



**Eigenschaften und Reaktionen tertiärer und
sekundärer Silylkationen sowie
aluminiumbasierter Lewis-Säuren**

An 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

Herrn M.Sc. Henning Großekappenberg

geboren am 15.07.1986 in Nagold

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2013 bis November 2016 am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Müller angefertigt.

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 13.01.2017

Danksagung

Mit großer Freude spreche ich hier Herrn Prof. Dr. T. Müller meinen höchsten Dank aus. Ich durfte gewichtige Erfahrungen und stetig neue Erkenntnisse durch die interessante Themenstellung dieser Arbeit und der immerwährenden, äußerst produktiven wissenschaftlichen Diskussion mit ihm sammeln. Für die Bereitschaft zu praktisch jedem Zeitpunkt wissenschaftliche Fragen zu diskutieren und zu erläutern möchte ich mich bedanken und ebenso für die Finanzierung meiner Arbeit. Sehr herzlichen Dank auch an Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die Übernahme des Koreferats.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR Spektren und die Einführung der Bedienung der NMR Geräte bin ich Frau Andrea Tschirne und Herrn Dieter Neemeyer sehr verbunden. Für GC-MS Analysen und die Aufnahme hochauflösender Massenspektren durch Herrn Rainer Schmidt und Herrn Dipl. Ing. Francesco Fabbretti möchte ich meinen Dank aussprechen. Persönliche Freude bereiteten mir die erfolgreichen Untersuchungen einiger für diese Arbeit fundamental wichtiger Kristallstrukturen durch Herrn Dr. Marc Schmidtman.

Besonderer Dank gilt ebenfalls den ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe. Frau Dr. Annemarie Schäfer war stets unterstützend bereit zu wissenschaftlichem Rat. Frau Maria Ahrnsen danke ich für die Bereitstellung von Chemikalien und Laborgeräten. Frau Dr. Lena Albers war immer offen für die Realisierung besonderer NMR Experimente und eine äußerst kompetente Kollegin. Herrn M.Sc. Zhaowen Dong danke ich für den bewegenden interkulturellen Austausch und angenehmen wissenschaftlichen Disput (非常感谢与董召文先生跨文化的有趣交流和愉快的科学辩论). Frau M.Sc. Katherina Rüger, Herrn M.Sc. Stefan Rohjans und Herrn B.Sc. Andre Appeldorn danke ich für die erfolgreichen und fruchtbaren Forschungspraktika welche Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Herrn M.Sc. Dennis Lutters und Herrn M.Sc. Crispin Reinhold danke ich zutiefst für Freundschaft, geistreichen wissenschaftlichen Austausch und die tolle und humorvolle Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Matti Reißmann, der meine Arbeit von Beginn an verfolgt hat und mir stets in Freundschaft und mit wissenschaftlichem Rat zur Seite stand. Darüber hinaus war das Studium unterhaltsam und erkenntnisreich und dabei denke ich besonders an meine lieben Freunde Herrn M.Sc. Stefan Sulmann und Herrn M.Sc. Christian Kramer.

Nicht zuletzt großen Dank meiner Familie und meinen Freunden, ohne deren Rückhalt dieses Studium und die Anfertigung dieser Arbeit nicht denkbar gewesen wären. In Liebe und Dankbarkeit an meine Eltern, die immer für mich da waren und sind.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig 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.

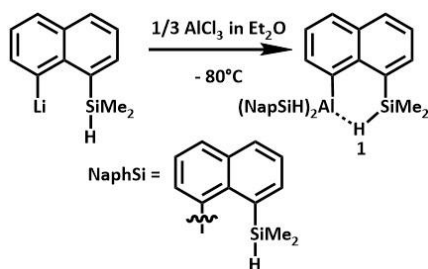
Die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg sind befolgt worden. Im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

Oldenburg, 22.11.2016

Henning Großekappenberg

A Molecular Hexacoordinated Triorganoaluminum Compound with Trifold
Si–H...Al Coordination

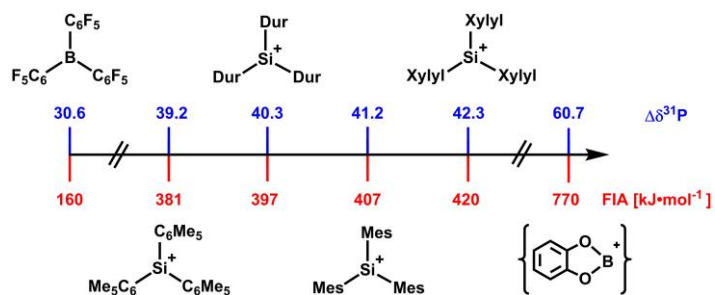
H. Großekappenberg, N. Lühmann, W. Saak, T. Müller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 2015, 641, 2543.



Abstract. The synthesis of a hexacoordinate triorganoaluminum compound Al(NapSiH)₃ (**6**) (NapSiH = 8-dimethylsilylnaphthyl) is reported. Three additional Si–H...Al contacts complete the coordination sphere around the central aluminum atom. Structural and spectroscopic evidence is provided for an activation of the Si–H bond by the aluminum Lewis acid. This activation is however small when compared to other recently described aluminum / silane complexes. These findings are supported by the results of quantum mechanical calculations, which indicate the presence of three Si–H...Al three center interactions in complex **6**.

Quantitative Assessment of the Lewis Acidity of Silylium Ions

H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* 2015, 34, 4952.



Abstract. The Lewis acidity of several aryl-substituted tetrylium ions was classified experimentally by applying the Gutmann–Beckett method and computationally by calculation of fluoride ion affinities (FIA) (tetrel elements = Si, Ge). According to these measures, tetrylium ions are significantly more Lewis acidic than boranes, and aryl-substituted silylium borates are among the strongest isolable Lewis acids. A finetuning of the Lewis acidity of silylium ions is possible by taking advantage of electronic and/or steric substituent effects.

Internationale Posterpräsentationen

H. Großekappenberg und T. Müller

One Electron Transfer in Silylium Ion / Phosphane FLPs

8th European Silicon Days, Adam Mickiewicz University Poland Campus Morasko, Poznań,
August 2016

H. Großekappenberg, K. Rüger, D. Lutters und Thomas Müller

A H-substituted Silylium Ion

14th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-14), Universität Regensburg, Regensburg,
Juli 2015

H. Großekappenberg, Nicole Lühmann und Thomas Müller

The synthesis and structure of an hydrogen bridged peri-substituted alanyl silyl naphthalene

XVII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Technische Universität Berlin, Berlin,
August 2014

H. Großekappenberg, M. Reißmann und T. Müller

Classification of Lewis Acidity in Silylcationic Systems

GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2013, Darmstadt,
September 2013

Kurzzusammenfassung

Silylkation-vermittelte Reaktionen wie z.B. Hydrodefluorierungsreaktionen, Diels-Alder-Reaktionen, oder auch die Aktivierung kleiner Moleküle an Silyliumion / Phosphan Frustrierten Lewis Paaren (FLPs) sind wesentlicher Bestandteil aktueller und vergangener Forschung. Eine zentrale Rolle nimmt bei FLPs die Lewis-Acidität der Lewis-Säure ein. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine ausreichend starke Mindest-Acidität zwingend notwendig ist um beispielsweise die heterolytische Spaltung von Diwasserstoff zu ermöglichen. In dieser Arbeit konnte die enorme Lewis-Acidität von Silyliumionen verglichen mit anderen Lewis-Säuren, die auch für ihre hohe katalytische Aktivität bekannt sind, gezeigt werden. Eine solche Quantifizierung ermöglicht einen tiefen Einblick in die durch Silyliumionen vermittelte Chemie und erschließt möglicherweise tieferes Verständnis für die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen. So ist darüber hinaus in dieser Arbeit eine Einelektronentransferreaktion in Silyliumion / Phosphan FLPs beobachtet worden. Diese Beobachtung könnte künftig neue Erkenntnisse im Kontext des Aktivierungsmechanismus kleiner Moleküle in FLPs mit sich bringen. Die bisherigen Modelle basieren auf synergistischer Orbitalwechselwirkung der Lewis-Base und -Säure bzw. einem elektrischen Feld zwischen Lewis-Base und -Säure die das insertierende Molekül spalten oder aktivieren. Diese Modelle beschreiben die heterolytische Spaltung eines insertierenden Moleküls. Hier konnte hingegen festgestellt werden, dass ein erheblicher Umsatz des Phosphans in Gegenwart eines Silyliumions zu einem Phosphoniumyl-Radikalkation zu verzeichnen ist. Dies führt zu einer weiteren möglichen Betrachtung, in der durch prägeformte Radikalpaare in FLPs kleine Moleküle wie Diwasserstoff homolytisch in einem radikalischen Mechanismus gespalten würden. Die enorme Lewis-Acidität von Silylkationen äußert sich auch bei einigen Umlagerungsreaktionen. Hier werden unter anderem intermediär sekundäre Silylkationen R_2SiH^+ postuliert. Diese konnten bisher allerdings nicht in kondensierter Phase nachgewiesen werden. In dieser Arbeit war es möglich ein Beispiel einer solchen Spezies NMR spektroskopisch in kondensierter

Phase nachzuweisen. Neben dem tieferen Verständnis der Reaktionsmechanismen könnten solche Struktur motive z.B. neue Vorläufer für Silylene sein. Gerade in Hydrosilylierungsreaktionen ist die Si-H Funktionalität Grundvoraussetzung. Diese Reaktion ist in allen Fällen über Katalysatoren vermittelt. Heute werden neben den Speier- oder Karstedt-Katalysatoren (Platinkatalysatoren) auch Hauptgruppen-Lewis-Säuren eingesetzt. Die Si-H Bindung zu aktivieren geht somit der Hydrosilylierungsreaktion voraus. In dieser Arbeit konnte eine Verbindung synthetisiert und charakterisiert werden, in der eine Si-H Funktionalität intramolekular an einer aluminiumbasierten Hauptgruppen-Lewis-Säure aktiviert wird. Diese zeigte allerdings keine Aktivität in Hydrodefluorierungs- oder Hydrosilylierungsreaktionen. Dennoch ist die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung ein erster Wegweiser solche Substrate in Zukunft weiter zu untersuchen.

Abstract

Silyl cation mediated reactions like hydrodefluorination, Diels-Alder reaction, or the activation of small molecules in silyl cation based FLPs are a central subject of the recent and current research. The strength of the Lewis acid is one major factor in the FLP chemistry. In this work it was possible to show the enormous Lewis acidity of tricoordinated silylium ions. To determine the Lewis acidity in comparison to other Lewis acids is one important step to get a deeper understanding of silyl mediated reactions. Furthermore it was possible to observe a single electron transfer in silylium ion / phosphane FLPs to a substantial conversion to the corresponding phosphoniumyl radical cation. In consequence the mechanism of the activation of small molecules in silylium ion based FLPs could differ from the described orbital-based- or electric-field-mechanism. As a result of preformed radical pairs the cleavage of dihydrogen would undergo a homolytic pathway. Beyond this, the strong Lewis acidity of silylium ions and silyl cations is an intrinsic part of some discussed rearrangement reactions. Secondary silyl cations are an important, but postulated part of these rearrangement reactions. In this work it was possible to detect a secondary silyl cation in condensed phase for the first time. This gives a better understanding of reactions which includes compounds with this structure motif. The Si-H motif is also essential in hydrosilylation reactions. In the most cases platinum based catalysts, like the Speier- or Karstedt-Catalyst were used. But main group Lewis acid based catalysts could also be used. The activation of the Si-H bond is one of the essential, preliminary steps. It is also possible to activate the Si-H bond intermolecular with main group Lewis acids and to do hydrosilylation reactions afterwards. In this work it was possible to synthesize and characterize a compound with an intramolecular [Si-H...Al] interaction. A slightly activation of the Si-H bond is the consequence. However, this compound was not useful for reactions like hydrosilylation or hydrodefluorination but similar structure motifs with slight modifications could be used in the future for reactions in this context.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Allgemeine Aspekte zu Lewis-Säuren und -Basen.....	1
1.2	Silylkationen.....	2
1.2.1	Allgemeine Aspekte.....	2
1.2.2	Synthese und NMR Charakteristika von Silylkationen.....	6
1.3	Quantifizierung von Lewis-Aciditäten.....	9
1.4	Frustrierte Lewis-Paare (FLPs).....	11
1.4.1	Allgemeine Aspekte.....	11
1.4.2	Aktivierungsmechanismen in FLPs.....	14
1.5	Triarylsilyl-Radikale $\text{Ar}_3\text{Si}^\bullet$ und Triarylphosphoniumyl-Radikalkationen $\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$	16
1.5.1	Allgemeine Aspekte zu $\text{Ar}_3\text{Si}^\bullet$ Radikalen.....	17
1.5.2	Einige Methoden zur Generierung von Silylradikalen.....	18
1.5.3	Allgemeine Aspekte zu $\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$ Radikalen.....	19
1.5.4	Generierung und Detektion von $\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$	20
1.6	Aluminiumorganyle als Lewis-Säure-Katalysatoren.....	21
1.7	Atome in Molekülen nach Bader (QTAIM).....	23
1.7.1	Einordnung der Laplacefunktion am Bindungspfad.....	26
2.	Motivation.....	29
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	33
3.1	Eine quantitative Einordnung der Lewis-Acidität Silicium kationischer Verbindungen nach der Gutmann-Beckett Methode.....	33

3.1.1	Modifizierte Synthese von $[\mathbf{6d}(\text{OPeT}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$	34
3.1.2	NMR- und Strukturstudien zu den Siloxyphosphoniumboraten.....	37
3.1.3	Quantenchemische Studien zur Lewis-Acidität.....	45
3.2	Einelektronentransferreaktion in Silyliumion / Phosphan FLPs.....	49
3.2.1	Umsetzungen von $\mathbf{6a}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Ar_3P	49
3.2.2	ESR und NMR Studien der Umsetzungen $[\text{Ar}_3\text{E}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Ar_3P	50
3.3	Sekundäre Silylkationen R_2SiH^+	57
3.3.1	Synthese und Charakteristika der Silane $\mathbf{54a}$ und $\mathbf{54b}$	59
3.3.2	Umsetzungen der Silane $\mathbf{54a}$ und $\mathbf{54b}$ mit $\mathbf{4}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	62
3.3.3	Quantenchemische Studien zu Kation $\mathbf{55b}$	66
3.3.4	Synthese und Charakteristika des Silans $\mathbf{69}$	76
3.3.5	Umsetzungen des Silans $\mathbf{69}$ mit $\mathbf{4}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\mathbf{43C}_7\text{D}_8][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	78
3.3.6	Quantenchemische Studien zu Kation $\mathbf{70}$	86
3.4	Ein dreifach Si-H stabilisiertes Aluminiumorganyl.....	92
3.4.1	Synthese des Silylnaphthylalans $\mathbf{76}$	92
3.4.2	NMR- und Strukturstudien von Verbindung $\mathbf{76}$	94
3.4.3	Quantenchemische Studien zu Verbindung $\mathbf{76}$	100
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	106
5.	Experimenteller Teil.....	112
5.1	Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	112
5.2	Verwendete Analysemethoden und Geräte	113
5.3	Synthesen und experimentelle Daten.....	116

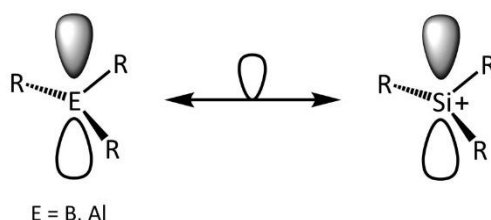
5.3.1	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	116
5.3.2	Synthese und Syntheseveruche zu Silylkationen	140
5.3.3	Umsetzungen des Kations 6a und 4 mit den Phosphanen 32a-c	147
6.	Computerchemische Parameter.....	149
6.1	Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.1.3	149
6.2	Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.3	151
6.3	Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.6	152
6.4	Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.4.3	152
7.	Kristallographische Daten.....	153
8.	Literaturverzeichnis.....	155
9.	Anhang.....	163
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	163
9.2	Abbildungsverzeichnis.....	167
9.3	Tabellenverzeichnis.....	170
9.4	Lebenslauf.....	172

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Aspekte zu Lewis-Säuren und -Basen

1923 formulierte Gilbert N. Lewis mit dem Lewis-Säure-Base-Modell eines der bedeutendsten Konzepte der modernen Chemie. Hierbei wurden die Eigenschaften von Säuren und Basen über ihre valenzelektronische Struktur beschrieben. Eine Lewis-Säure ist ein Elektronenpaarakzeptor. Lewis-Säuren besitzen also ein unbesetztes Valenzorbital. Im Gegensatz dazu ist eine Lewis-Base ein Elektronenpaardonor.^[1] Aufgrund dieser Überlegungen konnten Reaktionen wie die Bildung eines Adduktes zwischen BF_3 und NH_3 schlüssig erklärt werden.

Die Lewis-Acidität bzw. -Basizität kann anhand der Substituenten erheblich beeinflusst werden. So erhöhen elektronenziehende Substituenten an Lewis-Säuren deren relative Lewis-Acidität und im Umkehrschluss an Lewis-Basen elektronenschiebende Substituenten deren relative Lewis-Basizität.^[2, 3] Eine der bekanntesten und heute sehr häufig eingesetzten Verbindungen ist das Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **1**.^[4-6] Daneben konnte jüngst die bemerkenswerte Aktivität unter anderem für Hydrosilylierungsreaktionen und Hydrodefluorierungsreaktionen über das aluminiumzentrierte Analogon $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **2** in Mischungen mit $\text{Et}_3\text{Si-H}$ **3** publiziert werden.^[7, 8] Die enorme Lewis-Acidität und gleichzeitige Stabilität machen diese Substrate sehr wertvoll für Lewis-Säure katalysierte Reaktionen.^[3-12] Isolobal zu Bor- und Aluminiumverbindungen solcher Art sind trikoordinierte Silyliumionen.^[13, 14]



Schema 1: Isolobalbeziehung zwischen trikoordinierten Bor- und Aluminiumverbindungen und trikoordinierten Silyliumionen.

In den letzten zwei Jahrzehnten gewannen Silylkationen in der Katalyse enorm an Beachtung und sind vielseitig eingesetzt worden.^[4, 15, 16] Auch anhand des Substitutionsmusters lässt sich bei Silylkationen und Silyliumionen Einfluss auf die Lewis-Acidität nehmen.^[17, 18] Eine solche Feinjustierung der Lewis-Acidität kann hohen Einfluss auf die Reaktivität und somit die katalytische Aktivität haben. Die unterschiedlichen Aciditäten quantitativ in Relation zu setzen und im Vergleich zu anderen relevanten Lewis-Säuren einordnen zu können, würde helfen ein tieferes Verständnis für Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen zu erlangen. Eine elementübergreifende Methode zur Quantifizierung der Lewis-Acidität von Silyliumionen im Kontext zu anderen Lewis-Säuren wird in dieser Arbeit beschrieben und analysiert (Kapitel 3.1).

1.2 Silylkationen

1.2.1 Allgemeine Aspekte

1901 wurde nach Vorarbeiten durch M. Gomberg von F. Kehrman und F. Wenzel erstmals das Triphenylmethylokation Ph_3C^+ **4** in seiner Konstitution und Stabilität näher beschrieben.^[19,20] Auf dieser Grundlage war die Chemie der Carbokationen im folgenden Jahrhundert von zentraler Bedeutung.^[21-23] Als Konsequenz lag es nahe ein schweres Analogon mit Silicium als Zentralatom zu etablieren. Erst in den frühen 1990'er Jahren wurden durch J. B. Lambert und C. A. Reed Synthesewege zu trikoordinierten Silyliumionen in der kondensierten Phase publiziert.^[24-29] Hierbei gab es allerdings grundlegend zwei Problemfelder anzugehen. Aufgrund der hohen Elektrophilie der Silyliumionen beobachtete man entweder eine Koordination des Lösungsmittels oder des Anions zum kationischen Zentrum.^[16] Neben der Einführung räumlich anspruchsvollerer Substituenten um das Siliciumzentrum war es von zentraler Bedeutung wenig-koordinierende Anionen weiter zu entwickeln.^[30, 31] So haben sich einige Arten von wenig-koordinierenden Anionen in der Silylkation-Chemie bewährt (**Abbildung 1**). Anionen wie perfluorierte Tetraarylborate z.B. das

Einleitung

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ^[30,32], *closo*-Carborate wie das $[\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ^[30,33], perhalogenierte *closo*-Borate wie das $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ ^[30,34], und Alkoxyaluminat wie das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ^[30,35] können für die Silylkation-Chemie eingesetzt werden.^[30,36]

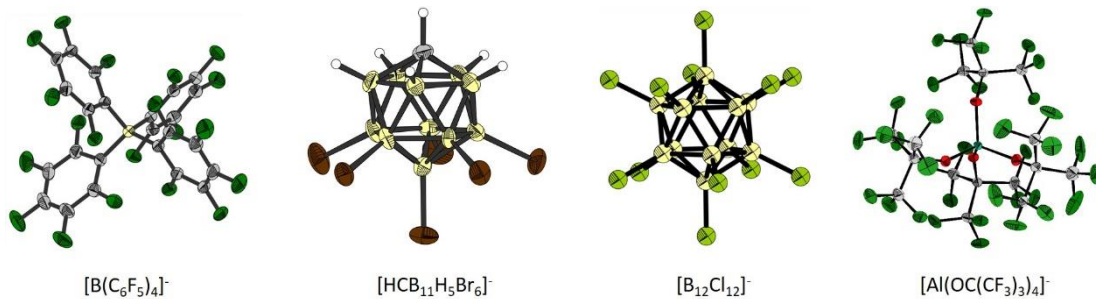
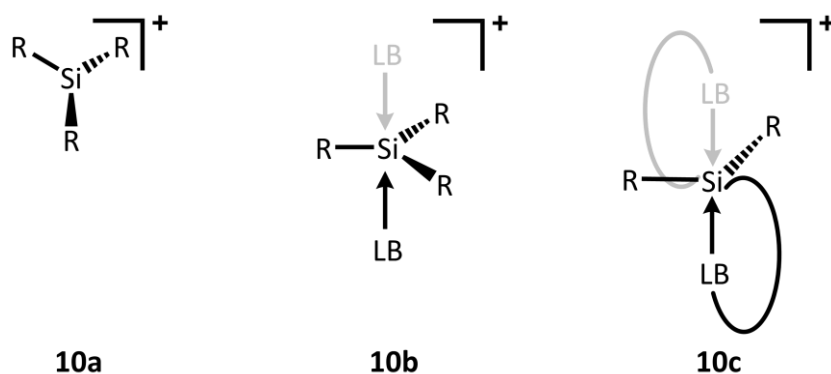


Abbildung 1: Adaptiert aus Literatur^[36]. Typische wenig-koordinierende Anionen in der Silyliumionen Chemie. Farbkodierung: grau, Kohlenstoff; weiß, Wasserstoff; dunkelgrün, Fluor; gelb, Bor; braun, Brom, hellgrün, Chlor; rot, Sauerstoff; türkis, Aluminium..

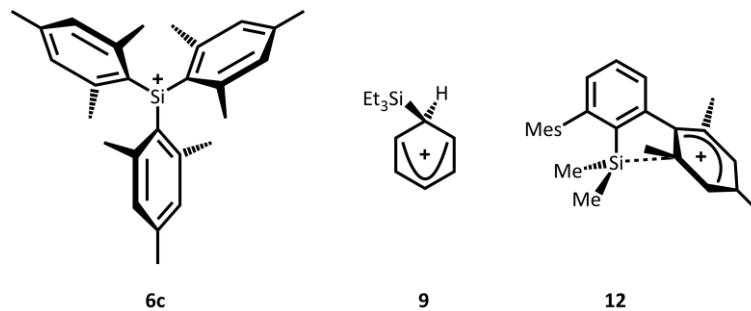
Zwar konnte durch die Entwicklung wenig-koordinierender Anionen ein Problem gelöst werden, allerdings war die Koordination von Lösungsmitteln weiterhin Teil des Problems freie Silyliumionen darzustellen. Im Gegensatz zu kohlenstoffzentrierten Kationen ist die Stabilisierung des Siliciumzentrums deutlich problematischer. Silicium neigt beispielsweise in Reaktionen mit Nucleophilen aus der tetrakoordinierten Form in eine pentakoordinierte Spezies überzugehen.^[16, 36-38] Demnach zeigt schon ein vierfach koordiniertes Silicium Lewis-saure Eigenschaften. Silicium besitzt einen größeren Atomradius als Kohlenstoff, daraus resultierend sind die Si-C Bindungen länger, was eine π -Stabilisierung erschwert. Dadurch sind stabilisierende Effekte wie Hyperkonjugation oder π -Konjugation gegenüber den Carbokationen weniger effektiv.^[36] Die geringere Elektronegativität gegenüber dem Kohlenstoffatom trägt zur größeren positiven Ladung am Silicium bei. Eben wegen dieser Schwierigkeiten dauerte es bis 1997, dass durch die Arbeitsgruppe um J. B. Lambert erstmals ein weder solvenzkoordiniertes noch ein anionenkoordiniertes Silylium Salz mit dem $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **6c** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ den Weg in die Literatur fand. 2002 wurde in Zusammenarbeit mit C. A. Reed der röntgenkristallographische Beleg des freien **6c** $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ erbracht.^[39-41] Eine solche Spezies strukturell näher untersuchen zu können war ein fundamentaler Schritt zum Verständnis der

weiteren Untersuchung katalysierter Reaktionen, in denen Silyliumionen als Intermediat beschrieben wurden.^[15, 16] So war es Gegenstand künftiger, eingehender Forschung Silyliumionen in unterschiedlichen Modifikationen zu synthetisieren und charakterisieren.^[36, 42-49] Es lässt sich im Grunde eine Unterscheidung in drei Klassen vornehmen (**Schema 2**).



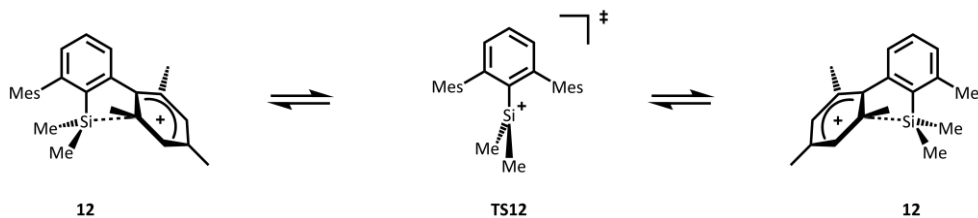
Schema 2: Adaptiert aus Literatur^[36]. Unterschiedliche Arten stabilisierter Silylkationen. **10a** ist ein freies Silyliumion; **10b** Das Silylkation wird intermolekular stabilisiert; **10c** Das Silylkation wird intramolekular stabilisiert.

Das Strukturmotiv **10a** ist ein freies Silyliumion ohne stabilisierend wirkende Koordinierung von Lewis-basischen Zentren. Es bildet also weder einen Solvenzkomplex noch ist eine Koordination des Anions zu verzeichnen. Zu dieser Klasse zählt das 1997 erstmals synthetisierte Silyliumion **6c**. Des Weiteren ist es möglich das elektrophile Zentrum intermolekular zu stabilisieren. Dies kann beispielsweise durch das Lösungsmittel, das Anion oder auch durch verbrückende Elemente realisiert werden. Bekannt sind z.B. hydrid- bzw. fluoridverbrückte, areniumstabilisierte, chalkogen- aber auch pnictogenstabilisierte Silylkationen.^[44, 48, 50-53] Im Gegensatz zu nicht koordinierten Silyliumionen wie **10a** ist bei genauerer Betrachtung ein trialkylsubstituiertes Silylkation in aromatischen Lösungsmitteln eher als Areniumion zu beschreiben.^[54] Sowohl die spektroskopischen als auch kristallographischen Daten legen dies nahe.^[36, 54] Ähnlich dem Areniumion $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ **9** sind intramolekular stabilisierte Silylkationen wie **12** (**Schema 3**).



Schema 3: Beispiele für die unterschiedlichen Typen von Silylkationen.^[25, 39, 42]

Im Unterschied zu den alkylsubstituierten Silylkationen wie Et_3Si^+ **43** zeigen Verbindungen wie das terphenylstabilisierte Silylkation **12** keinerlei Abhängigkeit der ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung vom Lösungsmittel bzw. Anion. Resultierend aus diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, dass bei Ionen wie diesen keine Wechselwirkung vom Siliciumzentrum zum Lösungsmittel oder Anion vorhanden ist. Der Verschiebungsbereich bewegt sich zwischen $[\delta^{29}\text{Si} = 52.7 - 80.1]$.^[42, 48] Mit einer relativ geringen Barriere um die $15 - 17 \text{ kJmol}^{-1}$ ist ein Gleichgewicht bezüglich der spiegelsymmetrischen Stabilisierung für das Kation **12** zu beschreiben (**Schema 4**).



Schema 4: Gleichgewicht zwischen dem arylstabilisierten Silylkation **12** und dem silyliumion-artigen Übergangszustand **TS12**. Adaptiert aus Literatur^[36]

Vom heutigen Verständnis aus handelt es sich um ein π -Donor stabilisiertes Silylkation.^[36] Die Lewis-Acidität lässt sich hier über die elektronischen Eigenschaften des koordinierenden, flankierenden Arylrings steuern. Ist es ein elektronenreicher Arylsubstituent, so wird mehr Elektronendichte zum Siliciumzentrum doniert und die Lewis-Acidität entsprechend herabgesetzt. Dies zeigt sich in den unterschiedlichen Verschiebungen der ^{29}Si NMR Resonanzen, wenn die flankierenden Arylringe des Terphenylsubstituenten mehr Methylgruppen

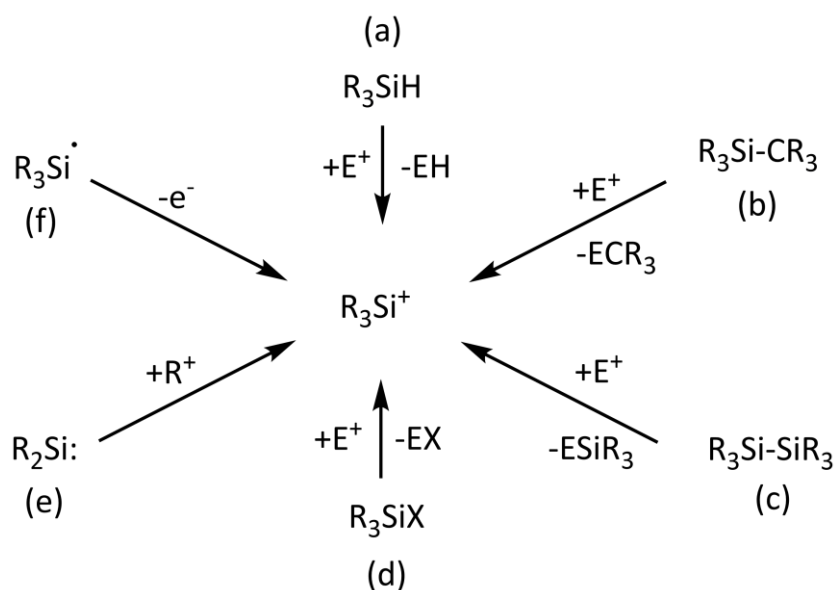
tragen $[\delta^{29}\text{Si}([2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-terphenyl-SiMe}_2]^+) = 80.1;$

$\delta^{29}\text{Si}([(\text{Pentamethylphenyl})\text{terphenyl-SiMe}_2]^+) = 58.6].^{[44]}$

Im Gegensatz zu den tertiären Silyliumionen und Silylkationen ist es bis heute nicht gelungen sekundäre Silylkationen in kondensierter Phase ohne Koordination des Lösungsmittels nachzuweisen.^[55-59] Allerdings sind Intermediate wie diese fundamental für das Verstehen vieler Reaktionsmechanismen und sie bieten eine mögliche Quelle für Struktur motive wie z.B. Silylene.^[53] Beispielsweise bei der Zersetzung des Dibenzo-7-silanorbomadienyl Kations **13** wird ein sekundäres Silylkation als Intermediat postuliert.^[48] So gehen die Untersuchungen in dieser Arbeit bezüglich der Lewis-Acidität tertiärer Silylkationen über zu Versuchen zur Synthese eines sekundären Silylkations. Eine solche Spezies in kondensierter Phase nachzuweisen würde im hohen Maße dem Erklären von Reaktionsmechanismen, in denen sekundäre Silylkationen postuliert sind, dienen.^[48, 53]

1.2.2 Synthese und NMR Charakteristika von Silylkationen

Aufgrund der hohen Elektrophilie ist eine Wechselwirkung des Silyliumions mit dem Solvent oder Anion schwer zu verhindern. Daraus folgend stellen sich einige Anforderungen an das Reaktionsmedium und das Strukturmotiv des Silyliumions selbst. Neben räumlich anspruchsvollen Substituenten am Siliciumzentrum sind wenig-koordinierende Anionen essentiell. Generelle Überlegungen bieten einige sehr unterschiedliche Wege zu Silyliumionen (**Schema 5**). Die am häufigsten genutzten Synthesewege zu Silyliumionen bzw. Silylkationen sind die Spaltung von Si-H, Si-C und Si-Si Bindungen durch starke Elektrophile E^+ (**Schema 5a-c**).^[36]

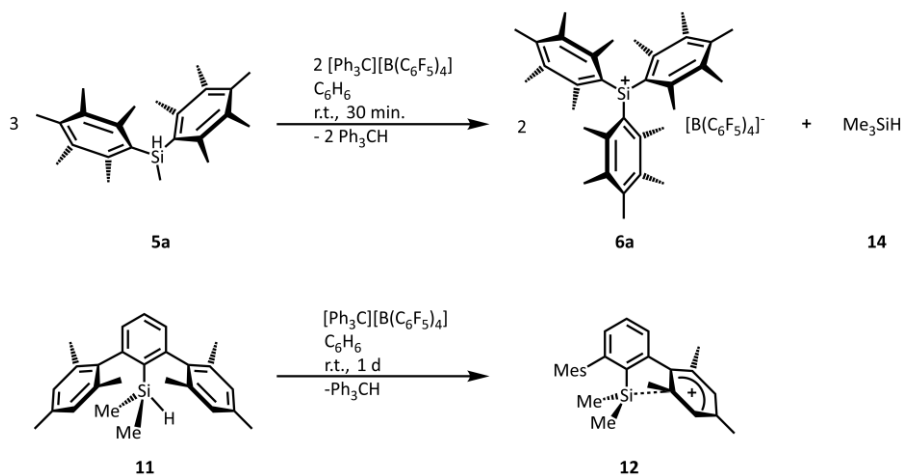


Schema 5: Entnommen aus Literatur^[36]. Verschiedene Syntheseüberlegungen zu Silylkationen bzw. Silyliumionen.

Die Si-X (X = F, Cl, Br) Bindungsspaltung in **Schema 5** (d) ist nur im Falle von stabilisierten Silylkationen nutzbar. Die Additionsreaktion **Schema 5** (e) an Silylene und die Oxidationsreaktion **Schema 5** (f) von Silylradikalen sind stark limitiert, da nur wenige stabile Substrate bekannt sind.^[36] Eine Möglichkeit den bewährten Syntheseweg wie in **Schema 5** (a) beschrieben zu nutzen ist die Corey-Reaktion.^[60, 61] Hier wird das Hydrid auf eine starke Lewis-Säure übertragen und bildet so das Silyliumion und das Hydridadditionsprodukt des eingesetzten Elektrophils. Für diese Reaktion wird hauptsächlich das Tritylkation **4** eingesetzt. Dieses Kation ist in Kombination mit vielen unterschiedlichen wenig-koordinierenden Anionen zugänglich.^[30, 34, 62-65] 2011 ist durch die Arbeitsgruppe um T. Müller ein neuer Syntheseweg als Zugang für triarylsubstituierte Silyliumionen etabliert worden.^[45] In den Folgejahren konnten vielfach unterschiedlich substituierte freie Silylium- und Germyliumionen von dieser Arbeitsgruppe dokumentiert werden.^[49] Das in dieser Arbeit am häufigsten genutzte Salz für die Corey-Reaktion ist das **4**[B(C₆F₅)₄]. Das Anion ist inert gegenüber Folgereaktionen mit den meisten Silyliumionen und das Salz ist in allen gängigen aromatischen Lösungsmitteln einsetzbar. Der Hydridtransfer erfolgt bei r.t. normalerweise innerhalb von Minuten. Ist die Si-H Funktionalität

Einleitung

durch große Substituenten stark abgeschirmt kann sich die Reaktionszeit verlängern.^[39, 45, 66] Über diesen Syntheseweg ist eine große Anzahl unterschiedlicher Silylkationen zugänglich. Sowohl stabilisierte Silylkationen als auch freie Silyliumionen sind mit dieser Methode gut synthetisierbar (**Schema 6**).^[36, 42, 45]



Schema 6: Adaptiert aus Literatur^[36]. Beispielsynthesen von Silylkation-Boratsalzen mit der Corey-Reaktion.

Das **Schema 6** zeigt nur einen kleinen Ausschnitt der Synthesemöglichkeit anhand zweier Beispielreaktionen. Dies verdeutlicht, dass sowohl freie Silyliumionen mit großen Substituenten als auch stabilisierte Silylkationen mit räumlich anspruchsvollen Substituenten zugänglich sind. Aufgrund der Erniedrigung der Koordinationszahl am Silicium erfahren diese Verbindungen eine Tieffeldverschiebung im ²⁹Si NMR. Diese hängt stark von der direkten Umgebung des Silylkations ab. Freie Silyliumionen sind im Bereich von ca. [$\delta^{29}\text{Si} = 216 - 245$] zu finden.^[36] Areniumstabilisierte Silylkationen sind etwa im Bereich von [$\delta^{29}\text{Si} = 53 - 111$] zu finden (**Abbildung 2**).^[36]

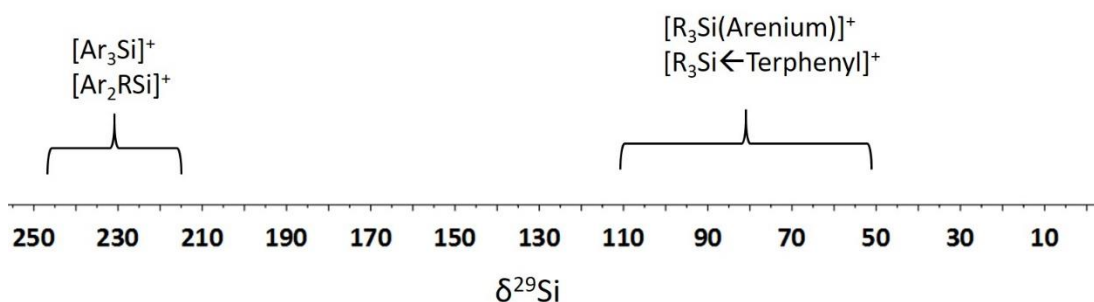


Abbildung 2: Adaptiert aus Literatur^[67]. Zu erwartende ^{29}Si NMR Verschiebungen für freie bzw. areniumstabilisierte Silylkationen.

Das Siliciumatom dient hier als Sonde für die Verifizierung zur erfolgreichen Synthese. Die Verschiebungsbereiche sind signifikant und stehen in direktem Zusammenhang mit dem Strukturmotiv des Silylkations.

1.3 Quantifizierung von Lewis-Aciditäten

1975 wurde von V. Gutmann und Mitarbeitern eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Lewis-Acidität entwickelt.^[68] Hierbei werden Addukte zwischen der Lewis-Säure und einem R_3PO Phosphanoxid bezüglich der magnetischen Abschirmung des Phosphors untersucht. Durch die Bildung dieser Lewis-Säure-Base-Komplexe ist eine quantitative Bestimmung elementübergreifend möglich. Ursprünglich galt es durch die Studie elektrophile Eigenschaften von gängigen Lösungsmitteln zu ermitteln. 2000 wurde diese Methode durch M. A. Beckett und Mitarbeitern aufgegriffen, modifiziert und zur Quantifizierung der Lewis-Acidität von Boran **1** angewendet.^[3, 69] Um eine Quantifizierung der Lewis-Acidität von Silyliumionen in einen aussagekräftigen Kontext zu führen, war es notwendig eine geeignete und bereits etablierte Methode zu finden. Unter anderem sind die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung, Silylierungsreaktionen und weitere Methoden für siliciumbasierte Lewis-Säuren eingehend untersucht worden.^[18, 70-72] Um allerdings eine breite Vergleichbarkeit zu Lewis-Säuren auf Basis anderer Elemente herstellen zu können ist eine allgemeinere Methode von Nöten. In den 1960'er bis 1980'er Jahren sind IR und NMR basierte Methoden etabliert worden.^[68, 73-75] Unter anderem ist die Childs' Methode, bei der im Wesentlichen $\Delta\delta^1\text{H}$ des γ -Proton eines Crotonaldehyd-

Lewis-Säure-Komplexes mit dem nicht komplexierten Crotonaldehyd verglichen wird, breit angewendet worden.^[17, 75] Allerdings angesichts der präparativ gut zugänglichen Lewis-Säure-Phosphanoxid Addukte und der hervorragenden NMR-Messbarkeit des ^{31}P Kerns führte dies zur Anwendung der Gutmann-Beckett-Methode in dieser Arbeit. Die Lewis-Acidität wird über den Verschiebungsunterschied $\Delta\delta^{31}\text{P}$ des freien Et_3PO **15a** bzw. Ph_3PO **15b** gegen den [Lewis-Säure-OPR₃] Komplex verglichen (Gleichung (1)).^[3, 68, 76-82]

$$\text{AN} = \Delta\delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Addukt}} - \delta^{31}\text{P}_{\text{Phosphanoxid}} \quad (1)$$

Diese Methode eröffnet die Möglichkeit breit angelegte Studien unterschiedlicher Lewis-Säuren anzufertigen. Hierbei kann elementübergreifend quantitativ die Lewis-Acidität ermittelt werden. In der Veröffentlichung von 2000 von M. A. Beckett und Mitarbeitern ist eine Abstufung häufig genutzter Lewis-Säuren aufgeführt worden (**Schema 7**).



Schema 7: Relative Lewis-Acidität ausgewählter Verbindungen nach der Gutmann-Beckett-Methode.^[3]

Hier zeigt sich, dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, **1**, eine höhere Lewis-Acidität als beispielsweise TiCl_4 bzw. SnCl_4 aufweist. Allerdings ist die Lewis-Acidität direkt halogensubstituierter Bor- bzw. Aluminiumverbindungen als höher einzustufen. Verbindungen wie AlCl_3 finden breite Anwendung als Lewis-Säure in der organischen- und auch elementorganischen Chemie.^[83-85]

In den folgenden Jahren sind basierend auf der Gutmann-Beckett-Methode weitere Studien bezüglich der Lewis-Acidität unterschiedlicher Verbindungen publiziert worden.^[9, 79, 80, 86-90] Es konnte durch D. W. Stephan und Mitarbeiter die enorme Lewis-Acidität phosphorzentrierter Kationen wie **16a,b** und der Gruppe um M. J.

Inglerson die bisher höchste quantitativ bestimmte Lewis-Acidität anhand des Boriniumions **17** gezeigt werden (**Abbildung 3**).

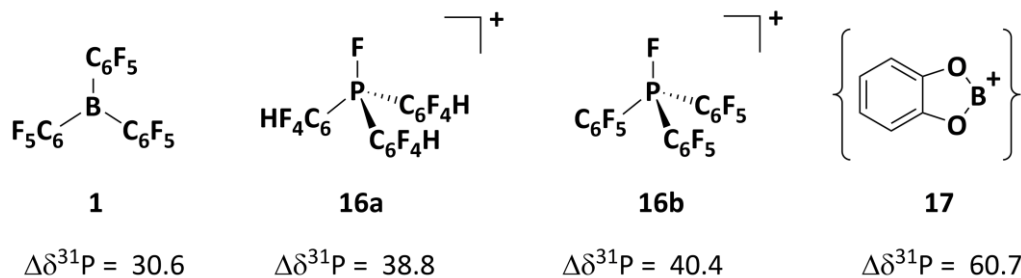
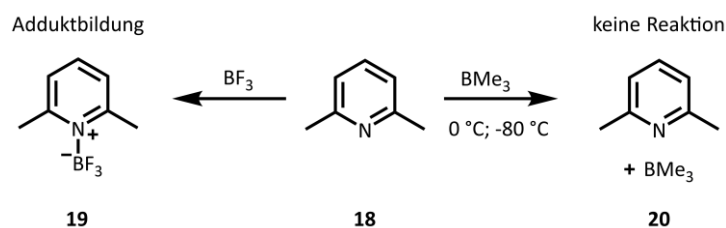


Abbildung 3: Ausgewählte Hauptgruppen-Lewis-Säuren und deren AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$) der Addukte mit **15a**.^[9,80,90]

1.4 Frustrierte Lewis-Paare (FLPs)

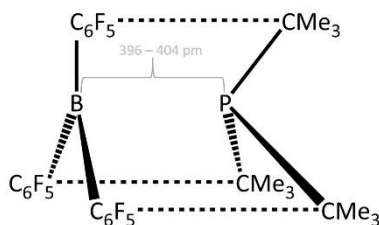
1.4.1 Allgemeine Aspekte

1942 wurden durch Brown und Mitarbeiter erstmals Lewis-Paare gefunden, die keiner Lewis-Säure-Base-Adduktbildung unterlagen. Lutidin **18** zeigte mit BF_3 eine klassische Adduktbildung **19**, hingegen bildete sich bei der Kombination von **18** mit BMe_3 bei Temperaturen unter 273 K kein Addukt **20** (**Schema 8**).^[91] Dieses abweichende Verhalten wurde zwar auf sterische Gründe zurückgeführt, allerdings wurde keine Folgechemie an diesen Mischungen untersucht. Verbindung **18** in Gegenwart von Trimethylboran kann allerdings als das erste dokumentierte Frustrierte-Lewis-Paar **20** bezeichnet werden, wobei solche Systeme erstmalig 2006 als FLP beschrieben wurden.^[92]



Schema 8: Umsetzung von **18** mit BF_3 und BMe_3 .

Diese Mischungen aus Lewis-Säuren und -Basen werden dann als frustriert bezeichnet wenn es aufgrund der Abstoßung großer Substituenten um die Lewis-Zentren zu keiner Adduktbildung kommt (**Schema 9**).



Schema 9: Adaptiert aus Literatur^[93,94]. FLP-Komplex. [$d(\text{B-P}) = 396 \text{ pm}$ ^[95] mit B97-D/TZVPP; $d(\text{B-P}) = 404 \text{ pm}$ ^[96] mit $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$]

Dies äußert sich beispielsweise in unveränderten NMR Spektren der Mischungen gegenüber den NMR Spektren der Reinsubstanzen. Phosphor kann hier als hervorragende NMR-Sonde angesehen werden. Dennoch haben quantenchemische Rechnungen gezeigt, dass FLPs als Komplex vorliegen.^[93, 95-99] Der Gleichgewichtsabstand der Lewis-Zentren des ^tBu₃P/B(C₆F₅)₃ (**21/1**) Paares beträgt etwa 396 – 404 pm (**Schema 9**).^[93] Allerdings ist dieser Abstand größer als die Summe der van der Waals Radii mit [$\Sigma\text{vdW}(\text{B/P}) = 372 \text{ pm}$].^[100] Somit ist die Komplexbildung hauptsächlich auf attraktive Dispersionswechselwirkungen der Substituenten zurückzuführen.^[99] Darüber hinaus konnten elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten beschrieben werden und mittels QTAIM Analyse wurden Bindungspfade zwischen den Lewis-Zentren einzelner Paare gefunden und stellen somit die Ursache für manche Komplexbildungen dar.^[99] Interessanterweise zeigten solche Mischungen/Komplexe Aktivität gegenüber kleiner Moleküle. 2006 wurde von D. W. Stephan und Mitarbeitern die wegweisende metallfreie Aktivierung von Diwasserstoff an FLPs publiziert.^[92] Fortan erschloss sich ein neues, breitgefächertes Forschungsgebiet. Vor allem intramolekulare und intermolekulare Phosphan-Boran-FLPs wurden hinsichtlich ihrer aktivierenden Wirkung gegenüber kleiner Moleküle untersucht. Hierbei wurden Reaktionen wie CO₂-Fixierung, Aktivierung von H₂, SO₂ und NO an diesen FLPs untersucht.^[2, 101, 102]

An FLPs konnten anschließend bedeutende Reaktionen wie z.B. katalytische Hydrierung von Alkinen, Olefinen, Iminen, Ketonen und die katalytische Hydroaminierung gezeigt werden.^[94, 103]

Diese Paare setzten allerdings eine Mindest-Acidität bzw. -Basizität der Lewis-Zentren voraus.^[2] Kombinationen von $(C_6F_5)_3P$ **22** mit $B(C_6F_5)_3$ **1** und tBu_3P **21** mit $BMes_3$ **23** zeigten gegenüber H_2 keine Reaktion. Aufgrund der enormen Lewis-Acidität von freien trikoordinierten Silyliumionen sind von der Arbeitsgruppe T. Müller und Mitarbeiter diese in der FLP Chemie untersucht worden.^[104] Analysen an diesen Systemen haben gezeigt, dass sie unter anderem dazu in der Lage sind CO_2 zu fixieren und H_2 zu spalten. Bei diesen Systemen ist ebenfalls davon auszugehen, dass sich Komplexe aufgrund von attraktiven Dispersionswechselwirkungen bilden, wie am Beispiel des FLPs (**6a/21**) (**Abbildung 4**).

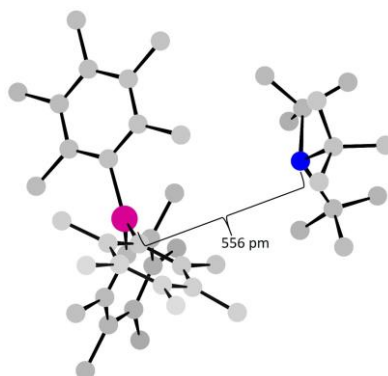


Abbildung 4: Berechneter FLP Komplex aus **6a** und **21** (M05-2X/6-31G(d)) [$d(Si-P) = 556$ pm]. Wasserstoffatome sind für mehr Übersicht ausgeblendet.^[105] Farbkodierung: grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; blau, Phosphor.

Auch bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass eine hohe Mindest-Protonenaffinität der Phosphane notwendig ist um Diwasserstoff im FLP zu aktivieren.^[104] Die Mindest-Acidität ist durch die enorme Lewis-Acidität der Silyliumionen generell gewährleistet.^[17, 104] Überdies darf die sterische Abschirmung der Lewis-Zentren nicht zu groß sein. Sind die Substituenten der Paare zu raumeinnehmend, so wird der Abstand zwischen den Zentren zu groß und das FLP wird inaktiv gegenüber der Fixierung und Spaltung kleiner Moleküle.^[104]

1.4.2 Aktivierungsmechanismen in FLPs

Eingehende quantenchemische Studien des H₂-Aktivierungsmechanismus in FLPs durch Grimme und Mitarbeiter ergaben, dass ein elektrisches Feld zwischen den Lewis-Zentren entsteht. Dieses Feld ist stark genug ein Molekül wie H₂ so zu polarisieren, dass es zur Spaltung kommt.^[95] Ohne Gegenwart von Diwasserstoff liegt das FLP durch attraktive Dispersionswechselwirkungen der Substituenten in einem Komplex im Gleichgewicht vor. Das H₂ Molekül insertiert abgewinkelt zur LB-LA-Verbindungsachse nachdem der LB-LA Abstand sich vergrößert hat (**Abbildung 5, Schema 10 a**). Grimme und Mitarbeiter sehen hier die hauptsächliche Reaktionsbarriere. Während der Dissoziation des Wasserstoffs verringert sich der Abstand der Lewis-Zentren wieder (**Abbildung 5 (b-d)**). Die eigentliche Polarisierung und Spaltung des H₂ Moleküls innerhalb des elektrischen Feldes im FLP Komplex geschehe nach Grimme, Kruse, Goerigk und Erker nahezu barrierefrei. („Sobald sich das H₂ Molekül „innerhalb“ des FLP befindet, dissoziiert es nahezu barrierefrei.“)^[95]

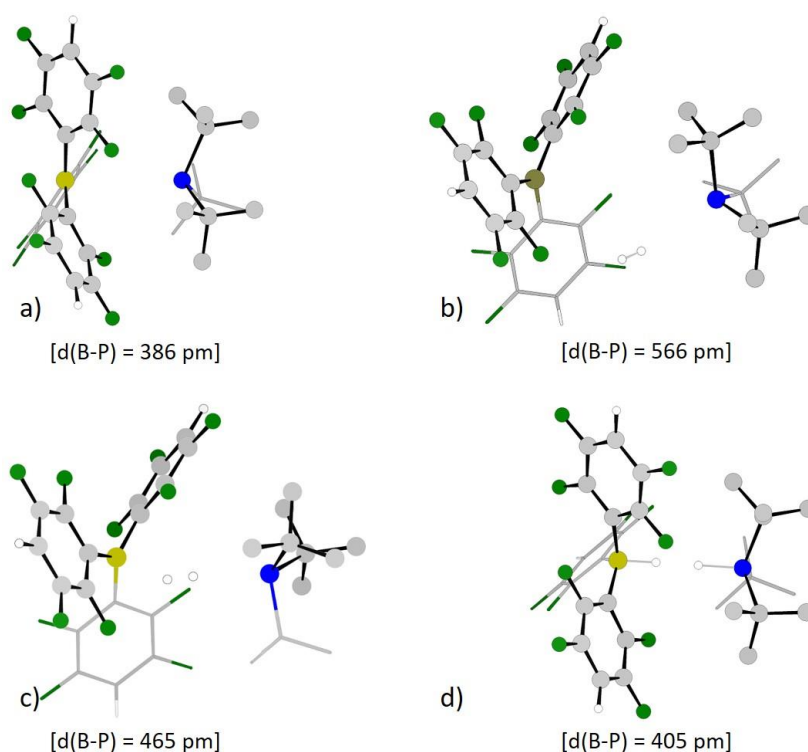
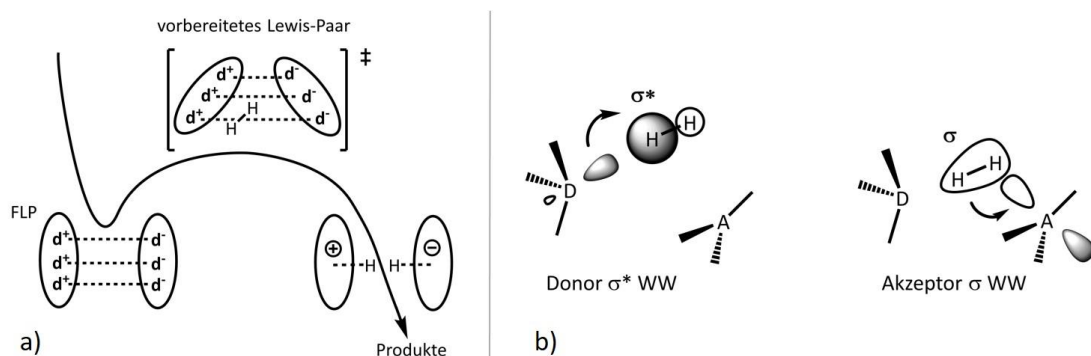


Abbildung 5: Einzelne Strukturen der Insertion von H₂ in das FLP B(*p*-C₆F₄H)₃/Bu₃P (**24/21**) nach T. Heine, G.-V. Rösenthaller und J. Eicher et al.^[98] Optimierte Strukturen bezüglich der Insertion von H₂ in ein FLP auf B97D/6-31G(d) Niveau optimiert. (a) Gleichgewichtsstruktur von (**24/21**); (b) Intermediat der Insertion von H₂; (c) Übergangszustand der Insertion von H₂; (d) Ionenprodukt. Farbkodierung: grau, Kohlenstoff; ocker, Bor; weiß, Wasserstoff; dunkelgrün, Fluor; blau, Phosphor.

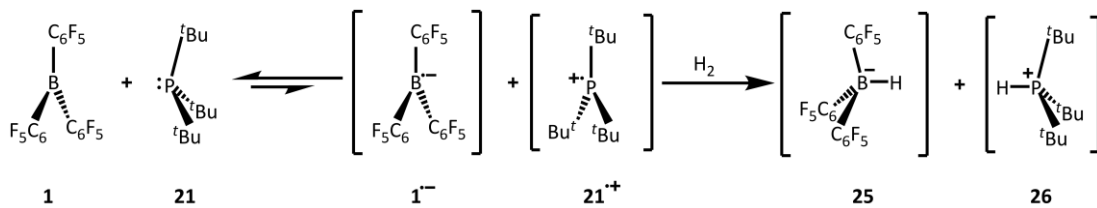
Ein dazu alternativer Mechanismus wurde 2013 durch I. Pápai und Mitarbeiter beschrieben.^[96] Wie auch von S. Grimme und Mitarbeitern erläutert, kommt es vor der Insertion des Diwasserstoffs zur Vergrößerung des Abstandes der Lewis-Zentren zueinander. Eine solche Abwinkelung beschreiben I. Pápai und Mitarbeiter ebenfalls. Das Modell nach I. Pápai gründet sich auf einen Elektronentransfer durch Betrachtung der entsprechenden Grenzorbitale. Es wird gezeigt, dass eine simultane Wechselwirkung zwischen dem Donororbital der Lewis-Base und dem σ^* -Orbital des Diwasserstoffs sowie dem Akzeptororbital der Lewis-Säure und dem σ -Orbital des Diwasserstoffs stattfindet (**Schema 10 (b)**). Die abgewinkelte Lage des H_2 Moleküls zur LB-LA-Verbindungsachse wird zum einen durch die End-On-Wechselwirkung zwischen Donor und σ^* des H_2 erklärt und zum anderen durch eine Side-On-Wechselwirkung zwischen Akzeptor und σ - H_2 erklärt (**Schema 10 (b)**).



Schema 10: H_2 -Aktivierungsmechanismen in FLPs nach (a) Grimme et. al.^[95] und (b) nach Pápai et. al.^[96]

So kommt es zur Überlappung der entsprechenden Orbitale und zu einem synergistischen Elektronentransfer.^[96] Daraus resultiert die kontinuierliche Herabsetzung der σ -Bindungsordnung des Diwasserstoffs und dem zunehmenden σ -Bindungscharakter jedes Wasserstoffatoms zu den Lewis-Zentren. Dieser Vorgang wird hier als Reaktionsbarriere angesehen.

Von W. E. Piers wird ein möglicher auf prägeformten Radikalpaaren gegründeter Mechanismus diskutiert (**Schema 11**).



Schema 11: Adaptiert aus Literatur^[106]. H₂-Aktivierungsmechanismus über prägeformte Radikalpaare nach Piers et. al..

Hierbei wird ein Elektron vom Phosphan auf das Boran übertragen. Dadurch bildet sich das korrespondierende Radikalionenpaar (**1^{•-}/21^{•+}**). Dieses Radikalionenpaar (**1^{•-}/21^{•+}**) kann nun H₂ homolytisch spalten und es bildet sich das Salz (**25/26**). Dieser Weg spielt bisher in mechanistischen Beschreibungen der FLP Aktivierungs-Chemie eine untergeordnete Rolle. Auch wurde in der Publikation von W. E. Piers und Mitarbeitern erwähnt^[106], dass das oben beschriebene Radikalionenpaar (**1^{•-}/21^{•+}**) in Untersuchungen von S. A. Cummings et. al. nur in subnanomolaren Konzentrationen entstünde.^[106, 107] Allerdings sollte dieser Umstand weiterhin Gegenstand mechanistischer Diskussionen sein, denn wenn es sich um ein Gleichgewicht zwischen FLP und Radikalionenpaar handelt und die H₂-Aktivierung anschließend abläuft, würde das Gleichgewicht permanent verschoben und die geringe Anfangskonzentration weniger ausschlaggebend sein. So ist die eingehendere Betrachtung eines Mechanismus basierend auf Radikalpaaren in der Silyliumion-FLP-Chemie in dieser Arbeit diskutiert (Kapitel 3.2).

1.5 Triarylsilyl-Radikale Ar₃Si[•] und Triarylphosphoniumyl-Radikalkationen Ar₃P^{•+}

Weiterführende Betrachtungen des Aktivierungsmechanismus kleiner Moleküle in Silyliumion/Phosphan FLPs könnten der Rolle prägeformter Radikalpaare eine größere Bedeutung zuschreiben. Hierbei wäre ein Einelektronentransfer vom Phosphan zum Silyliumion vorgeschaltet. Die reduzierte Form des Silyliumions ginge

in einen ungeladenen Zustand $\text{Ar}_3\text{Si}^\bullet$ über und das Phosphan ginge als Radikalkation $\text{Ar}_3\text{P}^{+\bullet}$ hervor. Diese Spezies sind im Folgenden näher beschrieben.

1.5.1 Allgemeine Aspekte zu $\text{Ar}_3\text{Si}^\bullet$ Radikalen

Um 1900 wurde das Kation **4** durch F. Kehrman und F. Wentzel nach vorangehenden Untersuchungen von M. Gomberg genauer beschrieben. Allerdings ist in diesen Vorarbeiten auch durch Reduktion von $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl}$ mit Silber, Zink und Quecksilber das korrespondierende Radikal $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ **4** generiert worden.^[20, 108]

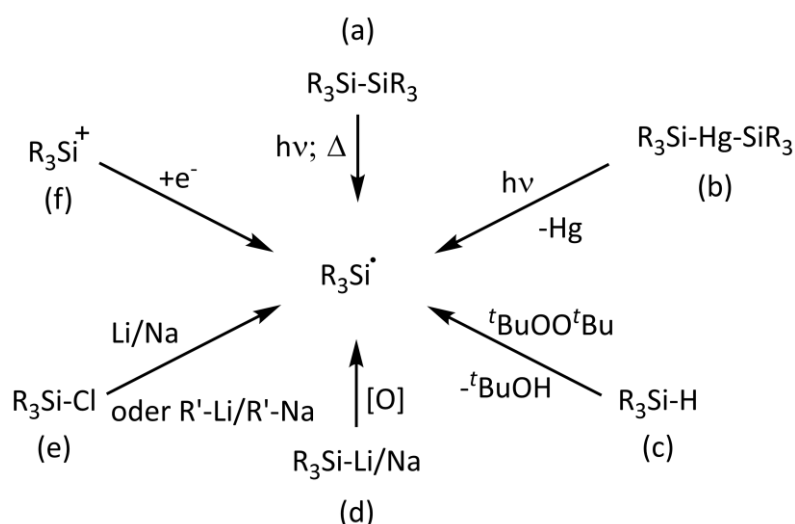
„...Ein anderer, grosser Vorthail besteht bei der Anwendung von Zink und Quecksilber darin, dass sich die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht ... Wird die Benzollösung von Triphenyl-Chlor- oder Brom-Methan im Reagenzglas ... geschüttelt und dann rasch filtrirt, so beginnt im Filtrat alsbald die Ausscheidung der unlöslichen Verbindung in Folge der Absorption von Sauerstoff aus der Luft ...“^[20, 109]

Aufgrund der sich etablierenden kohlenstoffbasierten Radikalchemie war es ebenfalls von großem Interesse die schweren Homologe zu untersuchen.^[110] Versuche von W. Schlenk (1911) und H. Gilman (1951) ein triphenylsubstituiertes $\text{Ph}_3\text{Si}^\bullet$ **27** Silylradikal zu synthetisieren scheiterten.^[111, 112] Substituenten zu finden, die die schweren Homologe ausreichend stabilisieren, war eine enorme Herausforderung. Hauptsächlich die Wechselwirkung zwischen SOMO-LUMO bestimmen die Struktur und Stabilität.^[110] Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons trägt maßgeblich zur Stabilität bei. Daneben ist die kinetische Stabilisierung über große Substituenten um das Radikalzentrum von großer Bedeutung.^[108, 110, 113] Die ersten Radikale der schweren Homologe der Gruppe 14 wurden in den 1970'ern von der Arbeitsgruppe um M. F. Lappert synthetisiert und die Radikalzentren wurden mittels $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]^-$ bzw. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]^-$ Substituenten stabilisiert. Das Silicium-Analogon erwies sich auch hier im Vergleich als besonders labil ($t_{1/2}(\text{Si}^\bullet) = 10 \text{ min}$; $t_{1/2}(\text{Ge}^\bullet, \text{Sn}^\bullet, \text{Pb}^\bullet) = \text{Monate bis Jahre}$).^[114-116] Das Nutzen größerer Substituenten wie z.B. $[i\text{-Pr}_3\text{Si}]^-$ ergab beim siliciumzentrierten Radikal eine Erhöhung der Halbwertszeit

von Minuten auf Tage [$t_{1/2} = 5$ Tage].^[117] In den frühen 1980'er Jahren gelang es den Arbeitsgruppen um M. F. Lappert und W. P. Neumann erstmals arylsubstituierte Germyl- und Silylradikale zu detektieren.^[118-120]

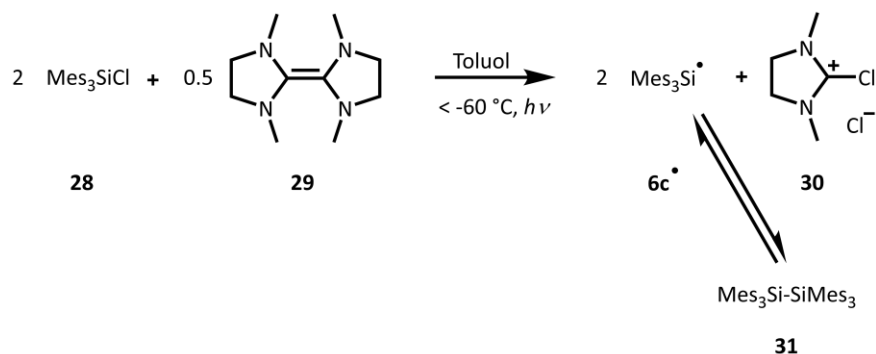
1.5.2 Einige Methoden zur Generierung von Silylradikalen

Im Grunde lässt sich zwischen drei unterschiedlichen Methoden zur Erzeugung von Silylradikalen unterscheiden. Einerseits gelingt die Generierung solcher Radikale mittels Si-H Bindungsspaltung (**Schema 12 (c)**), Si-Si bzw. Si-Hg Photolyse bzw. Thermolyse (**Schema 12 (a, b)**), oder der Einelektronenoxidation bzw. Einelektronenreduktion geeigneter Precursorverbindungen (**Schema 12 (d – f)**).^[108]



Schema 12: Verschiedene Syntheseüberlegungen zu Silylradikalen.^[108]

Da Versuche zur Generierung eines Ar_3Si^\bullet Radikals über Si-H, Si-Si und Si-Hg Bindungsspaltung scheiterten, schlugen M. F. Lappert und W. P. Neumann einen anderen Weg ein. Sie bestrahlten Mes_3SiCl **28** bei tiefen Temperaturen in Gegenwart eines elektronenreichen Olefins **29** und erhielten so unter Bildung des Amidiniumsalzes **30** das Radikal **6c•** im Gleichgewicht mit dem Si-Si-Dimer **31** (**Schema 13**).^[118-120]



Schema 13: Generierung des 6c^\bullet Radikals nach M. F. Lappert.^[118]

Bei sehr tiefen Temperaturen konnte dieses für einige Zeit ESR-spektroskopisch beobachtet werden und zerfiel bei höheren Temperaturen neben der Si-H Spezies in mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte.

Die direkte Einelektronenreduktion eines Silyliumions nach (Schema 12 (f)) ist bisher nicht beobachtet worden. In dieser Arbeit wird das Reaktionsverhalten in Silyliumion/Phosphan FLPs untereinander beleuchtet (Kapitel 3.2). Einerseits ist ein möglicher Elektronentransfer innerhalb dieser FLPs essentiell für die mechanistischen Untersuchungen für die Aktivierung kleiner Moleküle und andererseits zeigt es möglicherweise einen neuen, direkten Weg zu solchen Radikalen. Die ESR Resonanzen des 6c^\bullet Radikals wurden bei einem g-Faktor von [$g = 2.0030$ und 2.0027] gefunden.^[118, 120]

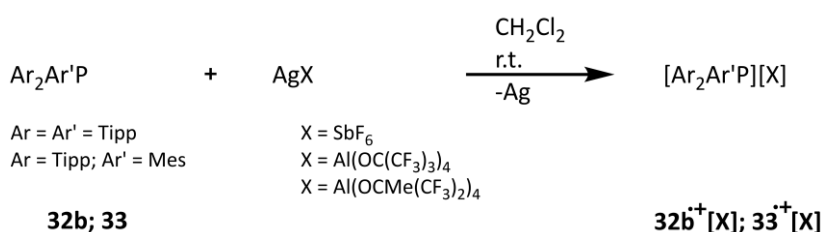
1.5.3 Allgemeine Aspekte zu $\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$ Radikalen

E. Weitz und H. W. Schwichten konnten 1926 bzw. 1927 erstmalig Triarylaminium-Radikale das [Tri-*p*-tolyl-aminium] und das [Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium] als Perchloratsalze darstellen.^[121, 122] Des Weiteren gelang 1977 G. M. Brown und Mitarbeitern der Nachweis der Molekülstruktur des Tri(*p*-biphenyl)aminium-Radikalkations mittels Einkristalldiffraktometrie.^[123] Nach über 10 Jahren intensiver Forschung bezüglich der schweren Homologe $\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$ wurde 1990 eine breit angelegte ESR Studie zu triarylphosphoniumyl-Radikalkationen, welche hauptsächlich elektrochemisch erzeugt wurden, publiziert.^[124] 2013 konnte durch X. Wang und

Mitarbeitern ein schweres Analogon zu den Triarylaminium-Radikalen mit dem $\text{Tipp}_3\text{P}^{\bullet+}$ **32b^{•+}** Radikalkation isoliert und dessen Struktur über Röntgenkristallographie aufgeklärt werden.^[125] Erst die Möglichkeit wenig-koordinierende Anionen zu nutzen öffnete einen Weg diese Radikale zu isolieren.

1.5.4 Generierung und Detektion von $\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$

Triarylphosphoniumyl-Radikalkationen sind in Studien der letzten Jahrzehnte hauptsächlich elektrochemisch oder über Radiolyse erzeugt worden.^[124, 126-129] Anfang 2013 konnte allerdings durch die Arbeitsgruppe um X. Wang durch eine Einelektronentransferreaktion an einem Silbersalz das $\text{Tipp}_3\text{P}^{\bullet+}$ **32b^{•+}**, das $\text{MesTipp}_2\text{P}^{\bullet+}$ **33^{•+}** (**Schema 14**) und das $\text{Tipp}_4\text{P}_2^{\bullet+}$ **34** quantitativ synthetisiert, isoliert und strukturell analysiert werden.^[125, 130] Darüber hinaus zeigten Mischungen aus Mes_3P **32a**/ AlX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) ein deutliches ESR Signal des $\text{Mes}_3\text{P}^{\bullet+}$ **32a^{•+}** Radikals.^[131] Auch Mischungen aus $\text{Mes}_3\text{P}/\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**32a/2**) unter N_2O Einfluss in Toluol führten unter Abspaltung von N_2 zur Bildung eines Ionenpaares mit dem Radikalkation **32a^{•+}** $[\text{Mes}_3\text{P}]^{\bullet+}[\text{HOAl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$.^[132]



Schema 14: Synthese von Triarylphosphoniumyl-Radikalkationen nach X. Wang.^[125]

Triarylphosphoniumyl-Radikalkationen sind in der Literatur bezüglich ESR Resonanz mit g-Faktoren zwischen $g(\mathbf{32a^{\bullet+}}(\text{n-Butyronitril}; 293 \text{ K})) = 2.0052$; $g(\mathbf{32a^{\bullet+}}(\text{Brombenzol}; 293 \text{ K})) = 2.0056$ bis $g(\mathbf{32b^{\bullet+}}(\text{Dichlormethan}; 273 \text{ K})) = 2.008$] beschrieben.^[124, 125, 131] Die Kopplungen zum Phosphor betragen etwa $[a_{\text{P}}(\mathbf{32b^{\bullet+}}(\text{Dichlormethan}; 273) = 23.3 \text{ mT}; a_{\text{P}}(\mathbf{32a^{\bullet+}}(\text{Brombenzol}; 293 \text{ K}) = 23.9 \text{ mT})]$ (Beispiel siehe **Abbildung 6**).^[125, 131]

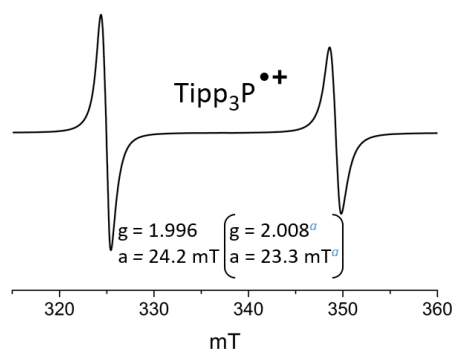


Abbildung 6: ESR Spektrum von $32b^{•+}$ in C_6D_5Cl bei r.t.. ^aDaten aus Literatur^[125] entnommen.

Das ESR Signal spaltet aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern in ein Dublett-Signal auf. Zur Erfassung der Triarylphosphoniumyl-Radikalkationen sind in dieser Arbeit die Charakteristika der ESR Resonanzen genutzt worden (Kapitel 3.2).

1.6 Aluminiumorganyle als Lewis-Säure-Katalysatoren

Elektronenmangelverbindungen wie diverse Silyliumionen, Organoborane wie **1** und Organoluminiumverbindungen wie **2** sind unter anderem von großem Interesse in Reaktionen wie Aktivierung kleiner Moleküle, Hydrierungen, C-F Aktivierung und Hydrosilylierung.^[4-8, 12, 15, 16, 36, 94, 131-135] In einer NATURE Publikation von 2014 dokumentieren W. E. Piers und H. M. Tuononen bei Hydrosilylierungsreaktionen einen prägeformten intermolekularen $[R_3Si-H \cdots B(C_6F_5)_3]$ Komplex. Analoge intensive Wechselwirkungen ($[R_3Si-H-SiR_3]^+$) sind auch bei intramolekular hydridverbrückten Kationen wie **35** und intermolekular hydridverbrückten Kationen wie **36** und dem 1985 von H. E. Katz synthetisierten Naphthyldiborylanion **37** bekannt.^[50, 51, 53, 136-141]

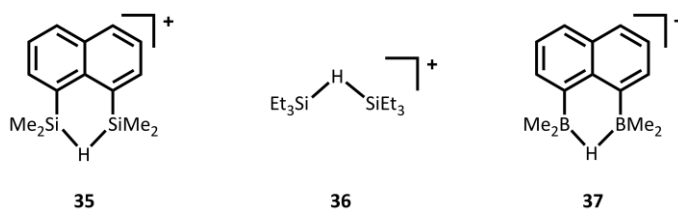


Abbildung 7: Hydridverbrückte Silylkationen **35** und **36** und das Diborylanion **37**.^[50, 136-138]

Ein Komplex $[\text{R}_3\text{Si-H}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ist der Übertragung des Hydrids in Hydrosilylierungen vorgeschaltet. Anhand solcher Erkenntnisse lag es nahe die zu **1** isolobale Verbindung **2** näher zu betrachten. 1999 konnten A. H. Cowley und R. A. Jones zeigen, dass Arenkomplexe mit **2** große Ähnlichkeit zu Arenkomplexen von Silylkationen aufweisen.^[14] In Anbetracht solcher Ähnlichkeit konnte 2015 und 2016 durch die Arbeitsgruppe um E. Y.-X. Chen eindrucksvoll die Nutzbarkeit dieser Verbindung am Komplex $[\text{Et}_3\text{Si-H}\cdots\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ **38a** mit Reaktionen wie Hydrosilylierung, Hydrodefluorierung und die selektive Reduktion von CO_2 zu CH_4 gezeigt werden.

Isolobal zum Disilylkation **35** und dem Diborylanion **37** sollte ein Strukturmotiv mit einem Naphthylgerüst und einer Si-H Funktionalität und einem Lewis-sauren Zentrum basierend auf Aluminium denkbar sein. Die $[\text{Si-H}\cdots\text{Al}]$ Wechselwirkung wie in dem Komplex **38a** wäre hier intramolekular verankert und könnte möglicherweise ähnliche katalytische Wirksamkeit aufweisen (**Abbildung 8**).

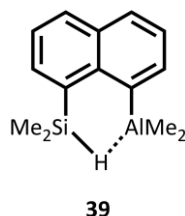


Abbildung 8: Zu den Verbindungen **35**, **37** isolobaler Aluminiumkomplex **39**.

Um eine solche Wechselwirkung näher beschreiben zu können sind in dieser Arbeit QTAIM Analysen durchgeführt worden. Durch eingehende quantenchemische Analyse der Intensität der Wechselwirkung der Si-H Funktion und einem Lewis-Zentrum könnten Erklärungen für den Fortschritt der Aktivierung (in Anlehnung an Kapitel 3.4) der Si-H Bindung geliefert werden. Folgend ist die theoretische Grundlage der QTAIM Analyse kurz erläutert.

1.7 Atome in Molekülen nach Bader (QTAIM)

Die von Richard F. W. Bader entwickelte Theorie der *Atome in Molekülen* (Quantum Theory of Atoms in Molecules = QTAIM) ist ein bedeutendes Werkzeug zur Untersuchung des Verhaltens von berechneten und experimentell bestimmten Elektronendichten in Molekülen.^[142-145] Über die Betrachtung der Topologie der Gesamtelektronendichte lassen sich anschaulich und eingängig Bindungsverhältnisse und direkte Kernumgebungen in Molekülen darstellen. Dieser Theorie liegt unter anderem die eingehende Analyse der Extrema der Elektronendichte im Raum zugrunde. Diese Extrema, sog. kritische Punkte, sind über die Nullstellen des Gradientenvektorfeldes zugänglich. Wenn der Gradient ($\text{grad}(f) = \text{Nabla}(\vec{\nabla}f)$) der Elektronendichte im Raum Null wird, so befindet sich dort ein Extremum (kritischer Punkt; k_p) (Gleichung (2)):

$$\nabla\rho(\vec{r}_{kp}) = \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z}\vec{k} = \begin{pmatrix} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x} \\ \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y} \\ \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} \end{pmatrix} = 0 \quad (2)$$

Hier sind $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ die Richtungsvektoren der Koordinatenachsen. Um die Umgebung der kritischen Punkte und die kritischen Punkte selbst in Bezug auf lokale Minima, Maxima und evtl. Sattelpunkte genauer charakterisieren zu können wird die diagonalisierte Form der Hesse-Matrix für drei Raumrichtungen angewendet (Gleichung (3)).

$$H_\rho(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}(\vec{r}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2}(\vec{r}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Die Eigenwerte der diagonalisierten Hesse-Matrix sind $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Der Rang (ω) beschreibt die Anzahl der von Null verschiedenen Zeilen dieser Matrix. Diese hat für stabile kritische Punkte immer den Rang [$\text{rang}(H_p(\vec{r})) = 3$], da die Eigenwerte stets von Null verschieden sind.^[143] Die Signatur (σ) dieser Matrix definiert um welche Art kritischen Punkt es sich handelt. Sie bildet die Summe der Vorzeichen der Eigenwerte $\lambda_{1...3}$. Daraus ergeben sich vier Klassen von kritischen Punkten (**Tabelle 1**).

Tabelle 1: Klassifizierung der kritischen Punkte innerhalb eines Moleküls nach Bader.^[143, 144, 146]

Vorzeichen Eigenwert ($\lambda_{1...3}$)			Signatur (σ)	Rang (ω)	Art des kritischen Punktes (kp)	
(-)	(-)	(-)	-3	3	Atomkritischer Punkt	(na)
(+)	(-)	(-)	-1	3	Bindungskritischer Punkt	(bcp)
(+)	(+)	(-)	+1	3	Ringkritischer Punkt	(rcp)
(+)	(+)	(+)	+3	3	Käfigkritischer Punkt	(ccp)

Ein atomkritischer Punkt (*nuclear attractor* = na) ist ein lokales Maximum ($\lambda_i < 0$) in den Bezugsdimensionen, also in allen drei Raumrichtungen. Ein Bindungspfad folgt der maximalen Elektronendichte zwischen zwei atomkritischen Punkten. Ein bindungskritischer Punkt (*bond critical point* = bcp) ist das Minimum auf dem Bindungspfad. Aus zwei Raumrichtungen bildet der bcp ein lokales Maximum ($\lambda_{2,3} < 0$) und entlang des Bindungspfades ein lokales Minimum ($\lambda_1 > 0$) ab. Die Hesse-Matrix ist somit indefinit und es handelt sich bei dem bcp um einen Sattelpunkt. Ein ringkritischer Punkt (*ring critical point* = rcp) ergibt sich aus der Betrachtung der Elektronendichte bezüglich der Ringebene. Der Vektor orthogonal zur Ringebene beschreibt ein lokales Maximum ($\lambda_3 < 0$) und die Richtungsvektoren der Ebene beschreiben ein lokales Minimum ($\lambda_{1,2} > 0$), somit ist dies auch ein Sattelpunkt. Ein käfigkritischer Punkt (*cage critical point* = ccp) ist ein lokales Minimum der Elektronendichte ($\lambda_i > 0$). Die Trajektorien des Gradientenfeldes, die definitionsgemäß in kritischen Punkten enden, sind nach außen durch eine Oberfläche (*zero-flux surface* = zfs ($S(\vec{r})$)) in der die Bedingung, dass der Fluss der

| Einleitung

Elektronen Null sein muss, begrenzt. So ergibt das Skalarprodukt des Tangentialvektors $\nabla\rho(\vec{r})$ mit dem Normalenvektor $n(\vec{r})$ zur Oberfläche Null (Gleichung (4)).

$$\nabla\rho(\vec{r}_{S(\vec{r})}) \cdot n(\vec{r}) = 0 \quad (4)$$

Die Spur der Hesse-Matrix ergibt die Laplacefunktion (Gl. (5)).

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}(\vec{r}) + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2}(\vec{r}) + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (5)$$

Die zweite Ableitung beschreibt das Krümmungsverhalten der Elektronendichte im Raum. Ein Kriterium zur Klassifizierung von Bindungen kann die Elektronendichte und der Laplacewert am *bcp* sein. Für homonukleare kovalente Bindungen ist durch die hohe Ladungsakkumulation am Bindungspfad ein negativer Laplacewert am *bcp* typisch. Aufgrund hoher Ladungsverarmung am *bcp* ist für ionische Bindungen ein positiver Laplacewert hingegen typisch. Darüber hinaus kann das Krümmungsverhalten der Elektronendichte mittels einer topologischen Karte einer definierten Ebene im Molekül anhand der Laplacekonturlinien untersucht werden.^[147, 148] Im Falle von schwachen Wechselwirkungen oder Mehrzentrenbindungen muss der Verlauf der Laplacefunktion am Bindungspfad, oder der Konturplot unbedingt berücksichtigt werden und in den Einzelfällen gesondert analysiert werden.^[147]

1.7.1 Einordnung der Laplacefunktion am Bindungspfad

Um den Verlauf der Laplacefunktion am Bindungspfad besser zu verstehen und mit der korrespondierenden zweidimensionalen topologischen Abbildung in Einklang zu bringen ist der Vergleich bezüglich dieser Methoden zwischen einer homonuklearen, unpolaren Einfachbindung mit Ethan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ **40**, einer isolobalen polarisierten bzw. Donor-Akzeptor basierten^[149, 150] Bindung mit dem Aminboran $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ **41** und einer Verbindung stellvertretend für eine ionische Bindung mit $\text{Na}-\text{Cl}$ **42** hergestellt worden (**Abbildung 9**).

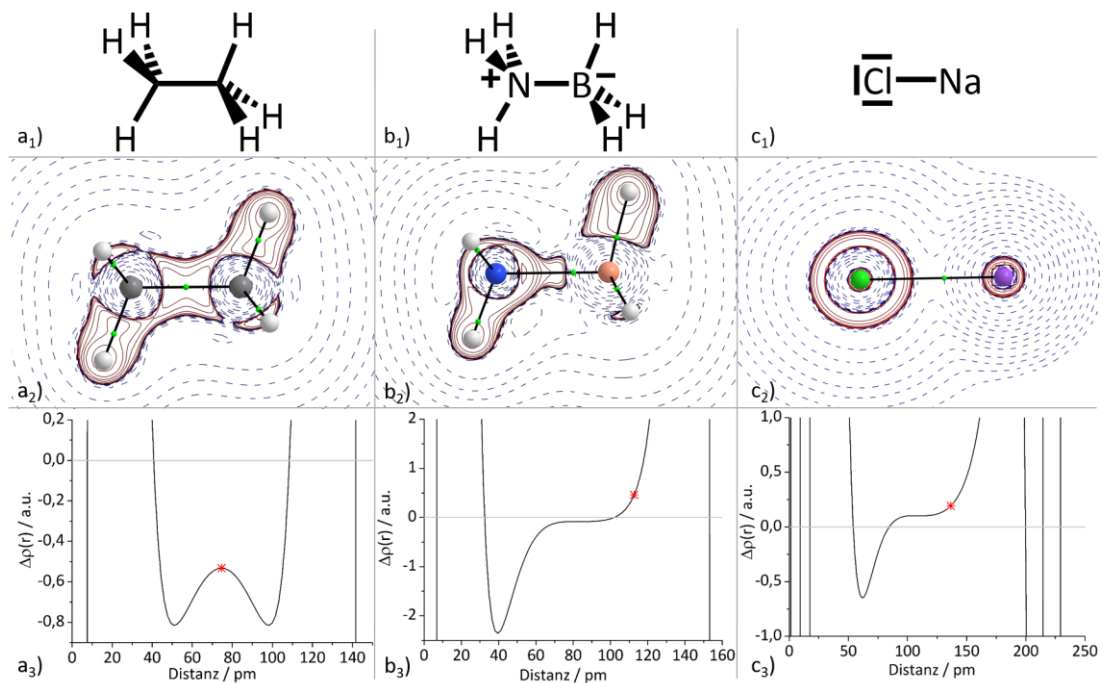


Abbildung 9: (a₁) Keilstrichformel von **40**. (b₁) Keilstrichformel von **41**. (c₁) Valenzstrichformel von **42**. (a₂) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte von **40**, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der H-C-C-H Ebene. (b₂) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte von **41**, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der H-N-B-H Ebene. (c₂) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte von **42**, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der Cl-Na- \vec{X} Ebene (\vec{X} = z- oder y-Achse des Moleküls). Die Bindungspfade zwischen zwei atomkritischen Punkten (na) sind als schwarze Linien dargestellt und folgen der maximalen Elektronendichte. Die bindungskritischen Punkte (bcps) sind als grüne Kugeln (in a₃ – c₃ als rote Sterne) verdeutlicht. Rote Konturlinien zeigen lokale Ladungsakkumulation [$\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$] und blaue gestrichelte Linien zeigen lokale Ladungsverarmung [$\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$] an. Die Strukturoptimierungen sind auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt worden. (a₃) Verlauf von $\nabla^2\rho(\vec{r})$ entlang des C-C Bindungspfades. (b₃) Verlauf von $\nabla^2\rho(\vec{r})$ entlang des N-B Bindungspfades. (c₃) Verlauf von $\nabla^2\rho(\vec{r})$ entlang des Cl-Na Bindungspfades. Die Entfernungen auf den Bindungspfaden zwischen zwei atomkritischen Punkten sind zur einfacheren Einordnung in pm dargestellt, wobei die Laplacewerte [$\nabla^2\rho(\vec{r})$] in atomic units [a.u.] dargestellt sind. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; blau, Stickstoff; lachsfarben, Bor; grün, Chlor; violett, Natrium.

An den unterschiedlichen Verläufen der Laplacefunktion ist die Natur der Bindung gut zu erkennen. In einer homonuklearen, unpolaren Bindung wie in **40** ist typisch, dass sich viel Ladung entlang des Bindungspfades akkumuliert (**Abbildung 9 (a₃)**). Dies äußert sich in negativen Laplacewerten insgesamt und dem negativen Laplacewert am *bcp*. Die Bereiche der *Valence Shell Charge Concentration (VSCC)* sind sowohl in der Topologie als auch in der Laplacefunktion gut zu erkennen.^[151] Es werden in Spiegelsymmetrie zwei Minima mit einem exakt auf der Hälfte des Bindungspfades befindlichen Sattelpunktes durchlaufen.

Bei einer Donor-Akzeptor basierten bzw. polarisierten Bindung wie in **41** unterscheidet sich der Verlauf der Laplacefunktion deutlich (**Abbildung 9 (b₃)**). Der *bcp* hat einen eindeutig positiven Laplacewert und ist in Richtung des elektropositiveren Kerns verschoben. Es sammelt sich viel Ladung nahe des elektronegativeren Atoms. Entlang des Bindungspfades in Richtung des elektropositiveren Atoms kommt es zu Ladungsverarmung. Allerdings ist die *VSCC* weit vom Stickstoffatom in Richtung des Boratoms ausgeprägt und es kommt erst in unmittelbarer Nähe des *bcp*s zu starker Ladungsverarmung.

Der Verlauf der Laplacefunktion am Bindungspfad bei einer ionischen Bindung wie in Verbindung **42** ist dem Verlauf bei der Donor-Akzeptor basierten sehr ähnlich. Auch dies belegt die polarisierte Natur (kovalente Bindung mit ionischen Anteilen) der Bindung in $\text{H}_3\text{N-BH}_3$ **41**.^[152] Neben einem leicht unterschiedlichen Kurvenverlauf ist der Graph in (**Abbildung 9** (c₃)) gegenüber dem Graphen in (**Abbildung 9** (b₃)) nach oben verschoben. Auch hier ist eine eindeutige VSCC in der Umgebung des Chloratoms zu beobachten. Allerdings kommt es entlang des Bindungspfades in **42** in Richtung des Natriumatoms zu sehr starker Ladungsverarmung. Auch ist hier der *bcp* zum elektropositiveren Atom verschoben. Dies ist typisch für eine solche Bindung.^[148] In **Tabelle 2** sind die Elektronendichten und Laplacewerte an den *bcps* zusammengefasst.

Tabelle 2: Berechnete Eigenschaften der X-X Bindungen in **40**, **41** und **42**. Berechnete Elektronendichten und Laplacewerte sind einer QTAIM Analyse entnommen. Die Strukturoptimierungen sind auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt worden.

Bindungstyp	Verbindung	Kernabstand /pm	$\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)	$\nabla^2\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)
C-C	$\text{H}_3\text{C-CH}_3$ 40	152.6	0.2380	-0.5319
N-B	$\text{H}_3\text{N-BH}_3$ 41	165.5	0.1000	+0.4611
Cl-Na	NaCl 42	236.6	0.0346	+0.1928

2. Motivation

Reaktionen wie katalytische Hydrierung von Alkinen, Olefinen, Iminen, Ketonen und die katalytische Hydroaminierung sind in den letzten Jahren mithilfe der Frustrierten Lewis Paare übergangsmetallfrei realisiert worden.^[94, 103] Diese Arbeiten zählen zu den wichtigsten der aktuellen und jüngeren Forschung in der FLP-Chemie. Eine besonders zentrale Rolle spielt das Elektrophil **1**. Hierbei nutzt man die hohe Lewis-Acidität dieser Verbindung aus, die unerlässlich ist für die Aktivität von FLPs. Isolobal zu solchen Boranen, oder vergleichbaren Aluminiumverbindungen sind freie Silyliumionen (**Abbildung 10**).^[12, 14]

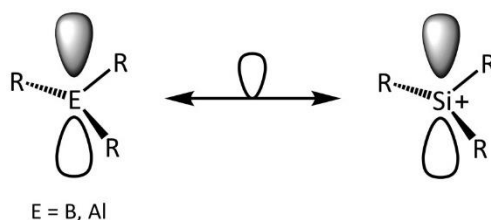


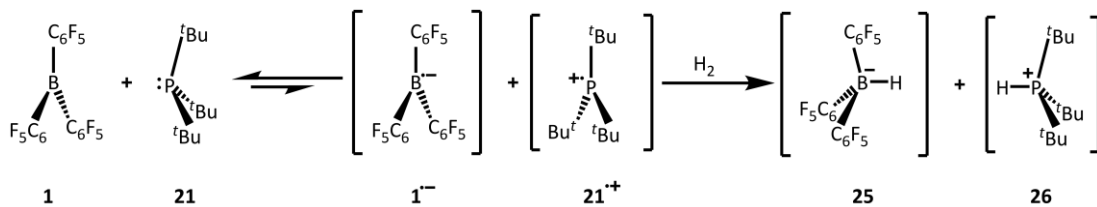
Abbildung 10: Isolobalbeziehung zwischen trikoordinierten Bor- und Aluminiumverbindungen und trikoordinierten Silyliumionen.

Auch ist die enorme Lewis-Acidität von diesen Silyliumionen und Silylkationen wird vielfach diskutiert.^[18, 36] So lag der Schluss nahe das Konzept der Frustrierten Lewis Paare in der elementorganischen Chemie zu etablieren.^[52, 104] Als Konsequenz ist es von besonderer Wichtigkeit eine elementübergreifende Einordnung der Lewis-Acidität von Silyliumionen zu verifizieren. Unter anderem ist Bestandteil dieser Arbeit die Lewis-Acidität im Kontext zu gebräuchlichen Lewis-Säuren wie in **Schema 15** gezeigt zu quantifizieren.



Schema 15: Relative Lewis-Acidität ausgewählter Verbindungen nach der Gutmann-Beckett-Methode.^[3]

Durch das Substitutionsmuster am organischen Rest um das Siliciumzentrum lässt sich die Lewis-Acidität beeinflussen. Ein elektronenreicher Substituent sollte gegenüber einem elektronarmen Substituenten die Lewis-Acidität herabsetzen. Eine solche Feinjustierung der Lewis-Acidität in Silyliumionen überprüfbar zu machen ist ein Teil dieser Arbeit. Eine Folge der hohen Elektrophilie dieser Silyliumionen könnte ein alternativer Aktivierungsmechanismus in der FLP-Chemie der Silyliumion / Phosphan Mischungen sein. Wie von W. E. Piers in einer Publikation von 2011 erwähnt ist, sei es durchaus denkbar, dass die Aktivierung von H₂ durch prägeformte Radikalpaare ablaufen könnte (**Schema 16**).^[106]



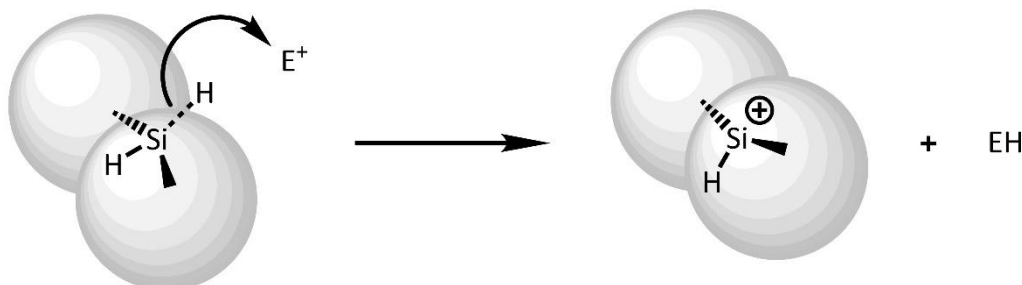
Schema 16: Adaptiert aus Literatur^[106]. H₂-Aktivierungsmechanismus über prägeformte Radikalpaare nach Piers et. al..

Diese Reaktionsabfolge ist in Silyliumion/Phosphan FLPs ebenso denkbar. Dies würde möglicherweise eine neue Richtung in der mechanistischen Betrachtung solcher Paare eröffnen. So prüft diese Arbeit ebenfalls ob ein solcher Elektronentransfer in Silyliumion/Phosphan Paaren eine Rolle spielt.

Aufgrund der hohen Elektrophilie sind Silyliumionen und Silylkationen schwer in Lösung zu stabilisieren. Deshalb sind freie Silyliumionen mit großen Substituenten versehen um sie kinetisch zu stabilisieren.^[49] In einigen Umlagerungsreaktionen sind allerdings sekundäre Silylkationen postuliert.^[48, 53, 140] Hingegen ist es bisher nicht gelungen eine solche Spezies in kondensierter Phase nachzuweisen.^[56-59, 153] Dagegen ist es für das Verständnis und als Beleg für solche Reaktionsmechanismen von grundlegender Bedeutung es zu ermöglichen eine R₂Si-H⁺ Spezies spektroskopisch in kondensierter Phase zu erfassen. Es müssen besondere Strategien zur Generierung und zum Nachweis eines solchen sekundären Kations entwickelt werden. Hierbei gilt

Motivation

es z.B. intramolekulare stabilisierende Effekte zu nutzen und durch sterische Abschirmung des R_2Si-H^+ Zentrums dieses als Existenz nachweisbar zu machen.



Schema 17: Reaktionsverlauf einer Hydridübertragung auf ein Elektrophil E^+ und der formalen Bildung und eines räumlich abgeschirmten sekundären Silyliumions.

Eine besondere Schwierigkeit kann hierbei der Syntheseweg sein. Wird die Reaktionsführung wie bei der Corey-Reaktion gewählt, so gilt es eine ausgefeilte Balance zwischen räumlich großen Substituenten und dennoch verbleibender Adressierbarkeit eines Hydrids für die Transferreaktion zu erhalten (**Schema 17**).^[61] Die Substituenten müssen allerdings nach Hydridtransfer raumeinnehmend genug sein, damit das elektrophile R_2Si-H^+ Zentrum abgeschirmt bleibt. Die Entwicklung eines solchen Strukturmotivs, der anschließenden Generierung eines R_2Si-H^+ Kations und die Untersuchung intramolekularer, stabilisierender Effekte sind in dieser Arbeit ausführlich erörtert.

Jüngst sind erstaunliche Ergebnisse um die Gruppe von E. Y.-X. Chen bezüglich der Aktivierung einer Si-H Funktionalität publiziert worden.^[7, 8] Gerade in Reaktionen wie Hydrodefluorierung, oder Hydrosilylierung ist dieses Strukturmotiv und die Aktivierung der Si-H Funktionalität unerlässlich. Durch E. Y.-X. Chen und Mitarbeiter konnten unterschiedlichste Reaktivitäten von Silan **3** in Gegenwart der Lewis-Säure **2** beobachtet werden. An Al/B basierten Katalysatoren in Gegenwart von Silan **3** konnte die Reduktion von CO_2 zu CH_4 gezeigt werden.^[8] Die Si-H Aktivierungskomplexe **38a** und $[Et_3Si-H \cdots B(C_6F_5)_3]$ **38b** sind hier von besonderem

Motivation

Interesse.^[135] Einen solchen Komplex intramolekular mit einem entsprechend in *peri*-Position substituierten Naphthylgrundgerüsts und einem Lewis-sauren Aluminiumzentrum zu generieren ist bisher nicht publiziert worden. Dies ist für diese Arbeit von besonderem Interesse. So sollte es möglich sein eine Si-H Funktionalität intramolekular zu aktivieren und anschließend für Reaktionen wie Hydrosilylierung, oder Hydrodefluorierung zugänglich zu machen. Hierbei könnte man eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem Lewis-aciden Aluminiumzentrum und einer Si-H Gruppe durch die räumliche Nähe erzwingen. An einem *peri*-substituierten Naphthylgrundgerüst könnte es wie folgt am Beispiel von Verbindung **39** möglicherweise realisiert werden (**Abbildung 11**).

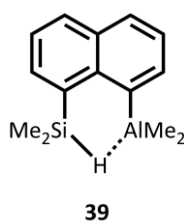


Abbildung 11: Aluminiumkomplex **39** mit Si-H Aktivierung.

Die Darstellung eines solchen Systems ist Teil dieser Arbeit und es ist detailliert auf die Bindungsverhältnisse und die Si-H Aktivierung eingegangen worden.

3. Ergebnisse und Diskussion

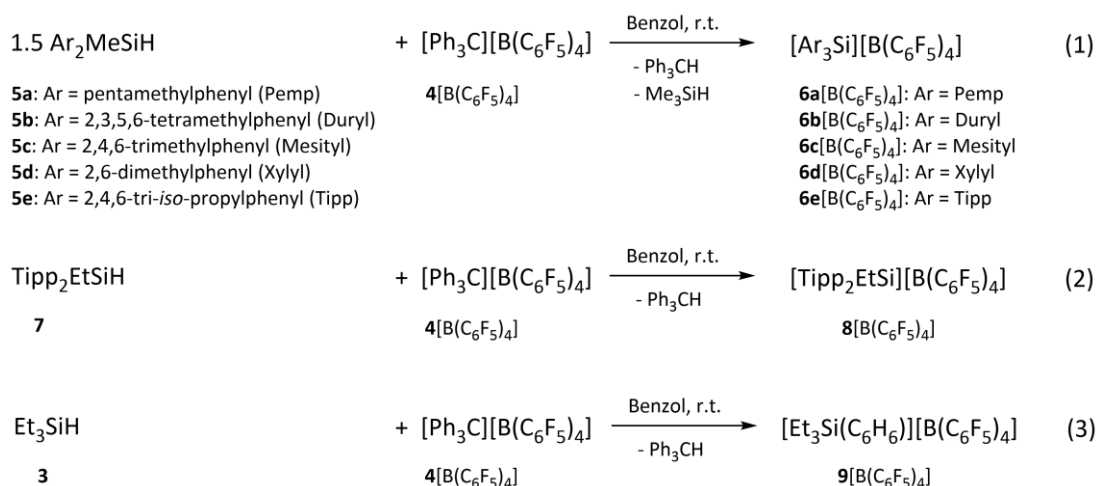
3.1 Eine quantitative Einordnung der Lewis-Acidität Silicium kationischer Verbindungen nach der Gutmann-Beckett Methode

Das Interesse an Lewis-Säuren basierend auf Elementen der Hauptgruppen stieg in den letzten Jahren enorm. Gerade in katalysierten Reaktionen und in der Bindungsaktivierung kleiner Moleküle mittels Frustrierter Lewis Paare finden solche Verbindungen breite Anwendung.^[2, 4, 5, 16, 36, 101-103, 154] Von besonderer Bedeutung ist die Lewis-Acidität bzw. Lewis-Basizität auch in der Bindungsaktivierungen mit FLPs. Wie D. W. Stephan und G. Erker 2010 festhielten ist eine äquimolare Mischung von Phosphan **21** mit Boran **1** in der Lage H₂ reversibel zu aktivieren. Hingegen zeigten Kombinationen von elektronenarmen Phosphanen wie **22** und dem elektronenarmen Boran **1** (**22/1**) und die Nutzung von einem elektronenreichen Boran wie **23** in der Kombination (**21/23**) gegenüber H₂ keine Reaktion.^[2] Ein breit anwendbares Werkzeug zur Vergleichbarkeit und Quantifizierung der Lewis-Acidität wäre im Zuge dessen sehr hilfreich. Es ließen sich möglicherweise Vorhersagen über die Aktivität solcher Verbindungen in katalytischen und FLP basierten Reaktionen machen. Darüber hinaus wäre eine Feinjustierung der Lewis-Acidität überprüfbar. Um eine Quantifizierung der Lewis-Acidität in einen aussagekräftigen Kontext zu führen, war es notwendig eine geeignete und bereits etablierte Methode zu finden. Unter anderem sind die ²⁹Si NMR chemische Verschiebung, Silylierungsreaktionen und weitere Methoden für Silicium basierte Lewis-Säuren eingehend untersucht worden.^[18, 70-72] Um allerdings eine breite Vergleichbarkeit zu Lewis-Säuren auf Basis anderer Elemente ausweiten zu können ist eine allgemeinere Methode essentiell. Die Childs' Methode, bei der im Wesentlichen $\Delta\delta^1\text{H}$ des γ -Protons eines Crotonaldehyd-Lewis-Säure-Komplexes mit dem nicht komplexierten Crotonaldehyd verglichen wird, zeigte bei den in dieser Arbeit untersuchten Lewis-Säuren aufgrund unübersichtlicher Folgereaktionen keine Anwendbarkeit.^[17, 75] Dies führte zum Einsatz der Gutmann-Beckett Methode, bei der mit Hilfe des Verschiebungsunterschiedes $\Delta\delta^{31}\text{P}$ des freien

Phosphanoxides **15a** bzw. **15b** gegen den [Lewis-Säure-OPR₃] Komplex die Lewis-Acidität quantifiziert wird (Kapitel 1.3, Gl. (1)).^[3, 68, 76-82]

3.1.1 Modifizierte Synthese von Siloxyphosphoniumborat [6d(OPEt₃)][(B(C₆F₅)₄] und Siloxyphosphoniumaluminat [6a(OPPh₃)][Al(OC(CF₃)₃)₄] aus den korrespondierenden triarylsubstituierten Silyliumionen

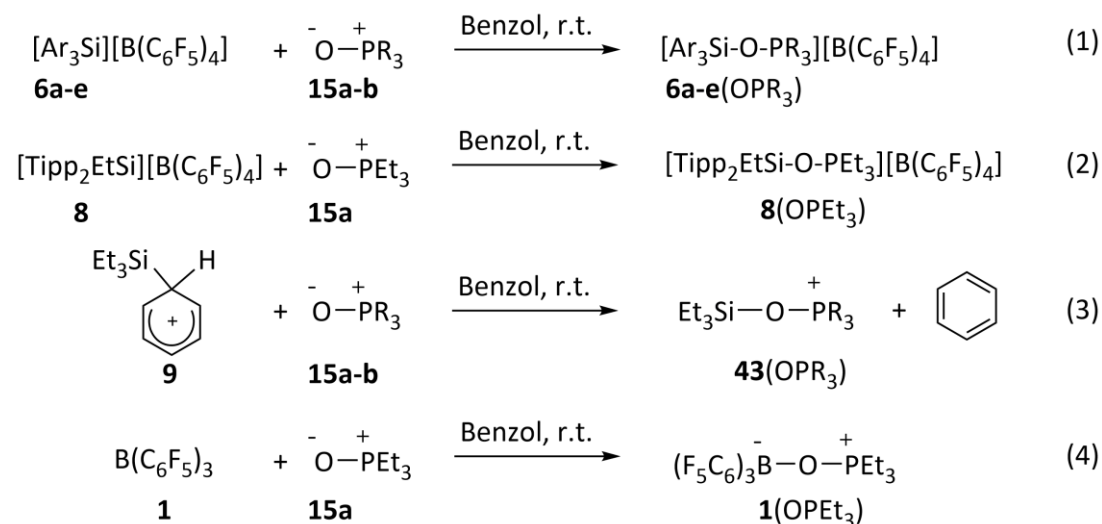
Die in dieser Studie verwendeten Silyliumborate **6a**[(B(C₆F₅)₄)]-**6e**[(B(C₆F₅)₄)] wurden nach einer bekannten Vorschrift synthetisiert.^[45] Die Silyliumborate **6a**[(B(C₆F₅)₄)]-**6e**[(B(C₆F₅)₄)] wurden in Benzol aus 1.5 Äquiv. der korrespondierenden Diarylmethylsilane **5a-e** mit 1 Äquivalent Trityl Tetrakis(pentafluorophenyl)borat **4**[B(C₆F₅)₄] gewonnen (**Schema 18**, Gl. (1)). Das Bis(2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl)ethyl-silyliumborat **8**[(B(C₆F₅)₄)] und das Triethylsilylareniumborat **9**[(B(C₆F₅)₄)] sind nach der Corey-Reaktion synthetisiert worden (**Schema 18**, Gl. (2),(3)).^[17, 36, 45, 155]



Schema 18: Synthese der kationischen siliciumbasierten Lewis-Säuren.

Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Gutmann-Beckett Methode zur Bestimmung der Lewis-Acidität.^[3, 68] Das korrespondierende Silyliumborat in Benzol wurde mit einer Lösung des entsprechenden Phosphanoxids gelöst in Benzol versetzt.

Die Siloxyphosphoniumborate $[\mathbf{6a-e}(\text{OPR}_3)][(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]$, $[\mathbf{8}(\text{OPEt}_3)][(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]$ und $[\mathbf{43}(\text{OPEt}_3)][(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]$ wurden als farblose, fluorophile Phase bei Raumtemperatur in Benzol erhalten (**Schema 19**, Gl. (1)-(3)).^[17]



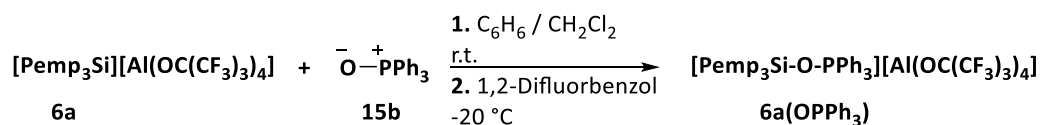
Schema 19: Synthese der Siloxyphosphoniumborate aus den korrespondierenden Silyliumboraten und Synthese des Boranadduktes $\mathbf{1}(\text{OPEt}_3)$.^[155]

Um Nebenprodukte und überschüssiges Phosphanoxid zu entfernen wurde mehrmalig mit *abs.* Benzol gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in C_6D_6 aufgenommen und NMR spektroskopisch untersucht. Zur Bestimmung der Lewis-Acidität nach der Gutmann-Beckett Methode wurde der ^{31}P NMR chemische Verschiebungsunterschied ($\Delta\delta^{31}\text{P}$) zwischen dem freien Phosphanoxid und dem Phosphanoxidaddukt resultierend aus der Umsetzung mit dem Silyliumion bestimmt. Die Silyliumionen $\mathbf{6c}$ und $\mathbf{6d}$ unterliegen langsamer Zersetzung unter Beteiligung protonierter Areniumionen. Die korrespondierenden Phosphanoxidaddukte wurden aufgrund dessen mit dem Protonenschwamm 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridin zum Abfangen von Protonen behandelt. Dadurch wurden protoneninduzierte Nebenreaktionen unterbunden.

Als Vergleich und für eine bessere Einordnung der Lewis-Acidität wurden ebenfalls das Triethylsiloxyphosphoniumborat $[\mathbf{43}(\text{OPR}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und das Boranaddukt

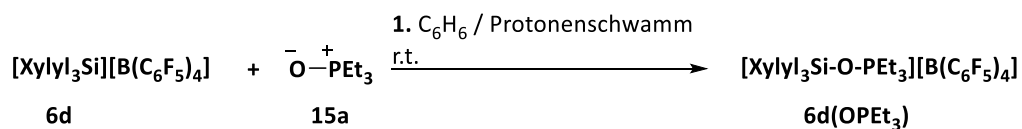
1(OPEt₃) synthetisiert und NMR spektroskopisch untersucht (Schema 19, Gl (3),(4)).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Addukt [6a(OPPh₃)] [Al(OC(CF₃)₃)₄] durch zusätzliches waschen mit Dichlormethan und anschließendem kristallisieren aus 1,2-Difluorbenzol erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden (Schema 20).



Schema 20: Synthese des Adduktes [6a(OPPh₃)] [Al(OC(CF₃)₃)₄].

Darüber hinaus konnte zusätzlich zu vorangehenden Arbeiten die Reaktionsführung zum [6d(OPEt₃)] [B(C₆F₅)₄] durch das Einsetzen von 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (Protonenschwamm) optimiert werden (Schema 21).



Schema 21: Optimierte Synthese des Adduktes [6d(OPEt₃)] [B(C₆F₅)₄].

3.1.2 NMR- und Strukturstudien zu den Siloxyphosphoniumboraten

Nach Behandlung mit den Phosphanoxiden **15a** und **15b** ist im ^{29}Si NMR für die Adduktbildung durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Siliciumatom eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum freien korrespondierendem Silyliumion zu beobachten. Zudem spaltet die entsprechende Resonanz im ^{29}Si NMR durch die $^2J_{\text{SiP}}$ Kopplung in ein Dublettsignal auf (**Abbildung 12**).

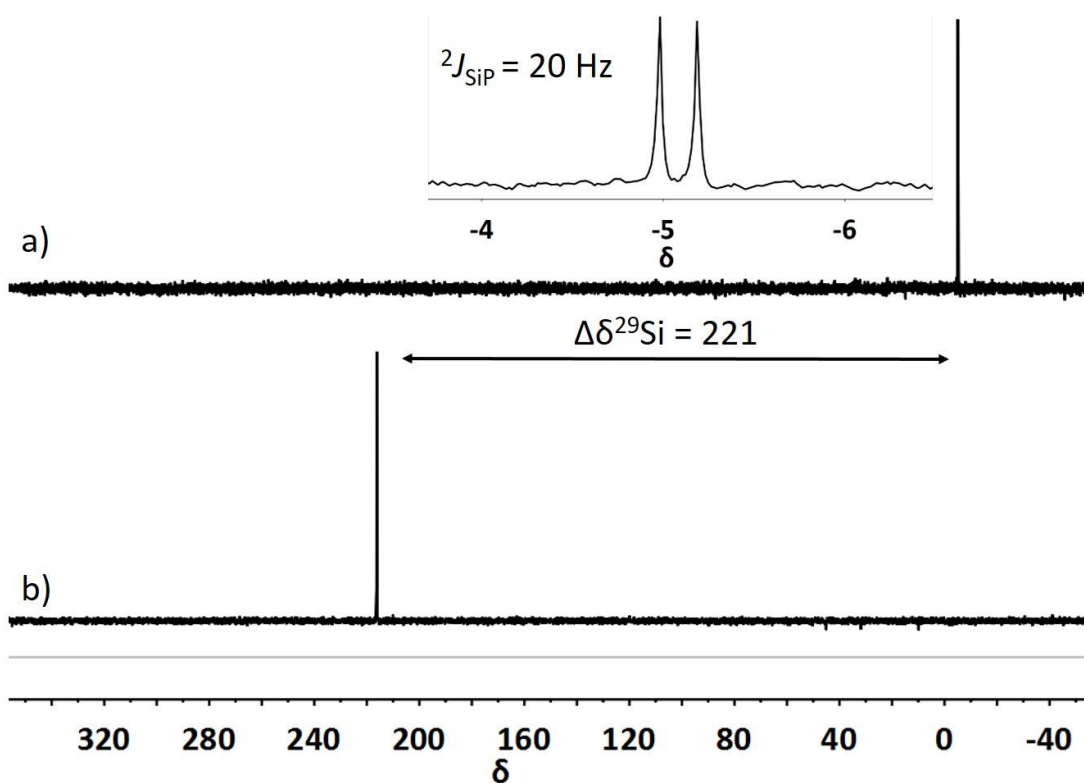


Abbildung 12: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6): (a) $[\mathbf{6a}(\text{OPeT}_3)][(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]$ $\delta^{29}\text{Si} = 5.1$, (b) $\mathbf{6a}[(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]$ $\delta^{29}\text{Si} = 216.2$.

Die $^2J_{\text{SiP}}$ Kopplungskonstante ist im ^{31}P NMR mithilfe der korrespondierenden Satelliten auszumachen (**Abbildung 13**). Darüber hinaus zeigen die ^1H und ^{13}C NMR Spektren quantitativen Umsatz zu den entsprechenden Phosphoniumionen $[\mathbf{6a-e}(\text{OPR}_3)]^+$, $\mathbf{8}[(\text{OPeT}_3)]^+$ und $\mathbf{43}[(\text{OPR}_3)]^+$.

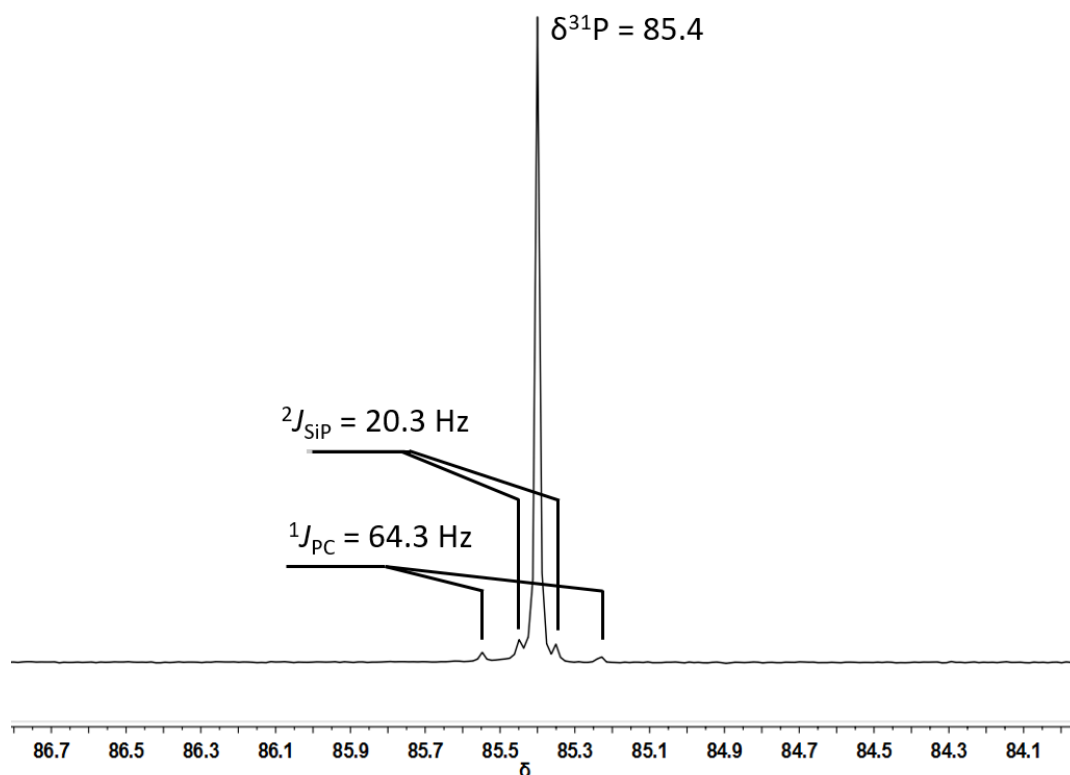


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) von $[\mathbf{6a}(\text{OPEt}_3)][(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]$ $\delta^{31}\text{P} = 85.4$.

Die Adduktbildung ist so für jede Silyliumion-Phosphan-Kombination nachvollziehbar und anhand der NMR-Sonden (Phosphoratom, Siliciumatom) charakteristisch. Zur Bestimmung der relativen Lewis-Acidität in diesem Kapitel wird eine Akzeptornummer (AN) einer Lewis-Säure ausschließlich nach Gleichung (6) bestimmt. Dies weicht von der Prozedur der Originalliteratur ab.^[68] Gutmann richtete eine Skala von AN = 0 (Hexan) – 100 (SbCl_5) mithilfe eines Anpassungsfaktors ein. Für den einfacheren Vergleich ist in der Literatur ebenfalls häufig nur die ^{31}P NMR Verschiebungsdifferenz bzw. nur die ^{31}P NMR chemische Verschiebung des Phosphanoxid-Lewis-Säurekomplexes hinzugezogen worden.^[9, 69, 80, 81, 90]

$$\text{AN} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Addukt}} - \delta^{31}\text{P}_{\text{Phosphanoxid}} \quad (6)$$

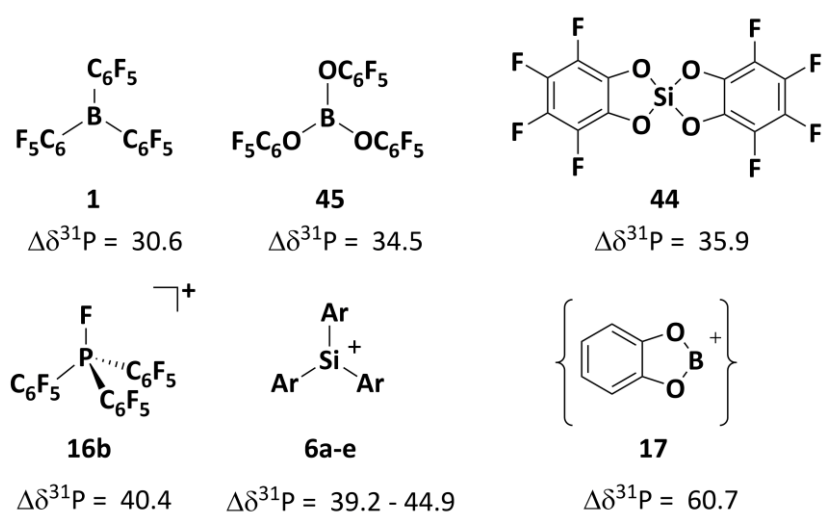
Diese Studie wurde für eine Reihe von silyliumionbasierten Lewis-Säuren durchgeführt. Anhand des Vergleichs bereits angefertigter Studien zu unterschiedlichsten Lewis-Säuren und der Umsetzung unterschiedlicher Silyliumionen in dieser Arbeit ist eine quantitative Einordnung der Lewis-Acidität solch kationischer Verbindungen möglich (**Tabelle 3**).^[3, 9, 68, 76, 79-81, 156-160] Auch an einem ungewöhnlichen Boriniumion, dem Catecholborinium ($[\text{CatB}]^+$) **17**, sind durch M. J. Ingleson und Mitarbeiter Lewis-Aciditätsmessungen durchgeführt worden.^[90] In einer Arbeit von T. D. Tilley, R. G. Bergman und Mitarbeiter ist die Lewis-Acidität an einer neutralen Siliciumverbindungen wie das Bis(perfluorocatecholato)silan ($\text{Si}(\text{Cat}^{\text{F}})_2$) **44** vorgenommen worden (**Tabelle 3, Schema 22**).^[81]

Tabelle 3: Ausgewählte NMR Daten der Silylium/Phosphanoxid Addukte, deren AN = $\Delta\delta^{31}\text{P}$ und berechnete FIA Werte^a.

Lewis-Säure / Phosphanoxid Addukt	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\delta^{31}\text{P}$	^{29}Si	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\delta^{31}\text{P}$	^{29}Si	FIA ^b
	(R = Et)	(R = Et)	(R = Et) ($^2J_{\text{SiP}}$) [Hz]	(R = Ph)	(R = Ph)	(R = Ph) ($^2J_{\text{SiP}}$) [Hz]	
OPR_3^{b}	46.2			25.1			
$[(\text{Me}_3\text{C}_6)_3\text{SiOPR}_3]^+$ [6a (OPR ₃) ⁺]	85.4	39.2	-5.1 (20.3)	54.7	29.6	-2.6 (21.7)	381
$[\text{Dur}_3\text{SiOPR}_3]^+$ [6b (OPR ₃) ⁺]	86.5	40.3	-5.1 (20.2)	55.4	30.3	-2.8 (21.7)	397
$[\text{Mes}_3\text{SiOPR}_3]^+$ [6c (OPR ₃) ⁺]	87.4	41.2	-5.3 (20.1)	56.5	31.4	-3.9 (21.5)	407
$[\text{Xylyl}_3\text{SiOPR}_3]^+$ [6d (OPR ₃) ⁺]	88.5	42.3	-6.3 (20.3)	57.2	32.1	-5.1 (21.3)	420
$[\text{Tipp}_3\text{SiOPR}_3]^+$ [6e (OPR ₃) ⁺]	91.1	44.9	6.8 (14.5)	56.3	31.2	10.2 (16.0)	358
$[\text{Tipp}_2\text{EtSiOPR}_3]^+$ [8 (OPR ₃) ⁺]	91.3	45.1	11.1 (14.7)				401
$[\text{Et}_3\text{SiOPR}_3]^+$ [43 (OPR ₃) ⁺]	88.6	42.4	35.4 (17.7)	52.7	27.6	38.5 (16.7)	
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BOPR}_3$ [1 (OPR ₃)]	76.8 ^c	30.6 ^c		45.8 ^d	20.3 ^d		160
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_3\text{BOPR}_3$ [45 (OPR ₃)]	80.9 ^d	34.5 ^d		46.6 ^d	21.1 ^d		153
$[\text{CatBOPR}_3]^+$ [17 (OPR ₃) ⁺]	106.9 ^e	60.7 ^e					770
$\text{Si}(\text{Cat}^{\text{F}})_2\text{OPR}_3$ [44 (OPR ₃)]		35.9 ^f					
$[\text{FP}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{OPR}_3]^+$ [16b (OPR ₃) ⁺]	91.1 ^g	40.4 ^g					331

^aZum Vergleich sind zusätzlich Daten von bor- und phosphorbasierten Lewis-Säuren aus der Literatur entnommen. ^bIn der Literatur sind leicht abweichende ^{31}P NMR chemische Verschiebungen für die Phosphanoxide angegeben:^[9] $\delta^{31}\text{P}(\text{OPET}_3) = 46.4$; $\delta^{31}\text{P}(\text{OPPh}_3) = 25.5$. ^cBritovsek et al. berichten von $\delta^{31}\text{P} = 76.6$ und $\Delta\delta^{31}\text{P} = 30.2$.^[9] ^dDie Daten sind aus Referenz^[9] entnommen. ^eDaten aus Referenz^[90] entnommen. ^fDaten aus Referenz^[81] entnommen. ^gDaten aus Referenz^[89] entnommen. ^hBerechnet auf PCM/M05-2X/6-31G(d) Niveau.

Anhand der Daten wird deutlich, dass die untersuchten Silylkationen **6a-e**, **8** und **43** eine sehr hohe Lewis-Acidität aufweisen (**Tabelle 3**). Verglichen mit beispielsweise neutralen Boranen wie **1** [$\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})(\mathbf{1}) = 30.6$] und **45** [$\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})(\mathbf{45}) = 34.5$]^[9] oder neutralen siliciumbasierten Lewis-Säuren wie z.B. das Silan **44**, [$\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})(\mathbf{44}) = 35.9$]^[81] ist die Lewis-Acidität triarylsubstituierter Silyliumionen mit einer Akzeptornummer [$\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})(\mathbf{6a-e}) \approx 39 - 45$] deutlich erhöht (**Schema 22**). Douglas W. Stephan und andere berichteten 2013 für das Phosphoniumion **16b** von einer sehr hohen Akzeptornummer [$\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})(\mathbf{16b}) = 40.4$].^[89] Damit ist die Lewis-Acidität dieses Ions **16b** ähnlich der Lewis-Acidität der Triarylsilyliumionen einzuordnen. Bis heute ist die enorme Lewis-Acidität nur von dem catecholbasierten Boriniumion **17** mit einer [$\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})(\mathbf{17}) = 60.7$] übertroffen (**Schema 22**).^[90] Allerdings ist es der Gruppe um M. J. Ingleson noch nicht gelungen dieses Kation zu isolieren.^[90]



Schema 22: Ausgewählte Hauptgruppen Lewis-Säuren und deren $\text{AN}(\Delta\delta^{31}\text{P})$ der Addukte mit **15a**.^[9,80,81,90]

Die unterschiedliche Lewis-Acidität der Silyliumionen **6a-e** und **8** hängt von der Art des Arylsubstituenten ab. Handelt es sich um einen elektronenreichen Substituenten, so ergibt sich eine erhöhte $\pi/3p(\text{Si})$ Konjugation, die gleichzeitig die LUMO Energie anhebt. Mit steigender LUMO Energie sinkt die Lewis-Acidität (Kapitel 3.1.3 **Abbildung 16**). Die resultierende sinkende Lewis-Acidität ist gut anhand des

Substitutionsmusters festzuhalten. Je mehr Methylgruppen am Arylsubstituenten vorhanden sind, desto geringer ist die Lewis-Acidität durch ihren elektronenschiebenden Effekt $[\text{Xyl}_3\text{SiOPR}_3]^+ - [\text{Pemp}_3\text{SiOPR}_3]^+ [\text{AN}(42.3 - 39.2) = 42.3 - 39.2]$ (**Tabelle 3**). Die hohe Lewis-Acidität tippsubstituierter Silyliumionen begründet sich vorrangig dadurch, dass die $\pi/3p(\text{Si})$ Konjugation gegenüber methylsubstituierter Arylliganden herabgesetzt ist. Allerdings ist das Zentralatom durch die räumlich anspruchsvolleren Tippsubstituenten besser abgeschirmt.^[161] Dadurch ist eine Adduktbildung mit einer Lewis-Base mit einhergehender Erhöhung der Koordinationszahl am Siliciumatom erschwert. Demnach sollte der Si-P Abstand erhöht sein, was zu einer geringeren Entschirmung am Phosphoratom führen sollte. Dies müsste eigentlich bedeuten, dass die gemessene Lewis-Acidität geringer wird. Dieser Effekt spielt bei Silyliumionen anscheinend im Zusammenhang mit der Lewis-Acidität eine untergeordnete Rolle. So ist die Lewis-Acidität hauptsächlich Funktion der $\pi/3p(\text{Si})$ Konjugation. Dies zeigt sich beispielsweise auch in dem Vergleich der Lewis-Aciditäten von Tipp_3Si^+ **6e** zu $\text{Tipp}_2\text{EtSi}^+$ **8**. Um die $\pi/3p(\text{Si})$ Konjugation zu beeinflussen ist ein Tippsubstituent durch eine Ethylgruppe ausgetauscht worden. So müsste sich eine Erhöhung der Lewis-Acidität zeigen, denn die $\pi/3p(\text{Si})$ Konjugation ist durch Entfernen eines Arylliganden herabgesetzt. Tatsächlich ist eine leichte Erhöhung der Lewis-Acidität von **6e** $[\text{AN}(\mathbf{6e}) = 44.9]$ zu **8** $[\text{AN}(\mathbf{8}) = 45.1]$ zu verzeichnen (**Tabelle 3**). Um darüber hinaus die Kohärenz der Methode zu gewährleisten sind einige Lewis-Säuren zusätzlich mit Phosphanoxid **15b** umgesetzt worden. Die so ermittelten Akzeptornummern wurden anschließend mit den mit Phosphanoxid **15a** ermittelten Akzeptornummern korreliert (**Abbildung 14**).^[155] Des Weiteren sind quantenchemische Untersuchungen unternommen worden (Kapitel 3.1.3).

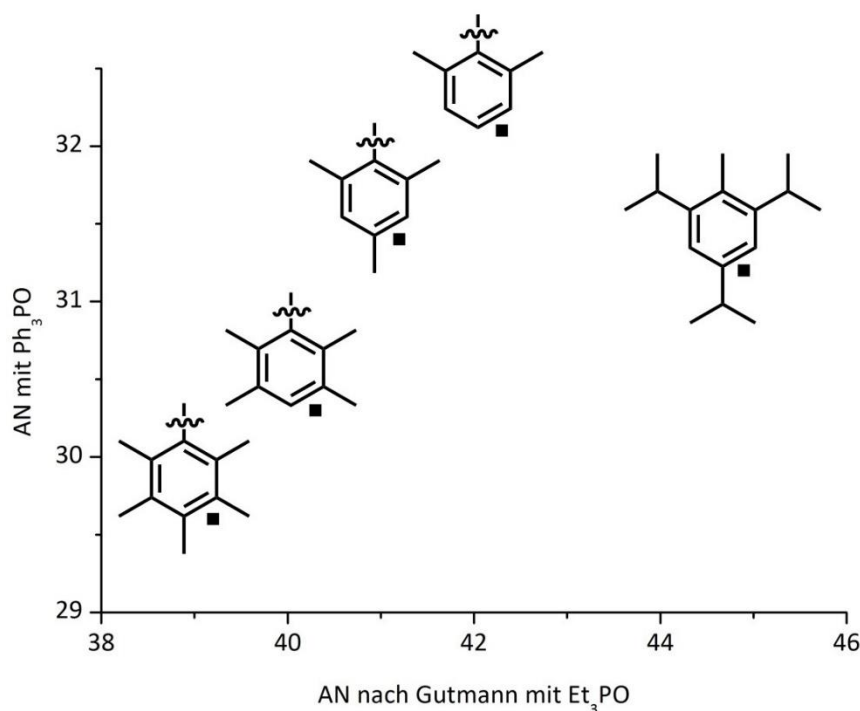


Abbildung 14: Auftragung der AN ermittelt mit **15a** gegen die AN ermittelt mit **15b** der Silyliumionen Pemp₃Si⁺ **6a**, Dur₃Si⁺ **6b**, Mes₃Si⁺ **6c**, Xylyl₃Si⁺ **6d**, Tipp₃Si⁺ **6e**.^[155]

Die lineare Abhängigkeit der unterschiedlich ermittelten Akzeptornummern unterstreicht die Kohärenz der Methode zur Bestimmung der Lewis-Acidität in diesem Zusammenhang (**Abbildung 14**). Auch hier spiegelt sich die Abstufung geringer werdender Lewis-Acidität in gleicher Reihenfolge [Xylyl₃SiOPR₃]⁺ - [Pemp₃SiOPR₃]⁺ wider. Das Silyliumion **6e** fügt sich nicht in diese Reihung ein. Dies ist wahrscheinlich auf sterische Abstoßungseffekte und somit geänderte Bindungsparameter im kationischen Phosphanoxidkomplex zurückzuführen. Die Lewis-Acidität dieses Silyliumions ist mit **15a** ermittelt im Vergleich höher. So ergibt sich die Annahme, dass die Abstoßung zwischen den Phenylgruppen und den Tippgruppen im Addukt [**6e**(OPPh₃)]⁺ größer ist als die Abstoßung zwischen den Ethylgruppen und den Tippgruppen im Addukt [**6e**(OPEt₃)]⁺. Daraus ergibt sich eine schwächere Wechselwirkung zwischen dem Siliciumatom und dem Sauerstoffatom im Addukt [**6e**(OPPh₃)]⁺, was zur Folge hat, dass das Phosphoratom weniger entschirmt wird und sich eine nicht kohärente geringere AN ergibt.

Mithilfe der Einkristalldiffraktometrie konnte die Adduktbildung für die Verbindung $[\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ strukturell aufgeklärt werden (**Abbildung 15**). Die Einkristalle für die XRD (X-ray diffraction) Strukturanalyse des Salzes wurden aus einer 1,3-Difluorbenzol-Lösung gewonnen.^[17, 162] Im Vergleich zum Analogon $\text{Ph}_3\text{Si-O-SiPh}_3$ **46** mit einer Si-O Bindungslänge von $[d(\text{Si-O})(\mathbf{46}) = 161.6 \text{ pm}]$ ist die Si-O Bindungslänge in $[\text{Pemp}_3\text{Si-O-PPh}_3]^+$ mit $[d(\text{Si-O})(\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)) = 172.7 \text{ pm}]$ deutlich größer.^[163, 164] Vergleicht man die P-O Bindungslänge des Phosphanoxids **15b** mit $[d(\text{P-O})(\mathbf{15b}) \approx 146 - 148 \text{ pm}]$ mit der P-O Bindungslänge im Addukt $\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)$ so ist diese ebenfalls mit $[d(\text{P-O})(\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)) = 153.1 \text{ pm}]$ deutlich erhöht.^[165, 166] Gegenüber einer gewöhnlichen P-O Einfachbindung mit $[d(\text{P-O}) \approx 174 \text{ pm}]$ ist die Bindung im Lewis-Säure-/Base Addukt dennoch stark verkürzt.^[167] Dies und auch der lineare Si-O-P Vektor sprechen für negative Hyperkonjugation zwischen dem Sauerstoffatom und dem Phosphoratom im Addukt.^[168-170] Die Si- C^{ipso} Bindungslängen liegen zwischen den Bindungslängen für das tetraedrisch koordinierte Silan Pemp_3SiH **47** und dem korrespondierenden trigonal planar koordinierten Silyliumion **6a**. Die Bindungslängen betragen $[d(\text{Si-}C^{ipso})(\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)) = 188.9 \text{ pm}]$, $[d(\text{Si-}C^{ipso})(\mathbf{47}) = 194.6 \text{ pm}]$ und $[d(\text{Si-}C^{ipso})(\mathbf{6a}) = 184.7 \text{ pm}]$.^[17, 45, 49]

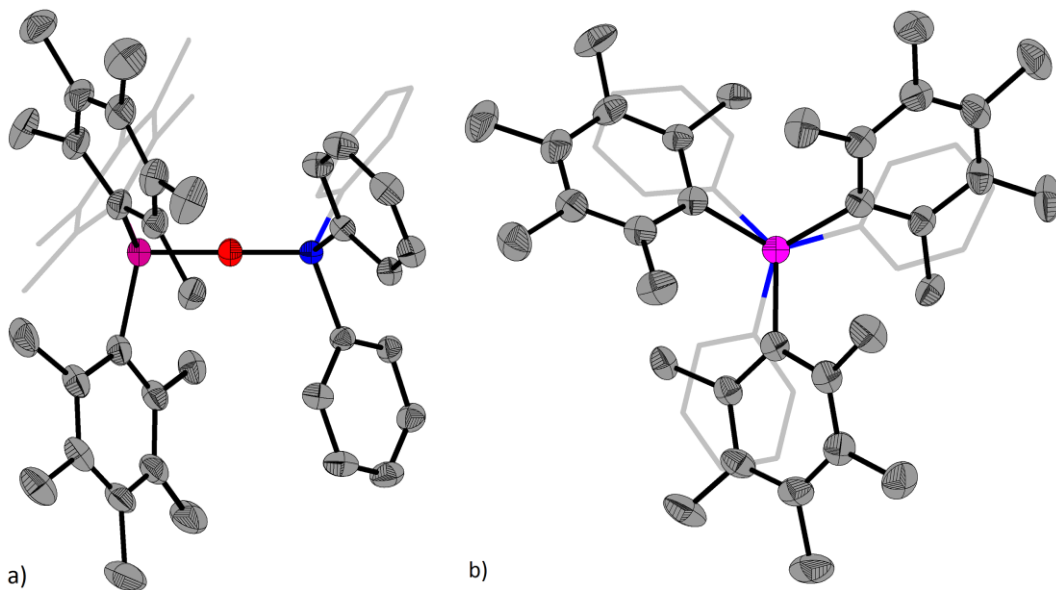


Abbildung 15: Molekülstruktur von $[6a(OPPh_3)]^+$ (H-Atome und das Aluminatanion sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet, thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit): (a) Sicht orthogonal zum Si-O-P Vektor; (b) Sicht entlang des Si-O-P Vektors. Relevante Bindungslängen [pm], Bindungs- und Diederwinkel $[\circ]$: Si- C^{ipso} : 188.89 (28), Si-O: 172.73 (33); P-O: 153.14 (33); P- C^{ipso} : 178.33(33); P-O-Si: 180.00; C^{ipso} -Si-P- C^{ipso} 13.596 (136). Farbkodierung: grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; rot, Sauerstoff; blau, Phosphor.

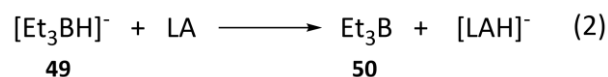
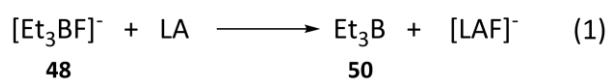
In dieses Bild fügt sich ebenfalls der Vergleich der Summe der Bindungswinkel um das Siliciumatom in dieser Verbindung ein. Die Summe der Bindungswinkel um das Siliciumatom in Addukt $6a(OPPh_3)$ ist mit $[\sum\alpha(Si)(6a(OPPh_3)) = 348.3^\circ]$ kleiner als bei Kation $6a$ mit $[\sum\alpha(Si)(6a) = 360.0^\circ]$, hingegen größer als bei Silan 47 mit $[\sum\alpha(Si)(47) = 333.2^\circ]$.^[17, 45, 49] Damit fügt sich dieser Lewis-Säure/-Base-Komplex strukturell sinnvoll zwischen einem tetrakoordiniertem Silan und einem trigonalplanar koordiniertem Silyliumion ein.

Über die NMR- und Strukturstudien hinaus sind quantenchemische Studien zur Lewis-Acidität ergänzend zur spektroskopischen Untersuchung durchgeführt worden (Kapitel 3.1.3).

3.1.3 Quantenchemische Studien zur Lewis-Acidität

Über die präparative bzw. spektroskopische quantitative Bestimmung der Lewis-Acidität hinaus sind in den letzten Jahren vielfach Studien mithilfe der berechneten Hydrid- bzw. Fluoridionenaffinität durchgeführt worden (HIA; FIA).^[77, 78, 159, 171-175] Unter anderem ist in diesen Studien die enorme Lewis-Acidität von Silyliumionen beispielweise gegenüber der Lewis-Acidität von Carbokationen herausgearbeitet worden.^[159] In dieser Arbeit ist dieses Feld komplementär zur präparativen, spektroskopischen Bestimmung der Lewis-Acidität genutzt worden.

Basierend auf den isogyrischen Reaktionen nach **Schema 23** sind die Hydrid- bzw. Fluoridionenaffinitäten berechnet worden.



Schema 23: Reaktionspfade zur Bestimmung der Hydrid- bzw. Fluoridionenaffinität von Hauptgruppen-Lewis-Säuren (LA).

In dieser Arbeit wurde die gängige Methode anhand der Hydrid- bzw. Fluoridübertragung von den Boratanionen **48** und **49** auf eine Lewis-Säure unter Bildung von Boran **50** und dem entsprechenden Lewis-Säure-Addukt genutzt. Dies bietet einen Ankerpunkt zur Quantifizierung der Hydrid- bzw. Fluoridaffinitäten anhand der entsprechenden Reaktionsenergien. Die Untersuchung der Hydrid- und Fluoridübertragung zeigt nahezu identische Resultate. Im Kontext des HSAB Prinzips sind sowohl die Übertragung der weichen Base H⁻ als auch die Übertragung der harten Base F⁻ kohärent zueinander (**Abbildung 16, Abbildung 17**).^[175, 176] Darüber hinaus konnte durch die Arbeitsgruppe um I. Krossing die Anwendbarkeit der Korrelation zwischen der Lage des LUMOs und der Lewis-Acidität gezeigt werden.^[175] In **Abbildung 16** sind die FIA und die LUMO-Energie in einem Diagramm mit der AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$) einiger relevanter Verbindungen korreliert.

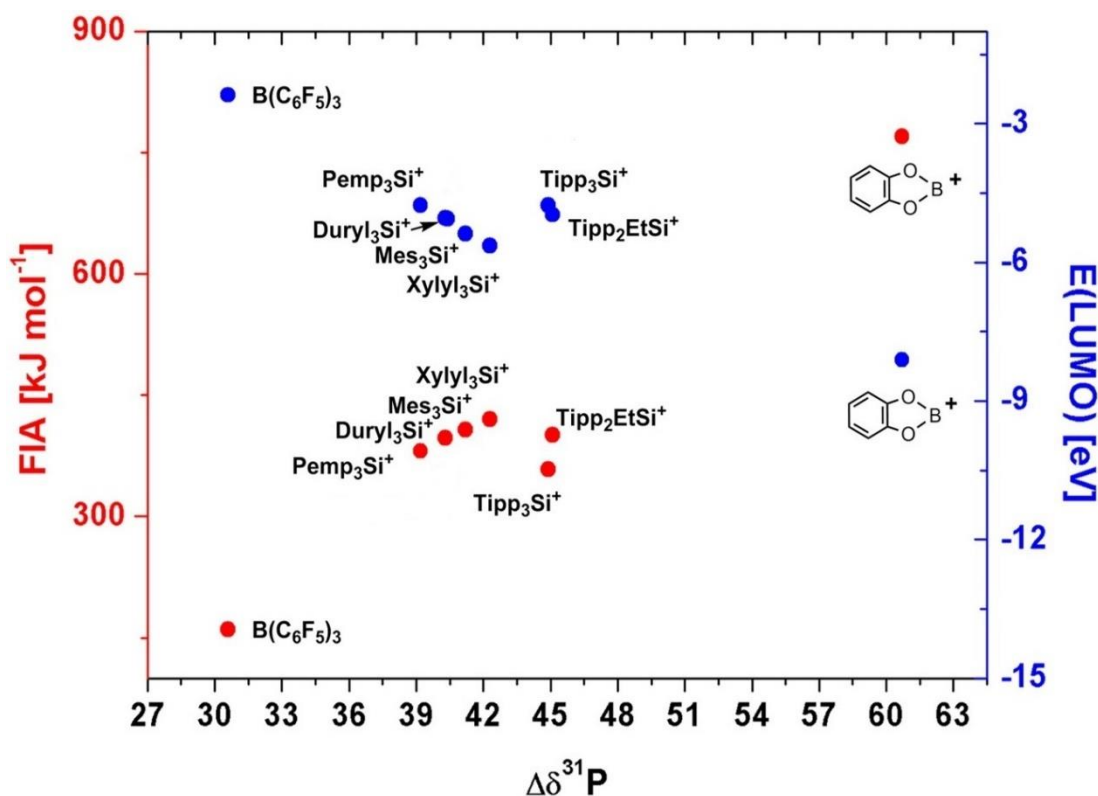


Abbildung 16: Korrelationen der Fluoridaffinität nach Schema 23 Gleichung (1) der untersuchten Lewis-Säuren mit der Akzeptornummer $\Delta\delta^{31}\text{P}$ mit **15a** als Lewis-Base (rote Kreisflächen). Korrelationen der LUMO-Energien der untersuchten Lewis-Säuren mit der Akzeptornummer $\Delta\delta^{31}\text{P}$ mit **15a** als Lewis-Base (blaue Kreisflächen).

Die Korrelationen der FIA bzw. der Lage des LUMOs mit der Lewis-Acidität der methylsubstituierten Triarylsilyliumionen zeigen lineare Abhängigkeit. Zudem sind diese auf der Skala gut mit dem Boran **1** und dem Ion **17** in Einklang zu bringen. Mit ansteigender FIA steigt auch die AN der jeweiligen Verbindung. Im Gegenzug sinkt die AN mit steigender Energie des LUMOs (**Abbildung 16**). Im Falle der tippsubstituierten Silyliumionen **6e** und **8** weichen die Korrelationen ab. In beiden Fällen suggeriert die präparative Methode eine höhere Lewis-Acidität als die quantenchemisch ermittelte. Hier ist zu berücksichtigen, dass Mehrzentrenbindungen zwischen flankierenden Isopropylgruppen und dem Siliciumzentrum eine Rolle spielen (Kapitel 3.3.3).^[49] Durch diese Si...H-C agostische Wechselwirkung wird die Lewis-Acidität in den Silyliumionen **6e** und **8** herabgesetzt. Dieser Effekt spielt in den korrespondierenden Addukten mit **15a,b**

keine Rolle. So stellt sich die Lewis-Acidität präparativ ermittelt ohne Si...H-C Stabilisierung dar. Aus diesem Grund eignet sich diese Methode zur präparativen Bestimmung der Lewis-Acidität nicht für intra- bzw. intermolekular stabilisierte Lewis-Säuren, wenn diese Stabilisierung durch die Adduktbildung aufgehoben wird. Diese Schlussfolgerung zeigte sich auch bei ferrocenylstabilisierten Silyliumionen.^[177] In **Abbildung 17** sind die HIA und FIA gegen die mit **15a** ermittelte AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$) aufgetragen. HIA und FIA zeigen prinzipiell kongruente Abhängigkeit zur AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$).

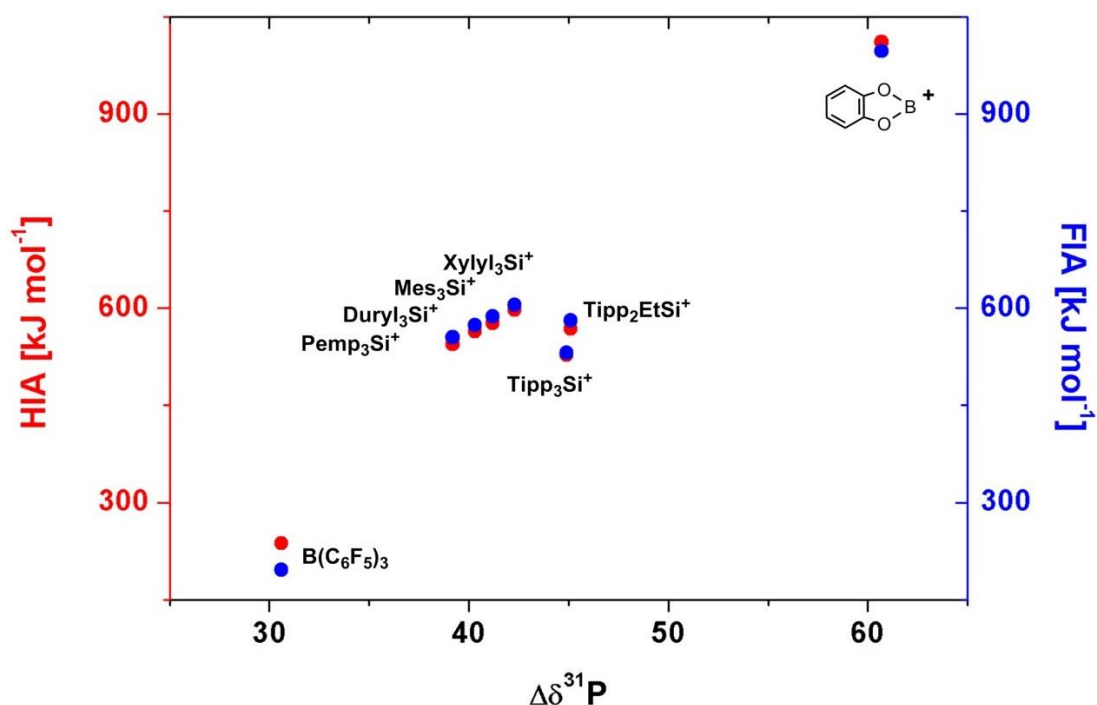


Abbildung 17: Korrelationen der Hydridaffinität nach **Schema 23** Gleichung (2) der untersuchten Lewis-Säuren mit der Akzeptorzahl $\Delta\delta^{31}\text{P}$ mit **15a** als Lewis-Base (rote Kreisflächen). Korrelationen der Fluoridaffinität nach **Schema 23** Gleichung (1) der untersuchten Lewis-Säuren mit der Akzeptorzahl $\Delta\delta^{31}\text{P}$ mit **15a** als Lewis-Base (blaue Kreisflächen).

Nahezu in gleichem Maße steigen HIA und FIA mit der korrelierten AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$) an. Auch die Abweichung der tippsubstituierten Silyliumionen **6e** und **8** sind deckungsgleich. Dies unterstreicht die Kohärenz der Methode zur Erhebung der Lewis-Acidität durch die Bestimmung der AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$). Zusammengefasst ist in

Abbildung 18 insbesondere die Einordnung der unterschiedlich methylsubstituierten Triarylsilyliumionen grafisch dargestellt.

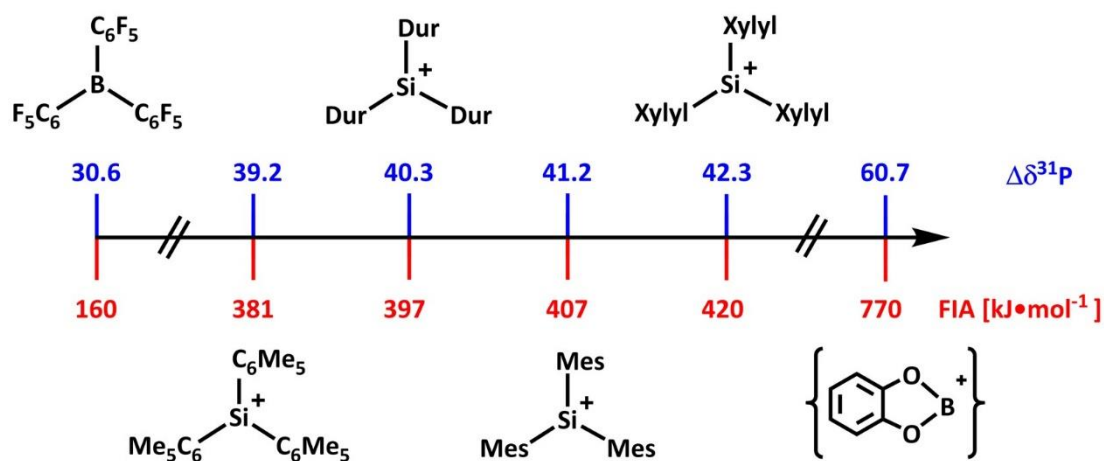


Abbildung 18: Relative Einordnung der Silyliumionen ($(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}^+$ - $\text{Xylyl}_3\text{Si}^+$ anhand der AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$) und FIA.

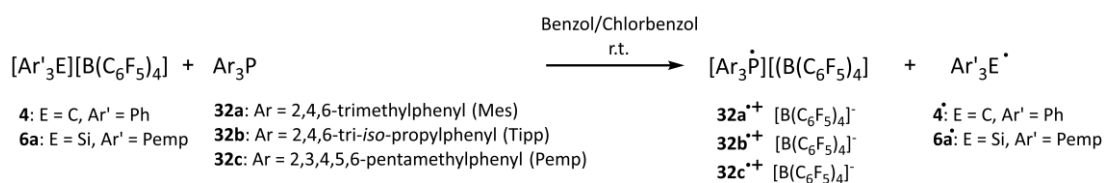
Die Lewis-Acidität von Triarylsilyliumionen ist deutlich höher als die des vielseitig eingesetzten Borans **1**. Durch die starke Lewis-Acidität, die Möglichkeit der Feinabstimmung über das Substitutionsmuster und die Stabilität dieser Silyliumionen eröffnet sich ein breites Feld in der FLP-Chemie und homogenen Katalyse.^[4, 16, 17, 36, 104, 133] Es konnte gezeigt werden, dass Ar_3Si^+ Kationen momentan die stärksten isolierbaren Lewis-Säuren sind. Zudem ist es möglich durch Variation der Substituenten eine Feinabstimmung der Lewis-Acidität zu implementieren. Zu berücksichtigen ist, dass diese Methode bei inter- bzw. intramolekular stabilisierten Lewis-Säuren keine zuverlässige Anwendbarkeit zeigt. Die enorme Elektrophilie der Silyliumionen zeigte sich darüber hinaus kürzlich in einer Einelektronentransferreaktion von triarylsubstituierten Phosphanen zum Silyliumion **6a** (Kapitel 3.2).

3.2 Einelektronentransferreaktion in Silyliumion / Phosphan FLPs

Die enorme Lewis-Acidität der Silyliumionen hat sich in der Vergangenheit in vielen Reaktionen als nützlich erwiesen. So zeigen Silyliumion/Phosphan FLPs Aktivierung kleiner Moleküle wie z.B. H₂-Aktivierung und die Fixierung von CO₂.^[17, 36, 45, 104, 178] In Bezug auf die Aktivierung kleiner Moleküle durch FLPs sind mechanistisch unterschiedliche Ansätze diskutiert worden. Neben den vorgeschlagenen Mechanismen von Pápai und Grimme ist ein Mechanismus basierend auf einem Einelektronentransfer, also sich zunächst bildender entsprechender Radikalpaare, Grundlage der aktuellen Überlegungen (Kapitel 1.4.2).^[95, 96, 106] In diesem Kontext ist das Reaktionsverhalten solcher Silyliumionen Ar₃Si⁺ gegenüber triarylsubstituierter Phosphane Ar₃P untersucht worden. Denkbar ist, dass ein Ar₃Si⁺/Ar₃P^{•+} Paar entsteht, welches im weiteren Verlauf über einen radikalischen Mechanismus kleine Moleküle aktiviert. Dies würde hinsichtlich des Aktivierungsmechanismus in FLPs neue Erkenntnisse hervorbringen.^[95, 98, 102, 106, 179]

3.2.1 Umsetzungen von **6a**[B(C₆F₅)₄] mit Ar₃P

Die Ausgangsverbindung **6a**[B(C₆F₅)₄] ist nach der Vorschrift wie in Kapitel 3.1.1 synthetisiert worden. Die Phosphane **32a-c** sind dieser Arbeit vorangehend nach bekannten Vorschriften im Arbeitskreis synthetisiert worden.^[104] Stöchiometrische Mischungen aus **6a**[B(C₆F₅)₄] bzw. **4**[B(C₆F₅)₄] mit triarylsubstituierten Phosphanen zeigten typische ESR Resonanzen für Phosphoniumyl-Radikkationen. So sind unterschiedliche Phosphane **32a-c** bei r.t. in Gegenwart des Silyliumions **6a** untersucht worden (**Schema 24**).



Schema 24: Reaktion von Silyliumboratsalz **6a**[B(C₆F₅)₄] und Tritylboratsalz **4**[B(C₆F₅)₄] in Gegenwart von Ar₃P **32a-c**.

Der Umsatz der Reaktion betrug im Fall der Mischung aus **6a**[B(C₆F₅)₄] mit Phosphan **32b** in Chlorbenzol etwa 27 % (Bestimmung des Umsatzes in Kapitel 3.2.2). Die Reaktionsmischungen wurden nach drei Stunden Reaktionszeit NMR spektroskopisch und ESR spektroskopisch untersucht.

3.2.2 ESR und NMR Studien der Umsetzungen [Ar₃E][B(C₆F₅)₄] mit Ar₃P

Die Umsetzungen zeigten sowohl in Benzol als auch in Chlorbenzol intensive ESR Resonanzen der Phosponiumyl-Radikalkationen **32b**^{•+}, **32c**^{•+}, **32a**^{•+} (Abbildung 19).

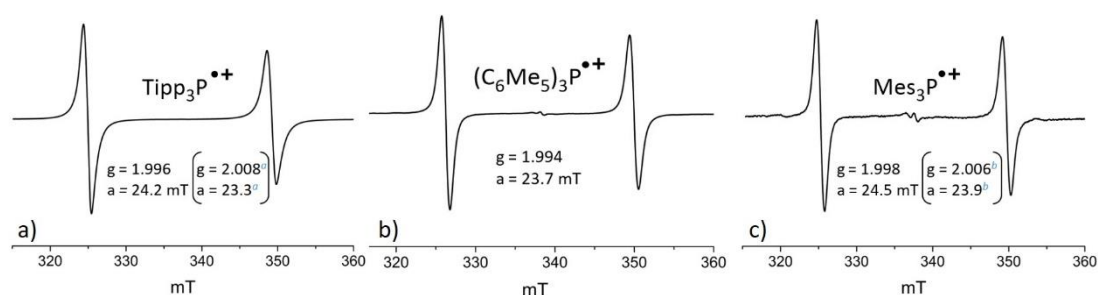


Abbildung 19: ESR Spektren der Ar₃P^{•+} **32b**^{•+}, **32c**^{•+}, **32a**^{•+} in C₆D₅Cl bei r.t. aus der Reaktionsmischung mit **5a**. ^aDaten aus Literatur^[125] entnommen. ^bDaten aus Literatur^[131] entnommen.

Die Radikale **32a**^{•+} und **32b**^{•+} zeigen die typischen Literaturbekannten Charakteristika.^[125, 131] Leichte Abweichungen der g-Faktoren zur Literatur können durch andere Lösungsmittel hervorgerufen werden. Die Vergleichsdaten für **32b**^{•+} wurden in der Publikation in Brombenzol und die Vergleichsdaten für **32a**^{•+} wurden in der Publikation in CH₂Cl₂ bei 273 K aufgenommen. Das Radikalkation **32c**^{•+} fügt sich mit einer Resonanz bei [g = 1.994] und einer Kopplung von [a = 23.7 mT] in dieses Bild ein. Das Radikal **6a**[•] konnte auch bei Reaktionen bei -60 °C in Toluol nicht nachgewiesen werden.

Untersuchungen der NMR-Spektren ergaben, dass der Umsatz an **6a**[B(C₆F₅)₄] nicht vollständig war. Etwaige Nebenprodukte eines entstandenen Silylradikals **6a**[•]

konnten nicht charakterisiert werden. Die Reaktionsgemische in C_6D_5Cl zeigten bei r.t. keine Resonanz im ^{31}P NMR (**Abbildung 20**).

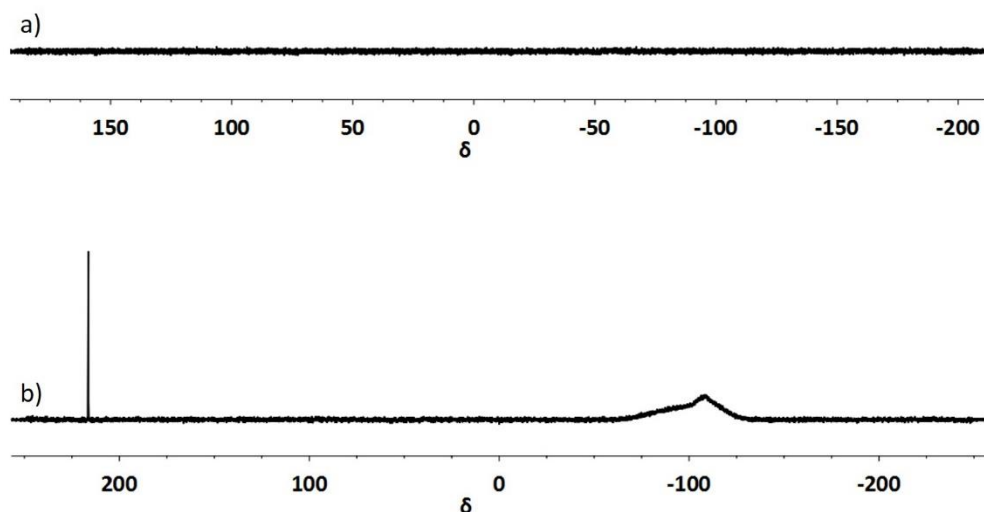


Abbildung 20: NMR Spektren der stöchiometrischen Mischung aus $6a[B(C_6F_5)_4]$ mit $32a$. (a) $^{31}P\{^1H\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_5Cl); (b) $^{29}Si\{^1H\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_5Cl) $\delta^{29}Si(6a) = 216.3$.

Allerdings konnte nicht umgesetztes Phosphan nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Feststoffes mit Pentan spektroskopisch nachgewiesen werden. So wurde eine Methode entwickelt um den Umsatz in situ erfassen zu können. Bei tiefen Temperaturen wurden NMR Resonanzen im ^{31}P NMR sichtbar (**Abbildung 21**). Es ist eine breite, flache Resonanz ab 293 K zu beobachten. Diese wird mit abnehmender Temperatur schärfer. Bei 243 K ist ein scharfes, deutliches Signal zu verzeichnen bei $[\delta^{31}P(32a) = -51.2]$.

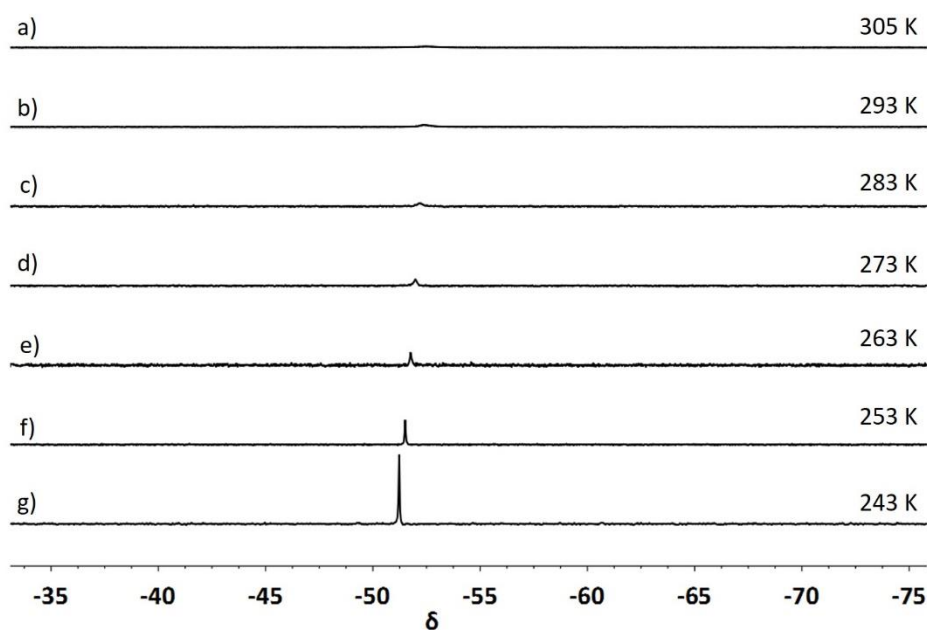


Abbildung 21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren (99.31 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) von **6a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit **32a** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. (a) bei 305 K, $\delta^{31}\text{P} = -52.5$; (b) bei 293 K, $\delta^{31}\text{P} = -52.5$; (c) bei 283 K, $\delta^{31}\text{P} = -52.2$; (d) bei 273 K, $\delta^{31}\text{P} = -52.0$; (e) bei 263 K, $\delta^{31}\text{P} = -51.8$; (f) bei 253 K $\delta^{31}\text{P} = -51.5$; (g) bei 243 K $\delta^{31}\text{P} = -51.2$.

Die ^{31}P NMR Resonanz kann dem Edukt **32a** zugewiesen werden und verschwindet wieder bei 305 K. Es sind dieser Mischung zwei abgeschmolzene Glaskapillaren mit einerseits Hexamethyldisiloxan $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-O-S}(\text{CH}_3)_3$ **51** und andererseits mit Phosphorsäuretrimethylester $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ **52** enthalten zugeführt worden. Diese Glaskapillaren wurden im Vorfeld jeweils mit einer Probe bestimmter Konzentration von Pemp $_2\text{SiH}_2$ **54a** in C_7D_8 bzw. Triphenylphosphanoxid **15b** (TPPO) in CDCl_3 referenziert, sodass sich aus dem integralen Verhältnis der NMR-Sonden ^{29}Si bzw. ^{31}P jeweils eine Bezugsgröße ableiten lässt. So ist das integrale Verhältnis zwischen **6a/51** und **32b/52** der Reaktionsmischung von **6a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit **32b** bestimmt worden (**Abbildung 22**). Hierbei sind durch Anwendung unterschiedlicher Wartezeiten für eine neue Pulsfolge Effekte auf das Integral durch mögliche verlängerte Relaxationszeiten unterbunden worden. Ebenso ist bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen worden um auch Einflüsse über diese Größe ausschließen zu können (**Abbildung 22**).

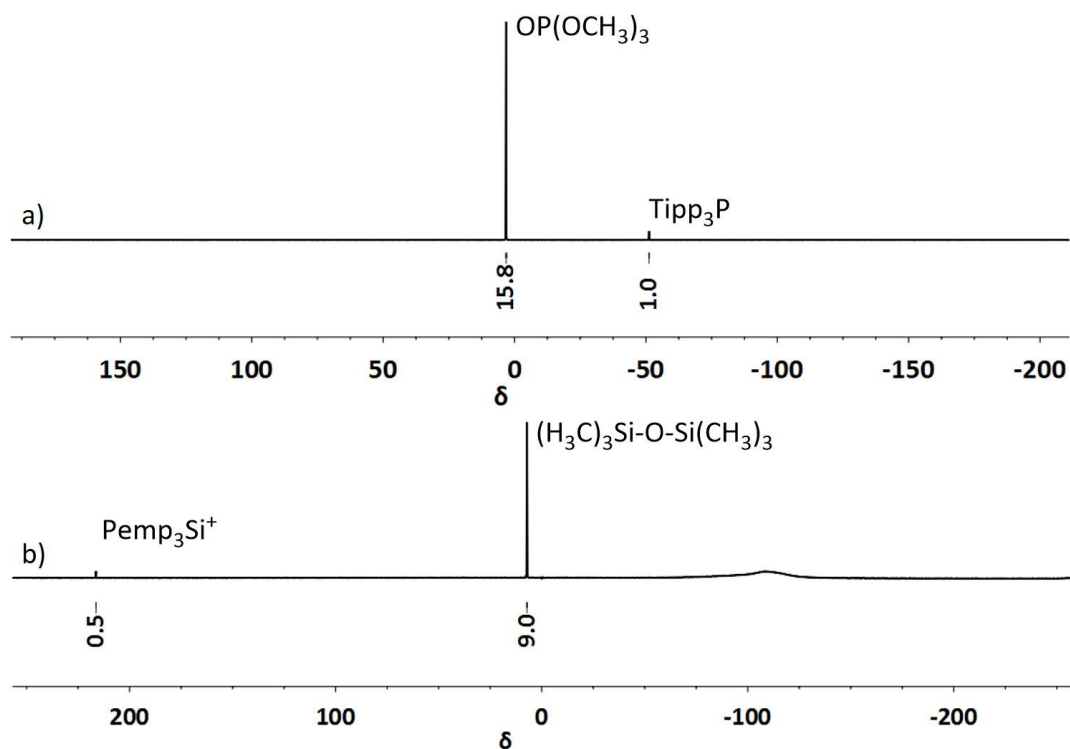


Abbildung 22: NMR Spektren der stöchiometrischen Mischung aus **6a** [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] mit **32b** und es sind Glaskapillaren mit **51** bzw. **52** enthalten. (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 243.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$), $\delta^{31}\text{P}(\mathbf{52}) = 3.2$, $\delta^{31}\text{P}(\mathbf{32b}) = -51.2$; (b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$), $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{6a}) = 216.2$, $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{51}) = 7.0$.

Die integralen Verhältnisse sind in der **Abbildung 22** dargelegt. Für den Umsatz an **32a** bzw. **6a** gilt Gleichung (7):

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (7)$$

Aus den Referenzmessungen für **51** und **52** ergaben sich für die eingesetzten Stoffmengen von [$n_{54a} = 0.2246 \text{ mmol}$] und [$n_{15b} = 0.1182 \text{ mmol}$] integrale Verhältnisse von ($^1\text{H}(\mathbf{51}) : ^1\text{H}(o\text{-CH}_3)(\mathbf{54a}) = 1.3 : 1$) und ($^{31}\text{P}(\mathbf{52}) : ^{31}\text{P}(\mathbf{15b}) = 4.22 : 1$).¹ Somit ergibt sich:

$$n_{\text{Tipp}_3\text{P}} = \frac{4.22}{15.8} \cdot 0.1182 \text{ mmol} = 0.0316 \text{ mmol} \quad (8)$$

und

$$n_{\text{Pemp}_3\text{Si}^+} = \frac{1.3}{9.0} \cdot 0.2246 \text{ mmol} = 0.0324 \text{ mmol} \quad (9)$$

daraus folgen die Umsätze

$$X_{\text{Tipp}_3\text{P}} = \frac{n_{32b,0} - n_{32b}}{n_{32b,0}} = \frac{0.0435 \text{ mmol} - 0.0316 \text{ mmol}}{0.0435 \text{ mmol}} = 0.27 \quad (10)$$

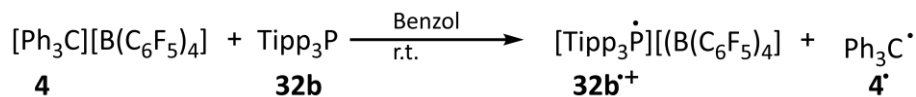
und

$$X_{\text{Pemp}_3\text{Si}^+} = \frac{n_{6a,0} - n_{6a}}{n_{6a,0}} = \frac{0.0435 \text{ mmol} - 0.0324 \text{ mmol}}{0.0435 \text{ mmol}} = 0.26 \quad (11)$$

Der Umsatz beträgt ca. 26 – 27 % und die Kohärenz der Methode ist durch die Prüfung beider Komponenten gewährleistet. Da es trotz unterschiedlicher ^{29}Si NMR Experimente, wie z.B. das Prüfen auf Resonanzen im Bereich von [$\delta^{29}\text{Si} = -750$ bis 750], nicht möglich war ein Folgeprodukt des entstehenden

¹ Im Falle der Referenzbestimmung für **51** wurde das integrale Verhältnis im Protonenspektrum gewählt, da abweichende Verhältnisse im Siliciumspektrum zu beobachten waren. Dies ist auf unterschiedliche Relaxationszeiten zurückzuführen, die allerdings bei späteren NMR Messungen berücksichtigt (Verlängerung der Wartezeit zwischen Pulssequenzen) und stets geprüft wurden.

Siliciumradikals **6a**[•] zu identifizieren, wurde um den beschriebenen Elektronentransfer zu belegen die isolobale Lewis-Säure **4** für weitere Versuche eingesetzt (Schema 25).



Schema 25: Reaktion des $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Salzes mit Phosphan **32b** in Benzol bei r.t..

Bei dieser Reaktion war es möglich das Radikal **4a**[•] und das Phosphoniumyl-Radikalkation **32b**^{•+} nachzuweisen (Abbildung 23).

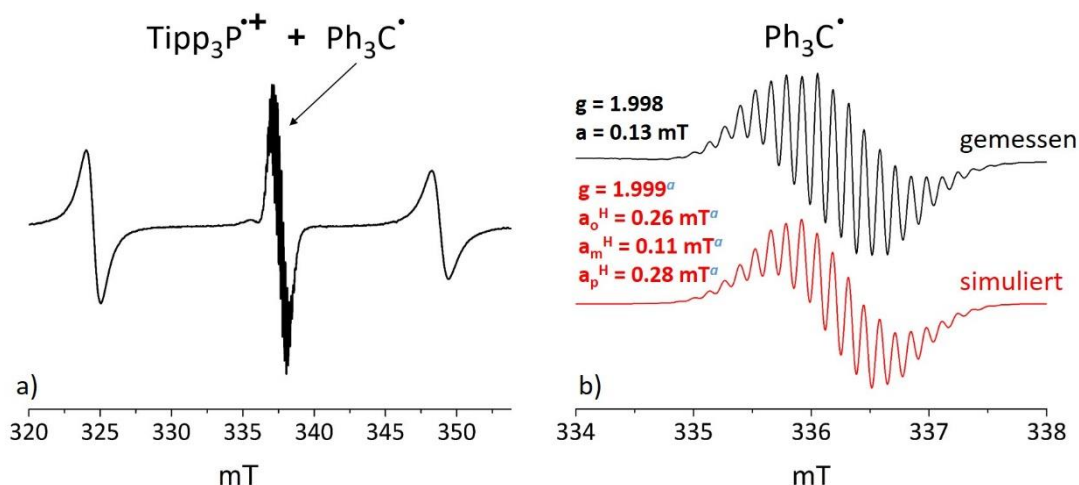


Abbildung 23: (a) ESR Spektrum der apolaren Phase der Reaktionsmischung aus $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit **32b** bei r.t. in C_6D_6 . (b) Detailansicht des ESR Spektrums der apolaren Phase mit simuliertem Spektrum für das Radikal **4**[•]; Spektrum simuliert mit den Daten aus Lit.^[180].

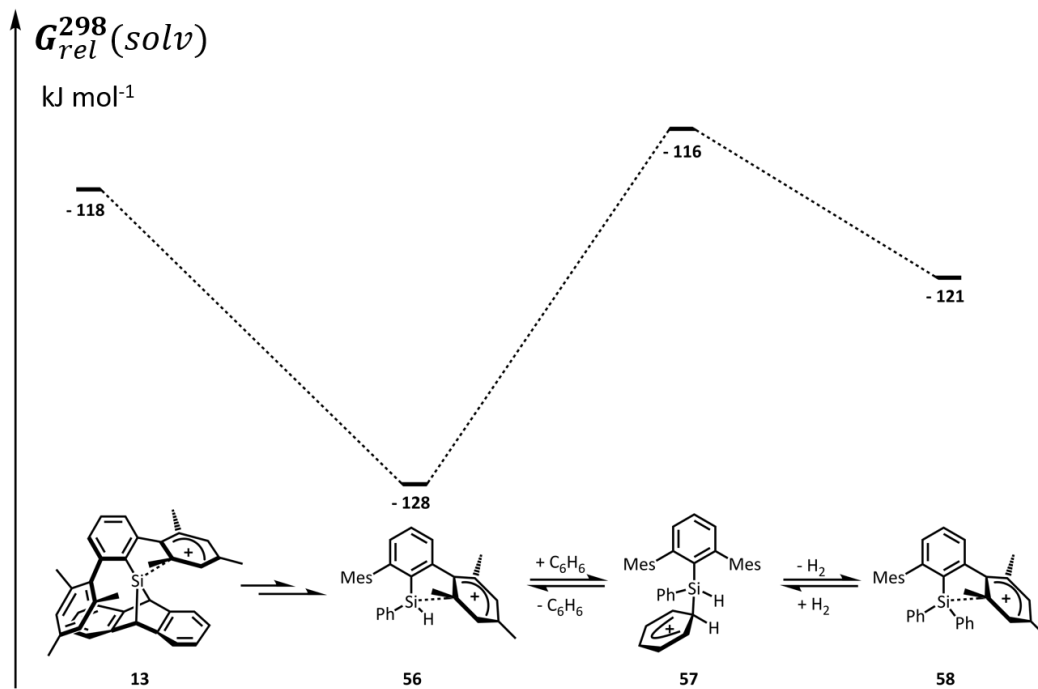
Resultierend aus dem ESR Spektrum läuft die Reaktion nach **Schema 25** ab. Das Radikal **4**[•] konnte anhand des simulierten Spektrums bestätigt werden. Diese Untersuchung untermauert, dass die Elektronentransferreaktionen wahrscheinlich nach **Schema 24** ablaufen.

Anhand der Datenlage aus den Untersuchungen ist möglicherweise ein fundamentaler Aspekt in der Beschreibung des Aktivierungsmechanismus für kleine Moleküle in der FLP Chemie, wie von W. E. Piers angeregt, bestätigt.^[95, 96, 106]

Wahrscheinlich ist bei Umsätzen um die 27 % eine künftige eingehende Analyse des Mechanismus in der Silyliumion/Phosphan Paaren von Bedeutung. Gegenüber der beschriebenen Bildung des $1^{\cdot-}/21^{\cdot+}$ Paares in subnanomolaren Konzentrationen ist der Umsatz hier deutlich höher.^[106, 107] Allerdings entgegen der Ansicht den prägeformten Radikalpaaren in den mechanistischen Untersuchungen eine übergeordnete Rolle zuzuordnen spricht das kleinen Molekülen gegenüber inaktive Paar **6a/32b**.^[104]

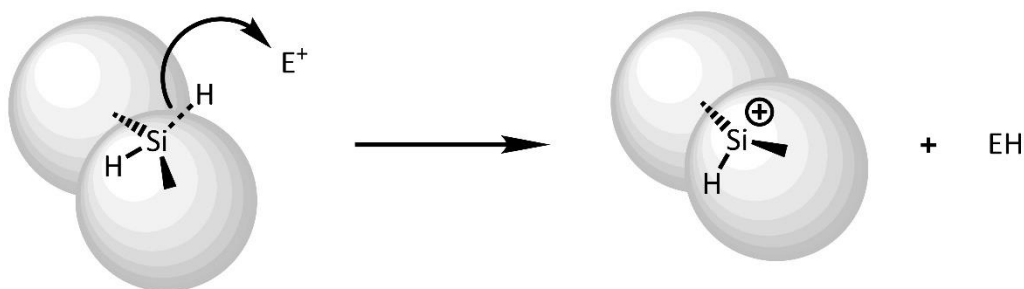
3.3 Sekundäre Silylkationen R_2SiH^+

Die hohe Elektrophilie tertiärer Silyliumionen ist in den Abschnitten Kapitel 3.1 und Kapitel 3.2 ausführlich dargelegt worden. Hauptsächlich durch große Substituenten ist es möglich diese ohne Koordination des Lösungsmittels nachzuweisen.^[36] So ist dieser Umstand bei sekundären Silyliumionen schwieriger zu realisieren. Jedoch ist in einigen Reaktionsmechanismusbeschreibungen ein solches Intermediat postuliert und darüber hinaus könnte sich ein solches Strukturmotiv durch Deprotonierung als neue Quelle für Silylene erweisen.^[48, 53, 140] Bisher ist es allerdings nicht gelungen ein freies sekundäres Silylkation in kondensierter Phase nachzuweisen.^[55-59, 153] Das folgende Kapitel 3.3 soll tiefere Einblicke in die Generierung, Erfassung und Charakterisierung von sekundären Silylkationen gewährleisten. Die hohe Reaktivität eines solchen Kations ist anhand der Zersetzung in **Schema 26** dargestellt. Die Energiebarrieren zwischen den einzelnen Zersetzungsprodukten sind relativ gering. Die Triebkraft des Reaktionsverlaufs ist in der formalen Freisetzung von Diwasserstoff zu sehen. Dennoch handelt es sich bei dem H-Silylkation **56** um ein Intermediat und quantenchemische Rechnungen zeigen, dass dies z.B. im Schema des Reaktionsmechanismus der Zersetzung des Dibenzo-7-silanorbornadienyl Kations **13** als intramolekular stabilisiertes sekundäres Kation ein lokales Energieminimum aufweist (**Schema 26**).^[48] Auch dieses postulierte sekundäre Silylkation **56** konnte spektroskopisch nicht erfasst werden und zersetzt sich in weiteren Reaktionsschritten in Benzol unter H_2 Abspaltung zu Areniumion **57** und Silylkation **58**.



Schema 26: Reaktionsmechanismus der Zersetzung des Dibenzo-7-silanorbornadienyl Kations. Relative freie Gibbs Energie, $G_{rel}^{298}(solv)$, in Benzol bei $T = 298.15\text{ K}$ und $p = 27.93\text{ MPa}$ (277 atm), die Energien sind in Relation zum entsprechenden Silyliumyliden $[\text{MesTerSi}]^+$ aufgeführt. Strukturoptimierungen mit PCM Modell um Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau. Adaptiert aus Ref.^[48].

Bisher ist es nicht gelungen eine solche Spezies in kondensierter Phase ohne koordiniertes Lösungsmittel nachzuweisen.^[55-59] Um etwas über die Natur dieses Moleküls und dieser Verbindungsklasse allgemein zu lernen und die in der Arbeitsgruppe beschriebenen Reaktionsmechanismen zu bestätigen galt es den Versuch zu unternehmen ein solches Molekül zu synthetisieren und spektroskopisch und quantenchemisch zu untersuchen. Zwei Anforderungen sind bei einer Corey-Hydridtransferreaktion von besonderer Wichtigkeit. Einerseits müssen zur kinetischen Stabilisierung des Kations die Substituenten das $\text{R}_2\text{Si-H}$ -Motiv räumlich abschirmen und dennoch muss ein Hydrid für eine Transferreaktion zugänglich sein (**Schema 27**). Gleichzeitig darf das zweite Hydrid nicht für Folgereaktionen zur Verfügung stehen.

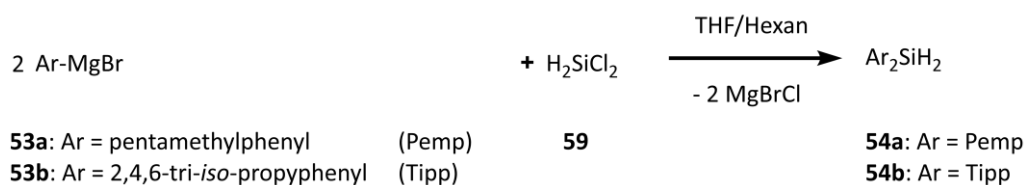


Schema 27: Reaktionsverlauf einer Hydridübertragung auf ein Elektrophil E^+ und der formalen Bildung und eines räumlich abgeschirmten sekundären Silyliumions.

Ausgehend von bereits bekannten stabilen Silyliumionen wie **6a** und **6e** war es nun die Idee jene Strukturmotive derart zu modifizieren, dass eine Stabilisierung von sekundären Silyliumionen ermöglicht wird. So sollte es denkbar sein Verbindungen wie $\text{Pemp}_2\text{SiH}^+$ **55a** und $\text{Tipp}_2\text{SiH}^+$ **55b** mittels einer Hydridtransferreaktion aus den sekundären Silanen $\text{Pemp}_2\text{SiH}_2$ **54a** und $\text{Tipp}_2\text{SiH}_2$ **54b** zugänglich zu machen. Darüber hinaus ist eine intramolekulare Stabilisierung des $\text{Tipp}_2\text{EtSi}^+$ **8** aufgrund agostischer Wechselwirkung zwischen C-H Bindungen der Isopropylgruppen und dem kationischen Siliciumzentrum bekannt.^[49] Dieser Umstand könnte sich günstig auf die Stabilität des Kations **55b** auswirken.

3.3.1 Synthese und Charakteristika der Silane $\text{Tipp}_2\text{SiH}_2$ und $\text{Pemp}_2\text{SiH}_2$

Die Vorläuferverbindungen sind leicht über eine Grignardreaktion und anschließender Salzmetathese synthetisierbar. Hierbei wurde eine bekannte Vorschrift modifiziert.^[181] Nach Bildung der Arylgrignardreagenzes **53a** bzw. **53b** wird dieses in einer Salzmetathese mit Dichlorsilan **59** zum entsprechenden Diarylsilan **54a** bzw. **54b** umgesetzt (**Schema 28**). Das Silan **54b** ist als gelbliches Öl mit moderaten Ausbeuten von 67 % und das Silan **54a** ist als farbloser Feststoff in guten Ausbeuten von 77 % synthetisierbar.



Schema 28: Synthese der sekundären Arylsilane **54a-b**.

Die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen **54b** mit [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{54b}) = -65.9$] und **54a** mit [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{54a}) = -59.1$] liegen im erwarteten Bereich solcher tetrakoordinierter sekundärer Siliciumverbindungen (**Abbildung 24**).^[182] Im protonengekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektrum zeigen die ^{29}Si Resonanzen aufgrund der SiH_2 -Gruppen Tripletstruktur. Die Kopplungskonstanten von [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{54b}) = 194.6 \text{ Hz}$] und [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{54a}) = 193.6 \text{ Hz}$] finden sich als Satelliten im ^1H NMR Spektrum wieder.

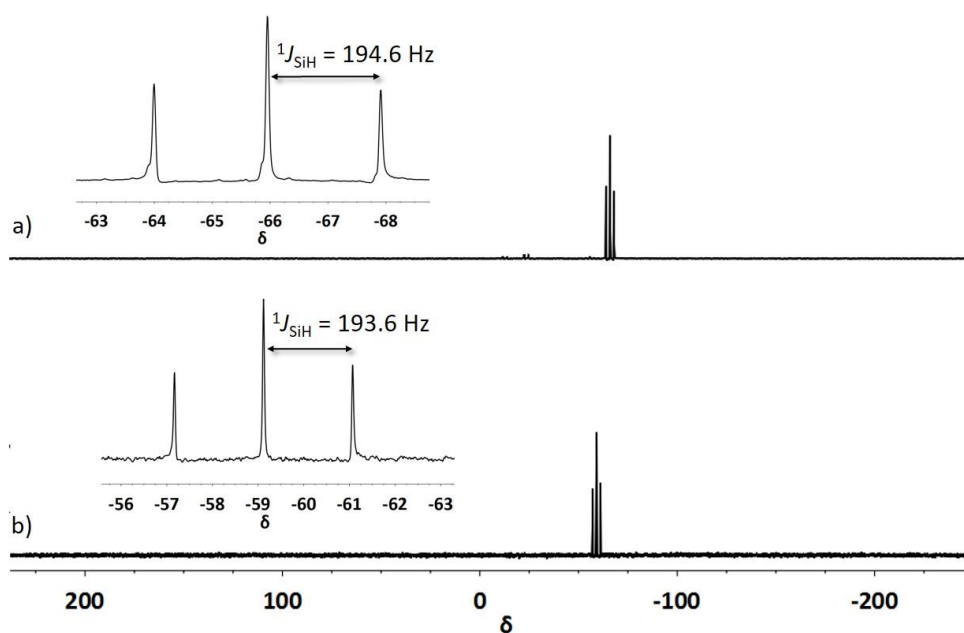


Abbildung 24: (a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 305.0 K, $D_3=D_4=0.001$ sek, C_6D_6) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{54b}) = -65.9$, (b) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 305.0 K, $D_3=D_4=0.001$ sek, C_6D_6) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{54a}) = -59.1$.

Die Si-H Protonenresonanzen liegen mit [$\delta^1\text{H}(\text{Si-H})(\mathbf{54b}) = 5.63$] und mit [$\delta^1\text{H}(\text{Si-H})(\mathbf{54a}) = 5.62$] ebenfalls im zu erwartenden Protonen NMR Verschiebungsbereich sekundärer Silane (**Tabelle 4**).^[183] In **Tabelle 4** sind zur Übersicht ausgewählte NMR Daten der Verbindungen **54a** und **54b** dargelegt.

Tabelle 4: Ausgewählte NMR Daten der Silane **54a** und **54b**.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ /ppm	$\delta^1\text{H}(\text{Si-H})$ /ppm	$^1J_{\text{SiH}}$ /Hz
Pemp ₂ SiH ₂ 54a	-59.1	5.62	193.6
Tipp ₂ SiH ₂ 54b	-65.9	5.63	194.6

3.3.2 Umsetzungen der Silane $\text{Tipp}_2\text{SiH}_2$ und $\text{Pemp}_2\text{SiH}_2$ mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Die Umsetzung des Silans **54a** in C_6D_6 und C_7D_8 mit einem Äquivalent Tritylboratsalz $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ergab selektiv die Umsetzung zu einer neuen Verbindung. Lösungsmittelunabhängig lieferte die Reaktion nach Minuten jeweils das Kation **6a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**Abbildung 25**). Die Reaktionskontrolle erfolgte über GC-MS Messung der apolaren Phase.

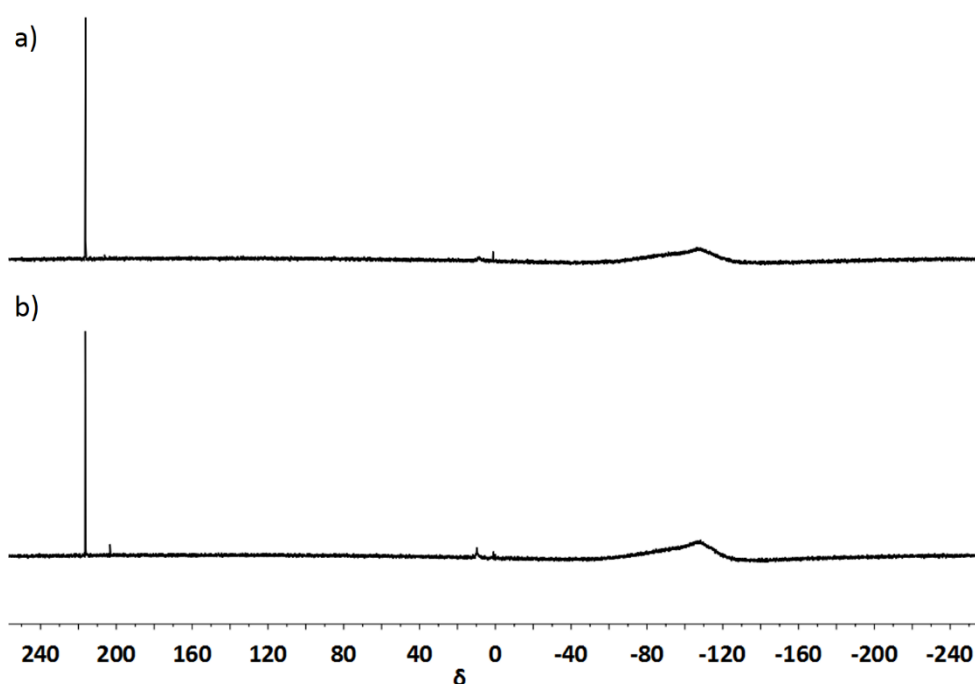
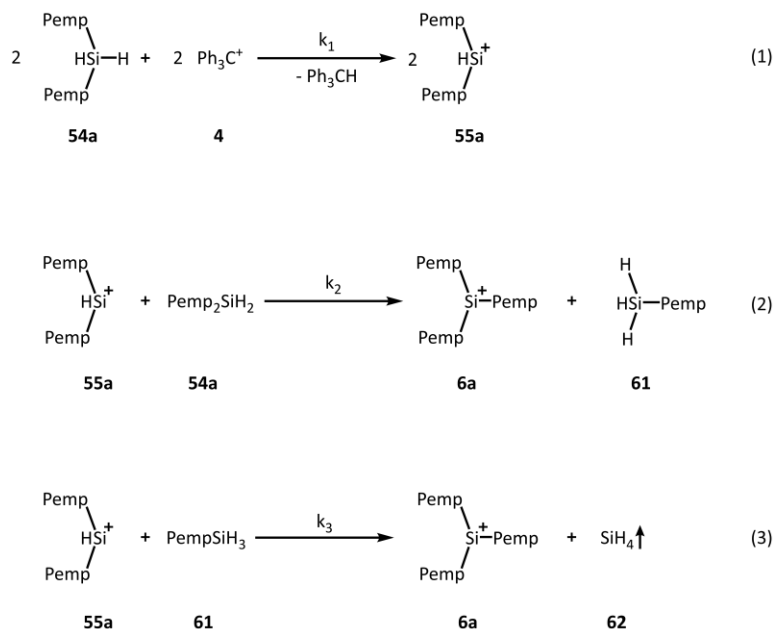


Abbildung 25: (a) $^{29}\text{Si}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) **6a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Synthese in C_6D_6 $\delta^{29}\text{Si} = 216.2$; (b) $^{29}\text{Si}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_7D_8) **6a** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Synthese in C_7D_8 $\delta^{29}\text{Si} = 216.4$, jeweils aus **54a**.

Die dargestellten NMR Spektren von (a) [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{6a}) = 216.2$] in C_6D_6 und (b) [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{6a}) = 216.4$] in C_7D_8 decken sich exakt mit den in der Literatur bereits beschriebenen.^[49]

Etwaige Nebenprodukte konnten nicht charakterisiert werden. Im Protonenspektrum sind neben unbekannter Zersetzungsprodukte geringer Konzentration nur die Pentamethylphenylsubstituenten des Kations **6a** und Ph_3CH **60** detektierbar. Die Reaktion könnte ähnlich der bereits publizierten Umlagerung

der Arylsubstituenten bei der Bildung von Triarylsilyliumionen aus den korrespondierenden Diarylmethylsilanen ablaufen (**Schema 29**).^[45]



Schema 29: Möglicher Reaktionsverlauf für die Bildung des Kations **6a** aus dem Diarylsilan **54a**.

Analog in diesem Reaktionsweg ist die Hydridabstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (**Schema 29**, Gl. (1)). Anschließend bildet sich unter schnellem Aryl-Hydrid-Austausch das stabilere Triarylsilyliumion **6a** (**Schema 29**, Gl. (2)). Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des Silans **61** und der Freisetzung von SiH_4 **62** verläuft die Reaktion noch schneller ab (**Schema 29**, Gl. (3)). Deutlich ist hier allerdings, dass keine Stabilisierung eines sekundären Silyliumions über die Pentamethylphenylsubstituenten (Pemp) realisierbar ist.

Die nächste Überlegung ist nun das Substitutionsmuster um den Siliciumkern räumlich zu vergrößern um den Kern mehr abzuschirmen. Der Arylsubstituent 2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl (Tipp) ist in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe unterschiedlich und erfolgreich eingesetzt worden.^[17, 49, 104, 178] Dieser Substituent ist deutlich raumeinnehmender als der Pentamethylphenylsubstituent und zeigt darüber hinaus bindende *2e-3c* Wechselwirkungen von C-H Bindungen der *ortho*-Isopropylgruppen mit einem kationischen Siliciumzentrum.^[49, 161]

Tatsächlich lieferten Umsetzungen des Silans **54b** mit einem Äquivalent $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ein Produktgemisch (**Abbildung 26**).

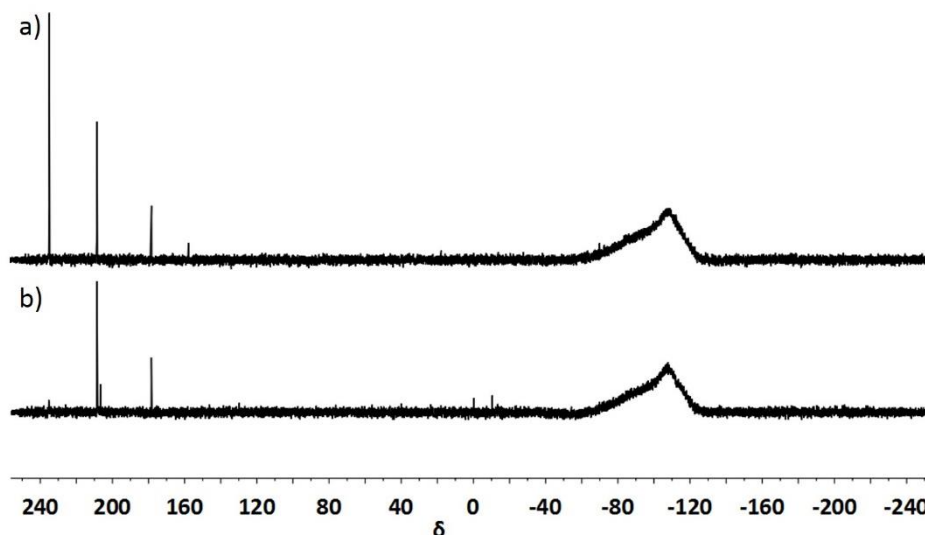
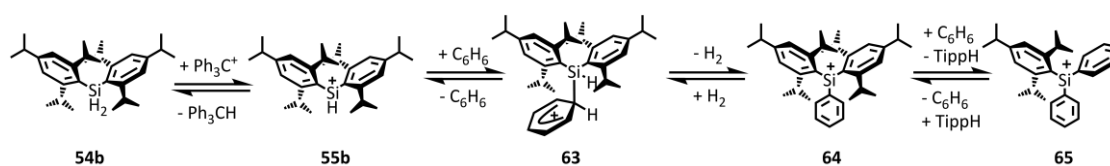


Abbildung 26: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) von **54b** mit einem Äquivalent $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: (a) Messung direkt nach Zugabe von C_6D_6 ; (b) Messung nach 12 h Reaktionszeit.

Das erste Spektrum zeigt die ^{29}Si NMR Resonanzen der polaren Phase direkt nach Zugabe des Lösungsmittels C_6D_6 . Es sind Verbindungen mit den Verschiebungen von $[\delta^{29}\text{Si} = 235.2]$, $[\delta^{29}\text{Si} = 208.6]$, $[\delta^{29}\text{Si} = 178.4]$ und $[\delta^{29}\text{Si} = 157.9]$ zu finden (**Abbildung 26, (a)**). Wird die polare Phase nach 12 h Reaktionszeit erneut gemessen, so ergibt sich ein anderes Bild (**Abbildung 26, (b)**). Dieses Spektrum zeigt ^{29}Si NMR Resonanzen bei $[\delta^{29}\text{Si} = 235.2]$, $[\delta^{29}\text{Si} = 208.6]$, $[\delta^{29}\text{Si} = 206.7]$ und $[\delta^{29}\text{Si} = 178.4]$. Dieser ^{29}Si NMR Verschiebungsbereich ist typisch für triarylsubstituierte Silyliumionen ohne Wechselwirkung zum Lösungsmittel.^[45, 49]

Zur näheren Charakterisierung wurden eine Reihe unterschiedlicher NMR Experimente in unterschiedlichen Zeitabständen durchgeführt. So wurde unter anderem der Versuch unternommen direkt nach Zugabe des Lösungsmittels mehrfach eine $\text{R}_2\text{Si-H}^+$ Spezies mittels protonengekoppelter ^{29}Si NMR Experimente nachzuweisen. Eine solche Spezies konnte nicht direkt nachgewiesen werden. Mit Hilfe von GC/MS Messungen konnte nach Umsetzung des Silans **54b** mit $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in C_6D_6 und anschließender Behandlung mit $(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$ die Spezies

Tipp₂(C₆D₅)SiH und **54b** nachgewiesen werden. Außerdem konnte mit andauernder Reaktionszeit durch GC/MS Messungen der apolaren Reaktionsphase bei Umsetzungen in C₆H₆ vermehrt TippH nachgewiesen werden. Die Datenlage zeigt, dass nach Bildung eines möglichen Kations **55b** dieses wahrscheinlich weiter reagiert und sich andere Spezies bilden. Ein denkbarer Zersetzungsprozess ist in **Schema 30** dargelegt.



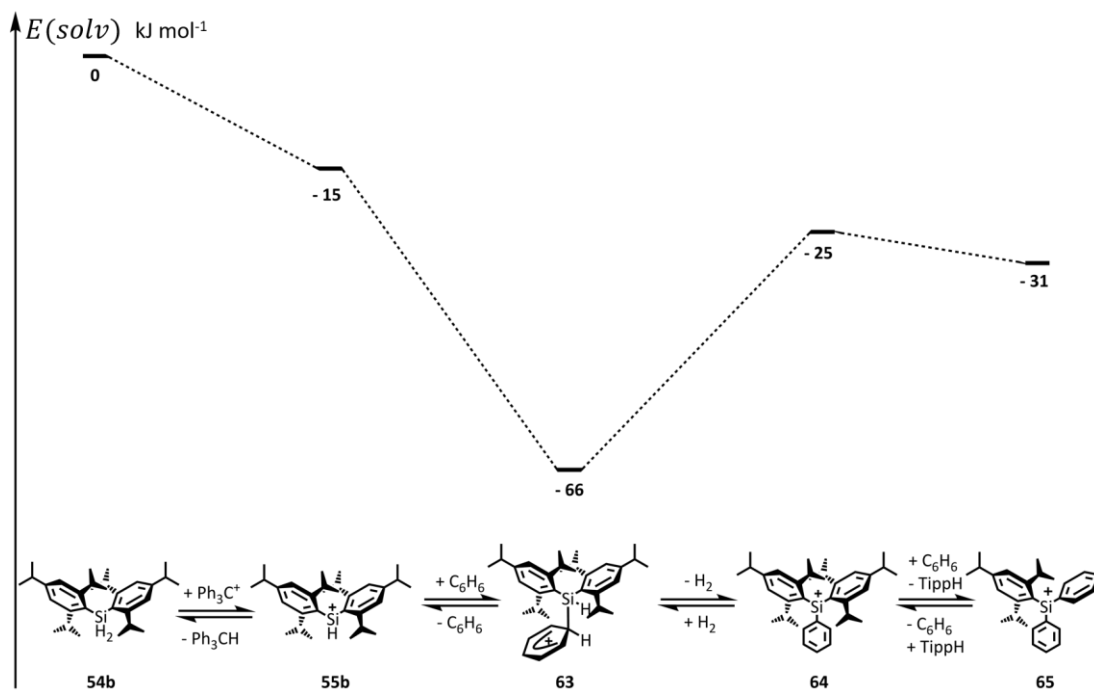
Schema 30: Möglicher Reaktionsverlauf in Benzol für die Bildung der unterschiedlichen Silyliumionen aus dem Silan **54b** bei der Umsetzung mit **4**.

Zunächst bildet sich durch Hydridabstraktion das sekundäre Silyliumion **55b**. Aufgrund der zu geringen räumlichen Abschirmung des Siliciumkerns koordiniert das Lösungsmittel an das sekundäre Silyliumion **55b** und es bildet sich das Areniumion **63**.^[184] Formal unter Freisetzung von Diwasserstoff entsteht das gemischt arylsubstituierte Silyliumion **64**. Unter weiterer Abspaltung eines Tippsubstituenten und Anlagerung des Lösungsmittels bildet sich schließlich das Silyliumion **65**.

An dieser Stelle ist es nicht gelungen spektroskopisch eine R₂SiH⁺ Spezies zu erfassen. Als Konsequenz ist das Strukturmotiv erneut überdacht und weitere Studien durchgeführt worden (Kapitel 3.3.5).

3.3.3 Quantenchemische Studien zu $\text{Tipp}_2\text{SiH}^+$

Anhand der GC/MS Daten aus den Synthesestudien zu **55b** ist ein Zersetzungsprozess wahrscheinlich (**Schema 31**).



Schema 31: Möglicher Reaktionsmechanismus der Zersetzung des sek. Kations **55b**. Relative Energien der Reaktionen, in Benzol.^[185] Die Strukturoptimierungen wurden auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt und anschließend die Singlepointenergien der optimierten Strukturen mit PCM berechnet.

Anhand des Zersetzungsprozesses (**Schema 31**) wird deutlich, dass die Koordination eines Benzolmoleküls an Kation **55b** thermodynamisch begünstigt ist. So bildet sich das Areniumion **63**. Unter formaler Abspaltung von Diwasserstoff entsteht das gemischt arylsubstituierte Kation **64**. Mit einem Energieunterschied von [$\Delta E(65-64) = -6 \text{ kJmol}^{-1}$] ist eine Weiterreaktion zu Kation **65** begünstigt und wahrscheinlich.

Um Anhaltspunkte für die Zuweisung der Signale aus **Abbildung 26** zu erhalten wurden NMR Rechnungen unterschiedlicher denkbarer Strukturen unternommen (**Abbildung 27** und **Tabelle 5**). Obwohl das Silyliumion **55b** spektroskopisch anhand protonengekoppelter ^{29}Si NMR Experimente nicht nachgewiesen werden konnte, wurde mit unterschiedlichen Startgeometrien der *o*-Isopropylgruppen der

Tippsubstituenten **55b** quantenchemisch strukturoptimiert und für die einzelnen Konformationsisomere ebenfalls NMR Rechnungen durchgeführt (**Tabelle 5**).

Die Konformationsisomere **55bI** und **55bII** in **Abbildung 27** (a) und (a) liegen mit einem Energieunterschied von [$\Delta E(55bII-55bI) = 4.6 \text{ kJmol}^{-1}$] thermodynamisch sehr dicht beieinander.

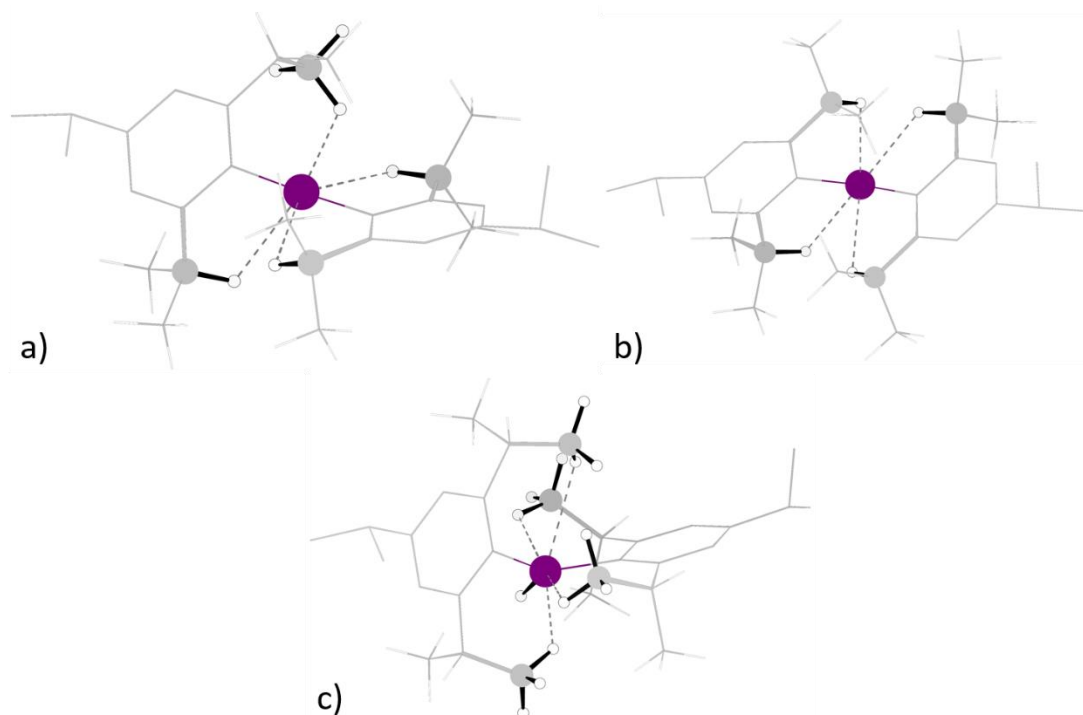


Abbildung 27: Unterschiedliche Konformationsisomere des Kations **55b**. Strukturoptimierungen sind aus unterschiedlichen Startgeometrien auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau berechnet worden. (a) Blickrichtung entlang des Si-H Vektors **55bI**. Energieminimum **55bI**, drei Methin H-Atome zeigen in Richtung des Siliciumzentrums und eine C-H-Gruppe einer Methylgruppe einer Isopropylgruppe; (b) Blickrichtung entlang des Si-H Vektors **55bII**. Energieminimum **55bII**, alle Methin H-Atome zeigen in Richtung des Siliciumzentrums; (c) Energieminimum **55bIII**, jeweils eine C-H-Gruppe einer Methylgruppe einer Isopropylgruppe zeigt in Richtung des Siliciumzentrums **55bIII**. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium.

Daraus abgeleitet ist die Rotationsbarriere einer Isopropylgruppe bei Umwandlung der Molekülgeometrie von **55bI** zu **55bII** [$\Delta E(55bII-55bI) = 4.6 \text{ kJmol}^{-1}$]. Eine schnelle Umwandlung der Konformationsisomere **55bI** und **55bII** bei r.t. ineinander ist zu erwarten und diese sind auf der NMR Zeitskala nicht als einzelne Konformationsisomere detektierbar. Mit der *Eyring-Gleichung* (Gleichung (12)) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung der

Konformationsisomere abschätzen.^[186] Daraus ergibt sich eine Umwandlungsgeschwindigkeitskonstante von **55bI** zu **55bII** bei 293 K von etwa $9.23 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (12)$$

Um einen Erwartungsbereich für die ²⁹Si NMR chemischen Verschiebungen für alle drei Konformationsisomere und die weiteren Zersetzungsprodukte prognostizieren zu können sind diese quantenchemisch berechnet worden (**Tabelle 5**). Eine eindeutige Zuweisung der ²⁹Si NMR Resonanzen nach Umsetzung des **54b** mit $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ist nicht möglich, allerdings ist ein Zersetzungsprozess nach **Schema 31** wahrscheinlich und zum Teil durch GC/MS Messungen bestätigt.

Interessanterweise zeigte sich bei den quantenchemischen Strukturoptimierungen, dass das Konformationsisomer **55bI** aus **Abbildung 27** gegenüber Konformer **55bII** als stabileres Isomer anzusehen ist. Somit handelt es sich um eine andere intramolekulare Stabilisierung als bei Silyliumion $\text{Tipp}_2\text{EtSi}^+$ **8**.^[49]

Tabelle 5: Berechnete Energieunterschiede und ²⁹Si NMR Verschiebungen der relevanten Isomere. Strukturoptimierungen auf M06-2X/6-311+G(d,p) und NMR Rechnungen auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau.

Verbindung	Orientierung	$\Delta E / \text{kJmol}^{-1}$	$\delta^{29}\text{Si} / \text{ppm}$
Tipp ₂ SiH ⁺ 55b	55bI	0	133.6
Tipp ₂ SiH ⁺ 55b	55bII	4.6	221.3
Tipp ₂ SiH ⁺ 55b	55bIII	78.1	119.2
Tipp ₂ PhSi ⁺ 64			189.8
TippPh ₂ Si ⁺ 65			137.2
[Tipp ₂ SiH(C ₆ H ₆)] ⁺ 63			61.9

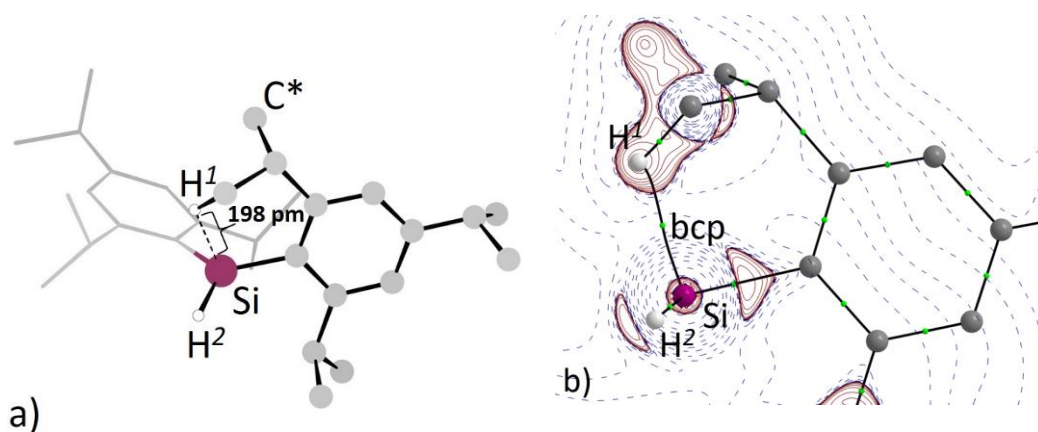


Abbildung 28: (a) Berechnete Molekülstruktur von **55bI** auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau. Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet. (b) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der $\text{Si}\cdots\text{H}^1\text{-CH}_2(\text{CHCH}_3)$ Ebene. Die Bindungspfade zwischen zwei atomkritischen Punkten sind als schwarze Linien dargestellt und folgen der maximalen Elektronendichte. Die bindungskritischen Punkte (*bcps*) sind als grüne Kugeln verdeutlicht. Rote Konturlinien zeigen lokale Ladungsakkumulation [$\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$] und blaue gestrichelte Linien zeigen lokale Ladungsverarmung [$\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$] an. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium.

Die quantenchemisch optimierte Molekülstruktur von Silylkation **55bI** zeigt eine deutliche Orientierung einer C-H Gruppe einer Methylgruppe des Tipp-Substituenten zum Siliciumzentrum (**Abbildung 28**). Der Abstand des H^1 -Atoms zum Siliciumatom in Verbindung **55bI** ist mit [$d(\text{Si}\cdots\text{H}^1)(\mathbf{55bI}) = 198 \text{ pm}$] gegenüber dem $\text{Si}\cdots\text{H}$ Abstand in der Verbindung $\text{Tipp}_2\text{EtSi}^+$ **8** mit [$d(\text{Si}\cdots\text{H})(\mathbf{8}) = 238 \text{ pm}$] deutlich verkürzt und liegt zudem innerhalb der Summe der van der Waals Radii [$\Sigma\text{vdW}(\text{Si}/\text{H}) = 330 \text{ pm}$].^[100]

Über die reine Kernabstandsbetrachtung hinaus zeigen QTAIM und NBO Analysen eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem H^1 -Atom und dem kationischen Siliciumzentrum. Betrachtet man das Laplace-Feld [$\nabla^2\rho(\vec{r})$] in einer definierten Ebene so ergibt sich eine anschauliche topologische Karte des Krümmungsverhaltens der Ladung (Elektronendichte) in Abhängigkeit des Orts-Vektors \vec{r} . In **Abbildung 28** ist eine deutliche Asymmetrie der Krümmung der Elektronendichte um das Atom- H^1 zu erkennen. Hier bildet sich ein Ladungsdichte-Akkumulationsfeld in Richtung des Siliciumatoms aus. Dies zeigt eine Wechselwirkung zwischen dem H^1 -Atom und dem Siliciumzentrum an. Der Bindungspfad ($\text{H}^1\cdots\text{Si}$) der Verbindung **55bI** ist mit einem bindungskritischem Punkt (*bcp*) von [$\rho(\vec{r})(\text{Si}\cdots\text{H}^1)(\mathbf{55bI}) = 0.0341$

$(e \cdot \text{bohr}^{-3})$] und $[\nabla^2\rho(\vec{r})(\text{Si}\cdots\text{H}^l)(\mathbf{55bI}) = +0.0235 (e \cdot \text{bohr}^{-5})]$ fixiert. Bei der Wechselwirkung des Methin H-Atoms in Kation **8** erfährt die Elektronendichte mit $[\nabla^2\rho(\vec{r})(\text{Si}\cdots\text{H})(\mathbf{29}) = +0.0407 (e \cdot \text{bohr}^{-5})]$ am *bcp* im Vergleich eine stärkere Krümmung. Die hohe Ladungsverarmung entlang des Bindungspfades führt am Elektronendichteminimum (*bcp*) zu einer stärkeren Krümmung. Dies kann auf eine schwächere Bindung des Methin H-Atoms mit dem Siliciumzentrum in Silylkation **8** als die Wechselwirkung des H^l -Atoms mit dem Siliciumzentrum bei Silylkation **55bI** hinweisen. Als weiterer Hinweis kann die Elektronendichte an sich herangezogen werden. Hier zeigt sich, dass die Si \cdots H-Wechselwirkung in der Verbindung **55bI** wahrscheinlich stärker ist, denn die Elektronendichte am Elektronendichteminimum des Bindungspfades ist bei Kation **55bI** mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si}\cdots\text{H}^l)(\mathbf{55bI}) = 0.0341 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$ deutlich höher als bei Kation **8** mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si}\cdots\text{H})(\mathbf{8}) = 0.0181 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$ (**Tabelle 7**). Die Elektronendichte am *bcp* bei $2e-2c$ Si-H Bindungen ist wesentlich höher als bei $2e-3c$ Si \cdots H \cdots X (X = C, Si, Ge) Bindungen (**Tabelle 7**).^[51, 53, 140, 187] Die Elektronendichte am *bcp* der Si \cdots H^l Bindung der Verbindung **55bI** liegt deutlich unter der Elektronendichte einer $2e-2c$ Si-H Bindung von z.B. $\text{Tipp}_2\text{Si-H}^+ \mathbf{55bI}$ $[\rho(\vec{r})(\text{Si-H})(\mathbf{55bI}) = +0.1274 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$ und $\text{Me}_3\text{Si-H} \mathbf{14}$ mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si-H})(\mathbf{14}) = +0.1179 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$.^[187-189] Die Elektronendichteunterschiede zeigen eine schwache kovalente $\text{H}^l\cdots\text{Si}$ Wechselwirkung an (Mehrzentrenbindung). Über den Vergleich der Laplacewerte am *bcp* hinaus sind bei Mehrzentrenbindungen und schwachen Wechselwirkungen die Funktionsverläufe aussagekräftiger.^[190] So bietet es sich an den Verlauf der Laplacewerte entlang des zu untersuchenden Bindungspfades zu analysieren. In **Abbildung 29** sind die Formen der Laplacefunktionen von **14**, **55bI** und **8** entlang der relevanten Si \cdots H/Si-H Bindungspfade aufgeführt.

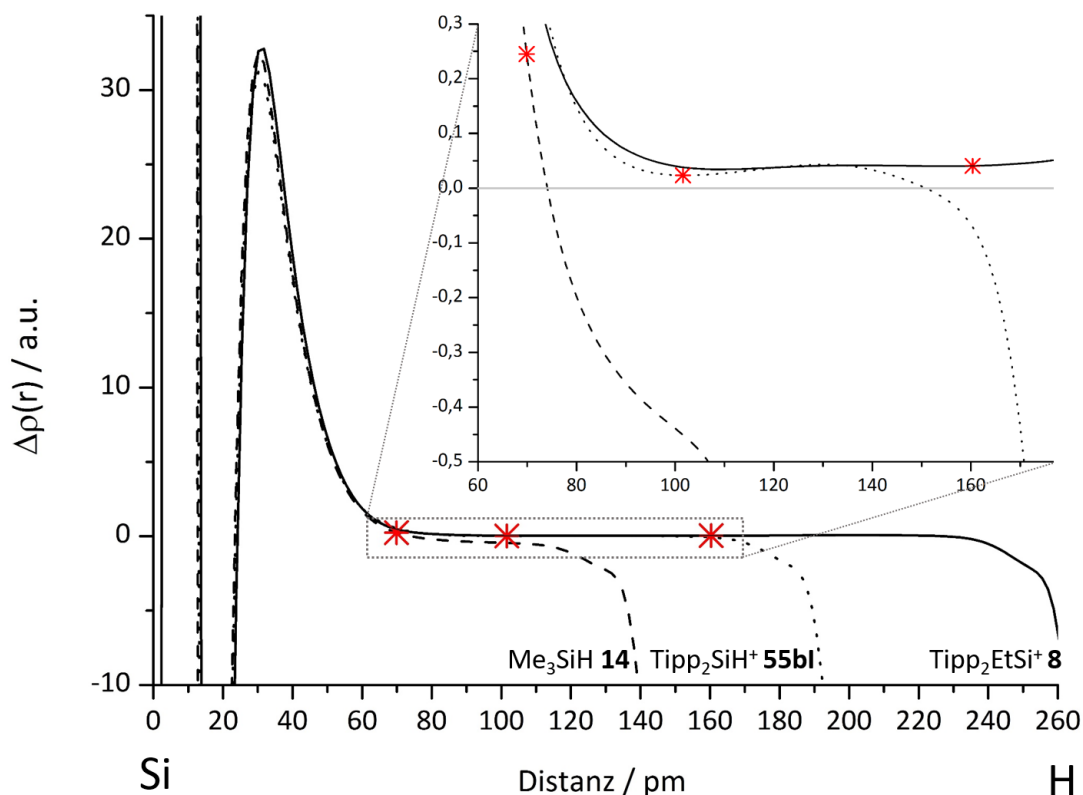


Abbildung 29: Verlauf von $\nabla^2\rho(\vec{r})$ entlang des Si...H/Si-H Bindungspfades. Die Strukturen von Me_3SiH **14** und $\text{Tipp}_2\text{SiH}^+$ **55bI** sind auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau optimiert. $\text{Tipp}_2\text{EtSi}^+$ **8** ist auf B3LYP/6-311++G(3df,3pd) als Singlepoint gerechnet worden.^[49] $\nabla^2\rho(\vec{r})$ von **14** entlang der $2e2c$ $\text{Me}_3\text{Si-H}$ Bindung; bei **55bI** entlang der $2e3c$ $\text{Si}\cdots\text{H}^+-\text{C}$ Bindung; bei **8** entlang der $2e3c$ $\text{Si}\cdots\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ Bindung. Bindungskritische Punkte sind mit einem roten Stern gekennzeichnet. Die Entfernungen auf den Bindungspfaden zwischen zwei atomkritischen Punkten sind zur einfacheren Einordnung in pm dargestellt, wobei die Laplacewerte [$\nabla^2\rho(\vec{r})$] in atomic units [a.u.] dargestellt sind.

In der Detailansicht ist zu erkennen, dass die Krümmung der Elektronendichte im Raum der Verbindungen **55bI** und **8** relativ gering und im positiven Bereich über den mittleren Bindungspfad verläuft. Dies ist typisch für schwache Wechselwirkungen, da sich die Elektronendichte zwischen diesen atomkritischen Punkten kaum ansammelt bzw. abfließt, also wenig krümmt. Die relative Lage der *bcp*s könnte ein weiteres Indiz für die Art der Wechselwirkung im Vergleich zueinander sein.^[189] Aufgrund des polaren Charakters der Si-H Bindung ist der *bcp* in Richtung des elektropositiveren Siliciumatoms verschoben. Dies ist typisch für polare oder Donor-Akzeptor Bindungen.^[189] Für $\text{CH}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Rh}, \text{Pd}$) agostische Wechselwirkungen ist es hingegen typisch, dass der *bcp* näher am H-Atom verortet ist.^[49, 190-192] Im

Folgendes wird die relative Lage der *bcp*s der Si...H agostischen Bindungen verglichen mit einer Referenz Si-H Bindung aufgeführt (**Tabelle 6**).

$$r_{\text{rel}} = \frac{\text{bcp Abszissenkoordinate}}{\text{Länge des Bindungspfades}} \quad (13)$$

Tabelle 6: Berechnung der relativen Lage der *bcp*s nach Gleichung (13).

Verbindung	Bindungstyp	Länge / pm	Bindungspfad	Abszissenkoordinate / pm	<i>bcp</i>	r_{rel} nach Gl. (13)
Me ₃ SiH 14	Si-H (2e-2c)	148.7		69.9		0.47
Tipp ₂ SiH ⁺ 55bI	Si...H ^I	198.4		101.6		0.51
Tipp ₂ EtSi ⁺ 8	Si...H-C(CH ₃) ₂	266.7		160.3		0.60

Je schwächer die Wechselwirkung der Si...H Bindung, desto mehr wird sich der *bcp* Richtung H-Atom verschieben bis schließlich keine Elektronendichte zwischen diesen beiden Atomen fließt und sich wieder eine lokale an Bindungen unbeteiligte VSCC am H-Atom ausbildet.

NBO Analysen zeigen anhand des Wiberg Bond Indices (WBI) bindende Wechselwirkung zwischen Si...H^I mit [WBI(Si...H^I)(**55bI**) = 0.10] an.^[193] Diese zeigt sich auch an dieser Stelle intensiver als Si...H-C(CH₃)₂ in **8** mit einem WBI von [WBI(Si...H)(**8**) = 0.03].

Die positive Ladung am Siliciumzentrum in **55b** ist mit [q_{NBO}(Si)(**55bI**) = +1.62 e] gegenüber dem Precursorsilan **54b** mit [q_{NBO}(Si)(**54b**) = +1.06 e] und dem Silan **14** mit [q_{NBO}(Si)(**14**) = +1.35 e] deutlich erhöht (**Tabelle 7**).

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Berechnete Eigenschaften der E-H Bindungen in Verbindung **55bI** und relevanter Bezugsverbindungen. WBI und NBO Ladungen sind gemäß einer NBO Analyse entnommen. Berechnete Elektronendichten und Laplacewerte sind einer QTAIM Analyse entnommen.

Bindungstyp	Verbindung	Kernabstand Si...H/Si-H / pm	WBI	NBO Ladung am Si / (a.u.)	$\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)	$\nabla^2\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)
<u>Si...H^l</u>	Tipp ₂ SiH ⁺ 55bI	198.4	0.10	+1.62	0.0341	+0.0235
<u>Si...H-C(CH₃)₂</u>	Tipp ₂ EtSi ⁺ 8	237.8	0.03	+2.14	0.0181 ^a	+0.0407 ^a
<u>Si-H (2e-2c)</u>	Tipp ₂ SiH ⁺ 55bI	147.0	0.89	+1.62	0.1274	+0.2307
<u>Si-H (2e-2c)</u>	Me ₃ SiH 14	148.7	0.92	+1.35	0.1179	+0.2452
Bindungstyp	Verbindung	Kernabstand C-H / pm	WBI	NBO Ladung am C / (a.u.)	$\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)	$\nabla^2\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)
<u>H^l-CH₂(CHCH₃)</u>	Tipp ₂ SiH ⁺ 55bI	112.3	0.85	-0.55	0.2460	-0.7332
<u>H-CH^lH(CHCH₃)</u>	Tipp ₂ SiH ⁺ 55bI	109.3	0.91	-0.55	0.2739	-0.9018
<u>H-C[*]H₂(CHCH₃)</u>	Tipp ₂ SiH ⁺ 55bI	109.2	0.93	-0.59	0.2735	-0.8962
Si... <u>H-C(CH₃)₂</u>	Tipp ₂ EtSi ⁺ 8	110.9	0.88	-0.35	0.2696 ^a	-0.9006 ^a
<u>H-CMe₃</u>	Me ₃ CH 66	109.6	0.91	-0.25	0.2741	-0.9103

^aentnommen aus Referenz^[49]

Mit bindenden Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden C-H Bindungen und den Siliciumzentren muss eine Schwächung der zugehörigen C-H Bindungen einhergehen.

Um einen aussagekräftigen Vergleich der Änderung der beteiligten C-H Bindungen herstellen zu können sind sowohl intramolekulare unbeteiligte C-H Bindungen von **55bI** als auch ein Vergleichsmolekül **66** mit QTAIM und NBO Analysen untersucht worden. Zunächst ist der größere C-H Bindungsabstand des an der 2e-3c Bindung beteiligten H^l-Atoms H^l-CH₂(CHCH₃) mit etwa [$d(\text{C-H}^l)(\mathbf{55bI}) = 112 \text{ pm}$] gegenüber den unbeteiligten H-Atomen und ihren direkt gebundenen C-Atomen und dem Referenzmolekül **66** festzuhalten. Diese liegen alle bei etwa [$d_n(\text{C-H})(\mathbf{66}, \mathbf{55bI}) \approx 109 \text{ pm}$].

Die Elektronendichte am *bcp* der $\underline{\text{H}}^l\text{-CH}_2(\text{CHCH}_3)$ Bindung liegt mit $[\rho(\vec{r})(\text{C-H}^l)(\mathbf{55bI}) = 0.2460 (e \cdot \text{bohr}^3)]$ wie erwartet unter den Vergleichselektronendichten. Die Elektronendichten am *bcp* bei der $\underline{\text{H}}\text{-CH}^l\text{H}(\text{CHCH}_3)$ Bindung mit $[\rho(\vec{r})(\text{C-H})(\mathbf{55bI}) = 0.2739 (e \cdot \text{bohr}^3)]$ und bei der $\underline{\text{H}}\text{-C}^*\text{H}_2(\text{CHCH}_3)$ Bindung mit $[\rho(\vec{r})(\text{C}^*\text{-H})(\mathbf{55bI}) = 0.2735 (e \cdot \text{bohr}^3)]$ sind sehr ähnlich und mit der Elektronendichte am *bcp* des Referenzmoleküls **66** mit $[\rho(\vec{r})(\text{C-H})(\mathbf{66}) = 0.2741 (e \cdot \text{bohr}^3)]$ vergleichbar.

Darüber hinaus ist der WBI mit $[\text{WBI}(\text{C-H}^l)(\mathbf{55bI}) = 0.85]$ kleiner als bei den anderen C-H Bindungen. Als kohärenter Vergleich dienen hier zwei C-H Bindungen. Einerseits wird eine an der Mehrzentrenbindung nicht beteiligte C-H Bindung desselben C-Atoms, welches an der $2e\text{-}3c \underline{\text{C}}\text{-H}^l \dots \text{Si}$ Bindung beteiligt ist, verglichen. Diese $\underline{\text{H}}\text{-CH}^l\text{H}(\text{CHCH}_3)$ Bindung besitzt einen WBI von $[\text{WBI}(\text{C-H})(\mathbf{55bI}) = 0.91]$. Andererseits wird eine an der Mehrzentrenbindung nicht beteiligte C-H Bindung einer anderen Isopropylgruppe desselben Moleküls **55bI** verglichen. Hier weist die $\underline{\text{H}}\text{-C}^*\text{H}_2(\text{CHCH}_3)$ (**Abbildung 28** (a)) Bindung einen höheren WBI von $[\text{WBI}(\text{C}^*\text{-H})(\mathbf{55bI}) = 0.93]$ auf. Die Verringerung der Bindungsordnung und die Aufweitung des Abstandes sprechen deutlich für die Schwächung der C-H^l Bindung im Falle der $2e\text{-}3c$ Wechselwirkung von $\underline{\text{C}}\text{-H}^l \dots \text{Si}$ in **55bI**.

Die starke intramolekulare $[\text{Si}^+\dots\text{H-C}]$ Wechselwirkung sollte das sekundäre Kation in seiner Lewis-Acidität und seiner diesbezüglichen hohen Reaktivität abschwächen. Jedoch lässt sich das Strukturmotiv **55b** unter Normalbedingungen trotz dieser Wechselwirkung und der großen Tipp-Substituenten in kondensierter Phase nicht nachweisen. Alternative Zersetzungspfade, die über eine C-H-Aktivierung und einem resultierenden Carbokation ablaufen würden sind nicht beobachtet worden. Weitere Untersuchungen an diesem System sind als nicht zielführend anzusehen. Aufgrund dieser Problematik ist das Strukturmotiv mit dem Ziel ein R_2SiH^+ Kation nachzuweisen überarbeitet worden.

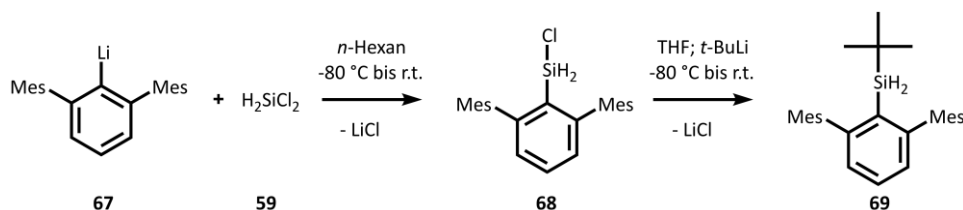
| Ergebnisse und Diskussion

In Anlehnung an eine intramolekulare Stabilisierung von Silyliumionen und vorangehender Studien wurde das Strukturmotiv von Kation **56** aufgegriffen und überarbeitet.^[48]

3.3.4 Synthese und Charakteristika des Silans MesTer^fBuSiH₂

Angesichts der Zersetzung des Kations **55b** war es nötig das Strukturmotiv weiter zu überdenken. Im Hinblick auf das Ausgangsmotiv **56** galt es nun die intensive Wechselwirkung des Siliciumzentrums und der flankierenden Arylringe zu nutzen.^[42, 43] Allerdings ist die Koordination des Lösungsmittels an dieses Silylkation **56** aus vorherigen Untersuchungen bekannt.^[48] Die einzige Möglichkeit ist es den Phenylsubstituenten gegen einen räumlich anspruchsvolleren Substituenten auszutauschen, wobei ein Hydrid für eine Transferreaktion zugänglich bleiben muss. Hier bietet sich eine *tert*-Butylgruppe als im Vergleich zur Phenylgruppe räumlich anspruchsvolleren Substituenten an.^[161]

So ist die Precursorverbindung über eine zweistufige Salzmetathese gut zugänglich.



Schema 32: Synthese des MesTer^fBuSiH₂ **69**.

Über Salzmetathese der Lithiumverbindung **67** mit Silan **59** wird das Chlorsilan **68** in Ausbeuten von ca. 48 % gewonnen. Die Precursorverbindung **69** ist aus dem Chlorsilan **68** mit moderaten Ausbeuten von 61 % synthetisierbar und zeigt eine ²⁹Si NMR Resonanz bei [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{69}) = -24.9$] (**Abbildung 30**).

Ergebnisse und Diskussion

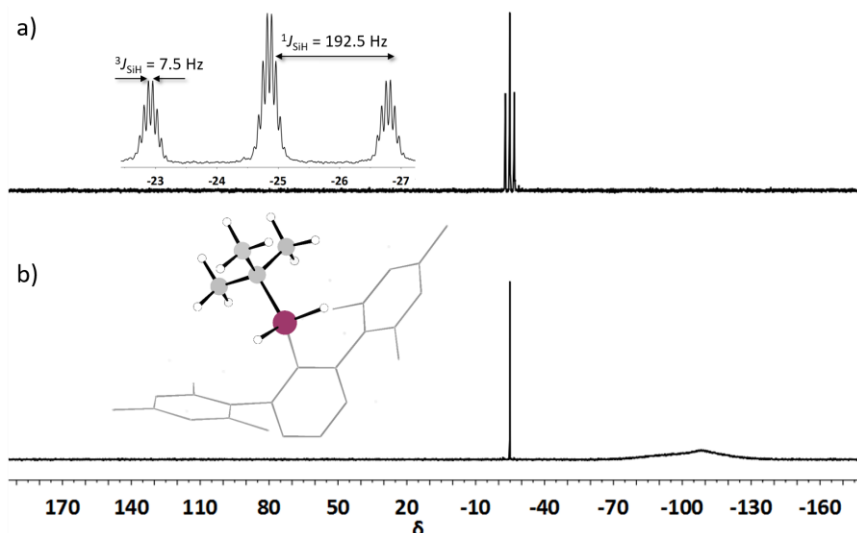


Abbildung 30: (a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 305.0 K, $D_3=D_4=0.001$ sek, C_6D_6) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{69}) = -24.9$; (b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{69}) = -24.9$. Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet. Farbkodierung der Molekülstruktur: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium.

Die ^{29}Si NMR Verschiebung liegt im erwarteten Bereich dieser Struktur motive und tetrakoordinierter Siliciumverbindungen.^[48, 194-196] Anhand des Kopplungsmusters ist im protonengekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektrum das Struktur motiv anschaulich zu belegen. Das Muster zeigt eine Tripletstruktur was einerseits auf die [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{69}) = 192.5$ Hz] Kopplung der [-SiH₂] Einheit zurückzuführen ist. Die Fernkopplung mit [$^3J_{\text{SiH}}(\mathbf{69}) = 7.5$ Hz] ist der [-Si^tBu] Einheit zuzuschreiben. In **Tabelle 8** sind ausgewählte NMR Daten der Verbindung **69** und ihrer Vorläuferverbindung dem Chlorsilan **68** aufgeführt. Während die ^{29}Si NMR Resonanzen ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen sind die Protonenresonanzen hinsichtlich der chemischen Verschiebung und der $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplung signifikant unterschiedlich. Die große $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplungskonstante mit [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{68}) = 238.7$ Hz] und die chemische Verschiebung der SiH Protonen mit [$\delta^1\text{H}(\mathbf{68}) = 4.57$] des Chlorsilans **68** liegen ebenfalls im zu erwartenden Bereich.^[48]

Tabelle 8: Ausgewählte NMR Daten der Verbindung **69** und ihrer Vorläuferverbindung dem Chlorsilan **68** gemessen bei 305 K in C_6D_6 .

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ /ppm	$\delta^1\text{H}$ (Si-H) /ppm	$^1J_{\text{SiH}}$ /Hz	$^3J_{\text{SiH}}$ /Hz
MesTer ^t BuSiH ₂ 69	-24.9	3.93	192.5	7.5
MesTerClSiH ₂ 68	-26.1	4.57	238.7	/

3.3.5 Umsetzungen des MesTer^tBuSiH₂ mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] und [Et₃SiC₇D₈][B(C₆F₅)₄]

Reaktionsansätze des Silans **69** mit dem Tritylsalz **4**[B(C₆F₅)₄] bei r.t. in C₆H₆ zeigten auch nach 48 h keinen Umsatz. Als Konsequenz wurde die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht und regelmäßig zur Reaktionskontrolle Proben zu GC/MS Messungen aus der apolaren Phase entnommen (**Abbildung 31**).

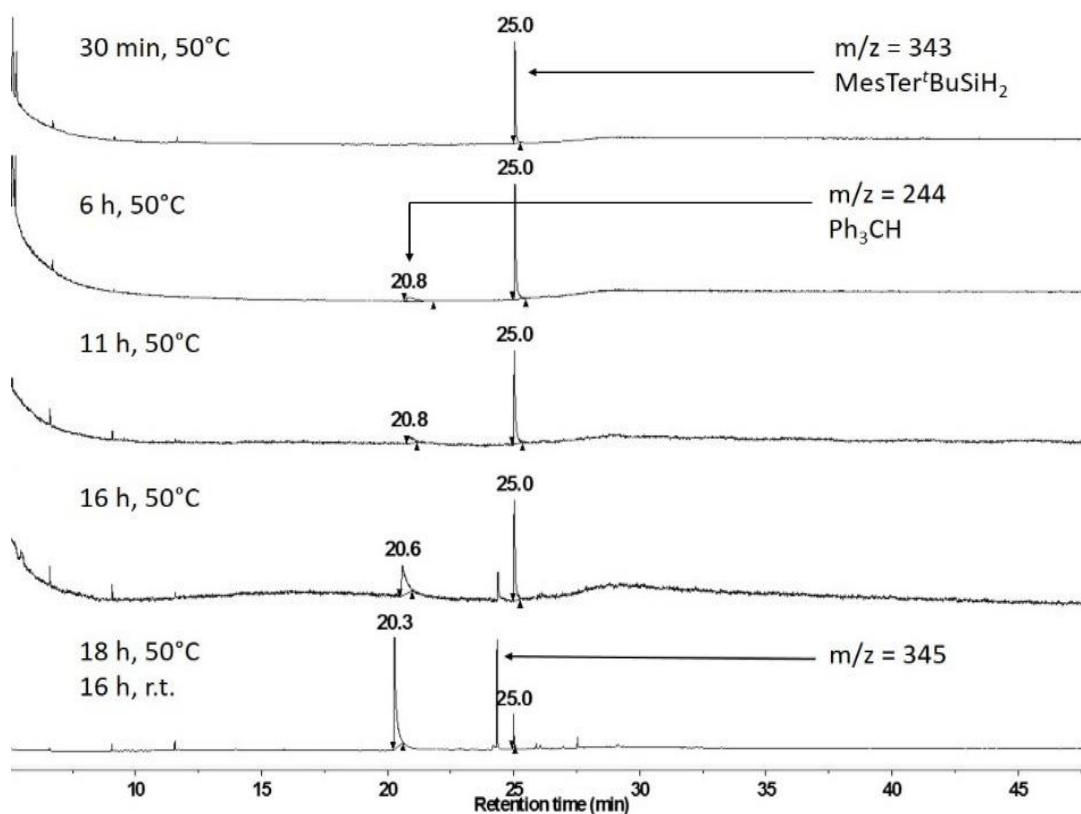
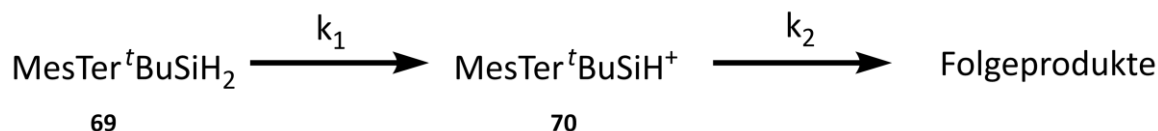


Abbildung 31: Gaschromatogramme der verschiedenen Reaktionskontrollen durch zeitlich versetzte Probenentnahmen aus der apolaren Phase der Umsetzung von Silan **69** mit Tritylboratsalz **4**[B(C₆F₅)₄] in C₆H₆ bei 50 °C.

Die Bildung des Ph₃CH **60**, welches ein Indikator für das Einsetzen der Hydridtransferreaktion ist, ist hier erst nach 6 h bei 50 °C in C₆H₆ zu beobachten. Die Konzentration des Silans **69** nimmt von diesem Zeitpunkt an im integralen Verhältnis zur Konzentration von Triphenylmethan **60** ab. Zudem ist eine weitere Komponente nach 16 h mit einem Masse zu Ladungs-Verhältnis von 345 zu beobachten. Da

Nebenreaktionen unwahrscheinlich sind, handelt es sich vermutlich um eine Folgereaktion (**Schema 33**).



Schema 33: Möglicher Reaktionsverlauf nach Umsetzung des Silans **69** mit Elektrophilen zur Hydridabstraktion.

In Folgereaktionen muss die Konzentration der Ausgangssubstanz **69** mit der Zeit abnehmen, während die Konzentration der Folgeprodukte zunehmen muss. Das Intermediat **70** durchläuft ein Konzentrationsmaximum, bevor es vollständig zu Folgeprodukten reagiert. Wenn $k_1 \gg k_2$ ergibt sich folgender Zusammenhang (**Abbildung 32**).

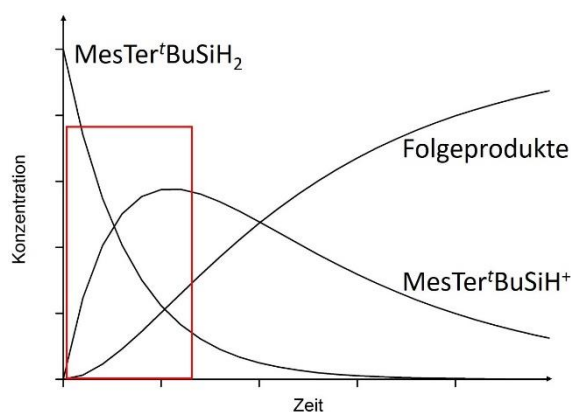


Abbildung 32: Qualitativer Konzentrationsverlauf einer Folgereaktion für $k_1 \gg k_2$. Roter Kasten: Ideales Zeitfenster zur spektroskopischen Detektion des Silylkations **70**. Funktionsverläufe generiert aus den Gleichungen für Folgereaktionen.^[197]

Allerdings kann an dieser Stelle die relative Konzentration des Kations **70** nicht bestimmt werden, da sich dieses in der polaren Phase befindet. Die hinreichenden Bedingungen der Konzentrationsverläufe von Silan **69** und einem Folgeprodukt [$\{m/z = 345\}$] sind erfüllt. Allerdings ist die notwendige Bedingung, der Konzentrationsverlauf von Kation **70**, nicht messbar.

Unter der Annahme, es handle sich um eine Folgereaktion, gäbe es ein Zeitfenster in dem das Kation **70** in relativ hoher Konzentration und geringer Konzentration von Folgeprodukten oder Edukten nachweisbar sein sollte (**Abbildung 32**). Die Messung zur Detektion des Silyliumsalzes $70[B(C_6F_5)_4]$ (Annahme kinetisches Produkt, da $k_1 \gg k_2$) sollte spätestens erfolgen wenn die Konzentrationen von **60** und **69** in etwa gleich sind. Den GC/MS Untersuchungen zufolge erschien es erfolgversprechend NMR spektroskopische Experimente nach 11 h Reaktionszeit bei 50 °C und unter 16 h Reaktionszeit bei 50 °C durchzuführen (**Abbildung 31**). So wurde die Probe nach 15 h Reaktionszeit auf r.t. abgekühlt und nach 2 h wurden NMR Spektren aufgenommen (**Abbildung 33**).

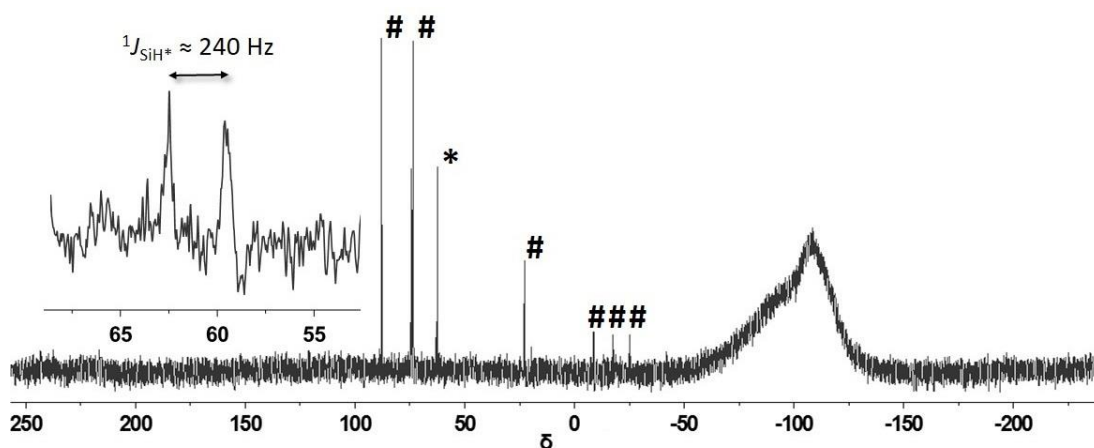


Abbildung 33: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6H_6 mit D_2O -Kapillare) von **69** mit 1 Äquivalent Tritylsalz $4[B(C_6F_5)_4]$ in C_6H_6 15 h bei 50 °C und 2 h bei r.t.; * = **70**; # = unbekannte Folgeprodukte; Vergrößerung: ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 305.0 K, $D_3=D_4= 0.001$, C_6H_6 mit D_2O -Kapillare). $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{70}) = 62.3$.

Eine ^{29}Si NMR Resonanz mit einer Dublettstruktur war in diesem Fall bei einer chemischen Verschiebung von $[\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{70}) = 62.3]$ auszumachen. Dieser ^{29}Si NMR chemische Verschiebungsbereich ist typisch für terphenylsubstituierte Silylkationen $[\delta^{29}\text{Si} = 52.7 - 80.1]$.^[42, 48]

Aufgrund der vielen nicht identifizierten Folgeprodukte mussten die richtigen Reaktionsbedingungen zum einwandfreien Nachweis des Si-H-Kations **70** gefunden werden. Sollte es sich um eine Folgereaktion handeln, sodass Verbindung **70** intermediär gebildet wird, so gäbe es ein kurzes Zeitfenster in dem dieses Kation in Anwesenheit der Edukte aber möglicherweise ohne Folgeprodukte detektierbar sein

sollte. Hierzu sind die Reaktionsbedingungen, wenn $k_1 \gg k_2$ erfüllt ist, so anzupassen, dass bei tiefen Temperaturen und verkürzten Reaktionszeiten die größte Wahrscheinlichkeit besteht das reaktive Intermediat möglichst ohne Folgeprodukte zu detektieren. Durch eine Schritt-für-Schritt Anpassung ist dies gelungen. Zudem wurde das Elektrophil **4** gegen $43(C_7D_8)$ ausgetauscht, da es durch die geringere Molekülgröße weniger kinetisch gehemmt ist das abgeschirmte Hydrid aus **69** zu abstrahieren.

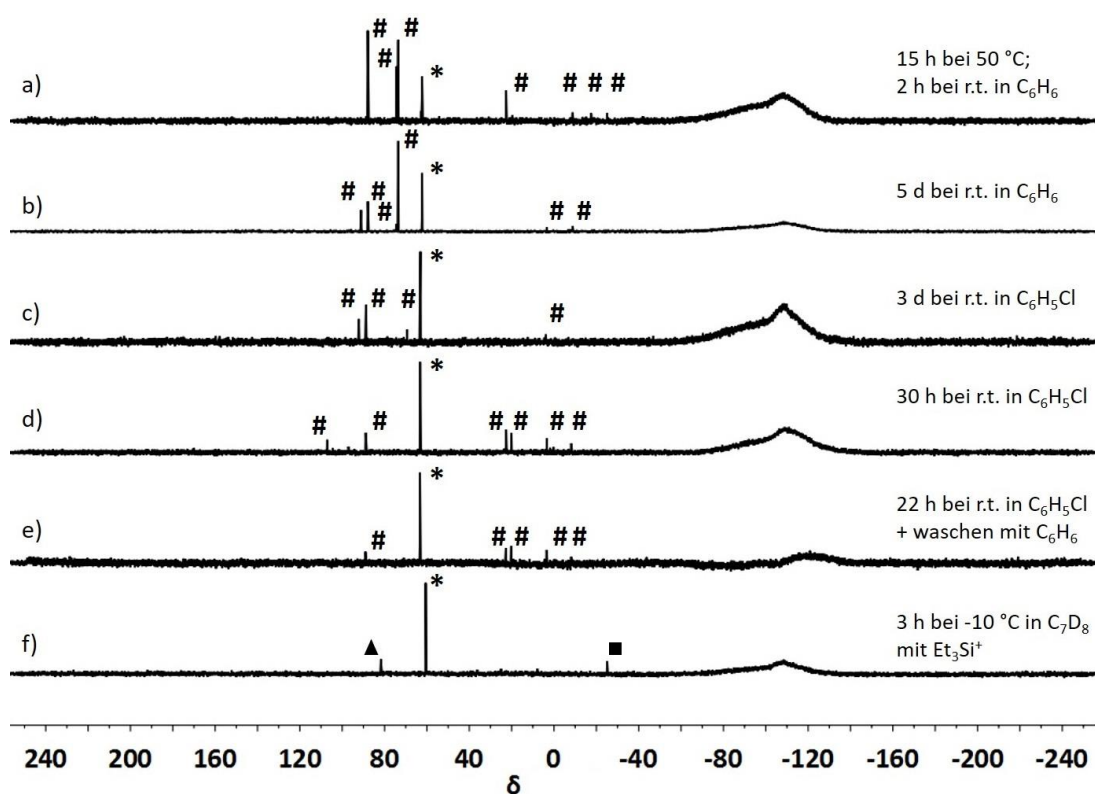


Abbildung 34: Reaktionsansätze von **69** mit 1 Äquivalent Tritylsalz $4[B(C_6F_5)_4]$ bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. (a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6H_6 mit D_2O -Kapillare); (b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, C_6H_6 mit D_2O -Kapillare); (c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ mit D_2O -Kapillare); (d) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$); (e) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$); (f) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 262.9 K, C_7D_8). # = unbekannte Folgeprodukte; Dreieck = $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_7\text{D}_8)]^+ [43(\text{C}_7\text{D}_8)]^+$; Quadrat = **69**; * = **70**. $\delta^{29}\text{Si}(\text{70})_{\text{a,b}} = 62.3$; $\delta^{29}\text{Si}(\text{70})_{\text{c-e}} = 63.3$; $\delta^{29}\text{Si}(\text{70})_{\text{f}} = 60.6$.

Abbildung 34 zeigt NMR Spektren aus einem Ausschnitt der Anpassungen der Reaktionsbedingungen. Der Spektrenverlauf von (a) bis (f) und insbesondere Spektrum (f) unterstützen die These es handle sich um eine Folgereaktion. Würde es

sich um einen Parallelreaktionsverlauf handeln wären umgehend Nebenprodukte detektierbar. Allerdings kann es im Falle einer Folgereaktion nicht gelingen das SiH-Kation **70** als Reinsubstanz zu detektieren, da die Folgereaktion einsetzt bevor das Edukt R_2SiH_2 vollständig zu R_2SiH^+ umgesetzt wurde (**Abbildung 32**). So ist der Nachweis des Kations **70** in Spektrum (f) als bestmöglich anzusehen.

Anhand entsprechender protonengekoppelter NMR-Experimente ist es möglich das Strukturmotiv der Verbindung **70** einwandfrei nachzuweisen. Das ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt) zeigt eine deutliche Dublettstruktur und eine Änderung der ^{29}Si chemischen Verschiebung von $[\Delta\delta^{29}Si(\mathbf{70-69}) = 88.2]$ gegenüber der Precursorverbindung **69** ins Tieffeld (**Abbildung 35**). Dies geht mit der Erniedrigung der Koordinationszahl am Siliciumzentrum einher. Zudem ist der Verschiebungsbereich für arylstabilisierte Silylkationen zu erwarten.^[36] Die $^1J_{SiH}$ Kopplung vergrößert sich deutlich von $[^1J_{SiH}(\mathbf{69}) = 192.5 \text{ Hz}]$ auf $[^1J_{SiH}(\mathbf{70}) = 239.7 \text{ Hz}]$. Dies spricht für einen erhöhten s-Orbital Charakter für die Si-H Bindung. Da die formale Koordinationszahl am Silicium sich von vier auf drei erniedrigt, ist ein erhöhter s-Orbitalanteil in der Si-H Bindung bei Verbindung **70** zu erwarten. Die chemische Verschiebung der ^{29}Si NMR Resonanz weist keinerlei Lösungsmittelabhängigkeit auf, sodass keine Koordination des Lösungsmittels an das Siliciumzentrum auftritt (**Abbildung 34**). Der Siliciumkern ist also durch die Substituenten von der Umgebung räumlich abgeschirmt.

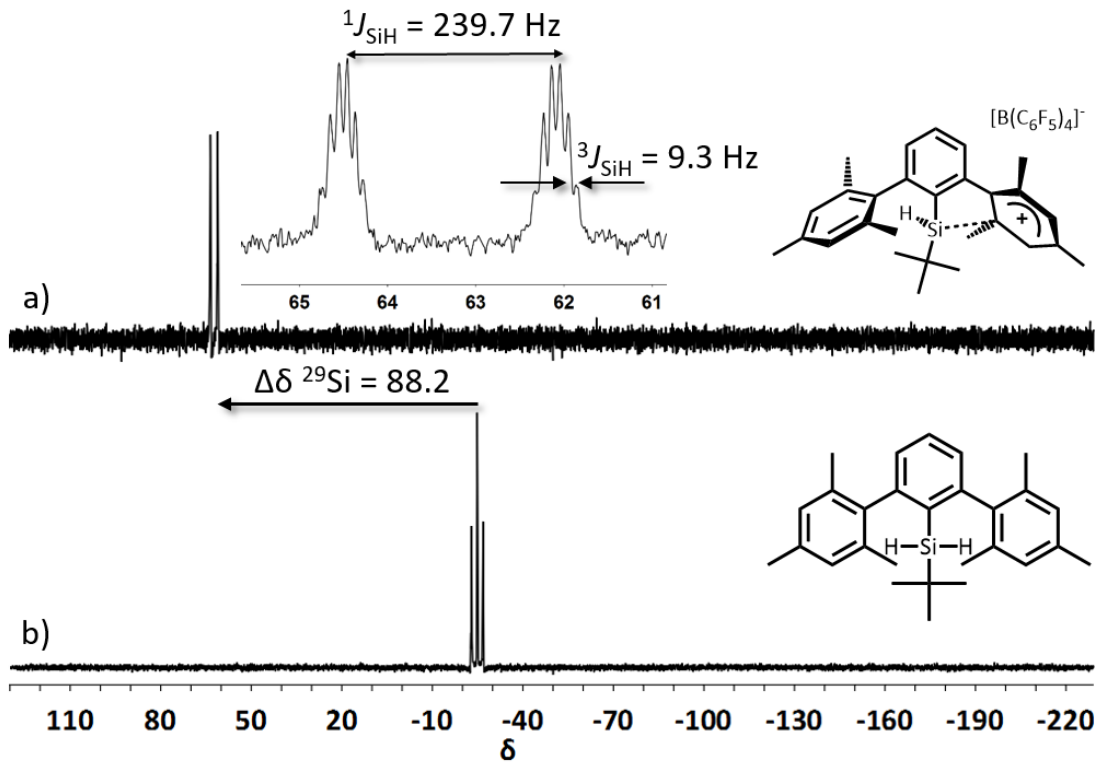


Abbildung 35: (a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 305.0 K, $D_3=D_4=0.001$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{70}) = 63.3$; (b) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 297.0 K, $D_3=D_4=0.001$ sek, C_6D_6) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{69}) = -24.9$.

Mittels entsprechender zweidimensionaler NMR Experimente sind die Strukturelemente des Si-H-Kations **70** anhand der spezifischen Korrelationen nachweisbar (**Abbildung 36**).

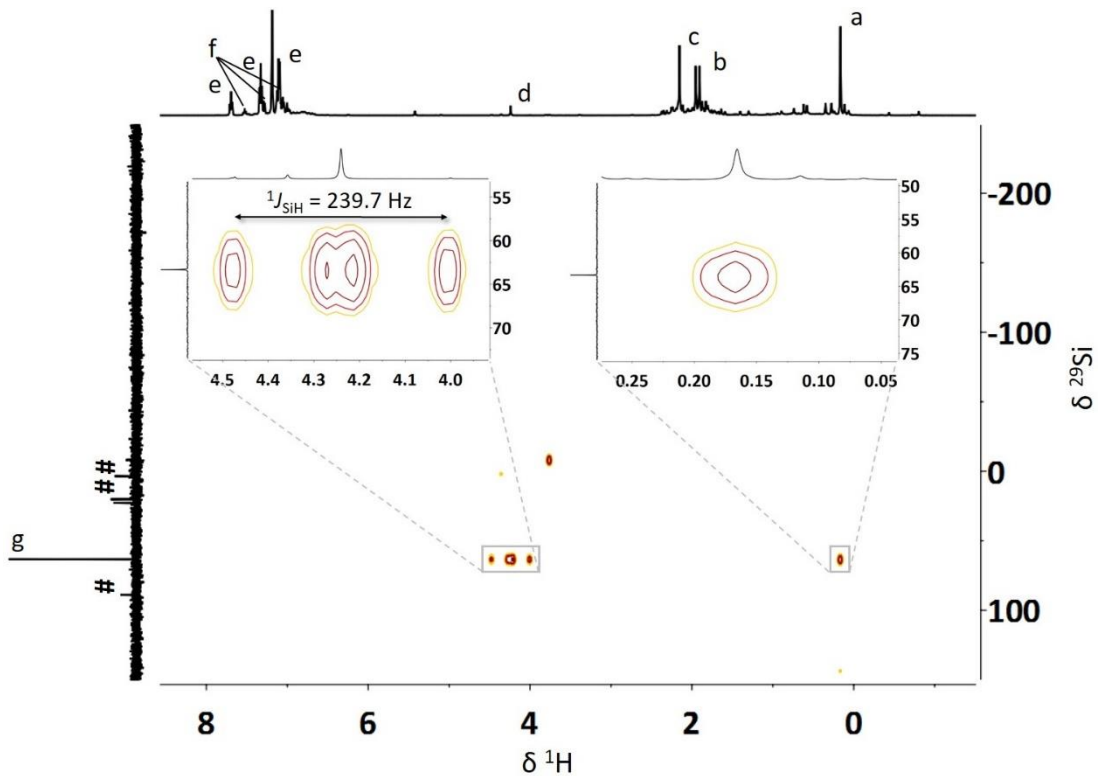


Abbildung 36: 2D-Korrelationsspektrum $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ HMQC; vertikal: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (99.31 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$), horizontal: ^1H NMR Spektrum (499.87 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) der Umsetzung des Silans **69** mit Tritylsalz $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ nach 22 h Reaktionszeit bei r.t. in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$. # = unbekannte Folgeprodukte, **a** = *t*-Butylgruppe, **b** = *o*- $\text{CH}_3(\text{Mes})$, **c** = *p*- $\text{CH}_3(\text{Mes})$, **d** = Si-H , **e** = $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, **f** = $\text{MesTer}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{Mes}_2\text{Si})$, **g** = $\underline{\text{Si}}$.

Das $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ HMQC-Korrelationsspektrum zeigt Kopplungen der ^{29}Si Resonanz bei $\delta^{29}\text{Si} = 63.3$ (**Abbildung 36 (g)**) zu zwei magnetisch unterschiedlichen Protonengruppen. Eine Korrelation ist zu einer Protonenresonanz bei $[\delta^1\text{H}(\text{Si-H})(70) = 4.25]$ auszumachen (**Abbildung 36 (d)**). Das zweite Signal ist bei einer Protonenresonanz bei $[\delta^1\text{H}(\text{CH}_3)(70) = 0.18]$ zu sehen (**Abbildung 36 (a)**). Diese Resonanzen können mit einem relativen integriertem Verhältnis von ($\delta^1\text{H} = 4.25 : \delta^1\text{H} = 0.18$) 1 : 9 integriert werden. Bei dieser Integration ergeben sich für die weiteren Resonanzen $[\delta^1\text{H}(\text{Mes-CH}_3)(70) = 2.17]$, $[\delta^1\text{H}(\text{Mes-CH}_3)(70) = 1.97]$ und $[\delta^1\text{H}(\text{Mes-CH}_3)(70) = 1.92]$ jeweils Integrale von 6 Protonen (**Abbildung 36 (b)/(c)**). Bei $[\delta^1\text{H}(\text{Mes-}m\text{-H})(70) = 7.14]$ ist ein Singulett Signal mit einem Integral von 4 Protonen, bei $[\delta^1\text{H}(\text{Ter-}m\text{-H})(70) = 7.30]$ Dublett mit einem Integral von 2 Protonen und bei $[\delta^1\text{H}(\text{Ter-}p\text{-H})(70) = 7.54]$ ein Triplettsignal mit 1 Proton

auszumachen (**Abbildung 36 (f)**). Diese Resonanzen gehören zu den aromatischen Protonen des MesTer Substituenten des Kations **70**.

Eine mit dem ^{29}Si INEPT (protonengekoppelt) Spektrum deckungsgleiche $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplungskonstante von $[^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{70}) = 239.7 \text{ Hz}]$ ist dem $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ HMQC und dem ^{29}Si INEPT (protonengekoppelt) Spektrum zu entnehmen (**Abbildung 35 (a)** und **Abbildung 36 (g)**). Diese findet sich auch im Protonenspektrum in Form von ^{29}Si Satelliten um die Protonenresonanz bei $[\delta^1\text{H}(\text{Si-H})(\mathbf{70}) = 4.25]$ wieder. Aus den Korrelationen und chemischen Verschiebungen abgeleitet handelt es sich bei den Signalen um die Strukturelemente der *t*-Butyl und Mesitylterphenyl-Substituenten und dem Si-H.

3.3.6 Quantenchemische Studien zu MesTer^tBuSiH⁺

Terphenylgruppen eignen sich aufgrund ihrer Abschirmung und der Fähigkeit zur π -Koordination der flankierenden Arylgruppen zur Stabilisierung elektronendefizitärer Zentren. Viele Verbindungen dieser Art mit beispielsweise Elementen der Gruppe 14 und 13 sind in den letzten Jahren publiziert worden.^[194, 198-201] Auch ist 2005 von P. P. Power und Mitarbeitern die Chrom-Chrom-Fünffachbindung mit Terphenylsubstituenten realisiert worden.^[202] Im Jahr 2016 konnte zudem mittels dieser Substituenten ein hochempfindliches H-substituiertes Carbenanalogon mit einem Siliciumzentrum stabilisiert, strukturell aufgeklärt und auf seine Reaktivitäten hin untersucht werden.^[194, 201] Wie aus Arbeiten der letzten Jahre bekannt ist, sind auch terphenylsubstituierte Silylkationen intramolekular über die flankierenden Arylgruppen mittels π -Donierung stabilisiert.^[36, 42-44, 48, 54] Eine solche Stabilisierung ist auch bei dem Strukturmotiv MesTer^tBuSiH⁺ **70** zu erwarten. Um diese Wechselwirkung nachzuweisen und zu beschreiben und visualisierbar zu machen, wurden quantenchemische Strukturoptimierungen und QTAIM Analysen durchgeführt (**Abbildung 37**). Die gute Übereinstimmung mit der berechneten Struktur des Kations **70** ist anhand des Vergleichs der berechneten ²⁹Si NMR Verschiebung im Vergleich mit der gemessenen verifiziert worden (**Tabelle 11**).

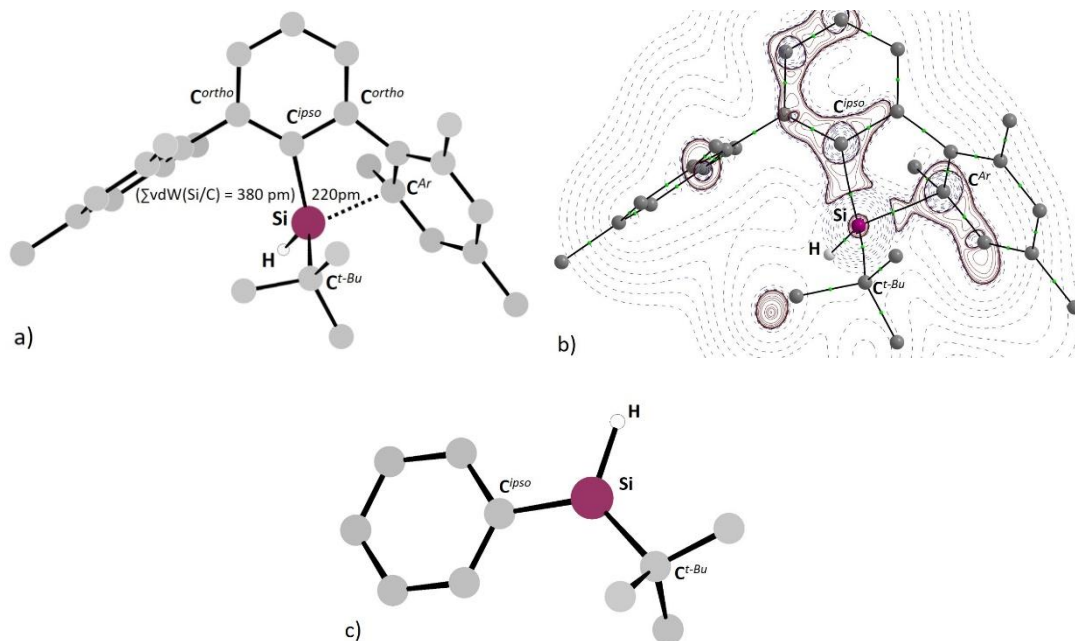


Abbildung 37: (a) Berechnete Molekülstruktur von Kation **70**, Berechnung auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt. Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet. (b) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der C^{Ar} -Si- C^{ipso} Ebene. Die Pfade maximaler Elektronendichte zwischen zwei atomkritischen Punkten sind als schwarze Linien dargestellt und repräsentieren die Bindungspfade. Die bindungskritischen Punkte ($bcps$) zwischen zwei atomkritischen Punkten sind als grüne Kugeln verdeutlicht. Rote Konturlinien zeigen lokale Ladungsakkumulation [$\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$] und blaue gestrichelte Linien zeigen lokale Ladungsverarmung [$\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$] an. (c) Berechnete Molekülstruktur von Ph^tBuSiH^+ **71** auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium.

In der quantenchemisch berechneten Struktur von Silylkation **70** ist eine deutliche Orientierung eines flankierenden Arylsubstituenten zum Siliciumatom auszumachen. Der Si- C^{Ar} Abstand beträgt [$d(\text{Si}-C^{Ar})(\mathbf{70}) = 220 \text{ pm}$] und ist damit innerhalb der Summe der van der Waals Radii [$\Sigma vdW(\text{Si}/C) = 380 \text{ pm}$].^[100] Der Si- C^{Ar} Abstand von [$d(\text{Si}-C^{Ar})(\mathbf{70}) = 220 \text{ pm}$] ist gegenüber einem normalen Si-C Abstand mit etwa [$d(\text{Si}-C)(\mathbf{14}) = 188 \text{ pm}$] deutlich vergrößert und typisch für solche terphenylstabilisierten Spezies (**Tabelle 9**).^[36, 42-44] Der Si- C^{Ar} Abstand arylstabilisierter Silylkationen beträgt etwa [$d_n(\text{Si}-C^{Ar})([\text{Me}_3\text{Si}(\text{Arenium})]^+) = 212 - 218 \text{ pm}$].^[54]

Die Summe der Winkel um das Siliciumatom in Verbindung **70** mit [$\Sigma\alpha(\text{Si})(\mathbf{70}) = 349^\circ$] zeigt gegenüber einem trigonal-planar koordiniertem Siliciumatom mit einer Winkelsumme von [$\Sigma\alpha(\text{Si})(\mathbf{6a}) = 360^\circ$] signifikante Pyramidalisierung des

Siliciumatoms in **70** an. Dies weist auf die Wechselwirkung zwischen dem Arylsubstituenten und dem Siliciumzentrum hin. Der Diederwinkel zwischen (C^{t-Bu} -Si- C^{ipso} - C^{ortho}) beträgt etwa [$\angle(C^{t-Bu}\text{-Si-}C^{ipso}\text{-}C^{ortho}) = 94^\circ$ bzw. 85°]. Die Ebene C^{t-Bu} -Si- C^{ipso} ist somit nicht orthogonal zur Ebene Si- C^{ipso} - C^{ortho} . Dies bestätigt die Pyramidalisierung am Si-Atom und zeigt zudem, dass das LUMO für π -Konjugation vom *ipso*-Phenylring abgewandt ist.

Durch Erniedrigung der Koordinationszahl von vier auf drei verringert sich der Kovalenzradius des Siliciumatoms und die sterische Abstoßung der Substituenten untereinander.^[49] Dies hat zur Folge, dass sich der Si- C^{ipso} Abstand in **70** mit etwa [$d(\text{Si-}C^{ipso})(\mathbf{70}) = 186 \text{ pm}$] im Vergleich zum Silan **69** mit etwa [$d(\text{Si-}C^{ipso})(\mathbf{69}) = 191 \text{ pm}$] verkürzt.^[49] Aufgrund der quantenchemisch vorhergesagten Strukturparameter und der bekannten Vergleichssysteme, ist davon auszugehen, dass die optimierte Struktur der tatsächlichen sehr nahe kommt. Dies zeigt sich auch in der später aufgeführten sehr guten Übereinstimmung der berechneten und gemessenen ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung.

In den 1990'er Jahren sind D. Cremer, L. Olsson und Mitarbeiter mittels QTAIM Analyse zu dem Schluss gekommen, dass Trialkylsilylkationen in aromatischen Lösungsmitteln am besten als π -Areniumkomplexe bzw. Wheland-Komplex zu beschreiben sind.^[203, 204] In der QTAIM Analyse des Kations **70** ist ein Bindungspfad zwischen C^{Ar} und dem Siliciumatom mit einem *bcp* von [$\rho(\vec{r})(C^{Ar}\text{-Si})(\mathbf{70}) = 0.0599 (e \cdot \text{bohr}^{-3})$] und [$\nabla^2\rho(\vec{r})(C^{Ar}\text{-Si})(\mathbf{70}) = +0.0026 (e \cdot \text{bohr}^{-5})$] fixiert. An der Topologie der Laplacekonturen ist gut zu erkennen, dass sich Elektronendichte von C^{Ar} zum Siliciumzentrum hin aufbaut (**Abbildung 37 (b)**). Aufgrund des flachen Verlaufs der Laplacefunktion am Bindungspfad zwischen C^{Ar} und Si ergibt sich ein Laplacewert am *bcp* nahe Null (**Abbildung 38**). Um die Art der Wechselwirkung besser einordnen zu können sind weitere Untersuchungen notwendig. Als Vergleichsmöglichkeit ist die Verbindung $\text{Ph}^t\text{BuSiH}^+$ **71** quantenchemisch strukturoptimiert und mit QTAIM analysiert worden.

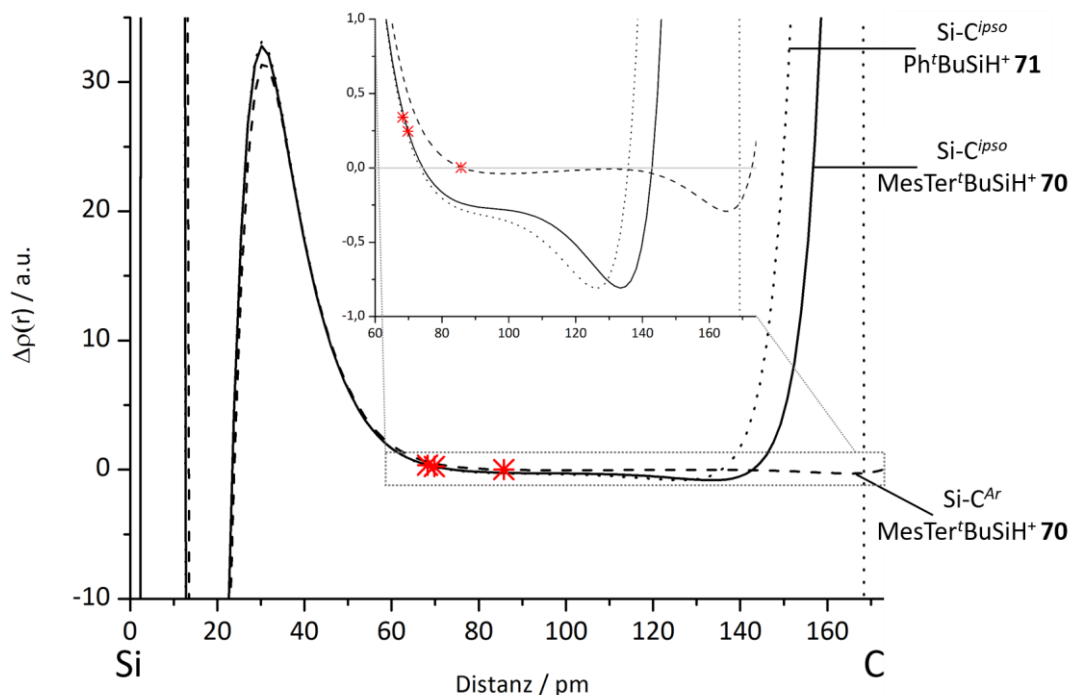


Abbildung 38: Verlauf von $\nabla^2\rho(\vec{r})$ entlang des Si-C^X Bindungspfades. Strukturoptimierungen auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt. $\nabla^2\rho(\vec{r})$ von **70** entlang der Si-C^{Ar} und Si-C^{ipso} Bindung; Bei Vergleichsverbindung **71** entlang der Si-C^{ipso} Bindung. Bindungskritische Punkte sind mit einem roten Stern gekennzeichnet. Die Entfernungen auf den Bindungspfaden zwischen zwei atomkritischen Punkten sind zur einfacheren Einordnung in pm dargestellt, wobei die Laplacewerte [$\nabla^2\rho(\vec{r})$] in atomic units [a.u.] dargestellt sind.

Der Laplacewert am bindungskritischen Punkt der Si-C^{Ar} Bindung von Kation **70** ist nahe Null und zeigt somit wenig Krümmung der Elektronendichte an. Durch den flachen Si-C^{Ar} Verlauf der Laplacefunktion dieses Silylkations **70** lässt sich eine schwächere Wechselwirkung als bei den 2e2c Si-C Bindungen der Vergleichsbindungen ableiten (**Abbildung 38**). Auch die Elektronendichte am bcp der Si-C^{Ar} Bindung von Verbindung **70** ist mit $[\rho(\vec{r})(C^{Ar}-Si)(70) = 0.0599 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$ deutlich geringer als bei den Vergleichsverbindungen (**Tabelle 9**). Die starke Ansammlung von Elektronendichte in der Nähe des C-Atoms zeigt die hohe Polarisierung der Bindung an. An dieser Stelle könnte die Bindung als stark polarisierte Donor-Akzeptor-Bindung eingestuft werden.

Im Vergleich äußert sich dies auch im Wiberg Bond Index. Der WBI von Kation **70** der Si-C^{Ar} Bindung ist mit $[\text{WBI}(\text{Si-C}^{Ar})(70) = 0.30]$ geringer als der WBI der Si-C^{ipso} Bindungen der Verbindungen **69**, **70**, **71** und der Si-C Bindung von Me₃Si-H **14**

(Tabelle 9). Die Ladung am Si von **70** ist mit $[q_{\text{NBO}}(\text{Si})(\mathbf{70}) = +1.76 e]$ gegenüber dem Precursorsilan **69** mit $[q_{\text{NBO}}(\text{Si})(\mathbf{69}) +1.19 e]$ signifikant erhöht. Diese Verbindung ist also auch den arylstabilisierten Silylkationen zuzuordnen.

Tabelle 9: Berechnete Eigenschaften der E-C^x Bindungen in Verbindung **70** und relevanter Bezugsverbindungen. WBI und NBO Ladungen sind einer NBO Analyse entnommen. Berechnete Elektronendichten und Laplacewerte sind einer QTAIM Analyse entnommen.

Bindungstyp	Verbindung	Kernabstand /pm	WBI	NBO Ladung am Si / (a.u.)	$\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)	$\nabla^2\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)
Si-C ^{Ar}	MesTer ^t BuSiH ⁺ 70	219.7	0.30	+1.76	0.0599	+0.0026
Si-C ^{ipso}	MesTer ^t BuSiH ⁺ 70	186.4	0.72	+1.76	0.1228	+0.2457
Si-C ^{ipso}	MesTer ^t BuSiH ₂ 69	190.9	0.77	+1.19	0.1109	+0.2174
Si-C ^{Ar}	MesTer ^t BuSiH ₂ 69	363.6	0.00	+1.19	/	/
Si-C ^{ipso}	Ph ^t BuSiH ⁺ 71	179.5	0.92	+1.78	0.1357	+0.3397
Si-C	Me ₃ SiH 14	187.9	0.84	+1.35	0.1171	+0.2456

Die Elektronendichte am *bcp* der Si-C^{ipso} Bindung bei Silylkation **70** mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si-C}^{\text{ipso}})(\mathbf{70}) = 0.1228 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$ ist gegenüber der Elektronendichte bei dem Precursorsilan **69** am *bcp* mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si-C}^{\text{ipso}})(\mathbf{69}) = 0.1109 (e \cdot \text{bohr}^{-3})]$ signifikant erhöht. Dies spricht für eine stärkere Si-C^{ipso} Bindung in Kation **70**. Interessanterweise zeigt der WBI in **70** mit $[\text{WBI}(\text{Si-C}^{\text{ipso}})(\mathbf{70}) = 0.72]$ einen niedrigeren Wert als im korrespondierendem Silan **69** mit $[\text{WBI}(\text{Si-C}^{\text{ipso}})(\mathbf{69}) = 0.77]$. Eine π -Konjugation zwischen C^{ipso} und Siliciumzentrum ist aufgrund der geometrischen Lage des LUMOs und der π -Donierung eines flankierenden Arylsubstituenten in Kation **70** unwahrscheinlich. Die Abstoßung der Substituenten untereinander ist in trikoordinierten-siliciumzentrierten Molekülen geringer und so verkleinert sich der Si-C^{ipso} Abstand.^[49] Möglicherweise handelt es sich über eine molekülstrukturbedingte Verkleinerung des Si-C^{ipso} Abstandes hinaus um eine erhöhte Coulomb Wechselwirkung. Die NBO Ladungsdifferenz zwischen dem Siliciumatom und dem C^{ipso} des Kations **70** ist mit $[\Delta q_{\text{NBO}}(\text{Si-C}^{\text{ipso}})(\mathbf{70}) = 2.31 e]$ der

NBO Ladungsdifferenz der Vorläuferverbindung **69** zwischen dem Siliciumatom und dem C^{ipso} mit $[\Delta q_{NBO}(Si-C^{ipso})(\mathbf{69}) = 1.65 e]$ deutlich erhöht (**Tabelle 10**). So ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen C^{ipso} und Si anzunehmen, ohne dass sich die Bindungsordnung erhöht.

Tabelle 10: Berechnete Ladungen relevanter Atome des Silylkations **70** und dem korrespondierendem Silan **69**.

Verbindung	NBO Ladung am C^{ipso} / (a.u.)	NBO Ladung am Si / (a.u.)	NBO Ladungsdifferenz / (a.u.)
MesTer ^f BuSiH ⁺ 70	-0.55	+1.76	2.31
MesTer ^f BuSiH ₂ 69	-0.46	+1.19	1.65

NMR Rechnungen ergeben eine theoretische ^{29}Si NMR Resonanz bei $[\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{70}) = 63.3]$. Diese deckt sich exakt mit der experimentell bestimmten. Die Erniedrigung der Koordinationszahl am Siliciumatom äußert sich in der Tieffeldverschiebung des Kations **70** im Vergleich zum Silan **69**. Der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO ist in Silylkation **70** kleiner als in Silan **69** was eine höhere paramagnetische Entschirmung mit sich bringt (**Tabelle 11**).

Der s-Orbitalanteil der Si-H Bindung ist in Silylkation **70** mit 31.15 % höher als im Silan **69** mit 24.55 %. Dies äußert sich in der größeren $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplung des Silylkations **70** von $[^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{70}) = 239.7 \text{ Hz}]$ im Vergleich zur $^1J_{\text{SiH}}$ Kopplung von $[^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{69}) = 192.5 \text{ Hz}]$ in Silan **69**.

Tabelle 11: Ausgewählte NMR und quantenchemische Daten zu Silan **69** und Silyliumborat **70** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. NMR chemische Verschiebungen berechnet mit M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (berechnet)	ΔE HOMO-LUMO / eV	$\delta^1\text{H}$ (Si-H)	$^1J_{\text{SiH}}$ / Hz	s-Orbitalanteil NBO (Si) (Si-H)	$^2J_{\text{SiH}}$ / Hz
Silan 69	-24.9	-28.9	7.5	3.93	192.5	24.55 %	7.5
R ₂ Si-H ⁺ 70	+63.3	+63.3	5.2	4.25	239.7	31.15 %	9.3

Die intramolekulare Stabilisierung und die räumliche Abschirmung des Siliciumzentrums von Kation **70** stellen die Grundlage für den erfolgreichen spektroskopischen Nachweis einer R₂Si-H⁺ Spezies in kondensierter Phase dar.

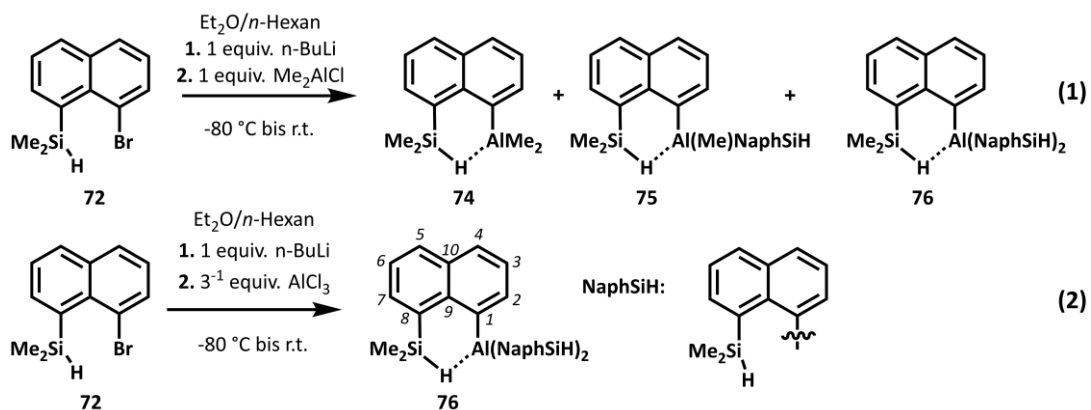
3.4 Ein dreifach Si-H stabilisiertes Aluminiumorganyl

Das Verständnis der Aktivierung von Si-H Bindungen mit Hilfe von Lewis-Säuren ist ein großes Feld aktueller und vergangener Forschung und unter anderem essentiell für Reaktionen wie die Hydrosilylierung.^[6-8, 10, 11, 135, 205-211] Darüber hinaus wird eine R₃Si-H Aktivierung an Lewis-Säuren einer Aktivierung von H₂ als ähnlich angesehen.^[212, 213] Ein tieferes Verständnis für Aktivierungen dieser Art könnte auf vergleichbare Systeme übertragen werden und ein wertvoller Beitrag im Kontext dieser Chemie sein. Dieses Kapitel zeigt eine Verbindung mit einer ungewöhnlichen Koordinationssphäre um ein Aluminiumzentrum, welches durch Si-H Bindungen stabilisiert wird.^[187] Dieses Aluminiumzentrum wird von drei gleichen Naphthylsystemen, die jeweils eine Si-H Funktion enthalten, umgeben. Hierbei ist das Aluminiumzentrum an der *peri*-position zu einer HSiMe₂-Gruppe verankert (1-(Dimethylsilyl)naphthalin = NaphSiH).

3.4.1 Synthese des Tris-(8-dimethylsilylnaphthyl)aluminium Al(NaphSiH)₃

Erste Versuche die Aluminiumverbindung (NaphSiH)AlMe₂ **74** via Lithiierungsreaktion von 1-Brom-8-(dimethylsilyl)-naphthalin **72** (NaphSiHBr) und anschließender Salzmetathese mit ClAlMe₂ **73** zu synthetisieren ergaben Mischungen der drei Verbindungen **74**, **75** und **76** (**Schema 34**, Gl. (1)). Die Si-H Protonen- und Silicium NMR Resonanzen der Verbindungen zeigten unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die Si-H Protonen der Verbindungen zeigten Resonanzen bei [$\delta^1\text{H}(\text{Si-H})(\mathbf{76}) = 6.56$], [$\delta^1\text{H}(\text{Si-H}) = 5.70$] und [$\delta^1\text{H}(\text{Si-H}) = 5.66$]. Die zugehörigen ²⁹Si Resonanzen waren bei [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{76}) = -16.2$] mit [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{76}) = 150.3$ Hz], [$\delta^{29}\text{Si} = -12.8$] mit [$^1J_{\text{SiH}} = 140.0$ Hz] und [$\delta^{29}\text{Si} = -12.9$] mit [$^1J_{\text{SiH}} = 139.6$ Hz] zu finden. Bei den übrigen Signalen handelt es sich um die Verbindungen **74** und **75**, jedoch konnten keine eindeutigen Zuweisungen, aufgrund des geringen und somit nicht signifikanten Unterschiedes, vorgenommen werden.^[214] Es war nicht möglich

diese Mischung in einzelne Produkte zu trennen.^[187, 214] Die Synthesestrategie ausschließlich $(\text{NaphSiH})_3\text{Al}$ **76** herzustellen ist mit gezielter Stöchiometrie von $72/\text{AlCl}_3 = 3/1$ realisiert worden (**Schema 34**, Gl (2)).



Schema 34: Synthese des Tris(8-dimethylsilylnaphthyl)aluminium **76**.

So war es möglich nach fraktionierter Kristallisation die Verbindung **76** aus *abs.* *n*-Hexan in Ausbeuten von rund 18 % herzustellen. Die Kristalle konnten röntgenkristallographisch untersucht werden (**Abbildung 43**).^[214]

3.4.2 NMR- und Strukturstudien zu $\text{Al}(\text{NaphSiH})_3$

Im Protonenspektrum war es möglich mittels geeigneter Korrelationsspektren eine vollständige Zuweisung der Signale vorzunehmen (**Abbildung 39**).

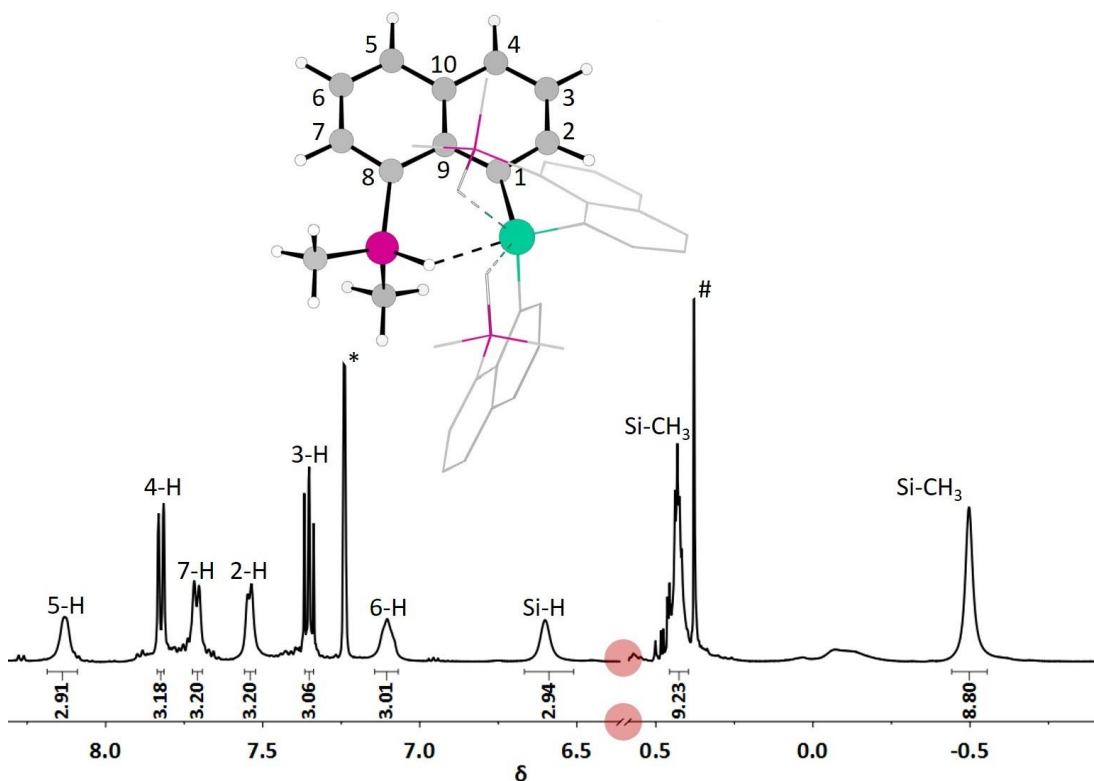


Abbildung 39: ^1H NMR Spektrum (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) von Verbindung **76**. Farbkodierung der Molekülstruktur: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; türkis, Aluminium. Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet. Signifikantes Protonensignal Si-H bei $\delta^1\text{H} = 6.56$. *Schliff fett; $^*\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$.

So findet sich hier die signifikante Resonanz der Si-H Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $[\delta^1\text{H}(\text{Si-H})(\mathbf{76}) = 6.56]$. Die Multiplizität lässt sich nicht aufschlüsseln, da die Form des Signals stark verbreitert ist (Breite bei halber Signalintensität ca. 20 Hz bei 305 K). Durch die Orientierung der Si-H Protonen zum Aluminiumzentrum sind diese vom Quadrupolmoment des Aluminiums beeinflusst, was zu der Veränderung der Signalform führt.^[215, 216] Die Si-H chemische Verschiebung des Protons ist gegenüber dem HNaphSiH **77** um $[\Delta\delta^1\text{H}(\mathbf{76}-\mathbf{77}) = 1.49]$ ins Tieffeld verschoben (**Abbildung 40**). Neben der ungewöhnlichen Tieffeldverschiebung ist eine Verkleinerung der $[^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{76}) = 150.3 \text{ Hz}]$ Kopplung

gegenüber der Vergleichsverbindung **77** mit [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{77}) = 188.3 \text{ Hz}$] bzw. dem Bromnaphthylsilan **72** mit [$^1J_{\text{SiH}}(\mathbf{72}) = 198.6 \text{ Hz}$] zu verzeichnen (**Abbildung 40**). Dies geht mit einer fortgeschrittenen Aktivierung/Schwächung der Si-H Bindung einher.^[51, 217]

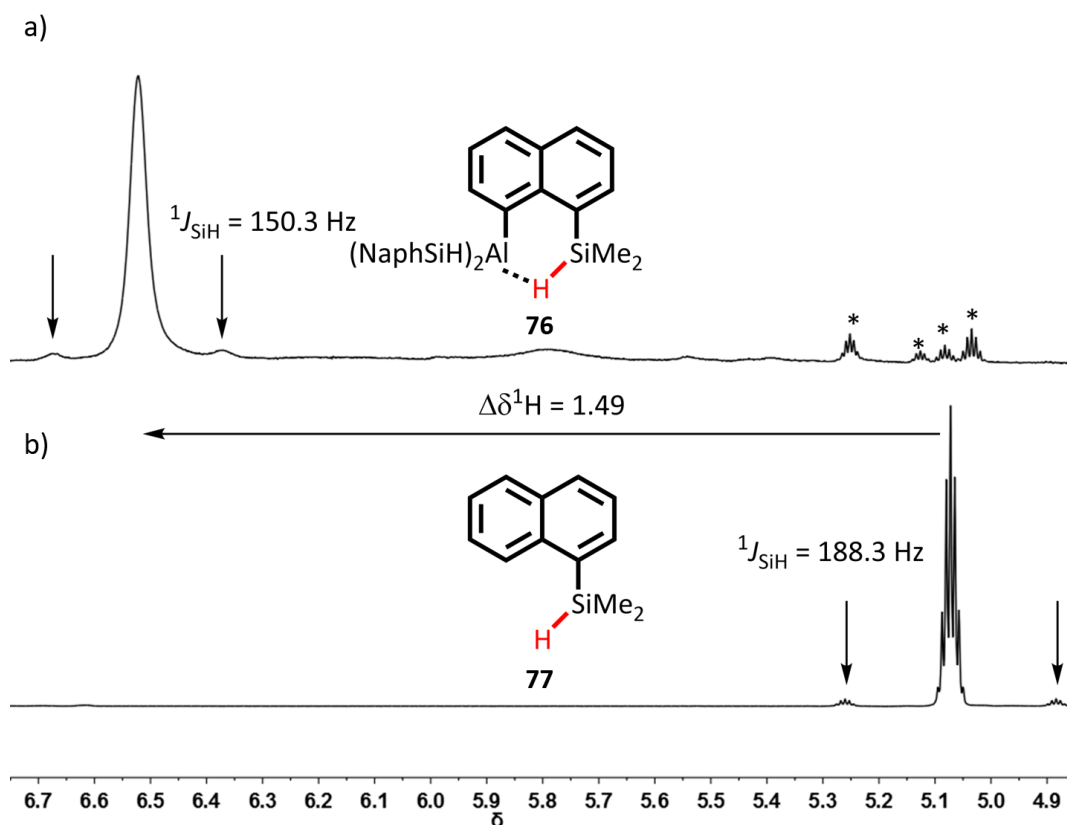


Abbildung 40: Ausschnitte der ^1H NMR Spektren (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) a) von Silylnaphthylalan **76** und b) von Verbindung **77**. a) $\delta^1\text{H}(\mathbf{76}) = 6.56$; b) $\delta^1\text{H}(\mathbf{77}) = 5.07$ (*geringe Verunreinigungen).

Die Protonen der CH_3 Gruppen am Siliciumatom des Silylnaphthylalans **76** spalten in zwei magnetisch unterschiedliche Resonanzen auf [$\delta^1\text{H}(\text{Si-CH}_3)(\mathbf{76}) = -0.54$; $\delta^1\text{H}(\text{Si-CH}_3)(\mathbf{76}) = 0.38 - 0.42$]. Dies rührt von der eingeschränkten Rotation um die Si-(C-8) Bindung her. Die aromatischen Protonen sind im typischen Verschiebungsbereich für diese Verbindungen zu finden.^[51] Darüber hinaus zeigt die Integration der Signale die erwarteten Verhältnisse an (**Abbildung 39**).

Das ^{29}Si NMR Spektrum weist eine Resonanz bei [$\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{76}) = -16.2$] auf (**Abbildung 41**). Die ^{29}Si NMR Resonanz liegt somit zwischen der von Verbindung **77** mit

$[\delta^{29}\text{Si}(77) = -19.7]$ und der von Verbindung **72** mit $[\delta^{29}\text{Si}(72) = -13.3]$. In **Tabelle 12** sind einige ausgewählte NMR Daten zur Verbindung **76** und relevanter Vergleichsverbindungen zu finden.

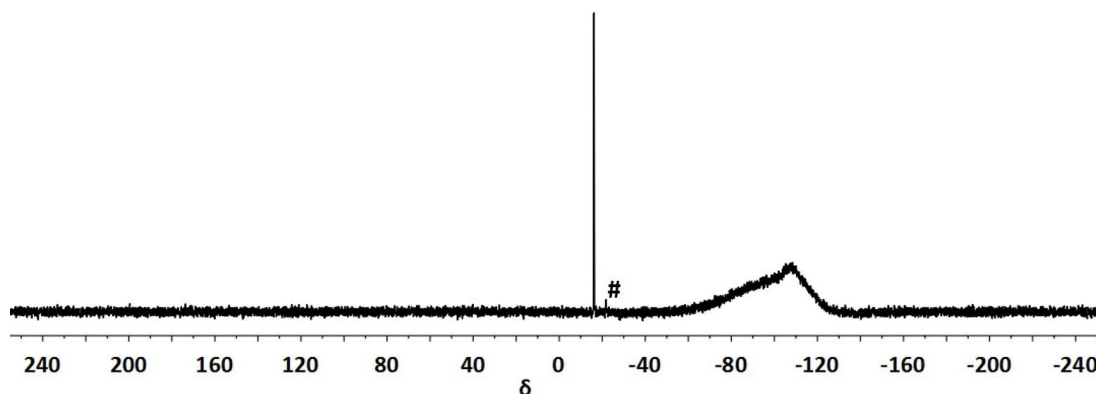


Abbildung 41: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) von Silylnaphthylalan **76**; $\delta^{29}\text{Si}(76) = -16.2$. #Schliff fett.

Tabelle 12: Ausgewählte NMR Daten der Verbindung **76** im Vergleich zu **77** und **72**.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ /ppm	$\delta^1\text{H}$ (Si-H) /ppm	$\delta^1\text{H}$ (Si-CH ₃) /ppm	$^1J_{\text{SiH}}$ /Hz
Al(NaphSi) ₃ 76	-16.2	6.56	-0.54 / 0.38 - 0.42	150.3
HNaphSiH 77	-19.7	5.07	0.40	188.3
NaphSiHBr 72	-13.3	5.52	0.66	198.6

Im Infrarotspektrum ist eine leicht bathochrome Verschiebung der asymmetrischen Streckschwingung der Si-H Gruppen von Verbindung **76** im Vergleich zur Streckschwingung der Si-H Gruppe in Naphthylsilan **77** auszumachen ($[\Delta\tilde{\nu}(77-76) = 14 \text{ cm}^{-1}]$, **Abbildung 42**). Die Wellenzahlen der asymmetrischen Si-H Streckschwingungen der Verbindungen **77** und **76** finden sich bei $[\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Si-H})(77) = 2116 \text{ cm}^{-1}]$ bzw. $[\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Si-H})(76) = 2102 \text{ cm}^{-1}]$.

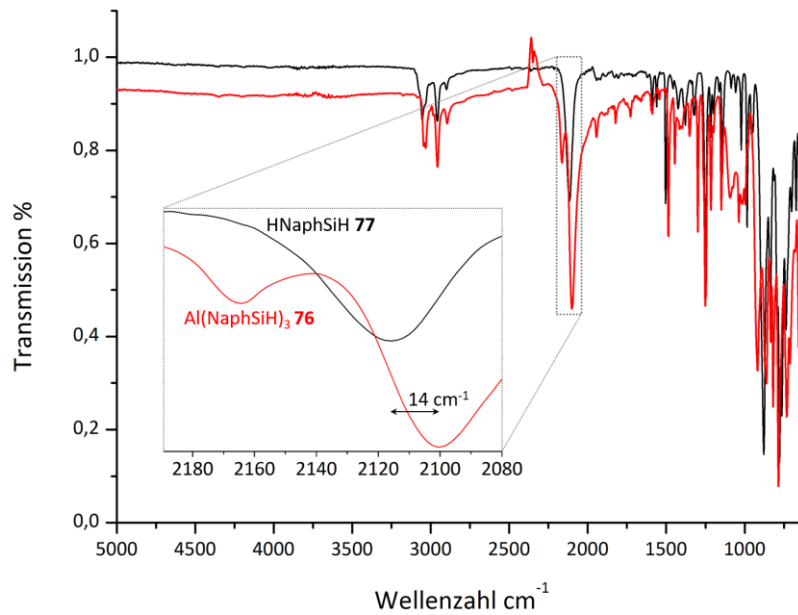


Abbildung 42: Infrarotspektren (ATR, 293 K) von: Verbindungen 76 (rot) und 77 (schwarz).

Über die NMR und IR Studien hinaus konnte die Molekülstruktur über Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Verbindung 76 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen. Die Verbindung kristallisiert Lösungsmittelfrei aus Diethylether (Abbildung 43).^[214]

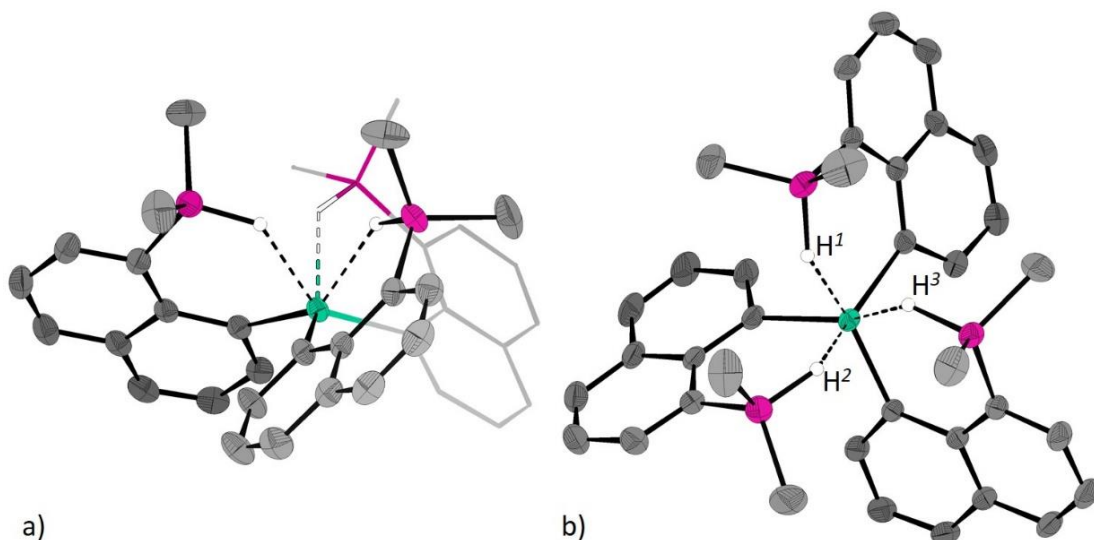


Abbildung 43: Molekülstruktur von Silylnaphthylalan 76 (Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet, thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kristall, das Molekül besitzt angenähert C_3 -Symmetrie): (a) Sicht orthogonal zur molekularen C_3 -Achse durch das zentrale Aluminiumatom; (b) Sicht entlang der C_3 -Achse. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; türkis, Aluminium. Relevante Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°]: Si- C^{ipso} : 186.09(16)–186.58(16); Si-Al: 331.13(6)–332.54(7); Al- C^{ipso} : 198.79(16)–198.92(16); Si-H: 141(2)–144(2); Al-H: 215(2)–218(2). Si-H-Al: 132(1)–134(1).

Aufgrund der hohen Qualität der XRD Daten war es möglich die Position der verbrückenden H-Atome zu verfeinern.

Die C^{ipso} -Atome des Aluminiumzentrums der Naphthylsubstituenten und das Aluminiumatom bilden eine trigonale Pyramide. Das Aluminiumatom ist mit $[d(\text{Al}-C^{ipso}_3)(\mathbf{76}) = 54.6 \text{ pm}]$ über der Ebene, die durch die drei C^{ipso} -Atome aufgespannt wird, positioniert (**Abbildung 43**). Durch die Si-H Kontakte ist die Koordinationssphäre des Aluminiumatoms vervollständigt. Die Si-Al Abstände mit $[d_n(\text{Al}-\text{Si})(\mathbf{76}) = 331.1-332.2 \text{ pm}]$ liegen deutlich innerhalb der Summe von der Waals Radii $[\Sigma \text{vdW}(\text{Si}/\text{Al}) = 394 \text{ pm}]$.^[100] Nicht nur die NMR Daten legen eine $[\text{Al}\cdots\text{H}-\text{Si}]$ Wechselwirkung nahe, sondern dies zeigt sich auch in der Koordinationssphäre um das Aluminiumatom. Die drei Wasserstoffatome der Silylgruppen sind in Richtung des Aluminiumatoms orientiert und bilden mit den C^{ipso} -Atomen des Aluminiumzentrums eine trigonal antiprismatische Koordinationssphäre um das Aluminiumatom (**Abbildung 43 (b)**). Die $\text{Al}\cdots\text{HSiMe}_2\text{R}$ Abstände befinden sich mit $[d_n(\text{Al}\cdots\text{H}) = 215-218 \text{ pm}]$ ebenfalls innerhalb der Summe der van der Waals Radii $[\Sigma \text{vdW}(\text{Al}/\text{H}) = 294 \text{ pm}]$.^[100] Der Abstand der durch die Ebene der $\text{H}^{1,2,3}$ -Atome aufgespannt wird hat einen Abstand von $[d(\text{Al}-\text{H}^{1,2,3})(\mathbf{76}) = 175.5 \text{ pm}]$ zum Aluminiumzentrum. Die Lagebeziehung der Ebenen aufgespannt durch die C^{ipso} Atome und die $\text{H}^{1,2,3}$ Atome ist mit einem Schnittwinkel $[\angle \Phi(C^{ipso}_3/\text{H}^{1,2,3}) = 1.0^\circ]$ nahezu parallel. Diese Koordinationssphäre ist für eine Organo-Aluminium(III)verbindung einzigartig, auch wenn oktaedrische Koordinationpolyeder weitestgehend bekannt sind.

Obwohl die Aktivierung der Si-H Bindung eindeutig nachgewiesen werden kann waren die Versuche zur Hydrodefluorierung und Aktivierung von CO_2 erfolglos.^[214] Versuche zur Hydrodefluorierung wurden unter Standardbedingungen (4.5 mmol *n*-Fluordekan, 3 mL Triethylsilan **3**, 2.5 mol% $\text{Al}(\text{NaphSiH})_3$ **76**)^[51,214] durchgeführt und es wurde keine Reaktion beobachtet. Darüber hinaus war ebenfalls keine Reaktion mit CO_2 ($p(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ mPa}$) bei unterschiedlichen Bedingungen (Erhöhung der Reaktionszeit und Temperatur) zu beobachten.

Gründe für die geringe Reaktivität sind in der Struktur zu finden. Das Lewis-Säurezentrum ist durch die Koordinationssphäre abgeschirmt und durch die eingeschränkte Rotation um die Al-C^{ipso} Bindung schwer zugänglich. Die intramolekulare Fixierung der Si-H Bindungen schränkt die Flexibilität des Systems stark ein. Dennoch handelt es sich um eine Aktivierung der Si-H Bindung. Aufgrund der beschriebenen Reaktivitäten des Komplexes **38a** durch die Arbeitsgruppe um E. Y.-X. Chen war eine nähere Untersuchung der Natur dieser Aktivierung im Unterschied durch quantenchemische Methoden notwendig.^[7,8]

3.4.3 Quantenchemische Studien zu $\text{Al}(\text{NaphSiH})_3$

Um die genaue Bindungssituation in Verbindung **76** beschreiben zu können ist diese mit der Verbindung **77**, dem Komplex **38a**, dem hydridverbrückten Silylkation **35** und Silylnaphthylalan **74** quantenchemisch verglichen worden (**Abbildung 45**).^[50,51]

Die berechnete Struktur des Moleküls **76** ist in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten (**Abbildung 44**). So fokussiert sich hier die Diskussion ausschließlich auf den Vergleich der auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau berechneten Strukturen (**Abbildung 44**).

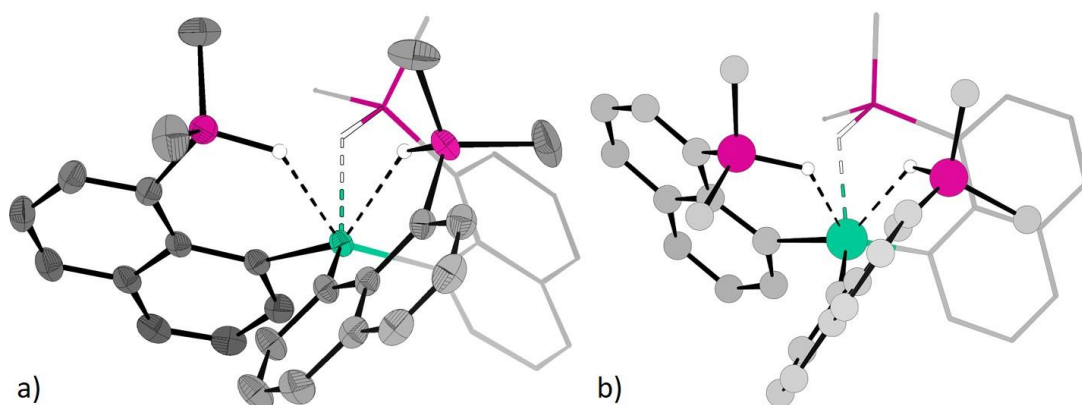


Abbildung 44: (a) Molekülstruktur der Verbindung **76** (Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kristall); (b) Berechnete Molekülstruktur der Verbindung **76** auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau. (b) Relevante Bindungslängen [berechnet] [pm], Bindungswinkel [berechnet] [°]: Si-C^{ipso}: 186.09(16)–186.58(16) [188.0]; Si-Al: 331.13(6)–332.54(7) [326.1]; Al-C^{ipso}: 198.79(16)–198.92(16) [199.4]; Si-H: 141(2)–144(2) [149.2]; Al-H: 215(2)–218(2) [217.7]. Si-H-Al: 132(1)–134(1) [124.4]. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; türkis, Aluminium.

Die berechneten Bindungslängen und Winkel weisen nur geringe Abweichungen auf. Damit ist von einer guten theoretischen Beschreibung der Bindungsverhältnisse auszugehen. Die experimentell bestimmten Si-Al Abstände betragen im Mittel etwa [$d(\text{Si-Al})(\mathbf{76}) = 332 \text{ pm}$]. Dies zeigt zur berechneten Struktur eine Abweichung von unter 2 %. Die Si-H Abstände sind mit einer Abweichung von unter 5 % beschrieben und die Al-H Abstände sind berechnet mit etwa [$d(\text{Al-H})(\mathbf{76}) = 218 \text{ pm}$] sehr gut dargestellt.

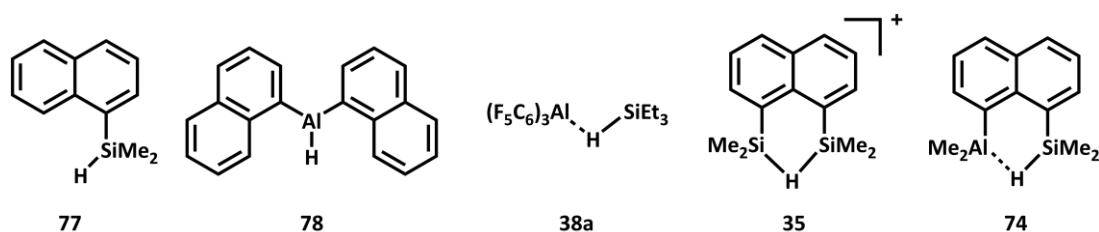


Abbildung 45: Übersicht der relevanten berechneten Vergleichsverbindungen zur quantenchemischen Analyse. Alle Berechnungen der Molekülstrukturen sind auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt worden.

Als Ankerpunkte für den Fortschritt der Aktivierung der Si-H Bindung bzw. den Fortschritt der Ausbildung einer Bindung zum Aluminium sind die Si-H Bindung der Verbindung **77** bzw. die Al-H Bindung der Aluminiumverbindung **78** herangezogen worden. Für die berechneten Strukturen von Silylnaphthylalan **74**, Komplex **38a**, Kation **35** und Verbindung **76** werden gewinkelte Si-H...E (E = Si, Al) Verbrückungen vorhergesagt. Darüber hinaus sind die Si-H Bindungen gegenüber einer berechneten Si-H Bindung mit $[d(\text{Si-H})(\mathbf{77}) = 148.6 \text{ pm}]$ verlängert. Die Verlängerung der Si-H Bindung bei Silylnaphthylalan **76** fällt mit weniger als 1 % gering aus. Hingegen ist eine deutliche Änderung der Si-H Bindungslänge bei der Verbindung **74**, dem Komplex **38a** und Kation **35** mit etwa 3 %, 4 % und für das Kation mit 9 % zu verzeichnen. Die Al-H Abstände der Verbindungen **76**, **74** und Komplex **38a** sind mit etwa $[d(\text{Al-H})(\mathbf{76}, \mathbf{74}, \mathbf{38a}) = 218 \text{ pm} - 177 \text{ pm}]$ um etwa 38 %, 21 % und 12 % größer als in der Vergleichsverbindung **78** mit $[d(\text{Al-H})(\mathbf{78}) = 158 \text{ pm}]$ (**Tabelle 13**). Allerdings sind diese Abstände noch deutlich unterhalb der Summe der van der Waals Radii $[\Sigma\text{vdW}(\text{Al/H}) = 294 \text{ pm}]$.^[100]

QTAIM Analysen zeigen in den Verbindungen **76** und Komplex **38a** in der topologischen Übersicht der Laplacewerte eine deutliche Ausprägung der Ladungsflussdichte in Richtung des Aluminiumzentrums (**Abbildung 46**). Folgend ist die Laplacetopologie der Vergleichsverbindungen zu sehen (**Abbildung 46**).

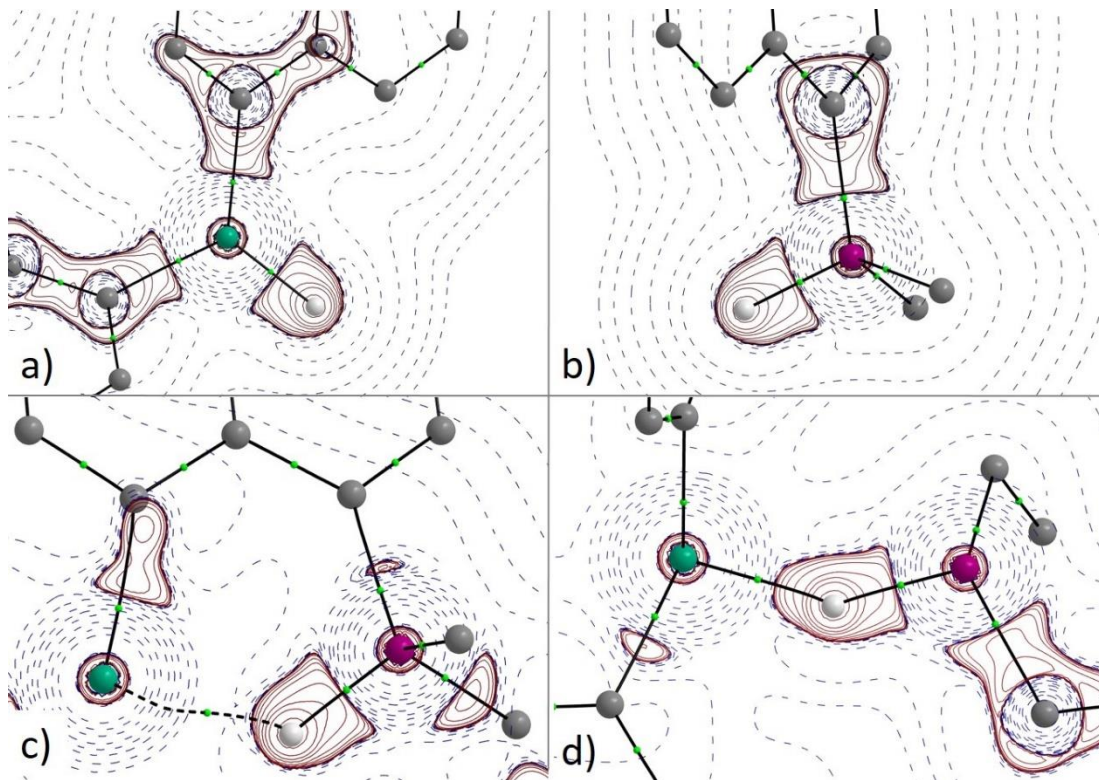


Abbildung 46: Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der (a) C^{ipso} -Al-H Ebene von **78**; (b) C^{ipso} -Si-H Ebene von **77**; (c) Al-H-Si Ebene von **76** und (d) Al-H-Si Ebene von Komplex **38a**. Die Pfade maximaler Elektronendichte zwischen zwei atomkritischen Punkten sind als schwarze Linien dargestellt und repräsentieren die Bindungspfade und in (c) zwischen Al-H ist der Bindungspfad als gestrichelte schwarze Linie dargestellt. Die Bindungskritischen Punkte (*bcps*) sind als grüne Kugeln verdeutlicht. Rote Konturlinien zeigen lokale Ladungsakkumulation [$\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$] und blaue gestrichelte Linien zeigen lokale Ladungsverarmung [$\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$] an. Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; türkis, Aluminium.

In beiden Fällen für Verbindung **76** und Komplex **38a** sind Bindungspfade zwischen dem H-Atom und dem Aluminiumatom zu finden. Die Bindungskritischen Punkte sind mit (*bcp*) [$\rho(\vec{r})(\text{Al-H})(\mathbf{38a}) = 0.0405 (e \cdot \text{bohr}^{-3})$] und [$\nabla^2\rho(\vec{r})(\text{Al-H})(\mathbf{38a}) = +0.1362 (e \cdot \text{bohr}^{-5})$] für Komplex **38a** und für Verbindung **76** mit [$\rho(\vec{r})(\text{Al-H})(\mathbf{76}) = 0.0208 (e \cdot \text{bohr}^{-3})$] und [$\nabla^2\rho(\vec{r})(\text{Al-H})(\mathbf{76}) = +0.0298 (e \cdot \text{bohr}^{-5})$] fixiert. Da der Verlauf der Laplacefunktion zwischen Al-H sehr flach ist, ist der Vergleich anhand der Elektronendichten am *bcp* aussagekräftiger. Die Elektronendichte am *bcp* ist in dem Komplex **38a** deutlich höher als die Elektronendichte am *bcp* von Silylnaphthylalan **76**. Diese sind allerdings erwartungsgemäß unterhalb der Elektronendichte der Al-H $2e-2c$ Bindung von Verbindung **78** mit [$\rho(\vec{r})(\text{Al-H})(\mathbf{78}) = 0.0814 (e \cdot \text{bohr}^{-3})$].

Unterschiede zeigen bezüglich des Komplexes **38a** eine stärkere Wechselwirkung der Si-H Bindung mit dem Aluminiumatom an als bei Verbindung **76** (**Tabelle 13**).

Um die Aktivierung der Si-H Bindung einordnen zu können ist ebenfalls die Betrachtung der Elektronendichte selbst am *bcp* heranzuziehen. Hier eröffnet sich ein komplementäres Bild. Die Elektronendichte am *bcp* ist in beiden Fällen kleiner als die Elektronendichte der Si-H Bindung der Vergleichsverbindung **77** mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si-H})(\mathbf{77}) = 0.1184 \text{ (e} \cdot \text{bohr}^{-3})]$. In dem Komplex **38a** ist die Elektronendichte am *bcp* mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si-H})(\mathbf{38a}) = 0.0905 \text{ (e} \cdot \text{bohr}^{-3})]$ gegenüber der Vergleichsverbindung **77** herabgesetzt und auch deutlich geringer als in Verbindung **76** mit $[\rho(\vec{r})(\text{Si-H})(\mathbf{76}) = 0.1126 \text{ (e} \cdot \text{bohr}^{-3})]$ (**Tabelle 13**).

NBO Rechnungen bieten eine ergänzende Analyse. Vergleicht man die Wiberg Bindungs Indices der Al-H Bindungen der Verbindung **76**, des Komplexes **38a** und der Verbindung **78** so zeigt sich in dieser Reihe eine Erhöhung der Bindungsordnung $[\text{WBI}(\text{Al-H})(\mathbf{76}) = 0.10; \text{WBI}(\text{Al-H})(\mathbf{38a}) = 0.24; \text{WBI}(\text{Al-H})(\mathbf{78}) = 0.81]$. Die Wechselwirkung in dem Komplex **38a** ist deutlich höher als in Verbindung **76**. Die Wechselwirkung nähert sich einer *2e-3c* Bindung.

Der WBI der Si-H Bindungen zeigt den vorhergehenden Untersuchungen entsprechend eine Verringerung der Bindungsordnung innerhalb der erwarteten Abfolge (**77** > **76** > **74** > **38a** > **35**). Folglich steigt die NBO Ladung am Siliciumatom monoton in dieser Reihe (**Tabelle 13**).

Tabelle 13: Berechnete Eigenschaften der E-H Bindungen in Verbindung **76** und relevanter Bezugsverbindungen. WBI und NBO Ladungen sind gemäß einer NBO Analyse entnommen. Berechnete Elektronendichten und Laplacewerte sind einer QTAIM Analyse entnommen.

Bindungstyp	Verbindung	Kernabstand Si-H / pm	WBI	NBO Ladung am Si / (a.u.)	$\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)	$\nabla^2\rho(\vec{r})$ am <i>bcp</i> / (a.u.)	$\tilde{\nu}_{\text{as}}$ Si-H / cm^{-1}
Si-H	HNaphSiH 77	148.6	0.92	+1.37	0.1184	+0.2452	2204
	Al(NaphSiH) ₃ 76	149.2	0.78	+1.50	0.1126	+0.2514	2173
	Me ₂ AlNaphSiH 74	152.2	0.72	+1.50	0.1033	+0.2292	2059
	Komplex 38a	154.5	0.60	+1.69	0.0905	+0.1998	2126
	Kation 35	162.4	0.42	+1.73	0.0756	+0.1164	1934
Al-H	(Naph) ₂ Al-H 78	158.0	0.81		0.0812	+0.2738	
	Komplex 38a	177.2	0.24		0.0405	+0.1362	
	Me ₂ AlNaphSiH 74	190.7	0.17		0.0288	+0.0838	
	Al(NaphSiH) ₃ 76	217.7	0.10		0.0208	+0.0298	

Die ungewöhnliche Struktur der Verbindung **76** ließ auf eine mögliche Anwendung in Reaktionen wie Hydrosilylierung, oder Hydrodefluorierung hoffen.^[4, 6-8, 10, 11, 50, 135, 205-211] Dennoch zeigte sich keinerlei Aktivität in dieser Hinsicht. Die Publikationen von E. Y.-X. Chen et. al. zeigten eindrucksvoll, welches Potential aus einer Kombination [Si-H...Al] zu schöpfen ist. Der vielseitig einsetzbare Komplex **38a** weist sowohl signifikante Unterschiede in der Si-H Bindungssituation als auch komplementär in der Al-H Bindung zu der Verbindung **76** auf. Die Wechselwirkung zwischen dem Aluminiumatom und der Si-H Bindung ist in Komplex **38a** deutlich stärker als in der Verbindung **76**.

Aus den hier beschriebenen Arbeiten lässt sich ableiten, dass ein gewisser Grad an Bindungsaktivierung in der Silankomponente vorangehen muss, um diese funktionelle Gruppe in verschiedensten Reaktionen direkt nutzen zu können. Entscheidend sind hier die herabgesetzte Si-H Bindungsordnung und Bindungsstärke, sowie die Ausprägung der Ladungsakkumulation in Richtung des Lewis-Zentrums. Erst wenn das hydridische Ladungsfeld einer Si-H Bindung stark in Richtung eines Akzeptorzentrums gekrümmt wird ist ein silyliumionartiges

| Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsverhalten zu erwarten. In Verbindung **76** ist darüber hinaus durch die Abschirmung des Lewis-Säurezentrum dieses für Reaktionspartner schwer zugänglich und die Si-H Bindungen nicht adressierbar.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Lewis-Säuren wie das Boran **1** oder das Aluminium-Analogon **2** wurden gerade in den letzten Jahrzehnten intensiv in katalytischen Reaktionen genutzt.^[5-7, 12, 14, 103, 134, 209, 218, 219] Im Konzept der Frustrierten Lewis Paare (FLP) spielen elektronenarme Borane eine zentrale Rolle.^[101-103] Isolobal zu solchen Verbindungen sind freie Silyliumionen.^[49] 2013 wurden durch die Arbeitsgruppe um T. Müller Frustrierte Lewis Paare auf solchen siliciumbasierten Lewis-Säuren in Gegenwart von Phosphanen vorgestellt.^[49] Dadurch wurde das Feld der FLP Chemie um eine wesentliche Komponente erweitert. Wie auch schon 2010 von D. W. Stephan und G. Erker in einem Review festgehalten, ist eine Mindest-Acidität und Mindest-Basizität in solchen Systemen notwendig. Bis zu den hier beschriebenen Arbeiten ist allerdings noch keine präparativ durchgeführte elementübergreifende Aciditätseinordnung von solchen Verbindungen vorgenommen worden. In dieser Arbeit konnte mithilfe der Gutmann-Beckett-Methode eine solche Einordnung vorgenommen und unterstützend durch Anwendung quantenchemischer Berechnungen auf Kohärenz bestätigt werden.^[3, 17, 68, 69] Es wurden freie Silyliumionen mit den Phosphanoxiden **15a** und **15b** zu den entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukten umgesetzt und die relative ³¹P NMR Entschirmung anhand des ³¹P NMR chemischen Verschiebungsunterschiedes des Adduktes gegenüber dem ³¹P NMR chemischen Verschiebungswert des freien Phosphanoxides ermittelt. Diese Methode ist nicht elementgebunden und es ist so möglich die enorme Lewis-Acidität von Silyliumionen im Vergleich zu vielen anderen untersuchten Lewis-Säuren darzulegen. Um die Kohärenz dieser Untersuchungsmethoden zu bestätigen sind lineare Korrelationen der Hydrid- bzw. Fluoridaffinität und der Lage des LUMOs zu den Akzeptorzahlen festgestellt worden (**Kapitel 3.1.3 Abbildung 16** und **Abbildung 17**).

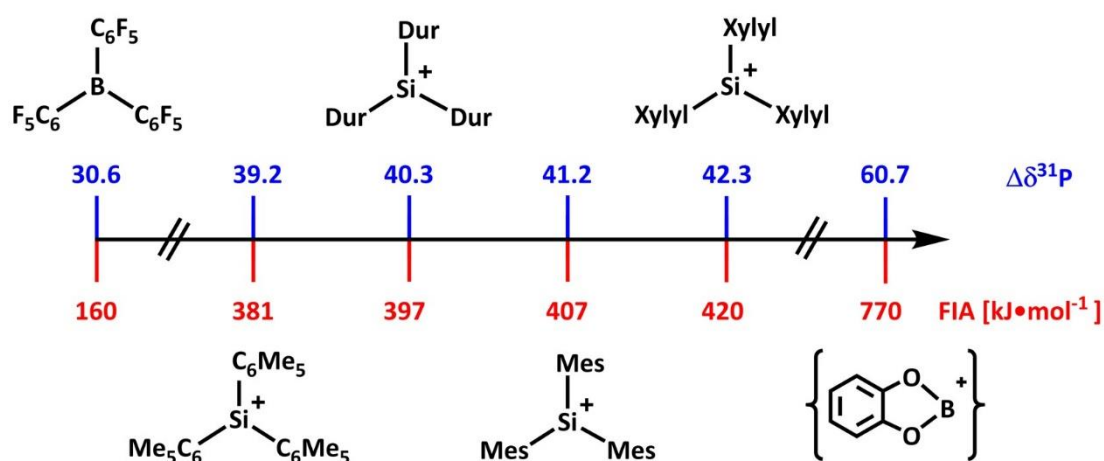


Abbildung 47: Relative Einordnung der Silyliumionen ($(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}^+$ - $\text{Xylyl}_3\text{Si}^+$) anhand der AN($\Delta\delta^{31P}$) und FIA.

In **Abbildung 47** ist die enorme Lewis-Acidität der freien Silyliumionen gegenüber dem Boran **1** eingeordnet. Nur durch das Boriniumion **17** wird die Lewis-Acidität übertroffen. Die Methode lässt sich allerdings nicht auf intramolekular oder intermolekular stabilisierte Silyliumionen übertragen. Beispielsweise das Tipp_3Si^+ **6e** fügt sich nicht in die Korrelationen ein. Durch $[\text{Si}\cdots\text{H}-\text{C}]$ agostische Wechselwirkung wird die Lewis-Acidität in solchen Silylkationen herabgesetzt. Dieser Effekt spielt in den korrespondierenden Addukten mit den Phosphanoxiden keine Rolle. So stellt sich die Lewis-Acidität präparativ ermittelt ohne $[\text{Si}\cdots\text{H}-\text{C}]$ Stabilisierung dar. Künftig könnte diese Methode auf weitere freie Silyliumionen angewendet werden und so ein breiteres Spektrum der Einordnung ihrer Lewis-Acidität erstellt werden.

In der Vergangenheit sind in Bezug auf die Aktivierung kleiner Moleküle in FLPs mechanistisch unterschiedliche Ansätze diskutiert worden. Neben den vorgeschlagenen Mechanismen von Pápai und Grimme ist ein Mechanismus basierend auf einem Eielektronentransfer, also sich zunächst bildender Radikalpaare, Grundlage der aktuellen Überlegungen.^[95, 96, 106] In diesem Kontext ist das Reaktionsverhalten solcher Silyliumionen Ar_3Si^+ gegenüber triarylsubstituierter Phosphane Ar_3P untersucht worden. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass es durchaus in Mischungen von Silyliumion **6a** mit den Phosphanen **32a-c** zu

$\text{Ar}_3\text{Si}^\bullet/\text{Ar}_3\text{P}^{\bullet+}$ Paaren kommen kann. Allerdings sind Triarylsilylradikale sehr reaktiv und konnten nicht nachgewiesen werden. Hingegen konnte eine solche Einelektronenübertragungsreaktion ebenfalls in einer Mischung des Kations **4** mit dem Phosphan **32b** gezeigt werden. Und darüber hinaus konnte das Radikal **4**[•] ESR spektroskopisch erfasst werden (**Abbildung 48**).

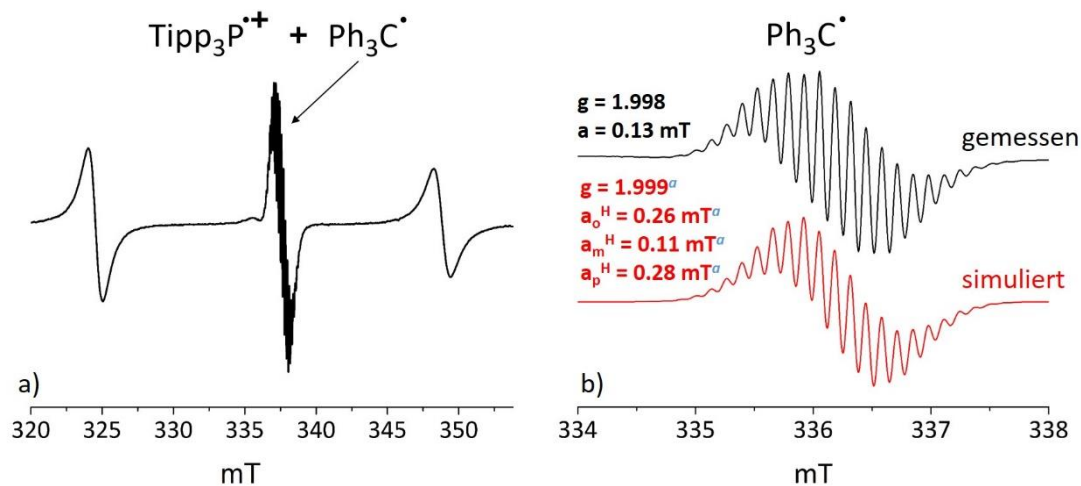


Abbildung 48: (a) ESR Spektrum der apolaren Phase der Reaktionsmischung aus Salz **4** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Phosphan **32b** bei r.t. in C_6D_6 . (b) Detailansicht des ESR Spektrums der apolaren Phase mit simuliertem Spektrum für das Tritylradikal **4**[•]; ^aSpektrum simuliert mit den Daten aus Lit.^[180].

Dies untermauert die Annahme, dass auch in den Silyliumion/Phosphan Mischungen das Elektron auf das Silyliumion übertragen wird. Ein Mechanismus basierend auf prägeformten Radikalpaaren ist zumindest im Kontext der Silyliumion/Phosphan FLP Chemie denkbar und sollte künftig in diesem Bereich Berücksichtigung finden. Gerade aufgrund der hohen Lewis-Acidität von Silyliumionen und Silylkationen ist es bisher nicht gelungen sekundäre Silylkationen in kondensierter Phase nachzuweisen.^[55-59] Allerdings ist es essentiell für das Verständnis von Reaktionsmechanismen, in denen solche Verbindungen postuliert werden, einen Nachweis für die Existenz solcher Spezies zu erbringen.^[48, 53, 140] In dieser Arbeit ist es gelungen ein sekundäres Silylkation **70** bei tiefen Temperaturen und zeitweilig bei moderaten Temperaturen in kondensierter Phase NMR spektroskopisch zu erfassen (**Abbildung 49**).

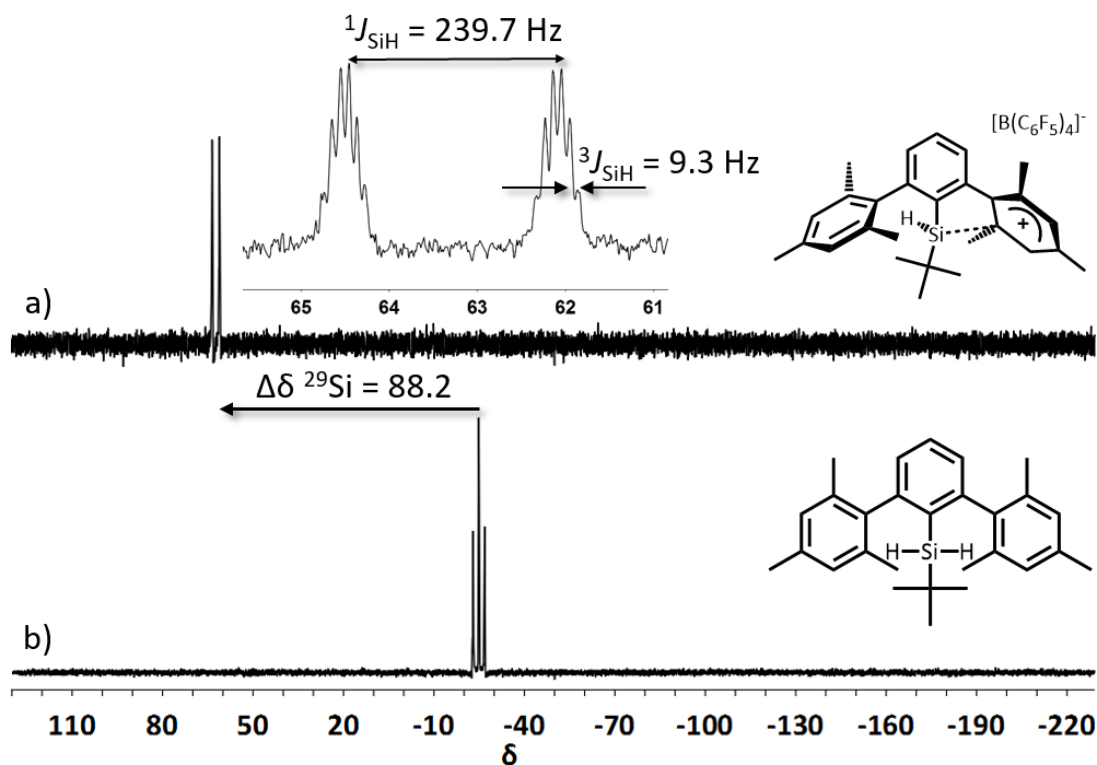


Abbildung 49: (a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 305.0 K, $D_3=D_4=0.001$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{70}) = 63.3$; (b) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt, 99.31 MHz, 297.0 K, $D_3=D_4=0.001$ sek, C_6D_6) $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{69}) = -24.9$.

Die Generierung einer solchen Spezies bestätigt den Ablauf der postulierten Mechanismen über sekundäre Silylkationen als Intermediat. Anhand entsprechender protonengekoppelter NMR-Experimente ist es möglich das Strukturmotiv der Verbindung **70** einwandfrei nachzuweisen. Das ^{29}Si INEPT NMR Spektrum (protonengekoppelt) zeigt eine deutliche Dublettstruktur und eine Änderung der ^{29}Si chemischen Verschiebung von $[\Delta\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{70-69}) = 88.2]$ gegenüber der Precursorverbindung **69** ins Tieffeld (**Abbildung 49**). Dies geht mit der Erniedrigung der Koordinationszahl am Siliciumzentrum einher. Zudem ist der Verschiebungsbereich für arylstabilisierte Silylkationen zu erwarten.^[36]

Die Aktivierung einer Si-H Funktionalität ist in Reaktionen wie die Hydrosilylierung zwingend notwendig.^[220, 221] Da jüngst durch E. Y.-X. Chen und Mitarbeiter anhand einer Lewis-aciden Aluminiumverbindung in Gegenwart von $\text{Et}_3\text{Si-H}$ **3** unter anderem Reaktionen wie die Hydrosilylierung gezeigt werden konnte, lag es nahe ein

ähnliches Strukturmotiv mit intramolekularer $[R_3SiH \cdots AlR_3]$ Wechselwirkung zu realisieren. In dieser Arbeit ist es gelungen anhand von Verbindung **76** eine solche Spezies zu synthetisieren und charakterisieren. Das Lewis-acide Zentrum ist intramolekular von drei Si-H Einheiten koordiniert und zeigt eine leichte Aktivierung der Si-H Bindung durch das Lewis-acide Aluminiumzentrum (**Abbildung 50**).

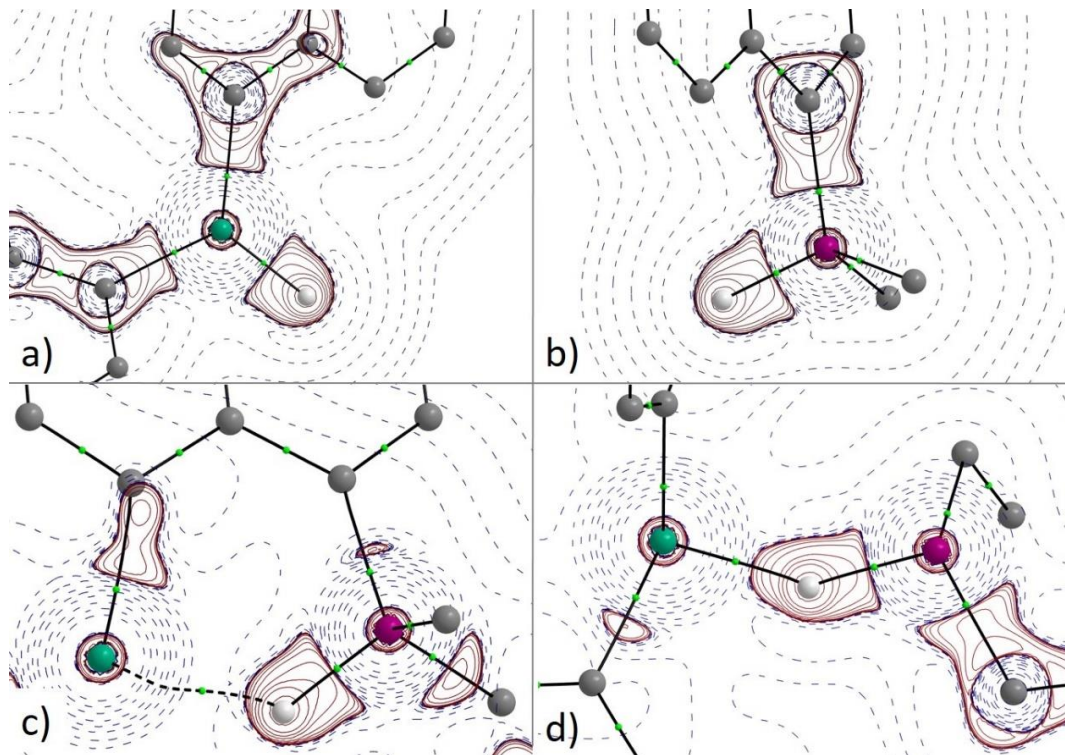


Abbildung 50: Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, in der (a) C^{ipso} -Al-H Ebene von **78**; (b) C^{ipso} -Si-H Ebene von **77**; (c) Al-H-Si Ebene von **76** und (d) Al-H-Si Ebene von Komplex **38a**. Die Pfade maximaler Elektronendichte zwischen zwei atomkritischen Punkten sind als schwarze Linien dargestellt und repräsentieren die Bindungspfade und in (c) zwischen Al-H ist der Bindungspfad als gestrichelte schwarze Linie dargestellt. Die bindungskritischen Punkte (*bcp*s) sind als grüne Kugeln verdeutlicht. Rote Konturlinien zeigen lokale Ladungsakkumulation [$\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$] und blaue gestrichelte Linien zeigen lokale Ladungsverarmung [$\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$] an. Nicht relevante H-Atome sind für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet. Farbkodierung: weiß, Wasserstoff; grau, Kohlenstoff; violett, Silicium; türkis, Aluminium.

Über die reine Strukturbetrachtung hinaus konnte quantenchemisch mittels QTAIM Analysen eine leichte Aktivierung der Si-H Bindung in dem Strukturmotiv **76** nachgewiesen werden. In **Abbildung 50** ist zu sehen, dass sich das Ladungsakkumulationsfeld des Hydrids am Siliciumatom in Richtung des Aluminiumzentrums ausdehnt. Allerdings ist diese Verbindung in Reaktionen wie

Hydrosilylierung oder Hydrodefluorierung nicht nutzbar. Dennoch sollte es künftig möglich sein anhand solcher Struktur motive Reaktionen wie Hydrosilylierung oder Hydrodefluorierung durchzuführen. Beispielsweise könnte man die Lewis-Acidität des Aluminiumzentrums mit elektronenziehenden Substituenten wie $-(\text{C}_6\text{F}_5)$ ausstatten. Zudem würde dies den Zugang zur entsprechenden Si-H Bindung erleichtern. Solche Struktur motive sind, wie die Ergebnisse von E. Y.-X. Chen zeigen, auch künftig von großem Interesse.^[7, 8]

5. Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Bei oxidationsempfindlichen Verbindungen wurde unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen gearbeitet. Dieses ist durch die Nutzung einer Handschuhbox bzw. mittels Schlenktechnik gewährleistet worden. Bezüglich der Schlenktechnik wurden die entsprechenden Glasgeräte in einem Trockenschrank bei 120 °C gelagert, im Hochvakuum entgast und mit Argon 5.0 gespült. Verwendete Feststoffe wurden vor Umsetzung zunächst 1 h im Reaktionsgefäß unter Hochvakuum vorbereitet. Flüssigkeiten sind mittels Einwegspritzen oder Teflonschläuchen in die Reaktionsgefäße überführt worden.

THF ist in einer Umlaufdestille über Kaliumhydroxid vorgetrocknet worden. Toluol, Benzol, Diethylether, vorbehandeltes THF, *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Na/K-Legierung getrocknet und sind unter Inertgas frisch destilliert worden. Trockenem, destilliertem Benzol wurde über Molsieb (4 Å) unter inerten Bedingungen gelagert. Triethylsilan, 1,2-Difluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol und Hexafluorbenzol sind unter Inertgas über Molsieb (4 Å) getrocknet und gelagert. Dichlormethan ist über Calciumchlorid gelagert und vor Gebrauch frisch destilliert worden.

Sämtliche, sofern nicht im Experimenterteil beschrieben, Diarylmethylsilane, Diarylmethylgermane und Triarylphosphane wurden dem Arbeitsgruppen internen Vorrat entnommen.

Deuterierte Lösungsmittel wie Benzol-D₆, Toluol-D₈, wurden über Na/K-Legierung getrocknet und sind unter Inertgas frisch kondensiert worden. Anschließend wurden sie unter Inertgas über Molsieb (4 Å) gelagert worden. Chlorbenzol-D₅ ist unter Inertgas über Molsieb (4 Å) getrocknet und frisch entnommen worden.

Verwendetes *n*-Butyllithium wurde als 1.6 molare Lösung in Hexan gekühlt gelagert. Verwendetes *t*-Butyllithium wurde als 1.9 molare Lösung in Pentan gekühlt gelagert. Für die Kationenpräparation eingesetztes 4[B(C₆F₅)₄] wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert und unter Inertgas gelagert.

Triethylphosphanoxid und Triphenylphosphanoxid konnten kommerziell erworben werden und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle gängigen Standardchemikalien wurden von kommerziellen Händlern bezogen und sofern nicht anders vermerkt, so eingesetzt wie geliefert.

5.2 Verwendete Analysemethoden und Geräte

GC/MS

Entsprechende Analysen sind an einem Focus der Firma Thermo durchgeführt worden. Die Auftrennung erfolgte über eine DB-5-Säule der Länge 25 m und einem Innendurchmesser von 0.2 mm. Die Detektion erfolgte über ein Massenspektrometer DSQ mittels Elektronenstoßionisation (70 eV).

Kernresonanzspektren (NMR)

Alle Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker Avance 500 und einem Bruker Avance III 500 Spektrometer gemessen.

Die ^1H NMR-Spektren wurden über die Protonensignale des entsprechenden Lösungsmittels referenziert (**Tabelle 14**).

Tabelle 14: Kalibrierungswerte für ^1H NMR-Spektren.

Lösungsmittel		Referenz
Benzol	($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$)	7.20
Chlorbenzol	($\text{C}_6\text{D}_4\text{HCl}$)	6.96
D_2O	(DHO)	4.79
Dichlormethan	(CDHCl_2)	5.32
Toluol	($\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$)	2.08

^{13}C -NMR Spektren wurden mittels des Lösungsmittelsignals referenziert (**Tabelle 15**).

Tabelle 15: Kalibrierungswerte für ^{13}C -Spektren.

Lösungsmittel		Referenz
Benzol	($\underline{\text{C}}_6\text{D}_6$)	128.00
Chlorbenzol	($\underline{\text{C}}_6\text{D}_5\text{Cl}$)	125.96
Dichlormethan	($\underline{\text{C}}\text{D}_2\text{Cl}_2$)	53.84
Toluol	($\underline{\text{C}}_7\text{D}_8$)	20.43

Heterokernexperimente wie ^{11}B -, ^{19}F -, ^{27}Al -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR wurden extern referenziert (**Tabelle 16**).

Tabelle 16: Kalibrierungswerte für ^{11}B -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -Spektren.

Kern	Standard	Referenzierung
^{11}B	$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	$\delta^{11}\text{B}(\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}) = 0.0$
^{19}F	CFCl_3	$\delta^{19}\text{F}(\text{CFCl}_3) = 0.0$
^{27}Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{aq}$	$\delta^{27}\text{Al}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{aq}) = 0.0$
^{29}Si	Me_2HSiCl	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Me}_4\text{Si}) = 11.1$
^{31}P	85 % $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$	$\delta^{31}\text{P}((\text{MeO})_3\text{P}) = 141.0$

Die entsprechenden Messtemperaturen sowie Messfrequenzen können den jeweiligen Spektren entnommen werden.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden auf einem Thermo Scientific DFS (CI-/EI-MS). Für CI-MS wurde als Reaktantgas Methan (CH_4) verwendet.

IR Spektren wurden auf einem Bruker Tensor 27 mit einer Single Reflection Diamant-ATR Einheit (Golden Gate) aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen erfolgten an einem Bruker AXS Apex II Diffraktometer (Mo- $\text{K}\alpha$ Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Kappa 4 Kreisgoniometer, Bruker Apex II Detektor). Absorptionskorrekturen, basierend auf symmetriebezogenen Messungen (multi-scan) oder numerische Absorptionskorrekturen (amacfse, amacfte) wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS gelöst und mit SHELXL verfeinert. Nicht H-Atome wurden anisotropisch und fehlgeordnete H-Atome wurden isotropisch verfeinert. An C-Atomen gebundene H-Atome wurden mittels der Differenzfourieranalyse lokalisiert und anschließend an geometrisch idealisierten Positionen unter Anwendung geeigneter „Riding“-Modelle fixiert. H-Atome.

Im Falle der Struktur *hg62* leidet die Qualität unter signifikanter Fehlordnung des Aluminat-Anions.

Die Qualität der XRD Daten im Falle von NLA165 erlaubte die Detektion der Wasserstoffatome der Si–H...Al Brücken.

5.3 Synthesen und experimentelle Daten

5.3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

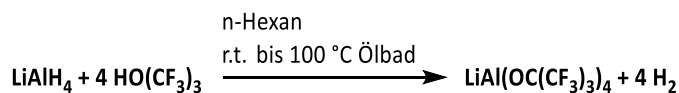
Aufreinigung LiAlH₄

Es wird eine P₃-Extraktionsfritte mit 250 mL Schlenkkolben versehen und jeweils ein Rührfisch hinzugefügt. Ca. 8 g LiAlH₄ (hier bereits farbloses Pulver) werden in der Handschuhbox abgewogen und in die Fritte eingefüllt. LiAlH₄ wird in der Fritte in *abs.* Et₂O suspendiert und löst sich langsam unter Gasentwicklung. Das Filtrat ist evtl. leicht trüb. Anschließend wird im Gegenstrom ein ausgeheizter Intensivkühler angebracht. Nach erstem Durchlaufen wird anschließend zum Sieden erhitzt. Das LiAlH₄ wird vom Lösungsmittel befreit, etwa 3 h in der Handschuhbox sehr fein gemörsert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet. Der Rückstand auf der Fritte wird vorsichtig mit Wasser vernichtet.

Aufreinigung von 1,8-Diaminonaphthalin 79

Das 1,8-Diaminonaphthalin wird in wenig EtOH in der Wärme gelöst. Anschließend wird die doppelte Menge *n*-Hexan hinzugegeben und 20 min. unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Die noch heiße dunkelrot – fast schwarze Lösung wird im Gefrierschrank bei [T = -25 °C] gelagert. Nach 24 h ist eine tiefrote Phase am Boden zu erkennen. Die obere Phase ist dunkelorange. Die obere Phase (Hexanphase) wird abgenommen und in einen Kolben überführt. Hierbei kann es bereits zum auskristallisieren des 1,8-Diaminonaphthalins **79** kommen. Anschließend wird der Feststoff zweimal mit *n*-Hexan gewaschen.

Das Produkt ist farblos bis leicht rosa.

LiAl(OC(CF₃)₃)₄ **80**Tabelle 17: Ansatz-tabelle für die Synthese von LiAl(OC(CF₃)₃)₄ **80**.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
LiAlH ₄	1.0	2.66 g	70.09	37.95
HOC(CF ₃) ₃ (ρ ^{25 °C} = 1.69 gcm ⁻³)	4.1	67.74 g	286.99	236.04

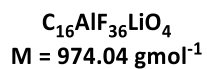
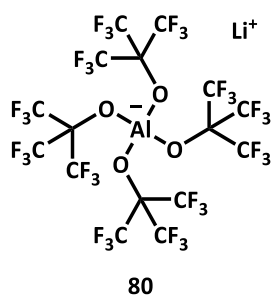
Das Lithiumaluminat **80** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[35]

Das feingemahlene LiAlH₄ (2.66 g, 70.09 mmol) wird in einem ausgeheizten 250 mL Zweihalschlenkkolben mit Intensivkühler und Tropftrichter vorgelegt. Das LiAlH₄ wird in 300 mL *abs. n*-Hexan (100 mL pro 1 g LiAlH₄) suspendiert und die Kühlflüssigkeit am Rückflusskühler via Kryostat auf -30 °C eingestellt. Dann wird langsam bei Raumtemperatur HOC(CF₃)₃ (40.08 mL, 286.99 mmol) zugetropft. Es entsteht H₂. Anschließend wird 5 h zum Sieden erhitzt. Die entstehende Suspension wird im Schlenkkolben über Nacht in den -20 °C Kühlschrank gelegt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und Reste des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 61.7 g, 34.31 mmol, farbloser Feststoff, 90 %.

²Sicherheitsdatenblatt SigmaAldrich abgerufen am 11.10.2016

(<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=331023&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F331023%3Fflang%3Dde>)



^{19}F NMR (470.3 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 75.1$ (s, CF_3). ^{27}Al NMR (305 K, 130.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.3$.

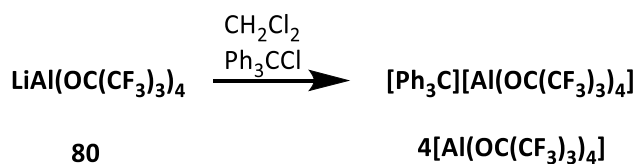
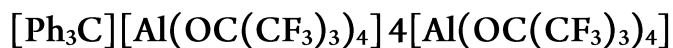


Tabelle 18: Ansatz-tabelle für die Synthese von 4[Al(OC(CF₃)₃)₄].

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
LiAl(OC(CF ₃) ₃) ₄	1.0	5.00 g	5.13	974.04
Ph ₃ CCl	1.0	1.43 g	5.13	278.78

Das LiAl(OC(CF₃)₃)₄ **80** (5.00 g, 5.13 mmol) und das Ph₃CCl (1.43 g, 5.13 mmol) werden in der Box eingewogen und in einem Doppelschlenkgefäß (**Abbildung 51**) vorgelegt. Die Feststoffe reagieren bereits unter Gelb/Grün-Färbung. Es werden 15 mL abs. CH₂Cl₂ aufkondensiert und es wird über Nacht gerührt. Die Suspension wird 1 h im Eisbad gekühlt um vollständig von Lithiumsalz-Resten zu befreien. Anschließend wird über eine P₃-Fritte filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird als intensiv gelb/grüner Feststoff gewonnen.

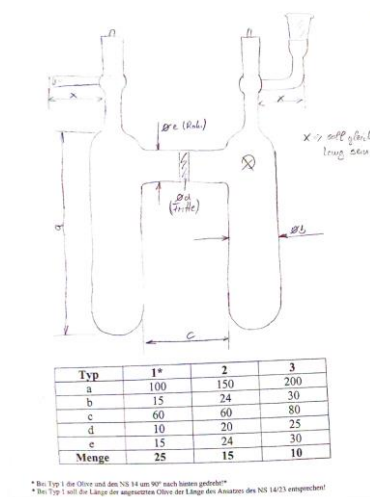
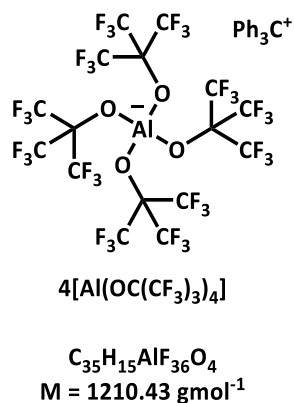


Abbildung 51: Doppelschlenkapparatur nach Privatmitteilung der Uni Freiburg.



$^1\text{H NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 6.80$ (ψd , 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.24$, *o*- CH_3), 7.24 (ψt , 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.24$, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$, *m*- CH_3), 7.59 (ψt , 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$, *p*- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 121.7$ (C_q , $^1J_{\text{CF}} = 292.4$, CF_3), 130.2 (CH , *m*- CH), 139.5 (C_q , *ipso*-C), 142.0 (CH , *o*- CH), 143.2 (CH , *p*- CH), 210.4 (C_q , C^+).

$^{19}\text{F NMR}$ (470.3 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 75.1$ (s, CF_3).

$^{27}\text{Al NMR}$ (305 K, 130.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.3$.

Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)-methyl-silan 5a

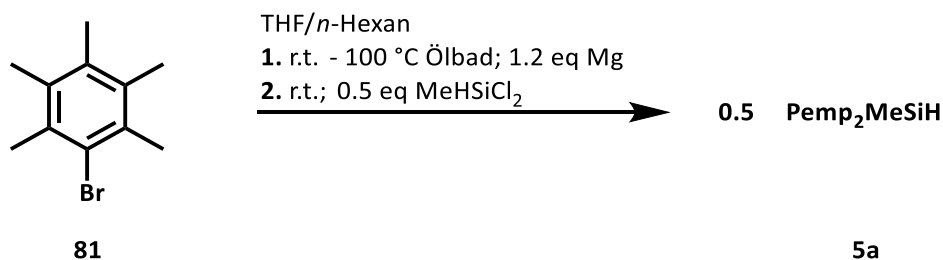


Tabelle 19: Ansatzabelle für die Synthese von Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)-methyl-silan 5a.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
PempBr	1.0	13.66 g	60.14	227.15
Mg	1.2	1.75 g	72.17	24.31
MeHSiCl ₂ ($\rho^3(20\text{ °C}) = 1.1\text{ gcm}^{-3}$)	0.5	3.46 g	30.07	115.03

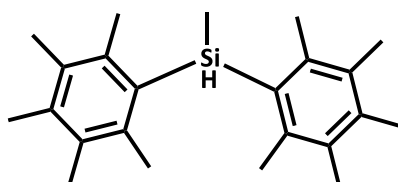
In einem ausgeheizten 500 mL 3-Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden Magnesiumspäne (1.75 g, 72.17 mmol) vorgelegt und 30 min. entgast. Das PempBr **81** (13.66 g, 60.14 mmol) wird im Tropftrichter in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 mL *abs.* *n*-Hexan mit 120 mL *abs.* THF, mittels durchströmen von Argon mit einem Teflonschlauch, gelöst. Die PempBr-Lösung wird unter einsetzender Reaktion langsam hinzuge tropft. Anschließend wird 2.5 h zum Sieden erhitzt. Die gebildete Grignardverbindung PempMgBr wird via Teflonschlauch in einen ausgeheizten 500 mL Schlenkkolben überführt und das MeHSiCl₂ **82** (3.46, 30.07 mmol) wird bei r.t. via Spritze über ein Septum hinzuge tropft. Anschließend wird über Nacht gerührt. Anschließend wird mit 70 mL ges. NH₄Cl-Lösung ausgeschüttelt, die wässrige Phase zweimal mit *abs.* *n*-Hexan (30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das

³GESTIS-Stoffdatenbank abgerufen am 11.10.2016
 ([http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003150.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003150.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0))

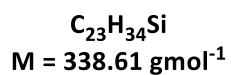
| Experimenteller Teil

Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus siedendem EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 9.67 g, 28.57 mmol, farbloser Feststoff, 95 %.



5a



$^1\text{H NMR}$ (300.14 MHz, 294 K, C_6D_6): $\delta = 0.87$ (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 4.3 \text{ Hz}$, Si- CH_3), 2.07 (s, 12H, *m*- CH_3), 2.12 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.48 (s, 12H, *o*- CH_3), 5.82 (q, 1H, $^3J = 4.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{SiH}} = 190 \text{ Hz}$, Si-H).

Tris(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)silyliumborat 6a[B(C₆F₅)₄]

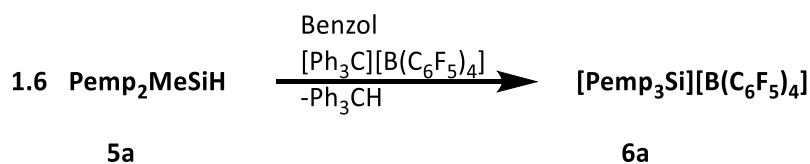


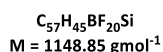
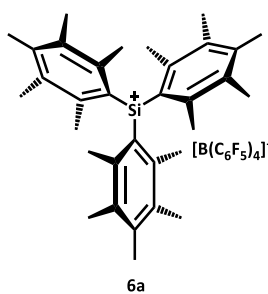
Tabelle 20: Ansatz-tabelle für die Synthese von **6a**[B(C₆F₅)₄].

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
Pemp ₂ MeSiH	1.6	1.03 g	3.05	338.61
[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	1.0	1.76 g	1.91	922.37

Das Pemp₃Si⁺ **6a** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[49]

Das Pemp₂MeSiH **5a** (1.03 g, 3.05 mmol) wird im Schlenkrohr vorgelegt und 1 h evakuiert. Anschließend wird das Salz 4[B(C₆F₅)₄] (1.76 g, 1.91 mmol) hinzugefügt und weitere 30 min. evakuiert. Es werden 6 mL *abs.* Benzol hinzugefügt und für 1.5 h gerührt. Anschließend wird die fluorophile Phase zweimal mit 4 mL *abs.* Benzol gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der schaumige Feststoff wird im Schlenkrohr in die Handschuhbox transferiert. Das Schlenkrohr wird über Nacht offen in der Glovebox gelagert. Danach wird der Feststoff in einen Mörser überführt und pulverisiert.

Ausbeute: 1.42 g, 1.24 mmol, intensiv gelber Feststoff, 65 %.



¹H NMR (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 1.87 (s, 12H, *m*-CH₃), 1.99 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.20 (s, 12H, *o*-CH₃). ²⁹Si{¹H} NMR (99.36 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 216.2.

Mesitylterphenyliodid **84**

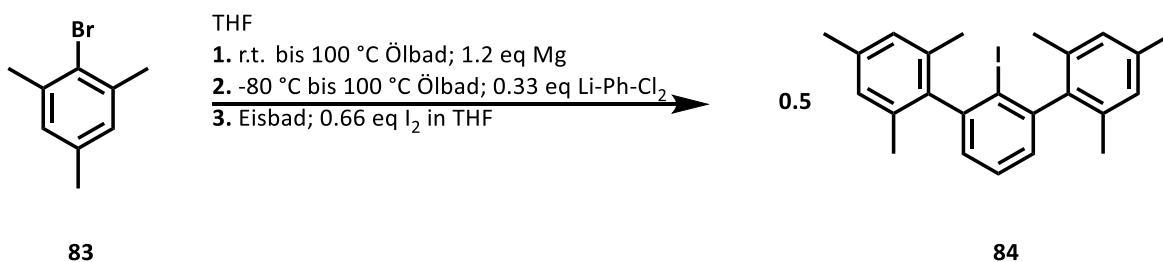


Tabelle 21: Ansatzabelle für die Synthese von Mesitylterphenyliodid **84**.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
MesBr	1.0	50.00 g	251.14	199.07
Mg	1.2	7.33 g	301.37	24.31
1,3-Dichlorbenzol ($\rho^4(20\text{ °C}) = 1.29\text{ gcm}^{-3}$)	0.33	12.30 g	83.67	147.00
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	0.33	52.29 mL	83.67	64.05
I ₂	0.66	42.47	167.33	253.81

Das Mesitylterphenyliodid **84** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[48, 222]

In einem ausgeheizten 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Zirkulus werden Magnesiumspäne (7.33g, 301.37 mmol) vorgelegt und 30 min. evakuiert. Wenige mL Mesitylbromid **83** in *abs.* THF (50.00 g, 251.14 mmol, in 200 mL *abs.* THF) werden unter einsetzender Reaktion zugetropft. Es wird unter bestehender Reaktion weiter zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2.5 h in der Siedehitze gerührt.

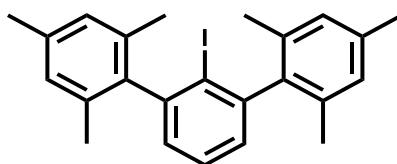
In einem ausgeheizten 1000 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Zirkulus wird 1,3-Dichlorbenzol (12.30 g, 83.67 mmol, in 250 mL *abs.* THF) vorgelegt und auf -80 °C abgekühlt. Das *n*-BuLi (52.29 mL, 83.67 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) wird langsam zugetropft. Nach 2 h bei -80 °C Rühren wird die MesMgBr

⁴GESTIS-Stoffdatenbank abgerufen am 10.10.2016
([http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/034510.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/034510.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0))

Experimenteller Teil

Grignardlösung bei dieser Temperatur langsam zugtropft. Nach langsamem Aufwärmen auf r.t. wurde die Reaktionsmischung 3 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wurde Iod (42.47 g, 167.33 mmol, in 170 mL *abs.* THF) unter Eisbadkühlung hinzugetropt. Überschüssiges Iod wurde mit Na₂SO₃-Lösung reduziert. Die wässrige Phase wurde dreimal Et₂O extrahiert (300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 100 mL EtOH suspendiert und 60 mL in der Siedehitze gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und mit kaltem EtOH nachgespült. Aufgrund vorhandener Verunreinigung durch MesTer-H wurde im Anschluss aus einer *n*-Hexan/THF Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 13.87 g, 31.77 mmol, farbloser Feststoff, 38 %.



84

$C_{24}H_{25}I$
 $M = 440.36 \text{ g mol}^{-1}$

¹H NMR (300.14 MHz, 294 K, CDCl₃): $\delta = 1.98$ (s, 12H, *o*-CH₃), 2.34 (s, 6H, *p*-CH₃), 6.95 (s, 4H, *m*-CH), 7.07 (d, 2H, ³*J* = 7.5 Hz, *m*-CH), 7.45 (t, 1H, ³*J* = 7.5 Hz, *p*-CH).

Mesitylterphenylchlorsilan 68

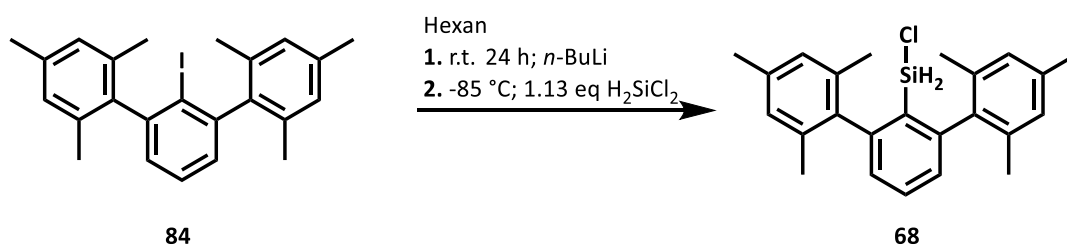


Tabelle 22: Ansatz­tabelle für die Synthese von Mesitylterphenylchlorsilan 68.

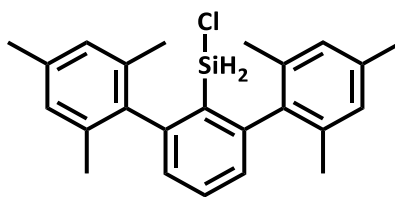
Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
MesTerI	1.0	5.60 g	12.71	440.36
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	1.0	7.95 mL	12.71	64.05
H ₂ SiCl ₂ (30 % in Toluol)	1.13	4.81 g	14.29	101.01

Das Mesitylterphenylchlorsilan **68** wurde nach modifizierter Literaturvorschrift synthetisiert.^[48]

In einem 500 mL Schlenkkolben wird MesTer-I (5.60 g, 12.71 mmol) vorgelegt und 1 h bei 60 °C evakuiert. Es wird in 150 mL *abs.* *n*-Hexan suspendiert, bei r.t. über ein Septum via Spritze *n*-BuLi (7.95 mL, 12.71 mmol) hinzuge­tro­pft und über Nacht bei r.t. gerührt. Das Lösungsmittel wird via Spritze abgenommen, es wird zweimal mit 20 mL *abs.* *n*-Hexan gewaschen und anschließend in 250 mL *abs.* *n*-Hexan resuspendiert. Bei -85 °C wird via Spritze über ein Septum H₂SiCl₂ (4.81 g, 14.29 mmol, 30 % in *abs.* Toluol) hinzuge­tro­pft, 1 h bei dieser gerührt und über auf r.t. aufgewärmt.

Die Suspension wird unter Argonatmosphäre über eine P₄-Fritte filtriert, anschließend wird die Lösung stark eingeeengt, sodass es zum Ausfallen des Produktes kommt, und danach wird das Produkt bei 60 °C wieder in *abs.* *n*-Hexan gelöst. Das Produkt wird bei -20 °C zur Kristallisation gebracht und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 2.31 g, 6.10 mmol, farbloser Feststoff, 48 %.



68

$C_{24}H_{27}ClSi$
 $M = 379.01 \text{ g mol}^{-1}$

1H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 2.06$ (s, 12H, *o*-Mes-CH₃), 2.18 (s, 6H, *p*-Mes-CH₃), 4.57 (s, 2H, $^1J_{SiH} = 238.7$ Hz, Si-H), 6.85 (s, 4H, *m*-Mes), 6.92 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, *m*-C₆H₃), 7.25 (t, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, *p*-C₆H₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.77 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 21.1$ (CH₃, *o*-Mes-CH₃), 21.2 (CH₃, *p*-Mes-CH₃), 128.3 (CH, *m*-C₆H₃), 128.5 (CH, *m*-Mes), 129.9 (Cq, *ipso*-C₆H₃), 132.5 (CH, *p*-C₆H₃), 136.0 (Cq, *ipso*-Mes), 137.5 (Cq, *p*-Mes), 138.9 (Cq, *o*-Mes), 150.1 (Cq, *o*-C₆H₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.36, 297 K, C_6D_6): $\delta = -26.0$.

^{29}Si INEPT NMR (99.31, 305 K, C_6D_6 , $D_3 = D_4 = 0.001$): $\delta = -26.1$ (t, $^1J_{SiH} = 237.4$ Hz).

GC Rt: 24.58 min, GC/MS Kopplung m/z (%) 378 (38) [M^+], 363 (100), 327 (50), 311 (15), 297 (25), 281 (24), 252 (22), 239 (14), 226 (7), 215 (11), 203 (8), 194 (27), 179 (47), 163 (37), 155 (68), 115 (25), 91 (29), 77 (24), 63 (56), 53 (6).

Mesitylterphenyl-*tert*-butylsilan **69**

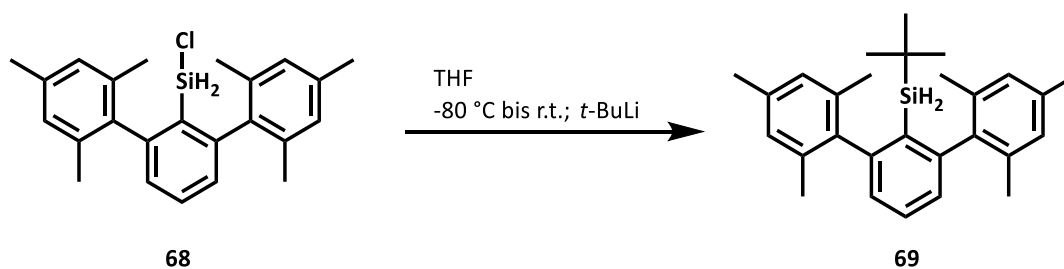
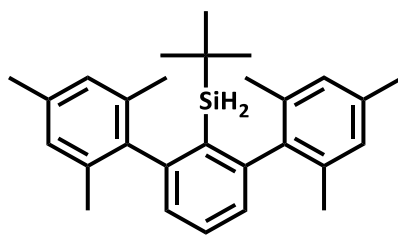


Tabelle 23: Ansatz­tabelle für Synthese von Mesitylterphenyl-*tert*-butylsilan **69**.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
MesTerSiH ₂ Cl	1.0	1.80 g	4.76	379.01
<i>t</i> -BuLi (1.9 M in Pentan)	1.0	2.51 mL	4.76	64.05

Das MesTerSiH₂Cl **68** (1.80g, 4.76 mmol) wird in einem 100 mL Schlenkkolben vorgelegt, 30 min entgast und in 70 mL *abs.* THF gelöst. Bei -80 °C wird *t*-BuLi (2.51 mL, 4.76 mmol, 1.9 M in Pentan) via Spritze über ein Septum langsam hinzugetropf, es wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und langsam über Nacht auf r.t. aufgewärmt. Die organische Phase wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird aus *abs.* *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.44 g, 3.59 mmol, farbloser Feststoff, 76 %.



69

$C_{28}H_{36}Si$
 $M = 400.68 \text{ g mol}^{-1}$

1H NMR (500.13 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 0.75$ (s, 9H, Si-C(CH₃)₃), 2.13 (s, 12H, *o*-Mes-CH₃), 2.20 (s, 6H, *p*-Mes-CH₃), 3.93 (s, 2H, $^1J_{SiH} = 192.1$ Hz, Si-H), 6.86 (s, 4H, *m*-Mes), 6.93 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, *m*-C₆H₃), 7.23 (t, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, *p*-C₆H₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.77 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 17.9$ (C_q, C(CH₃)₃), 21.2 (CH₃, *p*-Mes-CH₃), 21.6 (CH₃, *o*-Mes-CH₃), 29.0 (CH₃, C(CH₃)₃), 128.5 (CH, *m*-Mes), 128.6 (CH, *m*-C₆H₃), 130.6 (CH, *p*-C₆H₃), 132.5 (C_q, *ipso*-C₆H₃), 136.1 (C_q, *ipso*-Mes), 136.8 (C_q, *p*-Mes), 140.9 (C_q, *o*-Mes), 150.5 (C_q, *o*-C₆H₃).

^{29}Si INEPT NMR (99.36, 297 K, C_6D_6 , $D_3 = D_4 = 0.001$): $\delta = -24.9$ (tm, $^1J_{SiH} = 191.8$ Hz, $^3J_{SiH} = 7.0$ Hz).

GC Rt: 24.99 min, GC/MS Kopplung m/z (%) 343 (100) [$M^+ - t\text{-Bu}$], 325 (5), 311 (21), 296 (10), 281 (9), 267 (5), 178 (7), 172 (13), 164 (11), 155 (9), 148 (8), 141 (5), 57 (27).

HR MS (ESI, pos. Modus): berechnet 423.2484 (für $C_{28}H_{36}SiNa$); gefunden 423.2014 [$M + Na^+$].

IR (ATR; 293 K); $\nu(\text{Si-H}) = 2168 \text{ cm}^{-1}$.

Smp. 122 °C

Bis(2,3,6-triisopropyl)silan 54b

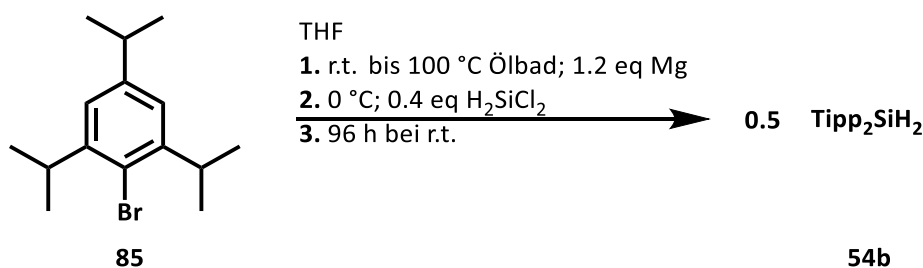
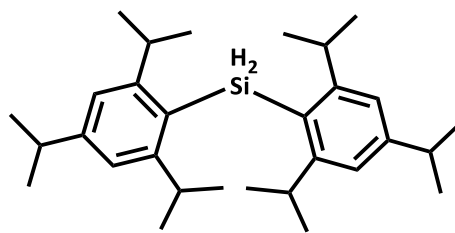


Tabelle 24: Ansatz-tabelle für die Synthese von Tipp₂SiH₂ 54b.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
TippBr	1.0	6.48 g	22.89	283.25
Mg	1.2	688 mg	27.47	24.31
H ₂ SiCl ₂ (30 % in Toluol)	0.4	3.86 g	11.45	101.01

In einem ausgeheizten 250 mL Zweihalschlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Argonatmosphäre Magnesiumspäne (668 mg, 27.47 mmol) vorgelegt und unter Vakuum 30 min. gerührt. Das TippBr **85** (6.48 g, 22.89 mmol, in 50 mL *abs.* THF) wird unter Argonatmosphäre unter einsetzender Reaktion langsam zutropft. Anschließend wird für 3 h in der Siedehitze gerührt. Die erhaltene Grignardlösung wird vom übrigen Magnesium in einen ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben dekantiert und bei 0 °C mit dem Dichlorsilan **59** (3.86 g, 11.45 mmol, 30 % in *abs.* Toluol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 96 h bei r.t. gerührt. Anschließend wird eine ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) hinzugegeben und stark gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 30 mL *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Überschüssiges TippBr **85** wird destillativ (68 °C, 2.0 · 10⁻² mbar) entfernt.

Ausbeute: 3.40 g, 7.78 mmol, leicht gelbliches, zähflüssiges Öl, 67 %.



54b

$C_{30}H_{48}Si$
 $M = 436.80 \text{ gmol}^{-1}$

1H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 1.24$ (d, 24H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.25 (d, 12H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, CH_3), 2.82 (sept, 2H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (sept, 4H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.61 (s, 2H, SiH_2), 7.16 (s, 4H, $m\text{-CH}$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 24.1$ ($p\text{-CH}_3$), 24.6 ($o\text{-CH}_3$), 34.5 ($o\text{-CH}$), 34.8 ($p\text{-CH}$), 121.4 ($m\text{-CH}$), 127.9 ($i\text{-Cq}$), 151.0 ($p\text{-Cq}$), 155.8 ($o\text{-Cq}$).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = -65.9$.

MS (HR, CI, Methan): m/z berechnet für $C_{30}H_{48}Si+K$: 475.3162; gefunden 475.3159.

IR (ATR; 293 K); $\nu(\text{Si-H}) = 2145 \text{ cm}^{-1}; 2205 \text{ cm}^{-1}$.

Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)silan 54a

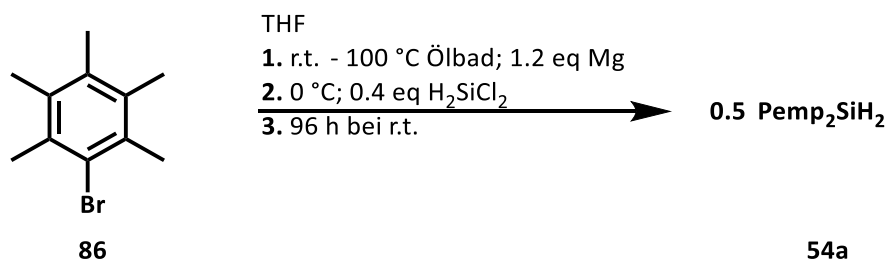
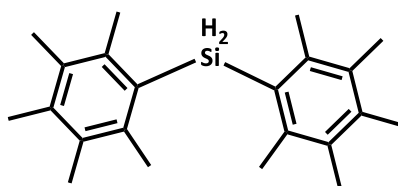


Tabelle 25: Ansatz Tabelle für die Synthese von Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)silan 54a.

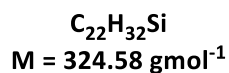
Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
PempBr	1.0	5.20 g	22.89	283.25
Mg	1.2	688 mg	27.47	24.31
H ₂ SiCl ₂ (30 % in Toluol)	0.4	3.86 g	11.45	101.01

In einem ausgeheizten 250 mL Zweihalsschlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Argonatmosphäre Magnesiumspäne (668 mg, 27.47 mmol) vorgelegt und unter Vakuum 30 min. gerührt. Das PempBr **86** (5.20 g, 22.89 mmol, in 30 mL *abs. n*-Hexan + 50 mL *abs.* THF) wird unter Argonatmosphäre unter einsetzender Reaktion langsam zugetropft. Anschließend wird für 3 h unter in der Siedehitze gerührt. Die erhaltene Grignardlösung wird vom übrigen Magnesium in einen ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben dekantiert und bei 0 °C mit dem Dichlorsilan **59** (3.86 g, 11.45 mmol, 30 % in *abs.* Toluol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei r.t. gerührt. Anschließend wird eine ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) hinzugegeben und stark gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 30 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das MgSO₄ zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird aus THF umkristallisiert und mit wenig, kaltem *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 2.85 g, 8.78 mmol, farbloser, kristalliner Feststoff, 77 %.



54a



$^1\text{H NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 2.05$ (s, 12H, *m*-CH₃), 2.10 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.50 (s, 12H, *o*-CH₃), 5.62 (s, 2H, SiH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 16.6$ (*m*-CH₃), 17.0 (*p*-CH₃), 21.3 (*o*-CH₃), 130.5 (*i*-Cq), 132.6 (*m*-Cq), 136.6 (*p*-Cq), 139.9 (*o*-Cq).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = -59.1$.

IR (ATR; 293 K); $\nu(\text{Si-H}) = 2190 \text{ cm}^{-1}$.

1,8-Dibromnaphthalin 87

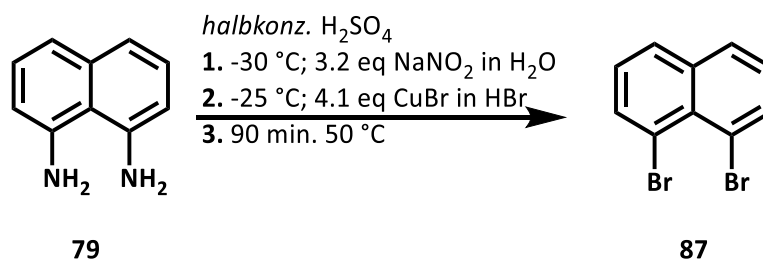


Tabelle 26: Ansatz-tabelle für die Synthese von 1,8-Dibromnaphthalin 87.

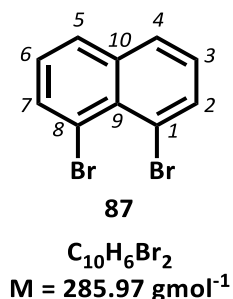
Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
1,8-Diaminonaphthalin	1.0	20.71 g	131	158.20
NaNO ₂ in 180 mL H ₂ O	3.2	28.9 g	419	68.99
CuBr in 180 mL <i>konz.</i> HBr	4.1	77.8 g	542	143.45

In einem 2 l Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler mit Argon Zufuhr, Tropftrichter, KPG-Rührer und zwei Gaswaschflaschen mit gesättigter Harnstofflösung werden das zuvor aufgereinigte 1,8-Diaminonaphthalin **79** (20.71 g, 131 mmol) vorgelegt und in *halbkonzentrierter* Schwefelsäure (180 ml konz. H₂SO₄ und 180 ml dest. Wasser) unter kalkartiger Färbung suspendiert. Die Suspension wird im EtOH/N₂-Kältebad auf [T = -30°C] abgekühlt. Anschließend wird eine NaNO₂-Lösung (28.9 g, 419 mmol, in 180 ml *dest.* Wasser) über einen Tropftrichter langsam zutropft. Nitrose Gase sind im Falle von Lufteintritt zu sehen. Danach wird CuBr (77.8 g, 542 mmol, in 180 mL HBr 47 % (die Mischung CuBr/HBr vorher stark rühren, da das CuBr schwer in HBr 47 % löslich ist)) über den Tropftrichter bei -25 °C langsam hinzugegeben. Sich bildender Schaum kann mit Et₂O gebrochen werden. Die tief dunkel-bräunliche Reaktionsmischung wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 90 min bei [T = 50°C] erhitzt. Anschließend wird die Mischung unter Eisbadkühlung langsam und vorsichtig mit festem NaOH (ca. 250 g) unter mehrmaligem Farbwechsel alkalisiert. Der dunkelgrüne bis braune Feststoff wird im Büchnertrichter weitestgehend von der flüssigen Phase befreit, anschließend mehrfach mit Wasser gewaschen und für zwei Tage bei [T = 80°C] getrocknet. Das

| Experimenteller Teil

Rohprodukt wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether 48 Stunden lang extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der rotbraune Rückstand zweimal aus EtOH umkristallisiert. Die Kristallisationstemperatur darf nicht unter $[T = 6^{\circ}\text{C}]$ fallen, damit das Nebenprodukt 1-Bromnaphthalin in der Lösung verbleibt. Weiterführend kann das Produkt durch Sublimation mittels einer Kugelrohrdestillation ($T = 125^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} mbar) sublimiert bzw. bei ($T = 250^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} mbar) destilliert werden.

Ausbeute: 13.93 g, 48.7 mmol, farblose bis leicht gelbliche Kristalle, 37 %.



$^1\text{H NMR}$ (300.14 MHz, 296 K, CDCl_3): $\delta = 7.22$ (t, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H-3, H-6), 7.76 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H-2, H-7), 7.90 (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H-4, H-5).

GC/MS Rt: 18.31 min, m/z (%) 288 [M^{+2}] (24), 286 [M^{+}] (46), 284 (29), 207 (25), 205 (28), 143 (10), 126 (100), 103 (7), 99 (11), 98 (11), 87 (9), 76 (12), 74 (27), 63 (48), 62 (17), 50 (9).

1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin 72

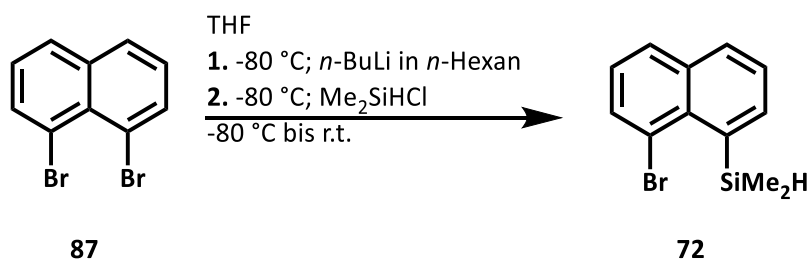


Tabelle 27: Ansatz­tabelle für die Synthese von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin 72.

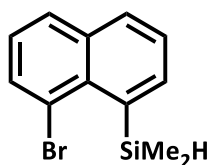
Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
1,8-Dibromnaphthalin	1.0	2.50 g	8.74	265.23
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	1.0	5.46 mL	8.74	64.05
Me ₂ SiHCl ($\rho^5(20\text{ °C}) = 0.85\text{ gcm}^{-3}$)	1.0	0.97 mL	8.74	94.62

Das 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin **72** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[223]

Das Dibromnaphthalin **87** (2.50 g, 8.74 mmol) wird in einem 100 mL Schlenkkolben vorgelegt und 1 h evakuiert. Anschließend werden 50 mL THF hinzugefügt und es wird auf -80 °C abgekühlt. Über ein Septum wird das *n*-BuLi (5.46 mL, 8.74 mmol) via Spritze langsam zugetropft und es wird für 1.5 h bei -80 °C gerührt. Das Me₂SiHCl (0.97 mL, 8.74 mmol) wird zügig, tropfenweise bei -80 °C hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird langsam über Nacht auf r.t. erwärmt. Die THF-Lösung wird mit stark ges. NH₄Cl-Lösung gerührt, die organische Phase wird anschließend über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentansäulen chromatographisch ($R_f = 0.55$) gereinigt.

Ausbeute: 2.20 g, 8.30 mmol, gelbliches Öl, 95 %.

⁵GESTIS-Stoffdatenbank abgerufen am 07.10.2016
([http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003120.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003120.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0))



72

$C_{12}H_{13}BrSi$
 $M = 265.23 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 0.61$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 6H, Si-CH₃), 5.49 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ 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).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = 1.1$ (Si-CH₃), 123.5 (Cq), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 136.5 (Cq), 137.0 (Cq), 137.2 (Cq), 138.9 (CH).

$^{29}\text{Si INEPT NMR}$ (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6 , D3 = 0.008, D4 = 0.031): $\delta = -13.3$.

Tris-(8-dimethylsilylnaphthyl)aluminum [Al(NaphSiH)₃] 76

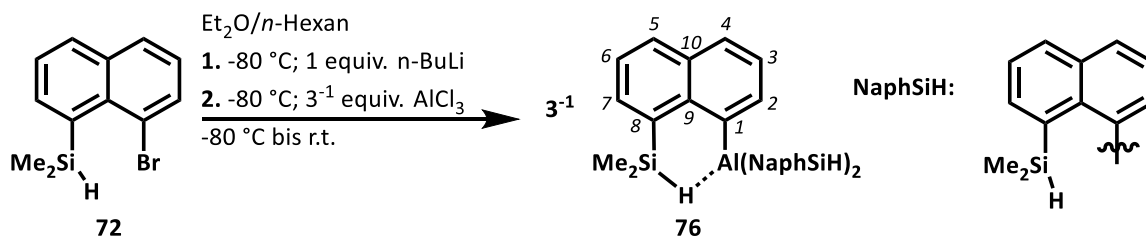
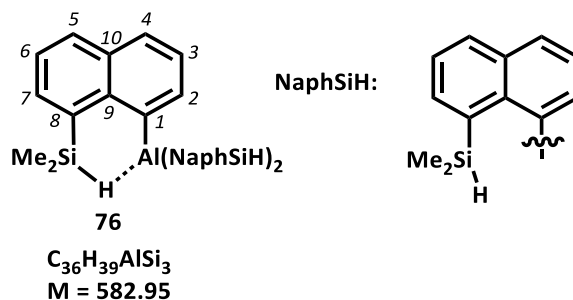


Tabelle 28: Ansatz-tabelle für die Synthese von Tris-(8-dimethylsilylnaphthyl)aluminum [Al(NaphSiH)₃] 76.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
Bromsilyl-Naphthalin	3.0	1.21 g	4.56	265.23
<i>n</i> -BuLi in Hexan (1.6 M)	3.0	2.85 mL	4.56	64.06
AlCl ₃ in Et ₂ O	1.0	0.202 g	1.52	133.33

In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wird 1-Brom-8-(dimethylsilyl)-Naphthalin 72 (1.21 g, 4.56 mmol) via Insulinspritze vorgelegt und kurz evakuiert. Anschließend wird das 1-Brom-8-(dimethylsilyl)-Naphthalin in 50 mL *abs.* Et₂O gelöst und auf -80 °C abgekühlt. Das *n*-BuLi (2.85 mL, 1.6 M in Hexan, 4.56 mmol) wird langsam via Spritze hinzuge tropft und die gelbliche Lösung für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. AlCl₃ (202 mg, 1.52 mmol) in 12 mL Et₂O wird langsam via Spritze bei -80 °C zugetropft. Die Suspension wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch 60 mL *abs.* *n*-Hexan ersetzt und unter Schutzgas filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ein Volumen von ca. 15 mL reduziert und anschließend in die Handschuhbox überführt. Nach einigen Tagen werden farblose Kristalle des Produktes erhalten. Diese Prozedur wird mehrfach wiederholt.

Ausbeute: 157 mg, 0.27 mmol, farbloser, kristalliner Feststoff, 18 %.



1H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = -0.54$ (sb, 9H, Si-CH₃), 0.38 – 0.42 (m, 9H, Si-CH₃), 6.56 (sb, 3H, $^1J_{SiH} = 150.3$ Hz, Si-H), 7.06 (sb, 3H, H-6), 7.31 (m, 3H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-3), 7.50 – 7.51 (m, 3H, H-2), 7.66 – 7.68 (m, 3H, H-7), 7.79 (m, 3H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-4), 8.09 (sb, 3H, H-5).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.77 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = -3.6$ (Si-CH₃), -2.1 (Si-CH₃), 125.5 (CH, C-6), 124.3 (CH, C-3), 129.5 (CH, C-7), 132.1 (CH, C-4), 133.1 (CH, C-2), 134.2 (Cq, C-10), 137.6 (Cq, C-1), 138.7 (CH, C-5), 143.3 (Cq, C-9), 151.4 (Cq, C-8).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6): $\delta = -16.2$.

IR: $\tilde{\nu}_{as}$ (Si-H): 2103 cm^{-1} .

MS (CI, *isobutan*): m/z (%): 640.5 (60) $[M+C_4H_{10}]^+$, 639.45 (100) $[M+C_4H_{10}-H]^+$, 583.3 (20) $[M+H]^+$, 397.2 (60) $[M-(HSiMe_2C_{10}H_6)]^+$, 185.2 (60) $[HSiMe_2C_{10}H_6]^+$.

MS (HR, CI, *methan*) gefunden 583.2235, berechnet $[M + H]$ 583.2253.

5.3.2 Synthese und Syntheseversuche zu Silylkationen

Kristallisationsansatz für das Siloxyphosphoniumaluminat

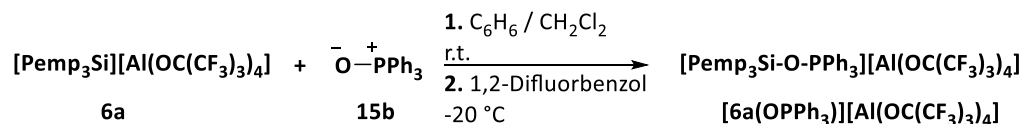


Tabelle 29: Ansatzabelle für die Synthese von $[6a(OPPh_3)][Al(OC(CF_3)_3)_4]$.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
$[Ph_3C][Al(OC(CF_3)_3)_4]$	1.0	500 mg	0.41	1210.43
Pemp ₂ MeSiH	1.8	252 mg	0.74	338.61
Ph ₃ PO	1.0	114 mg	0.41	278.29

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wird Pemp₂MeSiH **5a** (252 mg, 0.74 mmol) vorgelegt und für 1 h evakuiert. Unter Argonatmosphäre wird das Tritylsalz $4[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ (500 mg, 0.41 mmol) hinzugefügt. Es werden 3 mL *abs.* C₆H₆ hinzugefügt und es wird für 30 min. gerührt. Die polare Phase wird zweimal mit 2 mL *abs.* C₆H₆ gewaschen. Zu der Lösung des Silyliumaluminats **6a** $[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ wird eine Lösung des Ph₃PO **15b** (114 mg, 0.41 mmol, in 2 mL *abs.* C₆H₆) via Teflonschlauch transferiert und es wird für 10 min gerührt. Die dunkelgrüne, fast schwarze Lösung wird schlagartig farblos. Die polare Phase wird erneut mit zweimal mit 2 mL *abs.* C₆H₆ und einmal mit 2 mL *abs.* CH₂Cl₂ gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch 1 mL *abs.* 1,2-Difluorbenzol ersetzt und über Nacht bei -20 °C gelagert.

Es wurden farblose Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Siloxyphosphoniumborat [6d(OPEt₃)] [B(C₆F₆)₄]

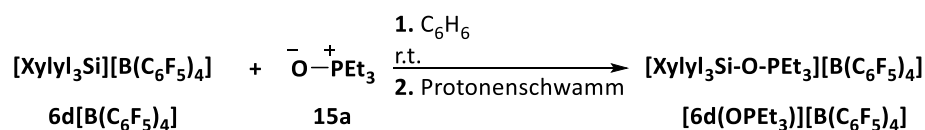
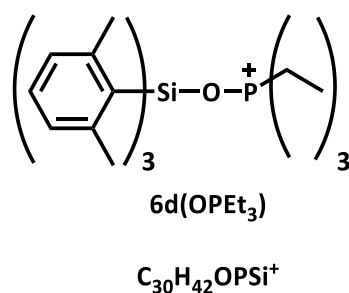


Tabelle 30: Ansatz-tabelle für die Synthese von [6d(OPEt₃)] [B(C₆F₆)₄].

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₆) ₄]	1.0	400 mg	0.43	922.37
Xylyl ₂ MeSiH	1.6	176 mg	0.69	254.45
Et ₃ PO (0.86 M in <i>abs.</i> C ₆ H ₆)	1.0	0.50 mL	0.43	134.16
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylpyridin	1.0	88 mg	0.43	205.35

Das Xylyl₂MeSiH **5d** (176 mg, 0.69 mmol) wird in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und 1 h evakuiert. Anschließend wird das Salz **4**[B(C₆F₆)₄] (400 mg, 0.43 mmol) hinzugefügt und es wird weitere 10 min. evakuiert. Es werden 4 mL *abs.* C₆H₆ hinzugefügt und für 1.5 h gerührt. Die ionische Phase wird zweimal mit 2 mL *abs.* C₆H₆ gewaschen. Das Phosphanoxid **15a** (0.50 mL, 0.43 mmol, 0.86 M in *abs.* C₆H₆) wird via Spritze zugegeben. Die ionische Phase klart umgehend auf. Die klare ionische Phase wird einmal mit 2 mL *abs.* C₆H₆ gewaschen und es wird via Spritze das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (88 mg, 0.43 mmol, in 2 mL *abs.* C₆H₆) hinzugegeben und 15 min. gerührt. Die ionische Phase wird erneut zweimal mit 2 mL *abs.* C₆H₆ gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in C₆D₆ aufgenommen. Es kann auch das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin vor der Zugabe des Phosphanoxids zum Silyliumion hinzugefügt werden.



¹H NMR (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 0.42 (dt, 9H, ³J_{PH} = 19.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, PCH₂CH₃), 1.38 (dq, 6H, ²J_{PH} = 11.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, PCH₂CH₃), 1.94 (s, 18H, *o*-CH₃), 6.85–6.86 (m, 6H), 7.24–7.26 (m, 3H).

¹³C{¹H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 5.0 (d, ²J_{CP} = 4.7 Hz, PCH₂CH₃), 18.4 (d, ¹J_{CP} = 63.5 Hz, PCH₂CH₃), 24.3 (s, *o*-CH₃), 129.6 (CH), 134.0 (C_q), 142.1 (CH), 144.0 (C_q).

³¹P{¹H} NMR (202.35 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 88.5 (s).

²⁹Si{¹H} NMR (99.32 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = -6.3 (d, ²J_{SiP} = 20.3 Hz).

Umsätze von Pemp₂SiH₂ **54a** und Tipp₂SiH₂ **54b** mit 4[B(C₆F₆)₄]

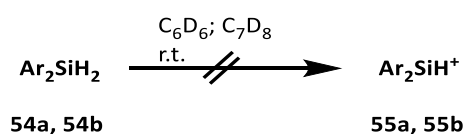


Tabelle 31: Ansatzabelle für die Umsetzungen Silane **54a** und **54b** mit 4[B(C₆F₆)₄].

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₆) ₄]	1.0	400 mg	0.43	922.37
Pemp ₂ SiH ₂	1.0	140 mg	0.43	324.58
Tipp ₂ SiH ₂	1.0	190 mg	0.43	436.80

Pemp₂SiH₂ **54a** (140 mg, 0.43 mmol) bzw. Tipp₂SiH₂ **54b** (190 mg, 0.43 mmol) wird in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und 1 h entgast. Anschließend wird das Tritylsalz 4[B(C₆F₆)₄] (400 mg, 0.43 mmol) hinzugefügt und 10 min. entgast. Es werden 4 mL C₇D₈ bzw. C₆D₆ hinzugefügt und gerührt.

Tabelle 32: ²⁹Si NMR Experimente zur Detektion einer möglichen R₂Si-H⁺-Spezies bei der Umsetzung von Verbindung **54a** und **54b** mit einem Äquivalent Tritylsalz 4[B(C₆F₆)₄] bei r.t..

Zeit nach Reaktionsbeginn von Ar ₂ SiH ₂ mit [Ph ₃ C][B(C ₆ F ₆) ₄] [min]	Experiment	D3 & D4 [sek]	²⁹ Si NMR in C ₆ D ₆ , sofern nicht anders deklariert [ppm]
30 (Pemp ₂ SiH ₂) 54a	²⁹ Si{ ¹ H} INVERSE GATED		216.4 (C ₇ D ₈); 216.2 (C ₆ D ₆)
5 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H} INVERSE GATED		235.2, 208.6, 178.4, 157.9
10 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H}-INEPT	0.002	/
20 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H}-INEPT	0.002	/
30 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H}-INEPT	0.002	/
40 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H}-INEPT	0.002	/
50 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H}-INEPT	0.001	/
60 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	¹ H ²⁹ Si ¹ H HMQC		/
540 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si ¹ H gekoppelt		208.6, 178.4 (keine Multipl.)
720 (Tipp ₂ SiH ₂) 54b	²⁹ Si{ ¹ H} INVERSE GATED		235.2, 208.6, 206.7, 178.4

Mesityltherphenyl-*tert*-butylsilylkation 70

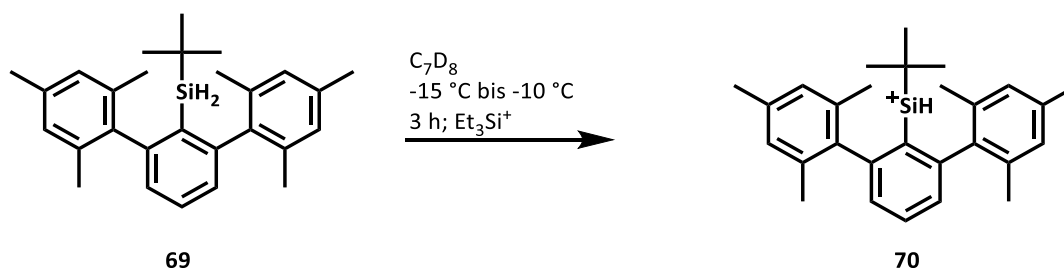


Tabelle 33: Ansatz-tabelle für die Generierung des $[\text{MesTer}^t\text{BuSiH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \text{ 70}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]..$

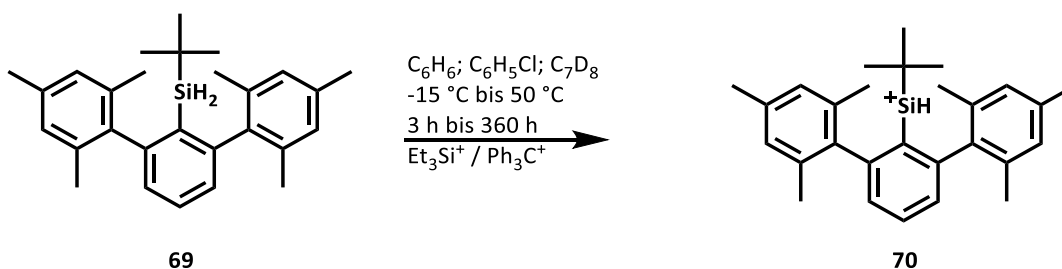
Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	1.0	400 mg	0.43	922.37
Et_3SiH ($\rho^6(20\text{ }^\circ\text{C}) = 0.72\text{ gcm}^{-3}$)	1.1	76 μL	0.47	116.28
$\text{MesTer}^t\text{BuSiH}_2$	1.0	186 mg	0.43	133.33

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wird das Tritylsalz $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (400 mg, 0.43 mmol) vorgelegt, 1 h entgast und in 4 mL *abs.* C_7D_8 gelöst. Das Et_3SiH **3** (76 μL , 0.47 mmol) wird via HAMILTON Spritze hinzugegeben und es wird 30 min. gerührt. Das $\text{MesTer}^t\text{BuSiH}_2$ **69** (186 mg, 0.43 mmol) wird in einem weiteren ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und in 3 mL *abs.* C_7D_8 gelöst. Beide Lösungen werden auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Das $\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_7\text{D}_8)^+$ **43**(C_7D_8)⁺ wird via Teflonschlauch auf die $\text{MesTer}^t\text{BuSiH}_2$ -Lösung transferiert. Es wird 3 h bei -15 bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und das NMR bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Die Verbindung ist äußerst Temperaturlabil und zersetzt sich nach einigen Stunden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zu unbekanntem Produkten.

⁶GESTIS-Stoffdatenbank abgerufen am 12.10.2016
 ([http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/493478.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/493478.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0))

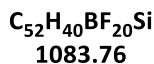
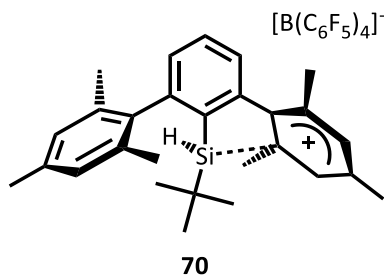
Syntheseversuche zu Mesityltherphenyl-*tert*-butylsilylkation 70



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wird MesTertBuSiH₂ **69** (186 mg, 0.43 mmol) vorgelegt 1 h entgast und anschließend wird das Salz 4[B(C₆F₅)₄] (400 mg, 0.43 mmol) hinzugefügt und es werden weitere 10 min entgast. Es werden 4 mL *abs.* Lösungsmittel (**Tabelle 34**) hinzugefügt. Es wird bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gerührt (**Tabelle 34**).

Tabelle 34: Verschiedene Reaktionsansätze für die Generierung von Kation **70**. **Fettgedruckte**, gelistete ²⁹Si NMR chemische Verschiebungen sind Signale mit deutlich größerem Integral als die *kursiv* gedruckten, gelisteten ²⁹Si NMR chemischen Verschiebungen. Integrales Intensitätsverhältnis der Signale **GROß** : *klein*.

Reaktionszeit [h]	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Besonderheiten	$\delta^{29}\text{Si}$ NMR [ppm]
264	C ₇ D ₈	-15		kein Umsatz
360	C ₇ D ₈	0		kein Umsatz
15	C ₆ D ₆	50	+ 2 h Rühren bei r.t.	-25.1; -17.5; -8.7; 22.6; 62.3; 62.9; 73.6; 74.4; 87.9
120	C ₆ D ₆	r.t.		-8.7; 3.4; 62.3; 73.6; 74.3; 87.9; 91.1
72	C ₆ D ₃ Cl	r.t.		3.9; 63.1; 69.3; 88.8; 92.2
30	C ₆ D ₃ Cl	r.t.		-8.1; 3.4; 20.1; 22.6; 63.2; 88.9; 107.1
22	C ₆ D ₃ Cl	r.t.	+ Waschen mit C ₆ H ₆	3.5; 20.2; 22.7; 63.3; 89.0
3	C ₇ D ₈	-10	[Et ₃ Si] ⁺ statt [Ph ₃ C] ⁺	-25.1 (Edukt 69); 60.6 (70) ; 81.7 (43(C ₇ D ₈) ⁺)



1H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_5Cl): δ = 0.18 (s, 9H, Si-C(CH₃)₃), 1.92 (s, 6H, *o*-Mes-CH₃), 1.97 (s, 6H, *o*-Mes-CH₃), 2.17 (s, 6H, *p*-Mes-CH₃), 4.25 (s, 1H, $^1J_{SiH}$ = 239.7 Hz, Si-H), 7.14 (s, 4H, *m*-Mes), 7.30 (d, 2H, 3J = 7.5 Hz *m*-C₆H₃), 7.54 (t, 1H, 3J = 7.5 Hz, *p*-C₆H₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.71 MHz, 263 K, C_7D_8): δ = 19.8 (CH₃), 19.9 (CH₃), 20.35 ((mit dem C_7D_8 -signal), CH₃), 20.41 ((mit dem C_7D_8 -signal), CH₃), 21.69 (CH₃), 22.57 (CH₃), 22.64 (CH₃), 24.08 (Cq, C(CH₃)₃), 24.54 (CH₃), 28.97 (CH₃), 124.3 – 125.4 ((mit dem C_7D_8 -signal), m, Cq, *ipso*-CB), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 133.6 (CH), 135.1 - 135.2 (Cq), 137.0 (d, $^1J_{CF}$ 234.9 Hz, *m*-CF), 139.0 (d, $^1J_{C,F}$ = 233.9 Hz, *p*-CF), 141.7 (Cq), 147.9 (Cq), 147.0 (Cq), 149.0 (d, $^1J_{CF}$ = 242.0 Hz, *p*-CF), 152.1 (Cq).

^{19}F NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_5Cl): δ = -166.4 (t, 2F, $^3J_{FF}$ = 17.3 Hz, *m*-CF), -162.5 (t, 1F, $^3J_{FF}$ = 20.8 Hz, *p*-CF), -131.9 (s-br, 2F, *o*-CF).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.30 MHz, 305 K, C_6D_5Cl): δ = 63.3.

5.3.3 Umsetzungen des Kations 6a und 4 mit den Phosphanen 32a-c

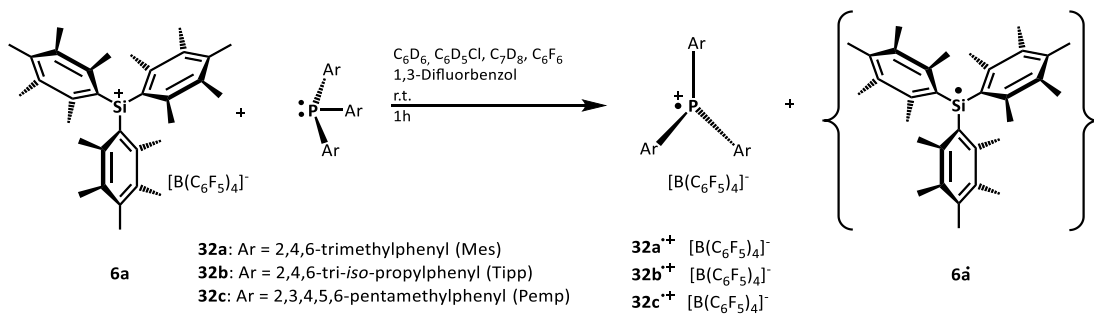


Tabelle 35: Ansatz-tabelle der Umsetzungen von Silyliumboratsalz **6a**[B(C₆F₅)₄] mit den Phosphanen **32a-c**.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
[Pemp ₃ Si][B(C ₆ F ₅) ₄]	1.0	100 mg	0.087	1148.85
Tipp ₃ P	1.0	56 mg	0.087	641.02
Pemp ₃ P	1.0	41 mg	0.087	472.70
Mes ₃ P	1.0	34 mg	0.087	388.53

In der Handschuhbox wird das Triarylphosphan **32a-c** in ein Rollrandgläschen eingewogen. Anschließend wird das Silyliumboratsalz **6a**[B(C₆F₅)₄] (100 mg, 0.087 mmol) als gelber, pulveriger Feststoff hinzugegeben. Es wird 1 mL *abs.* Lösungsmittel (bei der Reaktion mit Tipp₃P **32b** sind C₆D₆, C₇D₈, C₆D₅Cl, C₆F₆ und 1,3-Difluorbenzol und bei den Phosphanen **32a** und **32c** sind C₆D₅Cl und C₆D₆ als Lösungsmittel eingesetzt worden) unter sofortiger intensiver Rotfärbung hinzugefügt und für 1 h gerührt.

Der nach NMR berechnete Umsatz beträgt ca. 27 %.

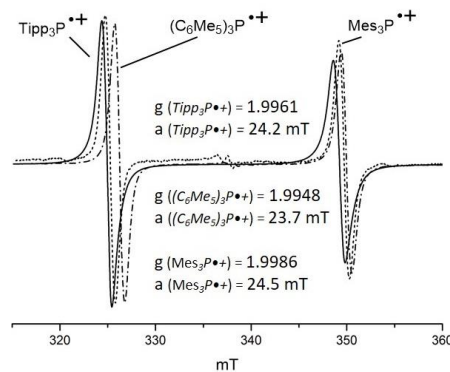


Abbildung 52: ESR Spektren der entstehenden Phosphoniumyl-Radikalkationen **32a⁺-c⁺**.

Experimenteller Teil

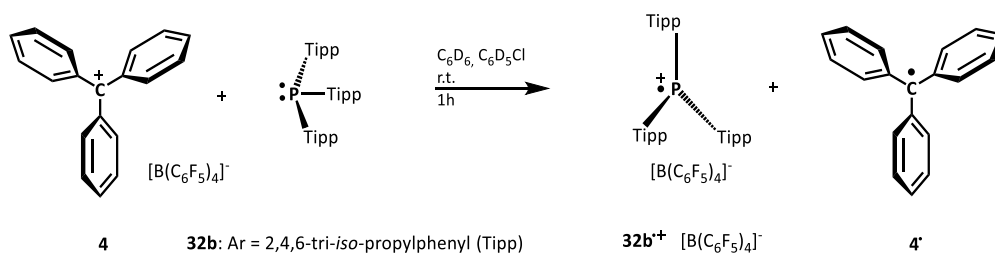


Tabelle 36: Ansatz-tabelle für die Umsetzung von Tritylsalz $4[B(C_6F_5)_4]$ mit dem Phosphan $Tipp_3P$ **32b**.

Verbindung	eq	Masse / Volumen [g] / [mL]	Stoffmenge [mmol]	MW [g/mol]
[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	1.0	200 mg	0.22	922.37
Tipp ₃ P	1.0	139 mg	0.22	641.02

Das Salz $4[B(C_6F_5)_4]$ (200 mg, 0.22 mmol) und $Tipp_3P$ **32b** (139 mg, 0.22 mmol) werden in der Glovebox in einem Rollrandgläschen vorgelegt. Es werden 2 mL *abs.* Lösungsmittel (C_6D_6 oder C_6D_5Cl) hinzugegeben. Es ist eine sofortige intensive Rotfärbung zu beobachten. Es wird 1 h gerührt.

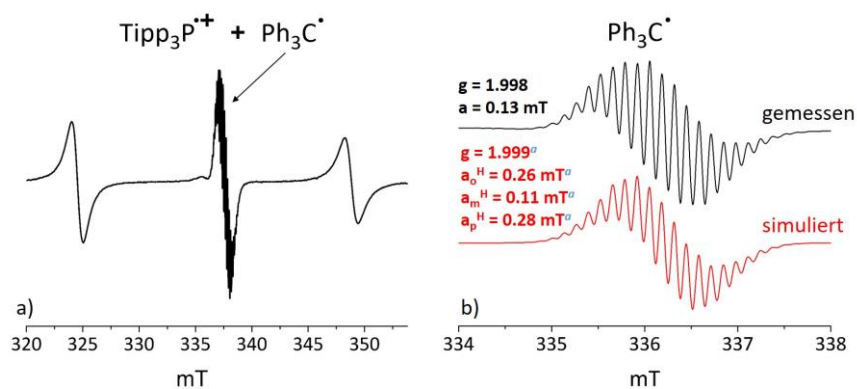


Abbildung 53: (a) ESR Spektrum der apolaren Phase der Reaktionsmischung aus $4[B(C_6F_5)_4]$ mit $Tipp_3P$ **32b** bei r.t. in C_6D_6 . (b) Detailansicht des ESR Spektrums der apolaren Phase mit simuliertem Spektrum für das Tritylradikal 4^{\bullet} ; *Spektrum simuliert mit den Daten aus Lit.^[180]

6. Computerchemische Parameter

Alle durchgeführten Berechnungen wurden mit den Gaussian 09 Revision B.01 und D.01 Programmpaketen durchgeführt.^[224] Alle topologischen QTAIM Analysen wurden mit dem Programmpaket AIMAll⁷ Version 16.01.09 und alle Daten für die Laplacefunktionen am Bindungspfad wurden mit MULTIWFN⁸ Version 3.3.8 erstellt.^[143, 225, 226]

6.1 Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.1.3

Tabelle 37: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.1.3. Ausschließlich angewendete Methode und Basissatz M05-2X/6-31G(d).

N°	Verbindung	FIA [kJmol ⁻¹]	HIA [kJmol ⁻¹]	abs. Energie [a.u.]	Gibbs-Energie [a.u.]
47	Pemp ₃ SiH			-1574.58848	-1573.94452
6a	Pemp ₃ Si ⁺	555	544	-1573.77239	-1573.772392
6aPCM	Pemp ₃ Si ⁺ PCM Benzol	381		-1573.79916	
88	Pemp ₃ SiF			-1673.90219	-1673.26239
88PCM	Pemp ₃ SiF PCM Benzol			-1673.90534	
89	Duryl ₃ SiH			-1456.67704	-1456.11253
6b	Duryl ₃ Si ⁺	574	564	-1455.85328	-1455.30260
6bPCM	Duryl ₃ Si ⁺ PCM Benzol	397		-1455.88149	
90	Duryl ₃ SiF			-1555.99041	-1555.43124
90PCM	Duryl ₃ SiF PCM Benzol			-1555.99345	
91	Mes ₃ SiH			-1338.75723	-1338.27646
6c	Mes ₃ Si ⁺	587	577	-1337.92838	-1337.45869
6cPCM	Mes ₃ Si ⁺ PCM Benzol	407		-1337.95727	
92	Mes ₃ SiF			-1438.07052	-1437.59441
92PCM	Mes ₃ SiF PCM Benzol			-1438.07331	
93	Xyl ₃ SiH			-1220.82373	-1220.82373
6d	Xyl ₃ Si ⁺	605	597	-1219.98745	-1219.59523
6dPCM	Xyl ₃ Si ⁺ PCM Benzol	420		-1220.01812	
94	Xyl ₃ SiF			-1320.13653	-1319.73716
94PCM	Xyl ₃ SiF PCM Benzol			-1320.13927	
95	Tipp ₃ SiH			-2046.28412	-2045.30688

⁷<http://aim.tkgristmill.com/>

⁸<https://multiwfn.codeplex.com/>

Computerchemische Parameter

6e	Tipp ₃ Si ⁺	531	528	-2045.47416	-2044.50986
6ePCM	Tipp ₃ Si ⁺ PCM Benzol	358		-2045.49990	
96	Tipp ₃ SiF			-2145.59494	-2144.62409
96PCM	Tipp ₃ SiF PCM Benzol			-2145.59751	
7	Tipp ₂ EtSiH			-1540.08887	-1539.37909
8	Tipp ₂ EtSi ⁺	581	568	-1539.26344	-1538.56564
8	Tipp ₂ EtSi ⁺ PCM Benzol	401		-1539.29216	
97	Tipp ₂ EtSiF			-1639.40342	-1638.70008
97PCM	Tipp ₂ EtSiF PCM Benzol			-1639.40570	
1	(F ₅ C ₆) ₃ B	237	196	-2208.08311	-2307.97845
1PCM	(F ₅ C ₆) ₃ B PCM Benzol	160		-2208.08550	
98	[(F ₅ C ₆) ₃ BF] ⁻			-2308.07643	-2307.97846
98PCM	[(F ₅ C ₆) ₃ BF] ⁻ PCM Benzol			-2308.10713	
16b	[FP(C ₆ F ₅) ₃] ⁺	537		-2624.11886	-2624.02282
16bPCM	[FP(C ₆ F ₅) ₃] ⁺ PCM Benzol	331		-2624.15513	
99	F ₂ P(C ₆ F ₅) ₃			-2724.23908	-2724.13991
99PCM	F ₂ P(C ₆ F ₅) ₃ PCM Benzol			-2724.24186	
17	CatB ⁺	997	1011	-406.00207	-405.93963
17PCM	CatB ⁺ PCM Benzol	770		-406.04815	
100	CatBF			-506.30038	-506.23351
100PCM	CatBF PCM Benzol			-506.30230	
45	B(OC ₆ F ₅) ₃	189		-2433.81384	-2433.70776
45PCM	B(OC ₆ F ₅) ₃ PCM Benzol	153		-2433.81645	
101	[FB(OC ₆ F ₅) ₃] ⁻			-2533.80415	-2533.69669
101PCM	[FB(OC ₆ F ₅) ₃] ⁻ PCM Benzol			-2533.83542	
49	[Et ₃ BH] ⁻			-263.08658	-262.90955
50	Et ₃ B			-262.47784	-262.30902
50PCM	Et ₃ B PCM Benzol			-262.47808	
48	[Et ₃ BF] ⁻			-362.39635	-362.22684
48PCM	[Et ₃ BF] ⁻ PCM Benzol			-362.43872	

6.2 Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.3

Tabelle 38: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.3. Ausschließlich angewendete Methode und Basissatz M06-2X/6-311+G(d,p).

N°	Verbindung	special Keywords	abs. Energie [a.u.]	Gibbs-Energie [a.u.]
54b	Tipp ₂ SiH ₂	opt=calcall; Int=(Acc2e=11)	-1461.38188	-1460.73951
54bPCM	Tipp ₂ SiH ₂ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-1461.38383	
55bI	Tipp ₂ SiH ⁺ Geo 1		-1460.53110	-1459.90042
55bIPCM	Tipp ₂ SiH ⁺ Geo 1 PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-1460.56089	
55bII	Tipp ₂ SiH ⁺ Geo 2	opt=readfc	-1460.52934	-1459.90061
55bIII	Tipp ₂ SiH ⁺ Geo 3		-1460.50135	-1459.86942
63	Tipp ₂ SiHPh ⁺	opt=calcall; Int=(Acc2e=11)	-1692.75052	-1692.02126
63PCM	Tipp ₂ SiHPh ⁺ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-1692.77993	
64	Tipp ₂ PhSi ⁺	opt=calcall; Int=(Acc2e=11)	-1691.56809	-1690.85912
64PCM	Tipp ₂ PhSi ⁺ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-1691.59579	
65	TippPh ₂ Si ⁺	opt=calcall; integral(grid=ultrafinegrid)	-1337.82277	-1337.35502
65PCM	TippPh ₂ Si ⁺ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-1337.85319	
	TippH		-585.94338	-585.63475
PCM	TippH PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-585.94475	
8	Tipp ₂ EtSi ⁺	opt=calcall; integral(grid=ultrafinegrid)	-1539.16189	-1538.47690
4	Ph ₃ C ⁺		-732.66964 ^a	-732.43061 ^a
4PCM	Ph ₃ C ⁺ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-732.70268	
60	Ph ₃ CH		-733.52873 ^a	-733.27958 ^a
60PCM	Ph ₃ CH PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-733.53143	
	H ₂		-1.16830	-1.16960
PCM	H ₂ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-1.16837	
14	Me ₃ SiH	opt=calcall	-409.80750	-409.71853
66	Me ₃ CH	opt=calcall	-158.40644	-158.30228
	C ₆ H ₆		-232.1984	-232.12477
PCM	C ₆ H ₆ PCM Benzol	(singlepoint) SCRF(solvent=benzene) SCF=tight	-232.19976	

^aEntnommen aus Literatur^[227].

6.3 Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.6

Tabelle 39: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.6. Ausschließlich angewendete Methode und Basissatz M06-2X/6-311+G(d,p).

N°	Verbindung	special Keywords	abs. Energie / [a.u.]	Gibbs-Energie / [a.u.]
69	MesTer ⁺ BuSiH ₂		-1377.97121	-1377.47319
70	MesTertBuSiH ⁺	opt=readfc	-1377.13708	-1376.64483
71	Ph _t BuSiH ⁺		-679.22151	-679.03881
14	Me ₃ SiH	opt=calcall	-409.80750	-409.71853
66	Me ₃ CH	opt=calcall	-158.40644	-158.30228

6.4 Relevante computerchemische Parameter zu Kapitel 3.4.3

Tabelle 40: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.4.3. Ausschließlich angewendete Methode und Basissatz M06-2X/6-311+G(d,p).

N°	Verbindung	special Keywords	abs. Energie / [a.u.]	Gibbs-Energie / [a.u.]
77	HNaphSiH	opt=readfc	-755.12793	-754.94711
78	Naph ₂ Al-H		-1013.45732	-1013.22055
38a	[Et ₃ Si-H...Al(C ₆ F ₅) ₃]		-2953.54288	-2953.26236
76	(NaphSiH) ₃ Al	Int=(Acc2e=11)	-2506.04482 ^a	-2505.48281 ^a

^aEntnommen aus Literatur^[228].

7. Kristallographische Daten

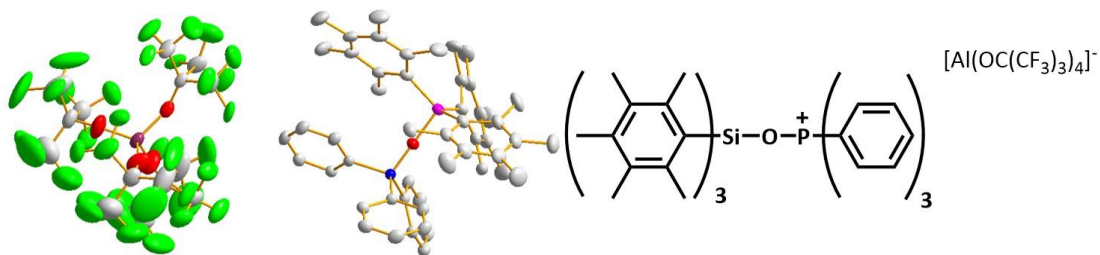
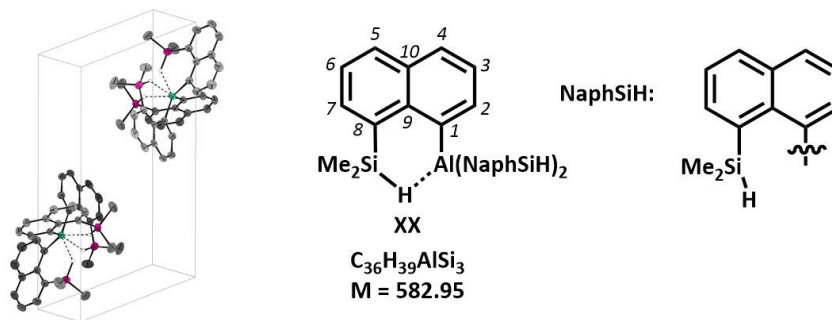


Tabelle 41: Kristallstrukturdaten für [Pemp₃SiOPPh₃][Al(OC(CF₃)₃)₄].

Identification code	hg62	
Empirical formula	C ₆₇ H ₆₀ Al F ₃₆ O ₅ P Si	
Formula weight	1715.19	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 15.7478(12) Å	α = 90°.
	b = 15.7478(12) Å	β = 90°.
	c = 51.824(5) Å	γ = 120°.
Volume	11130(2) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.535 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.203 mm ⁻¹	
F(000)	5208	
Crystal size	0.500 x 0.300 x 0.300 mm ³	
Theta range for data collection	1.544 to 30.024°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 22, -72 ≤ l ≤ 72	
Reflections collected	127366	
Independent reflections	7253 (R(int) = 0.0348)	
Observed reflections (I > 2(I))	5585	
Completeness to theta = 30.024°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9567	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7253 / 432 / 568	
Goodness-of-fit on F ²	1.228	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.1013, wR2 = 0.2573	
R indices (all data)	R1 = 0.1255, wR2 = 0.2797	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.859 and -0.963 e.Å ⁻³	


Tabelle 42: Kristallstrukturdaten für Al(NaphSiH)₃ 76.

Identification code	nla165	
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₉ Al Si ₃	
Formula weight	582.92	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.8296(3) Å	α = 94.577(2)°.
	b = 9.9426(3) Å	β = 103.560(2)°.
	c = 18.1468(6) Å	γ = 103.185(2)°.
Volume	1661.91(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.165 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.192 mm ⁻¹	
F(000)	620	
Crystal size	0.428 x 0.238 x 0.230 mm ³	
Theta range for data collection	2.644 to 30.032°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	44218	
Independent reflections	9689 (R(int) = 0.0442)	
Observed reflections (I > 2(I))	7179	
Completeness to theta = 30.032°	99.8 %	
Absorption correction	Numerical	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9689 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1123	
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1297	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.570 and -0.428 e.Å ⁻³	

8. Literaturverzeichnis

- [1] G. N. Lewis, in *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York **1923**.
- [2] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- [3] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530.
- [4] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578.
- [5] I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1965.
- [6] D. T. Hog, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 5047.
- [7] J. Chen, E. Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6842.
- [8] J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5321.
- [9] G. J. P. Britovsek, J. Ugoletti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685.
- [10] M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 494.
- [11] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997.
- [12] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8272.
- [13] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711.
- [14] G. S. Hair, A. H. Cowley, R. A. Jones, B. G. McBurnett, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4922.
- [15] T. Müller, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 53* (Eds.: A. F. H. Robert West, F. G. A. Stone), Academic Press **2005**, pp. 155.
- [16] H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176.
- [17] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952.
- [18] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733.
- [19] F. Kehrman, F. Wentzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 3815.
- [20] M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150.
- [21] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 173.
- [22] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1393.
- [23] G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943.
- [24] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383.
- [25] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
- [26] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402.
- [27] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.
- [28] Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933.
- [29] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922.
- [30] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [31] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [32] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [33] J. P. Tomáš Jelínek, Stanislav Heřmánek and Bohumil Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819.
- [34] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223.
- [35] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [36] T. Müller, in *Functional Molecular Silicon Compounds I, Vol. 155* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing **2014**, *132*, pp. 107.
- [37] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927.

- [38] J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke, in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham **2014**, pp. 29.
- [39] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 400.
- [40] T. Müller, Y. Zhao, J. B. Lambert, *Organometallics* **1998**, *17*, 278.
- [41] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825.
- [42] S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719.
- [43] P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7828.
- [44] P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11844.
- [45] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636.
- [46] R. Meyer, K. Werner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163.
- [47] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410.
- [48] C. Gerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10353.
- [49] A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713.
- [50] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
- [51] N. Kordts, C. Borner, R. Panisch, W. Saak, T. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 1492.
- [52] M. Reißmann, A. Schäfer, R. Panisch, M. Schmidtmann, M. Bolte, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2393.
- [53] L. Albers, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7970.
- [54] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016.
- [55] I. S. Ignat'ev, T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 575.
- [56] G. Rasul, J. L. Chen, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4394.
- [57] D. G. Gusev, O. V. Ozerov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 634.
- [58] A. F. DeBlase, M. T. Scerba, T. Lectka, M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *568–569*, 9.
- [59] M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5120.
- [60] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531.
- [61] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237.
- [62] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
- [63] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346.
- [64] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491.
- [65] L. Lipping, I. Leito, I. Koppel, I. Krossing, D. Himmel, I. A. Koppel, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 735.
- [66] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001.
- [67] L. Albers, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg) **2015**.
- [68] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235.

- [69] M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 0, 1768.
- [70] A. R. Bassindale, J. C. Y. Lau, T. Stout, P. G. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 227.
- [71] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 221.
- [72] H. H. Hergott, G. Simchen, *Liebigs Annalen der Chemie* **1980**, 1980, 1718.
- [73] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1961**, 817.
- [74] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1962**, 542.
- [75] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 801.
- [76] M. A. Beckett, D. S. Brassington, P. Owen, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. M. A. Malik, K. S. Varma, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 7.
- [77] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 151.
- [78] J. M. Slattery, S. Hussein, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1808.
- [79] M. M. Morgan, A. J. V. Marwitz, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2013**, 32, 317.
- [80] C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12256.
- [81] A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5328.
- [82] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 225.
- [83] P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2253.
- [84] F. Fringuelli, F. Pizzo, L. Vaccaro, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4719.
- [85] J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Science* **2005**, 310, 825.
- [86] S. M. Raders, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5417.
- [87] S. Zhou, D.-W. Chuang, S.-J. Chang, H.-M. Gau, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 1407.
- [88] C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, 30, 4409.
- [89] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, 341, 1374.
- [90] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2009**, 29, 241.
- [91] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325.
- [92] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124.
- [93] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2435.
- [94] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400.
- [95] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1402.
- [96] T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4425.
- [97] H. W. Kim, Y. M. Rhee, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13348.
- [98] L. L. Zeonjuk, N. Vankova, A. Mavrandonakis, T. Heine, G.-V. Rösenthaller, J. Eicher, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17413.
- [99] G. Skara, B. Pinter, J. Top, P. Geerlings, F. De Proft, F. De Vleeschouwer, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 5510.
- [100] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806.
- [101] G. Erker, D. W. Stephan, *Top. Curr. Chem* **2013**, 334.

- [102] D. W. Stephan, G. Erker, *Frustrated Lewis Pairs II: Expanding the Scope* **2013**, 334, V.
- [103] D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 306.
- [104] M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 6736.
- [105] M. Reißmann, in *Privatmitteilung*, Oldenburg **2016**.
- [106] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12252.
- [107] S. A. Cummings, M. Iimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, I. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jäkle, A. Sundararaman, M. Tilset, *Organometallics* **2006**, 25, 1565.
- [108] B. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd **2012**.
- [109] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757.
- [110] V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 128.
- [111] W. Schlenk, J. Renning, G. Racky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1178.
- [112] H. Gilman, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5077.
- [113] K. Chandra Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1080.
- [114] P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 829.
- [115] J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 651.
- [116] A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2369.
- [117] K. Soichiro, S. Haruaki, M. Hideyuki, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 107.
- [118] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 5.
- [119] W. P. Neumann, K.-D. Schultz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 43.
- [120] W. P. Neumann, K.-D. Schultz, R. Vieler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 264, 179.
- [121] E. Weitz, H. W. Schwechten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2307.
- [122] E. Weitz, H. W. Schwechten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 545.
- [123] G. M. Brown, G. R. Freeman, R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6910.
- [124] M. Culcasi, Y. Berchadsky, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3537.
- [125] X. Pan, X. Chen, T. Li, Y. Li, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3414.
- [126] B. Merzougui, Y. Berchadsky, P. Tordo, G. Gronchi, *Electrochimica Acta* **1997**, 42, 2445.
- [127] S. Tojo, S. Yasui, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8227.
- [128] J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11205.
- [129] R. T. Boere, A. M. Bond, S. Cronin, N. W. Duffy, P. Hazendonk, J. D. Masuda, K. Pollard, T. L. Roemmele, P. Tran, Y. Zhang, *New J. Chem.* **2008**, 32, 214.
- [130] X. Pan, Y. Su, X. Chen, Y. Zhao, Y. Li, J. Zuo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5561.
- [131] G. Ménard, T. M. Gilbert, J. A. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, 32, 4416.
- [132] G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6446.
- [133] R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4421.
- [134] M. Mehta, I. Garcia de la Arada, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, 35, 1030.

- [135] A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983.
- [136] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767.
- [137] J. H. Wright, G. W. Mueck, F. S. Tham, C. A. Reed, *Organometallics* **2010**, *29*, 4066.
- [138] S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478.
- [139] T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033.
- [140] L. Albers, S. Rathjen, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6886.
- [141] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420.
- [142] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [143] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Hamilton **1994**
- [144] R. F. W. Bader, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 819.
- [145] B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2766.
- [146] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 620.
- [147] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 627.
- [148] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259.
- [149] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 992.
- [150] A. P. M. Robertson, P. A. Gray, N. Burford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6050.
- [151] P. L. A. Popelier, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 169.
- [152] S. Mebs, S. Grabowsky, D. Förster, R. Kickbusch, M. Hartl, L. L. Daemen, W. Morgenroth, P. Luger, B. Paulus, D. Lentz, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10185.
- [153] I. S. Ignatyev, T. Sundius, *Organometallics* **1996**, *15*, 5674.
- [154] D. W. Stephan, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 952.
- [155] H. Großekappenberg, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg) **2013**.
- [156] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *Polyhedron* **1993**, *12*, 591.
- [157] E. L. Myers, C. P. Butts, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 4434.
- [158] C. R. Hilliard, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, J. Blumel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1742.
- [159] K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579.
- [160] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538.
- [161] M. Reißmann, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg) **2014**.
- [162] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324.
- [163] C. Glidewell, D. C. Liles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 632.
- [164] B. Morosin, L. A. Harrah, *Acta Cryst.* **1981**, *37*, 579.
- [165] K. A. Al-Farhan, *J. Chem. Crystallogr.* **1992**, *22*, 687.
- [166] G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Panattoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2778.
- [167] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [168] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- [169] M. Karni, C. F. Bernasconi, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2980.

- [170] O. Exner, S. Bohm, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1449.
- [171] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659.
- [172] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371.
- [173] M. T. Mock, R. G. Potter, D. M. Camaioni, J. Li, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14454.
- [174] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**.
- [175] H. Bohrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489.
- [176] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [177] A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302.
- [178] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981.
- [179] A. J. V. Marwitz, J. L. Dutton, L. G. Mercier, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10026.
- [180] D. Dünnebacke, W. P. Neumann, A. Penenory, U. Stewen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 533.
- [181] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 303.
- [182] D. Cory, A. Wong, W. M. Ritchey, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 277.
- [183] M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323.
- [184] C. Gerdes, Doktorarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg) **2012**.
- [185] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [186] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 7*, Thieme, Stuttgart **2005**, pp. 103.
- [187] H. Großekappenberg, N. Lühmann, W. Saak, T. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2543.
- [188] S. Hayashi, K. Matsuiwa, M. Kitamoto, W. Nakanishi, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1804.
- [189] D. Förster, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (Berlin) **2008**.
- [190] W. Scherer, A. Fischer, G. Eickerling, in *The Chemical Bond*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2014**, pp. 309.
- [191] W. Scherer, V. Herz, C. Hauf, in *Electron Density and Chemical Bonding I, Vol. 146* (Ed.: D. Stalke), Springer Berlin Heidelberg **2012**, *77*, pp. 159.
- [192] J. E. Barquera-Lozada, A. Obenhuber, C. Hauf, W. Scherer, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4304.
- [193] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [194] D. Lutters, C. Severin, M. Schmidtman, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6061.
- [195] J. Pikies, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 219.
- [196] T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 23* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press **1984**, pp. 193.
- [197] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**, 868-870.
- [198] S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7346.
- [199] E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047.
- [200] J. D. Erickson, P. Vasko, R. D. Riparetti, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 5785.

- [201] D. Lutters, A. Merk, M. Schmidtman, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9026.
- [202] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844.
- [203] L. Olsson, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 433.
- [204] D. Cremer, L. Olsson, H. Ottosson, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, *313*, 91.
- [205] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440.
- [206] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
- [207] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250.
- [208] T. T. Metsanen, D. Gallego, T. Szilvasi, M. Driess, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7143.
- [209] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202.
- [210] M. Perez, Z. W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491.
- [211] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640.
- [212] F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
- [213] J. F. Hartwig, in *Organotransition metal chemistry : from bonding to catalysis*, University Science Books, Sausalito, Calif. **2010**, p. 70.
- [214] N. Lühmann, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg) **2011**.
- [215] J. W. Akitt, W. S. McDonald, *J. Magn. Reson.* **1984**, *58*, 401.
- [216] J. W. Akitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1989**, *21*, 1.
- [217] W. Scherer, P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11673.
- [218] N. G. Stahl, M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10898.
- [219] M. G. Goesten, C. Fonseca Guerra, F. Kapteijn, J. Gascon, F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12034.
- [220] A. K. Roy, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 55* (Eds.: A. F. H. Robert West, J. F. Mark), Academic Press **2007**, pp. 1.
- [221] B. Marciniec, *Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances, Vol. 1*, Springer Science & Business Media **2008**
- [222] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis-Stuttgart* **1996**, 1455.
- [223] N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4087.
- [224] M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, G. D. J., in *Gaussian 09 Revision B. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford **2010**.
- [225] T. A. Keith, *AIMAll (Version 16.01.09)*, Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2016 (aim.tkgristmill.com), **2016**.

- [226] T. Lu, F. Chen, *J. Mol. Graphics Modell.* **2012**, 38, 314.
- [227] D. Lutters, in *Privatmitteilung*, Oldenburg **2016**.
- [228] T. Müller, in *Privatmitteilung*, Oldenburg **2016**.

9. Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
°C	Grad Celcius
abs.	absolut
AIM	Atoms in Molecules
AN	Akzeptornummer
Ar	Arylgruppe
<i>bcp</i>	bindungskritischer Punkt (<i>bond critical point = bcp</i>)
br (NMR)	breites Signal
bzw.	beziehungsweise
<i>ccp</i>	käfigkritischer Punkt (<i>cage critical point = ccp</i>)
d (NMR)	Dublett
<i>d</i>	Distanz / Abstand
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DN	Donornummer
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Duryl)
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalent
Et	Ethylgruppe
FLP	Frustriertes-Lewis-Paar
G	Gibbs Energie
GC	Gaschromatographie
grad	Gradient
h	Stunde(n)

| Anhang

HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HR-MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
in situ	am Ort
<i>i</i> Pr	Isopropyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LS	Lewis-Säure
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m (NMR)	Multiplett
<i>m</i>	meta
<i>m/z</i>	Masse zu Ladung
M ⁺	Molekülion
Me	Methylgruppe
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
MesTer	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
MS	Massenspektrometrie
na	atomkritischer Punkt (<i>nuclear attractor</i> = na)
NBO	Natural bond orbital
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Pemp	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl

| Anhang

Ph	Phenylgruppe
PSTME	Phosphorsäuretrimethylester
q (NMR)	Quartett
q	NBO Ladung
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
R	organischer Rest
r.t.	Raumtemperatur
rcp	ringkritischer Punkt (ring critical point = rcp)
s (NMR)	singulett
sep (NMR)	Septett
SOMO	single occupied molecular orbital
t (NMR)	Triplett
T	Temperatur
t	Zeit
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Ter	Terphenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Trisopropylphenyl
TPFPB	Tetrakis(pentafluorophenyl)borat
TPPO	Triphenylphosphanoxid
Trityl	Triphenylmethyl
VSCC	Valence Shell Charge Concentration
VT NMR	Variable Temperature Nuclear Magnetic Resonance
WBI	Wiberg Bond Index
WW	Wechselwirkung
XRD	X-ray diffraction
Xyl	2,6-Dimethylphenyl (Xylyl)

| Anhang

zfs	„Nullfluss“ Oberfläche (zero-flux surface = zfs ($S(\vec{r})$))
ΔE	Energiedifferenz
ΔG	Energiedifferenz (Gibbs Energie)

9.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Typische wenig-koordinierende Anionen in der Silyliumionen Chemie.....	3
Abbildung 2: Zu erwartende ^{29}Si NMR Verschiebungen für freie bzw. areniumstabilisierte Silylkationen	9
Abbildung 3: Ausgewählte Hauptgruppen-Lewis-Säuren und deren AN($\Delta\delta^{31}\text{P}$)...	11
Abbildung 4: Berechneter FLP Komplex aus 6a und 21	13
Abbildung 5: Einzelne Strukturen der Insertion von H_2 in das FLP $\text{B}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})_3/{}^t\text{Bu}_3\text{P}$ (24/21)	14
Abbildung 6: ESR Spektrum von 32b⁺	21
Abbildung 7: Hydridverbrückte Silylkationen 35 und 36 und das Diborylanion 37	21
Abbildung 8: Zu den Verbindungen 35 , 37 isolobaler Aluminiumkomplex 39	22
Abbildung 9: (a ₁) Keilstrichformel von 40 . (b ₁) Keilstrichformel von 41 . (c ₁) Valenzstrichformel von 42 . (a ₂) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte von 40 (b ₂) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte von 41 (c ₂) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte von 42 (a ₃) Verlauf von $\nabla^2\rho(r)$ entlang des C-C Bindungspfades. (b ₃) Verlauf von $\nabla^2\rho(r)$ entlang des N-B Bindungspfades. (c ₃) Verlauf von $\nabla^2\rho(r)$ entlang des Cl-Na Bindungspfades	26
Abbildung 10: Isolobalbeziehung zwischen trikoordinierten Bor- und Aluminiumverbindungen und trikoordinierten Silyliumionen.	29
Abbildung 11: Aluminiumkomplex 39 mit Si-H Aktivierung.	32
Abbildung 12: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (a) [6a (OPe ₃)][$(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$] (b) 6a [$(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$]	37
Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von [6a (OPe ₃)][$(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$].....	38
Abbildung 14: Auftragung der AN mit 15a gegen die AN ermittelt mit 15b	42
Abbildung 15: Molekülstruktur von [6a (OPPh ₃)] ⁺	44
Abbildung 16: Korrelationen der Fluoridaffinität.....	46

Abbildung 17: Korrelationen der Hydridaffinität	47
Abbildung 18: Relative Einordnung der Silyliumionen.....	48
Abbildung 19: ESR Spektren 32b^{•+} , 32c^{•+} , 32a^{•+}	50
Abbildung 20: NMR Spektren der Mischung aus 6a [B(C ₆ F ₅) ₄] mit 32a	51
Abbildung 21: ³¹ P{ ¹ H} NMR Spektren von 6a [B(C ₆ F ₅) ₄] mit 32a	52
Abbildung 22: NMR Spektren der Mischung aus 6a [B(C ₆ F ₅) ₄] mit 32b	53
Abbildung 23: (a) ESR Spektrum der apolaren Phase der Reaktionsmischung aus 4 [B(C ₆ F ₅) ₄]mit 32b (b) Detailansicht des ESR Spektrums der apolaren Phase mit simuliertem Spektrum für das Radikal 4[•]	55
Abbildung 24: (a) ²⁹ Si INEPT NMR Spektrum 54b (b) ²⁹ Si INEPT NMR Spektrum 54a	60
Abbildung 25: (a) ²⁹ Si{ ¹ H} NMR Spektrum 6a [B(C ₆ F ₅) ₄] (b) ²⁹ Si{ ¹ H} NMR-Spektrum 6a [B(C ₆ F ₅) ₄] jeweils aus 54a	62
Abbildung 26: ²⁹ Si{ ¹ H} NMR Spektrum von 54b mit 4 [B(C ₆ F ₅) ₄]: (a) Messung direkt nach Zugabe von C ₆ D ₆ ; (b) Messung nach 12 h Reaktionszeit.....	64
Abbildung 27: Unterschiedliche Konformationsisomere des Kations 55b	67
Abbildung 28: (a) Berechnete Molekülstruktur von 55bI (b) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte.....	69
Abbildung 29: Verlauf von ∇ ² ρ(<i>r</i>) entlang des Si··H/Si-H Bindungspfades von 14 , 55bI und 8	71
Abbildung 30: (a) ²⁹ Si INEPT NMR Spektrum 69 (b) ²⁹ Si{ ¹ H} NMR-Spektrum 69	77
Abbildung 31: Gaschromatogramme der verschiedenen Reaktionskontrollen der Umsetzung von Silan 69 mit Tritylboratsalz 4 [B(C ₆ F ₅) ₄]	78
Abbildung 32: Qualitativer Konzentrationsverlauf einer Folgereaktion	79
Abbildung 33: ²⁹ Si{ ¹ H} NMR Spektrum von 69 mit Tritylsalz 4 [B(C ₆ F ₅) ₄].....	80
Abbildung 34: Reaktionsansätze von 69 mit Tritylsalz 4 [B(C ₆ F ₅) ₄] bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen	81

Abbildung 35: (a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum 70 (b) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum 69	83
Abbildung 36: 2D-Korrelationspektrum $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ HMQC der Umsetzung des Silans 69 mit Tritylsalz $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	84
Abbildung 37: (a) Berechnete Molekülstruktur von Kation 70 (b) Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte.....	87
Abbildung 38: Verlauf von $\nabla^2\rho(r)$ entlang des Si-C ^X Bindungspfad.....	89
Abbildung 39: ^1H NMR 76	94
Abbildung 40: Ausschnitte der ^1H NMR a) von 76 und b) von 77	95
Abbildung 41: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR 76	96
Abbildung 42: Infrarotspektren von 76 (rot) und 77 (schwarz).	97
Abbildung 43: Molekülstruktur von Silylnaphthylalan 76	97
Abbildung 44: (a) Molekülstruktur der Verbindung 76 (b) Berechnete Molekülstruktur der Verbindung 76	100
Abbildung 45: Übersicht der relevanten berechneten Vergleichsverbindungen zur quantenchemischen Analyse.....	101
Abbildung 46: Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte (a) von 78 (b) von 77 ; (c) von 76 und (d) von Komplex 38a	102
Abbildung 47: Relative Einordnung der Silyliumionen.....	107
Abbildung 48: (a) ESR Spektrum der Reaktionsmischung aus $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit 32b (b) Detailansicht des ESR Spektrums mit simuliertem Spektrum für 4\cdot	108
Abbildung 49: (a) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum 70 (b) ^{29}Si INEPT NMR Spektrum 69	109
Abbildung 50: Konturlinien der Laplacefunktionswerte der Elektronendichte (a) von 78 (b) von 77 (c) von 76 und (d) von Komplex 38a	110
Abbildung 51: Doppelschlenkapparatur.....	119
Abbildung 52: ESR Spektren 32a\cdot^+-c\cdot^+	147
Abbildung 53: (a) ESR Spektrum der Reaktionsmischung $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit 32b (b) Detailansicht des ESR Spektrums mit simuliertem Spektrum für 4\cdot	148

9.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Klassifizierung der kritischen Punkte innerhalb eines Moleküls	24
Tabelle 2: Berechnete Eigenschaften der X-X Bindungen in 40 , 41 und 42	28
Tabelle 3: Ausgewählte NMR Daten der Silylium/Phosphanoxid Addukte, deren AN und berechnete FIA Werte	39
Tabelle 4: Ausgewählte NMR Daten der Silane 54a und 54b	61
Tabelle 5: Berechnete Energieunterschiede und ²⁹ Si NMR Verschiebungen.....	68
Tabelle 6: Berechnung der relativen Lage der <i>bcps</i> nach Gleichung (13).....	72
Tabelle 7: Berechnete Eigenschaften der E-H Bindungen in Verbindung 55bI und relevanter Bezugsverbindungen.....	73
Tabelle 8: Ausgewählte NMR Daten der Verbindung 69 und 68	77
Tabelle 9: Berechnete Eigenschaften der E-C ^X Bindungen in Verbindung 70 und relevanter Bezugsverbindungen.....	90
Tabelle 10: Berechnete Ladungen relevanter Atome des Silylkations 70 und dem korrespondierendem Silan 69	91
Tabelle 11: Ausgewählte NMR und quantenchemische Daten zu 69 und 70 [B(C ₆ F ₅) ₄]	91
Tabelle 12: Ausgewählte NMR Daten von 76 im Vergleich zu 77 und 72	96
Tabelle 13: Berechnete Eigenschaften der E-H Bindungen in 76 und relevanter Bezugsverbindungen.....	104
Tabelle 14: Kalibrierungswerte für ¹ H NMR-Spektren.	113
Tabelle 15: Kalibrierungswerte für ¹³ C-Spektren.....	114
Tabelle 16: Kalibrierungswerte für ¹¹ B-, ¹⁹ F-, ²⁹ Si- und ³¹ P-Spektren.	114
Tabelle 17: Ansatz-tabelle für die Synthese von LiAl(OC(CF ₃) ₃) ₄ 80	117
Tabelle 18: Ansatz-tabelle für die Synthese von 4 [Al(OC(CF ₃) ₃) ₄].....	119
Tabelle 19: Ansatz-tabelle für die Synthese von 5a	121
Tabelle 20: Ansatz-tabelle für die Synthese von 6a [B(C ₆ F ₅) ₄].....	123
Tabelle 21: Ansatz-tabelle für die Synthese von Mesitylterphenyliodid 84	124
Tabelle 22: Ansatz-tabelle für die Synthese von Mesitylterphenylchlorsilan 68	126

Tabelle 23: Ansatztabelle für Synthese von Mesitylterphenyl- <i>tert</i> -butylsilan 69 ...	128
Tabelle 24: Ansatztabelle für die Synthese von $\text{Tiip}_2\text{SiH}_2$ 54b	130
Tabelle 25: Ansatztabelle für die Synthese von 54a	132
Tabelle 26: Ansatztabelle für die Synthese von 1,8-Dibromnaphthalin 87	134
Tabelle 27: Ansatztabelle für die Synthese von 72	136
Tabelle 28: Ansatztabelle für die Synthese von 76	138
Tabelle 29: Ansatztabelle für die Synthese von $[\mathbf{6a}(\text{OPPh}_3)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$. 140	
Tabelle 30: Ansatztabelle für die Synthese von $[\mathbf{6d}(\text{OPeEt}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$	141
Tabelle 31: Ansatztab. für die Umsetzungen von 54a und 54b mit $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$..	143
Tabelle 32: ^{29}Si NMR Experimente zur Detektion einer möglichen $\text{R}_2\text{Si-H}^+$ -Spezies bei der Umsetzung von 54a und 54b mit $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$	143
Tabelle 33: Ansatztabelle für die Generierung von $\mathbf{70}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	144
Tabelle 34: Verschiedene Reaktionsansätze für die Generierung von 70	145
Tabelle 35: Ansatztabelle der Umsetzungen von $\mathbf{6a}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit 32a-c	147
Tabelle 36: Ansatztabelle der Umsetzung von $4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit 32b	148
Tabelle 37: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.1.3	149
Tabelle 38: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.3	151
Tabelle 39: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.3.6	152
Tabelle 40: Computerchemische Parameter zu Kapitel 3.4.3	152
Tabelle 41: Kristallstrukturdaten für $[\text{Pemp}_3\text{SiOPPh}_3][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$	153
Tabelle 42: Kristallstrukturdaten für $\text{Al}(\text{NaphSiH})_3$ 76	154

9.4 Lebenslauf

Persönliches	Ledig, geboren am 15.07.1986 in Nagold
Promotion	November 2013 – Januar 2017 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Berufserfahrung	seit November 2013 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Wissenschaftlicher Mitarbeiter September 2012 – Januar 2013 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Aufbau und Konzeption einer Anlage für Gasphasenreaktionen in Zusammenarbeit mit der Symrise AG
Studium	Oktober 2011 – Oktober 2013 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Master of Science Chemie, Ø-Note: 1,39 Thema der Masterarbeit: "Klassifizierung der Lewis-Acidität kationischer Silicium- und Germaniumverbindungen" April 2009 – Oktober 2011 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Bachelor of Science Chemie, Ø-Note: 1,99 Thema der Bachelorarbeit: "Infrarotspektroskopische Untersuchung der thermischen Stabilität von organisch-anorganischen Hybridmaterialien" Oktober 2008 – April 2009 Westfälische Wilhelms-Universität Münster Bachelor of Science Chemie Oktober 2007 – April 2008 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Bachelor of Science Chemie/Physik
Schulausbildung	September 2004 – Juni 2007 Technisches Gymnasium Oldenburg Allgemeine Hochschulreife, Ø-Note: 2,00 September 1999 – Juli 2004 Neues Gymnasium Oldenburg