylgermylfluoroniumion **34** zu dem des Disilylfluoroniumion **9** und zum Fluordimethylphenylsilan wurde beobachtet, dass die Verschiebung des Silylgermylfluoroniumions **34** zum Hochfeld nur unwesentlich stärker ausfällt als die des $PhMe_2SiF$. Zu erwarten gewesen wäre, dass auch die Hochfeldverschiebung des Disilylfluoroniumions **9** die des neutralen $PhMe_2SiF$ übersteigt, was jedoch nicht beobachtet werden konnte. Anhand von Kristallstrukturanalysen[17] und anhand von umfassenden Daten der ^{1}H, ^{13}C und ^{29}Si NMR Spektren konnte eine zweifache Koordination für das Fluorid in der Brücke des Disilylfluoroniumions **9** beschrieben werden. Dies konnte durch die ^{19}F NMR Spektren nicht bestätigt werden. Auch das bissilylierte Fluoroniumion $[Me_3Si\text{-}F\text{-}SiMe_3]^+$ von Schulz[19] weist eine Tieffeldverschiebung statt einer Hochfeldverschiebung gegenüber des neutralen Silans auf, so wird für das Fluoroniumion $[Me_3Si\text{-}F\text{-}SiMe_3]^+$ eine ^{19}F NMR spektroskopische Verschiebung von $\delta(^{19}F) = -131.6$ erhalten, für das Fluortrimethylsilan dagegen $\delta(^{19}F) = -157.2$.[74]
Anhand der NMR-Daten kann demnach nicht zweifelsfrei die Koordination für Fluoroniumionen abgelesen werden. Um eine Aussage zu treffen, wird die Molekülstrukturen aus der Röntgenstrahlbeugungsanalyse benötigt. Diese konnte für das Silylgermylfluoroniumion **34** zwar nicht gemessen werden, das Molekül konnte durch die übrigen Messdaten der NMR Spektroskopie aber in Analogie zum bissilylierten Fluoroniumion **9** gesetzt werden. Dies setzt sich auch in den folgenden Messwerten aus der ^{13}C NMR Analyse fort (Abb. 15, 16, 17).

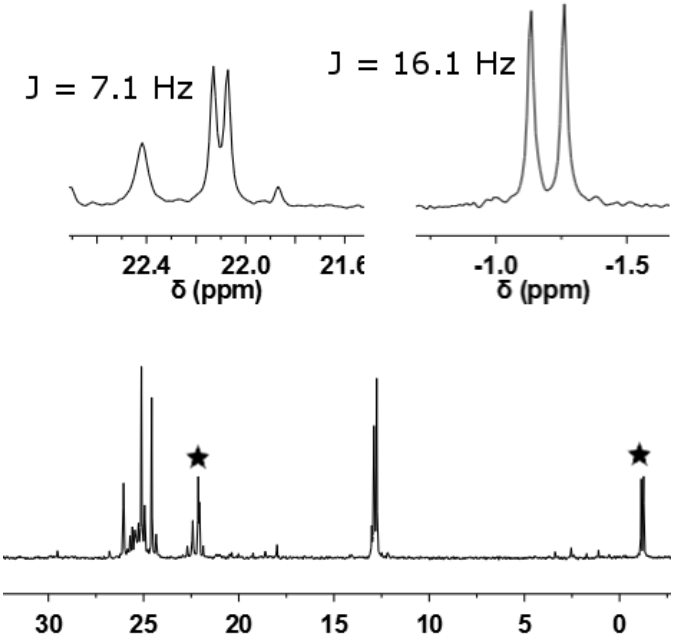


Abb. 15: ^{13}C NMR Spektrum (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) des aliphatischen Bereichs von Silylgermylfluoroniumion 34. Die mit Sternen markierten Dupletts sind darüber vergrößert dargestellt.

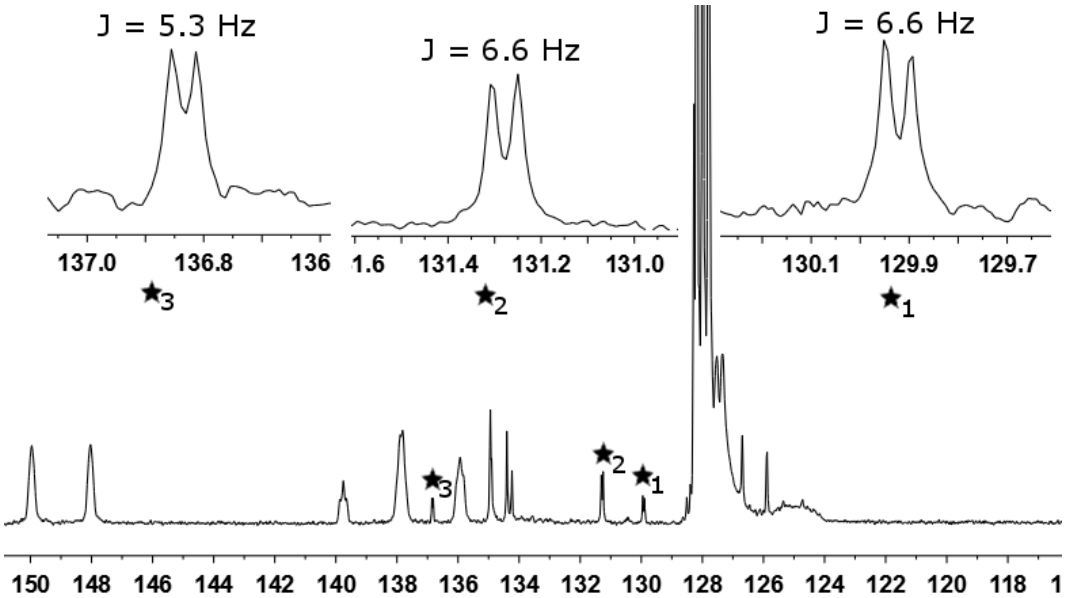


Abb. 16: ^{13}C-NMR Spektrum (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) des aromatischen Bereichs von Silylgermylfluoroniumion 34. Die mit Sternen markierten Dupletts sind darüber vergrößert dargestellt.

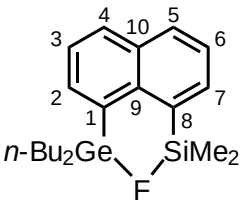


Abb. 17: Nummerierung im Fluoroniumion 34

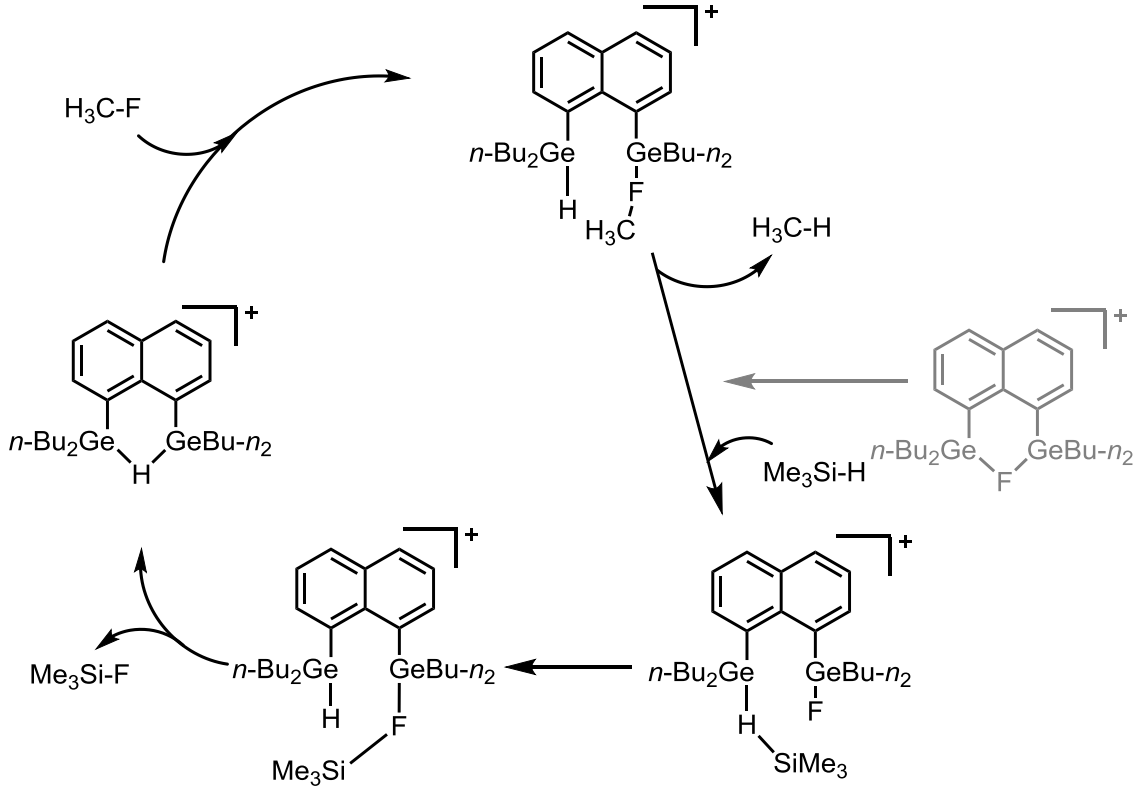
Im ^{13}C NMR Spektrum ist sichtbar, dass die dem Fluoratom benachbarten Kohlenstoffatome zu Dupletts aufgespalten werden. Die Aufspaltung findet im Allgemeinen über bis zu drei Bindungen statt, so wurden acht Duplettsignale erwartet. Von den acht erwarteten Dupletts wurden fünf detektiert. Diese sind im aliphatischen Bereich die siliciumgebundenen Methylgruppen, sowie die α-ständigen Methyleneinheiten der Butylgruppen am Germanium. Die ß-ständigen Methylengruppen geben keine Aufspaltung. Im aromatischen Bereich liegt C-8, lokalisiert am Siliciumatom, unter dem Lösemittelsignal und ist daher nicht zugänglich. Die Kopplungskonstanten, sowie die groben Verschiebungsbereiche der erhaltenen Duplettsignale für das Silylgermylfluoroniumion **34** wurden mit denen des Disilylfluoroniumions **9** verglichen. Die Kopplungskonstanten und Verschiebungsbereiche der Signale liegen im gleichen Bereich, womit ausgeschlossen werden kann, dass es sich um zwei zufällig nahe beieinander liegende Singuletts handelt. Detektiert werden C-1 („★1“), welches direkt zum Germaniumatom bindet, C-2 („★2“), die CH-Gruppe nahe des Germaniumatoms und C-9 („★3“), lokalisiert zwischen den heteroatomgebundenen Kohlenstoffatomen. Das Duplett für C-7 ist nicht detektierbar. Durch die Korrelationsexperimente konnte C-7 zum Signal $\delta(^{13}C)$ = 134.9/135.0 zugeordnet werden, welches eine Ansammlung von drei Kohlenstoffatomen darstellt. Bei dem Signal handelt es sich um ein breites Multiplett, welches die enthaltene Duplettstruktur überlagert.

Aus dem Kohlenstoffspektrum wird ersichtlich, dass das Fluoratom sowohl an das Germanium- als auch an das Siliciumatom gebunden ist. Die Hinweise auf die Bindung an das Silicium sind zwar bezüglich der ^{13}C NMR Spektren durch Überlagerungen lückenhaft, aber ausreichend durch die ^{29}Si NMR und ^{19}F NMR Spektren belegbar.

Die Darstellung eines Digermylfluoroniumions konnte unter den beschriebenen Umständen nicht realisiert werden. Es konnte jedoch ein Silylgermylfluoroniumion **34** dargestellt werden. Das resultierende Silylgermylfluoroniumion **34** zeigt geringe Abweichung der NMR chemischen Eigenschaften gegenüber dem Disilylfluoroniumion **9**.

Im von Lühmann[51] beschriebenen Katalysezyklus (siehe Kapitel 1.2 C-F Aktivierung) wird das Fluoroniumion als Teil des Zyklus beschrieben, kann jedoch auch umgangen werden. Unter den gegebenen Umständen konnte kein Digermylfluoronium für diese Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden, obwohl gute TON gemessen wurden.

Lühmann hatte durch kinetische Messungen mit Fluoroniumionen als Kalatysator lange Latenzzeiten beobachtet. Die deutet beides darauf hin, dass das Fluoroniumion nicht zwingend im Zyklus gebildet werden muss. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Darstellung des Katalysezyklus, welcher die Hydronium- und Fluoroniumionen als Möglichkeit, aber nicht als Notwendigkeit darstellt. Daher wird ein Katalysezyklus vorgeschlagen, in welchem die Bildung des Fluoroniumions nicht in den Zyklus implementiert ist und ein hypothetisches Fluoroniumion lediglich als Starter zeigt. Es ist nicht auszuschließen, dass das Digermylfluoroniumion unter anderen Reaktionsbedingungen dargestellt werden kann (Schema 28).



Schema 28: Abweichend formulierter Katalysezyklus nach Vorlage von Lühmann[51]. Das Digermylfluoroniumion konnte unter gegebenen Umständen nicht dargestellt werden und wurde daher grau hinterlegt.

3.2 Ein Disilylkation mit Acenaphthengerüst

3.2.1 Synthese der Neutralverbindung

Naphthalin ist ein bicyclischer Aromat, bei dem die beiden Ringe über zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Das System ist planar, kann aber durch Einbringen von Substituenten in *peri*-Position aufgrund der Abstoßung der Substituenten zueinander verzerrt werden. Der Abstand der Substituenten zueinander beträgt im Durchschnitt 250 pm. Um diese Verzerrung abzuschwächen und den Bindungsabstand zu erhöhen, bietet es sich an, den Bicyclus durch Einführen einer Ethylenbrücke in 1,2-Position zu einem Tricyclus zu transformieren. Das entstehende Acenaphthen weist einen erhöhten Bindungsabstand der *peri*-Substituenten um durchschnittlich 270 pm auf.[75,76]

Das in 1,2-Position mit einer Ethylengruppe verbrückte Naphthalin erhält durch diese Verbrückung zusätzliche Stabilität gegenüber der Gerüstverzerrung. Die Nummerierung dieses Strukturelements wird abweichend zum Naphthalin durchgeführt (Abb. 18).

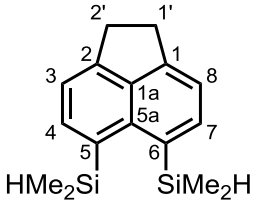
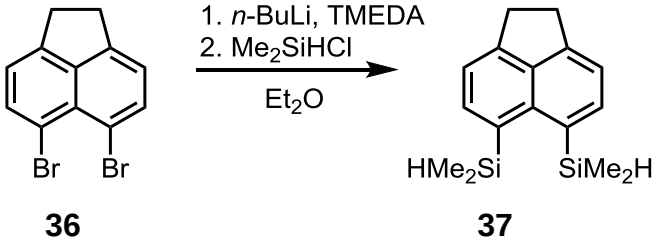


Abb. 18: Nummerierung des *peri*-substituierten Acenaphthens.

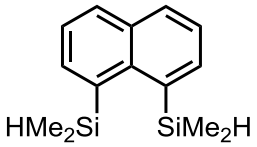
In wie weit diese Erhöhung des Abstands Einfluss auf die Fähigkeit der Ausbildung von Hydridbrücken in einem Disilylkation hat und welche Auswirkung der Abstand auf die Langlebigkeit in der katalytischen Aktivität bezüglich der Hydrodefluorierungsreaktion hat, sollte an einem Beispiel untersucht werden.

Das disilylsubstituierte Acenaphthen wird durch Salzmetathese des 5,6-Dibromacenaphthen[77] und anschließender Umsetzung mit Dimethylchlorsilan erhalten (Schema 29).



Schema 29: Synthese des 1,8-Bis(dimethylsilyl)acenaphthen.

Durch die schlechte Löslichkeit von Dibromacenaphthen in Diethylether, bedingt durch die Reaktionsbedingungen von -80 °C, werden die Reaktionskomponenten nicht stöchiometrisch, sondern im Überschuss zugesetzt. Erwartet werden je zwei Äquivalente von *n*-Butyllithium, TMEDA und Dimethylchlorsilan benötigt. Eingesetzt wurden dagegen drei Äquivalente *n*-BuLi, 2.7 Äquivalente TMEDA und 2.5 Äquivalente Dimethylchlorsilan, um eine ausreichende Umsetzung zu gewährleisten. Das Produkt kann darauf in Ausbeuten von 85 % erhalten werden. Bei Raumtemperatur liegt das Produkt, im Gegensatz zum Naphthalinderivat **38**,[17] bei welchem es sich um eine viskose Flüssigkeit handelt, als Feststoff vor.



38

Das Naphthalinderivat **38** weist eine Verschiebung im ^{1}H NMR Spektrum von δ(^{1}H) = 5.29 auf, wogegen das Acenaphthenderivat **37** eine Tieffeldverschiebung erfährt. Das Signal wird bei δ(^{1}H) = 5.40 detektiert, womit sich eine Differenz von Δδ(^{1}H) = 0.11 ergibt. Im ^{29}Si NMR Spektrum hingegen ist das Signal vom acenaphthenbasierten **37** hochfeldverschoben gegenüber des naphthalinbasierten **38**. Die Verschiebung vom Acenaphthyldisilan **37** beträgt δ(^{29}Si) = -19.9 und die vom Naphthyldisilan **38** beträgt δ(^{29}Si) = -19.4. Der Unterschied beträgt Δδ(^{29}Si) = 0.5. Die Verschiebungsunterschiede in den NMR Spektren sind damit nur minimal.

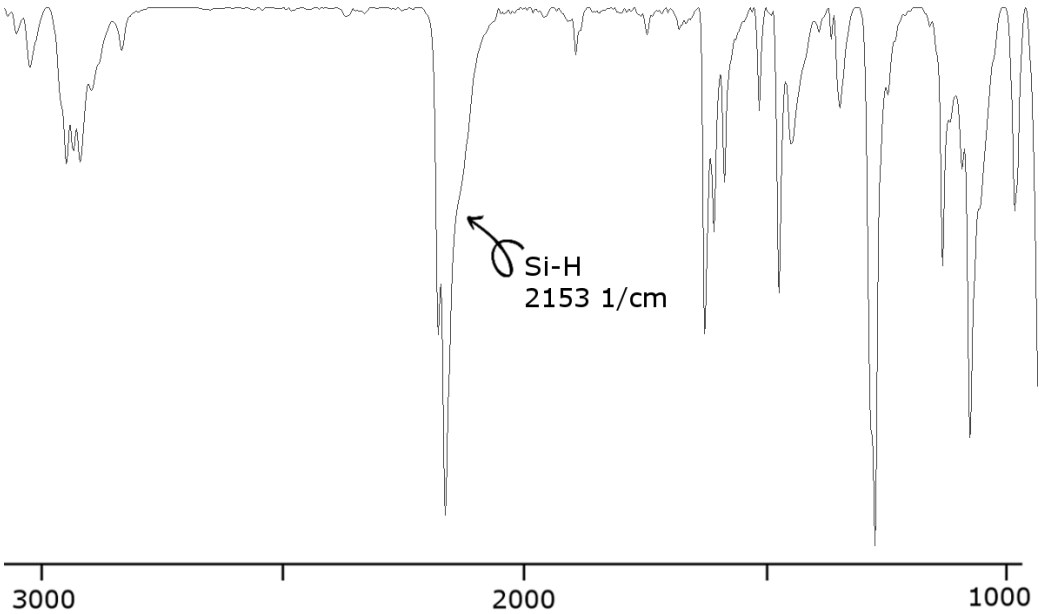
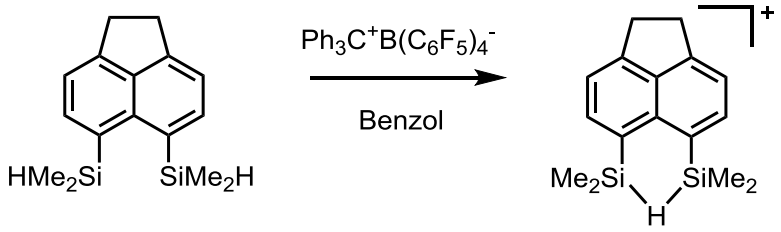


Abb. 19: : IR Spektrum (ATR, 298 K) vom acenaphthenbasierten Disilylnaphthalin 37.

Im Infrarotspektrum wurde für das acenaphthenbasierte **37** eine scharfe Si-H Bande mit ν = 2153 cm^{-1} gemessen. Diese weicht von der naphthylbasierten Silanbande des Naphthalinderivats **38** ab, welche mit ν = 2166 cm^{-1} bestimmt wurde, und damit um den geringen Betrag von $\Delta\nu$ = 13 cm^{-1} rotverschobenen ist (Abb.19).

3.2.2 Synthese des acenaphthenstabilisierten Disilylkations

Die Kationenpräparation wurde in einer typischen Hydridtransferreaktion durchgeführt (Schema 30).



37 **39**

Schema 30: Synthese des Disilylhydroniumions 39.

Nach nach kurzer Reaktionszeit begann das Produkt als Feststoff auszufallen. Der Feststoff konnte bei 60 °C unter Erhalt einer dunkelbraunen, ionischen Phase gelöst werden. Bei 60 °C wurden folglich die benötigten Waschgänge durchgeführt, um Triphenylmethan und ggf. entstandene Nebenprodukte zu entfernen. Das bei Raumtemperatur feste Salz **39**[$B(C_6F_5)_4$] löste sich weder in Benzol noch in Toluol. Es wurden NMR spektroskopische Untersuchungen in Toluol bei 60 °C durchgeführt, was jedoch zu einer starken Linienverbreiterung führte. In *ortho*-Dichlorbenzol löst sich das Salz **39**[$B(C_6F_5)_4$] auch bei Raumtemperatur und so konnten NMR Spektren bei Raumtemperatur mithilfe einer D_2O Kapillare aufgenommen werden (Tab. 5).

Tab 5: Vergleich der NMR Verschiebungen der Hydridbrücke zwischen 39[$B(C_6F_5)_4$] und 8[$B(C_6F_5)_4$] (^{1}H NMR (499.87 MHz), ^{29}Si NMR (99.31 MHz)).

	39 in d_8-Toluol bei 353 K	**39** in *o*-Dichlorbenzol bei 305 K	**8** in C_6D_6 bei 305 K
δ(^{1}H) SiHSi	3.14	3.28	3.34
δ(^{29}Si) SiHSi	60.4	60.3	54.4

Die charakteristischsten NMR spektroskopischen Signale der Verbindung **39** wurden für die Si-H-Si Brücke im ^{1}H und ^{29}Si NMR Spektrum detektiert. Die Messungen wurden zwar in unterschiedlichen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen, jedoch wurde für die ^{29}Si NMR Verschiebung von **39** keine Abhängigkeit vom Lösemittel, ob nun *d*$_8$-Toluol oder *o*-Dichlorbenzol verwendet wurde, festgestellt. Dies stimmt überein mit bisherigen Messungen für Disilylhydroniumkationen wie **8** und charakterisiert, dass keine Lösemitteladdukte gebildet werden. In den ^{1}H NMR Spektren für das acenaphthenbasierte **39** wurden in beiden Messungen eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem naphthylbasierten **8** von $\Delta\delta(^{1}H)$ = 0.06/0.20 detektiert. Im ^{29}Si NMR Spektrum wurde eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta(^{29}Si)$ = 6.0 erhalten. Somit wurden zwar Verschiebungsunterschiede zwischen den beiden Disilylkationen **39** und **8** erhalten, diese sind jedoch nur marginal.

Im ^{13}C NMR Spektrum wurden im aliphatischen Bereich ein intensives Signal für die Methylgruppen und eines mit halber Intensität für die Ethylengruppe erwartet. Mit drei bis vier kleinen Signalen, welche nicht zugeordnet werden konnten, wurden die beiden erwarteten Signale gut sichtbar erhalten. Im aromatischen Bereich wurden sechs Signale mit drei unterschiedlichen Signalhöhen erwartet, erhalten wurden dagegen elf Signale in vier unterschiedlichen Intensitäten (Abb. 20).

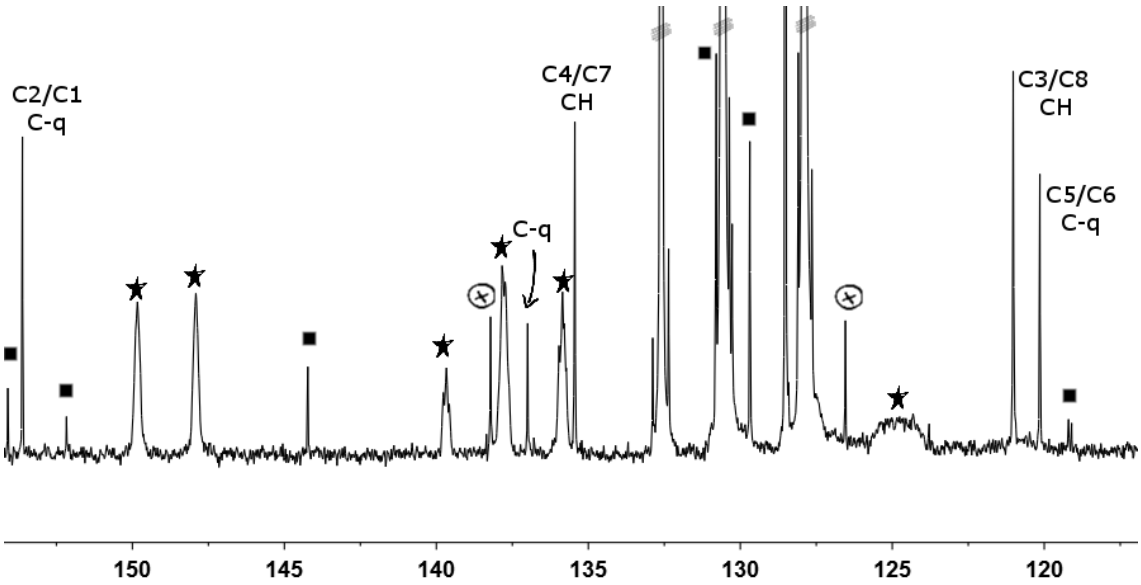


Abb. 20: Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (125.77 MHz, $C_6H_4Cl_2$, 305 K). Die Produktsignale des 39 sind entsprechend zugeordnet, das Anion $[B(C_6F_5)_4]$ ist mit Sternen gekennzeichnet, das $C_6H_4Cl_2$ mit vier grauen Strichen, unbekannte Signale mit einem Quadrat und zwei Signale mit einem Kreuz. Eines dieser Signale ist ein C^q, welches sich aufgrund von vielen Nebenproduktsignalen nicht zuordnen lässt.

Da sich auch im ^{29}Si NMR Spektrum vier relativ intensive und eine Reihe schwächerer Nebenproduktsignale finden, wird ersichtlich, dass die Reaktionsführung, die zwangsweise aufgrund der geringen Löslichkeit in der Hitze stattfinden musste, zu einer nicht vernachlässigbar starken Nebenproduktbildung führt. Dies erschwert vor allem die Auswertung des aromatischen ^{13}C NMR Bereichs. Korrelationsspektren tragen dazu bei, den Zuordnungsgrad zu erhöhen, es können jedoch vor allem die ringverbindenden quartären Kohlenstoffatome C-1a und C-5a nicht mit dieser Messmethode detektiert bzw. nicht zugeordnet werden. Da das *ortho*-Dichlorbenzol im ^{1}H NMR Spektrum eines der beiden aromatischen Signale überlagert, wurde dies Signal über ein 2D CH Korrelationsspektrum in Lage und Breite bestimmt.
Eine nebenproduktfreie Darstellung ist aufgrund der schlechten Löslichkeit und dadurch erschwerten Aufarbeitung unter diesen Bedingungen nicht möglich gewesen.

Da **39**[$B(C_6H_5)_4$] bei Raumtemperatur eine schlechte Löslichkeit in Benzol, Toluol und Chlorbenzol zeigt, ließen sich unproblematisch Kristalle erhalten. Aus Chlorbenzol wurden bei Raumtemperatur nach vorherigem Erwärmens auf 60 °C farblose Kristalle erhalten, die per Röntgenstrahlbeugungsanalyse untersucht werden konnten (Abb. 21).

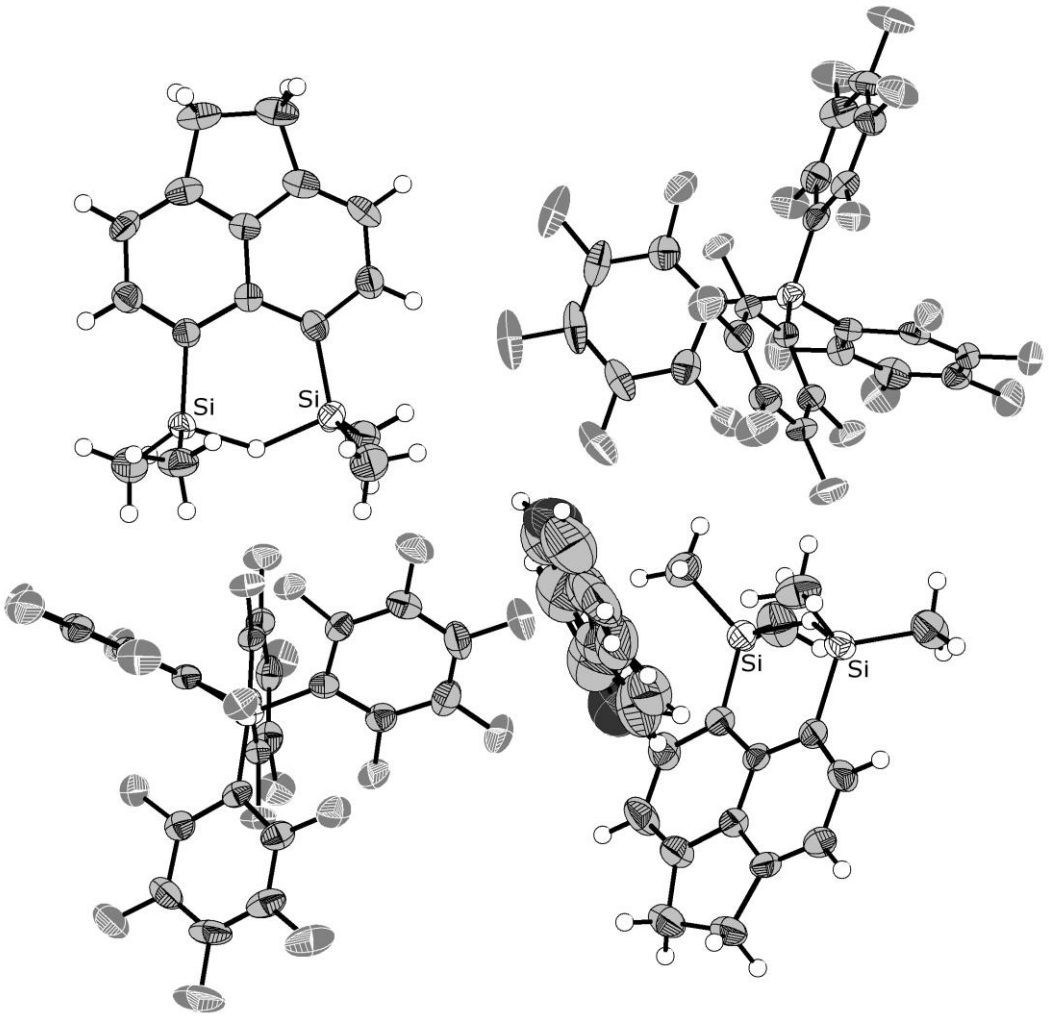


Abb. 21: Asymmetrische Einheit des 39[B(C_6F_5)$_4$]. Die thermischen Auslenkungsellipsiode sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome.

Das Salz des **39**[B(C_6F_5)$_4$] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/c mit zwei Kationen und zwei Anionen, sowie einem Molekül Chlorbenzol in der asymmetrischen Einheit. Das Chlorbenzolmolekül weist dabei eine Fehlordnung auf, sodass zwei Chlorbenzolmoleküle einander um 180° gedreht denselben Platz im Kristall einnehmen. Kation und Anion sind voneinander separiert. Der kürzeste Kontakt zwischen einem Fluoratom des Anions und einem Kohlenstoffatom des Kations ist 339.3 pm, welcher deutlich außerhalb der Summe der van der Waals Radien für Kohlenstoff und Fluor liegt (317 pm).[70] Die beiden Siliciumatome in **39** sind tetrakoordiniert. Die Summe der Bindungswinkel um das Siliciumatom ist Σα = 348.1° sowie 347.7° und liegt damit über dem Summenwinkel für die ideale tetraedrische Koordination von Σα = 328.4°, aber dennoch unter dem Wert für eine trigonal planare Koordination von Σα = 360°. Die räumliche Struktur von **39** nähert sich der trigonalen Planarität an. Im Vergleich dazu beträgt dieser Winkel im naphthalinbasierten **8** Σα = 345.5°/346.7°, womit die Siliciumatome im

acenaphthenbasierten **39** minimal planarer gegenüber dem naphthalinbasierten **8** ist.

Die Auslenkung der Siliciumatome aus der Aromatenebene beträgt für das acenaphthenbasierte **39** $\vartheta(Si^1C^5\text{-}C^5C^{5a}C^{1a})$ = 3.7°,[71] sowie $\vartheta(Si^2C^6\text{-}C^6C^{5a}C^{1a})$ = 4.3°.[71] Im Vergleich zum naphthylbasierten **8** mit 4° und 11° ist die gemessene Auslenkung des acenaphthenbasierten **39** auf der einen Seite identisch, die zweite Silylgruppe betreffend jedoch findet eine deutlich geringere Auslenkung aus der Ebene statt. Die Verstarrung des Aromaten durch die Ethylenbrücke wirkt sich somit auch auf die Substituenten in 5,6-Stellung aus.

Der Abstand der beiden Siliciumatome im **39** beträgt 301.4 pm, im naphthylstabilisierten **8** beträgt er 296.6 pm. Damit ergibt sich ein erhöhter Abstand um Δ4.9 pm, was die Annahme bestätigt, dass der Abstand der Substituenten in 5,6-Stellung durch Verbrückung der 1,2-Kohlenstoffatome über die Ethylenbrücke erhöht wird. Der größere Abstand führt jedoch nicht zu anderen charakteristischen Eigenschaften des **39** vergleichen mit dem **8**.

Die SiHSi-Einheit bildet mit den aromatischen Kohlenstoffatomen C^5, C^6 und C^{5a} einen Sechsring in einer halb verdrillten Konformation.

Das Infrarotspektrum des Borats von **39** zeigt eine sehr breite Bande für die Si-H-Si Streckschwingung. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **37** ist die Bande deutlich in den bathochromen Bereich verschoben mit ν = 1832 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von $\Delta w_{1/2}$ = 173 cm^{-1} (Abb. 22).

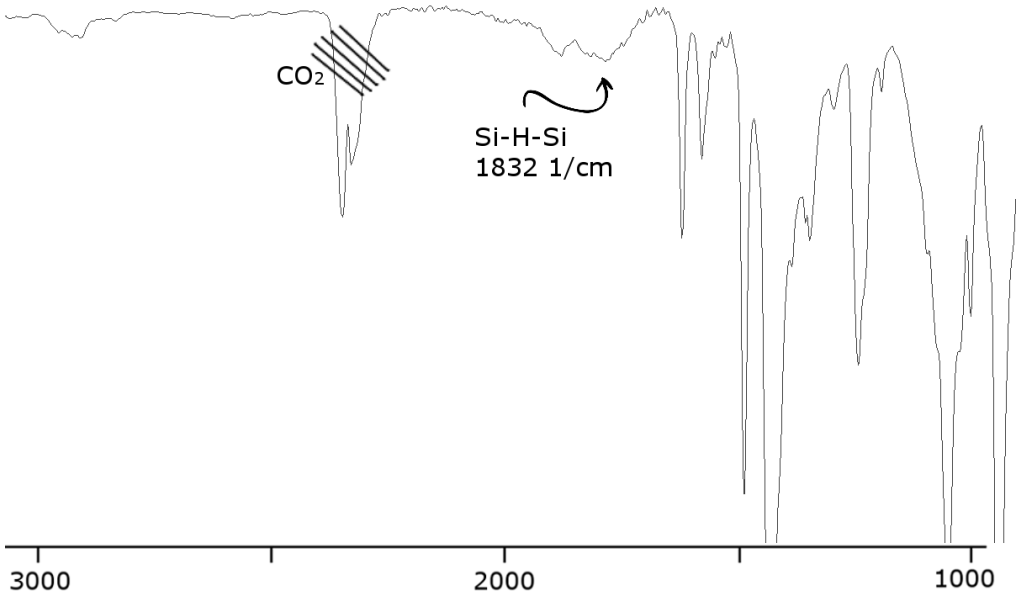


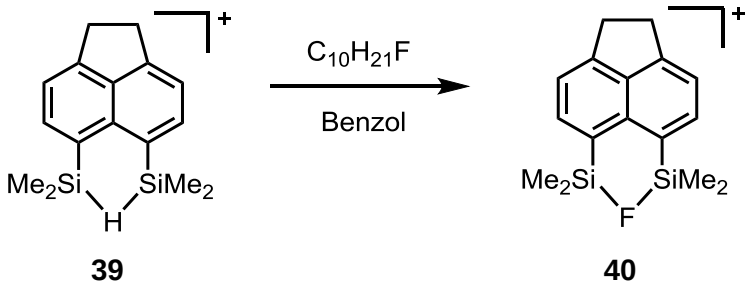
Abb. 22: Infrarotspektrum (ATR, 298 K) des 39[B(C_6F_5)$_4$].

Die Ausgangsverbindung **37** zeigt eine Bande bei ν = 2153 cm^{-1}, somit ist der Verschiebungsunterschied zwischen der Neutralverbindung und dem Kation $\Delta\nu$ = 321 cm^{-1}. Der Verschiebungsunterschied zwischen dem naphthylbasierten Disilan **38** und dem entsprechenden Disilylhydroniumkation **8**[51] beträgt $\Delta\nu$ = 332 cm^{-1}. Somit wird das acenaphthenbasierte System minimal weniger bathochrom verschoben.

Im direkten Verschiebungsvergleich des acenaphthenbasierten Disilylkations **39** zum naphthalinbasierten **8** ist das acenaphthenbasierte um $\Delta\nu$ = 2 cm^{-1} in den roten Bereich verschoben. Dieser Wert liegt innerhalb der Messungenauigkeiten, bedingt durch das Ablesen von besonders breiten Signalbanden. Anhand der Infrarotschwingungsspektroskopie der Si-H-Si Gruppe ist folglich kein Unterschied zwischen dem acenaphthenstabilisierten und dem naphthalinstabilisierten Disilylhydroniumkation auszumachen.

3.2.3 Synthese eines acenaphthenbasierten Fluoroniumions

Da der Tausch des Hydrides in der Bücke durch ein Fluorid bei den Kationen **8** und **33** mithilfe eines Äquivalents Fluoralkan beobachtet wurde,[17] wurde diese Reaktion auch mit dem **39** durchgeführt (Schema 31).



Schema 31: Synthese des Fluoroniumions 40.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **39** in Benzol wurde die Reaktionsmischung zum Erhalt eines zweiphasigen Gemisches auf 60°C erhitzt und unter starker Konvektion ein Äquivalent Fluordecan hinzugefügt. Das Auswaschen der Reaktionsnebenprodukte wurde ebenfalls bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Löslichkeit des **40**[$B(C_6F_5)_4$] in Toluol ist höher als die der Vorläuferverbindung. Es konnten NMR Spektren in *d8*-Toluol bei 305 K aufgenommen werden (Abb. 23).

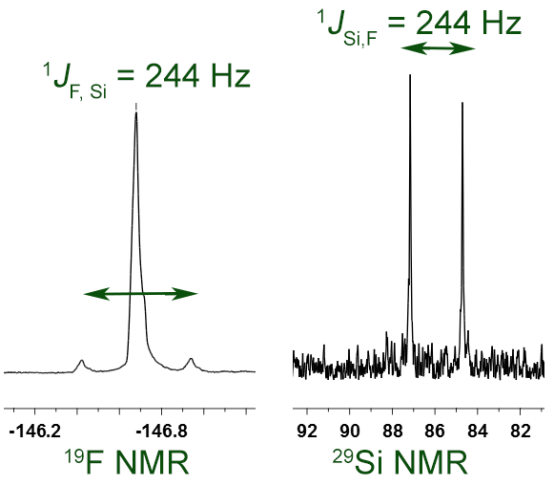
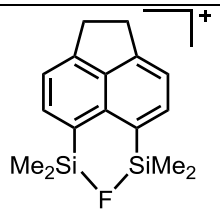
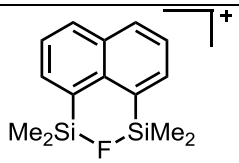
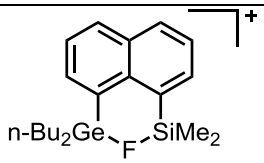


Abb. 23: Ausschnitte aus dem ^{19}F NMR Spektrum (470.30 MHz, C_7D_8, 305 K) und ^{29}Si NMR Spektrum (99.31 MHz, C_7D_8, 305 K) von 40

Im ^{19}F NMR Spektrum wird zu den üblichen drei Fluorsignalen des Anions ein weiteres Signal bei δ(^{19}F) = -146.7 erhalten (Abb. 23 links). Im ^{29}Si NMR Spektrum befindet sich ein Duplett bei δ(^{29}Si) = 85.9 (Abb. 23 rechts). Die Kopplung der Satelliten beim ^{19}F NMR Signal und die des Dupletts bei dem ^{29}Si NMR Signal stimmen mit jeweils $^1J_{Si,F}$ = 244 Hz exakt überein. Die Größe dieser Kopplungskonstante ist typisch für die fluoridverbrückten Ditetrylkationen und charakterisiert eine kovalente Bindung zwischen den Siliciumatomen und dem Fluoratom. Im ^{13}C NMR Spektrum findet sich für die Methylgruppen am Siliciumatom ein Duplett bei δ(^{13}C) = -0.3 mit $^2J_{C,F}$ = 15.5 Hz, ein weiteres wichtiges Strukturmerkmal.

Tab 6: Vergleich der Fluoroniumionen 40, 9 und 34 bezüglich ihrer ^{29}Si NMR (99.31 MHz, 305 K) und ^{19}F NMR (470.30 MHz, 305 K) spektroskopischen Daten.

			
	40	**9**	**34**
	C_7D_8	C_6D_6	C_6D_6
δ(^{29}Si)	85.9	77.2	55.9
δ(^{19}F)	-146.7	-144.0	-164.5
$^1J_{Si,F}$	244 Hz	242 Hz	262 Hz

Im Folgenden werden die Messdaten des acenaphthenstabilisierten Disilylfluoroniumions **40** mit den naphthalinstabilisierten Fluoroniumkationen **9** und **34** verglichen (Tabelle 6). Im Bereich der Kopplungskonstanten zwischen dem Silicium- und Fluoratom liegen alle drei Kationen dicht beieinander, wobei die germaniumfreien Kationen einen nur geringen Unterschied voneinander aufweisen. Der Unterschied bei den ^{29}Si NMR Verschiebungen ist größer, was sich darin äußert, dass das acenaphthenbasierte **40** die größte Tieffeldverschiebung aufweist. Dagegen wird für das Germylsilylkation **34** die niedrigste Tieffeldverschiebung erhalten. Die ^{19}F NMR Signale sind für die Disilylkationen sehr ähnlich zueinander, das germaniumsubstituierte Kation ist dagegen stärker hochfeldverschoben. Für das acenaphthenbasierte Kation **40** ergibt sich ein hochfeldverschobener Wert mit einem Abstand von $\Delta\delta(^{19}F) = 2.7$ zum Disilylkation **9**. Bis auf die ^{29}Si NMR Verschiebung sind die Unterschiede zwischen **40** und **9** nur marginal, während sich das germaniumsubstituierte **34** in Verschiebung und Kopplungskonstante charakteristisch abhebt. Vor allem die Kopplungskonstante charakterisiert eine stärkere Si-F Bindung als bei den bissilylsubstituierten Fluoroniumionen **40** und **9**. Auch beim Vergleich der Fluoroniumionen **40** und **9** ist kein signifikanter Unterschied durch das Ersetzen des Naphthylgerüstes durch das Acenaphthylgerüst fest zu machen.

Die Umsetzung des Hydroniumions **39** zum Fluoroniumion **40** ist auf dem beschrieben Weg nicht all zu selektiv. Im ^{29}Si NMR Spektrum werden weitere Signale detektiert, die nicht dem Fluoroniumion **40**, aber auch nicht weiteren bekannten Stoffen zugeordnet werden konnten.

Im ^{13}C NMR wird kein kompletter Signalsatz für das Fluoroniumion **40** erhalten (Abb. 24). Es konnten einige Signale dem Hydroniumion **39** zugeordnet werden, die übrigen sind nicht charakterisierbar. Es wurden drei charakteristische Duplettsignale erhalten, die dem Fluoroniumion **40** zugeordnet und mit denen des naphthalinbasierten **9** verglichen werden konnten (Tab. 7). Auch dieser Vergleich ergibt keinen signifikanten Unterschied der beiden Verbindungen.

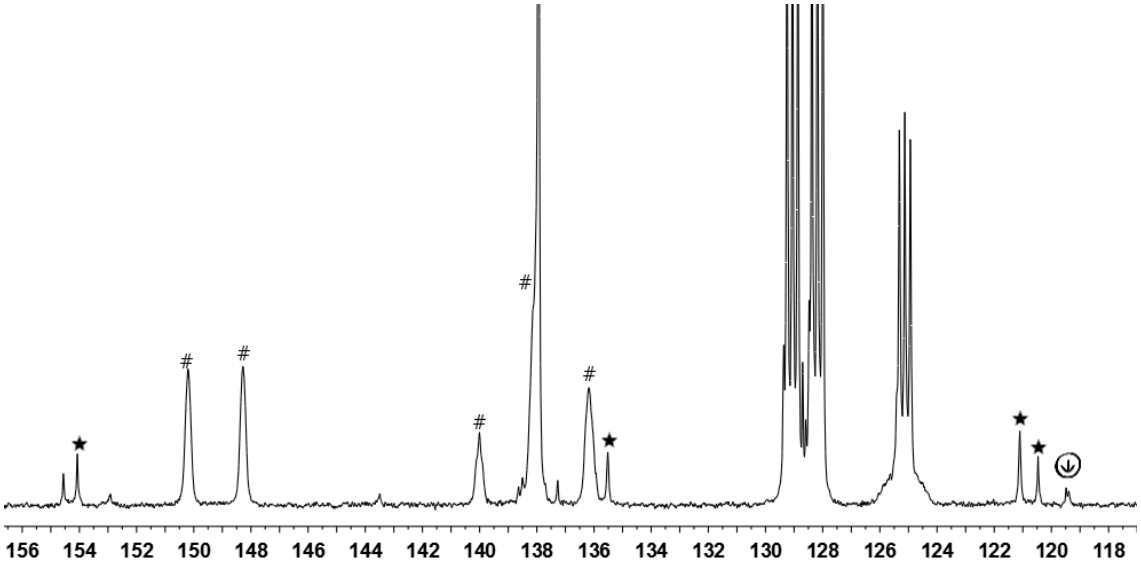
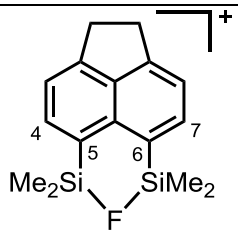
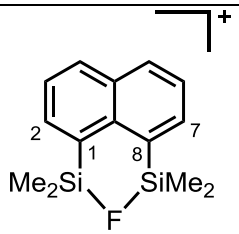


Abb. 24: Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR Spektrum (125.77 MHz, C_7D_8, 305 K) des Produktgemisches aus Hydroniumion 39 und Fluoroniumion 40. Die Sterne markieren das Edukt 39, die Rauten markieren die Anionsignale, der Pfeil im Kreis markiert ein Signal des Fluoroniumions 40 und die drei Pseudotripletts werden dem Lösemittel *d*$_8$-Toluol zugeordnet. Die übrigen Signale können nicht zugeordnet werden.

Tab. 7: Vergleich der erhaltenen Duplettsignale im ^{13}C NMR Spektrum (125.77 MHz, 305 K) des acenaphthenbasierten 40 in *d*$_8$-Toluol mit dem naphthalinbasierten 9 in C_6D_6.



40



9

	$\delta(^{13}C)$		$\delta(^{13}C)$	
Si-Me	-1.8	$^2J_{C,F}$ = 16 Hz	-1.0	$^2J_{C,F}$ = 16 Hz
C5/C6 **40**	119.4	$^2J_{C,F}$ = 12 Hz		
C1/C8 **9**			125.0	$^2J_{C,F}$ = 11 Hz
C4/C7 **40**	135.9	$^3J_{C,F}$ = 8 Hz		
C2/C7 **9**			134.3	$^3J_{C,F}$ = 8 Hz

Es konnten keine weiteren Signale, außer den bisher beschriebenen, für das Fluoroniumion **40** identifiziert und zugeordnet werden.

Das acenaphthenbasierte Fluoroniumion **40** wurde analog zum Naphthylderivat **9** dargestellt. Aufgrund der geringen Selektivität konnte jedoch kein Reinstoff erhalten werden.

3.2.4 Auffälligkeiten in der Reaktivität des Hydroniumions 39

Die Duplettstruktur des Fluoroniumions **40** ist sehr signifikant und durch die gut messbaren Kopplungskonstanten schnell zuzuordnen. So fällt nach sorgfältiger Betrachtung der Spektrensätze für das Hydroniumion **39** und das Fluoroniumion **40** auf, dass sich die Duplettstrukturen des Fluoroniumions **40** bereits in den Messungen zum Hydroniumion **39** finden lassen.

Im ^{29}Si NMR Spektrum des Hydroniumions **39** befinden sich wie erwähnt vier große Signale von Nebenprodukten. Davon sind die beiden Signale, welche die stärkte Tieffeldverschiebung aufweisen, zusammen als Duplett mit $\delta(^{29}\text{Si}) = 85.9$ charakterisierbar. Die bereits für das Fluoroniumion **40** ermittelte Kopplungskonstante von $^{1}J_{\text{Si,F}} = 244$ Hz kann auch hier gemessen werden. Im ^{13}C NMR Spektrum wird ein Duplett im Methylgruppenbereich bei $\delta(^{13}\text{C}) = -1.8$ mit der Kopplungskonstante von $^{2}J_{\text{C,F}} = 15.5$ Hz detektiert, wie bereits für das Fluoroniumion **40** gemessen wurde.

Bei der Synthese des Hydroniumions **39** wurden keine Fluoralkane zugegeben. Die einzig verfügbare Fluoridquelle stellten die aromatisch gebunden Fluorsubstituenten am Anion dar. Es wurde schon mehrfach beobachtet, dass das Tetrakispentafluorophenylborat in Hydrodefluorierungsreaktionen zersetzt wird,[47] ebenso, dass Silylkationen das Anion defluorieren, wenn sie viele Stunden in siedendem Toluol unter Anwesenheit von Spuren des Tritylkations gehandhabt werden.[78] Aufgrund anzunehmender lokaler Konzentrationsinhomogenitäten, die durch die schlechte Löslichkeitseigenschaft des **39**[$B(C_6F_5)_4$] in Benzol und Toluol entstehen, kann die Reaktion mit Anteilen Tritylkations nicht ausgeschlossen werden. Das Tetrakispentafluorophenylborat ist demnach nur bedingt für die Synthese und Aufreinigung vom Hydroniumion **39** geeignet. Da die meisten alternativen schwach koordinierenden Anionen jedoch Salze mit einer noch geringeren Löslichkeit bilden und das Boratsalz für das **39** bereits eine schlechte Löslichkeit aufweist, werden die resultierenden Salze mit alternativen Anionen für NMR spektroskopische Untersuchungen ungeeignet sein.

3.2.5 Das acenaphthenstabilisierte Disilylkation in der C-F Aktivierung

Zwei Salze des acenaphthenstabilisierten Hydroniumions **39** wurden in ihrer Aktivität bezüglich der Hydrodefluorierungsreaktion getestet und deren Turn Over Numbers bestimmt (Tab. 8).

Tab. 8: TON Bestimmung vom acenaphthenstabilisierten 39, im Vergleich dazu die Messwerte für das naphthalinstabilisierte 8. „Max“ gibt den vollständigen Verbrauch des Substrates an. Diese Messung wurde nicht mit weiterem Substrat durchgeführt.

Anion	Substrat	TON **39**	TON **8**
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	48	65
$[B(C_6F_5)_4]^-$	C_6H_5-CF_3	78	-
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	85 (max)	105 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	C_6H_5-CF_3	224	221

Die erhaltenen Zahlen für die TON vom acenaphthenstabilisierten **39** sind alle im Bereich der Werte, die für das bereits vermessene naphthalinstabilisierte **8** ermittelt wurden. Es lässt sich hieraus weder ein positiver noch ein negativer Effekt ablesen. Auch die bereits beschriebenen exothermen Reaktionen mit roten Verfärbungen wurden beobachtet. Die leichte Änderung in der Molekülgeometrie durch die Ethylenbrücke und das damit schlechtere Löslichkeitsverhalten haben keinen Einfluss auf die Anzahl der Katalysezyklen, die durch die katalytische aktive Spezies **40** innerhalb der Untersuchungsparameter erzielt werden können.

3.2.6 Der Einfluss der Ethylenbrücke auf das Disilylkation

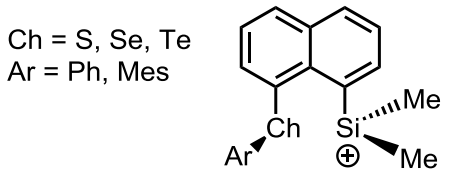
Das Verbrücken der 1,2-Position hat die Starrheit des Gerüstes erhöht, das Auslenken der Substituenten aus der Ebene verringert und den Abstand der beiden *peri*-Substituenten erhöht. Es wurden somit alle Änderungen, die in der Literatur beschrieben worden sind, erhalten. Gleichzeitig konnte herausgefunden werden, dass die Erhöhung des Abstandes um 4.9 pm nicht ausreicht, um eine Hydridverbrückung zu verhindern. Auch der Austausch durch Fluorid konnte beobachtet werden. Die Erhöhung des Siliciumabstandes hat keinen nennenswerten Einfluss auf die TON des Kations in der Hydrodefluorierungsreaktion. Einzig die Löslichkeit wird durch das Einbringen der Ethylenbrücke geändert.

3.3 Chalcogensubstituierte Naphthylsilane und deren Kationen

Die Adduktbildung eines Silylkations mit einem aromatischen Lösemittelmolekül lässt sich nicht nur durch die Wahl sterisch anspruchsvoller Reste oder Hydridbrückenbildung mit Silanen und Germanen verhindern, sondern auch durch das Anbieten von Elektronendichte durch eine *Lewis*base. Dabei darf die Donorstärke der *Lewis*base nicht all zu hoch sein, da bei starker Schwächung der *Lewis*säurestärke des Silylkations auch dessen Fähigkeit zur Katalyse der Hydodefluorierungsreaktion schwindet.[61,39] Als Donoren eignen sich Pnictogene, Chalcogene und Halogene, welche die grundlegenden Eigenschaften aufweisen, ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen zu können.

Die Gruppe um Oestreich hat ein silylkationisches System (Kapitel 1.2.2) beschrieben, das bei Einsatz des Pnictogens Stickstoff als Donor keine katalytische Aktivität des Silylkations in Diels Alder Reaktionen mehr aufweist, da der Pnictogendonor ein zu hohes Maß an Elektronendichte auf das Silylkation überträgt. Unter Verwendung des „weichen Donors“ Schwefel aus der Reihe der Chalcogene konnte am Silylkation eine katalytische Aktivität in Diels Alder Reaktionen festgestellt werden.[39]

Die Pnictogene, welche häufig Einsatz als *Lewis*basen erfahren, stellen hiermit nicht die erste Wahl dar. Im Folgenden soll es um Chalcogene als Donoren zur Stabilisierung von Silylkationen gehen. Es sollen Naphthaline, in der *peri*-Position substituiert, synthetisiert werden, welche eine Chalcogenylgruppe neben einer silylkationischen Gruppe tragen, um deren Interaktion zueinander und ihre Eignung in der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion zu untersuchen (Schema 32).

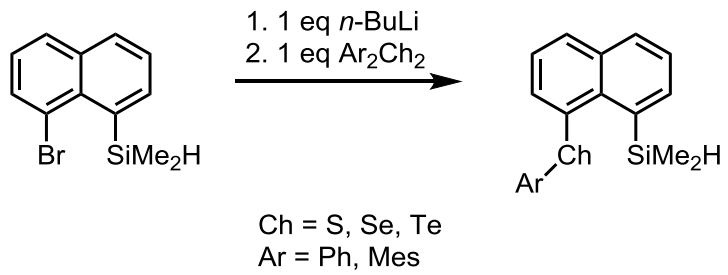


Schema 32: Chalcogensubstituierte Silylkationen.

3.3.1 Synthese der Neutralverbindungen

Für die Synthese von Silylkationen werden die entsprechenden Hydrosilane benötigt, um das Kation über eine Hydridtransferreaktion zu erhalten.

Der Zugang zu Ethern der schweren Sauerstoffhomologe ist über eine Salzmetathese mit deren organisch substituierten Peroxidanaloga möglich (Schema 33).



Schema 33: Synthese der neutralen 1-Chalcogen-8-dimethylsilylnaphthaline

Dazu wurde 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin mit *n*-Buthyllithium lithiiert und anschließend in einer Salzmetathesereaktion mit dem Dichalcogenid umgesetzt. Bei dieser Methode kann nur eine Hälfte der Chalcogenelemente im schweren Peroxidderivat genutzt werden, da die verbliebene Hälfte als Aryllithiumchalcogenid mit dem im ersten Schritt gebildeten Brombutan zu Arylbutylchalcogenid reagiert und der Reaktion damit nicht weiter zur Verfügung steht (Schema 34).

$$\text{NaphBr} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{NaphLi} + \text{BuBr}$$

$$\text{NaphLi} + \text{BuBr} + \text{ArSeSeAr} \longrightarrow \text{NaphSeAr} + \text{ArSeLi} + \text{BuBr}$$

$$\text{ArSeLi} + \text{BuBr} \longrightarrow \text{ArSeBu} + \text{LiBr}$$

Schema 34: Einzelschritte der Salzmetathese aus Schema X. „Naph“ beinhaltet dabei in 8-Position eine Dimethylsilylgruppe.

Die Einzelschritte der Salzmetathese sind anhand von Selen dargestellt. Die Reaktion verläuft analog für Schwefel, aber nicht analog für Tellur. Beim Einsatz von Tellur als Diaryldichalcogenid in Reaktionen mit Organolithiumverbindungen finden Austauschreaktionen statt (Schema 35).[79]

$$\text{PhTeTePh} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{BuTePh} + \text{PhTeLi}$$

$$\text{BuTePh} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{BuTeBu} + \text{PhLi}$$

$$\text{PhTeTePh} + \text{PhLi} \longrightarrow \text{PhTePh} + \text{PhTeLi}$$

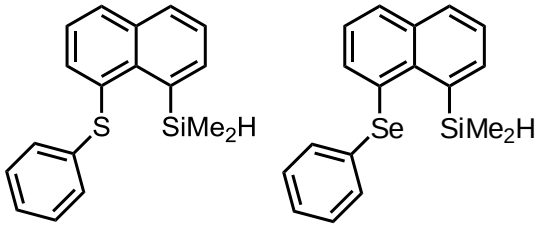
$$2\ \text{PhTeTePh} + 2\ \text{BuLi} \longrightarrow \text{BuTeBu} + \text{PhTePh} + 2\ \text{PhTeLi}$$

Schema 35: Die Austauschreaktionen bei der Umsetzung von Diphenylditellurid mit BuLi.[79]

Mit Einbezug des noch vorhandenen Brombutans und Einbezug des silylsubstituierten Lithiumnaphthalins wird die Aufstellung der Einzelreaktionen

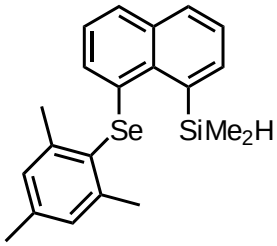
beliebig kompliziert. Die Messungen der Nebenprodukte über eine GC-MS Analyse ergaben, dass sich anteilig je ein viertel der Nebenprodukte an symmetrisch substituiertem Tellurid (Bu_2Te und Ph_2Te) bildet und die Hälfte der Menge aus unsymmetrisch substituiertem BuTePh besteht. Ob ein zweifach mit Naphthylresten substituiertes Tellurid gebildet wird, kann aufgrund der zu erwartenen langen Retentionszeit von über 40 min nicht über eine GC-MS Analyse überprüft werden.
Es wurde für die Reaktion mit Tellur als Chalcogen des Weiteren festgestellt, dass die Umsetzung des Diphenylditellurids nicht immer vollständig abläuft und so eine Restmenge im Reaktionsgemisch verbleibt. Das gebildete Diphenyltellurid und das verbliebene Diphenylditellurid führen zu Problemen in der Aufreinigung. Die säulenchromatographischen Eigenschaften von Diaryltellurid, Diarylditellurid und dem gebildeten tellursubstituierten Silylnaphthalin **44** sind nahezu identisch.

Mit dieser Methode konnten die vier neutralen Vorverbindungen **41** bis **44** für chalogenhaltige Kationen in guten Ausbeuten synthetisiert und anschließend über NMR Spektroskopie, Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie charakterisiert werden. Im Falle des mesitylselensubstituierten **43** konnten Kristalle erhalten werden, welche für Röntgenbeugungsanalysen geeignet waren. Somit konnte für die Verbindung **43** eine Molekülstruktur erhalten werden.

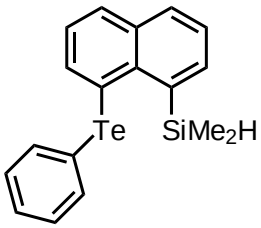


41

42



43



44

Die erhaltenen Verbindungen zeigen besonders charakteristische Signale in den ^{29}Si, ^{77}Se und ^{125}Te NMR Spektren, sowie im ^{1}H NMR Spektrum im Bereich des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms (Tab. 9).

Tab. 9: Vergleich der NMR Spektren (C_6D_6, 305 K, ^{1}H (499.87 MHz), ^{29}Si (99.31 MHz), ^{77}Se (95.36 MHz), ^{125}Te (157.74 MHz)) der chalcogensubstituierten Naphthylsilane.

Verbindung	Ch	$\delta(^1H)$	$\delta(^{29}Si)$	$\delta(^{77}Se/^{125}Te)$
41	S	5.36	-17.1	
42	Se (Ar=Ph)	5.50	-18.6	397.1
43	Se (Ar=Mes)	5.75	-17.9	304.0
44	Te	5.43	-22.0	690.9

Das am Siliciumatom gebundene Wasserstoffatom zeigt eine charakteristische Verschiebung von $\delta(^1H)$ = 5.36 bis 5.75. Dabei ist auffällig, dass für das Mesitylselan **43** ein besonders stark tieffeldverschobenes Signal erhalten wird. Die strukturelle Besondersheit dieser Verbindung gegenüber den übrigen Verbindungen ist der am Selen gebundene Mesitylrest. Das siliciumgebundene Wasserstoffatom wird somit über den sterischen Anspruch des selensubstituierenden Restes beeinflusst.

Das 1-Dimethylsilylnaphthalin hat als von Nachbargruppen unbeeinflusstes Silan eine ^{1}H NMR Verschiebung von $\delta(^1H)$= 5.08. Die starke Tieffeldverschiebung, die erhalten wird, wenn als Nachbargruppe eine Chalcogenylgruppe vorhanden ist, macht einen Donoreffekt der freien Elektronenpaare an den Chalcogenatomen auf das siliciumgebundene Wasserstoffatom deutlich.

Die gemessenen ^{29}Si NMR Verschiebungen liegen nahe beieinander in einem Verschiebungsbereich und zeigen kaum eine Abweichung zum unbeeinflussten 1-Dimethylsilylnaphthalin mit $\delta(^{29}Si)$= -19.7. Im ^{29}Si NMR ist demnach nur eine geringe Änderung zu messen, wobei kein genereller Trend für das Ausmaß der Tieffeldverschiebung abgelesen werden kann.

Die ^{77}Se und ^{125}Te Spektren zeigen erwartete Verschiebungswerte[31], wobei auffällig ist, dass zwischen dem phenyl- und dem mesitylsubstituierten Selan ein Verscheibungsunterschied von $\Delta\delta(^{77}Se)$ = 93.1 detektiert wird. Der Einfluss des Arylrings auf die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung ist somit nicht zu vernachlässigen.

In den ^{1}H NMR Spektren des Mesitylselans **43** und des Phenyltellans **44** sind im Si-H Bereich neben den Si-H Satelliten um 200 Hz noch weitere Satelliten sichtbar (Abbildung 25).

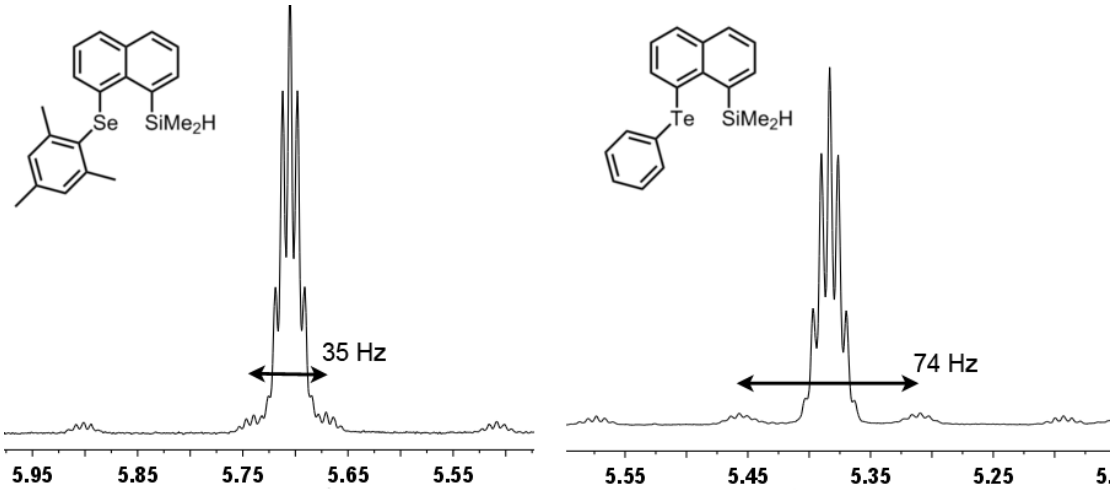


Abb. 25: Ausschnitt aus dem ^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) von Mesitylselan 43 (links) und Tellan 44 (rechts).

Die gemessenen Kopplungen von *J* = 35 Hz für das Mesitylselan **43** und *J* = 74 Hz für das Tellan **44** lassen sich auch in den ^{1}H gekopptelten ^{77}Se und ^{125}Te NMR Spektren als Dupletts finden (Abbildung 26).

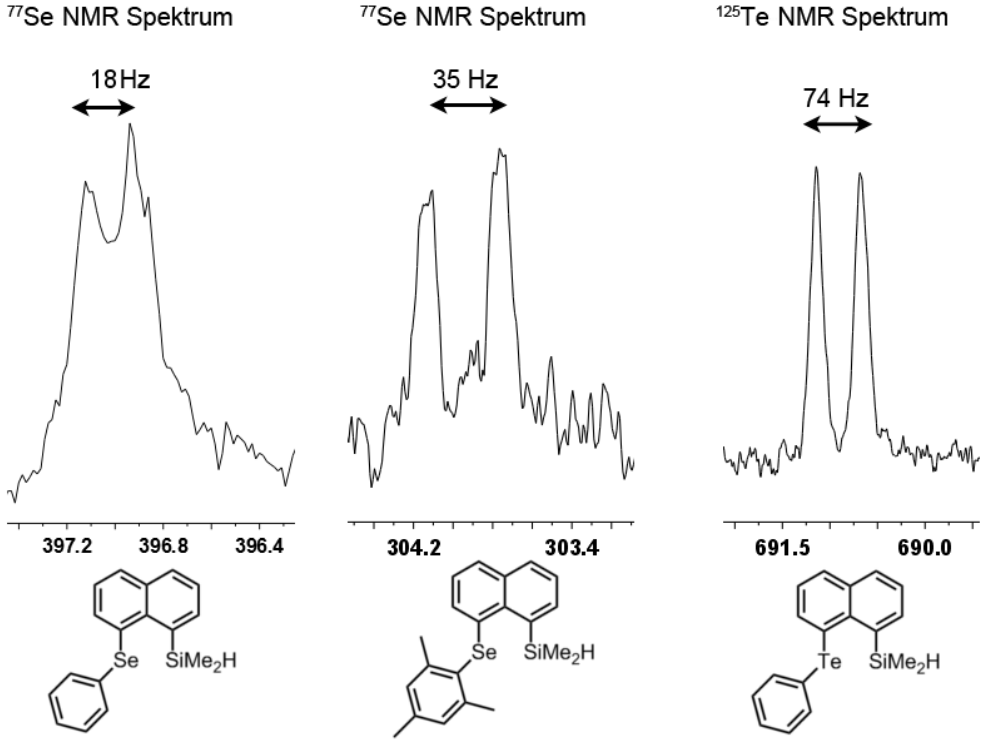


Abb. 26: Ausschnitte aus dem ^{77}Se NMR Spektrum (95.36 MHz, C_6D_6, T = 305 K) von Phenylselan 42 (links) und dem Mesitylselan 43 (mitte) und dem ^{125}Te NMR Spektrum (157.80 MHz, C_6D_6, T = 305 K) von Tellan 44 (rechts).

Im ^{77}Se NMR Spektrum, welches für das Phenylselan **42** gemessen wurde, lässt sich ebenfalls eine Duplettaufspaltung der NMR Signale detektieren. Die

gemessene Kopplungskonstante von J = 18 Hz liegt unterhalb der Halbwertsbreite des Si-H Signals im ^{1}H NMR Spektrum, daher ist sie dort nicht sichtbar.
Die Kopplung findet demnach zwischen dem siliciumgebundenen Wasserstoff und dem Chalcogen statt. Hierfür ergeben sich zwei Möglichkeiten (Abb. 27).

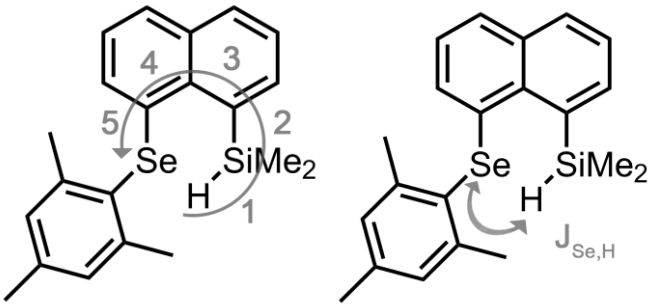
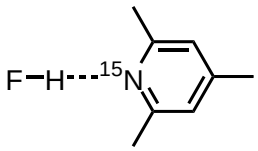


Abb. 27: Die Möglichkeiten der Kopplung zwischen dem Chalcogen- und dem Wasserstoffatom, demonstriert am Mesitylselan 43

Die Kopplung könnte über das Gerüst erfolgen, was dann zu einer $^{5}J_{H,Se}$-Kopplung führen würde. Erwartet wird für eine Kopplung über eine so große Anzahl von Bindungen ein sehr kleiner Wert, der deutlich unter den gemessenen Werten liegen dürfte. Als Vergleich dazu werden $^{2}J_{H,Se}$ und $^{3}J_{H,Se}$ Fernkopplungen im 4-Nitrophenyl-*ß*-D-selenglucosid gemessen, wobei die ^{2}J Kopplungen mit 15 bis 30 Hz gemessen werden und die ^{3}J Kopplungen einen Wert von 5 Hz nicht übersteigen.[80] Entsprechend weiter entfernte Kopplungen liegen im Trend bei geringeren Werten als 5 Hz und entsprechen somit nicht den Messwerten für die gemessenen Selane **42** und **43**. Eine weitere Möglichkeit ist eine Kopplung durch den Raum, aufgrund der räumlich gut passenden Anordnung zwischen dem Wasserstoff- und dem Chalcogenatom. Diese Möglichkeit ist wesentlich wahrscheinlicher, da Kopplungen über viele Bindungen sehr klein sind, sodass sie auch bei sehr schmalen Signalen immer noch unterhalb der Signalbreite liegen und die Kopplung durch den Raum somit besser zu den erhaltenen Messwerten passt.
Die Kopplung durch den Raum zwischen einem Silanwasserstoffatom und einem schweren Chalcogenatom wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Jedoch gibt es unzählige vergleichbare Anordnungen unter dem Überbegriff der Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei können sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff unter Wechselwirkung deren freien Elektronenpaars mit einem anderweitig gebundenen Wasserstoffatom durch den Raum beteiligt sein.
Um Wasserstoffbrückenbindungen näher zu untersuchen, führte die Gruppe um Limbach Tieftemperatur NMR Experimente an einem Collidinfluorwasserstoffaddukt **45** durch, welches ^{15}N-isotopenmarkiert war.[81]



45

Dabei konnten unter anderem die Kopplungskonstanten zwischen Fluor, Wasserstoff und Stickstoff gemessen werden. Eine Kopplung zwischen Fluor und Stickstoff über die Wasserstoffbrücke hinweg konnte analog auch für die Selane **42** und **43** und das Tellan **44** gefunden werden, bei welchen die Kopplung über das Wasserstoffatom hinweg zwischen dem Siliciumatom und den Chalcogenatomen detektiert wurde.

In den Satelliten der ^{29}Si NMR Spektren zeigt sich eine Silicium-Chalcogenkopplung, welche für das Mesitylselan **43** mit eine Kopplung von J = 30.8 Hz gemessen wird. Diese lässt sich auch als Satelliten in den ^{77}Se Spektren detektieren. Im ^{125}Te NMR für das Tellan **44** befinden sich die Satelliten im Grundrauschen, können im ^{29}Si NMR aber mit J = 93.4 Hz bestimmt werden. Für das Phenylselan **42** konnte weder im ^{29}Si NMR noch im ^{77}Se NMR Spektrum eine Kopplungen zwischen diesen Isotopen detektiert werden, da diese kleiner ist als die Signalbreite am Fuß des Signals.

Die Infrarotmessungen der Neutralverbindungen zeigen zwischen dem Fingerprintbereich und den Signalen der C-H Schwingung ein bis zwei Banden für die Si-H Schwingung (Abbildung 28, 29).

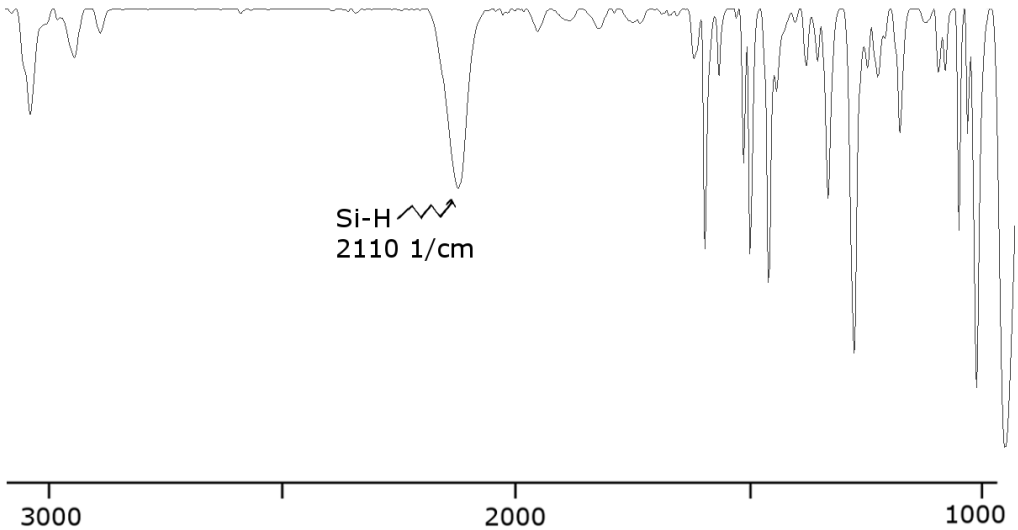


Abb. 28: : IR Spektrum (ATR, 298 K) vom Tellan 44

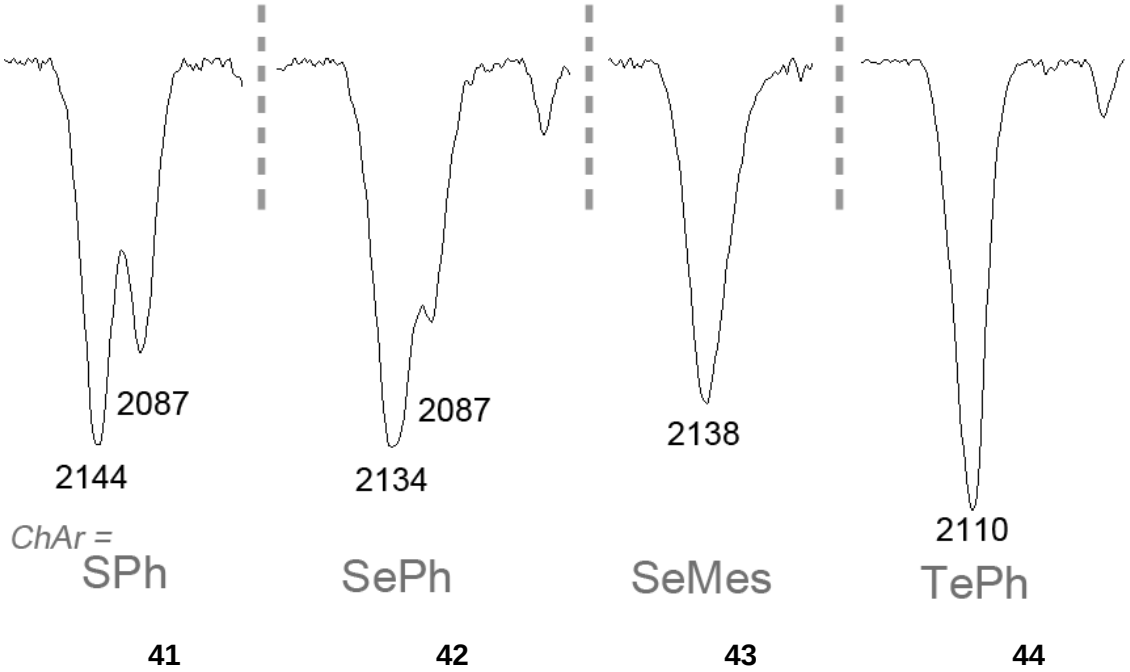


Abb. 29: Teilbereiche der IR Spektren (ATR, 298 K) von Sulfan 41, Phenylselan 42, Mesitylselan 43 und Tellan 44 in [cm^{-1}]

Die Si-H Schwingungen liegen im Bereich von 2110 bis 2144 cm^{-1}, wobei die Wellenzahl kleiner ist, je schwerer das Chalcogenatom ist. Beim Sulfan **41** und Phenylselan **42** fällt auf, dass nicht nur eine Bande gemessen wird, sondern zusätzlich eine zweite bei 2087 cm^{-1}. Würde diese Bande auch bei Mesitylselan **43** und Tellan **44** auftreten, wäre sie sichtbar in Form einer separierten Bande bei **43** und in Form einer auffälligen Schulterstruktur bei **44**. Es könnte allerdings auch der Fall sein, dass die zweite Bande bei **43** und **44** bei höherer Wellenzahl kommt und somit mit dem Hauptsignal zusammenfällt. Eine andere Möglichkeit wäre, dass dieses Signal bei **43** und **44** nicht auftritt.

Unter der Annahme, die zweite Bande könnte eine Besonderheit in der Reinsubstanz darstellen, wie eine Agglomerisation oder anders gearteter Effekte, wurden Messungen verschieden stark verdünnter Lösungen in Cyclohexan durchgeführt. Auch bei stärkster Verdünnung und kaum sichtbarem Silansignal war dennoch weiterhin zu erkennen, dass zwei Banden vorhanden waren. Demnach ist dies eine stoffspezifische Eigenschaft.

Durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Silanwasserstoffatom und dem Chalcogenatom wird eine Schwächung der Silanwasserstoffbindung erwartet. Verglichen mit der Referenzsubstanz Dimethyl-1-naphthylsilan, für welche eine Si-H Valenzschwingung mit ν (SiH) = 2120 cm^{-1} gemessen wurde,[66] erfahren die

schwefel- und selensubstituierten Silane eine Blauverschiebung statt der erwarteten Rotverschiebung. Die Si-H-Bindung wird damit nicht geschwächt, sondern gestärkt. Bei der Tellurverbindung wird die erwartete Rotverschiebung gemessen. Der Verschiebungsunterschied der tellurnahen Bande für die Si-H Valenzschwingung beträgt zum Referenzsilan $\Delta\nu$ (SiH) = 10 cm^{-1}.

Die Infrarotspektren zeigen entgegen der Erwartung teilweise zwei Banden, sowie sind die gemessenen Banden, mit Ausnahme der Messung für das Tellan **44**, gegenüber dem Referenzsilan blau- statt rotverschoben. Für diese Effekte kann unter gegebenen Umständen keine Erklärung gegeben werden. Die Messung erfüllt jedoch die Erwartung, dass eine Si-H Bande im Bereich um 2120 cm^{-1} gemessen wird.

3.3.2 Kristallstrukturanalyse des Mesitylselans 43

Von der mesitylsubstituierten Selenverbindung **43** konnten aus dem zunächst öligen Reinstoff bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht wurden (Abb. 30).

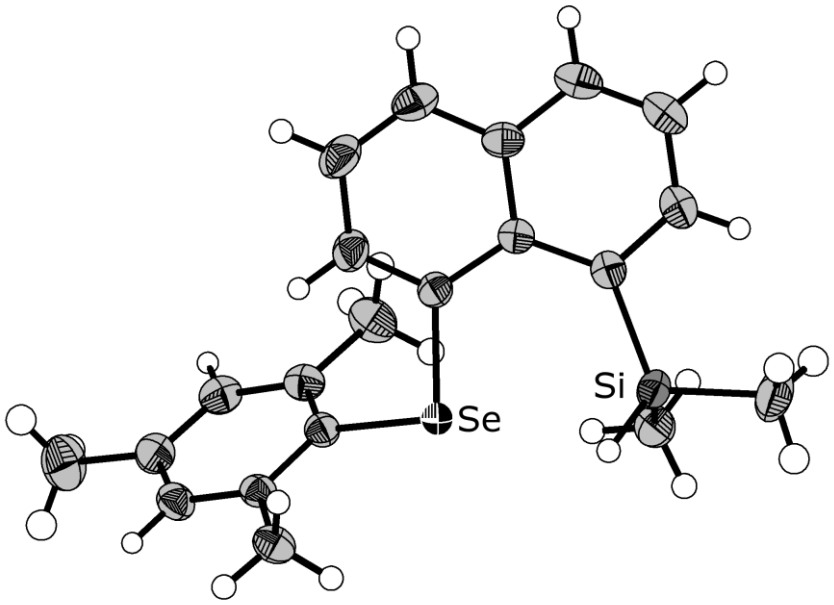


Abb. 30: Molekülstruktur des 43 im Kristall. Die thermischen Auslenkungsellipsiode sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome.

Das **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der C^1-Se-$C^{1'}$ Bindungswinkel ist $\alpha(C^1SeC^{1'})$ = 99.3°,

welcher um Δα = 8.3° stärker abgewinkelt ist als im Selenwasserstoff mit α(H^1SeH^2) = 91°.

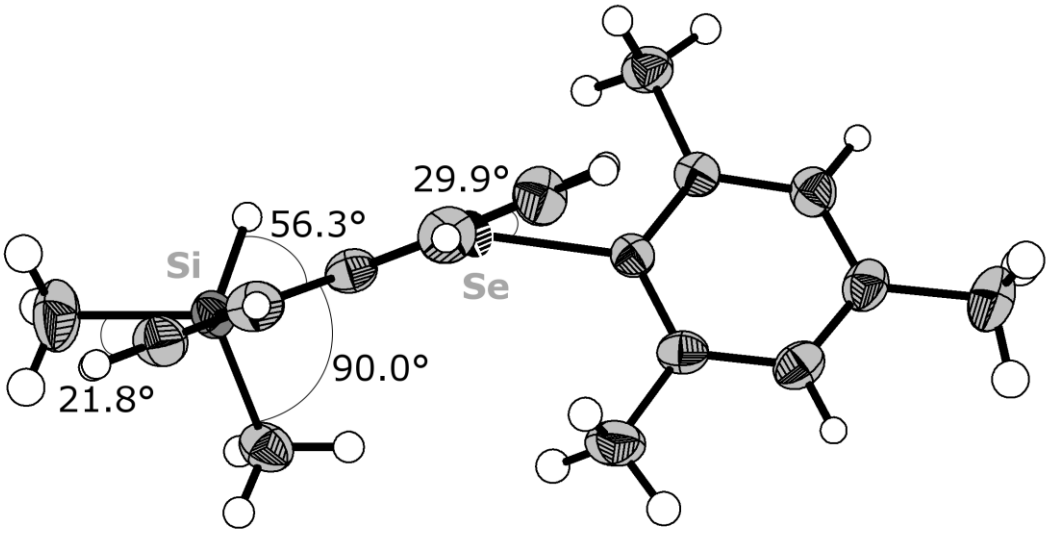
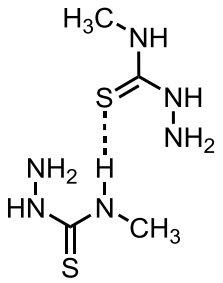


Abb 31: Darstellung der Molekülstruktur von 43 bei Sicht aus der Naphthylebene auf die Peripherie. Die thermischen Auslenkungsellipsiode sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome.

Der Vektor durch das Selenatom und das *ipso*-C des Mesitylrings beschreibt mit der Ebene des Naphthylrings einen Winkel von 29.9° (Abb. 31). Dem gegenüber ist das siliciumgebundene Wasserstoffatom ausgerichtet. Die gekreuzten Vektoren, welche durch die Atompaare H-Se und Se-*ipso*-C definiert werden, beschreiben einen Winkel von 163.8° zueinander. Die Auslenkung des Mesitylrestes bedingt damit die Ausrichtung des Wasserstoffatoms. Das Selenatom besitzt somit eine T-förmige Koordination. Die übrigen Substituenten am Siliciumatom sind entsprechend des Winkels der Si-H Bindung nahezu tetraedrisch im restlichen Raum angeordnet.

Die Bindungslänge der Si···H Bindung beträgt 140.2(±1.3) pm, welche leicht verkürzt gegenüber der Bindungslänge im Silan SiH_4 mit 146 pm ist.[82] Eine durchschnittliche Si-H Einfachbindung wird mit 148 pm berechnet,[83] welche ebenfalls größer als die gemessene Länge ist. Durch die Ungenauigkeit, die eine Röntgenbeugungsanalyse betreffend der Messung von Wasserstoffatomen mit sich bringt, lässt sich diese Verkürzung nicht absolut diskutieren. Die Si-H Schwingungsbande im Infrarotspektrum des mesitylsubstituierten Selans ist minimal blauverschoben gegenüber der Si-H Bande des unsubstituierten Silans. Allerdings ist auch dieser Unterschied marginal. So könnte dies auf eine stärkere Si···H Bindung, verglichen mit Silan SiH_4, hindeuten, wäre als Beweis aber nicht aussagekräftig.

Das Wasserstoffatom ist zum Selenatom gerichtet. Der H···Se Abstand von 276.1(±1.4) pm liegt innerhalb der ΣvdW Radien (300 pm für H···Se).[70] Die Verkürzung des Messwertes des H···Se Abstands gegenüber der ΣvdW Radien beträgt 8%.



46

Im 4-Methyl-3-thiosemicarbazid **46** wird im Festkörper eine Wasserstoffbrücke zwischen dem 4-Aminwasserstoffatom und dem Schwefelatom der 3-Thiocarbonylgruppe mit S···H = 251.7 pm gemessen[84], welche um 13% verkürzt ist gegenüber der ΣvdW Radien mit 290 pm.[70] Dieser Wert ähnelt dem des Silylmesitylselans **43** und ist damit ein weiteres Indiz, dass es sich bei der Interaktion des Wasserstoffatoms mit dem Selenatom um eine Wasserstoffbrückenbindung handelt.

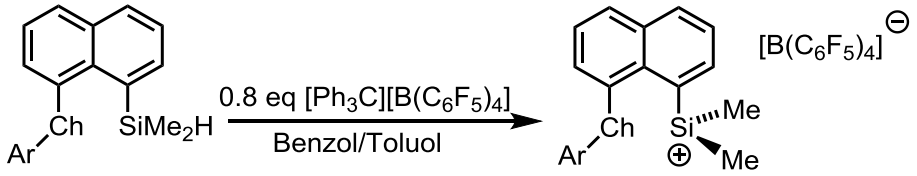
Der Se···Si Abstand beträgt 322.9 pm, ebenfalls innerhalb der ΣvdW Radien (400 pm für Se···Si),[70] aber stark verlängert gegenüber einer Einfachbindung von 232 pm.[83] Die räumliche Nähe resultiert durch die spezielle Bindungssituation in der *peri*-Position des Naphthalins, der Abstand ist für eine Interpretation als kovalente Atombindung aber deutlich zu lang.

Die strukturellen Parameter deuten eine relative geringe Abstoßung der Selanyl- und der Silylgruppe in *peri*-Position des Naphthylrests an. Die Auslenkung der Substituenten aus der Naphthylebene erfolgt in entgegengesetzte Richtung mit $\vartheta(SiC^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 1.7°[71] für das Siliciumatom und $\vartheta(SeC^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 3.5°[71] für das Selenatom. Eine geringere Auslenkung und damit ebenso geringere Element-Elementabstoßung kann im 1-(Dimethylsilyl)-8-(diphenylsilyl)naphthalin[78] mit $\vartheta(Si^1C^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 0.7°[71] und $\vartheta(Si^2C^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 1.8°[71] gemessen werden. Im Gegensatz dazu ist die Deformation des 1,8-Bis(phenylselanyl)naphthalin mit den Deformationswinkeln von $\vartheta(Se^2C^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 10.6°[71] und $\vartheta(Se^1C^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 7.4°[71] deutlich höher.[33] Dieser Vergleich verdeutlicht, dass die freien Elektronenpaare der Selenatome zueinander eine Abstoßung aufweisen, diese Abstoßung in Kombination mit einem Siliciumatom als Nachbar aber nahezu ausbleibt. Das freie Elektronenpaar des Selenatoms hat dem Anschein nach eine Wechselwirkung mit dem

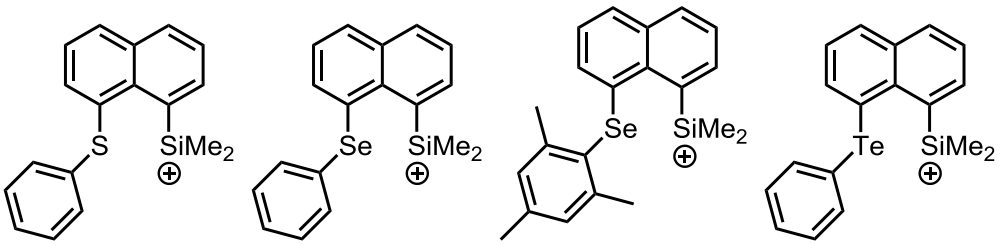
siliciumgebundenen Wasserstoffatom in Form einer Wasserstoffbrückenbindung, wie ebenso der Auswertung der ^{1}H NMR Spektren zu entnehmen ist.

3.3.3 Synthese der chalcogensubstituierten Silylkationen

Über eine Hydridtransferreaktion wurden die chalcogensubstituierten Silylkationen aus den bereits vorgestellten Neutralverbindungen synthetisiert (Schema 36).



Schema 36: Synthese von chalcogensubstituierten Silylkationen.



47 **48** **49** **50**

Nach wenigen Sekunden der Zugabe der Neutralverbindung in die dunkel rotbraune Lösung des Tritylborats in Benzol oder Toluol erfolgte ein Farbumschlag zu honiggelb, bzw. hellrot im Falle des tellursubstituierten Kations. Die Neutralverbindung musste stets im Überschuss von 1.3 Äquivalenten eingesetzt werden, da sonst Tritylkation in der Reaktionslösung verblieb. Bei der Reaktion entstanden unbekannte Nebenprodukte, welche jedoch nicht über eine GC-MS Analyse identifiziert werden konnten. Die Nebenproduktbildung war die Ursache für den benötigten Überschuss an Silan.

Die ionische Phase vollzog nach ca. 3 h eine Farbvertiefung, bis sie nahezu schwarz erschien. Die Löslichkeit der Silylsalze **47**[$B(C_6F_5)_4$], **49**[$B(C_6F_5)_4$], **50**[$B(C_6F_5)_4$] in Benzol und **48**[$B(C_6F_5)_4$] in Toluol ist gut, sodass umfangreiche NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten.

Die charakteristischsten Signale der Verbindungen **47** bis **50** werden in den ^{29}Si, ^{77}Se und ^{125}Te NMR Spektren erhalten. Im ^{29}Si NMR Spektrum findet sich jeweils ein Signal, welches gegenüber dem Ausgangssignal des Neutralsilans

tieffeldverschoben ist. Es treten in allen ^{29}Si NMR Spektren Satelliten auf, aus denen eine Kopplung zu den Chalcogenatomen abzulesen ist. Diese zeigt eine direkte Wechselwirkung der beiden Elemente zueinander. Diese Wechselwirkung wird als Bindung zwischen den Atomen interpretiert und fortan als $^{1}J_{Si,Ch}$ diskutiert werden (Tabelle 10).

Tab. 10: ^{29}Si NMR Parameter (99.31 MHz, C_6D_6/C_7D_8, 305 K) der chalcogensubstituierten Naphthylsilane 41 – 44 und der chalcogenstabilisierten Silylkationen 47 – 50.

ChAr	$\delta(^{29}Si)_{kationisch}$	$\delta(^{29}Si)_{neutral}$	$\Delta\delta(^{29}Si)$ $\delta_k - \delta_n$	$^{1}J_{Si,Ch\ kationisch}$
SPh	57.4	-17.1	74.5	
SePh	55.7	-18.6	74.3	60.0 Hz
SeMes	48.7	-17.9	66.6	66.0 Hz
TePh	45.4	-22.0	67.4	161.4 Hz

Die ^{29}Si NMR Signale der Neutralverbindungen unterschieden sich ebenso wenig voneinander im charakteristischen Verschiebungsbereich wie die Signale der kationischen Verbindungen. Dies wird vor allem auch durch die Beiträge der Verschiebungsunterschiede $\Delta\delta(^{29}Si)$ ersichtlich, welche sich stark ähneln. Der Verschiebungsunterschied von ca. $\Delta\delta(^{29}Si) = 70$ im ^{29}Si NMR Spektrum nach der Ionisierung deutet auf die Bildung eines Silylkations hin. Einfache Silylkationen, die Lösemitteladdukte gebildet haben, liegen im Verschiebungsbereich um $\delta(^{29}Si) = 70$-100, hydridverbrückte Disilylkationen im Verschiebungsbereich um $\delta(^{29}Si) = 40$-60. Auch die chalcogensubstituierten Silylkationen liegen im Bereich um $\delta(^{29}Si) = 50$ und können somit als intramolekular donorstabilisierte Silylkationen klassifiziert werden.

In den ^{77}Se und ^{125}Te NMR Spektren zeigt sich eine Hochfeldverschiebung der Signale gegenüber ihrer Neutralformen (Tab. 11).

Tab. 11: ^{77}Se NMR Parameter (95.36 MHz, C_6D_6/C_7D_8, 305 K) und ^{125}Te NMR Parameter (157.74 MHz, C_6D_6/C_7D_8, 305 K) der Kationen und Neutralverbindungen im Vergleich.

ChAr	$\delta(^{77}Se/^{125}Te)$ neutral	$\delta(^{77}Se/^{125}Te)$ kationisch	$\Delta\delta(^{77}Se/^{125}Te)$ $\delta_k - \delta_n$
SePh	397.1 (**42**)	248.1 (**48**)	-149.0
SeMes	304.0 (**43**)	218.1 (**49**)	-85.9
TePh	690.9 (**44**)	280.1 (**50**)	-410.8

Beim phenylselensubstituierten **48** wird das Signal in den Hochfeldbereich um $\Delta\delta(^{77}Se)$ = -149.0 verschoben, wogegen das mesitylsubstituierte **49** nur um $\Delta\delta(^{77}Se)$ = 85.9 hochfeldverschoben wird. Die beiden selensubstituierten **48** und **49** befinden sich damit dennoch im ähnlichen Verschiebungsbereich. Beim tellursubstituierten **50** wird ein Verschiebungsunterschied von $\Delta\delta(^{125}Te)$ = -410.8 von der Neutralverbindung zum Kation gemessen. Diese starke Hochfeldverschiebung charakterisiert die Koordinationsphäre der Chalcogenatome als nicht weiter zweifach koordiniert, sondern dreifach kordiniert. Im Gegensatz dazu werden die Signale der Siliciumatome tieffeldverschoben, was auf einen Verlust der Koordinationsphäre hindeutet und eine Dreifachkoordination charakterisiert.

Im ^{1}H NMR Spektrum wurden für alle vier Verbindungen je sechs Signale für die Wasserstoffatome im Aromatenbereich für das Naphthylgerüst und drei für den Phenylrest, bzw. eines für den Mesitylrest, erhalten und kein Signal für Si-H im charakteristischen Bereich detektiert. Für die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurde pro Gruppe je ein Singulett erhalten.
Die *ortho*-ständigen Methylgruppen und *meta*-ständigen Wasserstoffatome der Mesitylgruppen des **49**[$B(C_6F_5)_4$] zeigen eine Signalverbreiterung (Abb. 32).

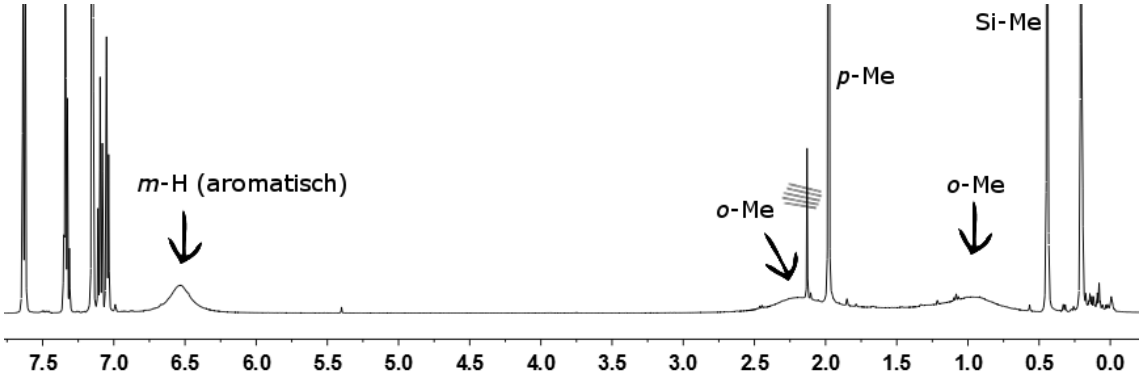
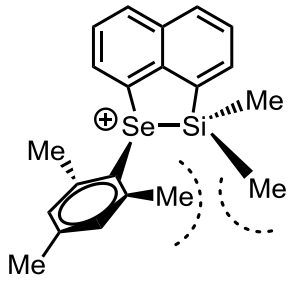


Abb. 32: ^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) des 49[$B(C_6F_5)_4$], Zuordnung der breiten Signale des Mesitylrestes.

Diese Signalverbreiterung wurde bei der Neutralverbindung nicht beobachtet. Durch das geänderte Bindungsverhältnis im Molekül **49b** könnte sich die sterische Hinderung erhöhen, weswegen die freie Rotation der Mesitylgruppe eingeschränkt werden könnte und zu der beobachteten Signalverbreiterung führt.



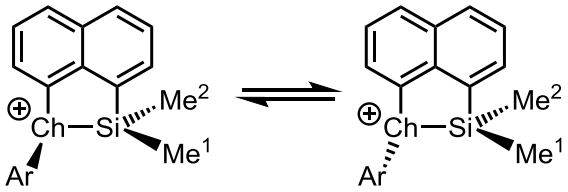
49b

3.3.4 Diskussion der Bindungssituation in den chalcogensubstituierten Silylkationen

Im ^{13}C NMR Spektrum wurden für die Methylgruppen der chalcogensubstituierten Silylkationen **47** bis **50** zwei einzelne Singuletts erhalten. Im Vergleich dazu wurden für die dimethylsilylsubstituierten Hydroniumionen ein Singulett für beide Methylgruppen erhalten.[16,17] Beim Tris-1-(8-dimethylsilylnaphthyl)-alan wurden zwei einzelne Singuletts für je eine Methylgruppe beobachtet.[51]

Das Alan besitzt ein dreifach vom Silicium- und dreifach vom Wasserstoffatom koordiniertes Aluminiumatom, welches folglich eine oktaedrische Umgebung besitzt. Der signifikante Unterschied ist die Spiegelebene, die sich durch die Naphthylebene der Hydroniumionen formulieren lässt, was aufgrund des komplizierteren Aufbaus des Alans nicht möglich ist. Die chemische Inäquivalenz der Methylgruppen ergibt sich aus der Geometrie der Verbindungen.

Wie schon für der Molekülstruktur des Silylmesitylselans **43** analysiert, stehen die chalcogengebundenen Arylringe axial zur Naphthylebene. Durch Koordination des Chalcogenatoms durch das Siliciumatom wird die freie Drehbarkeit des Chalcogenatoms und damit seines Arylrestes eingeschränkt, sodass dies zu einer *cis-trans*-Isomerie der Methylgruppen am Siliciumatom führt (Schema 37).



27$_{cis}$ **27**$_{trans}$

Schema 37: *cis-trans*-Isomerie der Methylgruppen am Siliciumatom bei Inversion des Chalcogenatoms.

In der Kristallstrukturanalyse für das phenylselensubstituierte Silylkation **48** bestätigt sich dies abermals (Abb. 38, Kapitel 3.3.5). Diese Asymmetrie deckt sich mit der Beobachtung der zwei einzelnen Singuletts für die Methylgruppen.

Um die Inäquivalenz der Methylgruppensignale der chalcogensubstituierten Silylkationen näher zu untersuchen, wurde ein 2D $^{1}H/^{1}H$ EXSY (**EX**change **S**pectroscop**Y**) bei 363 K vom tellursubstituierten **50** aufgenommen (Abbildung 33).

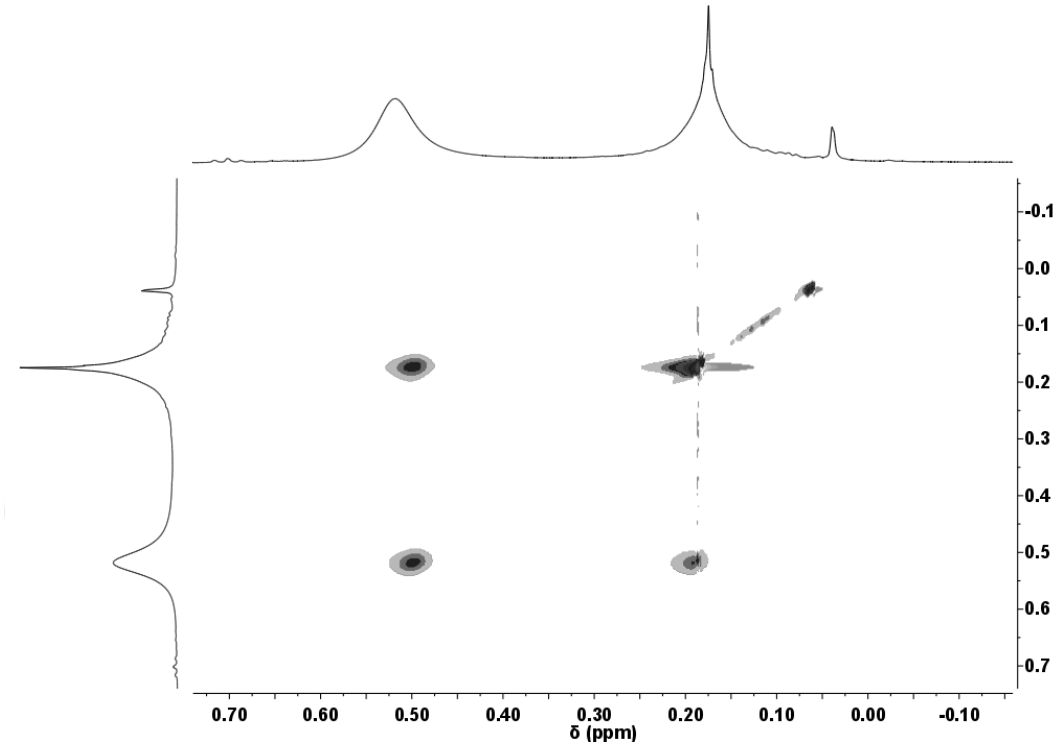


Abb. 33: 2D $^{1}H/^{1}H$ EXSY Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 363 K) vom tellursubstituierten Silylkation 50.

Bei diesem Austauschexperiment wird untersucht, ob eine Magnetisierung einer Protonengruppe nach einer gewissen Wartezeit t auf eine andere Gruppe übertragen wird. Die Übertragung ist durch Bewegungen im Molekül möglich wie Rotationen und Inversionen. Die austauschende Magnetisierung der Methylgruppen wird als Inversion des Arylrings am Chalcogenatom interpretiert (Schema 37).
Bei einem starren System gleiche das EXSY-Korrelationsmuster dem 2D $^{1}H/^{1}H$ COSY Spektrum (Abb. 34), bei einem dynamischen System träten Kreuzsignale zwischen den unterschiedlichen Signalen auf, was hier (Abb. 33) der Fall ist.

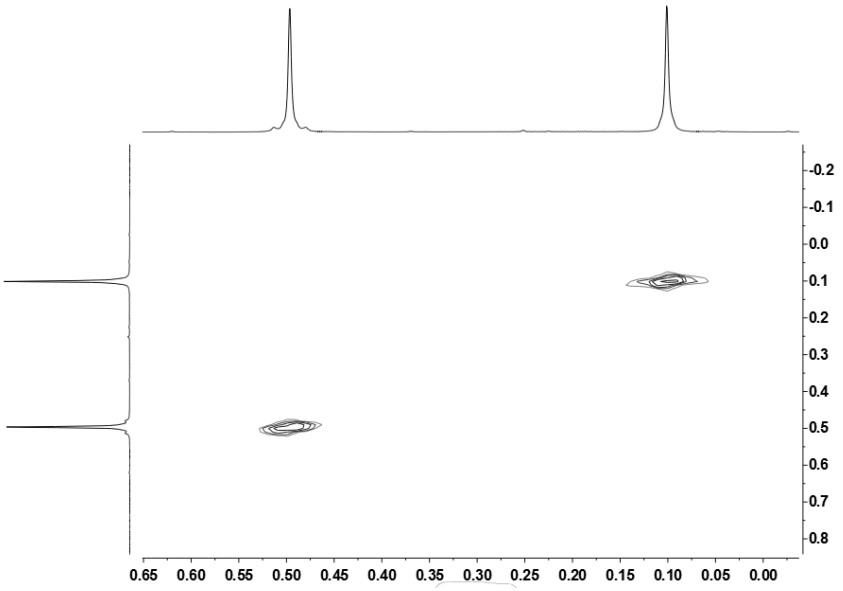
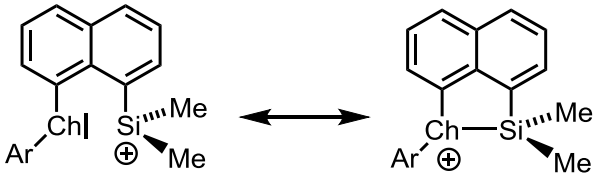


Abb. 34: 2D ^{1}H/^{1}H COSY Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom tellursubstituierten Silylkation 50.

Anhand des mesitylselensubstituierten **49**[$B(C_6F_5)_4$] wurde eine Reihe an ^{1}H NMR Messungen des Bereichs der Mesitylgruppen bei verschiedenen Temperaturen von 288 K bis 333 K aufgenommen. Es handelt sich hierbei um einen langsamen Austausch, der erst bei höheren Temperaturen von 313 K beginnt. Anhand der gemessenen Halbwertsbreiten der Signale konnte eine Aktivierungsbarriere für die Inversion des Arylrings von 118.5 kJ/mol ermittelt werden, welche mit dem theoretisch errechneten Wert von 96 kJ/mol[85] für das phenylsubstituierte Derivat **48** gut übereinstimmt.



27a **27b**

Schema 38: Mesomere Grenzformen von 27.

Die bisherige Darstellungsweise war **27a** (Schema 38). In der Darstellungsweise **27b** ist eine Bindung zwischen dem Silicium- und dem Chalcogenatom formuliert. Nach formeller Schreibweise ist die positive Ladung am Chalcogenatom zu lokalisieren. Laut den Daten aus den NMR Spektren ist sie auf beide Atome verteilt, was sich durch die Darstellung beider mesomerer Grenzstrukturen zusammen verdeutlichen lässt. Dabei erhält nicht nur das Siliciumatom einen Anteil an Vierbindigkeit, auch das Chalcogenatom erhält einen Anteil an Dreibindigkeit. Da die

Darstellung **27b** die Bindungsverhältnisse besser beschreibt als **27a**, wird erstere für die weitere Darstellung Verwendung finden.

Für die Zuordnung der Methylgruppensignale zur *cis-trans*-Konformation wurden NOESY-Spektren (**N**uclear **O**verhauser **E**ffect **S**pectroscop**y**) und NOE-Differenzspektren vom tellursubstituierten **50** aufgenommen (Abb. 35 und 36).

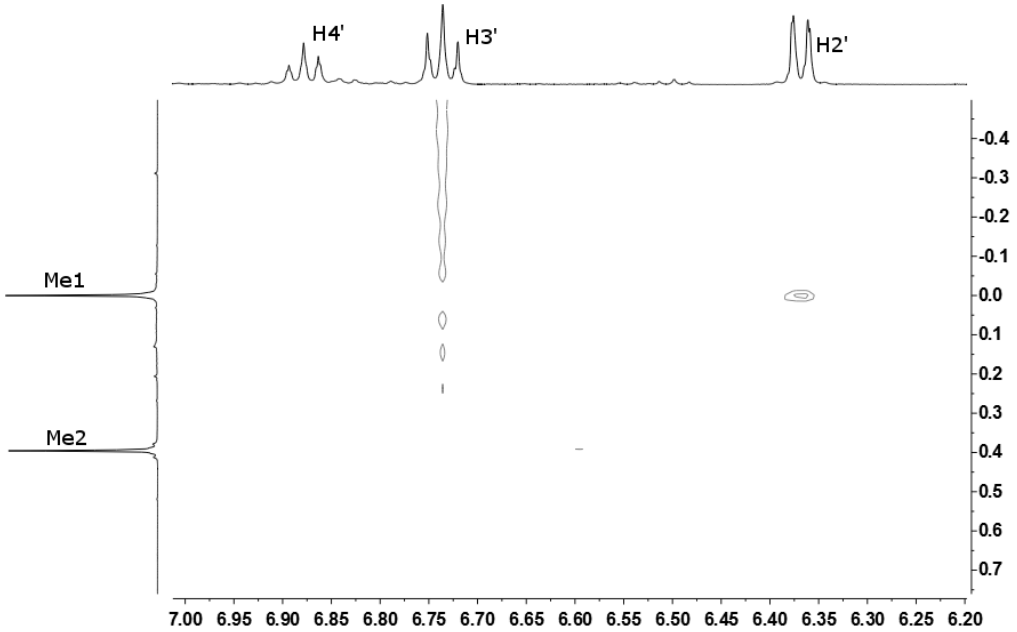


Abb. 35: 2D NOESY ^{1}H/^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom tellursubstituierten Silylkation 50.

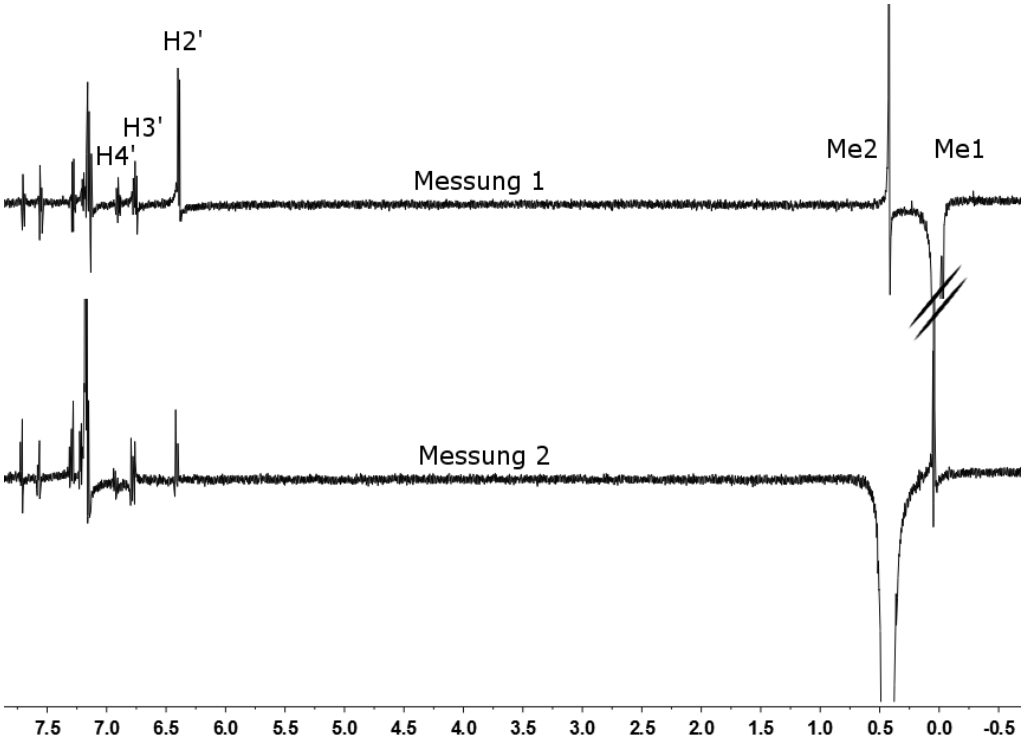
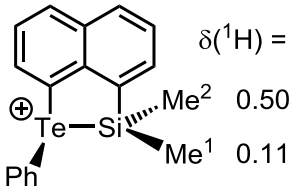


Abb. 36: 1D ^{1}H NOE-Differenz NMR Spektren (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) des tellursubstituierten Silylkations 50. Messung 1: Anregung bei $\delta(^1H)$ = 0.11; Messung 2: Anregung bei $\delta(^1H)$ = 0.50.

Im NOESY 2D NMR Spektrum wurde ein schwaches Kreuzsignal für das siliciumgebundene Me1 mit dem *ortho*-ständigen Phenylgruppenwasserstoffatom H2' am Telluratom erhalten. Die Aussagekraft dieses schwachen Signals konnte durch ein eindimensionales ^{1}H NOE-Differenzexperiment bestärkt werden (Abb. 36). Es wurde eine Signalverstärkung des *ortho*-ständigen H2' gemessen bei Anregung des Me1 Signals in Messung 1. Bei Messung 2 wurde das Signal Me2 angeregt, worauf keine Signalverstärkung der aromatischen Wasserstoffatomsignale detektiert wurde. Die Signalverstärkung charakterisiert das Methylgruppensignal Me1 des **50b** und das aromatische Wasserstoffsignal H2' als zueinander *cis*-ständig.



50b

Diese Messung steht exemplarisch für diese Stoffklasse der chalcogensubstituierten Silylkationen und kann auf die übrigen chalcogenstabilisierten Silylkationen übertragen werden. Der Übertrag wurde anhand von üblichen Korrelationsspektren überprüft.

Im ^{13}C NMR Spektrum wurden im Bereich der Methylgruppensignale Kopplungen zum Siliciumatom mit $^{1}J_{C,Si}$ = 55 Hz gemessen. Es wird ein weiteres Satellitenpaar mit J = 17.5 Hz erhalten, welches beim *trans*-Methylgruppensignal von $\delta(^{13}C)$ = -0.6 detektiert wird, beim *cis*-Methylgruppensignal von $\delta(^{13}C)$ = -2.9 jedoch nicht (Abb. 37).

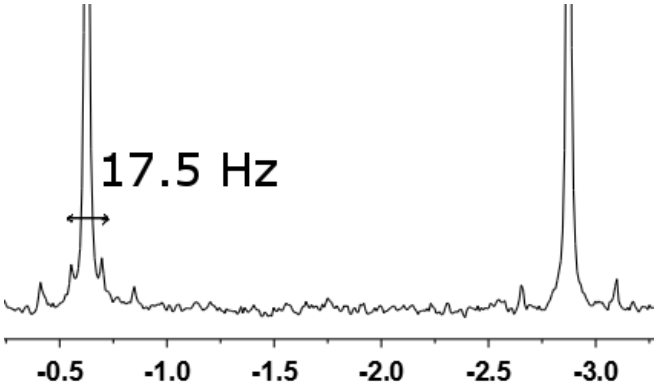


Abb. 37: ^{13}C NMR Spektrum (125.77 MHz, C_7D_8, 305 K) von 48[B(C_6F_5)$_4$], Ausschnitt aus dem Methylgruppenbereich. Die Kopplung der Satelliten an beiden Signalen beträgt J = 55 Hz.

Bei dieser Kopplung könnte es sich um eine Fernkopplung $^2J_{C,Se}$ des *trans*-ständigen Methylkohlenstoffatoms mit dem Selenatom handeln. Eine ^2J Kopplung dieser Größe ist ein weiterer Strukturbeweis für die Si-Se Bindung.

3.3.5 Röntgenstrahlbeugungsanalyse des phenylselanylsubstituierten Silylkations 48

Das phenylselanylsubstituierte **48**[B(C_6F_5)$_4$] weist eine schlechte Löslichkeit in Benzol bei Raumtemperatur auf, daher konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus dem frisch hergestellten und gereinigten **48**[B(C_6F_5)$_4$] über Nacht in Benzol erhalten (Abb. 38).

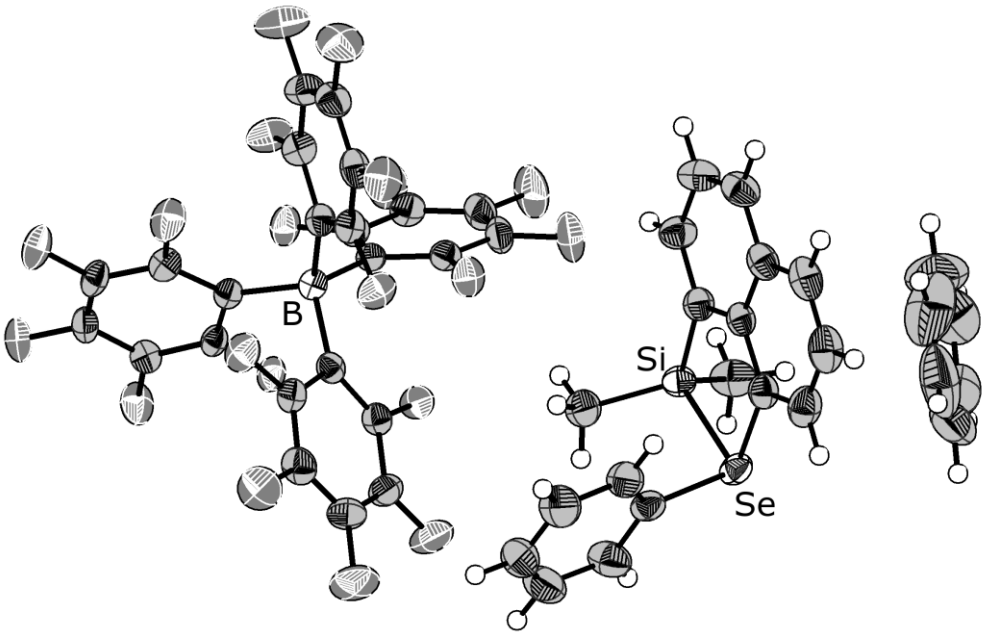


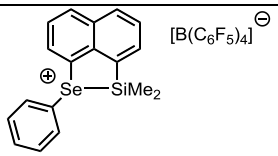
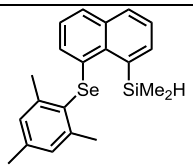
Abb. 38: Die asymmetrische Einheit von 48[B(C_6F_5)$_4$] im Kristall. Die thermischen Auslenkungsellipsiode sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Es befindet sich ein Molekül Benzol im Kristall.

Das Tetrakispentafluorophenylboratsalz des **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einem Kation, einem Anion und einem Benzolmolekül in der asymmetrischen Einheit. Kation und Anion sind dabei voneinander separiert. Der kürzeste Abstand zwischen einem Fluoratom des Anions und einem Kohlenstoffatom des Kations ist 320.7 pm, welcher knapp außerhalb der Summe der Van der Waals Radien für diese beiden Elemente liegt (317 pm).[70] Das Siliciumatom ist tetrakoordiniert, da die Summe der Bindungswinkel zu den

umliegenden Kohlenstoffatomen mit Σα = 345.6° bestimmt wurde. Die Summe liegt damit zwar über der Summe für die ideale tetraedrische Koordination mit Σα = 328.4°, aber unter der Summe für die trigonal planare Koordination mit Σα = 360°. Die räumlich tetraedrische Struktur von **48** nähert sich demnach der Planarität an. Auch im Disilylkation **8** wird ein ähnlicher Winkel bestimmt (Σα = 345.5° / 346.7°).[17] Die räumliche Situation dieser beiden Siliciumatome ähnelt sich demnach. Die Auslenkung der Heteroatome in der *peri*-Position aus der Naphthylebene beträgt für das Siliciumatom $\vartheta(SiC^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 4.4°[71], für das Selenatom $\vartheta(SeC^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 1.2°.[71] Diese Auslenkung, vor allem die des Selenatoms, ist gering, verglichen mit dem Auslenkwinkel der Siliciumatome im Disilylkation **8** und dem Auslenkwinkel der Selenatome des 1,8-Bis-(phenylselanyl)naphthalin. Für das Disilylkation **8** wurden die Auslenkwinkel $\vartheta(Si^1C^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 4°[17,71] und $\vartheta(Si^2C^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 11°[71] gemessen. Der Auslenkwinkel des Disilylkations **8** für das Si^1 stimmt mit dem Auslenkwinkel des Siliciumatoms im selensubstituierten **48** mit 4° überein, der übrige Winkel des Disilylkations **8** ist mit 11° deutlich größer, was eine höhere Abstoßung der Siliciumatome zueinander im **8** gegenüber der im selensubstituierten **48** charakterisiert.

Im Vergleich dazu sind die Auslenkwinkel im 1,8-Bis-(phenylselanyl)naphthalin nochmals erhöht und werden mit $\vartheta(Se^1C^1\text{-}C^1C^9C^{10})$ = 10.6° und $\vartheta(Se^2C^8\text{-}C^8C^9C^{10})$ = 7.4° gemessen.[33] Die Abstoßung der Selenatome zueinander im neutralen 1,8-Bis-(phenylselanyl)naphthalin ist aufgrund der Abstoßung der freien Elektronenpaare deutlich gegenüber der Abstoßung der beiden Siliciumatome des Disilylkations **8** und des gemischten Silylselanylkations **48**, sowie des neutralen mesitylselanylsubstituierten **43** erhöht. Statt einer Abstoßung findet in den gemischt substituierten Verbindungen eine Interaktion der Atome zueinander statt, somit stützt die Röntgenbeugungsanalyse die Annahme eines Donoreffekts der Selanylgruppe auf die silylkationische Gruppe.

Tab 12: Gegenüberstellung der Auslenkwinkel der Selen- und Siliciumatome im Kation 48 und in der Neutralverbindung 43, gemessen in der Röntgenkristallstrukturanalyse.

	 **48**	 **43**
$\vartheta(Se^1C^1\text{-}C^1C^9C^{10})$	1.2°	3.5°
$\vartheta(Si^1C^8\text{-}C^8C^9C^{10})$	4.4°	1.7°

Bei dem Vergleich der Auslenkwinkel der Heteroatome aus der peri-Position der Neutralverbindung **43** und der kationischen Verbindung **48** werden nahezu identische Messwerte beobachtet, welche für die Ionisierung somit keinen Effekt auf die Abstoßung der beiden Substituenten beschreiben (Tab. 12).

Der Abstand vom Silicium- und Selenatom zueinander konnte mit 250.6 pm bestimmt werden. Dies ist deutlich innerhalb der Summe ihrer Van der Waals Radien von zusammen 400 pm[70] und nur leicht über der Länge einer Einfachbindung von 232 pm.[83]
Gegenüber dem Atomabstand von 322.9 pm, welcher im neutralen mesitylsubstituierten Selan **43** zwischen dem Siliciumatom und dem Selenatom gemessen wurde, ist der Silicium-Selen-Abstand im kationischen **48** mit 250.6 pm um 22.4 % verkürzt. Diese geometrischen Parameter sprechen für eine Bindungsbildung innerhalb der Ionisierungsreaktion.

3.3.6 Auffälligkeiten in den NMR-Spektren im Methylgruppenbereich

Als Folge der Hydridtransferreaktion entstand Triphenylmethan, welches durch zwei Waschgänge mit Benzol entfernt wurde. Darauf wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet, deuteriertes Lösemittel aufkondensiert und die polare Phase in ein NMR Rohr überführt. Die Probe wurde sofort zur Messung ins NMR gebracht.
In einigen Fällen konnten für die Methylgruppen voneinander abweichende Spektren aufgenommen werden. Idealerweise werden für die Methylgruppen im ^{1}H und ^{13}C NMR zwei scharfe Singuletts erwartet. In den abweichenden Messungen wurden zwei breite bis ein scharfes Signal erhalten (Abb. 39, 40).

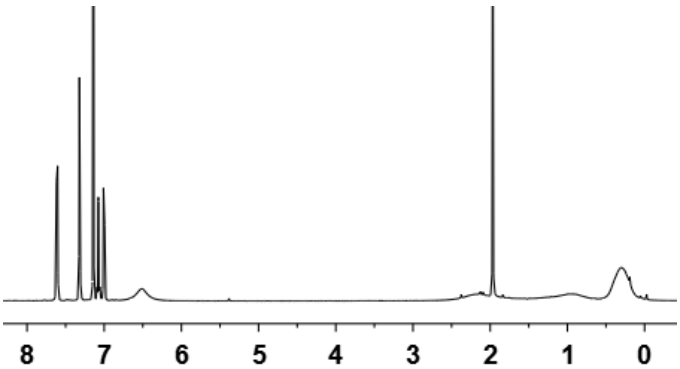


Abb. 39: ^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom mesitylselensubstituierten 49[$B(C_6F_5)_4$]. Die siliciumgebundenen Methylgruppensignale ergeben ein breites Signal bei $\delta(^{1}H)$ = 0.36.

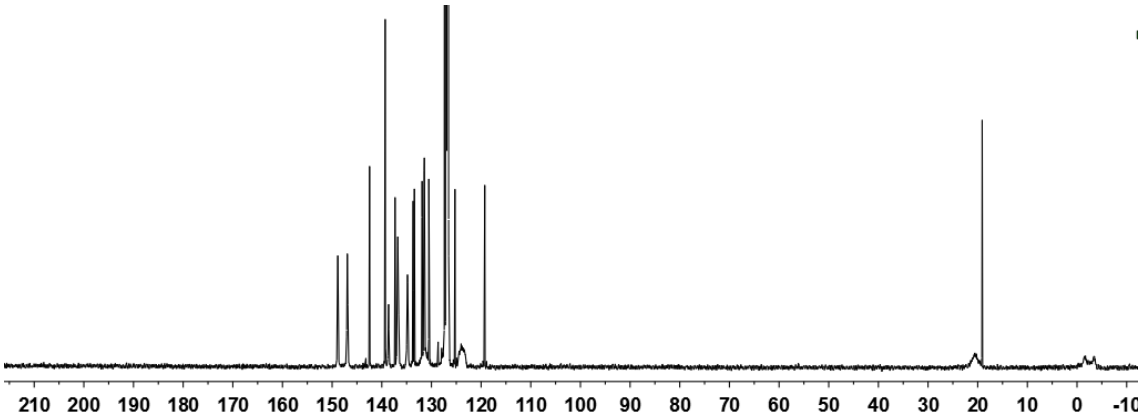


Abb. 40: ^{13}C NMR Spektrum (125.77 MHz, C_6D_6, 305 K) vom mesitylselensubstituierten 49[$B(C_6F_5)_4$]. Die Methylgruppensignale ergeben zwei breite Signale bei $\delta(^{13}C)$ = -2.4 und -0.6.

Die Überprüfung des Signalsatzes der Messung für breite Methylgruppen ergab, dass keine Abweichung von dem Signalsatz mit scharfen Methylgruppensignalen festzustellen ist, mit Ausnahme der Methylgruppensignale.

Mit fortschreitender Zeit fand eine Veränderung der Signale statt, ohne dass das Messgefäß geöffnet wurde. In der Zwischenzeit wurde es bei Raumtemperatur gelagert. In Abbildung 41 sind diese Veränderungen über die Zeit dargestellt.

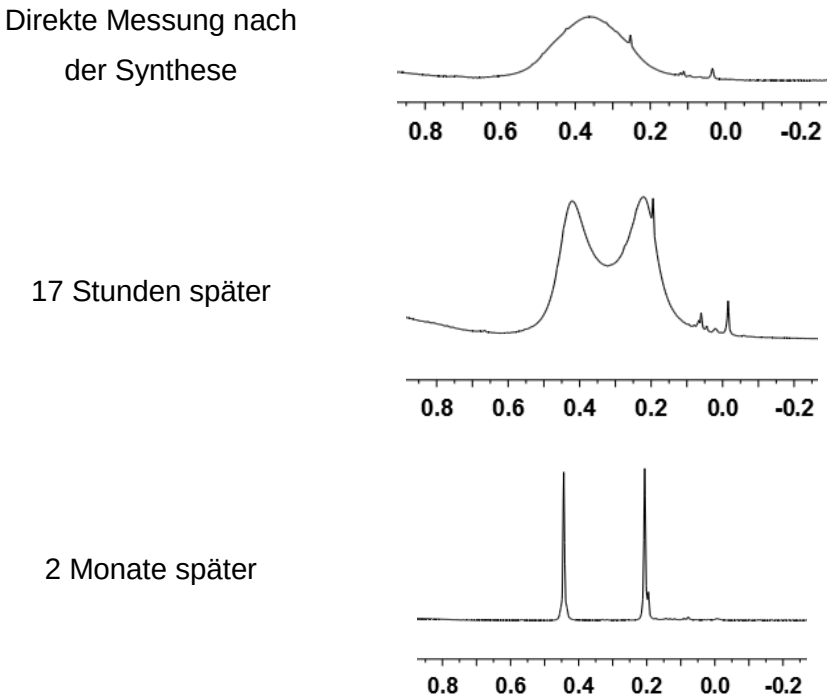


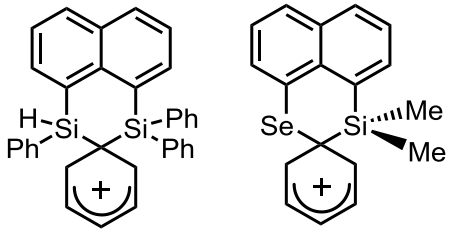
Abb. 41: ^{1}H NMR Spektren (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) vom mesitylselensubstituierten 49[$B(C_6F_5)_4$] über die Zeit, Bereich der Methylgruppen.

An der Probe mit dem Alter von 17 Stunden wurden anschließend Messungen mit verschiedenen Temperaturen im Bereich von 288 bis 333 K durchgeführt. Für die

Methylgruppensignale konnte dabei bis auf eine leichte Signalverbreiterung keine Änderungen festgestellt werden, vor allem kein Wiederauftreten einer Signalform, die zu Anfang erhalten wurde.

Es wurden mehrere Proben, welche zwei scharfe Signale für die Methylgruppen aufwiesen, bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen, um den Zustand zu erhalten, welcher zu einem breiten Signal für die Methylgruppen der siliciumgebundenen Methylgruppen führt. Diese Experimente führten allesamt nicht zum Ziel. Waren die Methylgruppensignale erst einmal zu zwei scharfen Singuletts ausgebildet, konnte keine Änderung mehr herbei geführt werden.

Die beiden scharfen Singuletts für die Methylgruppen ergeben sich aus der nicht vorhandenen Spiegelebene anhand der Naphthylebene. Die Phenylgruppe wird zu einer Seite der Ebene gedreht, sodass eine Methylgruppe davon beeinflusst wird und die gegenüberliegende unbeeinflusst ist.
Die breiten Signale, die für frische Proben gemessen werden, sprechen für eine Äquivalenz der Methylgruppen, bei der der Phenylring am Selenatom durch eine andere geometrische Anordnung keinen Einfluss auf sie ausüben kann. Die Symmetrie im Molekül muss demnach erhöht sein.
In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass sich das Areniumionen **51** statt eines Hydroniumions ausbildet, werden bei Disilylkationen Phenylgruppen statt Methylgruppen als Reste am Siliciumatom eingesetzt.[17] Ein strukturell ähnliches Areniumion **52** könnte sich aus dem Selenoniumion ausbilden, wenn der Phenylring, welcher am Selenatom gebunden ist, sowohl vom Selenatom als auch vom Siliciumatom koordiniert wird (Schema 39). Damit würde die *cis-trans*-Isomerie der Methylgruppen aufgehoben werden, sodass für beide nur ein Signal im ^{1}H und ^{13}C NMR Spektrum erhalten werden würde.



51 **52**

Schema 39: Ein Disilylareniumion und das analog dazu aufgebaute Silylselanylareniumionen.

Es wäre möglich, dass sich zuerst die Areniumionstruktur **52** ausbildet, die sich anschließend in die bereits beschriebene Selenoniumionstruktur **48** umlagert.

Computerchemische Rechnungen haben ergeben, dass die Areniumionstruktur **52** mit E_{rel} = +78 kJ mol^{-1} , energetisch höher liegt als die Selenoniumionstruktur **48**.[86] Damit müsste die ^{77}Se NMR Verschiebung in der Areniumionstruktur abweichend von der Selenoniumionstruktur gemessen werden, errechnete Werte beziehen sich auf $\delta(^{77}Se)$ = 153 für die Selenoniumionstruktur **48** und $\delta(^{77}Se)$ = 324 auf die Areniumionstruktur **52**.[86] Auch für das C1'-Kohlenstoffatom des Phenylrings müssten abweichende Werte gemessen werden. Bei der Ionisation der neutralen Ausgangsverbindung zum Erhalt des Disilylareniumions **51** wird eine Hochfeldverschiebung des C1'-Kohlenstoffatoms von $\Delta\delta(^{13}C)$ = 40.8 gemessen.
Diese Annahmen wurden experimentell überprüft, indem eine Hydridtransferreaktion zur Synthese des phenylselensubstituierten **48** in deuteriertem Toluol bei -10°C durchgeführt und vermessen wurde. Bei einer Reaktionsführung mit niedrigen Temperaturen konnte der Zustand, in dem nur ein Signal für die Methylgruppen gemessen wird, deutlich länger beobachtet werden. Die ^{77}Se NMR Spektren wurden in Bereichen von $\delta(^{77}Se)$ = -450 bis 1900 gemessen. Es konnte jedoch nur das bereits bekannte Signal von $\delta(^{77}Se)$ = 248.1 erhalten werden. Auch für das C1'-Kohlenstoffatom konnte wie bereits gemessen nur das Signal $\delta(^{13}C)$ = 124.0 erhalten werden. Demnach kann ausgeschlossen werden, dass sich das Areniumion ausbildet.

Bei anderen silylkationischen Systemen wurden Addukte mit dem Tritylkation beobachtet.[61] Das zentrale Kohlenstoffsignal des Tritylkations erfährt dabei eine starke Hochfeldverschiebung. Die Adduktbildung des Selenoniumions **48** mit dem Tritylkation würde zu einer geänderten Molekülsymmetrie führen, welche zur Aufhebung der chemischen Inäquivalenz der siliciumgebundenen Methylgruppen führen könnte. Allerdings würden sich im Spektrum die neuen Signale für das als Addukt vorliegende Tritylkation detektieren lassen. Es lässt sich zwischen dem Selenoniumion **48** mit zwei Signalen für die Methylgruppen und der Struktur mit einem breiten Signal für die Methylgruppen außerhalb des Messbereichs der Methylgruppen jedoch keinerlei Änderungen feststellen. Die aufgenommenen Spektren sind in jeder Hinsicht identisch. Eine Adduktbildung mit dem Tritylkation kann somit ausgeschlossen werden.

Der Grund für das Auftreten eines Signals für die Methylgruppen und später Aufspalten in zwei Signale kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die Umwandlung von einem in zwei Signale findet über die Zeit automatisch statt, eine Umkehrung konnte bisher nicht gefunden werden.

Es kann angenommen werden, dass sich zuerst ein kinetisches Produkt bildet, dessen genaue Struktur hier nicht erläutert werden kann. Dieses kinetische Produkt wandelt sich mit der Zeit in das thermodynamische Produkt um, welches über NMR Spektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse ausführlich untersucht werden konnte.

3.3.7 Chalcogensubstituierte Silylkationen in der C-F Aktivierung

Für die Untersuchung der chalcogensubstituierten Silylkationen als geeignete katalytische aktive Spezies in der Hydrodefluorierungsreaktion wurden zunächst Testreaktionen durchgeführt. Dafür wurde eine kleine Menge (0.026 mmol) des schwefelsubstituierten **47**[$B(C_6F_5)_4$] synthetisiert und sollte anschließend mit der zwölffachen Menge an Fluoralkan umgesetzt werden. Bei einer stöchiometrischen Umsetzung kann nur ein Äquivalent Fluoralkan umgesetzt werden, bei einer katalytischen Umsetzung können zwei und mehr Äquivalente umgesetzt werden. Die Umsetzung wird dabei per ^{19}F NMR Spektren untersucht, in denen sowohl das verbleibende Fluoralkan, als auch das entstehende Triethylsilylfluorid gemessen werden können.

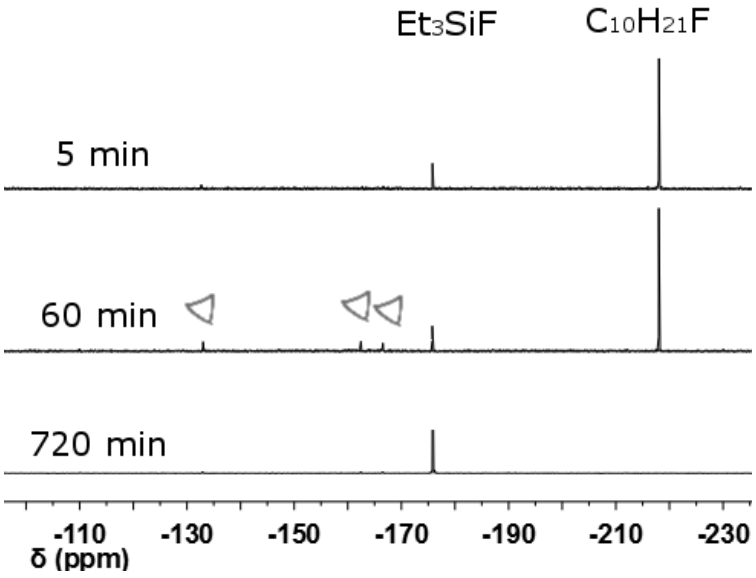


Abb. 42: Verlauf einer Hydrodefluorierungsreaktion des schwefelsubstituierten 47[$B(C_6F_5)_4$], gemessen anhand deren ^{19}F NMR Spektren (470.27 MHz, $CDCl_3$, 305 K) über die Zeit; $CDCl_3$ mit Wasseranteil. Die mit Dreiecken markierten Signale sind $[B(C_6F_5)_4]^-$.

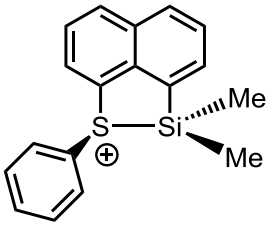
Das Fluordecan wurde als Lösung in Et_3SiH auf 0°C gekühlt zum Katalysator gegeben und in drei Zeitintervallen nach Probennahme vermessen. Um eine

Weiterreaktion der Probe im Deuterochloroform zu verhindern, wurde dies vorher mit Wasser angereichert, welches die Silylkationen hydrolysiert und damit inaktiviert. In Abb. 42 sind die Zeitintervalle 5 min, 60 min und 720 min dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass die Reaktion bereits nach 5 Minuten einiges an Et_3SiF gebildet hat. Nach 720 min ist die Umsetzung vollständig. Die katalytische Fähigkeit für die Hydrodefluorierungsreaktion ist somit bestätigt.

Diese Reaktion wurde für das tellursubstituierte **50**[$B(C_6F_5)_4$] wiederholt, wobei die gleichen Ergebnisse erhalten wurden.

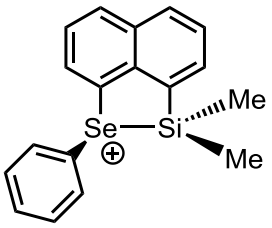
Darauf wurden umfassende TON-Messungen für alle vier Kationen durchgeführt, analog zu der Methode in Abschnitt 3.1.3 beschrieben (Tab. 13).

Tab. 13: Turn Over Numbers der Hydrodefluorierungsreaktion von Fluoralkanen, katalysiert durch chalcogenstabilisierte Silylkationen



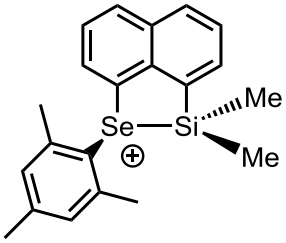
47

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	124
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	23
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	28
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	7



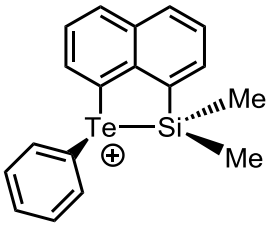
48

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	109
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	3
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	3
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	0.2



49

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	52
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	5
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	18
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	0.5



50

Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	13
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	8
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	0.4
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	0.2

Die Katalyse mit den Boratsalzen der chalcogensubstituierten Silylkationen und dem Substrat Fluordecan erzielten in allen Fällen die höchste Anzahl an gemessenen Zyklen. Dabei wird mit steigender Elementmasse des Chalcogenatoms eine fallende Zyklenanzahl gemessen. Für das schwefelsubstituierte **47**[$B(C_6F_5)_4$] wurde die zehnfache Anzahl an Katalysezyklen im Vergleich zum tellursubstituierten **50**[$B(C_6F_5)_4$] gemessen. Für das phenylselensubstituierte **48**[$B(C_6F_5)_4$] konnte die doppelte Zyklenanzahl gemessen werden als für das mesitylselensubstituierte **49**[$B(C_6F_5)_4$]. Die Erhöhung des sterischen Anspruches am Chalcogenatom senkt demnach die katalytische Aktivität. Die Zyklenanzahlen unterscheiden sich zwischen den schwefel- und selensubstituierten Silylkationen **47**[$B(C_6F_5)_4$] und **48**[$B(C_6F_5)_4$] kaum, während für das tellursubstituierte Silylkation **50**[$B(C_6F_5)_4$] eine deutlich geringere TON ermittelt wurde. Die Affinität zum Fluoratom des Fluoralkans geht der Grundannahme nach vom Silylkation aus. Im Falle des Tellurs könnte es zu einer Konkurrenz bei der Fluoraffinität aufgrund des Inert-Pair-Effekts kommen, welche die Aktivität als Katalysator schwächt.
Das Substrat Trifluortoluol wird von den chalcogensubstituierten Silylkationen deutlich schlechter angesprochen, als das Substrat 1-Fluordecan. In den bisher diskutierten Katalysezyklen von Ozerov und Lühmann wurde die Bildung von Carbeniumionen, bzw. als Addukt angelagerte Carbeniumionen diskutiert. Bei einem solchen Mechanismus wird das Substrat Trifluortoluol bevorzugt gegenüber dem Substrat Fluordecan, da das bei der Defluorierung von Trifluortoluol ausgebildete Carbeniumion über den Aromaten besser stabilisiert wird, als das primäre Carbeniumion, welches sich aus dem 1-Fluordecan bei der Defluorierung intermediär bildet. Die gegenteiligen Beobachtungen deuten auf einen anderen Mechanismus hin, bei dem weder ein Carbeniumion, noch ein Carbeniumionaddukt gebildet wird.

Mit dem Carborananion $[CB_{11}H_6Br_6]^-$ als Gegenion zu den chalcogensubstituierten Silylkationen werden nur geringe TON erreicht. Es konnte beobachtet werden, dass die Löslichkeit der Carboransalze im Reaktionsmedium nicht ausreicht, um eine Suspension zu bilden. Die Carboransalze werden als Feststoffe mit einer kleinen Oberfläche erhalten. Anhand des schwefelsubstituierten **47**[$CB_{11}H_6Br_6$] kann gezeigt werden, dass der Trend, das einfach fluorierte Substrat besser als das dreifach substituierte umzusetzen, weiterhin beobachtet werden kann.

Durch den Einsatz einer Chalcogenylgruppe als Donor, benachbart zur silylkationischen Gruppe, kann der Katalysator modifiziert werden. Die TON, die für

das schwefelsubstituierte **47**[$B(C_6F_5)_4$] und das phenylselensubstituierte **48**[$B(C_6F_5)_4$] beim Einsatz des Substrats Fluordecan erhalten werden, übersteigen die Werte entsprechend der Messungen für die $[B(C_6F_5)_4]^-$ Salze der Silyl- und Germylhydroniumionen **8**, **33**, **32** und **39**. Demnach kann im direkten Vergleich entweder die Aktivität oder die Stabilität durch den Einsatz eines Chalcogendonors gesteigert werden.
Die Hydroniumionen zeigen eine höhere Zyklenzahl bezüglich des Umsatzes des dreifach fluorierten Substrates Trifluortoluol. Es konnte demnach nicht nur die Aktivität in einer Hinsicht gesteigert werden, sondern auch eine eingeschränkte Substratselektivität erzeugt werden, der sich auch über einen anderen Mechanismus äußert.

3.3.8 Diskussion eines Mechanismus für die C-F Aktivierung mit chalcogensubstituierten Silylkationen

Die mechanistischen Vorstellungen für den Katalysezyklus, die für die Hydroniumionen bereits diskutiert wurden, können für die chalcogenstabilisierten Silylkationen keine analoge Anwendung erfahren. Strukturell sind die Verbindungen stark unterschiedlich und auch die Substrate werden nicht in gleicher Weise angesprochen, wie bei der Ermittlung der TON beobachtet wurde.

Die Gruppe um Oestreich hat einen schwefelsubstituierten Rutheniumkatalysator in der C-F Bindungsaktivierung untersucht, welcher als schwefelstabilisiertes Rutheniumkation beschrieben werden kann (Siehe Kapitel 1.3.2).[50] Dieses Strukturelement ähnelt dem der chalcogenstabilisierten Silylkationen. Der von Oestreich vorgeschlagene Katalysezyklus soll als Vorlage für die Diskussion um einen Mechanismus für die chalcogenstabilisierten Silylkationen dienen.

In Analogie dazu wird der gleiche Mechanismus mit den chalcogensubstituierten Silylkationen als Hypothese formuliert (Abb. 40).

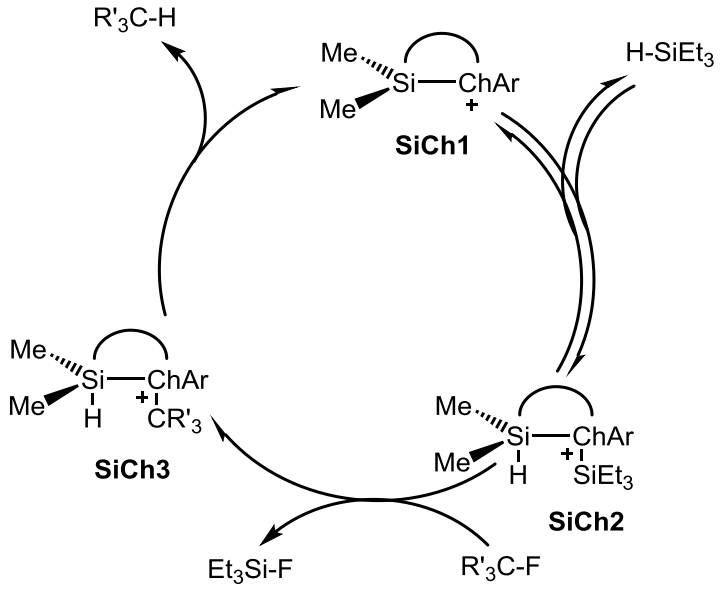


Abb. 40: Hypothese zum Mechanismus der Si-Ch-katalysierten Hydrodefluorierungsreaktion auf Basis von Oestreich.[50]

Analog zum Mechanismus von Oestreich würde sich bei Zugabe eines Hydrosilans zum chalcogenstabilisierten Silylkation **SiCh1** das Hydrid des Hydrosilans auf die silylkationische Gruppe übertragen. Dabei bildet sich aus dem chalcogensubstituierten Silylkation ein neues Hydrosilan, während sich das entstehende Triethylsilylkation an das Chalcogenatom anlagert und die Struktur **SiCh2** ausbildet. Bei Zugabe eines Fluoralkans überwiegt die Fluorophilie des neuen Silylkations gegenüber seiner Chalcogenophilie und es verlässt als Fluorsilan den Zyklus. Der Kohlenstoffrest des Alkans lagert sich darauf als chalcogenstabilisiertes Carbokation am Chalcogen an unter Ausbildung von **SiCh3** und bildet unter Hydridtransferreaktion die katalytisch aktive Spezies **SiCh1** zurück.

Die Arbeitsgruppe um Oestreich hat diesen Mechanismus in Einzelschritten untersucht und konnte das schwefelstabilisierte Silylkation analog zu **SiCh2** NMR spektroskopisch nachweisen. Um den Zyklus anhand der chalcogenstabilisierten Silylkationen zu untersuchen, müssen ähnliche Versuche zur Darstellung der Einzelschritte durchgeführt werden, die in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden konnten. Aufgrund der Formulierung eines Carbeniumionaddukts **SiCh3** ist die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Katalysezyklus eine nahe Beschreibung für den Mechanismus liefert, eher gering.

Sollten sich in künftigen Untersuchungen keine Hinweise auf den vorgeschlagenen Mechanismus (Abb. 40), welcher sich an jenem von Oestreich orientiert, finden lassen, kann ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen werden (Abb. 41).

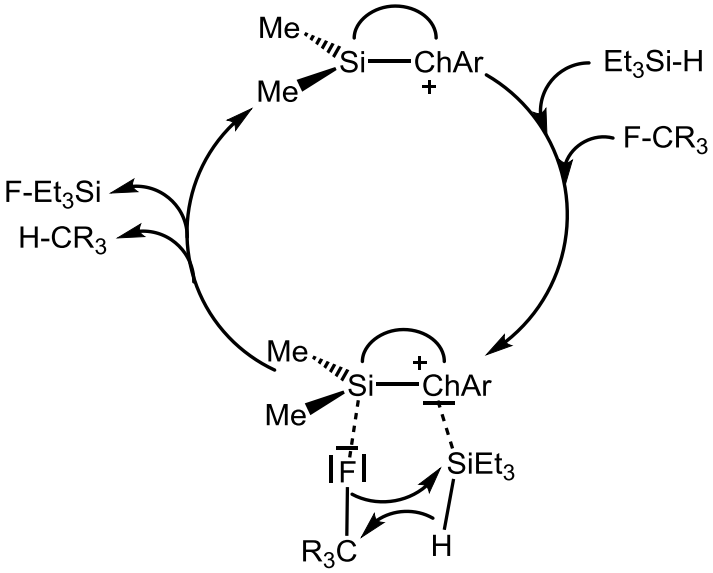


Abb. 41: Alternative Hypothese zum Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion der chalcogenstabilisierten Silylkationen. Dargestellt ist eine Anlagerung der Substrate mit folgendem konzertierten Hydrid-Fluoridaustausch.

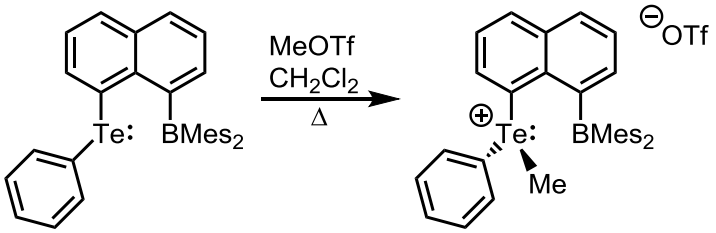
Der alternative Mechanismus verzichtet auf die Darstellung eines freien oder als Addukt angelagerten Carbeniumions. Die Substrate Fluoralkan und Triethylsilan werden gleichzeitig an den Katalysator angelagert, wobei die Fluorophilie des Silylkations bedingt, dass das Fluoralkan über das Fluorid angelagert wird, während das neutrale Silan aufgrund seiner Chalcophilie an das freie Elektronenpaar des Chalcogenatoms angelagert wird. Das Hydrid steht dabei zum α-Kohlenstoffatom des Alkans gerichtet. Durch die Anlagerung des Fluorids an das stark *Lewis*saure silylkationische Zentrum wird die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Fluoratom geschwächt. Auch die Bindung zwischen dem neutralen Siliciumatom und seinem Hydrid wird durch die Anlagerung des Siliciumatoms an das Chalcogenatom geschwächt. Daher kann in diesem Zustand ein konzertierter Austausch im Sinne einer σ-Bindungsmetathese stattfinden, in dem das Hydrid zum Kohlenstoffatom wandert und das Fluorid an das neutrale Siliciumatom wandert. Das Fluorsilan und das Alkan verlassen den Zyklus, womit sich die katalytische aktive Spezies zurückbildet.

3.3.9 Die Reaktion von 1-Chalcogen-8-silylnaphthalinen mit Methyltriflat

Die Gruppe um Gabbaï hat eine bidentate *Lewis*säure aus der Gruppe der *peri*-substituierten Naphthaline synthetisiert und untersucht.[87] Die funktionellen Gruppen,

die für die *peri*-Position ausgewählt wurden, sind eine Borylgruppe, die als Gruppe-13-Elementbaustein von sich aus *Lewis*sauer ist, sowie eine Telluroniumgruppe. Die dreifach koordinierte, positiv geladene Tellureinheit zählt ebenso zu den *Lewis*säuren. Ziel der Arbeit war es, eine Verbindung zu synthetisieren, die in protischem Lösemittel eingesetzt werden kann und eine besonders hohe Affinität hat, kleine toxische Anionen zu binden. Der Schwerpunkt wurde hier vor allem auf Fluoridionen gesetzt. Es wurde weiterhin die Frage formuliert, ob die Stabilisierung der Borylgruppe durch die *Lewis*saure Telluroniumgruppe auch im ionischen Zustand weiter gegeben ist, welches bestätigt werden konnte.

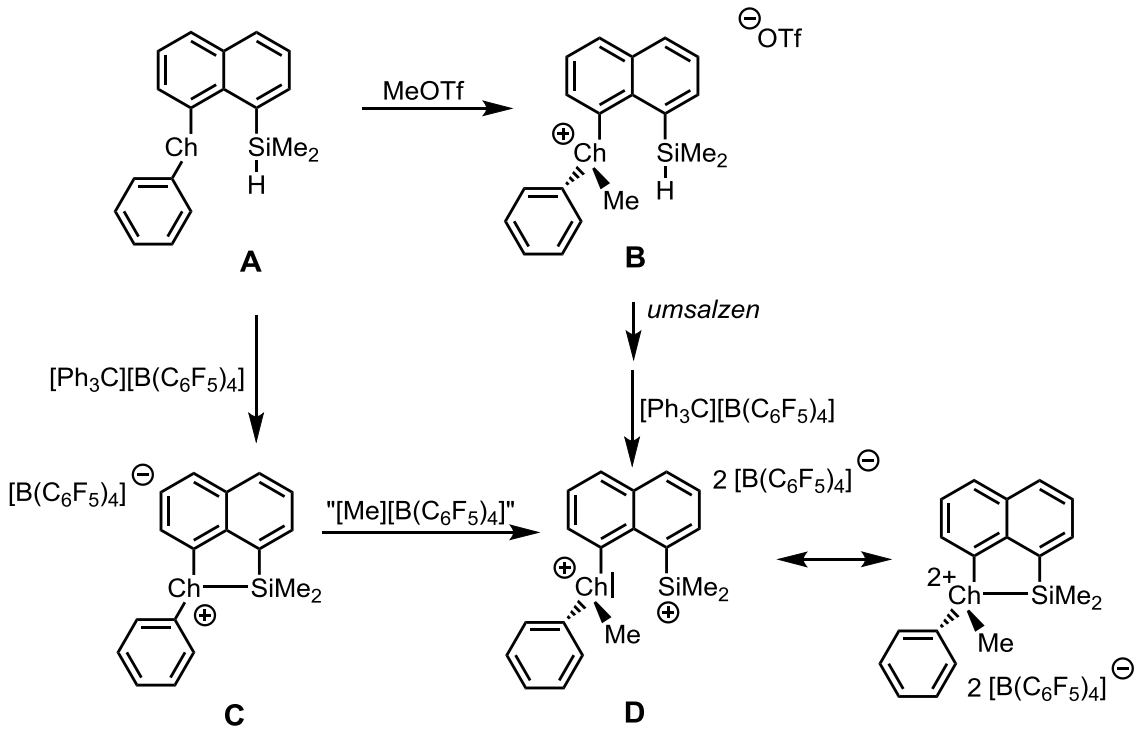
Das Telluroniumion wurde ausgehend von einem Tellan dargestellt, das mit Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat) in Dichlormethan methyliert wurde (Schema 42).



53 **54**

Schema 42: Die Methylierung und damit Ausbildung einer bidentaten *Lewis*säure durch Einsatz von Methyltriflat.[87]

Das tellurstabilisierte Silylkation **50** ist isolobal zum boranstabilisierenden Telluroniumion **53**. Das Strukturmotiv, das analog zum borsubstituierten **54** durch Reaktion mit Methyltriflat entstehen würde, wäre eine dikationische Verbindung, welche eine niedrigere Stabilität und eine durch die schwächere Donorwirkung des Chalcogenatoms verursachte höhere Reaktivität als die bisher dargestellten chalcogenstabilisierten Silylkationen aufweisen würde. Außerordentlich labil wäre vor allem die Methylgruppe gebunden. Auch hier wäre von Interesse, ob das freie Elektronenpaar am kationischen Chalcogenatom in der Lage ist, die silylkationische Gruppe weiterhin zu stabilisieren. Die Synthese einer dikationischen, methylierten Verbindung wäre über zwei Zwischenstufen möglich (Schema 43).



Schema 43: Zwei Syntheserouten zur Darstellung eines methylierten Chalcogoniumsilylkations. Das [Me][B(C_6F_5)$_4$] ist schematisch in Anführungsstrichen dargestellt, da es in dieser Form nicht eingesetzt werden kann.

Eine besondere Feinheit in der Synthese des Dikations mit einem Silylkation statt eines Borats ist die geringe Akzeptanz des Silylkations gegenüber verschiedenen Anionen. So ist es wahrscheinlich nicht möglich, ein Triflatanion zu verwenden, da das Silylkation mit diesem unter Esterbildung reagieren würde. Bei der Syntheseroute von der Neutralverbindung A zum Telluroniumtriflat B muss vor der anschließenden Hydridtransferreaktion zum Erhalt des Silylkations D eine Umsalzung stattfinden, in der das Triflatanion gegen ein nicht koordinierendes perfluoriertes Arylborat ausgetauscht wird. Eine Möglichkeit wäre, Lithiumperfluorarylborat zu verwenden, um das entstehende Lithiumtriflat zu entfernen. Das Telluroniumion B stünde darauf als Perfluorarylboratsalz zur Verfügung und könnte per Hydridtransferreaktion in das Telluroniumsilylkation D überführt werden.

Eine andere mögliche Syntheseroute wäre, mit der Hydridtransferreaktion zu starten und das Silylkation C zu erhalten. Das Silylkation müsste darauf mit einem Methylierungsreagenz umgesetzt werden, welches ein nicht koordinierendes Anion statt einem Triflatanion enthält. Theoretisch wäre ein Reagenz wie [Me][B(C_6F_5)$_4$] optimal, da es ein Methylkation und ein weiteres Boratanion liefert. Das [Me][B(C_6F_5)$_4$] wurde bisher noch nicht dargestellt, jedoch konnte eine Reihe an carboranstabilisierten Methylkationen von der Arbeitsgruppe um Reed nachgewiesen werden.[88]

$$[Et_3Si][CHB_{11}Cl_{11}] + [Me][O_3SCF_3] \longrightarrow [Me][CHB_{11}Cl_{11}] + [Et_3Si][O_3SCF_3]$$

Schema 44: Die Synthese eines Methylcarboransalzes.[88]

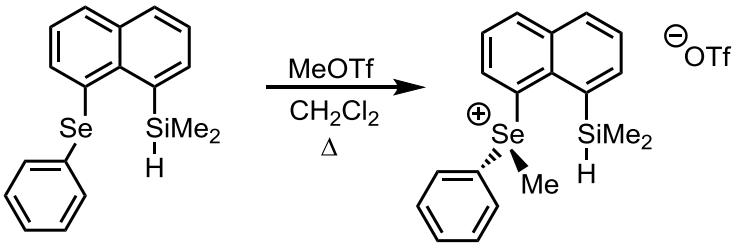
Ein Triethylsilylcarboran wurde mit Methyltriflat zu Triethylsilyltriflat und Methylcarboran umgesetzt (Schema 44). Die Reaktivität des Methylcarborans ist sehr hoch und so greift es Lösemittel wie Hexan unter Hydridabspaltung und Methanbildung an. Das Methylcarboran muss daher in situ erzeugt und mit dem Substrat zur Reaktion gebracht werden. Als Lösemittel eignen sich dabei reaktionsträge Verbindungen wie Hexafluorbenzol.

Die Carboransalze der chalcogenstabilisierten Silylkationen weisen eine schlechte Löslichkeit auf. Es ist daher zu prüfen, ob Mischungen beider Anionen verwendet werden können oder ob eine Reaktion mit jeweils einer Anionensorte durchgeführt werden kann. Als alternatives Anion ließe sich das aminierte *closo*-Borat $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ einsetzen, welches im Gegensatz zum vollständig halogenierten Derivat durch den Beitrag der Methylgruppen an der Ammoniumgruppe eine geringere Ladung und eine höhere Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweist.[89]

Ungeklärt ist allerdings, ob das stabilisierte Silylkation C in Gegenwart des Triflatanions stabil ist oder ob ein kovalent gebundenes Silyltriflat gebildet wird. Im Falle der Reaktion zum Dikation D würde sich der Donoreffekt des Chalcogens auf das Silylkation mit großer Wahrscheinlichkeit verringern, wenn nicht sogar komplett aufheben. Wäre das Molekül D ohne existierenden Chalcogendonor stabil, würde sich unter diesem Umstand ein Addukt zwischen Silylkation und dem Triflatanion ausbilden. Ist die Donorfähigkeit des Chalcogenatoms auf das Silylkation zu gering, so ist die Wahrscheinlichkeit jedoch höher, dass die Stabilität des Moleküls selbst nicht ausreicht und die Frage nach Akzeptanz des Anions damit nicht gestellt werden muss. Es wäre daher denkbar, dass bei der Reaktion von C zu D weiterhin das Methyltriflat Einsatz finden kann, sowie dass ein Umsalzen von B zu D gar nicht notwendig ist.

Um den Einfluss der methylierten Chalcogengruppe auf die Silangruppe zu untersuchen, wurde die Reaktionsroute von A nach B und bei Erfolg weiter nach D ausgewählt. Aus den vier neutralen Chalcogensilanen wurde das phenylselanylsubstituierte **42** ausgewählt, da es im Gegensatz zur Schwefelverbindung NMR spektroskopisch untersuchbar und im Gegensatz zur Tellurverbindung selektiver synthetisierbar ist.

Das phenylselanylsubstituierte **42** wurde in Dichlormethan mit Methyltriflat versetzt und über Nacht zum Sieden erhitzt (Schema 45).



42 **55**

Schema 45: Reaktion des Selans 42 mit Methyltriflat.

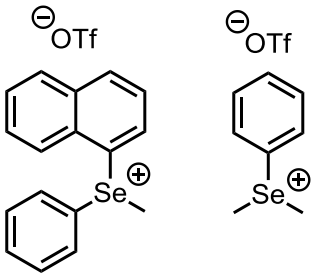
Die zuerst gelbe Lösung färbte sich über Nacht blau. Das Lösemittel wurde entfernt und ein blaues, hoch viskoses Öl zurück behalten. Es wurden NMR spektroskopische Untersuchungen aller messbaren, enthaltenen Kerne durchgeführt.

Im ^{1}H NMR Spektrum wurde kein Signal für die Hydrosilangruppe erhalten. Es befinden sich einige signifikant intensive Signale im Aliphatenbereich, dafür eine große Bandbreite an Signalen im Aromatenbereich. Dies deutet auf ein größeres Produktspektrum und eine geringe Selektivität der Reaktion hin.

Im ^{29}Si NMR Spektrum befinden sich drei Signale bei δ(^{29}Si) = -19.2, 2.2 und 0.0 in fallender Intensität. Das Signal bei δ(^{29}Si) = 0.00 deutet darauf hin, dass der Silylrest methyliert wurde und $SiMe_4$ entstanden ist. Das Signal bei δ(^{29}Si) = -19.2 deutet auf ein neutrales Silan hin, was durch das ^{1}H NMR Spektrum jedoch nicht bestätigt werden kann. Trimethyl-1-naphthylsilan kann als entstandenes Produkt aufgrund seiner Verschiebung von δ(^{29}Si) = -3.6[90] ebenso ausgeschlossen werden. Die beiden übrigen Siliciumsignale bleiben somit ungeklärt.

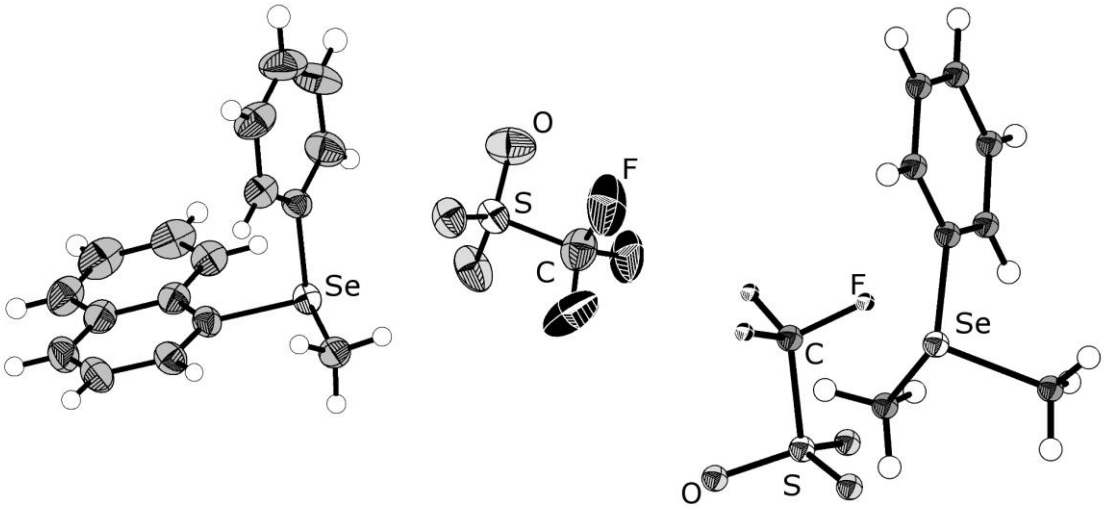
Im ^{77}Se NMR Spektrum wurden ebenfalls drei Signale erhalten. δ(^{77}Se) = 352.2, 354.4 und 391.5 alle mit nahezu gleicher Intentität. Das mittlere Signal liegt damit nahe beim Literaturwert für 1-Naphthylphenylselan, welcher mit δ(^{77}Se) = 354.2 angegeben wird.[91] Die übrigen Signale können nicht anhand der NMR Spektren zugeorndnet werden.

Nach wenigen Tagen konnten aus dem blauen Öl Kristalle erhalten werden. Es lagen zwei verschiedene Kristallformen vor, welche beide einer Röntgenstrahlbeugungsanalyse unterzogen werden konnten.



56 **57**

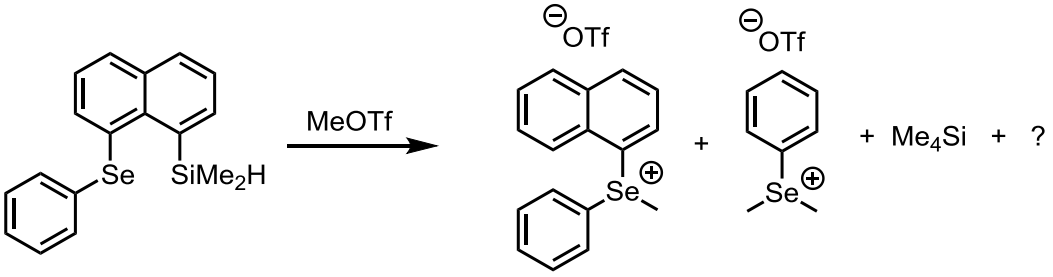
Die Röntgenstrahlbeugungsanalyse ergab zwei Salze. Das Methyl-1-naphthylmethylselenoniumsalz **56** der Methynsulfonsäure und das Dimethylphenylselenoniumsalz **57** der Methansulfonsäure (Abb. 43).



56 **57**

Abb. 43: Asymmetrische Einheiten der Salze 56 und 57 im Kristall. Die thermischen Auslenkungsellipsiode sind mit 75% Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome.

Die Methylierung durch das Methyltriflat ist demnach möglich, aber nicht unter Erhalt des postulierten Produkts. Es wird sowohl die Silylgruppe als Tetramethylsilan, als auch die Selanylgruppe als Selenoniumion abgespalten, sodass eine ganze Bandbreite an verschiedenen Reaktionsprodukten entsteht (Schema 46).



42 **56** **57**

Schema 46: Produktbildung bei der Methylierung vom Silan 42.

Ein besonders signifikanter Verschiebungsunterschied wie bei der Bildung eines selenstabilisierten Silylkations wird bei der Methylierung nicht erwartet. Bei der Telluroniumbildung des neutralen borsubstituierten Tellans **53** zum methylierten Kation **54** wird eine Verschiebung von $\Delta\delta(^{125}Te)$ = 14 bzw 31, je nach Stereoisomer, ins Tieffeld gemessen. Im Falle der siliciumsubstituierten Selenverbindung wird für die Neutralverbindung **42** $\delta(^{77}Se)$ = 397.1 gemessen. Würde die kationische Verbindung **55** erhalten werden, würde der erhaltene Wert $\delta(^{77}Se)$ = 391.5 am ehesten als Produktsignal interpretierbar sein. Der Verschiebungsunterschied ist hier jedoch Richtung Hochfeld und nicht wie beim Telluroniumion Richtung Tieffeld detektiert worden. Zudem gibt es keine weiteren Hinweise darauf, dass sich das Produkt **55** gebildet haben könnte.

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist die selektive Methylierung des Selenatoms nicht bevorzugt. Es bildet sich eine ganze Reihe an Produkten, während das Silylselenoniumion **55** nicht dargestellt oder nicht detektiert werden konnte. Unter diesen Umständen konnte keine weitere Reaktion zum Dikation erfolgen.

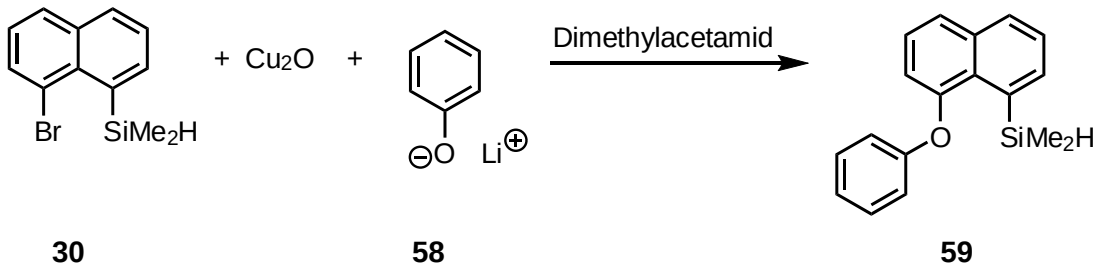
Die alternative Syntheseroute von A nach C und dann zu D wurde nicht durchgeführt.

3.3.10 Sauerstoff als Donor

Schwefel, Selen und Tellur sind in ihren Peroxidanaloga leicht zugängliche Reagenzien, die sich gut für den Einsatz in Salzmetathesen eignen. Diarylische Peroxide hingegen sind äußerst labile bis gar nicht existente Verbindungen. Diphenylperoxid ist einerseits sehr anfällig für die Protonierung, andererseits ist die homolytische Spaltung in zwei Radikale energetisch begünstigt, dass sich kaum von einer Barriere sprechen lässt.[92] Phenylether lassen sich durch eine Ullmannkondensation darstellen, wobei ein Arylhalogen und ein Arylalkohol mit Kaliumhydroxid und elementarem Kupfer bei 160 °C umgesetzt werden.[93] Dies sind sehr harte Reaktionsbedingungen und im Anbetracht dessen, dass arylisch gebundene Silylgruppen mit starken Mineralbasen abgespalten werden, eignet sich diese Reaktionsführung nicht. Bacon und Steward modifizierten die Reaktionsführung, sodass keine starke Mineralbase mehr benötigt wird. Statt Kupfer

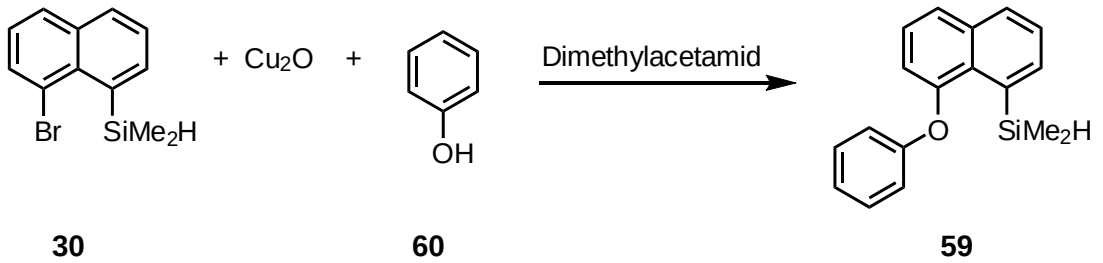
wird Kupfer(I)oxid verwendet und die Base wird entweder ganz weggelassen oder durch Natriumphenolat ersetzt.[94]

Aufgrund der besseren Darstellung von Lithiumphenolat **58** gegenüber Natriumphenolat wurde ersteres gewählt. Beide Reaktionen, einmal mit Lithiumphenolat und einmal mit Phenol, werden im Folgenden anhand des Edukts 1-(Dimethylsilyl)naphthalin vorgestellt (Schema 47).



Schema 47: Synthese des 59 nach Bacon und Steward mit Lithiumphenolat.

Die Edukte **30**, Kupfer(I)oxid und **58** wurden bei Raumtemperatur in Dimethylacetamid vorgelegt und die Suspension 18 h bei 166 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Probe zur GC-MS Analyse entnommen. Das Gaschromatogramm zeigt drei Naphthylspecies, Naphthalin mit 24%, 1-Bromnaphthalin mit 68% und 1-Phenoxylnaphthalin mit 8%. Die Abspaltung des Silylrestes dominiert die Reaktion gegenüber der Produktbildungsreaktion analog der Literaturbeschreibung ohne Silylgruppe. Da in der Vergangenheit in einigen Fällen die Spaltung der Si-C Bindung mit starken Laugen beobachtet werden konnte,[95] wurde die Reaktion mit Phenol ebenfalls durchgeführt (Schema 48).



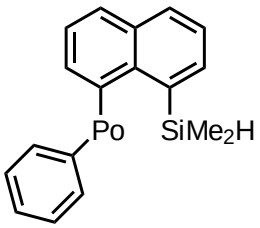
Schema 48: Synthese des 59 nach Bacon und Steward mit Phenol.

Es konnte ein umfangreiches Stoffgemisch erhalten werden, in dem ebenfalls in großem Maße die Abspaltung des Silylrestes festgestellt wurde, jedoch auch der Aufbau von 1,8-Di(dimethylsilyl)naphthalin. Mit einer Retentionszeit von 21.42 min und einem prozentualen Anteil von 1.44 % konnte das intendierte Produkt gefunden werden. Die Bildung von Naphthalin wurde nicht beobachtet. Das Produktspektrum

umfasst mehr als 15 Verbindungen, was diese Reaktion weder als selektiv, noch als effektiv zum Erhalt des gesuchten **50** beschreibt.

Die Reaktionsbedingungen sind auch im Falle der alkalifreien Reaktionen nicht für arylisch gebundene Silane geeignet. Da Sauerstoff als Donor keine als besonders erwarteten Eigenschaften gegenüber den übrigen Chalcogenen hat, wurde die Synthese nicht weiter verfolgt.

3.3.11 Polonium als Donor

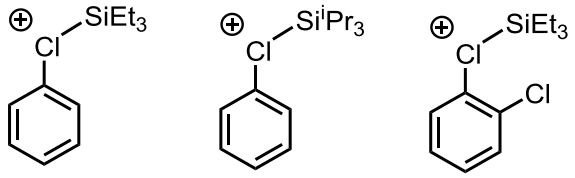


Das Isotop 209 des Poloniums hat einen Kernspin von ½ und würde sich daher sehr gut für NMR Untersuchungen eignen.[30] Wie auch bei Blei und Wismut feine strukturelle Unterschiede innerhalb einer Strukturreihe derselben Gruppe zu finden sind, dürfte dies ebenso für Polonium der Fall sein. Leider ist der Atomkern des Elements von nicht all zu großer Beständigkeit mit einer Halbwertszeit von 102 Jahren und kommt aus der Gruppe der Alphastrahler. Dies führt einerseits zu problematischer Handhabung mit diesem Stoff einem selbst gegenüber aufgrund seiner Radioaktivität, andererseits zur geringen Beständigkeit der aufgebauten Moleküle aufgrund des permanenten Beschusses der eigenen und benachbarten Substituenten mit Alphateilchen. Auch der finanzielle Aufwand ist nicht gering. Ein ungefährer Preis für Polonium 209 eines amerikanischen Herstellers ist 3200 $ für 1 µCi, was umgerechnet ca. 596 µg entspricht. Durch diesen vergleichsweise hohen Aufwand, ein poloniumsubstituiertes Naphthylsilan herzustellen, konnte eine experimentelle Durchführung nicht erfolgen.

3.4 Halogensubstituierte Silylkationen

3.4.1 Ein bromstabilisiertes Silylkation

Brom als Substituent am *peri*-substituierten Naphthylsystem neben einer silylkationischen Gruppe ist nicht nur synthetisch leicht zugänglich, da die vorausgehende Hydrosilanverbindung als Zwischenstufe bereits für eine Reihe anderer Verbindungen dieser Arbeit genutzt wurde. Brom stellt als Halogen mit drei freien Elektronenpaaren einen besonders elektronenreichen Donor dar, welcher aufgrund des Elektronegativitätsunterschied aber eine eher schwache Donorstärke aufweist. Dieser kann in der Übergangsmetallchemie jedoch nicht verwendet werden, da die C-X Bindung vom Übergangsmetallzentrum in einer oxidativen Addition gespalten wird.[29e] Dies ist der initiierende Schritt in zahlreichen Kreuzkupplungen. Es konnte jedoch für Silylkationen gezeigt werden, dass halogenorganische Verbindungen ohne Bindungsbruch an ein silylkationisches Zentrum anlagern können. So wurde in unserer Arbeitsgruppe von den zwei Chloroniumionen **61** und **62** berichtet,[62] sowie in der Arbeitsgruppe von Reed vom Chloroniumion **63**.[18]

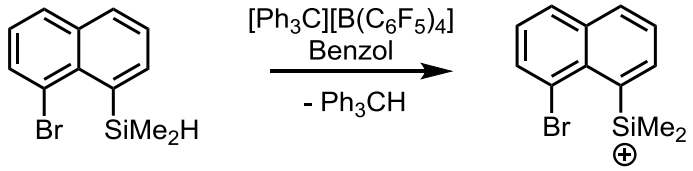


61 **62** **63**

Statt einem Areniumion bildet sich bei Einsatz von chlorierten Aromaten als Lösemittel ein Chloroniumion mit sterisch anspruchslosen Silylkationen. Im ^{29}Si NMR Spektrum wird das Signal der Chloroniumionen tieffeldverschoben. So wird $Et_3Si[Benzol]^+$ mit δ(^{29}Si) = 92.3 gemessen, $Et_3Si[Chlorbenzol]^+$ dagegen mit δ(^{29}Si) = 99.9. Der Strukturbeweis konnte mit **63** erbracht werden, welches als Salz mit dem $[CHB_{11}Cl_{11}]^-$ Anions als Kristall vermessen und charakterisiert werden konnte.[18] Daraus ist ersichtlich, dass ein direkter Kontakt zwischen dem Siliciumatom und einem der Chloratome besteht. In einer früheren Arbeit von Reed konnte eine Kristallstruktur von $[Et_3Si][HCB_{11}H_5Br_6]$ erhalten werden, in der ein Kontakt zwischen einem Bromatom des Anions und dem Silylkation besteht.[6] Unter der gegebenen Definition kann dieses Kontaktionenpaar zwar nicht als „Bromoniumion“ gesehen werden, da es als Addukt eine neutrale, beziehungsweise eine ylidische Verbindung darstellt. Die Interaktion zwischen dem Silylkation und dem Bromatom ist jedoch sehr ähnlich.

Ein intramolekular stabilisiertes Bromoniumion hat ein großes Potential, als schwach donorstabilisiertes Silylkation als katalytisch aktive Spezies in der Hydrodefluorierungsreaktion Einsatz zu finden.

Zum Erhalt eines bromstabilisierten Silylkations **64** wurde **30** einer Hydridtransferreaktion unterzogen (Schema 49).



30 **64**

Schema 49: Synthese des intramolekular stabilisierten Bromoniumions 64.

Die rotbraune Tritylsalzsuspension färbte sich während der Reaktion langsam schwarz unter Ausbildung des **64**. Die Suspension wurde mit Benzol gereinigt und darauf NMR spektroskopisch untersucht.

Das charakteristische Strukturmerkmal, das Produkt **64** als silylkationische Verbindung aufweist, ist die Verschiebung im ^{29}Si NMR Spektrums. Es ein einziges Signal bei δ(^{29}Si) = 95.0 erhalten. Damit ist **64** um Δδ(^{29}Si) = 108.3 tieffeldverschoben gegenüber der Neutralverbindung **30**. Diese starke Tieffeldverschiebung ist charakterisisch für Silylkationen. Im Vergleich zu den Ditetrylkationen mit δ(^{29}Si) = 50 – 60 und im Vergleich mit den chalcogensubstituierten Kationen mit δ(^{29}Si) = 45 – 55, ist das bromsubstituierte **64** mit δ(^{29}Si) = 95.0 stärker ins tiefe Feld verschoben. Das Kation **64** befindet sich mit dieser Verschiebung im Bereich der Chloroniumionen **61** (δ(^{29}Si) = 99.9) und **62** (δ(^{29}Si) = 103.3). Um eine Adduktbildung mit Benzol auszuschließen, wurde das **64** ein weiteres Mal synthetisiert, wobei als Lösemittel Toluol verwendet wurde. Wenn sich Solvenskomplexe ausbilden, wird die Verschiebung im ^{29}Si NMR Spektrum um ca. Δδ(^{29}Si) = 10 verschieden sein. Die Durchführung und Messung in Toluol brachte ein ^{29}Si NMR Signal von δ(^{29}Si) = 95.3 hervor. Der Verschiebungsunterschied ist mit Δδ(^{29}Si) = 0.3 so gering, dass eine Solvenskomplexbildung ausgeschlossen werden kann. Die Stabilisierung des silylkationischen Zentrums geschieht daher über den benachbarten Bromsubstituenten.

Im ^{1}H NMR Spektrum sind wie erwartet ein Signal für die Methylgruppe und sechs Signale für die aromatischen Wasserstoffatome erhalten worden. Bis auf eine kleine Signalgruppe bei δ(^{1}H) = -0.06 bis 0.37 sind keine nennenswerten Nebenprodukte

detektiert worden, sodass diese Messung darauf hinweist, dass es sich im eine sehr selektive Reaktion handelt. Im ^{13}C NMR Spektrum setzt sich dieser Trend weiter fort, auch hier befinden sich nur die erwarteten Methyl- und Aromatensignale, sowie ein sehr kleines breites Nebenproduktsignal im Verschiebungsbereich nahe des Nullpunkts.

Anhand der Verschiebungsunterschiede im ^{29}Si NMR Spektrum bezüglich des Tieffeldes lässt sich ableiten, dass die Donorfähigkeit des organisch gebundenen Bromatoms in der Verbindungsklasse der 1-Donor-8-silylkationischen Naphthaline schwächer als die der Chalcogenatome ist, sodass weniger Vierfachbindungsanteil seitens des Siliciumatoms besteht als bei den chalcogenstabilisierten Kationen.

Die katalytischen Fähigkeiten von **64** in der Hydrodefluorierungsreaktion wurden nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise untersucht. In diesem Fall wurden die Untersuchungen nur für das Substrat Trifluortoluol durchgeführt und auf die Messungen mit Fluordecan verzichtet. Diese Entscheidung ergab sich einerseits aus der guten Löslichkeit des Carboransalzes von **64** im Reaktionsmedium, welches sich zwar auch nicht vollständig löste, das zurückbleibende Salz aber eine sehr hohe Oberfläche besaß, wie sie im Falle der Ditetrylkationen auch beobachtet wurde. Dieser Unterschied deutet auf eine größere Oberfläche des Bodensatzes hin, sodass eine heterogene Katalyse problemloser stattfinden kann, als wenn sich ein zusammenhängender Bodensatz bildet. Bei der Zugabe von Trifluortoluol auf die Lösung war sofort eine stark exotherme Reaktion mit großer Hitzeentwicklung zu beobachten und bei weiterer Zugabe des Trifluortoluols entstand eine tiefrote Lösung, ebenso bei den siliciumsubstituierten Ditetrylkationen beobachtet (Tab. 14).

Tab 14: TON Bestimmung von 64 mit dem Substrat C_6H_5-CF_3

Anion	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	85
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	423

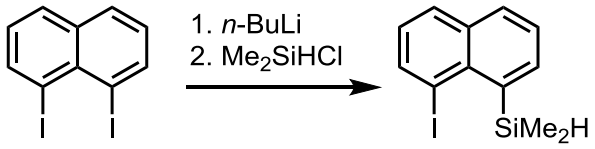
Der Höchstwert beträgt für **64** TON = 423 für das Carboransalz und TON = 85 für das Borat. Damit liegen die Werte für das Carboran deutlich höher als die bisher erhaltenen Werte für naphthylbasierte Silyl- und Germylkationen. Der zweithöchste Wert wurde für das Digermylkation **32** mit TON = 269 gemessen. Die TON des **64**$[B(C_6F_5)_4]$ mit TON = 85 wird vom Germylsilylkation **33** mit TON = 114 übertroffen.

Die höhere TON des **64**[$CB_{11}H_6Br_6$] im Vergleich zu den Ditetrylkationen deutet auf eine höhere Aktivität oder eine langsamere Zerfallsrate des Katalysators hin, die es von der katalytischen Aktivität hinsichtlich der Ditetrylkationen unterscheiden. Im Vergleich zu den chalcogenstabilisierten Silylkationen ergibt sich ein anderes Reaktionsprofil, das bereits hinsichtlich des Vergleichs zwischen den Hydroniumionen und den chalcogenstabilisierten Silylkationen mit Schwerpunkt auf Löslichkeiten und Selektivitäten diskutiert wurde. In diese Diskussion reiht sich das bromstabilisierte Silylkation auf Seiten der Hydroniumionen ein.
Ob die Donorstärke des Bromsubstituenten gegenüber den Chalcogensubstituenten stärker oder schwächer auf das Silylkation wirkt, kann nicht beantwortet werden. Dazu hätte es auch die TON Messungen mit Fluordecan als Substrat benötigt, welche dann mit denen der Chalcogene hätten verglichen werden können.

Es lässt sich ein Bromoniumion in die Reihe der halogenstabilisierten Silylkationen einreihen. Die Brom-Kohlenstoffbindung wird vom silylkationischen Zentrum nicht angegriffen und es bildet sich mit aromatischen Lösemitteln kein Solvenskomplex aus. Das erhaltene Bromoniumion zeigt in der C-F Aktivierung eine erhöhte katalytische Aktivität als Carboransalz gegenüber der Hydroniumionen und eine vergleichbare Aktivität als Boratsalz gegenüber der Hydroniumionen.

3.4.2 Versuche zur Darstellung eines iodstabilisierten Silylkations

Die Elektronegativität für Iod liegt mit $\Delta EN = 0.53$ niedriger als die des Broms. Damit handelt es sich bei Iod um einen schwächeren Donoren als bei Brom. Ein geringerer Donoreffekt auf das Silylkation könnte zu einer höheren Aktivität als Katalysator in der Hydrodefluorierungsreaktion führen.
Auf dem gleichen Syntheseweg des bromsubstituierten Kations **64** wurde ein Versuch unternommen, das iodsubstituierte Analogon zu erhalten. Dazu wurde 1,8-Diiodnaphthalin mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium und einem Äquivalent Dimethylchlorsilan umgesetzt (Schema 50).



65 **66**

Schema 50: Synthese der Vorläuferverbindung 66 für ein iodstabilisiertes Silylkation.

Das Rohprodukt wurde per GC-MS untersucht, laut dieser Messung ist die Umsetzung sehr selektiv (Abb. 44, links). Darauf wurde das Produkt wässrig mit Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. In einer anschließenden GC-MS Messung wurde festgestellt, dass ein neues Produkt entstanden ist (Abb. 44, rechts).

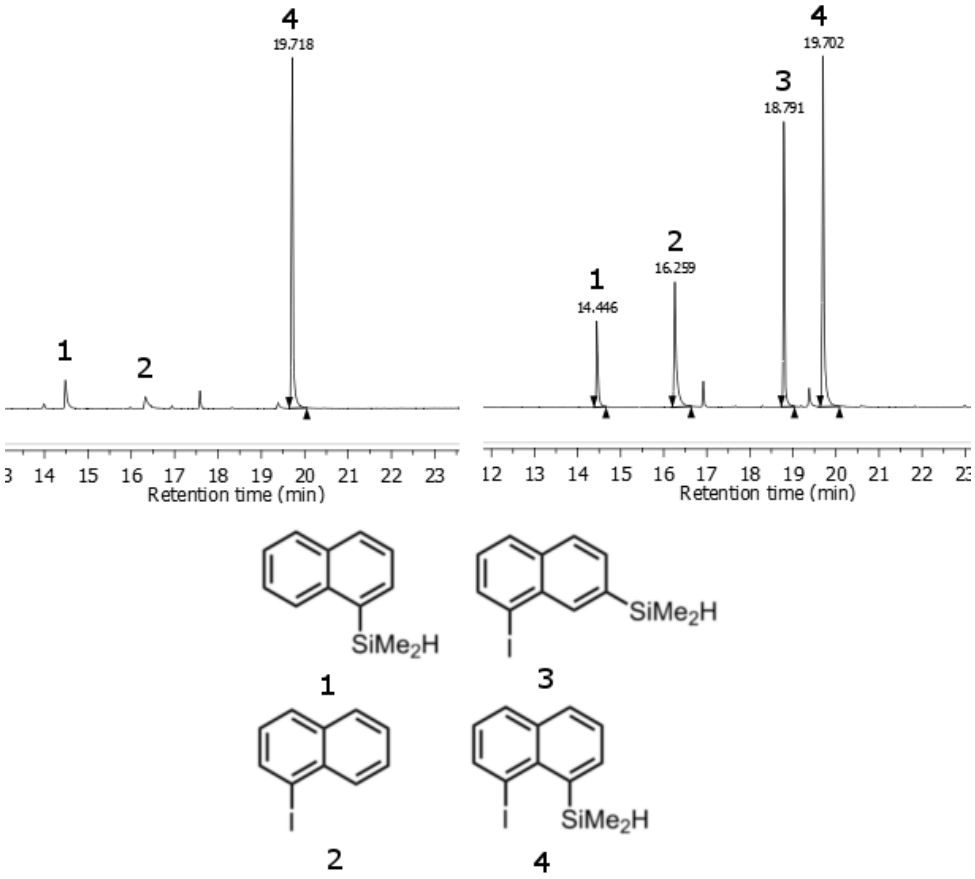


Abb. 44: GC-MS vor (links) und nach (rechts) der Aufarbeitung von 66.

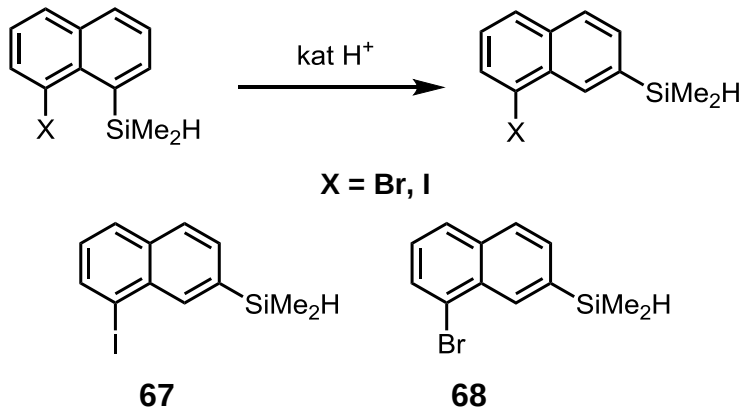
Nach der Aufreinigung befindet sich eine weitere Substanz mit einer Retentionszeit von 19 min in großen Mengen im Produktgemisch, welcher die gleiche Molmasse wie das Iodsilan **66** aufweist, jedoch neben der abweichenden Retentionszeit auch ein anderes Fragmentierungsmuster besitzt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der neuen Verbindung um ein Regioisomer handelt. Vom Rohprodukt existiert keine NMR-spektroskopische Messung, für die aufgereinigte Mischung hingegen wurden alle sinnvollen Kerne gemessen.

Wie schon die Auswertung der GC/MS spekren erwarten läßt, werden im ^{1}H NMR Spektrum drei Signale im charakteristischen Verschiebungsbereich für die Me_2Si-H Gruppen detektiert. Es werden die Signale δ(^{1}H) = 5.94 für das erwartete Produkt

66, δ(^{1}H) = 5.07 für das 1-Dimethylsilylnaphthalin und δ(^{1}H) = 4.77 für das nicht erwartete Regioisomer **67** erhalten.

Bei der Darstellung vom Bromsilan **30** kam es in der Vergangenheit immer wieder zu Problemen bezüglich einer Isomerisierung.[78] Diese Probleme werden im Folgenden auf die Iodverbindung **66** übertragen diskutiert.

Im ^{1}H NMR wird sowohl für das neue bromsubstituierte Regioisomer **68**, als auch für das iodsubstituierte **67** eine Verschiebung von δ(^{1}H) = 4.77 für Si-H gemessen. Im Aromatenbereich befindet sich in beiden Fällen im Tieffeldbereich ein auffälliges Singulett, für das bromsubstituierte **68** mit δ(^{1}H) = 8.74 und für das iodsubstituierte **67** mit δ(^{1}H) = 8.55. Dieses Singulett kann nur detektiert werden, wenn ein aromatisches Wasserstoffatom eine Umgebung ohne weitere Wasserstoffnachbarn besitzt. Dieses Strukturmuster ergibt sich, wenn die Silylgruppe von Position 8 auf Position 7 umlagert (Schema 51).



Schema 51: Isomerisierung durch katalytische Mengen an Protonen initiiert.

Die Hinweise legen nahe, dass die Umwandlung der 1,8-substituierten Verbindungen in die 1,7-substituierten Derivate durch Spuren von Protonen katalysiert wird.[96]

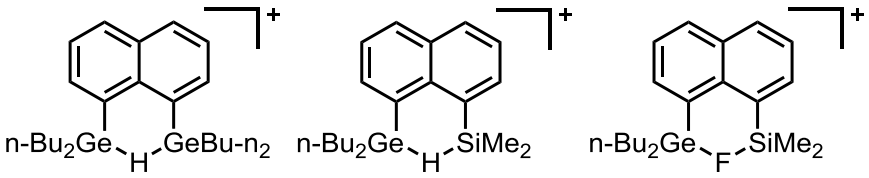
Im Falle des bromsubstituierten **30** konnte die Isomerisierung durch den Einsatz von Ammoniumchlorid bei der wässrigen Aufarbeitung und durch eine geringe Lagerzeit des Produkts umgangen werden. Beim iodsubstituierten **66** scheint die Isomerisierung eine geringere Aktivierungsbarriere zu haben, sodass sie schon bei sehr wenig Säure in großem Umfang stattfindet. Es wäre denkbar, bei der wässrigen Aufarbeitung eine schwach basische Pufferlösung zu verwenden. Auf eine säulenchromatographische Aufreinigung müsste eventuell ganz verzichtet werden. Da die Isomerisierung des iodsubstituierten **66** zum **67** sehr schnell von Statten geht, konnte die empfindliche Verbindung **66** nicht in ausreichender Reinheit

dargestellt werden, sodass eine anschließende Umsetzung zum Kation nicht möglich war. Der Einsatz des Stoffgemisches würde zu einer Mischung aus den verschiedenen kationischen Spezies bestehen, die ebenso nicht voneinander getrennt werden könnten.

Die Synthese des Kations wird dennoch nicht als unmöglich angesehen. Es könnte in Zukunft gelingen durch Auslassen des Reinigungsschritts der Säulenchromatographie und Verwendung von schwach basischen Pufferlösungen, das Synthon **66** in ausreichender Menge darzustellen und rasch zur kationischen Verbindung umzusetzen. Im kationischen Zustand wird keine Derivatisierung erwartet, da die Donorstabilisierung des Halogens das silylkationische Zentrum in nächster Nähe fixiert.

4 Zusammenfassung und Ausblick

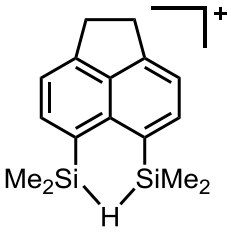
Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, eine Reihe verschiedener Kationen zu synthetisieren und diese bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften und ihrer Eignung zur Katalyse in der Hydrodefluorierungsreaktion zu untersuchen. Die erhaltenen Kationen lassen sich in germanium- und siliciumbasierte Ditetrylkationen und donorstabilisierte Silylkationen unterteilen.



32 **33** **34**

Quantenmechanische Rechnungen sagen für Germylkationen eine höhere Stabilität als für Silylkationen voraus, daher wurden sowohl ein reines Digermylkation **32** als auch ein gemischtes Silylgermylkation **33** synthetisiert. Die beiden Kationen wurden NMR- und Infrarotspektroskopisch untersucht, zusätzlich konnte eine Kristallstrukturanalyse vom Digermylkation **32** durchgeführt werden. Die charakteristischen strukturellen Parameter der Ge-H-Ge Einheit weichen nur leicht von denen des analogen Disilylhydroniumion **8** ab. Es konnte ein Silylgermylfluoroniumkation **34** erhalten werden, jedoch kein entsprechendes Digermylfluoroniumkation. Auch die charakteristischen NMR Verschiebungen für das Silylgermylfluoroniumkation **34** ähneln mit entsprechender Abweichung denen der Disilylfluoroniumkationen.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen zu den Turn Over Numbers der Hydroniumionen **32** und **33** durchgeführt, in denen verschiedene Anionen und verschiedene Substrate Einsatz fanden. Die erhaltenen Werte für die Anzahl der möglichen Katalysezyklen zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu den erhaltenen Zyklenzahlen des Disilylhydroniumion **8**.

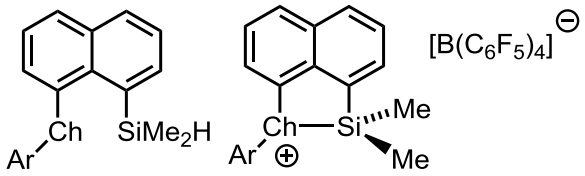


39

Als weitere Modifikation des Katalysators wurde statt einem Naphthylgerüst ein Acenaphthengerüst verwendet, welches sich vom Naphthalin durch eine zusätzliche

Ethylenbrücke in 1,2-Position unterscheidet. Ein acenaphthenbasiertes Disilylhydroniumkation **39** konnte synthetisiert und untersucht werden. Im Vergleich zum analogen naphthalinbasierten Disilylkation **8** wurden nur minimale Unterschiede in der per Röntgenbeugungsanalyse bestimmten Molekülstruktur, der NMR Spektroskopie und der Infrarotspektroskopie festgestellt. Das Einbringen einer Ethylenbrücke in 4,5-Position des Naphthalins führt somit zu keinen signifikanten Unterschieden. In einer Untersuchung zu den Turn Over Numbers konnte für das acenaphthenbasierte Disilylhydroniumion keine Abweichung gegenüber dem naphthylbasierten **8** festgestellt werden.

Neben den hydrid- und fluoridverbrückten Kationen der Gruppe 14 Elemente wurden auch eine Reihe an naphthylbasierten 1-Donor-8-silylkationen untersucht. Als Donoren wurden Chalcogen- und Halogensubstituenten verwendet.

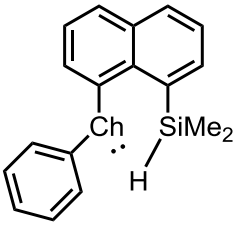


69 **27**

Ch = S, Se, Te

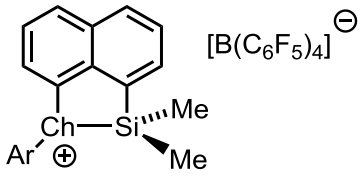
Ar = Ph (S, Se, Te), Mes (Se)

Chalcogene werden als weiche Donoren klassifiziert. Zur Synthese von chalcogensubstituierten Silylkationen **27** wurden die neutralen Vorverbindungen **69** mit verschiedenen Chalcogensubstituenten und unterschiedlichen Arylsubstituenten synthetisiert und charakterisiert.



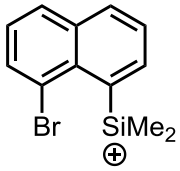
69

Diese Verbindungen **69** zeigen als Besonderheit eine Interaktion des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms mit dem Chalcogenatom durch den Raum ähnlich einer Wasserstoffbrückenbindung. Hinweise auf diese Wechselwirkung können aus den NMR spektroskopischen Parametern gewonnen werden. Die Daten der per Röntgenbeugungsanalyse bestimmten Molekülstruktur charakterisieren das Wasserstoffatom als zum Chalcogenatom gerichtet und mit typischem Schweratomabstand einer Wasserstoffbrückenbindung.



27b

Die vier chalcogenstabilisierten Silylkationen **27b** zeigen eine gute Löslichkeit in Benzol und Toluol. Es konnten umfangreiche NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Für ein Derivat konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Sowohl die enthaltenen Daten aus den NMR Messungen als auch die aus den Daten der Röntgenbeugungsanalyse für die Molekülstruktur deuten stark auf eine Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Chalcogenatom hin. Für den Inversionsprozess der sich daraus ergebenden *cis-trans*-Isomerie konnte experimentell eine Aktivierungsbarriere bestimmt werden. Trotz der Bindungssituation des Chalcogoniumions **27b** ist die *Lewis*säurestärke des Moleküls weiterhin ausreichend für die katalytische Aktivität in der Hydrodefluorierungsreaktion. Unter Einsatz verschiedener Anionen und verschiedener Substrate konnte eine katalytische Aktivität der chalcogenstabilisierten Silylkationen festgestellt werden, welche jedoch mit zunehmender Masse des Chalcogenatoms geringer wird. Es wurden Hinweise darauf erhalten, dass innerhalb des Mechanismus kein Carbeniumion gebildet wird, so wie es für andere Systeme[47,48] beschrieben werden konnte.



64

Als halogenstabilisiertes Silylkation konnte ein bromsubstituiertes Kation **64** synthetisiert und charakterisiert werden. Die Bildungsreaktion kann als sehr selektiv beschrieben werden. Ähnlich der literaturbeschriebenen intermolekular gebildeten Haloniumionen liegt der Messwert für die Siliciumverschiebung gegenüber der übrigen vorgestellten Silylkationen tieffeldverschoben bei $\delta(^{29}Si) = 95$.

Eine katalytische Aktivität des **64** in der Hydrodefluorierungsreaktion konnte beschrieben werden, wobei die höchste Anzahl an Katalysezyklen für dieses System mit einem Carborananion und dem Substrat Trifluortoluol verglichen mit den übrigen vorgestellten Systemen erhalten werden konnte.

Trotz umfangreicher Bearbeitung dieses Themengebiets stehen noch einige tiefgehendere Untersuchungen aus. Um die Positionierung des hydridischen

Brückenwasserstoffatoms im Silylgermylkation **33** zu klären, müssten Kristalle von hoher Qualität erhalten werden, um sie in einer Röntgenbeugungsanalyse oder gar einer Neutronenbeugungsanalyse zu vermessen. Das **33**[$B(C_6F_5)_4$] und das **33**[$CB_{11}H_6Br_6$] konnten unter den gegeben Umständen nicht kristallisiert werden. Der Einsatz von Acenaphthen statt Naphthalin als Gerüstelement führte beim Disilylkation **39** jedoch zu einer geringeren Löslichkeit und könnte somit die Kristallisation eines acenaphthenstabilisierten Silylgermylsalzes ermöglichen.

Mechanistische Vorstellungen für die Hydrodefluorierungsreaktion bezüglich der chalcogenstabilisierten Silylkationen **27** als Katalysatoren konnten diskutiert werden, jedoch wurden keine Versuche dazu durchgeführt. Um den Mechanismus zu klären, können verschiedene experimentelle Versuche durchgeführt werden. Eine nähere Untersuchung der *cis-trans*-Isomerie wäre mit unterschiedlichen Substituenten am Siliciumatom möglich. Durch die beobachtete Inversion dürfte nur ein Diastereomer beobachtet werden. Auch Untersuchungen zur Fähigkeit der Aktivierung kleiner Moleküle stehen mit den chalcogensubstituierten Silylkationen noch aus.

Bezüglich der halogenstabilisierten Silylkationen wurden bisher keine Untersuchungen zum Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierung durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden

Alle auf Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichen Verbindungen basierenden Synthesen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt. Dazu wurde sich der Schlenktechnik bedient und alle Gerätschaften vor der Verwendung in einem Trockenschrank bei 140 °C aufbewahrt, anschließend heiß evakuiert und mit Inertgas belüftet. Als Inertgas wurde über eine Phosphorpenoxidsäule (Siccapent®, Merck) getrockneter handelsüblicher Stickstoff 5.0 verwendet.

5.2 Chemikalien, Trocknung der Lösemittel und Reagenzien

Die im Folgenden beschriebenen Chemikalien und Ausgangsmaterialien wurden käuflich erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden.

Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan, Hexan, Benzol, Toluol, d_8-Toluol und d_6-Benzol wurden unter Inertgas über Natrium und/oder Molsieb 4Å getrocknet und vor der Verwendung unter Inertbedingungen frisch destilliert, bei kleinen Mengen mit der Spritze direkt von der Lösung über Molsieb abgenommen.
Die chlorierten Lösemittel Deuterochloroform, Dichlormetan, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie Triethylsilan und Hexafluorbenzol wurden über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und ggf. eine Lagerung über Molsieb 4Å durchgeführt.
Trifluortoluol, Fluordecan und Dimethylacetamid wurden über Phosphorpentoxid getrocknet, destilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

Tritylhexabromcarboran $[Ph_3C][HB_{11}CBr_6H_5]$ wurde nach der Vorschrift von Reed synthetisiert.[97] Dibrom- und Diiodnaphthalin wurden in einer üblichen Sandmeyerraktion synthetisiert.[96]

5.3 Analysemethoden

5.3.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Avance DPX 300 und Avance DRX 500 der Firma Brucker aufgenommen. Zur Referenzierung der ^{1}H NMR-Spektren wurden

die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel verwendet und für die ^{13}C NMR-Spektren die Signale der Kohlenstoffatome der Lösemittel. Die Referenzierhung der ^{19}F NMR-Spektren geschah über den externen Standard Dichlordifluormethan (Tab. 15).

Tab. 15: Referenzierung der ^{1}H, ^{13}C und ^{19}F NMR-Spektren

^{1}H	$CHCl_3$	7.24
	C_6D_5H	7.20
	$C_6H_5CH_3$	2.08
^{13}C	$CDCl_3$	77.0
	C_6D_6	128.0
	$C_6H_5CH_3$	20.4
^{11}B	$BF_3 \bullet Et_2O$	0.0
^{19}F	$CFCl_3$	0.0
^{29}Si	Me_2SiHCl	11.1
^{119}Sn	Me_4Sn	0.0
^{77}Se	Me_2Se	0.0
^{125}Te	Ph_2Te_2	422.0

Die jeweilige Messfrequenz ist in den Charakterisierungsabschnitten angegeben. Zur Angabe der NMR-spektroskopischen Daten wurden gängige Abkürzungen verwendet: s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, p – Pentett, sept – Septett, m – Multiplett.

5.3.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (CG-MS)

Die der Messung vorangehende gaschromatographische Trennung wurde an einem Focus der Firma Thermo mit einer DB5-Säule der Länge 25 m und 0.2 mm Innendurchmesser vorgenommen. Die Detektion erfolgte mit einem Massensprktrometer der Spezifikation DSQ von Thermo mit Elektronenionisation. Die angegeben Peakintensitäten beziehen sich relativ auf den höchsten Peak (Tab. 16).

Tab. 16: Temperaturprogramm des CG-MS (EI)

Temperaturprogramm	
Starttemperatur	60 °C (2 min)
Temperatuegradient	10 °C min^{-1}
Endtemperatur	15 °C
Injektion	Split-Mode
Splitverhältnis	1:20

5.3.3 Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographische Analyse wurde an einem 6890-N-Gaschromatographen der Firma Agilent durchgeführt. Als Säule diente eine DB5 mit 30 m Länge und 0.3 mm Durchmesser.

5.3.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden mit einem Bruker Tensor 27 mit einer ATR-Einheit aufgenommen. Anschließend wurden die erhaltenen Spektren einer Basislinienkorrektur unterworfen.

5.4 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen

5.4.1 Tritylborat

Darstellung von Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat[19]

$$n\text{-}C_4H_9Li + C_6BrF_5 \longrightarrow Li(C_6F_5) + C_4H_9Br$$

$$4\ Li(C_6F_5) + BCl_3 \longrightarrow Li[B(C_6F_5)_4] + 3\ LiCl$$

$$(C_6H_5)_3CCl + Li[B(C_6F_5)_4] \longrightarrow (C_6H_5)_3C[B(C_6F_5)_4] + LiCl$$

Schema 52: Syntheseschritte des Tritylborats.

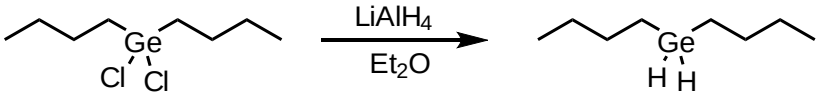
In einem Schlenkkolben wurden 500 mL Pentan und 30.34 g (122.9 mmol) Brompentafluorbenzol vorgelegt und auf -80 bis -90 °C gekühlt. Die Lösung wurde tropfenweise innerhalb von 45 min mit 66.7 mL (106.8 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und bei gleich bleibender Temperatur für 1 h gerührt. Der Tropftrichter wurde mit trockenen Pentan gespült und mit 3.13 g (26.7 mmol) Bortrichlorid in 19 g Pentan befüllt. Die Lösung wurde innerhalb von 10 min in die Reaktionslösung getropft und die Mischung für 1 h bei -70 bis -60 °C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und die Mischung auf Raumtemperatur kommen lassen. Der Feststoff wurde über eine Fritte von der Flüssigkeit getrennt und zwei Mal mit je 125 mL Pentan nachgewaschen, anschließend wurde der Feststoff mit weiterem Pentan zurück in den Reaktionskolben gespült, bis die Fülle des Kolbens ca. 300 mL erreicht hatte. Es wurden 7.45 g (26.7 mmol) Chlortriphenylmethan hinzugefügt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurde das Rühren gestoppt, sodass sich aus der inzwischen cadmiumgelben Reaktionsmischung der Feststoff absetzen und die Pentanphase über einen Teflonschlauch entfernt werden konnte. Das übrige Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff in 150 mL Dichlormethan aufgenommen. Die resultierende Suspension wurde durch eine Fritte geleitet und die Lithiumsalze anschließend mit weiteren 100 mL Dichlormethan gewaschen. Die resultierende Lösung wurde im Vakuum eingeengt, bis es an der Glaswand zur Kristallbildung kam und unter starkem Rühren mit 800 mL Pentan versetzt. Nach dem Ausfallen des Produktes wurde für weitere 10 min gerührt und das Lösemittel darauf über einen Teflonschlauch entfernt. Es folgten zwei Waschgänge mit Pentan, welche ebenso über einen Teflonschlauch stattfanden. Das verbleibende Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Nach dem Umfüllen in einen kleineren Schlenkkolben wurden

11.57 g (12.5 mmol, 47 %) eines cadmiumgelben Feststoffs von Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat erhalten.

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 6.80 (d, ^3J = 7.9 Hz, 6H), 7.16 (t, ^3J = 7.8 Hz, 3H), 7.53 (t, ^3J = 7.6 Hz, 6H).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 124.9 (m, C_{ipso}), 130.2 (s, CH_{meta}), 135.9 (d, ^1J = 236.6 Hz, CF_{meta}), 138.8 (d, ^1J = 231.8 Hz, CF_{para}), 139.5 (s, C_{ipso}), 142.2 (s, CH_{ortho}), 143.1 (s, CH_{para}), 149.0 (d, ^1J = 243.4 Hz), 210.3 (s, C^+).
^{19}F{^{1}H} NMR (470.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -166.6 (t, ^3J = 17.3 Hz, 2F, CF_{meta}), -162.7 (t, ^3J = 20.8 Hz, 1F, CF_{para}), -132.0 (brs, 2F, CF_{ortho}).

5.4.2 Germaniumverbindungen

Darstellung von Di-n-butylgerman[78]

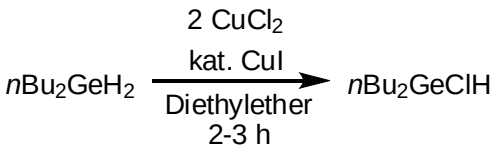


Schema 53: Synthese von Di-n-butylgerman.

Eine Lösung von 1.7 g (6.59 mmol) Di-*n*-Butyldichlorgerman in 45 mL Diethylether wurde auf -55 °C gekühlt und anschließend mit einer nicht gekühlten Suspension aus 250 mg $LiAlH_4$ in 5 mL Ether versetzt. Die Lösung wurde mit verbleibendem Kühlbad über Nacht ohne weitere Kühlung gerührt. Der Ether wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 mL Hexan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Nach dreimaligem Nachwaschen mit je 20 mL Hexan wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und es resultierten 1.24 g Di-*n*-Butylgerman (99 %) als farbloses Öl.

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.85 – 0.91 (m, 10H, CH_3, CH_2),1.28 – 1.36 (m, 4H, CH_2), 1.39 – 1.46 (m, 4H, CH_2), 3.93 (p, 2H, $^3J_{H,H}$ = 3,24 Hz).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 10.5 (CH_2), 13.9 (CH_3), 26.0 (CH_2), 29.6 (CH_2).

Darstellung von Di-n-butylchlorgerman[98]

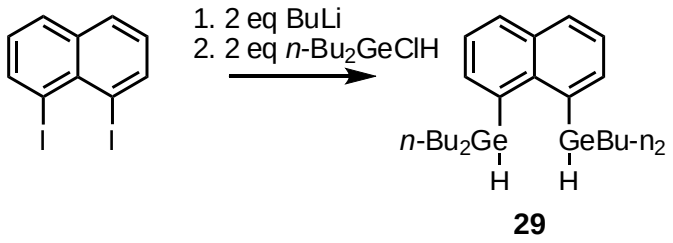


Schema 54: Synthese von Di-n-butylchlorgerman.

365 mg (1.93 mmol) Di-*n*-butylgerman wurden in 50 mL Diethylether gelöst und mit 520 mg (3.87 mmol) Kupfer(II)chlorid und 11 mg (0.06 mmol) Kupfer(I)iodid gleichzeitig versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2-5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bestimmend für den vollständigen Umsatz der Reaktion war dabei die deutliche Orangefärbung der Reaktionslösung. Die Kupfersalze wurden anschließend abfiltriert und der Rückstand drei mal mit 20 mL Ether gewaschen. Das Lösemittel wurde abkondensiert und es resultierten 335 mg (1.50 mmol, 78 %) eines farblosen Öls von Di-*n*-butylchlorgerman.

^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, T = 305 K) δ = 0.90 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 6H, CH_3), 1.23 – 1.28 (m, 4H, CH_2), 1.33 – 1.41 (m, 4H, CH_2), 1.49 – 1.56 (m, 4H, CH_2), 5.52 (p, ^3J = 0.7 Hz, 1H, Ge-H).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$, T = 305 K) δ = 13.6 (CH_2), 18.6 (CH_3), 25.3 (CH_2), 26.5 (CH_2).

Darstellung von 1,8-(Di-n-butylgermyl)naphthalin



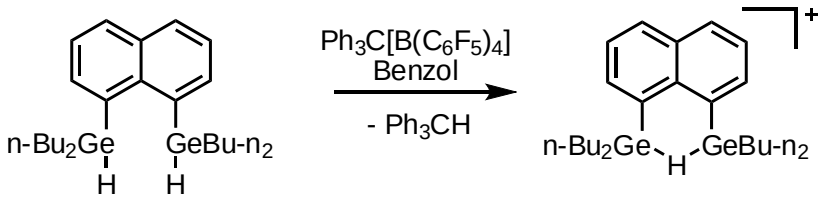
Schema 55: Synthese von 1,8-(Di-n-butylgermyl)naphthalin.

Eine Lösung von 464 mg (1.22 mmol) 1,8-Diiodnaphthalin in 40 mL Diethylether wurde auf -60 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.53 mL (2.44 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 1.5 h bei selbiger Temperatur wurden 547 mg (2.44 mmol) Di-*n*-butylchlorgerman zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur kommend gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der

Rückstand mit n-Hexan aufgenommen und mehrfach mit wässriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten 589 mg (1.17 mmol, Rf = 0.52, 96%) eines gelben Öls von 1,8-(Di-*n*-butylgermyl)naphthalin erhalten werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.89 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 12H, CH_3), 1.21 - 1.57 (m, 24H, CH_2), 5.34 (p, ^3J = 2.6 Hz, 2H, Ge-H), 7.30 – 7.34 (m, 2H, C-H), 7.64 – 7.70 (m, 2H, C-H), 7.71 – 7.74 (m, 2H, C-H).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 13.9 (CH_3), 16.1 (CH_2), 26.5 (CH_2), 28.9 (CH_2), 124.6 (CH), 130.9 (CH), 135.1 (C), 135.8 (CH), 139.9 (C), 142.9 (C).
GC/MS (m/z (%)) : 199 (55), 201 (53), 7 (100), 11 (35), 331 (22), 333 (16), 387 (16), 389 (13), 443 (15), 445 (10), 498 (4), 502 (2) [M^+ -H_2].
IR (ATR, 296 K) ν = 2051 cm^{-1}.

Darstellung von Kation 32



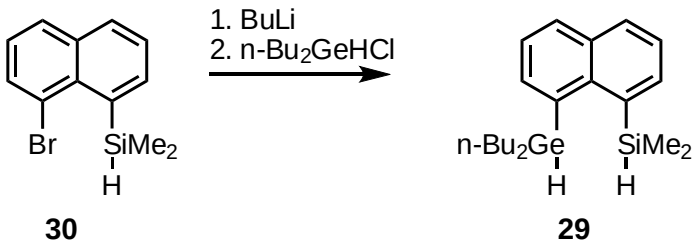
29 **32**

Schema 56: Synthese des Digermylhydroniumkations 32.

In einem Einhalsschlenkrohr wurden 258 mg (0.280 mmol) Triphenylmethyltetrakispentafluorophenylborat vorgelegt und 30 min evakuiert. In einem Zweihalsschlenkrohr wurden 141 mg (0.280 mmol) 1,8-Bis-(di-n-butyl-germyl)-naphthalin vorgelegt. Auf beide Stoffe wurden zum Erhalt von Lösungen je 1.5 mL Benzol kondensiert und das Borat in kleinen Portionen zum Precursor titriert. Es war ein Farbumschlag von gelbbraun nach neutralbraun zu beobachten. Die Zugabe wurde beendet, wenn entweder die Boratlösung verbraucht war oder der Farbumschlag erst nach einiger Zeit entstand. Im letzten Fall wurden Reste an Borat zurückbehalten, um ein Verbleiben des Tritylkations in der polaren Phase zu vermeiden.
Nach vollendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 30 Minuten gerührt und die obere Phase mit einer Spritze entfernt. Die polare Phase wurde zwei Mal mit je 3 mL n-Pentan oder Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde Deuterobenzol aufkondensiert und die gesamte Lösung in ein NMR-Rohr überführt.

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.79 (t, $^3J_{H,H}$= 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.12 – 1.47 (m, 24H, CH_2), 1.91 (s, 1H, Ge-H), 7.17 – 7.19 (m, 2H, C-H), 7.33 – 7.38 (m, 2H, C-H), 7.70 – 7.74 (m, 2H, C-H).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 13.0 (CH_3), 19.3 (CH_2), 25.5 (CH_2), 26.9 (CH_2), 126.4 (CH), 131.5 (C), 132.4 (CH), 133.4 (CH), 134.9 (C), 138.5 (C).
IR (ATR, 296 K) ν = 2963 (w), 12 (w), 244 (w), 2052 (b, Ge-H), 1511 (m), 1458 (s), 1357 (m), 1084 (m), 976 (s).

Darstellung von 1-Di-n-butylgermyl-8-dimethylsilylnaphthalin



Schema 57: Synthese von 1-Di-n-butylgermyl-8-dimethylsilylnaphthalin.

Eine Lösung von 393 mg (1.48 mmol) 1-Brom-8-(dimethylsilyl)naphthalin in 40 mL Diethylether wurde auf -60 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.93 mL (1.48 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-Buthyllithium versetzt. Nach 1.5 h bei selbiger Temperatur wurden 330 mg (1.48 mmol) Di-*n*-butylchlorgerman zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur kommend gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und mehrfach mit wässriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten 549 mg (1.47 mmol, Rf = 0.65, 99%) eines gelben Öls von 1-(Dimethylsilyl)-8-(Di-*n*-butylgermyl)naphthalin erhalten werden.

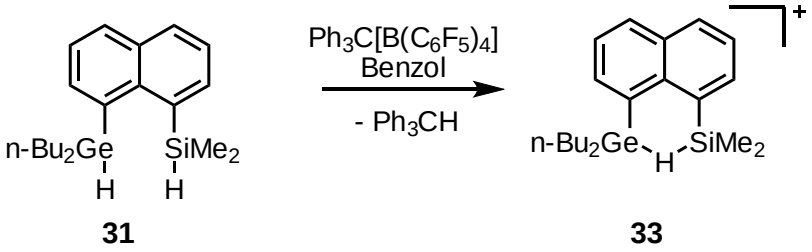
^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ =0.45 (d, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 3.5 Hz), 0.87 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz), 1.21–1.30 (m, 4H, CH_2), 1.30–1.43 (m, 4H, CH_2), 1.44–1.58 (m, 4H, CH_2), 5.31 (p, 1H, Ge-H, $^3J_{HH}$ = 2.5 Hz), 5.36 (sept, 1H, Si-H, $^3J_{HH}$ = 3.4 Hz), 7.25–7.37 (m, 2H, arom), 7.65–7.78 (m, 4H, arom).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = – 0.7 (CH_3), 13.9 (CH_3), 16.1 (CH_2), 26.4 (CH_2), 28.8 (CH_2), 124.6 (CH), 124.7 (CH), 130.8 (CH), 131.6 (CH), 134.7 (CH), 135.9 (CH), 136.0 (C^q), 138.4 (C^q), 139.8 (C^q), 142.5 (C^q).

^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -20.4.

GC/MS (m/z (%)): 373 [M^+-H^+] (1), 359 (1), 317 (100), 259 (45), 201 (30), 185 (59), 169 (64), 59 (37).

IR (ATR, 296 K): ν_{Ge-H} = 2055 cm^{-1}, ν_{Si-H} 2163 cm^{-1}.

Darstellung des Kations 33

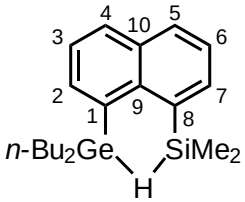


Schema 58: Synthese von Silylgermylhydroniumkation 33.

In einem Einhalsschlenkrohr wurden 258 mg (0.280 mmol) Triphenylmethyltetrakispentafluorophenylborat vorgelegt und 30 min evakuiert. In einem Zweihalsschlenkrohr wurden 104 mg (0.280 mol) **31** vorgelegt. Auf beide Stoffe wurden zum Erhalt von Lösungen je 1.5 mL Benzol kondensiert und das Borat in kleinen Portionen zum Precursor titriert. Es war ein Farbumschlag von gelbbraun nach neutralbraun zu beobachten. Die Zugabe wurde beendet, wenn entweder die Boratlösung verbraucht war oder der Farbumschlag erst nach einiger Zeit entstand. Im letzten Fall wurden Reste an Borat zurückbehalten, um ein Verbleiben des Tritylkations in der polaren Phase zu vermeiden.

Nach vollendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 30 Minuten gerührt und die obere Phase mit einer Spritze entfernt. Die polare Phase wurde zwei Mal mit je 3 mL n-Pentan oder Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde Deuterobenzol aufkondensiert und die gesamte Lösung in ein NMR-Rohr überführt.

Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurden 262 mg (0.249 mmol, 99%) eines hellbraunen Feststoffs an 34 erhalten.



Farbe = hellbraun

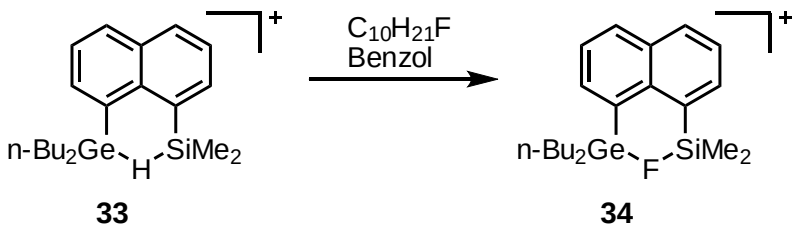
^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ =0.40 (s, 6H, CH_3), 0.76 (t, 6H, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 7.2 Hz), 1.07–1.16 (m, 4H, CH_2), 1.16–1.24 (m, 4H, CH_2), 1.31–1.46 (m, 4H, CH_2), 2.49 (s, 1H, $^{1}J_{H,Si}$ = 58.0 Hz, GeHSi), 7.12–7.15 (m, 1H, arom), 7.24–7.28 (m, 1H, arom), 7.32–7.38 (m, 2H, arom), 7.72–7.76 (m, 2H, arom).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -2.1 (CH_3, Si-Me), 12.9 (CH_3, C-4'), 19.6 (CH_2, C-2'), 25.4 (CH_2, C-1'), 26.6 (CH_2, C-3'), 125.2 (b, [B(C_6F_5)$_4$]), 126.4 (CH, C-3/C-4), 126.6 (CH, C-3/C-4), 129.9 (C^q, C-1), 130.7 (C^q, C-9), 131.9 (CH, C-2), 133.6 (CH, C-5/C-6), 134.1 (C^q, C-10), 134.1 (CH, C-7), 134.2 (CH, C-5/C-6), 136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 138.1 (C^q, C-8), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]).

^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 40.5 (dsept, $^{1}J_{SiH}$ = 58.0 Hz, $^{2}J_{Si,H}$ = 6.8 Hz).

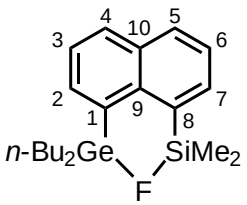
IR (ATR, 298 K): $\nu_{Ge\text{-}H\text{-}Si}$ = 1736 cm^{-1} (film).

Darstellung von Kation 34



Schema 59: Synthese von Silylgermylfluoroniumkation 34.

Zu einer Lösung von 0.434 mmol **33** in Benzol wurden 108 mg (400 mg, 0.676 mmol, 1.2 eq) Fluordecan gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 1,5 h gerührt, die unpolare Phase entfernt und die verbleibende Phase zwei Mal mit *n*-Pentan oder Benzol gewaschen. Die obere Phase wurde abgenommen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es wurde Deuterobenzol aufkondensiert und die gesamte Lösung in ein NMR-Rohr überführt.

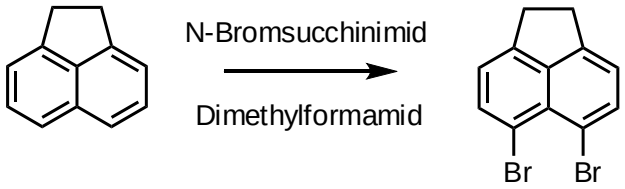


Farbe = mittelbraun

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.30 (d, 6H, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 11.6 Hz), 0.68 – 0.77 (m, 6H, CH_2), 1.04 – 1.46 (m, 12H, CH_2), 6.94 – 6.99 (m, 1H, arom), 7.20 – 7.24 (m, 1H, arom), 7.30 – 7.37 (m, 2H, arom), 7.71 – 7.77 (m, 2H, arom).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = – 1.2 (d, CH_3, $^{2}J_{C,F}$ = 16.1 Hz, Si-Me), 12.8 (CH_3, C-4'), 22.1 (d, CH_2, $^{2}J_{CF}$ = 7.1 Hz, C-1'), 24.6 (CH_2, C-2'), 25.1 (CH_2, C-3'), 125.2 (b, $[B(C_6F_5)_4]$), 125.9 (CH, C^3 v C^4), 126.7 (CH, C-3 v C-4), 129.9 (d, C^q, $^{2}J_{C,F}$ = 6.6 Hz, C-1), 131.3 (d, CH, $^{3}J_{C,F}$ = 6.6 Hz, C-2), 134.3 (C^q, C-10), 134.4 (CH, C-5/C-6), 134.9 (CH), 135.0 (CH), 136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 136.8 (d, C^q, $^{3}J_{C,F}$ = 5.3 Hz, C^9), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$).
^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 55.9 (d, SiF, $^{1}J_{Si,F}$ = 262 Hz).
^{19}F{^{1}H} NMR (470.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = – 166.7 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 18 Hz, $[B(C_6F_5)_4]^-$), – 164.5 (s, $^{1}J_{F,Si}$ = 262 Hz, Ge-F-Si), – 162.7 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 20 Hz, $[B(C_6F_5)_4]^-$), – 132.0 (m, $[B(C_6F_5)_4]^-$).

5.4.3 Acenaphthendisilylverbindungen

Darstellung von 5,6-Dibromacenaphthen[77]



70 **36**

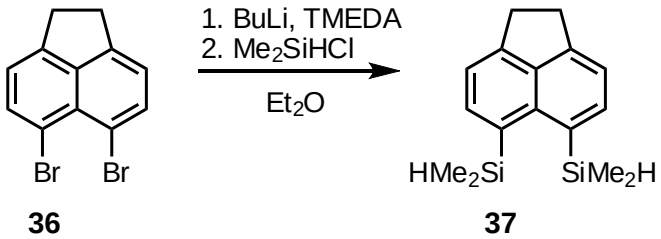
Schema 60: Synthese von 5,6-Dibromacenaphthen.

Zu einer Lösung aus 24.6 g (159.52 mmol) Acenaphthen **70** in 120 mL Dimethylformamid wurden 71.2 g (400.00 mmol) N-Bromsucchinimid gegeben und die Reaktionsmischung für 2 h auf 30 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Das Produkt wurde in Ethanol umkristallisiert und es wurden 11.24 g (35.88 mmol, 22%) eines gelben Feststoffs von 5,6-Dibromacenaphthen **36** erhalten.

^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, T = 305 K): δ = 3.27 (s, 4 H), 7.05 (m, 2 H), 7.76 (m, 2 H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$, T = 305 K): δ = 30.1 (CH_2), 114.4 (C^q), 120.9 (CH), 135.8 (CH), 141.9 (C^q), 147.0 (C^q).
GC/MS: m/z (%): 63 (8), 76 (35), 98 (4), 126 (3), 152 (100), 230 (4, $C_{12}H_8{}^{79}Br^+$), 312 (17, $C_{12}H_8{}^{79}Br^{81}Br^+$).

Darstellung von 5,6-Bis(dimethylsilyl)acenaphthen[99]

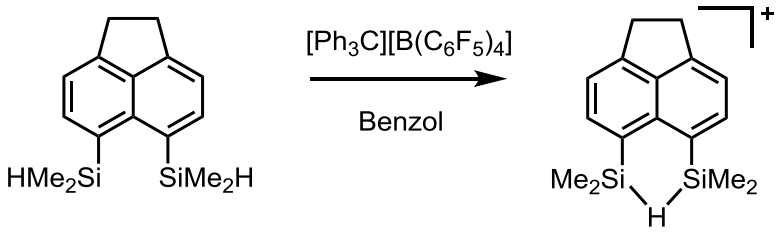


Schema 61: Synthese von 5,6-Bis(dimethylsilyl)acenaphthen.

Eine Lösung von 2.00 g (6.36 mmol) 5,6-Dibromacenaphthen in 50 mL Diethylether wurde auf -10 °C gekühlt und mit 12 mL (19.20 mmol, 1.6 M in Hexan) n-Butyllithium, und 2.6 mL (17.34 mmol) TMEDA versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -10 °C gerührt und anschließend mit 1.8 mL (15.90 mmol) Dimethylchlorsilan versetzt. Die Lösung wurde über Nacht ohne weitere Kühlung gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten 34.26 g (125.78 mmol, 85 %, R_f = 0.61) eines gelben Feststoffs von 5,6-Bis(dimethylsilyl)acenaphthen erhalten werden.

^1H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.51 (d, 12H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.5 Hz), 3.01 (s, 4H, CH_2), 5.40 (sept, 2H, Si-H, $^3J_{H,H}$ = 3.5 Hz, $^1J_{H,Si}$ = 191.4 Hz), 7.18 – 7.21 (m, 2H, CH), 7.81 – 7.84 (m, 2H, CH).
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.8 (Me, CH_3), 29.9 (CH_2), 119.2 (CH), 132.9 (C^q), 137.6 (CH), 139.6 (C^q), 141.0 (C^q), 149.1 (C^q).
^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -19.9 (SiH, $^1J_{Si,C}$ = 52.6 Hz, $^1J_{Si,C}$ = 66.7 Hz).
IR (ATR, 298 K): $\nu_{Si\text{-}H\text{-}Si}$ = 2153 cm^{-1}.

Darstellung des acenaphthenstabilisierten Disilylhydroniumions 39



37 **39**

Schema 62: Synthese des Disilylhydroniumkations 39.

In einem Schlenkrohr wurden 350 mg (0.379 mmol) Triphenylmethyltetrakispentafluorophenylborat und 113 mg (0.417 mmol) 5,6-Bis(dimethylsilyl)acenaphthen eingewogen und für 30 min evakuiert. Es wurden 2.5 mL Benzol aufkondensiert und für 10 min stark gerührt, bis ein Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt, bis sich eine flüssige polare Phase absetzte. Die obere Phase wurde mit einer Spritze entfernt, weitere 2.5 mL Benzol aufkondensiert, die polare Phase bei 60 °C gewaschen und nach Absetzen abermals die obere Phase entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Für die Verwendung in der NMR Spektroskopie wurde *d8*-Toluol aufkondensiert, zum Kristallisieren wurde Chlorbenzol verwendet.

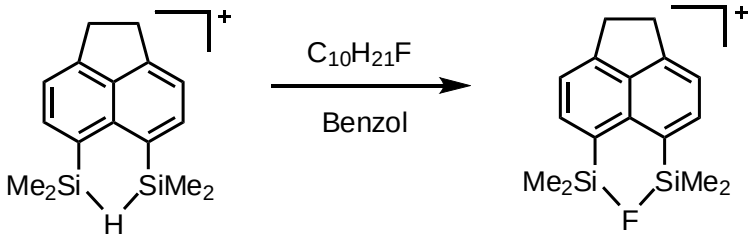
^{1}H NMR (499.87 MHz, $C_6H_4Cl_2$, external D_2O capillary for lock, δ(HDO) = 4.79, T = 305 K) δ = 0.50 (d, 12H, Me, $^{3}J_{H,H}$ = 1.9 Hz), 2.79 (s, 4H, CH_2), 3.28 (sept, 1H, SiHSi, $^{3}J_{H,H}$ = 1.9 Hz, $^{1}J_{H,Si}$ = 45.7 Hz), 6.79 – 6.88 (m, 2H, CH, H-3/H-8), 7.14 – 7.16 (m, 2H, CH, H-4/H-7).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, $C_6H_4Cl_2$, external D_2O capillary for lock, T = 305 K, 40 Si-Me Duplett erstes Signal δ = 0.402) δ = -1.0 (CH_3, Si-Me), 30.6 (CH_2), 120.2 (C^q, C-5/C-6), 121.0 (CH, C-3/C-8), 125.2 (b, $[B(C_6F_5)_4]$), 135.5 (CH, C-4/C-7), 136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 137.0 (C^q), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 153.6 (C^q, C-2/C-1).

^{29}Si NMR (99.30 MHz, $C_6H_4Cl_2$, external D_2O capillary for lock, T = 305 K) δ = 60.3 ($^{1}J_{Si,C}$ = 54.2 Hz, $^{1}J_{Si,C}$ = 77.8 Hz).

IR (ATR, 298 K): $\nu_{Si\text{-}H\text{-}Si}$ = 1832 cm^{-1}.

Darstellung des acenaphthenstabilisierten Disilyfluoroniumions 40



39 **40**

Schema 63: Synthese des Disilylfluoroniumkations 40.

Eine aus 113 mg 5,6-Bis(dimethylsilyl)acenaphthen hergestellte Lösung in Benzol von **39** wurde bei 60 °C mit 67 mg (0.417 mmol) 1-Fluordecan versetzt und für 1 h gerührt. Die polare Phase wurde einmal mit Benzol gewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wurde *d8*-Toluol aufkondensiert und die polare Phase per Teflonschlauch in ein NMR-Rohr überführt.

Eine lückenlose Signalerfassung war nicht möglich.

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_7D_8, T = 305 K) δ = 0.40 (s, Si-Me), 2.99 (s, 2xCH_2).

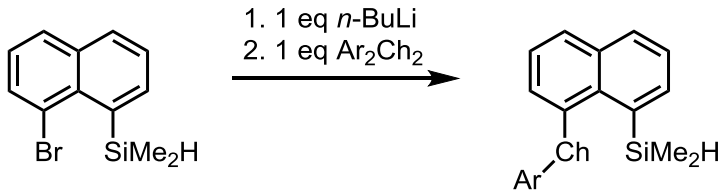
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_7D_8, T = 305 K) δ = -0.3 (d, CH_3, $^{2}J_{C,F}$ = 15.5 Hz,), 30.6 (CH_2, C-1', C-2') 119.4 (d, $^{2}J_{C,F}$ = 11.8 Hz, C-5/C-6), 125.2 (b, [B(C_6F_5)$_4$]), 135.9 (d, $^{3}J_{C,F}$ = 8.3 Hz, C-5a),136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]).

^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_7D_8, T = 305 K) δ = 85.9 (d, $^{1}J_{Si,F}$ = 244.0 Hz).

^{19}F{^{1}H} NMR (470.30 MHz, C_7D_8, 305 K) δ = -132.0 (m, 8F), -146.7 (s, $^{1}J_{F,Si}$ = 244.0 Hz, Si-F), -162.7 (m, 4F), -166.7 (m, 8F).

5.4.4 Chalcogensilylverbindungen

Generelle Prozedur zur Darstellung der 1-Chalcogen-8-dimethylsilylnaphthaline[99]



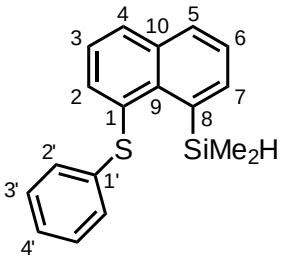
Schema 64: Generelle Synthese der 1-Chalcogen-8-dimethylsilylnaphthaline.

Ein Äquivalnt *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) wurde zu einer Lösung aus einem Äquivalent 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin in Diethylether bei -70 °C gegeben. Nach 90 Minuten bei -70 °C wurde mittels Teflonschlauch eine Lösung aus einem Äquivalent Diaryldichalcogenid in Diethylether zuführt und die Reaktionsmischung für weitere 30 Minuten bei -70 °C gehalten. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung wässrig mit Ammoniumchloridlösung und Petrolether

aufgearbeitet, und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über SiO_2 aufgereinigt. Es resultierte ein viskoses Öl der Farbe hellgelb bis tiefrot (Tab. 17).

Tab. 17: Ergebnisse und Charakteristika der Synthesen der Neutralverbindungen 41 bis 44.

Chalcogenyl group	1 eq =	yield	eluent		R_f
S-Ph	4.18 mmol	80 %	Hexane / THF	95:5	0.66
Se-Ph	2.26 mmol	99 %	Hexane / THF	95:5	0.77
Se-Mes	2.26 mmol	87 %	Hexane / THF	95:5	0.70
Te-Ph	1.70 mmol	66 %	Hexane / ethyl acetate	95:5	0.62



41

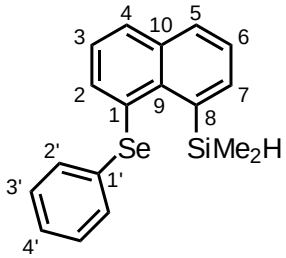
Farbe = hellgelb

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.60 (d, 6H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.4 Hz), 5.36 (sept, 1H, SiH, $^3J_{H,H}$ = 3.5 Hz, $^1J_{H,Si}$ = 199.4 Hz), 6.79 – 6.82 (m, 1H, H-4'), 6.85 – 6.89 (m, 2H, H-3'), 6.92 – 6.96 (m, 2H, H-2'), 7.07 – 7.11 (m, 1H, H-6), 7.25 – 7.29 (m, 1H, H-3), 7.59 – 7.62 (m, 1H, H-4), 7.65 – 7.67 (m, 1H, H-5), 7.82 – 7.85 (m, 1H, H-2), 8.02 – 8.04 (m, 1H, H-7).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.8 (CH_3, Si-Me), 125.6 (CH, C-4'), 125.9 (CH, C-3), 126.0 (CH, C-6), 127.3 (CH, C-2'), 129.2 (CH, C-3'), 131.5 (CH, C-5), 131.6 (CH, C-4), 131.9 (C, C-9), 135.6 (C, C-10), 136.6 (C, C-8), 137.7 (CH, C-2), 138.7 (CH, C-7), 140.4 (C, C-1), 140.7 (C, C-1').

^{29}Si INEPT NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K, D3 = D4 = 0.001) δ = -17.1.

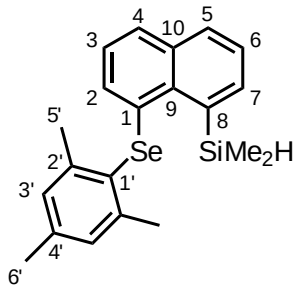
IR (ATR, 298 K) = 2087, 2144 cm^{-1}.



42

Farbe = gelb

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ =0.60 (d, 6H, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 3.4 Hz), 5.50 (sept, 1H, SiH, $^{3}J_{H,H}$ = 3.4 Hz, $^{1}J_{Si.H}$ = 198.9 Hz), 6.79 – 6.86 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.02 – 7.06 (m, 1H, H-3), 7.06 – 7.10 (m, 2H, H-3'), 7.21 – 7.28 (m, 1H, H-6), 7.57 – 7.61 (m, 1H, H-4), 7.62 – 7.65 (m, 1H, H-5), 7.93 – 7.99 (m, 1H, H-7), 7.99 – 8.02 (m, 1H, H-2).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 1.0 (CH_3, Si-Me), 125.5 (CH, C-6), 126.1 (CH, C-3), 126.4 (CH, C-4'), 129.4 (CH, C-2'), 130.2, (CH, C-5), 130.4 (C^q, C-1), 131.3 (CH, C-4), 131.5 (CH, C-5), 135.6 (C^q, C-10), 136.6 (C^q, C-1'), 138.0 (C^q, C-8), 138.4 (CH, C-7), 139.1 (CH, C-2), 140.7 (C^q, C-9).
^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -18.6.
^{77}Se NMR (95.36 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 397.1 (d, $J_{Se,H}$ = 17.9 Hz).
IR (ATR, 298 K) = 2087, 2134 cm^{-1}.

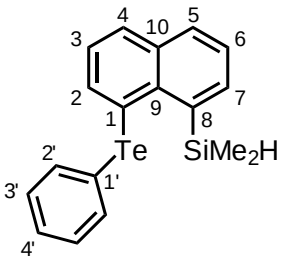


43

Farbe = orange

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.68 (d, 6H, $^{3}J_{H,H}$ = 3.8 Hz), 2.10 (s, 3H, H-6'), 2.38 (s, 6H, H-5'), 5.75 (sept, 1H, Si-H, $^{3}J_{H,H}$ = 3.8 Hz, $J_{Se,H}$ = 35.3 Hz, $^{1}J_{Si,H}$ = 195.9 Hz), 6.80 (s, 2H, H-3'), 6.86 – 6.90 (m, 1H, H-3), 7.23 – 7.27 (m, 1H, H-6), 7.37 – 7.40 (m, 1H, H-2), 7.41 – 7.45 (m, 1H, H-4), 7.61 – 7.64 (m, 1H, H-5), 7.89 – 7.91 (m, 1H, H-7).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ =0.8 (CH_3, Si-Me), 20.9 (CH_3, para-Me), 24.3 (CH_3, ortho-Me), 125.1 (CH, C-6), 126.0 (CH, C-3), 128.4 (CH, C-4), 129.4 (CH, C-3'), 130.2 (CH, C-2), 131.6 (CH, C-5), 132.2 (C^q, C-1'), 135.2 (C^q, C-10/1), 135.4 (C^q, C-10/1), 137.0 (CH, C-7), 138.8 (C^q, C-4'), 140.0 (C^q, C-9), 143.2 (C^q, C-2').
^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -17.9.
^{77}Se NMR (95.36 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 304.0 (d, $J_{Se,H}$ = 34.6 Hz).
IR (ATR, 298 K) = 2138 cm^{-1}.

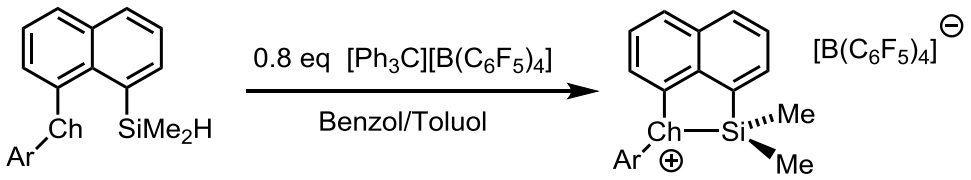


44

Farbe = tiefrot

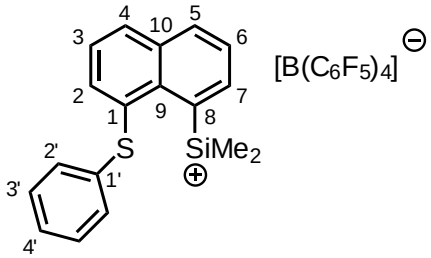
^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.57 (d, 6H, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 3.4 Hz), 5.43 (sept, 1H, SiH, $^{3}J_{H,H}$ = 3.4 Hz, $J_{H,Te}$ = 74.2 Hz, $^{1}J_{H,Si}$ = 190.6 Hz), 6.81 – 6.95 (m, 5H, H-3', H-4', H-2), 7.22 – 7.26 (m, 1H, H-6), 7.41 – 7.45 (m, 2H, H-2'), 7.84 – 7.52 (m, 1H, H-4), 7.55 – 7.58 (m, 1H, H-5), 7.73 – 7.77 (m, 1H, H-7), 8.25 – 8.29 (m, 1H, H-3).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.7 (CH_3, Si-Me), 118.6 (C, C-1), 122.5 (C, C-1'), 125.1 (CH, C-6), 126.5 (CH, C-2), 127.6 (CH, C-4'), 129.6 (CH, C-3'), 130.6 (CH, C-4), 131.4 (CH, C-5), 135.0 (C, C-10), 137.0 (CH, C-7), 137.2 (CH, C-2'), 139.4 (C, C-8), 142.3 (CH, C-3), 143.0 (C, C-9).
^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K, D3 = D4 = 0.001) δ = -22.0.
^{125}Te NMR (157.74 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 690.9 (d, $J_{Te,H}$ = 74.2 Hz).
IR (ATR, 298 K) = 2110 cm^{-1}.

Generelle Prozedur zur Darstellung der 1-Chalcogenyl-8-dimethylsilylnaphthylkationen



Schema 65: Generelle Synthese der chalcogenstabilisierten Silylkationen 47 bis 50.

In einem Zweihalsschlenkrohr wurde ein Äquivalent Triphenylmethyltetrakispentafluorophenylborat vorgelegt und 30 min evakuiert. Nach aufkondensieren von 2 mL Benzol wurden 1.3 Äquivalente 1-Chalcogenyl-8-dimethylsilylnaphthalin zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur stark gerührt. Die polare Phase wurde zwei Mal mit Benzol gewaschen, das Lösemittel im Vakuum entfernt und wenig Deuterobenzol (bei Ch = SePh Deuterotoluol) aufkondensiert, worauf die Reaktionslösung in ein NMR-Rohr überführt wurde.



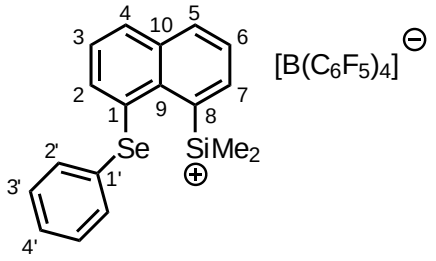
47

Farbe = honiggelb

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.02 (s, 3H, Si-Me_{cis}), 0.41 (s, 3H, Si-Me_{trans}), 6.45 – 6.49 (m, 2H, H-2'), 6.89 – 6.95 (m, 2H, H-3'), 7.01 – 7.07 (m, 1H, H-4'), 7.14 – 7.18 (m, 1H, H-2), 7.20 – 7.24 (m, 1H, H-3), 7.37 – 7.41 (m, 1H, H-7), 7.41 – 7.46 (m, 1H, H-6), 7.73 – 7.79 (m, 2H, H-4, H-5).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.0 (CH_3, Si-Me_{cis}), 0.4 (CH_3, Si-Me_{trans}), 123.5 (Cq, C-1), 124.0 (Cq, C-1'), 125.2 (b, [$B(C_6F_5)_4$]), 127.7 (Cq, C-8), 128.4 (CH, C-3), 128.5 (CH, C-2'), 129.1 (CH, C-6), 131.4 (CH, C-3'), 132.3 (CH, C-2/5), 132.5 (CH, C-2/5), 132.8 (CH, C-4'), 133.8 (Cq, C-10), 133.9 (CH, C-4), 135.3 (CH, C-7), 136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [$B(C_6F_5)_4$]), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [$B(C_6F_5)_4$]), 138.6 (Cq, C-9), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [$B(C_6F_5)_4$]), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, [$B(C_6F_5)_4$]).

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K, D3 = 0.008, D4 = 0.031) δ = 57.4.



48

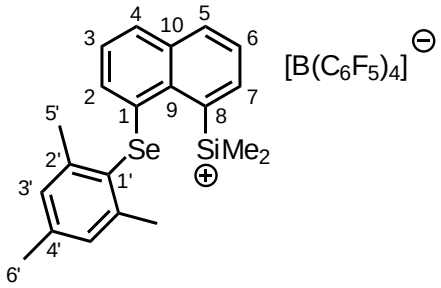
Farbe = orange

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.03 (s, 3H, Si-Me$_{cis}$), 0.45 (s, 3H, Si-Me$_{trans}$), 6.39 – 6.43 (m, 2H, H-2'), 6.81 – 6.87 (m, 2H, H-3'), 6.93 – 6.99 (m, 1H, H-4'), 7.15 – 7.22 (m, 2H, H-2, H-3), 7.21 – 7.31 (m, 1H, H-7), 7.33 – 7.38 (m, 1H, H-6), 7.64 – 7.69 (m, 1H, H-5), 7.69 – 7.73 (m, 1H, H-4).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -2.9 (CH_3, Si-Me$_{cis}$), -0.6 (CH_3, Si-Me$_{trans}$), 124.0 (C^q, C-1'), 125.2 (b, [B(C_6F_5)$_4$]), 126.0 (C^q, C-1), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 130.9 (C^q, C-8), 131.8 (CH, C-3'), 132.3 (CH, C-4'), 132.6 (CH, C-5), 133.8 (CH, C-2/3), 134.0 (CH, C-4), 134.9 (C^q, C-10), 135.8 (CH, C-7), 136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 139.3 (C^q, C-9), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]).

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K, D3 = 0.008, D4 = 0.031) δ = 55.7 ($^{1}J_{Si,Se}$ = 60.0 Hz).

^{77}Se{^{1}H} NMR (95.36 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 248.0 ($^{1}J_{Se,Si}$ = 60.0 Hz).



49

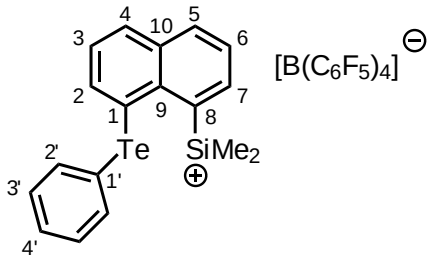
Farbe = orange

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.26 (s, 3H, Si-Me$_{cis}$), 0.49 (s, 3H, Si-Me$_{trans}$), 1.01 (b, 3H, Mes-Me), 2.03 (s, 3H, Mes-Me), 2.23 (b, 3H, Mes-Me), 6.58 (b, 2H, H-3'), 7.08 – 7.11 (m, 1H, H-2), 7.12 – 7.17 (m, 1H, H-3), 7.36 – 7.41 (m, 2H, H-7, H-6), 7.66 – 7.70 (m, 2H, H-4, H-5).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -2.3 (CH_3, Si-Me_{cis}), -0.3 (CH_3, Si-Me_{trans}), 20.3 (CH_3, Mes-Me), 21.7 (b, CH_3, Mes-Me), 120.5 (C^q, Mes), 125.2 (b, $[B(C_6F_5)_4]$), 126.5 (C^q, C-1), 127.8 (CH, C-3), 128.3 (CH, C-5/6), 131.8 (C^q) 132.6 (CH, C-4/5), 132.7 (CH, C-4/5), 133.1 (CH, C-2), 134.7 (C^q), 134.9 (CH, C-6/7), 136.1 (t, $^1J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 137.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 138.5 (C^q), 139.9 (t, $^1J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 140.5 (C^q, C-3'), 143.7 (C^q, Mes), 149.1 (d, $^1J_{C,F}$ = 243.4 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$).

^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 48.7 ($^1J_{Si,Se}$ = 66.0 Hz).

^{77}Se{^{1}H} NMR (95.36 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 218.1 ($^1J_{Se,Si}$ = 66.0 Hz).



50

Farbe = dunkelrot

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.11 (s, 3H, Si-Me_{cis}), 0.50 (s, 3H, Si-Me_{trans}), 6.44 – 6.50 (m, 2H, H-2'), 6.81 – 6.86 (m, 2H, H-3'), 6.95 – 7.00 (m, 1H, H-4'), 7.21 – 7.25 (m, 2H, H-3, H-7), 7.26 – 7.29 (m, 1H, H-2), 7.33 – 7.37 (m, 1H, H-6), 7.61 – 7.65 (m, 1H, H-5), 7.76 – 7.79 (m, 1H, H-4).

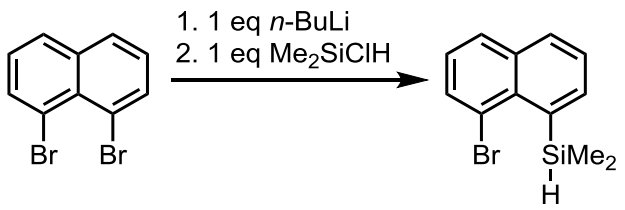
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -1.9 (CH_3, Si-Me_{cis}), -0.2 (CH_3, Si-Me_{trans}), 112.8 (C^q, C-1'), 121.4 (C^q, C-1), 125.2 (b, $[B(C_6F_5)_4]$), 128.1 (CH, C-3), 128.5 (CH, C-6), 131.6 (CH, C-3'), 131.9 (CH, C-4'), 132.6 (CH, C-2'), 132.7 (CH, C-5), 134.1 (CH, C-4), 135.5 (C^q, C-10), 136.1 (t, $^1J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 136.2 (CH, C-7), 136.4 (C^q, C-8), 137.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 138.1 (CH, C-2), 139.9 (t, $^1J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 141.7 (C^q, C-9), 149.1 (d, $^1J_{C,F}$ = 243.4 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$).

^{29}Si NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 45.4 ($^1J_{Si,Te}$ = 161.4 Hz).

^{125}Te{^{1}H} NMR (157.74 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 280.1 ($^1J_{Te,Si}$ = 161.4 Hz).

5.4.5 Halogensilylverbindungen

Darstellung von 1-Brom-8-(dimethylsilyl)naphthalin[51]

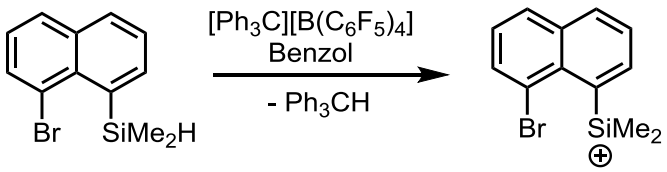


Schema 66: Synthese von 1-Brom-8-(dimethylsilyl)naphthalin.

Eine Lösung von 4.289 g (15 mmol) 1,8-Dibromnaphthalin in 100 mL THF wurden auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 9.4 mL (15 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 2 h bei selbiger Temperatur wurden 1.419 g (15 mmol) Dimethylchlorsilan zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur kommend gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit n-Hexan aufgenommen und mehrfach mit wässriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten 3.602 g (13.59 mmol, Rf = 0.54, 91%) eines gelben Öls von 1-Brom-8-(Dimethylsilyl)naphthalin erhalten werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.61 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 3.6 Hz, Me), 5.49 (sept, $^{3}J_{H,H}$ = 3.6 Hz, $^{1}J_{H,Si}$ = 198.5 Hz, Si-H), 6.83 – 6.87 (m, 1H), 7.14 – 7.18 (m, 1H), 7.42 – 7.46 (m, 1H), 7.51 – 7.54 (m, 1H), 7.66 – 7.70 (m, 1H), 7.96 – 7.99 (m, 1H).
^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 1.1 (CH_3, Si-Me), 123.5 (C^q), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 136.5 (C^q), 137.0 (C^q), 137.2 (C^q), 138.9 (CH).
^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K, D3 = 0.008, D4 = 0.031) δ = -13.3.

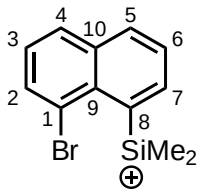
Darstellung des Kations 64



30 **64**

Schema 67: Synthese des bromstabilisierten Silylkations 64.

In einem Zweihalsschlenkrohr wurden 258 mg (0.28 mmol) Triphenylmethyltetrakispentafluorophenylborat vorgelegt und für 30 min evakuiert. Anschließend wurde Benzol aufkondensiert und die resultierende Suspension mit 74 mg (0.28 mmol) 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min stark gerührt, die Phasen sich trennen lassen und die obere Phase mit einer Spritze entfernt. Die polare Phase wurde zwei Mal mit je 3 mL Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde Deuterobenzol aufkondensiert und die gesamte Reaktionslösung in ein NMR Rohr überführt.



Farbe = dunkelbraun

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 0.55 (s, 6H, Si-Me), 6.97 – 7.01 (m, 1H, H-2), 7.06 – 7.31 (m, 1H, H-3), 7.15 – 7.19 (m, 1H, H-7), 7.29 – 7.35 (m, 1H, H-6), 7.52 – 7.58 (m, 1H, H-4), 7.58 – 7.63 (m, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 2.0 (CH_3), 125.2 (b, $[B(C_6F_5)_4]$), 126.1 (CH, C-2), 127.2 – 128.2 (C^q, C-7), 128.6 (CH, C-3/C-6), 128.6 (CH, C-3/C-6), 129.3 (C^q, C-1), 131.2 (CH, C-4), 132.8 (CH, C-5), 132.9 (C^q, C-9), 134.6 (CH, C-7), 135.8 (C^q, C-10), 136.1 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 137.9 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 139.9 (t, $^{1}J_{C,F}$ = 12.7 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243.4 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$).

^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = 95.0.

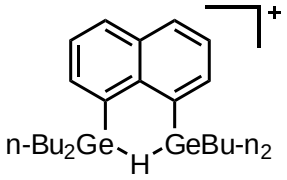
^{29}Si NMR (99.31 MHz, C_7D_8, T = 305 K) δ = 95.3.

5.4.6 TON Bestimmung nach Ozerov[47]

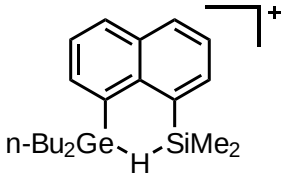
In ein NMR Rohr wurden 9 mg Tritylsalz (Tetrakispentafluorophenylborat oder Hexabromcarboranat) eingewogen und dies in eine Handschuhbox geschleust. Das Salz wurde in 0.3 mL ortho-Dichlorbenzol gelöst, 10 µL Hexafluorbenzol hinzugefügt und 0.015 mmol eines Silans oder Germans hinzugefügt. Die Lösung wurde gut geschüttelt und 10 min stehen gelassen. Darauf wurde 0.5 mL Triethylsilan

hinzugegeben, geschüttelt und 0.8 mmol Fluoralkan (128 mg n-Fluordecan oder 117 mg Trifluortoluol) vorsichtig hinzugetropft. Blieb eine Gasentwicklung aus, wurde geschüttelt und die Probe zur Messung gegeben. Bei Gasentwicklung wurde die Probe stehen gelassen, bis die Gasentwicklung abgeklungen ist, verschlossen und ebenso zur Messung gegeben.

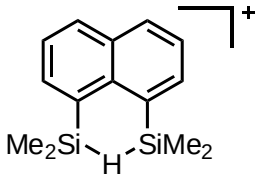
Tab. 18: Übersicht über alle gemessenen TON innerhalb dieser Arbeit.



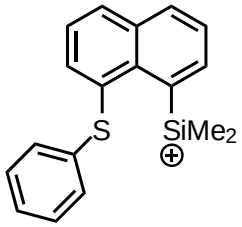
Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	51
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	30
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	80 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	269



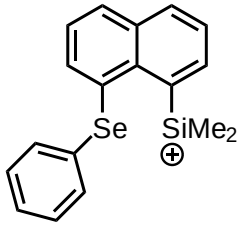
Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	49
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	114
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	80 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	169



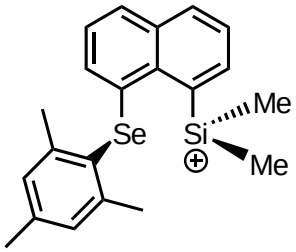
Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	65
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	-
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	105 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	221



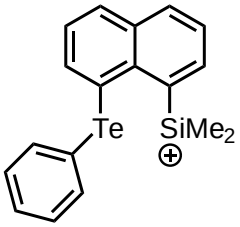
Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	124 (max)
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	23
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	28
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	7



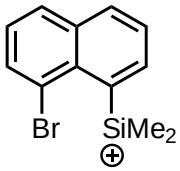
Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	109
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	3
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	3
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	0.2



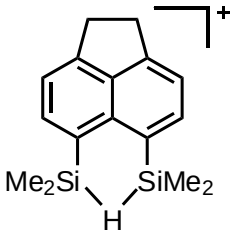
Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	52
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	5
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	18
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	0.5



Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	13
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	8
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	0.4
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	0.2



Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	-
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	85
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	-
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	423



Anion	Substrat	TON
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_{10}H_{21}F$	48
$[B(C_6F_5)_4]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	78
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_{10}H_{21}F$	85 (max)
$[CB_{11}H_6Br_6]^-$	$C_6H_5\text{-}CF_3$	224

5.4.7 Kristallographische Daten

Tab. 19: Kristallographische Daten vom Digermylkation 32[B(C_6F_5)$_4$]

Bezeichnung	Nknage2h_0m
Summenformel	$C_{50}H_{43}BF_{20}Ge_2$
Molmasse	1179.83 g mol^{-1}
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten	a = 19.4122(8) Å α = 90°
	b = 15.1788(6) Å β = 109.355(2)°
	c = 17.5342(7) Å γ = 90°
Z	4
Zellvolumen	4874.5(3) Å^3
Berechnete Dichte	1.608 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.346 mm^{-1}
F(000)	2368
Kristallgröße	0.47 x 0.26 x 0.19 mm^3
Gemessener Θ-Bereich	1.91 bis 30.58°
Anzahl gemessener Reflexe	89774
Unabhängige Reflexe	13497 [R(int) = 0.0279]
Transmission, max – min	0.7822 und 0.5680
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	13497 / 2 / 665
Goodness-of-fit an F^2	1.030
Endgültige R-Werte ($I>2\sigma(I)$)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0774
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.399, wR2 = 0.0804
Restelektronendichte (max, min)	1.864 und -0.325 e Å^{-3}

Tab. 20: Kristallographische Daten vom mesitylselanylsubstituierten Silan 42

Bezeichnung	Nk168
Summenformel	$C_{21}H_{24}SeSi$
Molmasse	383.45 g mol^{-1}
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 13.4489(5) Å α = 90°
	b = 8.2894(3) Å β = 106.9793(15)°
	c = 17.4344(6) Å γ = 90°
Z	4
Zellvolumen	1858.92(12) $Å^3$
Berechnete Dichte	1.370 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.082 mm^{-1}
F(000)	792
Kristallgröße	0.250 x 0.250 x 0.100 mm^3
Gemessener Θ-Bereich	1.583 bis 36.318°
Anzahl gemessener Reflexe	92926
Unabhängige Reflexe	9011 [R(int) = 0.0230]
Transmission, max – min	0.7951 und 0.5364
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	9011 / 0 / 217
Goodness-of-fit an F^2	1.070
Endgültige R-Werte ($I>2\sigma(I)$)	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0564
R-Wert (für alle Daten)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0580
Restelektronendichte (max, min)	0.745 und -0.368 $eÅ^{-3}$

Tab. 21: Kristallographische Daten vom Phenylselanylsilylkation 48[B(C_6F_5)$_4$]

Bezeichnung	nk166
Summenformel	$C_{46}H_{23}BF_{20}SeSi$
Molmasse	1097.52 g mol^{-1}
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 12.4589(9) Å α = 81.2291(19)°
	b = 13.3393(9) Å β = 66.6834(18)°
	c = 14.6801(10) Å γ = 75.4422(19)°
Z	2
Zellvolumen	2164.8(3) $Å^3$
Berechnete Dichte	1.684 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.018 mm^{-1}
F(000)	1088
Kristallgröße	0.200 x 0.120 x 0.060 mm^3
Gemessener Θ-Bereich	1.513 bis 30.033°
Anzahl gemessener Reflexe	80803
Unabhängige Reflexe	12673 [R(int) = 0.0390]
Transmission, max – min	0.9389 und 0.8501
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	12673 / 0 / 642
Goodness-of-fit an F^2	0.993
Endgültige R-Werte ($I>2\sigma(I)$)	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0735
R-Wert (für alle Daten)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0801
Restelektronendichte (max, min)	0.97 und -0.440 $eÅ^{-3}$

Tab. 22: Kristallographische Daten vom acenaphthenstabilisierten Disilylkation 39[B(C_6F_5)$_4$]

Bezeichnung	Nk166b
Summenformel	$C_{43}H_{23.5}BCl_{0.5}F_{20}Si_2$
Molmasse	1004.83 g mol^{-1}
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P21/c
Gitterkonstanten	a = 24.6254(17) Å α = 90°
	b = 14.5404(9) Å β = 96.361(4)°
	c = 23.0814(15) Å γ = 90°
Z	8
Zellvolumen	8213.7(9) Å³
Berechnete Dichte	1.625 mg/m³
Absorptionskoeffizient	0.244 mm^{-1}
F(000)	4024
Kristallgröße	0.400 x 0.040 x 0.020 mm³
Gemessener Θ-Bereich	1.629 bis 25.025°
Anzahl gemessener Reflexe	297086
Unabhängige Reflexe	14517 [R(int) = 0.1609]
Transmission, max – min	1.0000 und 0.9265
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	14517 / 87 / 1258
Goodness-of-fit an F^2	1.042
Endgültige R-Werte ($I>2\sigma(I)$)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0879
R-Wert (für alle Daten)	R1 = 0.0899, wR2 = 0.1020
Restelektronendichte (max, min)	0.648 und -0.330 eÅ³

5.4.8 Berechnung der Energiebarriere für die Arylgruppeninversion der chalcogensubstituierten Silylkationen

Zur Bestimmung der Energie für die Inversion der Arylgruppe wurden ^{1}H NMR Spektren des mesitylsubstituierten Selenoniumions **49** bei verschiedenen Temperaturen zwischen 288 bis 333 K aufgenommen und die Halbwertsbreite der Signale bestimmt (Tab. 23).

Tab. 23: Ermittelte Halbwertsbreiten der Methylgruppensignale für die temperaturabhängige Aufnahme der ^{1}H NMR Spektren (499.87 MHz, C_6D_6) für das mesitylselensubstituierte Silylkation 49.

Temperatur [K]	$\delta(^1H)$	$\Delta_{beob.}$ [Hz]	$\delta(^1H)$	$\Delta_{beob.}$ [Hz]
288	0.47	2.10	0.23	2.32
293	0.48	2.08	0.24	2.13
298	0.49	2.25	0.25	2.31
303	0.50	2.08	0.26	2.13
308	0.50	2.29	0.27	2.35
313	0.51	2.35	0.28	2.42
318	0.52	2.75	0.29	2.98
323	0.53	3.32	0.30	3.41
328	0.54	4.26	0.30	4.48
333	0.54	5.73	0.31	5.74

Da zwei Signale erhalten werden, die sich auch bei hohen Temperaturen nicht vereinen, sondern nur verbreitern, handelt sich dabei um einen langsamen Austausch. Die kinetische Linienverbreiterung tritt erst ab 313 K auf, sodass die Messwerte von 288 bis 308 K als natürliche Linienbreite mit einbezogen werden können und mit

$\Delta_a = \Delta_{beob} - \Delta_0$

berechnet werden.[100]

Für jede Temperatur T werden zwei Messwerte Δ_{beob} erhalten. Die Messwerte ermitteln sich aus zwei chemisch unterschedlichen Methylgruppensignalen, welche sich durch Arylgruppeninversion am Chalcogenatom ineinander umwandeln können. Daher müssten sie das gleiche Verbreiterungsverhalten zeigen, was sich auch in den sehr ähnlichen Messwerten wiederspiegelt. Die Messwerte Δ_{beob} werden daher als Mittelwert behandelt.

Δ_0 ermittelt sich dabei als Mittelwert aus den zehn Messwerten für die Temperaturen 288 bis 308 K.

$\Delta_0 = \Sigma(\Delta_{beob}$ (für 288 bis 308 K)) / 10 = 2.175 Hz

Nach Arrhenius wird ln k gegen 1/T aufgetragen.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Um k zu erhalten, werden die erhaltenen Werte Δ_a mit π multipliziert.

$k = \pi \bullet \Delta_a$

Somit wird lnk gegen 1/T aufgetragen (Abb. 45).

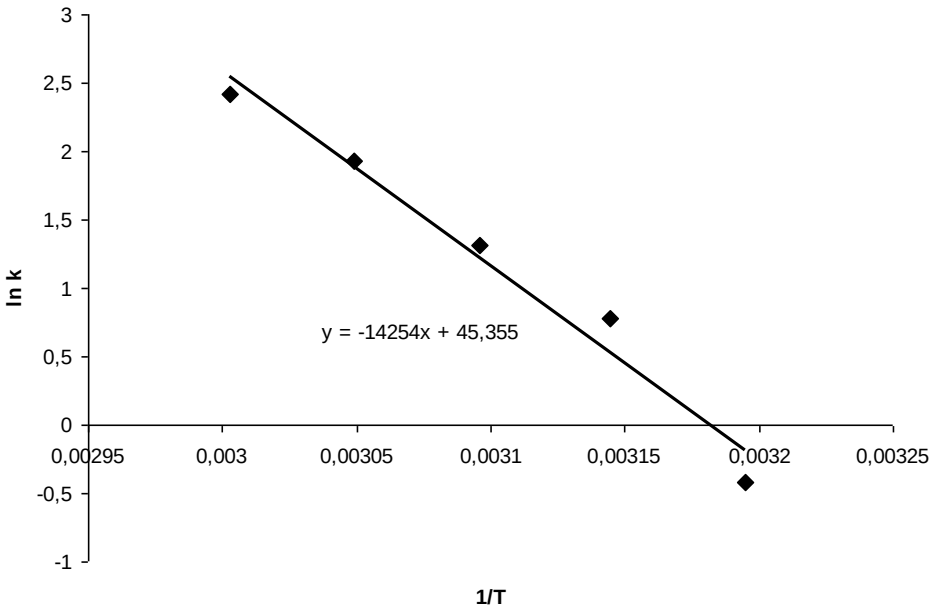


Abb. 45: Arrheniusgraph der temperaturabhängigen Signalverbreiterung im ^{1}H NMR Spektrum des mesitylselensubstituierten 49.

Aus der erhaltenen Geradengleichung von

y = 14254x + 45.355

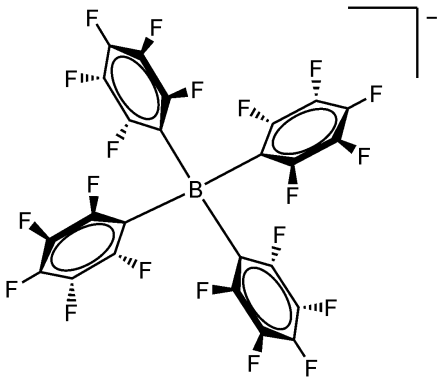
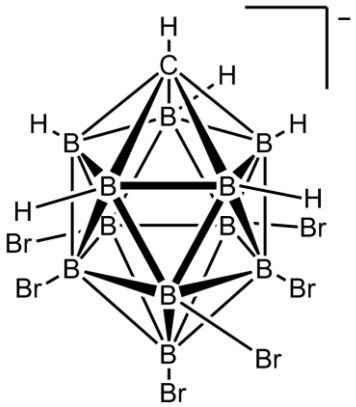
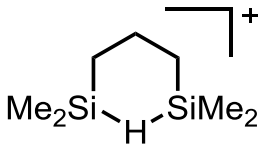
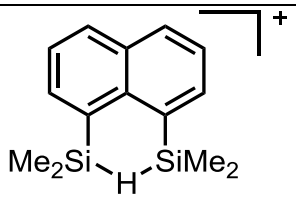
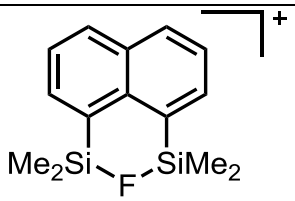
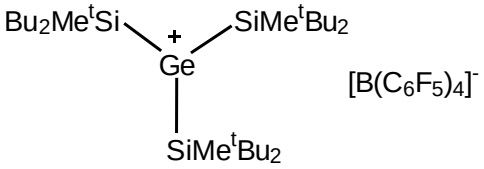
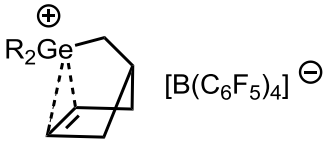
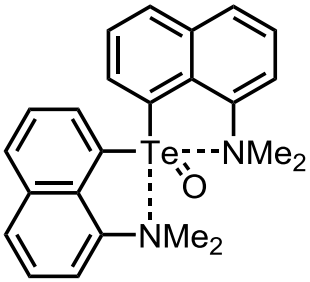
wurde E_a mit

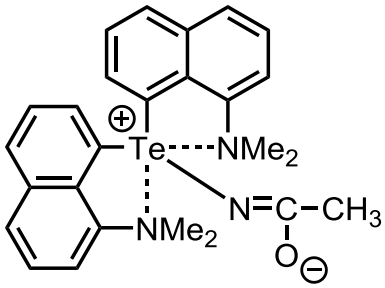
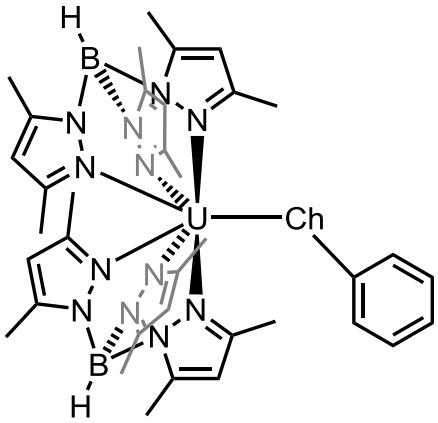
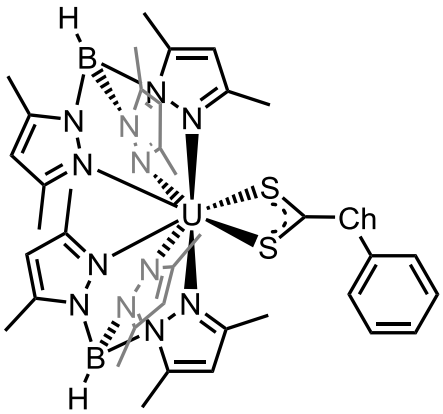
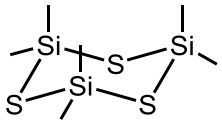
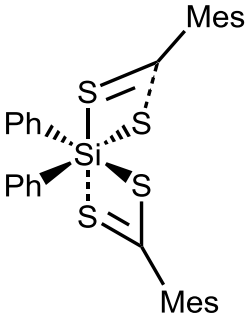
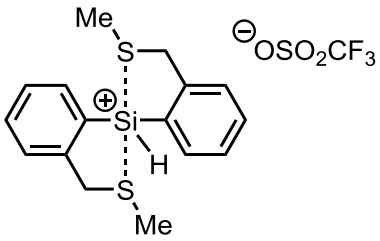
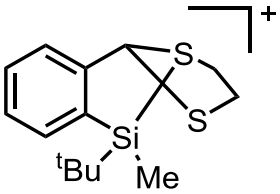
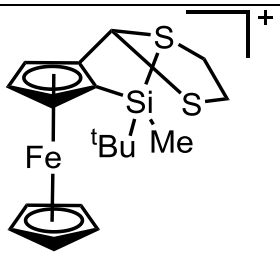
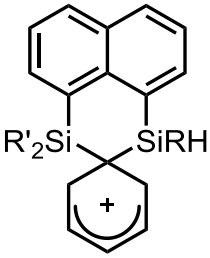
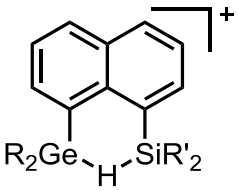
E_a = R * 14254 = 118514.3 J/mol

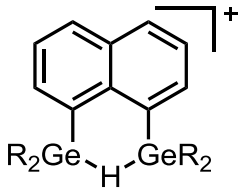
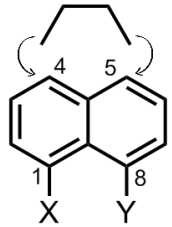
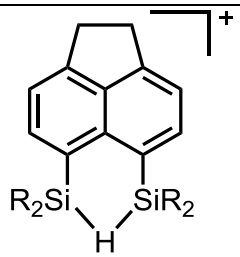
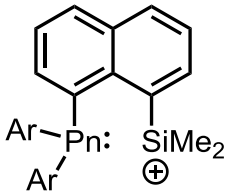
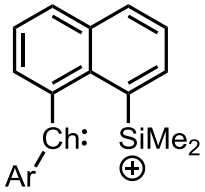
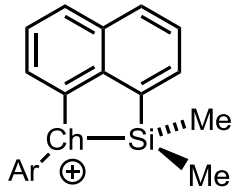
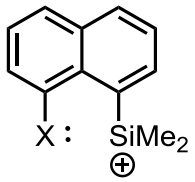
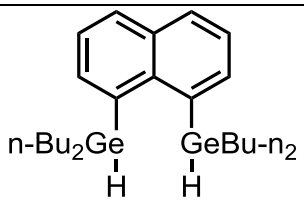
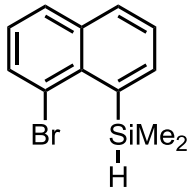
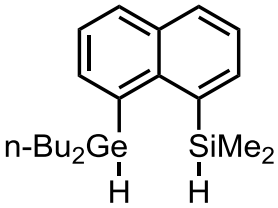
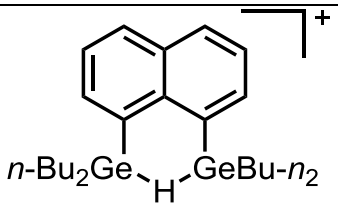
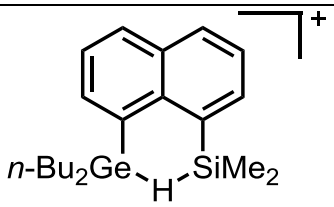
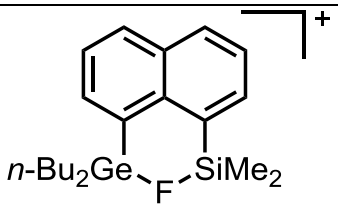
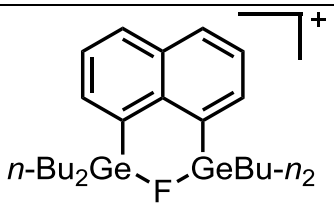
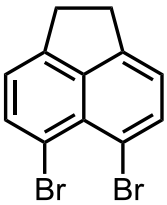
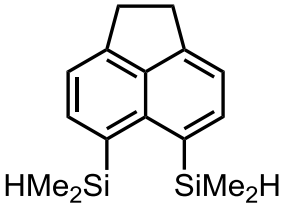
berechnet. Die erhaltene Energie von 118.5 kJ/mol für die Aktivierung der Inversion des Arylrings sind somit im gleichen Bereich für die berechneten Energien von ΔE = 96 kJ/mol für das phenylselensubstituierte Silylkation **48**.[85]

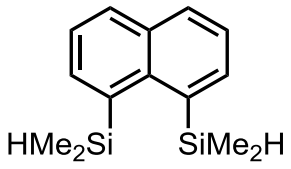
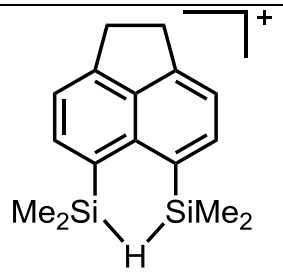
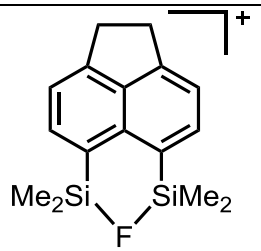
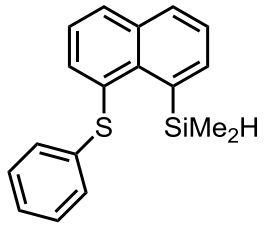
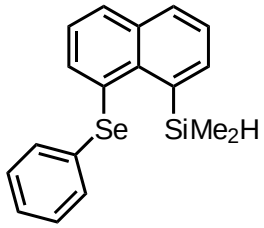
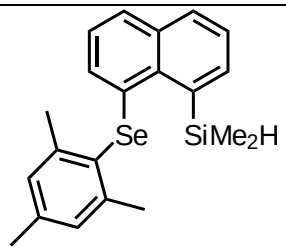
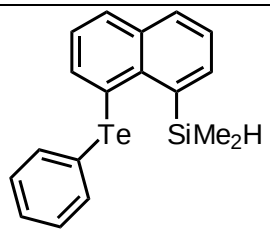
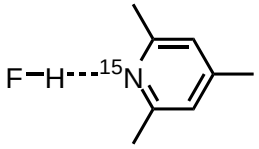
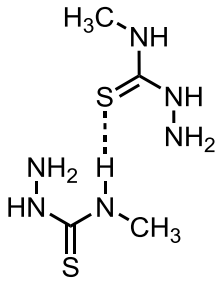
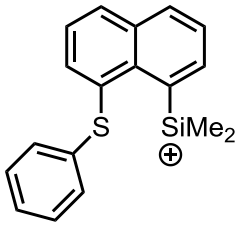
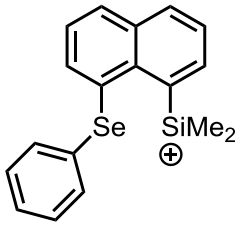
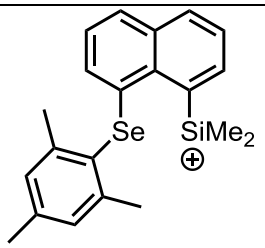
6 Verbindungsverzeichnis

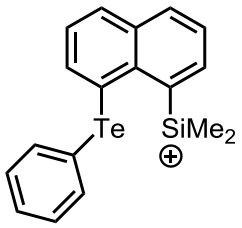
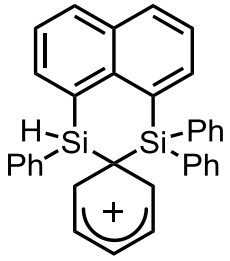
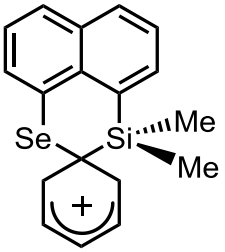
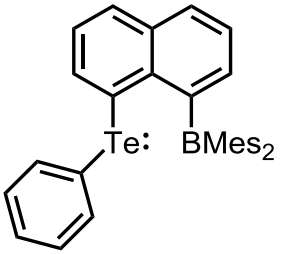
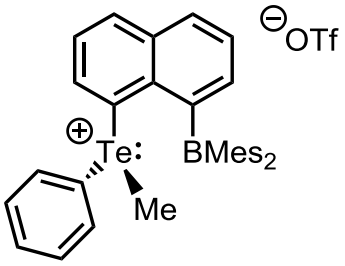
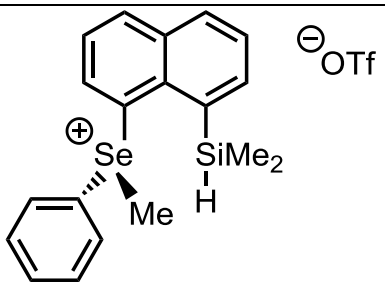
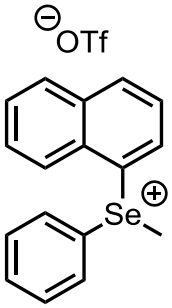
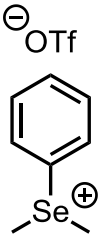
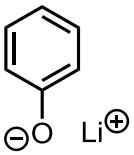
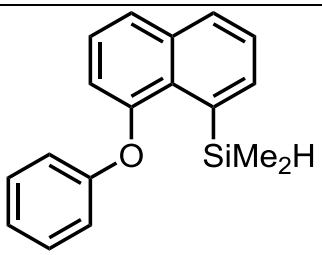
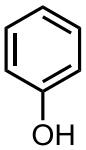
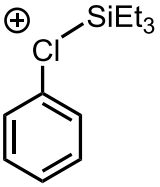
Tabelle 23: Übersicht der Verbindungen

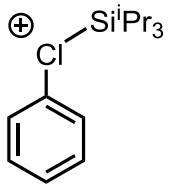
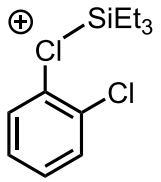
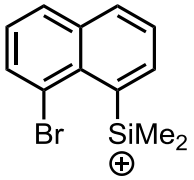
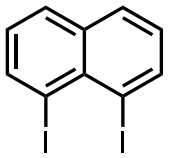
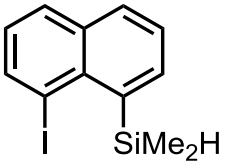
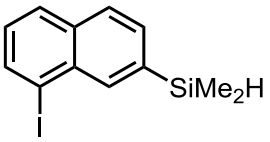
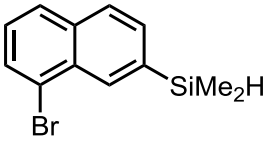
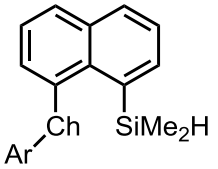
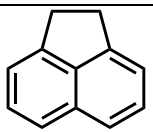
1		2	
3	$[CHB_{11}H_5Cl_6]^-$	4	$[CHB_{11}Cl_{11}]^-$
5	$[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$	6	$[CHB_{11}F_{11}]^-$
7		8	
9		10	
11		12	

13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	

23		24	
25		26	
27a		27b	
28		29	
30		31	
32		33	
34		35	
36		37	

38		39	
40		41	
42		43	
44		45	
46		47	
48		49	

50		51	
52		53	
54		55	
56		57	
58		59	
60		61	

62		63	
64		65	
66		67	
68		69	
70			

7 Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl-
ATR	Attenuated Total Reflexion (abgeschwächte Totalreflexion)
br	Breit (breites Signal bei NMR oder IR)
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
Ch	Chalcogenatom
cis	cisoid (Isomerie)
Cp	Cyclopentadienyl-
C^q	Quartäres Kohlenstoffatom
d	Duplett
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
DC	Dünnschichtchomatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
E	Element (der Hauptgruppen)
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Êthyl-
GC	Gaschromatographie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Liter
m	meta
m	Multiplett (NMR)
m/z	Massezahl pro Ladung (Massenspektrometrie)
mL	Mililiter
Me	Methyl-
Mes	Mesityl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie

n-Bu	*n*-Butyl-
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	ortho
OTf	Triflat
p	para
pent	Pentett (NMR)
Ph	Phenyl-
pm	Pikometer
Pn	Pnictogen
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
R_f	Retentionsfaktor
r.t.	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TPFPB	Tetrakis(pentafluorophenyl)borat
trans	transoid (Isomerie)
Trityl	Triphenylmethyl
ν	Wellenzahl
X	Halogen (als Substituent)
Z	Formeleinheit pro Elementarzelle

8 Literatur

[1] G. A. Olah, *Angew. Chem*. **1995**, *107*, 1519.

[2] J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **1901**, *25*, 177.

[3] F. Kehrmann, F. Wentzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 3815.

[4] A. Sekiguchi, V. Y. Lee , Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, United Kingdom, **2010**.

[5] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.

[6] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402.

[7] C. A. Reed, M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352.

[8] C. A. Reed, K.-C. Kim, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825.

[9] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew.Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346.

[10] a) M. Oestreich, K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *J. Am. Soc.* **2011**, *133*, 12442; b) W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2726.

[11] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer R. Uzun, *Dalton Trans.*, **2009**, *15*, 2687.

[12] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.

[13] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109* (4), 389 .

[14] Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem.Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384.

[15] A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics*, **2013**, *32* (17),4713.

[16] T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40* (16), 3033.

[17] T. Müller, R. Panisch, R. Bolte, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6976.

[18] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767.

[19] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew.Chem.* **2009**, *121*, 7580.

[20] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.

[21] J. H. Wright, G. W. Mueck, F. S. Tham, C. A. Reed, *Organometallics* **2010**, *29*, 4066.

[22] A. Sekiguchi, T. Fakawa, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (10), 1143.

[23] T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158.

[24] Y. Apeloig, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **1989**, Chapter 2; M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. von R. Schleyer, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Eds Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2001**, Chapter 1.

[25] G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 6648.

[26] M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, *Chem. Commun.* **1996**, 1279.

[27] A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. Eur. J*. **2011**, *17*, 10979.

[28] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 14652.

[29] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, Germany, **2008**. a) p 226 ff b) p 201 c) p 147 d) p 603
e) p 593 ff

[30] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, USA, **1987**, p 625, 626, 629.

[31] F. R. Knight, A. L. Fuller, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7503.

[32] F. R. Knight, A. L. Fuller, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Inorg. Chem.* **2010**, *Vol. 49*, No. 16, 7577.

[33] S. Hayashi, W. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *Vol. 81*, No. 12, 1605.

[34] J. Bolsinger, J. Beckmann, *Main Group Metal Chem.* **2014**, *37*, 159.

[35] U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048.

[36] E. M. Matson, A. T. Breshears, J. J. Kiernicki, B. S. Newell, P. E. Fanwick, M. P. Shores, J. R. Walensky, S. C. Bart, *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 12977.

[37] W.-W. du Mont, Eds. F. A. Devillanova, *Handbook of Chalcogen Chemistry*, RCS Publishing, Cambridge, U.K., **2007**, pp 161 ff.

[38] G. K. S. Prakash, S. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. J. Olah, *Org. Chem.*

2000, *65*, 7646.

[39] V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3618.

[40] (a) K. Uneyama, *Organofluorine Chemistry*, Blackwell, Oxford, U.K., **2006**. (b) J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth, *Handbook of Fluorous Chemistry*; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (c) P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (d) T. Hiyama, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications;* Springer: Berlin, **2000**.

[41] (a) M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2013**, *52*, 3328. (b) R. P. Hughes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4591. (c) T. Braun, R. N. Perutz, *In Comprehensive Organometallic Chemistry III*; R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, Eds.; Elsevier, Oxford, **2007**; *Vol. 1*; 725. (d) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev*. **2005**, *249*, 1957. (e) U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun*. **2003**, 1321. (f) W. D. Jones, *Dalton Trans*. **2003**, 3991. (g) T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun*. **2002**, 2749. (h) T. G. Richmond, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2000**, *39*, 3241. (i) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373. (j) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119, und enthaltene Referenzen. (k) T. A. Unzner, T. Magauer, *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 877.

[42] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1578.

[43] M. E. Vol'pin, N. V. Shevchenko, G. I. Bolestova, Y. V. Zeifman, Y. A. Fialkov, Z. N. Parnes, *Mendeleev Commun.* **1991**, *1*, 118.

[44] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27.

[45] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374.

[46] V. J. Scott, R. J. Çelenligil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852.

[47] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188.

[48] N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4087.

[49] (a) J. Yang, M. J. Brookhart, *Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656. (b) J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4141. (c) J. Yang, M. Brookhart, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 175.

[50] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248.

[51] N. Lühmann, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg),

Germany, **2011**.

[52] K. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900.

[53] J. Terao, S. A. Begum, Y. Shinohara, M. Tomita, Y. Naitoh, N. Kambe, *Chem. Commun.* **2007**, 855.

[54] W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov*, J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 11203.

[55] B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 8559.

[56] H. Großekappenberg, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg), Germany, **2013**.

[57] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, Germany, **1985**, 728.

[58] J. Kapp, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12154.

[59] A. C. Hazell, R. G. Hazell, L. Norskov-Lauritsen, C. E. Briant and D.W. Jones, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst.Struct.Commun*. **1986**, *42*, 690.

[60] J. Beckmann, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11881.

[61] M. Reißmann , Dissertation, Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg), Germany, **2014**.

[62] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981.

[63] (a) E. Liepiņš, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 315. (b) M. L. Amadoruge, C. H. Yoder, J. H. Conneywerdy, K. Heroux, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Organometallics* **2009**, *28*, 3067.

[64] J. M. Tour, J. A. John, E. B. Stephens, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 301.

[65] A. Sekiguchi, Y. Murakami, N. Fukaya, Y. Kabe, *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 530.

[66] A. Y. Khalimon, Z. H. Lin, R. Simionescu, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4530.

[67] N. Kordts, C. Borner, R. Panisch, W. Saak, T. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 1492.

[68] (a) M. Savoca, J. Langer, O. Dopfer, *Angew. Chem., Int. Ed*. **2013**, *52*, 1568. (b) M. A. R. George, M. Savoca, O. Dopfer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*,

15315.

[69] M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798.

[70] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 5806.

[71] Bei der Darstellung ϑ(XY-ABC) = 12.3° wird der Winkel des Vektors XY zur Ebene ABC gemessen.

[72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Stepktroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, **2005**, p 227.

[73] A. E. Russell, N. O. Fuller, S. J. Taylor, P. Aurriset, J. P. Morken, *Organic Letters* **2004**, *6*, 2309.

[74] V. Bilir, H.-J. Frohn, *Acta Chim. Slov*. **2013**, *60*, 505.

[75] P. Kilian, F. R. Knight, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2302 and references cited therein

[76] .J. Beckmann, T. G. Do, S. Grabowsky, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2013**, 2233.

[77] (a) J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6383. (b) W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745.

[78] R. Panisch, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg), Germany, **2008**.

[79] Y. Aso, H. Yamashita, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5627.

[80] K. E. Kövér, A. A. Kumar, Y. Y. Rusakov, L. B. Krivdin, T.-Z. Illyés, L. Szilágyi, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2011**, *49*, 190.

[81] N. S. Golubev, I. G. Shenderovich, S. N. Smirnov, G. S. Denisov, H.-H. Limbach, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 492.

[82] R. A. Ballinger, N. H. March, *Nature* **1954**, *4421*, 179.

[83] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.

[84] B. M. Francuski, S. B. Novakovic, G. A. Bogdanovic, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 3580.

[85] Privatmitteilung, T. Müller: Für Aktivierungsbarriere der Inversion des Arylrings wurde ΔE nach M06-2X/def2tzvp mit 96 kJ/mol für **48** und 73 kJ/mol für **47** bestimmt.

[86] Privatmitteilung, T. Müller: Für den Übergang wurde E_{rel} nach M06-2X/def2tzvp mit +78 kJ/mol für **48**, +70 kJ/mol für **50** und +80 kJ/mol für **47** auf Seiten des Areniumions bestimmt gegenüber 0 kJ/mol seitens des

Chalcogeniumions. Für die Berechnung der NMR spektroskopischen verschiebung wurde die Struktur nach M06-2X/def2tzvp optimiert und die Verschiebung nach GIAO/M06L/6-311G(2d,p) berechnet. Die Werte errechneten sich mit $\delta(^{77}Se)$ = 153 für das Selenoniumion **48** und $\delta(^{77}Se)$ = 324 für die postulierte Areniumstruktur **52**.

[87] H. Zhao, F. P. Gabbaï, *Nat Chem* **2010**, *2*, 984.

[88] C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121.

[89] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014,** 20, 13783.

[90] L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2931.

[91] A. Kumar, S. Kumar, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1763.

[92] R. Benassi, U. Folli, Si. Sbardellati, F. Taddei, *J. Comput. Chem.* **1993**, *Vol. 14*, No. 4, 379.

[93] F. Ullmann, P. Sponagel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 2211.

[94] R. G. R. Bacon, O. J. Stewart, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1965**, 4953.

[95] N. Kordts , Bachelorarbeit, Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg), Germany, **2009**.

[96] D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141,* 173.

[97] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.

[98] K. Miura, K. Ootsuka, A. Hosomi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 514 .

[99] L. K. Aschenbach, F. R. Knight, R. A. M. Randall, D. B. Cordes, A. Baggott, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans*. **2012**, *41*, 3141.

[100] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, **1992**, p 310 ff.

9 Anhang

Publikationen:

N. Kordts, C. Borner, R. Panisch, W. Saak, T. Müller
Hydrogen-Bridged Digermyl and Germylsilyl Cations
Organometallics **2014**, 33 (6), 1492 – 1498.

Vorträge:

N. Kordts, T. Müller
1-Element-8-naphthylsilane und ihre Kationen und ihre Aktivität in der C-F Bindungsaktivierung
17. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Rostock, September 2014.

Poster:

N. Kordts, C. Borner, T. Müller
Digermyl and Germylsilyl Cations
European Silicon Days 2012, University of Lyon, Lyon, France.

N. Kordts
Digermyl and Germylsilyl Cations
Wöhler Tagung, University of Göttingen, 2013.

N. Kordts, T. Müller
New Catalyst for CF Bond Activation
GDCh Science Forum Chemistry, Darmstadt, September 2013.

N. Kordts, T. Müller
New Catalyst for CF Bond Activation
16. North german Ph.D. Kolloquium Bremen, September 2013.

N. Kordts, T. Müller
Chalcogenyl substituted Naphthylsilanes and their Silyl Cations.
International Silicon Days 2014, Technische Universität Berlin, Germany, August 2014.

N. Kordts, T. Müller

Selenium and Silicon – from hydrogen bonds and silyl cations

International Silicon Days 2014, Technische Universität Berlin, Germany, August 2014.

N. Kordts, T. Müller

New Catalyst for CF Bond Activation

ORCHEM 2014, Weimar, Germany, September 2014.

N. Kordts, J. Gunkel, T. Müller

Ein Disilylkation mit Acenaphthenrückgrat

Wöhler Tagung, University of Saarland, Saarbrücken, Germany, September 2014.

Lebenslauf	**Natalie Kordts** Master of Science

Geburtsdatum	12.02.1987
Geburtsort	Heide (Holstein)
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1993 – 1997	Grundschule Süderholm
1997 – 2006	Gymnasium Heide-Ost, Abitur im Juni 2006

Hochschulausbildung und Promotion

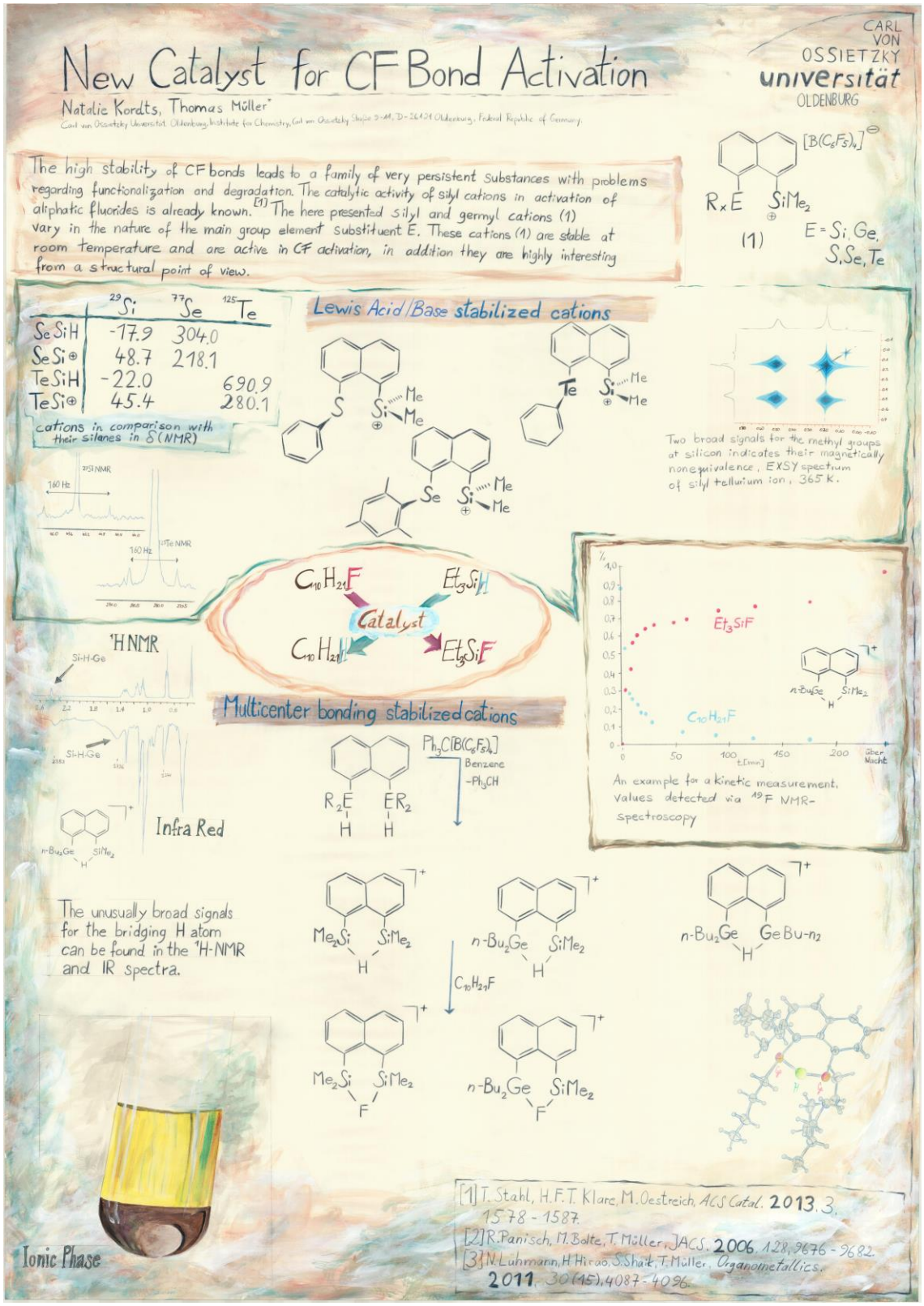
2006 – 2009	Fachbachelorstudium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,. Abschluss: Bachelor of Science, Abschlussnote „gut“
2009 – 2011	Masterstudium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss: Master of Science, Abschlussnote: „sehr gut“
2011 – 2015	Promotionsstudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Prof. Dr. T. Müller zum Thema „Intramolekular stabilisierte Organoelementkationen der Gruppe 14 in der C-F Bindungsaktivierung“, vorauss. Abschluss: Dr. rer. nat.

Beruflicher Werdegang

12/2011 – 3/2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Tätigkeit: Forschung, Betreuung von Studierenden und Schülern

Auszeichnungen

9/2013	IUPAC Posterpreis, GDCh Wissenschaftsforum Darmstadt, September 2013 für „N. Kordts, T. Müller, New Catalyst for CF Bond Activation“
8/2014	Special Poster Price for best “Chemical Art”, ISOS Berlin, August 2014 für “N. Kordts, T. Müller, Selenium and Silicon – from hydrogen bonds and silyl cations”
9/2014	GDCh Poster Award, ORCHEM Weimar, September 2014 für „N. Kordts, T. Müller, New Catalyst for CF Bond Activation“



N. Kordts, T. Müller

“New Catalyst for CF Bond Activation”

GDCh Wissenschaftsforum Darmstadt 2013, Norddeutsches Doktorandenkolloqium Bremen 2013, ORCHEM Weimar 2014.

N. Kordts, T. Müller

“Selenium and Silicon – from hydrogen bonds and silyl cations”

ISOS Berlin, special poster presentation “Si&Me”, August 2014.

Erklärung

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 Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg sind befolgt worden. Im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

Oldenburg, den

(Natalie Kordts)